

ESTUDIO TEÓRICO DE LAS INTERACCIONES ENTRE EL RADICAL ANIÓN
SUPERÓXIDO Y EL 1,4-PENTADIENO

XIMENA DEL PILAR ZÁRATE BONILLA

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de Química

GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN BIOQUÍMICA TEÓRICA
UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2008

ESTUDIO TEÓRICO DE LAS INTERACCIONES ENTRE EL RADICAL ANIÓN
SUPERÓXIDO Y EL 1,4-PENTADIENO

XIMENA DEL PILAR ZÁRATE BONILLA

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de Química

Directora:

Dra. Martha Cecilia Daza Espinosa

GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN BIOQUÍMICA TEÓRICA
UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2008

DEDICATORIA

A mis padres,

a mi hermano Jorgito

a mi totico que me acompaña y me acompañara siempre,

Gracias por ser los pilares de mi existencia.

AGRADECIMIENTOS

A mi familia

A mi directora Martha Cecilia Daza Espinosa

A mis compañeros del Grupo de Bioquímica Teórica

A la Escuela de Química y a la Universidad Industrial de Santander

RESUMEN

ESTUDIO TEÓRICO DE LAS INTERACCIONES ENTRE EL RADICAL ANIÓN SUPERÓXIDO Y EL 1,4-PENTADIENO*

Autora

Ximena del Pilar Zárate Bonilla **

Palabras claves

Anión superóxido, superficie de energía potencial (PES), teoría de Átomos en Moléculas (AIM), densidad de carga electrónica.

Descripción

En la presente tesis de pre-grado se exploró la superficie de energía potencial de la supermolécula constituida por el anión superóxido y el 1,4-pentadieno, molécula modelo de un lípido 1,4 poli-insaturado. Sobre la superficie de energía potencial (SEP) del 1,4-pentadieno se localizaron tres estructuras energéticamente estables con simetría C_2 , C_s y C_1 utilizando UB3LYP y las bases 6-31G(d), 6-31+G(2d,p) y 6-311+G(3df,2p). Se exploró la SEP de estas estructuras en la interacción con el radical anión superóxido y se localizaron doce mínimos. Se calculó la energía de interacción de estos complejos y el error de superposición de bases por el método de Contrapeso de *Boys y Bernardi*. Los complejos son estabilizados por interacciones C-H...O y se aplicó la teoría de Átomos en Moléculas (AIM) para el análisis de la superficie de densidad de carga electrónica utilizando la función de onda UB3LYP/6-311+G(3df,2p) para su caracterización.

De acuerdo con la energía de formación de los complejos (rango -8,0 y -12,0 kcal/mol), los valores para la densidad de carga $\rho(r)$, el laplaciano de la densidad de carga, $\nabla^2\rho(r)$, en los puntos críticos de enlace intermoleculares (3,-1), y los criterios propuestos por *Popelier*, las interacciones C-H...O son puentes de hidrógeno débiles.

Puesto que el radical anión superóxido puede abstraer hidrógenos lábiles, se estudio este tipo de reacción. Se construyeron tres perfiles de la coordenada de reacción para la abstracción de un hidrógeno metilénico del 1,4-pentadieno por el anión superóxido; los estados de transición se localizaron usando el método de Tránsito Sincrónico Cuadrático cuasi-Newton de segundo orden (QST2). Además, se realizó un análisis comparativo de los cambios estructurales en el 1,4-pentadieno en el proceso de abstracción de hidrógeno y concluimos que el anión superóxido puede abstraer el hidrógeno metilénico y que la reacción es endergónica.

* Tesis

** Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Directora: Martha Daza Espinosa.

ABSTRACT

THEORETICAL STUDY OF THE INTERACTIONS BETWEEN SUPEROXIDE ANION RADICAL AND 1,4-PENTADIENE*

Author

Ximena del Pilar Zárate Bonilla**

Keywords

Superoxide anion, Potential Energy Surface (PES), Atoms in Molecules theory (AIM), electronic charge density.

Description

The 1,4-pentadiene was used as model of a 1,4 poli-insaturated lipid. First, the 1,4-pentadiene potential energy surface was characterized, in order to consider the symmetry effect. Then, the interactions between superoxide anion and the three different energetically stable configurations of 1,4-pentadiene $-C_2$, C_s and C_1 symmetry- were explored, using UB3LYP with the 6-31G(d), 6-31+G(2d,p) and 6-311+G(3df,2p) basis sets. The characterization of the potential energy surface of the superoxide anion and 1,4-pentadiene yielded twelve different complexes. Basis superposition error (BSSE) was corrected by counterpoise procedure of Boys and Bernardi. A hydrogen bond analysis in the complexes were done using the Atoms in Molecules theory (AIM) with the UB3LYP/6-311+G(3df,2p) wave functions.

According with the values of binding energies (between -8.0 and -12.0 kcal/mol), the electronic charge density $\rho(r)$, the laplacian of the charge density, $\nabla^2\rho(r)$ and other criteria proposed by Popelier to characterize hydrogen bonds, the C-H \cdots O hydrogen bonds can be classified as weak.

Superoxide anion can be an oxidant and abstract labile hydrogen; we study this reaction. Were build three possible coordinate profiles for the methylenic H-abstraction reaction of 1,4-pentadiene by superoxide anion; the transition states were located using the Quadratic Synchronous Transit quasi-Newton method (QST2). Each reaction profiles presents 9,06, 14,84 and 11,17 kcal/mol ΔG values. In addition, there was realized a comparative analysis of the structural changes of 1,4-pentadiene in the hydrogen abstraction process and we conclude that this reaction may be a concerted hydrogen atom abstraction by superoxide anion and that the reaction is endergonic.

* Thesis

** Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Directora: Martha Daza Espinosa.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	10
DIVULGACIÓN DE RESULTADOS	12
ABREVIATURAS	14
I. CONTEXTO TEÓRICO	15
1.1. INTERACCIONES INTERMOLECULARES	15
1.1.1 Generalidades	15
1.1.2. Estudio teórico de las reacciones químicas	16
1.1.2.1 Error de Superposición de bases (BSSE).....	17
1.1.2.2 Base.....	19
1.1.2.3 Teoría de los funcionales de la densidad (DFT).....	20
1.2. ANÁLISIS DE LA DENSIDAD DE CARGA	21
1.2.1. Teoría de átomos en moléculas (AIM)	21
1.2.1.1 Densidad de carga $\rho(r)$	21
1.2.1.2 Puntos críticos de $\rho(r)$	22
1.2.1.3 Propiedades atómicas.....	23
1.3 RADICAL ANIÓN SUPERÓXIDO	24
1.4 PUENTES DE HIDRÓGENO	26
II. METODOLOGÍA	28
2.1 Selección de método y base	28
2.2 Estructura del 1,4-Pentadieno	28
2.3 Estudio de la PES de las interacciones entre el anión superóxido y el 1,4-pentadieno	28
2.4 Determinación del efecto de la base sobre la energía de interacción en los complejos no covalentes anión superóxido - 1,4-pentadieno	29
2.5 Determinación de los puntos críticos sobre la superficie de densidad de carga electrónica de los complejos localizados sobre la PES	30

2.6 Cálculo de propiedades sobre la cuenca atómica del hidrógeno.....	30
2.7 Estructura del radical Pentadienilo.....	30
2.8 Localización de mínimos y estados de transición sobre una coordenada de reacción de la posible abstracción de hidrógeno metilénico del 1,4-pentadieno.....	31
2.9 Análisis topológico de la superficie de densidad de carga de los puntos estacionarios sobre la coordenada de reacción de abstracción de hidrógeno	31
III. RESULTADOS.....	32
3.1 ESTRUCTURA DEL 1,4-PENTADIENO Y ANIÓN SUPERÓXIDO.....	32
3.2 INTERACCIONES ENTRE EL 1,4-PENTADIENO Y EL ANIÓN SUPERÓXIDO.....	34
3.2.1. Interacciones no covalentes.....	34
3.2.1.1 Energía de interacción sin corregir (ΔE), corregida (ΔE^{cp}) y error de superposición de bases (BSSE).	34
3.2.1.2 Parámetros geométricos.....	36
3.2.1.3 Frecuencias vibracionales.....	41
3.2.1.4 Criterios para caracterizar puentes de hidrógeno.....	43
3.2.1.4.1 Análisis topológico de la densidad de carga ($\rho(r)$) en el punto crítico de enlace (BCP) del puente de hidrógeno.....	44
3.2.1.4.2 Propiedades sobre la cuenca atómica de hidrógeno.....	48
3.2.2. Interacciones covalentes.....	51
3.2.2.1 1,4-Pentadienilo.....	51
3.2.2.2. Coordenadas de reacción de abstracción de hidrógeno metilénico.....	52
3.2.2.2.1 Perfil energético de reacción #1.....	53
3.2.2.2.2 Análisis topológico de la superficie de densidad de carga de los puntos estacionarios sobre el perfil de reacción de abstracción de hidrógeno #1.....	54
3.2.2.2.3 Perfiles energéticos de reacción #2 y #3.....	59
3.2.2.2.4 Análisis topológico de la superficie de densidad de carga de los puntos estacionarios sobre los perfiles de reacción de abstracción de hidrógeno #2 y #3.....	60
IV. CONCLUSIONES.....	66
V. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	68

INTRODUCCIÓN

El radical anión superóxido ($O_2^{\bullet-}$) es una especie tóxica generada como intermediario o como producto de la reducción incompleta de oxígeno a agua, ya que en la reducción univalente se producen especies parcialmente reducidas del oxígeno, y son especies altamente reactivas como lo es el $O_2^{\bullet-}$. Su alta reactividad viene determinada por la presencia de un número impar de electrones, por esto, tiende a unirse con electrones de átomos vecinos, dando lugar a reacciones en cadena.

En sistemas biológicos, el superóxido es una de las especies reactivas del oxígeno más importante, generado en las células y está involucrado en la producción de efectos negativos como la peroxidación de los lípidos insaturados de las membranas celulares, inactivación de enzimas y receptores de membrana, alteración del ADN, en procesos de envejecimiento y muerte celular [1].

Experimentalmente existe una gran cantidad de artículos que sugieren la importancia del anión superóxido en las reacciones de peroxidación de lípidos y en varias reacciones foto-catalíticas, sin embargo, estudios teóricos hay pocos. En el presente trabajo, gracias a la ayuda de herramientas computacionales, se estudió a nivel teórico las interacciones no covalentes que son de tipo puente de hidrógeno ($C-H\cdots O$) entre el anión superóxido y el 1,4-pentadieno, molécula modelo de un lípido insaturado, el ácido linoleico, uno de los principales ácidos grasos en membranas lipídicas y lipoproteínas de baja densidad, además se han propuesto tres perfiles de reacción de la posible abstracción de un hidrógeno metilénico.

Las interacciones $C-H\cdots O$ están presentes en ácidos nucleicos, proteínas, ADN, carbohidratos, también en complejos de fármaco-ADN, etc., por esto son particularmente importantes en sistemas biológicos. Por otra parte, la noción de que la interacción $C-H\cdots O$ es un puente de hidrógeno, ha generado cantidad de críticas basadas en la baja electronegatividad del átomo de C y su debilidad como donador de protón. Pero desde que se encontró que la fortaleza de un

enlace (sp³)C-H···O con un alcano, decae mas lentamente que un enlace O-H···O en cuanto se estire cada uno, se comprende la importancia que implican estas interacciones para la estructura y función de complejos biológicos [2].

Los conceptos de la teoría de Átomos en Moléculas (AIM) [3] son útiles para el estudio de interacciones químicas y se basan en la obtención de la superficie de densidad de carga de un sistema y su análisis topológico. *Koch y Popelier* [4] formularon una cantidad de efectos concertados que le ocurren a la densidad de carga, éstos son indicativos de la presencia de interacciones tipo puentes de hidrógeno y algunos de los efectos se basan en alteraciones de las propiedades sobre la cuenca atómica del hidrógeno involucrado en la interacción después de la formación del complejo. También *Rozas et al.* [5] hacen una contribución para la clasificación de puentes de hidrógeno, en cuanto al signo del laplaciano de la densidad de carga en el punto crítico de enlace ($\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$) y de la densidad de energía en el punto crítico (H_{BCP}). Gracias a estos criterios fue posible la caracterización de las interacciones (C-H···O) entre el radical anión superóxido y el 1,4-pentadieno como puentes de hidrógeno débiles.

En el presente trabajo se utilizó el funcional B3LYP de la teoría de los funcionales de la densidad (DFT) [6], implementado en Gaussian 03 [7] con las bases 6-31G(d), 6-31+G(2d,p) y 6-311+G(3df,2p). Los resultados muestran que el nivel de teoría UB3LYP/6-311+G(3df,2p) es un método adecuado para describir los puntos sobre la PES de la supermolécula anión superóxido – 1,4-pentadieno, por esta razón se utilizaron las funciones de onda calculadas con este nivel de teoría para el análisis de la densidad de carga electrónica y para estudiar la posible abstracción de un hidrógeno metilénico del dieno, por parte del anión superóxido. La coordenada de reacción se representa de forma esquemática con el perfil de energía asociado a la reacción y sigue la trayectoria de mínima energía que conecta los reactivos con los productos; en la coordenada, un parámetro geométrico cambia durante la conversión de un (o más) reactivo en un (o más) producto y el valor puede ser tomado para una medida del progreso de una reacción, por ejemplo, una longitud de enlace o el ángulo de enlace o una combinación de longitudes de enlace y/o ángulos de enlace; a veces se utiliza un parámetro no geométrico, como el orden de enlace. La coordenada de reacción generalmente es escogida para seguir el camino a lo largo del gradiente de energía potencial de reactivos a productos [8].

DIVULGACIÓN DE RESULTADOS

XXXIII Congreso de Químicos Teóricos de Expresión Latina, La Habana, Cuba, (17 al 21 Septiembre del 2007). Póster: **“ANÁLISIS TOPOLÓGICO Y CARACTERIZACIÓN DEL ENLACE C-H...O EN LAS INTERACCIONES ENTRE EL 1,4-PENTADIENO Y EL RADICAL ANIÓN SUPERÓXIDO”**.



UNIVERSIDAD DE LA
HABANA



La Habana, 21 de septiembre de 2007

El Comité Organizador certifica que:

Ximena del Pilar Zárate Bonilla, Martha C. Daza , José Luis Villaveces

participaron en XXXIII Congreso de Químicos Teóricos de Expresión Latina entre los días 17 y 21 de septiembre de 2007 con la presentación del cartel:

ANÁLISIS TOPOLÓGICO Y CARACTERIZACIÓN DEL ENLACE C-H...O EN LAS INTERACCIONES ENTRE EL 1,4-PENTADIENO Y EL RADICAL ANIÓN SUPERÓXIDO.

Prof. Dr. Luis Alberto Montero Cabrera
Presidente

Comité Organizador Local
XXXIII Congreso de Químicos Teóricos de Expresión Latina
La Habana 10400, Cuba
Telf. (537) 878 1263; Fax: (537) 873 5774
<http://www.fq.uh.cu/eventos/quitel33/>; E-mail: quitel33@fq.uh.cu

ABREVIATURAS

Ab initio:	Métodos que utilizan constantes físicas básicas (Constante de Planck, velocidad de la luz, carga y masa del protón y del electrón) para resolver la ecuación de Schrödinger.
AIM:	Atoms in Molecules, teoría para el análisis topológico de la superficie de densidad de carga electrónica.
a.u.:	Atomic units.
B3LYP:	Funcional híbrido que incluye los 3 parámetros del funcional de intercambio de Becke combinado con el funcional de correlación de Lee, Yang y Parr.
BSSE:	Basis Set Superposition Error.
DFT:	Density Functional Theory.
$E(\Omega)$:	Energía total atómica.
E_I :	Energía de interacción.
$H(\mathbf{r})$:	Densidad local de energía.
ε :	Elipticidad.
$M(\Omega)$:	Momento dipolar.
$N(\Omega)$:	Población electrónica.
PES:	Potential Energy Surface.
QST:	Quadratic Synchronous Transit method.
$v(\Omega)$:	Volumen atómico.
$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$:	Laplaciano de la densidad de carga.
$\rho(\mathbf{r})$:	Densidad de carga.
BCP:	Bond Critical Point.
RCP:	Ring Critical Point.

I. CONTEXTO TEÓRICO

1.1 INTERACCIONES INTERMOLECULARES

1.1.1 Generalidades

Para que una reacción química inicie se requiere que las moléculas participantes se acerquen unas a otras. Generándose interacciones intermoleculares que son importantes, no solamente como precursoras de reacciones químicas, sino también en la formación de agregados moleculares. Es por tanto, de importancia científica comprender el origen de este tipo de interacciones y ser capaces de calcular su magnitud.

Las interacciones entre átomos o moléculas conducen, bajo ciertas condiciones, a la formación de nuevas moléculas. Usualmente las interacciones más fuertes se dan entre pares de átomos y en este caso se habla de enlace químico entre dos átomos. El carácter del enlace varía desde covalente hasta iónico. También existen enlaces más débiles que mantienen unidos a átomos, grupos de átomos o moléculas. Entre estos el más común y más fuerte es el enlace de hidrógeno, y el más débil el que se encuentra en las interacciones con átomos de gases nobles.

Los potenciales intermoleculares que rigen estas interacciones pueden estudiarse con métodos teóricos y experimentales y la combinación de éstos permite elucidar los procesos químicos implicados.

1.1.2. Estudio teórico de las reacciones químicas

La caracterización de las interacciones intermoleculares y en particular la determinación de la energía de interacción se puede realizar mediante varios esquemas de cálculo, entre los cuales cabe mencionar el enfoque supermolecular, el enfoque perturbacional y los enfoques de dinámica molecular. Aunque estos son complementarios es común comenzar con aproximaciones a la energía de interacción obtenidas de cálculos supermoleculares que incluso se usan para calibrar y establecer la reproducibilidad de otros métodos, incluidos los potenciales intermoleculares construidos con la teoría perturbacional. Estos enfoques constituyen distintas aproximaciones a la solución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (1). Mediante la solución de la ecuación de Schrödinger, en principio, se puede determinar la estructura electrónica y las propiedades u observables para cualquier molécula y para cualquiera de sus posibles estados estacionarios.

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

Cualquiera de las funciones Ψ que sea solución describe un estado del sistema y a partir de ella se pueden calcular todos los observables del sistema en ese estado mediante la aplicación del operador apropiado. Para la mayoría de los sistemas de interés químico no es posible encontrar soluciones exactas para esta ecuación. La primera de las muchas aproximaciones usadas para facilitar la solución de la ecuación de Schrödinger simplifica el problema molecular general mediante la separación de las coordenadas de núcleos y electrones. Así la ecuación puede resolverse en dos tiempos: primero la parte correspondiente a las coordenadas electrónicas para un valor fijo de las coordenadas nucleares, y luego la parte correspondiente a las coordenadas nucleares, usando la solución de la parte electrónica para generar un campo eléctrico efectivo en el cual se encuentran los núcleos. Mas comúnmente, se resuelve la parte correspondiente a las coordenadas electrónicas para un valor dado de las nucleares, luego para otro y otro y de estas varias “soluciones electrónicas” se busca obtener una idea general del comportamiento al variar las coordenadas nucleares. Ésta separación de coordenadas es útil

pero no suficiente. La ecuación electrónica resultante tampoco puede resolverse excepto para los casos unielectrónicos, por esto suele usarse una aproximación más a la solución de la ecuación de Schrödinger y es la propuesta por la teoría de orbitales moleculares en la que la función de onda se construye como una combinación de orbitales moleculares, funciones que dependen de las coordenadas de un electrón y de varios núcleos (la aproximación *Born Oppenheimer* (BO)).

Existen métodos que hacen posible dar solución a la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (1) de una manera aproximada, como los métodos variacionales (HF, DFT), perturbacionales (MP2) y Coupled Cluster, entre otros. Los métodos *ab initio* emplean constantes físicas básicas como la constante de Planck, la velocidad de la luz, la carga y la masa del protón y del electrón, para resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo.

En una reacción $A + B \rightleftharpoons AB$ la diferencia de energía está dada por $\Delta E(AB) = E(AB) - E(A+B)$ y para calcularla bastaría con calcular la energía electrónica con base en el hamiltoniano para las geometrías nucleares correspondientes a AB y a A + B y obtener la diferencia. Se suman las dos energías correspondientes, suponiendo que $E(A+B) \cong E(A) + E(B)$. Esto introduce un error por varias razones, en primer lugar los reactivos no están estrictamente a distancia infinita, en segundo lugar, las funciones de onda se construyen con bases truncadas y al resolver los sistemas aisladamente se suele usar una base para A centrada en los núcleos de A, otra base para B centrada en los núcleos de B y una tercera para AB centrada en todos los núcleos del complejo. Al usar estas tres bases diferentes estamos claramente usando tres aproximaciones no congruentes para el tratamiento de un solo problema y esto genera el error conocido como error de superposición de bases, BSSE [9,10].

1.1.2.1 Error de Superposición de Bases (BSSE)

El conjunto de moléculas que interaccionan entre sí se puede considerar como una gran molécula (supermolécula), de manera que la energía de interacción se obtiene como la diferencia de energía entre la energía total del complejo formado por las moléculas y la suma

de las energías de cada una de las moléculas que lo forman. Esta manera de tratar las interacciones intermoleculares es la más habitual, aunque el valor de la energía de interacción obtenido de esta forma está contaminado por el BSSE.

El BSSE consiste en que cada uno de los fragmentos de la supermolécula, al ser calculado junto al otro fragmento (para obtener E), puede usar parte de las funciones de base de los otros fragmentos, mejorando así su propia descripción. Sin embargo, al calcular cada una de las partes del complejo por separado, estas funciones adicionales no existen, de manera que el término E se sobreestabiliza artificialmente, con lo que la energía de interacción obtenida sin corregir es mayor de la que debiera ser.

Se han establecido aproximaciones para superar este problema; una de ellas es el método de Contrapeso (CP) propuesto por *Boys y Bernardi* en 1970 [11]. Ellos propusieron el uso de una función de contrapeso, para calcular la energía de interacción de un sistema AB de una manera tal que en el cálculo de las energías de las moléculas A y B separadas se use la base completa empleada en el cálculo de la energía del sistema AB.

En la reacción $A + B \longrightarrow AB$, la energía de estabilización del producto AB, se puede expresar como:

$$\Delta E(AB) = E_{AB}^{AB}(AB) - E_A^A(A) - E_B^B(B) \quad (2)$$

donde $E_y^z(X)$ es la energía de la molécula X calculada en la geometría Y con la base Z. La energía de interacción corregida por el método de contrapeso, incluyendo la contribución de la superposición de la base y de los cambios geométricos debiera escribirse como:

$$\Delta E^{CP}(AB) = [E_{AB}^{AB}(AB) - E_{AB}^{AB}(A) - E_{AB}^{AB}(B)] + [E_{AB}^A(A) - E_A^A(A)] + [E_{AB}^B(B) - E_B^B(B)] \quad (3)$$

La ecuación (3) puede ser usada sólo si se congelan las configuraciones nucleares de los subsistemas dentro del sistema. Reorganizando la ecuación (3), se obtiene:

$$\Delta E^{CP}(AB) = [E_{AB}^{AB}(AB) - E_A^A(A) - E_B^B(B)] + [E_{AB}^A(A) - E_{AB}^{AB}(A)] + [E_{AB}^B(B) - E_{AB}^{AB}(B)] \quad (4)$$

$$\Delta E^{CP}(AB) = \Delta E(AB) + \delta_{AB}^{BSSE} \quad (5)$$

La corrección de CP expresada como δ_{AB}^{BSSE} presenta las siguientes propiedades: tiende a cero en la medida en que la base de las moléculas interactuantes se aproxime a la base completa, es un valor positivo; depende de los parámetros geométricos del complejo como indica el subíndice AB. El BSSE puede ser fuertemente dependiente de la geometría, así que en caso de una superficie de energía potencial (PES), debiera ser tomado en cuenta en cada punto estacionario localizado [9,11].

1.1.2.2 Base

La base es un conjunto de funciones matemáticas, linealmente independientes, generalmente gaussianas, que se utilizan para la construcción de los orbitales moleculares y para resolver las ecuaciones con el método elegido para aproximar la solución de la ecuación de onda del sistema químico. La elección de la base es un factor clave en la calidad de los resultados de los cálculos y se debe tener en cuenta que la base pueda describir adecuadamente las propiedades moleculares y la región intermolecular en un sistema. En éste trabajo se utilizaron las bases de Pople, que fueron construidas por el grupo del profesor *John Pople*, premio Nobel en química [10].

La aproximación del funcional híbrido de intercambio de Becke con el funcional de correlación de tres parámetros de Lee, Yang y Parr, más conocido como B3LYP, es un método que permite reproducir datos confiables y consistentes sobre interacciones débiles [9,10]. Existen estudios teóricos que implican al anión superóxido y utilizan el método B3LYP y bases de *Pople*, entre ellos está el trabajo de *Bell et al.* que demostraron tanto experimental como teóricamente que el anión superóxido reacciona con el H₂S para formar el HS-HO₂ y que ésta es una reacción de transferencia de protón desde el H₂S al superóxido [12], también,

un estudio *ab initio* de clusters anión superóxido – agua, $O_2^{\bullet-}(H_2O)_{n=1-5}$ [13]; la simetría y la estructura electrónica, así como la estabilidad del complejo anión superóxido tetrahidratado fue estudiada empleando DFT con B3LYP/6-311+G(2d,p) [14], estudio de las reacciones del superóxido con nitronas usando B3LYP y las bases 6-31+G(d,p) y 6-31G(d) [15], *Villamena et al.* estudiaron la reactividad de la pirrolina N-oxido sobre spin-trap hacia el anión superóxido al nivel de teoría PCM/B3LYP/6-31+G(d,p)//B3LYP/6-31G(d) y PCM/mPW1K/6-31+G(d,p) y también discutieron la adición del superóxido a las nitronas y el papel de los enlaces de hidrógeno intramoleculares en esta reacción [16], la formación de puentes de hidrógeno fuertes entre el anión superóxido y el ion amonio [17], y el estudio DFT de reacciones entre manganeso y la superoxido dismutasa de hierro: el enlace del superóxido [18], estudio comparativo de spin trapping de varias nitronas cíclicas con radicales de relevancia biológica, entre ellos el radical anión superóxido y oxido nítrico, usando B3LYP y las bases 6-31G(d) y 6-31+G(d,p) [19], entre otros [20].

1.1.2.3 Teoría de los funcionales de la densidad DFT

Debido a que el principal defecto de los métodos HF reside en el término de la repulsión interelectrónica, *Hohemberg y Kohn* [6] propusieron la descripción de los sistemas químicos sólo a través de la densidad electrónica $\rho(r)$, que es función de solamente 3 coordenadas espaciales y además, tiene un sentido físico claro y es observable. Por lo tanto, todas las propiedades - entre ellas la energía - del sistema pueden determinarse a partir de la densidad electrónica.

El uso de métodos de cálculo basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) con funcionales híbridos que incorporan un término de funcional de energía exacto, en particular B3LYP, permite la obtención de resultados que incluyen la correlación electrónica comparables a la calidad de los cálculos post-Hartree Fock (MP2) con un costo computacional significativamente menor que estos últimos.

1.2. ANÁLISIS DE LA DENSIDAD DE CARGA

1.2.1. Teoría de átomos en moléculas (AIM)

La teoría de átomos en moléculas da respuesta a preguntas como: ¿Podemos saber si un átomo está enlazado?, ¿Podemos definir y estudiar un átomo en una molécula?, ¿Cómo los enlaces cambian cuando las posiciones nucleares son alteradas?, ¿Cuál es la región ácida en una molécula?, ¿Dónde se encuentra el sitio preferido para un ataque nucleofílico?. Las ideas de la teoría de *R. Bader* se basan en el análisis de la densidad de carga electrónica ρ y su laplaciano $\nabla\rho$.

1.2.1.1 Densidad de carga $\rho(r)$

La densidad de carga $\rho(r)$, es un escalar definido en un espacio tridimensional. Las propiedades topológicas de un campo escalar de este tipo se pueden determinar por la clase y el número de sus puntos críticos presentes. Los puntos críticos en los que las primeras derivadas de $\rho(r)$ son cero determinan las posiciones extremas en la superficie de densidad de carga: máximos, mínimos o puntos de silla.

La estructura topológica de $\rho(r)$ se hace más evidente mediante el análisis del campo vector gradiente de la densidad de carga, $\nabla\rho(r)$. Un campo vector se caracteriza por la magnitud y la dirección sobre cada punto en el espacio. Un diagrama de $\nabla\rho(r)$ para una determinada molécula mostrará a simple vista, sin un análisis matemático adicional, las definiciones de sus átomos y de un conjunto particular de líneas que enlazan ciertos pares de núcleos dentro de la molécula, esto es su grafo molecular. El grafo molecular puede ser visto como una descripción de “estructura”.

La teoría de átomos en moléculas ofrece una interpretación cualitativa en los casos donde pueda existir duda sobre la existencia de una interacción enlazante. En la abrumadora mayoría

de los casos las líneas de interacción atómica y los puntos críticos asociados se encuentran entre pares de átomos, que pueden denominarse “químicamente enlazados”.

1.2.1.2 Puntos críticos de $\rho(r)$

Un punto crítico de $\rho(r)$ es un punto en el espacio tridimensional donde las primeras derivadas de $\rho(r)$ son cero. Estos pueden ser máximos, mínimos o sillas; así un punto definido por el vector de coordenadas r tiene $\nabla\rho(r)$. Si una función es un máximo o un mínimo en un punto extremo está determinado por el signo de su segunda derivada o curvatura en tal punto.

En general para cualquier punto r se encontrarán nueve segundas derivadas en la determinación de las curvaturas de $\rho(r)$. El arreglo ordenado 3x3 de estas segundas derivadas se llama matriz Hessiana de la densidad de carga o sencillamente la Hessiana de ρ . Si diagonalizamos esta matriz, es decir si encontramos una rotación de ejes de coordenadas tal que los elementos fuera de la diagonal (las segundas derivadas mezcladas de ρ) se transformen en cero, estos nuevos ejes coordenados se denominan los ejes principales de curvatura.

El rango de un punto crítico, etiquetado como ω , es igual al número de valores propios diferentes de cero o curvaturas de ρ diferentes de cero en un punto crítico. Y la firma, etiquetada por σ , es definida como la diferencia entre el número de curvaturas positivas y negativas. El punto crítico se caracteriza dando el dúo de valores (ω, σ) . Con muy pocas excepciones, los puntos críticos de las distribuciones de carga para las moléculas, o en la vecindad de configuraciones geométricas y energéticamente estables son de rango 3.

En el espacio tridimensional existen cuatro tipos de puntos críticos los cuales son denotados $(3,-3)$, $(3,-1)$, $(3,+1)$ y $(3,+3)$. El primero es un máximo local (en la posición nuclear), el último es un mínimo conocido como punto crítico de caja (CCP) y los dos del medio son puntos silla, denominados punto crítico de enlace (BCP) y punto crítico de anillo (RCP) respectivamente.

En cada uno de los puntos críticos de enlace $(3,-1)$, el gradiente genera un par de trayectorias que terminan en dos atractores o núcleos $(3,-3)$. Ambas trayectorias marcan un camino que une dos núcleos, indicando la presencia de un enlace, y esta línea se llama *línea de interacción*

atómica. El conjunto de líneas de enlace, atractores y puntos críticos forman lo que se llama un *grafo molecular*. Todo grafo molecular debe cumplir la ecuación de *Poincaré- Hopf*:

$$n - b + r - c = l \quad (6)$$

Donde n es el número de núcleos, b el número de puntos críticos de enlace, r , número de puntos críticos de anillo y c el número de puntos críticos de caja [3].

1.2.1.3 Propiedades atómicas

Según la teoría de átomos en moléculas, cada uno de los volúmenes que son delimitados por superficies de flujo cero llamadas superficies interatómicas y que cada uno contiene un punto crítico (3,-3), se comportan como subsistemas cuánticos, y es sobre este volumen que las propiedades son integradas para obtener los valores de las propiedades atómicas. El valor de una propiedad para el sistema completo es entonces la sumatoria de los valores esperados para los átomos individuales.

Todos los núcleos son atractores y la colección de rutas de gradientes dirigidas hacia los atractores son llamadas cuencas atómicas, denotadas por Ω . Un átomo se define como la unión entre un atractor y la cuenca atómica asociada. Las propiedades atómicas son: La población electrónica de un átomo ($N(\Omega)$) es su número promedio de electrones, el primer momento ($M(\Omega)$) proporciona la medida de la cantidad y la dirección de la polarización dipolar de la densidad de carga del átomo, determinada por el desplazamiento del centroide de la carga negativa del átomo desde la posición de su núcleo, el volumen atómico ($v(\Omega)$) es definido como la medida de la región del espacio en el cual en cada punto corresponde un mismo valor de densidad de carga y es encerrado por la intersección de sus superficies interatómicas, y por último, la energía atómica ($E(\Omega)$) [3-4,9].

1.3 RADICAL ANIÓN SUPERÓXIDO

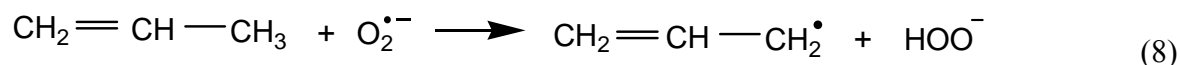
El radical anión superóxido $O_2^{\bullet-}$ es producto de la reducción del oxígeno en su estado triplete. El $O_2^{\bullet-}$ es inestable en medio acuoso y como resultado de tener un electrón desapareado en el orbital π^*2p , este es más reactivo que el oxígeno [21], esta especie ha sido considerada como un iniciador de reacciones radicalarias.

Se han realizado diversas investigaciones sobre la generación y detección del radical anión superóxido, siendo un gran reto, debido a la corta vida media del radical [22,29]. El superóxido de potasio (KO_2) puede servir como fuente de $O_2^{\bullet-}$; esta sal es débilmente soluble en solventes orgánicos y con el uso de los éteres corona es soluble en un número de solventes apróticos produciendo soluciones estables de $O_2^{\bullet-}$.

La basicidad Bronsted del anión superóxido puede inferirse a partir de la magnitud de la acidez de su ácido conjugado, el radical hidroperoxilo (HOO^{\bullet}). Esto sugiere que en medio acuoso el radical anión superóxido es una base relativamente débil (7).



El anión superóxido al abstraer un hidrógeno alílico (por ej: en el propeno), el calor de reacción puede ser estimado de la diferencia de energía de enlace neta, entre el enlace que se rompe y el que se forma:



$$\Delta H = D(CH_2CHCH_2-H) - D(H-OO^{\bullet}) \quad (9)$$

La energía de disociación (D) del enlace C-H del propeno es 88,6 kcal/mol, mientras que para el enlace H-O en el HOO^- ha sido calculado y es 63,4 kcal/mol. ΔH tiene un valor positivo de 25,2 kcal/mol para ésta reacción de abstracción del hidrógeno alílico del propeno [30-31].

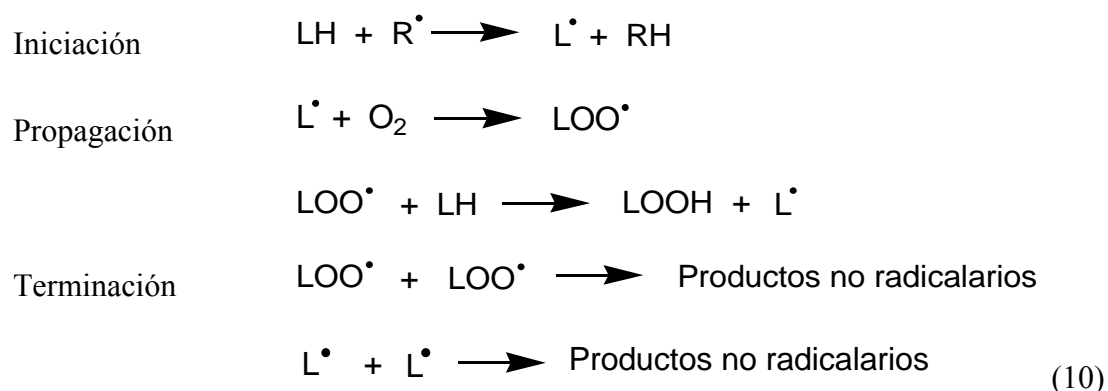
Varias enzimas de oxido-reducción capaces de transferir un electrón, durante su ciclo producen anión superóxido, tales como la Flavina deshidrogenasa, Xantina oxidasa con Xantina o acetaldehído como sustratos, deshidrogenasas dihidrooróticas, aldehído oxidasa, peroxidasa y NADPH oxidasa. También sistemas NADH:ubiquinona reductasa y ubiquinol:citocromo c reductasa.

Algunos pigmentos presentes en las células, tales como las flavinas, las porfirinas, las quinonas, las pterinas y las clorofilas pueden excitarse generalmente con luz azul (430-490 nm) y UVA (320-400 nm), ya excitados pueden transferir energía al $O_2^{\bullet-}$ y formar el O_2^1 , y en presencia de una sustancia reductora el colorante se puede reducir y con el O_2 formar el $O_2^{\bullet-}$ [1,32-33].

El descubrimiento de la Superóxido Dismutasa que cataliza la dismutación del superóxido a peróxido de hidrógeno, por *McCord* y *Fridovich* en 1969 abrió también, un amplio campo de investigación sobre el papel biológico de los radicales libres del oxígeno [33].

El anión superóxido y otras especies reactivas del oxígeno pueden generarse en células eucarióticas durante el transporte electrónico en cloroplastos y mitocondrias, en la fosforilación oxidativa [34-37]; y por numerosos agentes extracelulares, como la radiación electromagnética (UV), algunos fármacos, alimentos, contaminación atmosférica y el tabaco [33,36].

Los radicales HO^{\bullet} , $O_2^{\bullet-}$, HOO^{\bullet} , u otros radicales pueden iniciar la peroxidación lipídica mediante reacciones auto-oxidativas [37-43]. Las reacciones auto-oxidativas son reacciones en cadena (10) en las que se forman radicales lipídicos (L^{\bullet}) e hidroperoxílicos (LOO^{\bullet}), e inician con la abstracción de un átomo de hidrógeno metilénico de un lípido insaturado, una vez formado el radical lipídico, el oxígeno triplete se adiciona y se forma el radical lipoperóxido que interactúa con un nuevo lípido para formar el lipohidroperóxido y un nuevo radical. Estas reacciones pueden terminar con la desaparición de dos radicales libres por aniquilación y combinación de sus dos electrones desapareados, también depende de la presencia de antioxidantes, de 3O_2 , de lípidos oxidables, o continuar con la ruptura de los lipoperóxidos ($LOOH$), formación de aldehídos, y polimerización de proteínas [43].



Hasta ahora no se ha demostrado que el $O_2^{\bullet -}$ sea un iniciador de la peroxidación lipídica, como si lo es su ácido conjugado el radical hidroperoxilo [37], al igual que el radical hidroxilo. El radical hidroxilo puede producirse por la reacción de *Fenton* [40,44] y por reacción del $O_2^{\bullet -}$ con NO [28]. Sin embargo cabe resaltar que a pH=7,0 predomina la presencia del $O_2^{\bullet -}$ [46]. El $O_2^{\bullet -}$ inicia la auto-oxidación de la dihidroxiacetona, siendo ésta una reacción en cadena [47]. Otros autores plantean que la adición del anión superóxido a dobles enlaces es factible siempre y cuando exista un ión radical producido por un sensibilizador [44,48].

1.4 PUENTES DE HIDRÓGENO C-H...O

Los puentes de hidrógeno son quizás las interacciones intermoleculares más importantes en sistemas biológicos y en cristales moleculares orgánicos. La importancia de los enlaces de hidrógeno C-H...O se enfoca especialmente en las biomoléculas tales como proteínas y ácidos nucleicos en donde existe evidencia de que son total o parcialmente los responsables de la estructura macromolecular [49].

Observaciones IR de interacciones C-H...O durante muchos años, han llevado a encontrar que la frecuencia vibracional del C-H es en ocasiones desplazada al rojo, esto es un clásico indicador de enlace de hidrógeno, aunque algunas interacciones de éste tipo presentan desplazamientos al azul. *Scheiner et al.* [50] trabajaron sobre la demostración de que la

contracción del enlace C-H (y desplazamiento al azul) observadas en interacciones C-H...O no es inconsistente del todo con su clasificación como puente de hidrógeno.

Existen diversos puntos de vista sobre la definición de enlace de hidrógeno y sobre interacciones de *van der Waals*. En la clasificación de los enlaces de hidrógeno sugerida por la IUPAC [51] y de acuerdo con *Arunan* una definición corta podría ser: “El enlace de hidrógeno es una interacción atractiva entre el hidrógeno de un grupo X-H y un átomo o un grupo de átomos Y, en la misma o diferente molécula, en donde exista evidencia de la formación del enlace. Los criterios más importantes para un enlace de hidrógeno son: (i) el H en el grupo X-H es más electropositivo que X y (ii) las fuerzas físicas involucradas en los enlaces de hidrógeno deberían incluir fuerzas electrostáticas atractivas”. Según *Bader*, el enlace de hidrógeno es definido como una interacción en la cual el átomo de hidrógeno está enlazado a un fragmento ácido por una interacción covalente y con una base por una interacción no covalente. Y sus características principales son: un bajo valor para la densidad electrónica $\rho(r)$ y su laplaciano mayor que cero $\nabla^2\rho(r) > 0$ [3].

II. METODOLOGÍA

2.1 Selección de método y base

Es importante considerar métodos y bases que incluyan el tratamiento de la correlación electrónica, ya que influyen en las características de las superficies de energía potencial y en la naturaleza de los puntos estacionarios (mínimos y estados de transición) localizados. Teniendo en cuenta este aspecto y la naturaleza radicalaria del anión superóxido, se escogió el método del funcional B3LYP de la teoría de los funcionales de la densidad, y las bases 6-31G(d), y las que incluyen funciones de polarización y difusas 6-31+G(2d,p) y 6-311+G(3df,2p), para el estudio de la PES de las interacciones entre el radical anión superóxido y el 1,4-pentadieno, molécula usada como modelo del ácido linoléico (ácido-9,12-octadecadienóico), uno de los principales ácidos grasos de los lípidos de membranas biológicas.

2.2 Estructura del 1,4-Pentadieno

Se realizó una optimización de geometría, al nivel de teoría UB3LYP y las bases 6-31G(d), 6-31+G(2d,p) y 6-311+G(3df,2p) de las conformaciones que son mínimos $-C_2$, C_1 y C_S - [54] y estados de transición sobre la PES del 1,4-pentadieno. Al igual que el cálculo de la energía electrónica del anión superóxido con este mismo nivel de cálculo.

2.3 Estudio de la superficie de energía potencial (PES) de las interacciones entre el anión superóxido y el 1,4-pentadieno

Se localizaron los puntos estacionarios sobre la PES mediante una optimización de geometría, que es una técnica empleada para localizar una conformación estable de una molécula. Las optimizaciones de geometría convergen a una configuración nuclear en la que las fuerzas sobre el sistema son esencialmente cero. Esta estructura puede corresponder a un mínimo o a un punto de silla que es una estructura de un estado de transición que comunica dos mínimos. Los cálculos fueron realizados con el método UB3LYP y las bases 6-31G(d), 6-31+G(2d,p) y 6-311+G(3df,2p).

Para calcular la energía de interacción sin tener en cuenta la corrección para el BSSE se realizó un cálculo de energía para cada molécula que constituye al complejo y un cálculo de energía para el complejo; la energía de interacción se determinó como la diferencia entre la energía del complejo y la sumatoria de la energía de cada molécula que lo integra, $\Delta E(AB) = E_{AB}^{AB}(AB) - E_A^A(A) - E_B^B(B)$; en ésta ecuación se está considerando un complejo AB constituido por el anión superóxido y el 1,4-pentadieno, en donde $E_y^z(X)$ corresponde a la energía de X en la geometría Y con la base Z.

2.4 Determinación del efecto de la base sobre la energía de interacción en los complejos no covalentes anión superóxido - 1,4-pentadieno

Para calcular el valor del BSSE y la energía corregida, se realizaron dos cálculos de energía adicionales a cada molécula que constituye el complejo. Dos de los cálculos se hicieron en la geometría de cada monómero en el complejo pero con su propia base $E_{AB}^A(A)$ o $E_{AB}^B(B)$ empleando átomos dummy y los otros dos se hicieron empleando la geometría de las moléculas en el complejo y con la base del complejo, $E_{AB}^{AB}(A)$ o $E_{AB}^{AB}(B)$ empleando átomos fantasma (ghost). De esta manera se utilizó el método de Contrapeso propuesto por *Boys y Bernardi* para obtener el valor del BSSE y el valor de la energía de interacción corregida, aplicando la fórmula $\Delta E^{CP}(AB) = \Delta E(AB) + [E_{AB}^A(A) - E_{AB}^{AB}(A)] + [E_{AB}^B(B) - E_{AB}^{AB}(B)]$, en donde $\Delta E^{CP}(AB)$ es la energía corregida para el BSSE y $\Delta E(AB)$ es la energía sin corregir.

2.5 Determinación de los puntos críticos sobre la superficie de densidad de carga electrónica de los complejos localizados sobre la PES

Se calcularon las funciones de onda al nivel de teoría UB3LYP/6-311+G(3df,2p) y a partir de esta se construyó la superficie de densidad de carga electrónica de cada uno de los distintos puntos energéticamente estables localizados sobre la PES de las interacciones entre el anión superóxido y el 1,4-pentadieno; para esto se utilizó el archivo de salida de Gaussian *.wfn y el programa AIM2000 [52]. Se realizó un análisis topológico de la densidad de carga y se calcularon las propiedades elipticidad y densidad local de energía en los puntos críticos de enlace (3,-1) de las interacciones H \cdots O. El estudio del enlace químico se realizó usando los conceptos de la teoría de Átomos en Moléculas planteada por *R. Bader* [3].

2.6 Cálculo de propiedades sobre la cuenca atómica del hidrógeno

La integración de las propiedades atómicas sobre las cuencas atómicas se calculó en coordenadas naturales, y los parámetros por defecto; estos cálculos se realizaron con el software AIM2000. Se calcularon las propiedades: población atómica, energía total atómica, primer momento dipolar y volumen atómico, tanto para el átomo de hidrógeno involucrado en la interacción en el complejo como para el átomo de hidrógeno correspondiente en el 1,4-pentadieno aislado, y se obtuvo así la variación de estas propiedades después de la estabilización del sistema por interacciones no covalentes.

2.7 Estructura del Radical Pentadienilo

Se realizó una optimización de geometría, al nivel de teoría UB3LYP y la base 6-311+G(3df,2p) de las conformaciones que son mínimos (C_s y C_1) y estados de transición sobre la PES del radical pentadienilo, en la cual los parámetros geométricos que varían son los ángulos diedros $\angle C1C2C3C4$ y $\angle C2C3C4C5$.

2.8 Localización de mínimos y estados de transición sobre una coordenada de reacción de la posible abstracción de hidrógeno metilénico del 1,4-pentadieno

Se localizaron los complejos con conformaciones en las cuales se presenta una posible abstracción de un hidrógeno metilénico del 1,4-pentadieno por parte del anión superóxido y es un mínimo sobre la PES, al nivel de teoría UB3LYP/6-311+G(3df,2p). Los estados de transición que son un punto en donde el gradiente es cero a lo largo de todas las coordenadas y la curvatura es positiva a lo largo de dos coordenadas pero negativa en una, que es la coordenada de reacción [8], se localizaron por el método de Tránsito Sincrónico Cuadrático cuasi-Newton de segundo orden (QST2) [53] en el cual se utilizó un complejo prereactivo y el complejo producto como conformaciones de inicio. El complejo prereactivo para cada coordenada de reacción, se escogió entre los complejos de interacción no covalente ya estudiados. En los estados de transición localizados se hizo un cálculo adicional de optimización y para verificar la presencia de una frecuencia imaginaria, se realizó un cálculo de frecuencias vibracionales.

2.9 Análisis topológico de la superficie de densidad de carga de los puntos estacionarios sobre los perfiles de reacción de abstracción de hidrógeno

Se calcularon las funciones de onda de los puntos estacionarios sobre los perfiles de reacción, (estados de transición y productos), al igual que para los monómeros de las distintas geometrías del 1,4-pentadieno y el radical pentadienilo al nivel de teoría UB3LYP/6-311+G(3df,2p) y se construyó la superficie de densidad de carga electrónica de cada uno de estos sistemas. Posteriormente se realizó el cálculo de las propiedades de la densidad de carga en los puntos críticos (3,-1) presentes en el 1,4-pentadieno, aislado, en el complejo prereactivo, en el estado de transición, en el producto de la reacción y en el radical pentadienilo, y se compararon los resultados. También se realizó un análisis de las cargas de Mulliken sobre los átomos C, H y O involucrados en la interacción de abstracción de hidrógeno.

III. RESULTADOS

3.1 ESTRUCTURA DEL 1,4-PENTADIENO Y RADICAL ANIÓN SUPERÓXIDO

El estudio preliminar del presente trabajo fue analizar la PES del 1,4-pentadieno, al nivel de teoría UB3LYP y las bases 6-31G(d), 6-31+G(2d,p) y 6-311+G(3df,2p). El 1,4-pentadieno es una molécula neutra que en su estado basal su multiplicidad de espín es igual a 1. En el estudio de la PES del 1,4-pentadieno el signo positivo de todas las constantes de fuerza permitió caracterizar los mínimos locales mientras que la presencia de una única constante de fuerza negativa correspondiente a una frecuencia imaginaria definió de forma unívoca los estados de transición. Los cinco puntos estacionarios localizados sobre la PES se muestran en la Figura 1, representados por sus respectivos grafos moleculares obtenidos con el software AIM2000. Tres corresponden a geometrías energéticamente estables [54] y las otras dos a estados de transición que conectan esos mínimos.

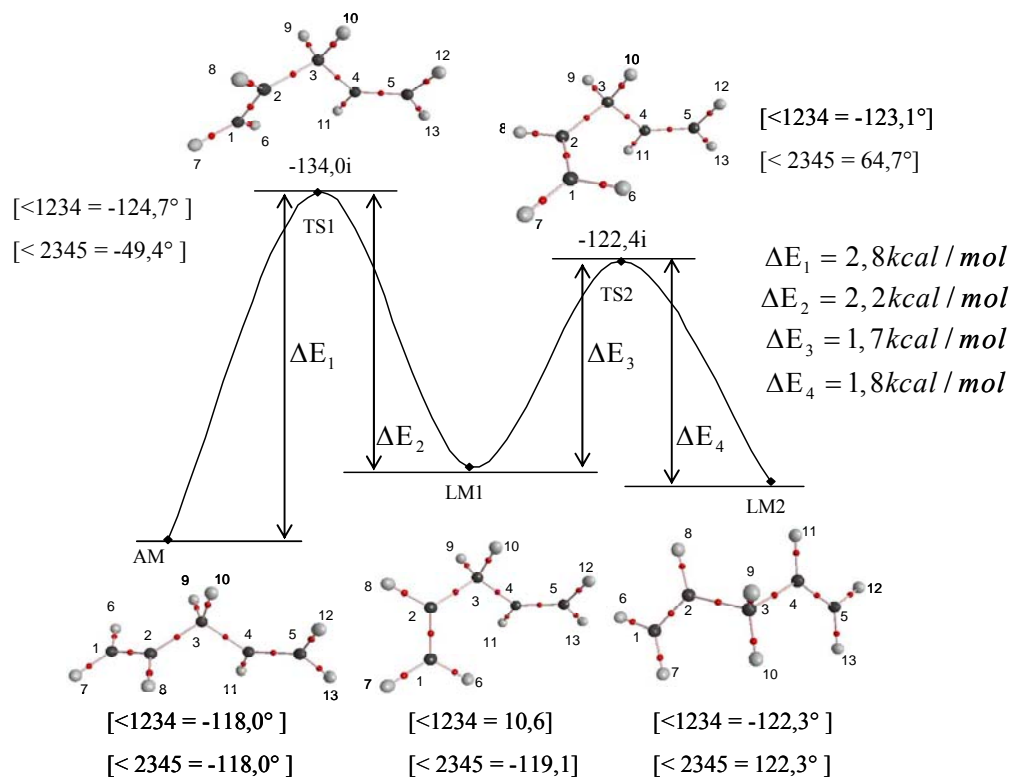


Figura 1. Esquema de la PES del 1,4-pentadieno: AM mínimo absoluto con simetría C_2 , LM1 y LM2 mínimo local 1 y 2 con simetrías C_1 y C_s respectivamente, y TS1 y TS2 son los estados de transición que conectan los mínimos; cálculos realizados al nivel de teoría UB3LYP/6-311+G(3df,2p).

En general la PES del 1,4-pentadieno es plana. La diferencia energética entre esos mínimos es inferior a 0,6 kcal/mol. El mínimo absoluto es un confórmero con simetría C_2 y el mínimo local 2 LM2 tiene una simetría C_s y la diferencia energética entre ellos es 0,5 kcal/mol. El otro mínimo local LM1, tiene una estructura de sobre y la diferencia energética con el mínimo local LM2 es 0,1 kcal/mol. Los dos estados de transición TS1 y TS2 que conectan los tres mínimos tienen cada uno frecuencias imaginarias $-134,004i$ y $-122,420i$ cm^{-1} , respectivamente.

Wilsey [54] estudió las diferentes conformaciones del 1,4-pentadieno, con el uso de DFT (UB3LYP) y la base 6-31G(d) y localizó las tres diferentes estructuras de mas baja energía (C_2 , C_1 y C_s) con diferencias de energía menores que 1 kcal/mol, con el fin de estudiar las reacciones de fotocicloadición, debido a que los dienos como este y como el 1,5-hexadieno y el 1,6-heptadieno producen una mezcla de fotoproductos incluyendo cicloaductos intramoleculares [2+2]. También estudiaron los estados excitados del 1,4-pentadieno (triplete), con conformaciones similares pero en estas conformaciones los dobles enlaces son mas largos (varían aproximadamente de 1,33 a 1,46 Å). Estas estructuras son 61 kcal/mol mas altas en energía que las correspondientes estructuras en el estado basal.

Por otra parte *McClelland et al.* [55] estudiaron experimentalmente la estructura y composición conformacional en fase gaseosa del 1,4-pentadieno y reportaron los parámetros geométricos para cada una de las conformaciones energéticamente estables. En la conformación C_2 los ángulos diedros $C_1C_2C_3C_4$ y $C_2C_3C_4C_5$ son $-122,2(78)^\circ$ cada uno y en el presente estudio se encontró que al nivel de teoría UB3LYP/6-311+G(3df,2p), el valor para cada uno los diedros es $-118,0^\circ$; de igual forma reportan para la conformación C_1 que los valores para los ángulos diedros $C_1C_2C_3C_4$ y $C_2C_3C_4C_5$ son $-4,3(69)^\circ$ y $-116,9(7)^\circ$ y a nivel teórico son $10,6^\circ$ y $-119,1^\circ$ respectivamente y por último en la conformación C_s los valores que reportan para estos mismos diedros son $-128,6(84)^\circ$ y $128,6(84)^\circ$ y a nivel teórico como se puede observar en la Figura 1, los ángulos son $-122,3^\circ$ y $122,3^\circ$. En este estudio experimental

también reportan las longitudes de los enlaces C1C2 y C4C5 iguales a 1,339(2) Å y las longitudes de los enlaces C2C3 y C3C4 iguales a 1,511(2) Å para los tres conformeros del 1,4-pentadieno y teóricamente las longitudes de enlace que fueron calculadas para el conformero C₂ son 1,327 y 1,506 Å respectivamente; para el C₁ las longitudes de enlace obtenidas son 1,327 Å para C1C2 y C4C5 y aproximadamente 1,500 Å para los enlaces C2C3 y C3C4; por último para el conformero C_s las longitudes de los enlaces C1C2 y C4C5 son iguales a 1,326 Å y las longitudes de los enlaces C2C3 y C3C4 iguales a 1,505 Å.

En cuanto al anión superóxido, el superóxido de potasio (KO₂) puede servir como fuente de O₂^{•-}; esta sal es débilmente soluble en solventes orgánicos tales como el benceno, tolueno, acetonitrilo, piridina, etc., y con el uso de los éteres corona, es soluble en un número de solventes apróticos produciendo soluciones estables de O₂^{•-}, en este compuesto la longitud de enlace O-O es 1,28 Å [21], valor que es aproximadamente 0,6 Å menor que el valor calculado al nivel de teoría UB3LYP/6-311+G(3df,2p) de 1,34 Å.

3.2 INTERACCIONES ENTRE EL 1,4-PENTADIENO Y EL ANIÓN SUPERÓXIDO

La caracterización de la PES de la supermolécula constituida por el 1,4-pentadieno y el anión superóxido genera tres diferentes grupos estructurales. Un grupo en donde el 1,4-pentadieno tiene simetría cercana a C₂ (complejos 1-4), en el segundo grupo el 1,4-pentadieno tiene simetría cercana a C₁ (complejos 5-7) y el tercer grupo, donde el 1,4-pentadieno tiene simetría cercana a C_s (complejos 8-12), (Ver Figuras 2, 3 y 4).

3.2.1 Interacciones no covalentes

3.2.1.1 Energía de interacción sin corregir (ΔE), corregida (ΔE^{CP}) y error de superposición de bases (BSSE)

Los mínimos sobre la PES de la supermolécula constituida por el 1,4-pentadieno y el anión superóxido fueron localizados. Estos cálculos de optimizaciones de geometrías se realizaron usando el método UB3LYP y las bases 6-31G(d), 6-31+G(2d,p) y 6-311+G(3df,2p).

El error de superposición de bases BSSE fue corregido por el conocido método de Contrapeso (CP), propuesto por *Boys* y *Bernardi* [11], en el cual la energía de interacción es calculada como la diferencia entre la energía del dímero y la energía de los monómeros. Las energías de estabilización corregidas y no corregidas para el BSSE se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Energías de interacción sin corrección del BSSE ΔE y con corrección ΔE^{CP} , y valor del BSSE para los complejos formados por el anión superóxido y el 1,4-pentadieno, calculadas con UB3LYP y las funciones base: 6-31G(d) (b1), 6-31+G(2d,p) (b2) y 6-311+G(3df,2p) (b3).

Complejo	ΔE (kcal/mol)			BSSE(kcal/mol)			ΔE^{CP} (kcal/mol)			%		
	b1	b2	b3	b1	b2	b3	b1	b2	b3	b1	b2	b3
1	-21,6	-11,6	-11,7	9,0	0,5	0,7	-12,6	-11,1	-11,0	41,6	4,1	5,8
2	-17,1	-9,6	-9,7	9,1	0,6	0,7	-8,0	-8,9	-9,0	53,4	6,6	7,3
3	-15,4	-8,4	-8,7	4,7	0,4	0,5	-10,7	-8,0	-8,2	30,5	5,2	5,8
4	-15,6	-8,5	-8,7	5,0	0,4	0,5	-10,6	-8,0	-8,2	31,9	5,2	5,8
5	-20,9	-11,6	-11,8	6,3	0,5	0,6	-14,6	-11,0	-11,2	30,1	4,7	5,0
6	-19,5	-10,8	-11,1	6,7	0,5	0,6	-12,8	-10,3	-10,5	34,4	4,7	5,4
7	-19,9	-10,3	-10,5	6,7	0,7	0,8	-13,2	-9,6	-9,6	33,7	6,8	7,8
8	-22,7	-12,6	-12,6	7,5	0,5	0,7	-15,2	-12,1	-11,9	32,9	4,0	5,2
9	-19,3	-10,6	-10,1	8,6	0,5	0,8	-10,6	-10,0	-9,3	44,7	5,2	7,9
10	-19,8	-12,6	-12,7	9,4	0,7	0,7	-10,5	-12,0	-12,0	47,3	5,3	5,6
11	-22,4	-12,5	-12,7	9,2	0,6	0,7	-13,2	-11,9	-12,0	41,1	4,5	5,6
12	-21,6	-10,8	-10,9	9,4	0,5	0,9	-12,2	-10,2	-10,1	43,6	4,9	7,8

La base 6-31G(d) sobreestima la energía de enlace y las 6-31+G(2d,p) y 6-311+G(3df,2p) proporcionan similares resultados con y sin BSSE. Sin embargo, usando la 6-31G(d) es posible localizar otros puntos estacionarios diferentes sobre la PES de la supermolécula. Sólo estudiamos los resultados obtenidos con la base 6-311+G(3df,2p). Los cálculos DFT se realizaron usando el conjunto de programas Gaussian 03 [7].

Los puentes de hidrógeno en complejos abiertos son más cortos que en los complejos cíclicos y presentan mayor energía de estabilización. El puente de hidrógeno más fuerte se presenta en

el complejo 6 que es estabilizado por la interacción entre un átomo de hidrógeno del grupo -CH₂- y un átomo de oxígeno del anión superóxido. Por otra parte, es importante mencionar que los valores bajos de BSSE para la base 6-311+G(3df,2p) concuerdan con resultados obtenidos previamente de estudios de sistemas *van der Waals* y puentes de hidrógeno [56].

De acuerdo con los valores de energías corregidas para el BSSE que están en el rango entre -8,2 y -12,0 kcal/mol, estos enlaces de hidrógeno pueden clasificarse como débiles [57].

3.2.1.2 Parámetros geométricos

A continuación se presentan los grafos moleculares de los doce complejos de interacción no covalente localizados sobre la PES de la supermolécula anión superóxido - 1,4-pentadieno.

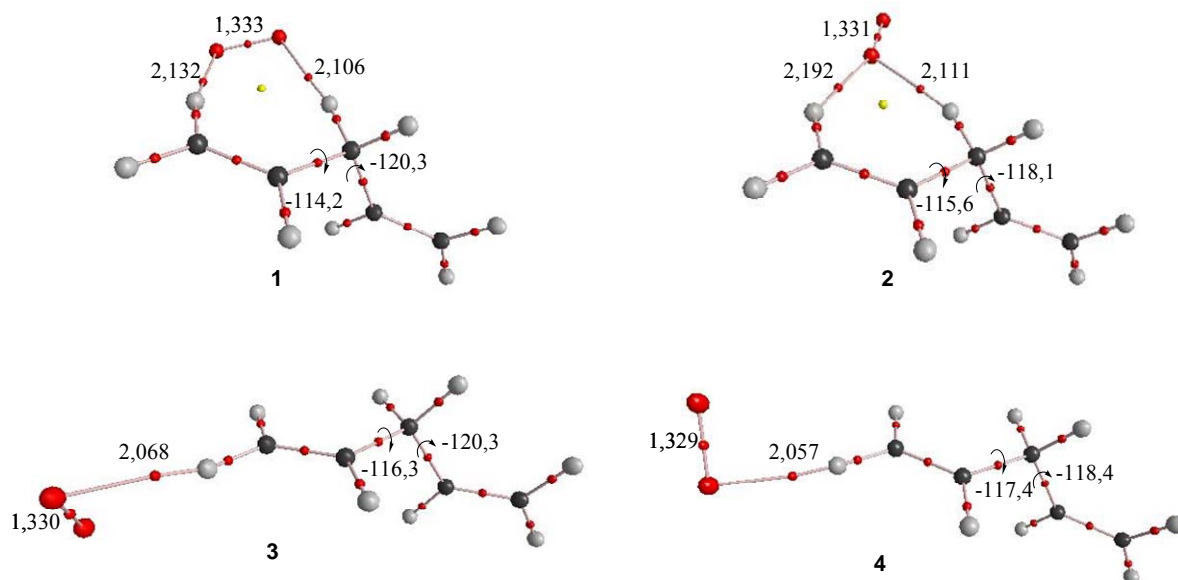


Figura 2. Complejos de interacción no covalente entre el anión superóxido y 1,4-pentadieno con simetría del 1,4-pentadieno cercana a C₂, parámetros geométricos a un nivel de teoría UB3LYP/6-311+G(3df,2p).

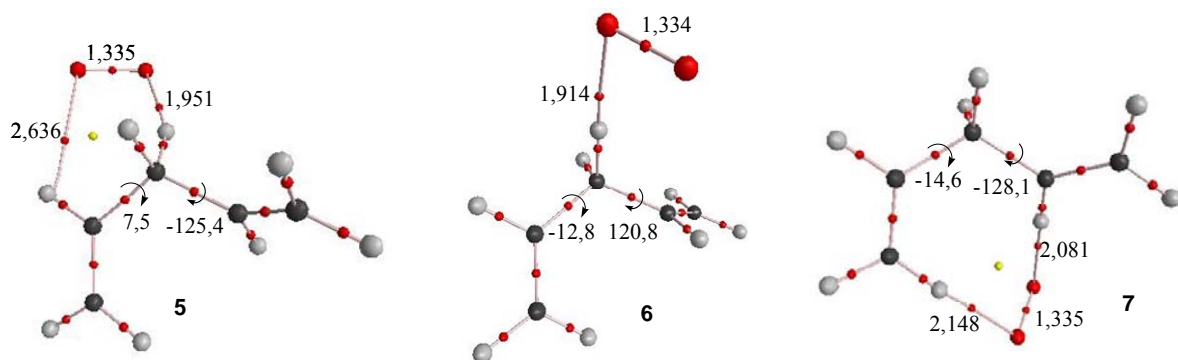


Figura 3. Complejos de interacción no covalente entre el anión superóxido y 1,4-pentadieno con simetría del 1,4-pentadieno cercana a C_1 , parámetros geométricos a un nivel de teoría UB3LYP/6-311+G(3df,2p).

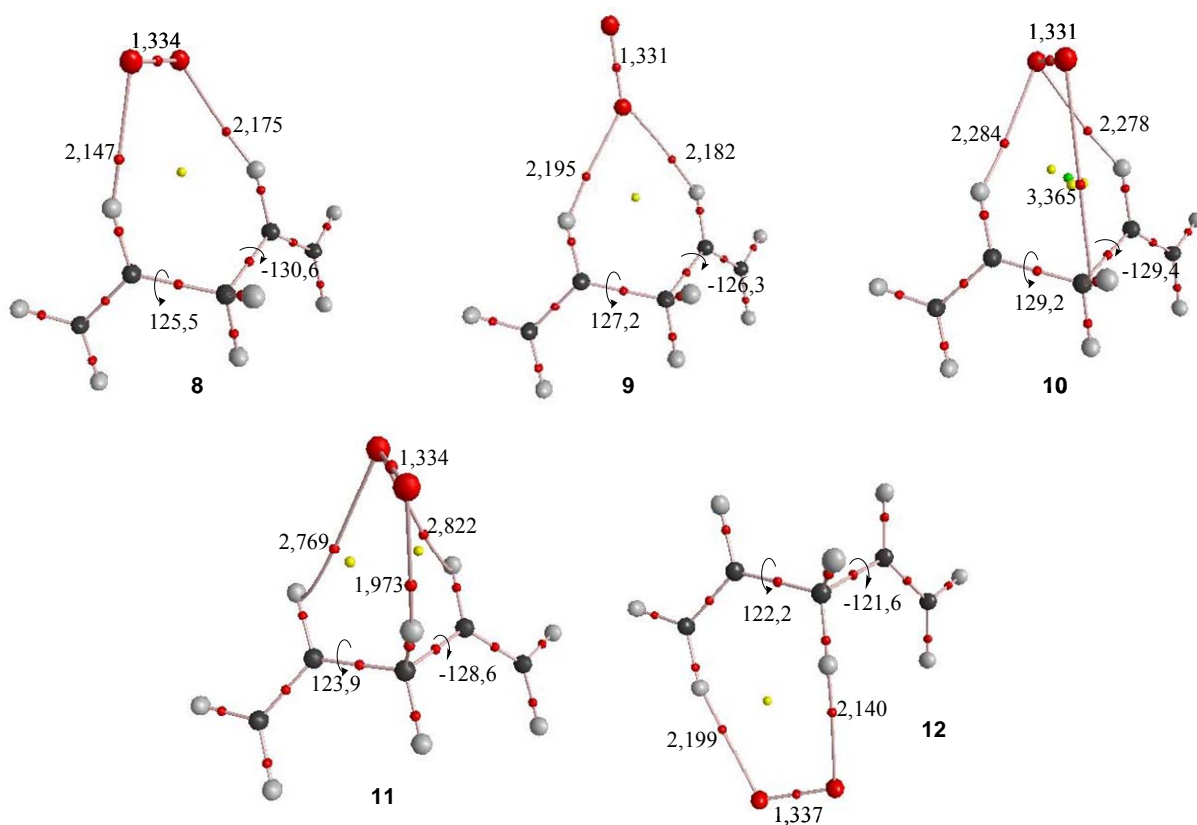


Figura 4. Complejos de interacción no covalente entre el anión superóxido y 1,4-pentadieno con simetría del 1,4-pentadieno cercana a C_s , parámetros geométricos a un nivel de teoría UB3LYP/6-311+G(3df,2p).

Hay complejos con estructura abierta (3, 4 y 6) y estructura cíclica. De acuerdo al número de átomos, existen complejos que forman el ciclo con seis (2,9,10 y 11), siete (1,8 y 12) y ocho (7) átomos. Sin embargo los complejos 10 y 11 están constituidos por dos ciclos. Sólo en el complejo 10, dos enlaces de hidrógeno y una interacción C...O estabilizan un anillo de cinco miembros.

La longitud de enlace O-O en el anión superóxido aislado es 1,341 Å calculada con la b3, y al formarse cada complejo esta longitud de enlace disminuye en la cifra decimal del orden de 10^{-2} . En cada complejo se presenta una variación que depende de las conformaciones de mínima energía que tomen los monómeros cuando se estabilizan por interacciones no covalentes y así la perturbación del 1,4-pentadieno a la molécula de superóxido afectará la longitud de enlace O-O y la perturbación del anión superóxido al 1,4-pentadieno se evidencia en los datos reportados en la Tabla 2, como la variación de los ángulos diedros y las longitudes de enlaces C-C y C-H que deforma la simetría del monómero cuando se forma el complejo.

Tabla 2. a) Variación de los parámetros geométricos del 1,4-pentadieno con simetría C_2 después de la formación de los complejos anión superóxido – 1,4-pentadieno, al nivel de teoría UB3LYP/6-311+G(3df,2p).

	Mono C_2	Complejo 1	Complejo 2	Complejo 3	Complejo 4
C1C2	1.327	1.330	1.330	1.332	1.331
C2C3	1.506	1.509	1.509	1.510	1.511
C3C4	1.506	1.497	1.498	1.503	1.503
C4C5	1.327	1.332	1.332	1.330	1.331
C1H6	1.084	1.093	1.087	1.088	1.087
C1H7	1.082	1.086	1.085	1.089	1.090
C2H8	1.086	1.090	1.089	1.088	1.087
C3H9	1.094	1.107	1.105	1.096	1.095
C3H10	1.094	1.097	1.097	1.097	1.096
C4H11	1.086	1.087	1.087	1.087	1.087
C5H12	1.084	1.085	1.085	1.085	1.084
C5H13	1.082	1.083	1.083	1.083	1.083
DC1C2C3C4	-118.0	-114.2	-115.6	-116.3	-117.4
DC2C3C4C5	-118.0	-120.3	-118.1	-120.3	-118.4

En el complejo 1 se presenta un mayor cambio en los valores de los ángulos diedros del 1,4-pentadieno que en los complejos 2, 3 y 4, ya que la perturbación por parte del anión

superóxido se debe a la interacción electrostática entre los dos oxígenos y los hidrógenos H6 y H9, la cual genera un cambio notable en los diedros y también se produce un alargamiento de los enlaces C1-H6 y C3-H9 mas significativo que en los demás enlaces C-H de este complejo.

En el complejo 2 se forma un ciclo en el que participa un oxígeno del anión superóxido que interactúa con dos hidrógenos del 1,4-pentadieno y en los complejos 3 y 4 en donde se presenta la interacción entre uno de los oxígenos del anión y el H7 del 1,4-pentadieno, el mayor cambio esperado en los parámetros geométricos del dieno es el alargamiento del enlace C1-H7, también se presenta una variación considerable en los diedros del 1,4-pentadieno en el complejo 3.

b) Variación de los parámetros geométricos del 1,4-pentadieno con simetría C_1 después de la formación de los complejos anión superóxido – 1,4-pentadieno, al nivel de teoría UB3LYP/6-311+G(3df,2p).

Par Geo	Mono C_1	Comp 5	Comp 6	Comp 7
C1-C2	1,327	1,333	1,331	1,329
C2-C3	1,508	1,499	1,500	1,512
C3-C4	1,499	1,489	1,489	1,503
C4-C5	1,327	1,332	1,334	1,330
C1-H6	1,082	1,084	1,084	1,085
C1-H7	1,082	1,084	1,083	1,092
C2-H8	1,086	1,085	1,087	1,090
C3-H9	1,097	1,118	1,099	1,100
C3-H10	1,095	1,096	1,116	1,097
C4-H11	1,086	1,088	1,086	1,094
C5-H12	1,084	1,085	1,085	1,087
C5-H13	1,082	1,084	1,083	1,083
D C1C2C3C4	10,6	7,5	-12,8	-14,6
D C2C3C4C5	-119,1	-125,4	120,8	-128,1

El 1,4-pentadieno en los complejos 6 y 7 son una imagen especular del 1,4-pentadieno con simetría C_1 , ya que por razones de simetría las conformaciones con los ángulos diedros (+C1C2C3C4, -C2C3C4C5), (-C1C2C3C4, +C2C3C4C5) y (-C1C2C3C4, -C2C3C4C5) tienen la misma energía [58].

En la estructura del complejo 7 se puede observar que se presentó una perturbación significativa en la mayoría de los enlaces y en los diedros del 1,4-pentadieno después de la formación del complejo, debido a las interacciones con longitudes alrededor de 2 Å de los oxígenos del anión superóxido con los hidrógenos H7 y H11 del 1,4-pentadieno y la formación de un ciclo. En el complejo 5 también se presenta un ciclo y un ligero acortamiento del enlace C2-H8 que interactúa con uno de los oxígenos; por el contrario vemos un alargamiento en el otro enlace (C3-H9) involucrado en la otra interacción. De estos, el único complejo con estructura abierta es el 6; y es estabilizado con la interacción intermolecular que presenta el valor más pequeño de la distancia H10...O1 y presenta el alargamiento más significativo del enlace C3-H10 involucrado en el puente de hidrógeno.

c) Variación de los parámetros geométricos del monómero 1,4-pentadieno con simetría C_s después de la formación de los complejos anión superóxido – 1,4-pentadieno, al nivel de teoría UB3LYP/6-311+G(3df,2p).

Par Geo	Mono C_s	Comp 8	Comp 9	Comp 10	Comp 11	Comp 12
C1-C2	1,326	1,330	1,329	1,330	1,332	1,330
C2-C3	1,505	1,504	1,505	1,504	1,495	1,508
C3-C4	1,505	1,505	1,505	1,504	1,495	1,505
C4-C5	1,326	1,330	1,329	1,330	1,332	1,329
C1-H6	1,082	1,084	1,083	1,084	1,084	1,086
C1-H7	1,084	1,086	1,086	1,086	1,085	1,093
C2-H8	1,087	1,092	1,092	1,087	1,086	1,091
C3-H9	1,098	1,098	1,098	1,096	1,116	1,101
C3-H10	1,092	1,095	1,095	1,096	1,095	1,099
C4-H11	1,087	1,093	1,092	1,087	1,086	1,090
C5-H12	1,082	1,084	1,083	1,084	1,083	1,084
C5-H13	1,084	1,086	1,086	1,086	1,085	1,084
D C1C2C3C4	122,3	125,5	127,2	129,2	123,9	122,2
D C2C3C4C5	-122,3	-130,6	-126,3	-129,4	-128,6	-121,6

En los complejos 8, 9, 10, 11 y 12 en principio se observa la presencia de ciclos formados por los oxígenos del superóxido e hidrógenos del 1,4-pentadieno para estabilizar el complejo. También se observa que en el complejo 12 ocurre la menor perturbación de los diedros del 1,4-pentadieno, pero sí un alargamiento de los enlaces C1-H7 y C3-H10 que participan en las interacciones de puente de hidrógeno.

En los complejos 8 y 9, se observa un similar y ligero alargamiento de los enlaces C2-H8 y C4-H11 aunque en un complejo la estabilización se da por interacciones con los dos oxígenos y en el otro con interacciones con un solo oxígeno de anión superóxido. En el complejo 10 no ocurren cambios en las longitudes de los enlaces C2-H8 y C4-H11; y en el complejo 11 los cambios que sufren estos enlaces son mínimos ya que la principal interacción con la cual se estabiliza el complejo es C3-H9 \cdots O2, por lo tanto presenta un cambio en el enlace C3-H9 de 1,098 a 1,116 Å. Los complejos muestran una variación en los diedros del 1,4-pentadieno siendo una distorsión significativa en la conformación del monómero, debido a la presencia de la molécula anión superóxido con la que interactúa.

3.2.1.3 Frecuencias vibracionales

En la Tabla 3 se presentan los resultados de los desplazamientos de las frecuencias vibracionales de los enlaces Cx-Hx en los complejos de interacción de puente de hidrógeno entre el anión superóxido y el 1,4-pentadieno, al igual que los cambios en las distancias de estos enlaces, alargamientos y acortamientos respecto al monómero.

En los enlaces de hidrógeno convencionales de tipo C-H \cdots O, el enlace covalente C-H sufre un alargamiento como resultado de la formación del complejo, y por ende su frecuencia vibracional C-H se desplaza al rojo. El desplazamiento al azul es opuesto al normalmente esperado desplazamiento al rojo, pero este comportamiento no es inconsistente del todo con la idea de que tal interacción sea un puente de hidrógeno. Algunos han interpretado este inusual comportamiento como “desplazamiento impropio” ya que el desplazamiento al rojo es el que indica la presencia de un enlace de hidrógeno [59-60].

Tabla 3. Cambio en la frecuencia vibracional (en cm^{-1}) y longitud (en Å), del enlace Cx-Hx implicado en el puente de hidrógeno, en el monómero y en el complejo.

Complejo	Descripción	Frec cm^{-1}		Long. Cx-Hx (Å)	
		Mono	Complejo	Mono	Complejo
1	C1-H6...O1	3207,1	3140,4	1,084	1,093
	C3-H9...O2	3039,6	2985,7	1,094	1,107
2	C1-H6...O1	3207,1	3169,9	1,084	1,087
	C3-H9...O1	3039,6	2991,0	1,094	1,105
3	C1-H7...O1	3207,1	3143,4	1,082	1,089
4	C1-H7...O1	3207,1	3142,1	1,082	1,090
5	C2-H8...O1	3120,6	3139,9	1,086	1,085
	C3-H9...O2	2983,5	2697,5	1,097	1,118
6	C3-H10...O1	2983,5	2718,2	1,095	1,116
7	C1-H7...O1	3214,3	3149,3	1,082	1,092
	C4-H11...O2	3119,8	2998,3	1,086	1,094
8	C2-H8...O1	3115,2	3022,1	1,087	1,092
	C4-H11...O2	3115,2	3022,1	1,087	1,092
9	C2-H8...O1	3115,2	3044,6	1,087	1,092
	C4-H11...O1	3115,2	3044,6	1,087	1,092
10	C2-H8...O1	3115,2	3112,3	1,087	1,087
	C4-H11...O1	3115,2	3112,3	1,087	1,087
11	C2-H8...O1	3115,2	3132,7	1,087	1,086
	C4-H11...O1	3115,2	3132,7	1,087	1,086
	C3-H9...O2	2976,6	2722,8	1,097	1,116
12	C1-H7...O1	3207,5	3141,7	1,084	1,093
	C3-H10...O2	2976,6	2908,7	1,092	1,099

Los complejos presentan puentes de hidrógeno, los cuales sufren una elongación del enlace Cx-Hx resultando un desplazamiento al rojo de la frecuencia vibracional (stretching); los complejos 5 y 11 presentan enlaces de hidrógeno impropios, debido a la contracción del enlace Cx-Hx y como resultado un desplazamiento al azul de la frecuencia vibracional, como se pueden observar en la Tabla 3 los valores de las frecuencias vibracionales y las longitudes de enlace correspondientes al enlace Cx-Hx involucrado en los puentes de hidrógeno de cada uno de los complejos anión superóxido – 1,4-pentadieno, comparados con el respectivo monómero. La distancia C-H involucrada en los enlaces de hidrógeno C-H...O incrementan alrededor de 0,003 - 0,021 Å en todos los complejos con excepción de los complejos 5, 10 y 11, donde no se presentan cambios o un acortamiento de 0,001 Å .

Solimannejad y Scheiner [61] sugieren que la causa de la contracción del enlace C-H involucrado en un puente de hidrógeno, puede deberse a que una cantidad de densidad

electrónica que es transferida a través del donador de protón (C) en el enlace C-H...O está siendo succionada del orbital O-O π^* .

En cuanto a la fortaleza y el carácter de enlace de hidrógeno de la interacción, estudios realizados [62] afirman que están influenciados significativamente por el ángulo, es decir, en principio los átomos involucrados en el enlace deberían ser colineales, siendo el ángulo de 180° . Se ha argumentado que para enlaces de hidrógeno fuertes, el ángulo raramente es menor que 165° . Para enlaces más débiles la desviación de la linealidad es mas grande, pero si el ángulo es menor que 140° la interacción es usualmente no considerada como un genuino enlace de hidrógeno. Los datos geométricos presentados en la Tabla 4 (pág 44) conllevan a decir cualitativamente que la mayoría de los enlaces C-H...O en los 12 complejos son enlaces de hidrógeno. Los ángulos de los enlaces C-H...O se encuentran en el rango de $140,0 - 178,9^\circ$; con excepción de una y dos interacciones en los complejos 5 y 11 donde los ángulos C-H...O son $119,6^\circ$, $112,5^\circ$ y $109,9^\circ$, respectivamente.

Los parámetros optimizados requeridos para caracterizar los enlaces C-H...O se muestran en la Tabla 4. Todas las distancias H...O y el ángulo \angle C-H...O se encuentran en el rango de 1,914 a 2,822 Å y de $109,9$ a $172,0^\circ$. *Desiraju* en sus estudios [62-63] evaluó enlaces individuales, encontrando que la interacción mas fuerte se da en separaciones de $2,00 < \text{H}\cdots\text{O} < 2,30$ Å y el rango del ángulo \angle C-H...O de 150 a 180° debido a que existe la tendencia hacia las geometrías lineales y esta tendencia es tanto para interacciones de puentes de hidrógeno C-H...O débiles como fuertes. Las distancias H...O 2,636, 2,769 y 2,822 Å en los complejos 5 y 11 están fuera del intervalo fijado por *Desiraju* y sus ángulos están por debajo de 120° . De acuerdo a estos criterios estadísticos establecidos por estos autores, estas tres interacciones no pueden ser clasificadas como enlaces de hidrógeno.

3.2.1.4. Criterios para caracterizar puentes de hidrógeno

El análisis topológico propuesto por *R. Bader* se utilizó para obtener información acerca de la variación de la densidad electrónica y la variación de las propiedades atómicas después de la

formación de los complejos anión superóxido – 1,4-pentadieno estabilizados por puentes de hidrógeno.

La base mejor comportada de acuerdo al valor del BSSE que presentaron las tres bases utilizadas para el estudio de la PES de las interacciones entre el anión superóxido y el 1,4-pentadieno, es la 6-311+G(3df,2p) (b3), ya que las b2 y b3 presentan valores de BSSE similares, se escogió la b3 para calcular la función de onda de cada sistema y realizar el análisis topológico de la densidad de carga; de las tres es la base más completa que incluye funciones difusas y de polarización.

Para cada estructura se han localizado los puntos críticos de enlace, de anillo y de caja y se han calculado las trayectorias de enlace entre átomos. Esto ha permitido la asignación de los enlaces y la identificación de las interacciones por puentes de hidrógeno en el sistema molecular.

3.2.1.4.1 Densidad de carga $\rho(\mathbf{r})$ y laplaciano de la densidad de carga $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$

En las figuras 2, 3 y 4, se muestran los grafos de los 12 complejos con puentes de hidrógeno C-H \cdots O. El punto crítico de enlace es representado por la pequeña esfera roja, el punto crítico de anillo por una esfera amarilla y el punto crítico de caja por una esfera verde. Todos los complejos presentan una correcta topología del vector gradiente. El punto crítico de enlace se presenta entre el átomo de hidrógeno y el aceptor del átomo de hidrógeno, el oxígeno, con la correspondiente ruta de enlace uniendo los átomos. Con excepción del 3, 4 y 6, todos los complejos son cíclicos y en donde se encuentran tres puntos críticos de anillo y un punto crítico de caja es localizado en el complejo 10.

Los criterios propuestos por *Popelier* [4] para la existencia de un enlace de hidrógeno fueron empleados para comprobar que las interacciones tipo C-H \cdots O en los complejos estudiados, son puentes de hidrógeno según los conceptos de la teoría AIM. De acuerdo a *Popelier*, el primer criterio es que se encuentre un BCP, el cual topológicamente da información de la existencia de un enlace, otros criterios consisten en que $\rho(\mathbf{r})$ y su $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ en el BCP deben situarse en ciertos intervalos. Las siguientes condiciones necesarias involucran las propiedades sobre la

cuenca atómica del hidrógeno. En el átomo de hidrógeno su población electrónica disminuye ($N(\Omega)$), también se presenta una desestabilización energética ($E(\Omega)$), una disminución de la polarización dipolar ($M(\Omega)$), y una disminución del volumen del átomo de hidrógeno ($v(\Omega)$) [4]. Los valores de las propiedades locales para todos los BCP en los enlaces C-H \cdots O, al igual que los parámetros geométricos se presentan en la Tabla 4 y en la Tabla 5 se presentan los datos que evidencian la alteración de las propiedades atómicas del átomo de hidrógeno antes y después de la interacción intermolecular.

Como se observa en la Tabla 4, los valores de $\rho(r)$ en el BCP se encuentran en el rango de 0,002 - 0,034 a.u., cumpliendo así el segundo criterio para caracterizar una interacción como puente de hidrógeno. El tercer criterio necesario consiste en que el laplaciano de la densidad de carga evaluado en el BCP, se encuentre en el rango de 0,024 - 0,139 a.u. [4]. Se compararon los resultados obtenidos con la literatura y se observa que todos los datos se encuentran en este rango con excepción de las interacciones C2-H8 \cdots O1 y C4-H11 \cdots O1 en el complejo 11 donde el valor del $\nabla^2\rho(r)$ es 0,021 a.u.

Las interacciones más estables se presentan en los complejos 6, 5 y 11 con los valores de $\rho(r)$ más altos en el rango entre 0,032 y 0,029 a.u., en las cuales las interacciones C-H \cdots O en los complejos son aquellas en donde el donador de hidrógeno es el Carbono sp^3 . *Alkorta et al.* [45] en sus estudios sobre puentes de hidrógeno formados por hidrocarburos, como eteno, etino y anillos de 3,4,5,6,8 miembros como el ciclopropano, biciclobutano, cubano, etc, también aromáticos como benceno, con la molécula de amoníaco, encontraron que las interacciones con Csp^2 y Csp son generalmente puentes de hidrógeno moderados y que en general, los átomos de hibridación sp^3 y que no tengan átomos más electronegativos como vecinos no son buenos donores de protón para la formación de un enlace de hidrógeno fuerte.

El enlace de hidrógeno más estable presente en el complejo 6, en donde el átomo donador de hidrógeno tiene hibridación sp^3 , tiene una energía de interacción de -10,5 kcal/mol, un $\rho(r)$ de 0,032 a.u., un $\nabla^2\rho(r) > 0$, una longitud de enlace H \cdots O de 1,914Å y un ángulo \angle C-H \cdots O 172,0°.

Tabla 4. Valores numéricos para la densidad de carga, $\rho(r)$, el laplaciano de la densidad de carga, $\nabla^2\rho(r)$, elipticidad, ε , densidad local de energía, $H(r)$ en los puntos críticos (3,-1) y en los puntos críticos de anillo (3,+1), y los parámetros geométricos, distancias en Å y ángulos $\angle Cx-Hx\cdots Ox$ en grados, calculados con el nivel de teoría UB3LYP/6-311+G(3df,2p).

Complejo	Descripción	$\rho(r)$ (a.u.)	$\nabla^2\rho(r)$ (a.u.)	ε	G(r)	V(r)	H(r) (a.u.)	Dist. (Å)	Ang. (°)
1	(C1-H6 \cdots O1) (3,-1)	0,020	0,059	0,070	0,014	-0,013	0,001	2,132	166,0
	(C3-H9 \cdots O2) (3,-1)	0,022	0,060	0,079	0,014	-0,014	0,001	2,106	169,3
	anillo (3,+1)	0,006	0,025						
2	(C1-H6 \cdots O1) (3,-1)	0,014	0,056	0,132	0,012	-0,010	0,002	2,192	144,1
	(C3-H9 \cdots O1) (3,-1)	0,021	0,062	0,055	0,015	-0,014	0,001	2,111	155,1
	anillo (3,+1)	0,007	0,031						
3	(C1-H7 \cdots O1) (3,-1)	0,021	0,072	0,082	0,017	-0,015	0,001	2,068	166,5
4	(C1-H7 \cdots O1) (3,-1)	0,022	0,073	0,055	0,017	-0,016	0,001	2,057	165,6
5	(C2-H8 \cdots O1) (3,-1)	0,008	0,024	0,154	0,005	-0,005	0,001	2,636	119,6
	(C3-H9 \cdots O2) (3,-1)	0,030	0,086	0,048	0,021	-0,021	0,000	1,951	159,0
	anillo (3,+1)	0,007	0,029						
6	(C3-H10 \cdots O1) (3,-1)	0,032	0,091	0,036	0,023	-0,023	0,000	1,914	172,0
7	(C1-H7 \cdots O1) (3,-1)	0,019	0,056	0,093	0,013	-0,012	0,001	2,148	169,7
	(C4-H11 \cdots O2) (3,-1)	0,021	0,068	0,031	0,016	-0,015	0,001	2,081	178,9
	anillo (3,+1)	0,007	0,253						
8	(C2-H8 \cdots O1) (3,-1)	0,020	0,060	0,067	0,014	-0,013	0,001	2,147	155,8
	(C4-H11 \cdots O2) (3,-1)	0,018	0,054	0,098	0,013	-0,012	0,001	2,175	157,0
	anillo (3,+1)	0,005	0,024						
9	(C2-H8 \cdots O1) (3,-1)	0,017	0,054	0,031	0,012	-0,011	0,001	2,195	141,0
	(C4-H11 \cdots O1) (3,-1)	0,016	0,055	0,016	0,012	-0,011	0,002	2,182	141,1
	anillo (3,+1)	0,006	0,029						
10	(C2-H8 \cdots O1) (3,-1)	0,014	0,048	0,187	0,011	-0,010	0,001	2,284	146,3
	(C4-H11 \cdots O1) (3,-1)	0,014	0,048	0,183	0,011	-0,010	0,001	2,278	146,6
	(C3 \cdots O2) (3,-1)	0,006	0,021	0,733	0,004	-0,003	0,001	3,365	
	anillo (3,+1)	0,006	0,028						
	anillo (3,+1)	0,006	0,022						
	anillo (3,+1)	0,006	0,022						
caja (3,+3)	0,005	0,026							
11	(C2-H8 \cdots O1) (3,-1)	0,007	0,021	0,680	0,005	-0,004	0,001	2,769	112,5
	(C4-H11 \cdots O1) (3,-1)	0,007	0,021	0,677	0,005	-0,004	0,001	2,822	109,9
	(C3-H9 \cdots O2) (3,-1)	0,029	0,084	0,031	0,021	-0,021	0,000	1,973	155,5
	anillo (3,+1)	0,007	0,026						
anillo (3,+1)	0,007	0,026							
12	(C1-H7 \cdots O1) (3,-1)	0,018	0,050	0,089	0,012	-0,011	0,001	2,199	163,0
	(C3-H10 \cdots O2) (3,-1)	0,020	0,058	0,078	0,014	-0,013	0,001	2,140	170,8
	anillo (3,+1)	0,005	0,023						

En el complejo 10 existen dos enlaces de hidrógeno y dos puntos críticos de anillo cercanos al punto crítico de caja y al punto crítico (3,-1) en C3 \cdots O2. Un pequeño cambio en la longitud de

enlace C3...O2 podría generar una coalescencia de esos puntos críticos, y la inminente aniquilación de cada uno, resultando un cambio abrupto de su estructura molecular o topología y convertirse este complejo en otro, probablemente en el complejo 9. La densidad de carga en el punto (3,-1) de C3...O2 es 0,006 a.u. y su elipticidad es 0,733, este valor es alrededor de un orden de magnitud mayor que en un enlace de hidrógeno. En el caso del complejo 11, un acortamiento del enlace H9...O2 podría generar la apertura de la estructura cíclica como una consecuencia de la coalescencia de dos RCPs y los dos BCPs C2-H8...O1 y C4-H11...O1.

Por otra parte, la situación en el complejo 11 es diferente. La estructura de este complejo presenta dos anillos, ambos estabilizados por enlaces de hidrógeno. Cada ciclo es formado por seis átomos, estabilizado por dos enlaces de hidrógeno débiles con valores de $\rho(r)$ de 0,007 a.u. y cada uno con una elipticidad de 0,680 y 0,677. Sin embargo los RCPs están cercanos a los dos puntos críticos (3,-1) de los enlaces de hidrógeno. El enlace que involucra un Csp^3 presenta un valor de $\rho(r)$ de 0,029 a.u. y un $\angle C3-H9...O2$ de 155,5°.

Sin embargo, en los BCPs los valores de elipticidad ε que sean altos, se puede considerar que los correspondientes enlaces son inestables. Para definir elipticidad se tiene que la densidad a lo largo de un camino de enlace es mínima en el punto crítico, y en este punto la matriz hessiana tiene un valor propio positivo a lo largo de la dirección propia de curvatura denominada λ_1 , que es tangente a la línea de enlace, y dos valores propios negativos denominados λ_2 y λ_3 , a lo largo de las dos direcciones propias que generan el plano tangente a la superficie interatómica. La elipticidad ε se define como $\lambda_1 / \lambda_2 - 1$, y esta magnitud mide la asimetría en la acumulación de carga, y puede ser considerada como una medida de la estabilidad estructural [3].

La densidad de energía electrónica definida por *Bader* [3] se divide en dos componentes:

$$H(r) = G(r) + V(r) \quad (11)$$

En donde $G(r)$ es la densidad de energía cinética y $V(r)$ es la densidad de energía potencial. El signo de $H(r)$ determina que la concentración de carga en un determinado punto es estabilizante cuando $H(r) < 0$ o desestabilizante cuando $H(r) > 0$. Es decir, un valor de

$H(r) < 0$ en un BCP puede indicar una interacción covalente, ya que la energía potencial disminuye como consecuencia de la concentración de carga entre los núcleos y que $H(r) > 0$ indica una interacción no covalente débil.

Rozas *et al.* [5] han encontrado que el signo del laplaciano de la densidad electrónica en el punto crítico de enlace $\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$ y que su densidad local de energía H_{BCP} pueden caracterizar la fortaleza del puente de hidrógeno. Por lo tanto, puentes de hidrógeno débiles ($E_1 < 12,0$ kcal/mol) muestran que ambos, el $\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$ y H_{BCP} son > 0 , y puentes de hidrógeno medio ($12,0 < E_1 < 24,0$ kcal/mol) muestran $\nabla^2\rho_{\text{BCP}} > 0$ y $H_{\text{BCP}} < 0$, mientras que los puentes de hidrógeno fuertes ($E_1 > 24,0$ kcal/mol) muestran ambos $\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$ y $H_{\text{BCP}} < 0$. Nuestros complejos son considerados puentes de hidrógeno débiles ya que los BCP característicos de la interacción, presentan $\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$ y $H_{\text{BCP}} > 0$. La topología de los doce complejos es consistente a partir de la relación de *Poincaré-Hopf*.

3.2.1.4.2 Propiedades sobre la cuenca atómica del hidrógeno

Las propiedades atómicas se evalúan sobre la cuenca del átomo de hidrógeno involucrado en la interacción y los cambios característicos de las propiedades se consideran como indicativo de la presencia de un enlace de hidrógeno [3-4]. En la Tabla 5 se reportan los cambios en las propiedades atómicas sobre el hidrógeno, efecto medido por $\Delta(\text{delta})$ el cual es definido como la diferencia entre la propiedad atómica total del hidrógeno en el complejo de puente de hidrógeno y en el monómero.

Tabla 5. Población atómica $N(\Omega)$, Energía total atómica $E(\Omega)$, Primer momento atómico $|M(\Omega)|$ y Volumen atómico $v(\Omega)$ del átomo de hidrógeno en el complejo y sus respectivos valores en el monómero y valores de $\Delta(\text{delta})$ para cada propiedad atómica, todos los resultados se encuentran en a.u.

Complejo	Interacción	$N(\text{mono})$	$N(\text{complex})$	ΔN	$E(\text{mono})$	$E(\text{complexo})$	ΔE	$ M(\text{mono}) $	$ M(\text{complexo}) $	$ \Delta M $	$\nu(\text{mono})$	$\nu(\text{complexo})$	$\Delta \nu$
1	C1-H6***O1	0,980	0,848	-0,132	-0,625	-0,562	0,063	0,142	0,103	-0,038	50,95	36,60	-14,35
	C3-H9***O2	0,989	0,858	-0,131	-0,635	-0,569	0,066	0,145	0,101	-0,043	49,73	35,79	-13,93
2	C1-H6***O1	0,980	0,881	-0,099	-0,625	-0,579	0,046	0,142	0,124	-0,017	50,95	40,66	-10,30
	C3-H9***O1	0,989	0,853	-0,136	-0,635	-0,567	0,068	0,145	0,106	-0,039	49,73	35,92	-13,81
3	C1-H7***O1	0,967	0,822	-0,145	-0,621	-0,552	0,069	0,142	0,094	-0,047	50,39	33,66	-16,73
4	C1-H7***O1	0,967	0,815	-0,152	-0,621	-0,550	0,072	0,142	0,099	-0,043	50,39	33,36	-17,02
5	C2-H8***O1	0,980	0,933	-0,047	-0,631	-0,607	0,023	0,143	0,143	0,000	50,74	46,58	-4,16
	C3-H9***O2	0,986	0,823	-0,163	-0,633	-0,552	0,082	0,143	0,101	-0,041	50,28	32,31	-17,97
6	C3-H10***O1	0,986	0,816	-0,169	-0,632	-0,551	0,082	0,145	0,087	-0,058	49,53	30,61	-18,92
7	C1-H7***O1	0,970	0,849	-0,121	-0,620	-0,562	0,058	0,141	0,101	-0,040	49,21	35,93	-13,28
	C4-H11***O2	0,980	0,839	-0,141	-0,629	-0,562	0,067	0,141	0,091	-0,050	50,45	33,65	-16,79
8	C2-H8***O1	0,978	0,849	-0,129	-0,628	-0,567	0,061	0,144	0,109	-0,035	50,88	36,34	-14,54
	C4-H11***O2	0,979	0,859	-0,120	-0,629	-0,571	0,058	0,144	0,111	-0,033	50,92	37,87	-13,05
9	C2-H8***O1	0,978	0,869	-0,109	-0,628	-0,576	0,053	0,144	0,121	-0,024	50,88	39,36	-11,53
	C4-H11***O1	0,979	0,867	-0,113	-0,629	-0,575	0,054	0,144	0,122	-0,022	50,92	39,38	-11,54
10	C2-H8***O1	0,978	0,875	-0,103	-0,628	-0,581	0,047	0,144	0,115	-0,029	50,88	38,21	-12,68
	C4-H11***O1	0,979	0,874	-0,106	-0,629	-0,580	0,048	0,144	0,116	-0,027	50,92	38,02	-12,90
11	C2-H8***O1	0,978	0,952	-0,026	-0,628	-0,614	0,015	0,144	0,146	0,002	50,88	48,43	-2,46
	C4-H11***O1	0,979	0,952	-0,028	-0,629	-0,614	0,015	0,144	0,146	0,003	50,92	48,41	-2,51
12	C3-H9***O2	0,987	0,836	-0,151	-0,634	-0,559	0,075	0,141	0,113	-0,028	50,41	33,24	-17,18
	C1-H7***O1	0,973	0,855	-0,117	-0,622	-0,563	0,058	0,145	0,111	-0,034	50,76	38,38	-12,38
	C3-H10***O2	0,994	0,866	-0,129	-0,637	-0,576	0,060	0,145	0,098	-0,047	49,41	34,57	-14,84

Pérdida de carga del átomo de hidrógeno: La pérdida de carga del átomo de hidrógeno es el valor denotado por ΔN y calculado por la diferencia entre la población electrónica de la cuenca atómica del hidrógeno en el monómero y la población electrónica de este mismo hidrógeno en el complejo y debe ser un valor negativo.

Los valores más bajos de pérdida de carga se observan para las cuencas atómicas del átomo de hidrógeno involucrado en las interacciones C2-H8 \cdots O1 y C4-H11 \cdots O1 en los complejos 5 y 11, ya que sus valores absolutos se encuentran por debajo de $|0,085e|$, valor reportado por *Popelier* [4] para el enlace C-H \cdots O formado en el complejo cloroformo-formaldehído.

Desestabilización energética del átomo de hidrógeno: En la formación del puente de hidrógeno, se promueve la desestabilización del átomo de hidrógeno. Este efecto de desestabilización es medido por $\Delta E(H)$, el cual es definido como la diferencia en la energía total atómica entre el hidrógeno que forma el puente de hidrógeno en el complejo y el correspondiente en el monómero. En la tabla 3 se observa que todos los valores son positivos.

En la interacción C-H \cdots O en el complejo cloroformo-formaldehído, reportan un ΔE para el átomo de hidrógeno de 0,0395 a.u.; en los complejos 5 y 11 se presentan valores de ΔE de 0,023 y 0.015 a.u. respectivamente, que son menores al encontrado en la literatura.

Disminución de la polarización dipolar del átomo de hidrógeno: El primer momento mide la polarización de la densidad de carga, es decir la desviación de la esfericidad de la densidad electrónica de la cuenca atómica. Aquí reportamos la magnitud del vector polarización dipolar atómica $M(\Omega)$. En todos los complejos ocurre un decrecimiento de la polarización dipolar de los hidrógenos involucrados en los puentes de hidrógeno indicando un cambio en la estructura electrónica después de la formación del complejo, excepto en tres interacciones de los complejos 5 y 11 donde los cambios no son significativos.

Disminución del volumen del átomo de hidrógeno: El volumen atómico $v(\Omega)$ es definido como una medida de la región del espacio encerrado por la intersección de sus superficies interatómicas de flujo cero, y un envolvente de la densidad de carga. Para el átomo de hidrógeno esta cantidad decrece después de la formación del complejo, todos presentan una diferencia de volúmenes mayor que el valor -9,38 a.u. reportado para el enlace C-H \cdots O entre cloroformo y formaldehído. En las interacciones presentes en los complejos 5 y 11 el cambio

en el volumen es mucho menor que los valores para las demás interacciones de este tipo y se encuentra por debajo del valor reportado en la literatura [4].

3.2.2. Interacciones covalentes

3.2.2.1 Radical Pentadienilo

Se estudio la superficie de energía potencial del radical pentadienilo teniendo en cuenta los ángulos diedros $\angle 1234$ y $\angle 2345$ definidos como se muestra en la figura 5 al nivel de teoría UB3LYP/6-311+G(3df,2p), método que mejor describe la PES de las interacciones entre el anión superóxido y el 1,4-pentadieno, con el fin de comparar sus propiedades con las del 1,4-pentadieno de los complejos en la posible reacción de abstracción de un hidrógeno metilénico por parte de anión superóxido.

Localizamos cinco puntos estacionarios: tres mínimos y dos estados de transición de primer orden que los conectan, TSa y TSb, con frecuencias imaginarias de $-218.3i$ y $-172.5i$ cm^{-1} , respectivamente. La diferencia de energía entre los puntos, el más alto y el más bajo encontrados, es de 13.1 kcal/mol. El mínimo absoluto AM1 tiene simetría C_s , el mínimo local 2 LM2 y el mínimo local 3 LM3 tienen simetría C_1 , con una estructura cíclica y una diferencia energética con el LM2 de 3.5 kcal/mol, a ésta última *Clark y colaboradores* [65] la denominaron “U” y es la menos estable energéticamente. Ellos estudiaron experimentalmente la estabilidad y formación del radical pentadienilo a partir del 1,4-pentadieno y otros dienos 3-sustituídos.

La abstracción de un hidrógeno del 1,4-pentadieno por un radical genera la formación del radical pentadienilo, en el cual un electrón desapareado es deslocalizado sobre los centros de los cinco átomos de Carbono. Estos tipos de intermediarios son importantes en muchos procesos incluyendo la combustión de hidrocarburos y la auto-oxidación de ácidos grasos.

Los resultados presentados concuerdan con el estudio ab initio de la PES del radical pentadienilo realizada por *Szori y Viskolcz* [64].

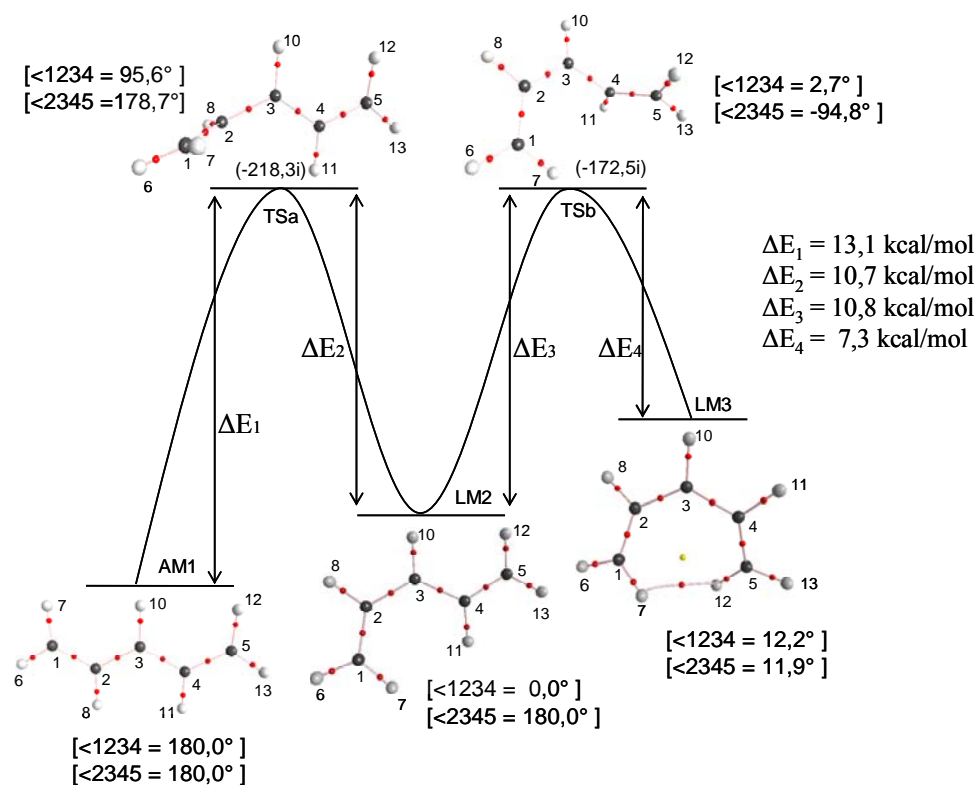


Figura 5. Esquema de la PES del radical Pentadienilo: AM1 mínimo absoluto con simetría C_s , LM2 y LM3 mínimos locales 2 y 3 con simetrías C_1 y TSa y TSb son los estados de transición que conectan los mínimos; cálculos realizados al nivel de teoría UB3LYP/6-311+G(3df,2p).

3.2.2.2. Coordenadas de reacción de abstracción de hidrógeno metilénico

Se localizaron las conformaciones de mínima energía de complejos en los cuales se presenta una posible abstracción de un hidrógeno metilénico del 1,4-pentadieno por parte del anión superóxido. Después se procedió a encontrar una conformación que fuera un estado de transición usando el método QST2, tomando como partida la conformación de inicio que denominamos complejo prereactivo, este es uno de los complejos estabilizados por puentes de hidrógeno ya estudiados, y la conformación final que es cada uno de los complejos donde se presenta la abstracción de hidrógeno. Cada estado de transición posee una frecuencia imaginaria y para verificar su presencia, se realizaron los respectivos cálculos de frecuencias vibracionales. Los valores energéticos de los puntos, mínimos y estados de transición de cada posible coordenada se muestran en la Tabla 6.

En general, se obtuvieron tres perfiles para la reacción de abstracción de hidrógeno metilénico. De acuerdo a los valores de energía de cada punto estacionario sobre cada perfil de reacción, es una reacción no espontánea. También se presenta una diferencia para los valores de energía ya corregidas para el BSSE entre los estados de transición y los productos en cada una de las coordenadas, alrededor de 1 kcal/mol, lo que indica que con un cambio energético muy pequeño, cada complejo de estos puede tomar la conformación del otro.

El complejo prerreactivo presenta un valor de BSSE pequeño comparado con los complejos estados de transición y productos debido a que en estos últimos se puede observar que ocurre una deformación significativa de la geometría del monómero 1,4-pentadieno (Figuras 6 y 7).

Tabla 6. Energías de interacción sin corrección ΔE y con corrección ΔE^{CP} para el BSSE, y valor del BSSE en los complejos: prerreactivos (11 y 5), estados de transición (13,15 y 17) y productos (14,16 y 18) de tres perfiles de reacción de abstracción de hidrógeno. Nivel de teoría UB3LYP/6-311+G(3df,2p).

Complejos	ΔE (kcal/mol)	BSSE(kcal/mol)	ΔE^{CP} (kcal/mol)	
Cs	11	-12,7	0,7	-12,0
	13	-5,8	0,7	-5,1
	14	-6,9	0,7	-6,2
C1	5	-11,8	0,6	-11,2
	15	-4,2	1,0	-3,2
	16	-5,3	1,1	-4,3
C1	5	-11,8	0,6	-11,2
	17	-5,2	0,9	-4,3
	18	-5,5	1,4	-5,1

3.2.2.2.1 Perfil energético de reacción #1

Los dos puntos críticos de anillo en el complejo prerreactivo 11 sufren una coalescencia con los BCPs sobre la ruta de las interacciones C2-H8...O1 y C4-H11...O1 y una posterior aniquilación de estos, fortaleciendo así la interacción C3-H9...O2 que sufre un acortamiento de la distancia H9...O2 y además un alargamiento de la longitud del enlace C3-H9. El estado de transición presenta una frecuencia imaginaria con un valor de $-763,5i \text{ cm}^{-1}$. En el producto se observa que la longitud H9...O2 ha disminuido alrededor de 0,1 Å a partir del la longitud que

presenta en el estado de transición, y aproximadamente una disminución de 1 Å a partir del complejo 11, de igual forma se puede observar un considerable alargamiento de la interacción C3-H9 alrededor de 0,6 Å a partir del estado de transición. Los ángulos diedros del 1,4-pentadieno presentados en la figura varían gradualmente acercándose a 180°.

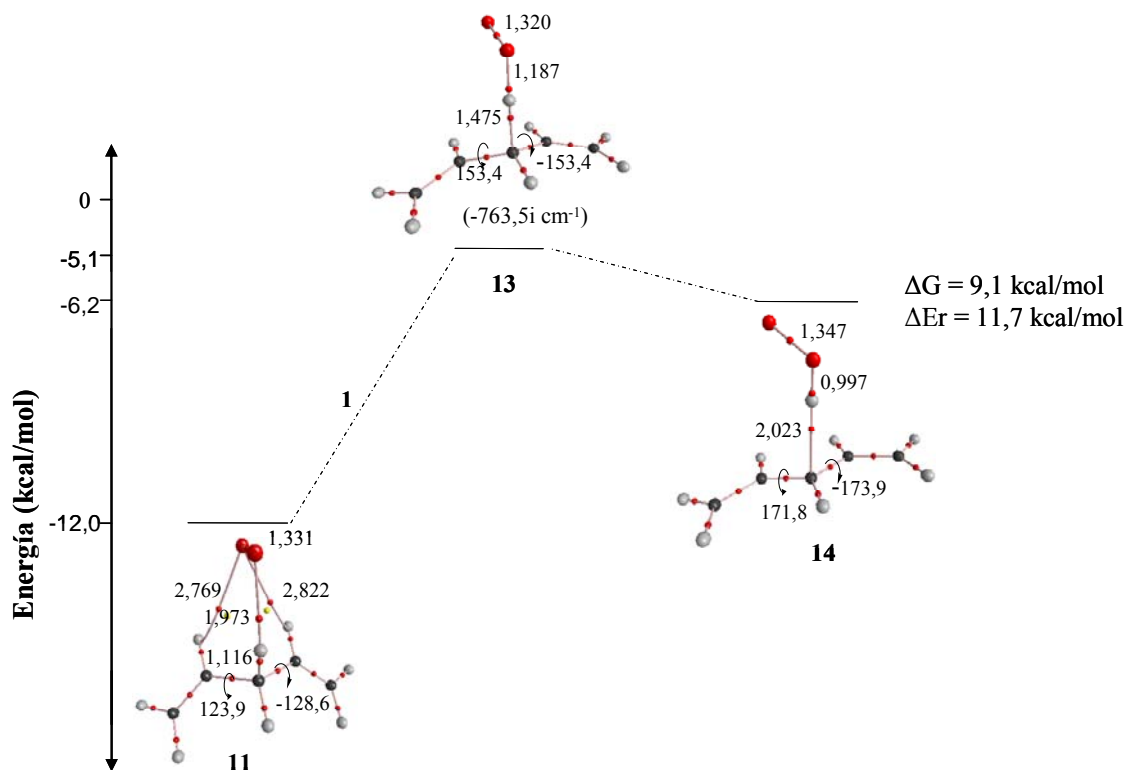


Figura 6. Coordenada de reacción de abstracción de un hidrógeno metilénico a partir de un complejo prereactivo con simetría del 1,4-pentadieno cercana a C_s ; de los doce complejos ya estudiados corresponde al complejo 11.

Además del perfil energético 1, el valor de ΔE de reacción calculado como la diferencia entre la suma de las energías de los productos, menos la suma de las energías de los reactivos y el valor de la energía libre de Gibbs ΔG igual a 9,06 kcal/mol, indican que es una reacción no espontánea.

3.2.2.2.2 Análisis topológico de la superficie de densidad de carga de los puntos estacionarios sobre el perfil de reacción de abstracción de hidrógeno #1

Para el análisis de la densidad de carga electrónica de los puntos estacionarios sobre el perfil de reacción, se calcularon las propiedades topológicas en los BCPs presentes en el 1,4-

pentadieno aislado y cuando hace parte del complejo prereactivo, del estado de transición y del producto; adicionalmente se calcularon las propiedades topológicas en los BCPs del radical pentadienilo, y así se realizó una comparación de estas propiedades y poder observar el cambio estructural en los complejos, en cada perfil de reacción.

Tabla 7. Valores de las propiedades topológicas sobre los BCPs en los enlaces C-C y C-H en el 1,4-pentadieno aislado, cuando hace parte del complejo prereactivo, del estado de transición, del producto y el radical pentadienilo, para el perfil de reacción #1. Longitudes de enlace en Å y funciones de onda al nivel de teoría UB3LYP/6-311+G(3df,2p).

a) Densidad de carga, $\rho(r)$, el laplaciano de la densidad de carga $\nabla^2\rho(r)$.

		Mono Cs	Comp 11	TS 13	Comp 14	P_ilo 1	Mono Cs	Comp 11	TS 13	Comp 14	P_ilo 1
1,4-Pentadieno	Descripción	$\rho(r)$ (a.u)					$\nabla^2\rho(r)$ (a.u)				
		C1-C2 (3,-1)	0,356	0,351	0,338	0,331	0,335	-1,109	-1,090	-1,009	-0,970
	C2-C3 (3,-1)	0,255	0,259	0,281	0,298	0,307	-0,606	-0,623	-0,718	-0,804	-0,867
	C3-C4 (3,-1)	0,255	0,259	0,281	0,299	0,307	-0,606	-0,623	-0,718	-0,806	-0,867
	C4-C5 (3,-1)	0,356	0,351	0,338	0,328	0,335	-1,109	-1,081	-1,009	-0,957	-1,007
	C1-H6 (3,-1)	0,288	0,283	0,281	0,282	0,289	-1,052	-1,017	-0,995	-0,995	-1,060
	C1-H7 (3,-1)	0,286	0,282	0,280	0,280	0,287	-1,040	-1,009	-0,989	-0,986	-1,045
	C2-H8 (3,-1)	0,287	0,290	0,283	0,282	0,287	-1,044	-1,070	-1,021	-1,015	-1,049
	C3-H9 (3,-1)	0,276	0,269	0,109	0,030		-0,959	-0,934	-0,120	0,049	
	C3-H10 (3,-1)	0,283	0,277	0,274	0,279	0,287	-1,002	-0,963	-0,935	-0,973	-1,044
	C4-H11 (3,-1)	0,287	0,290	0,283	0,282	0,287	-1,044	-1,071	-1,021	-1,013	-1,049
	C5-H12 (3,-1)	0,288	0,283	0,281	0,282	0,289	-1,052	-1,016	-0,995	-0,993	-1,060
	C5-H13 (3,-1)	0,286	0,282	0,280	0,280	0,287	-1,040	-1,009	-0,989	-0,986	-1,045

Los valores de $\rho(r)$ en los BCPs sobre los enlaces sencillos C2-C3 y C3-C4 presenta un aumento gradual desde el monómero 1,4-pentadieno C_s al 1,4-pentadieno en el complejo 14, acercándose al valor de $\rho(r)$ en los BCPs del radical pentadienilo, esto se presenta debido a que se genera una deslocalización de los dobles enlaces C1-C2 y C4-C5, evidenciándose en la disminución de $\rho(r)$ en sus BCPs, desde el monómero aislado al complejo 14 que es el producto de la reacción.

En todos los BCPs sobre las rutas de los enlaces Cx-Hx del complejo 14, los valores de $\rho(r)$ son ligeramente menores que los valores de $\rho(r)$ en los BCPs sobre estos enlaces en el radical pentadienilo.

El cambio más significativo que se presenta es la significativa disminución en los valores de $\rho(r)$ del BCP sobre el enlace C3-H9, como puede observarse, en el monómero es 0,276 a.u., en el complejo prereactivo 11 0,269 a.u., en el estado de transición 13 0,109 a.u. y en el complejo 14 es 0,030 a.u., valor del orden de 10^{-2} característico de interacciones no covalentes.

Todos los BCPs sobre las rutas de los enlaces Cx-Cx y Cx-Hx presentan valores negativos para $\nabla^2\rho(r)$ que indican concentración de carga electrónica y también que la interacción es covalente. Se puede observar que el único valor positivo igual a 0,049 a.u., que presenta desconcentración de carga pertenece al $\nabla^2\rho(r)$ del BCP en el enlace C3-H9 del complejo 14.

b) Elipticidad, ϵ sobre los BCPs y longitudes en Å de los enlaces C-C y C-H.

		Mono Cs	Comp 11	TS 13	Comp 14	P_ilo 1	Mono Cs	Comp 11	TS 13	Comp 14	P_ilo 1
1,4-Pentadieno	Descripción	ξ					Distancia (Å)				
		C1-C2 (3,-1)	0,344	0,320	0,321	0,299	0,254	1,326	1,332	1,349	1,361
	C2-C3 (3,-1)	0,027	0,047	0,157	0,197	0,160	1,505	1,495	1,447	1,418	1,409
	C3-C4 (3,-1)	0,026	0,049	0,157	0,210	0,160	1,505	1,495	1,447	1,415	1,409
	C4-C5 (3,-1)	0,344	0,337	0,321	0,295	0,254	1,326	1,332	1,349	1,365	1,360
	C1-H6 (3,-1)	0,012	0,025	0,044	0,049	0,017	1,082	1,084	1,082	1,081	1,080
	C1-H7 (3,-1)	0,011	0,022	0,039	0,043	0,014	1,084	1,085	1,085	1,084	1,082
	C2-H8 (3,-1)	0,008	0,006	0,006	0,004	0,007	1,087	1,086	1,091	1,091	1,087
	C3-H9 (3,-1)	0,005	0,006	0,000	0,131	0,007	1,098	1,116	1,475	2,023	
	C3-H10 (3,-1)	0,010	0,020	0,058	0,052	0,015	1,092	1,095	1,093	1,088	1,086
	C4-H11 (3,-1)	0,008	0,006	0,006	0,005	0,007	1,087	1,086	1,091	1,091	1,087
	C5-H12 (3,-1)	0,012	0,025	0,044	0,051	0,017	1,082	1,083	1,082	1,081	1,080
	C5-H13 (3,-1)	0,011	0,022	0,039	0,044	0,014	1,084	1,085	1,085	1,084	1,082

Los enlaces dobles en el monómero presentan valores de elipticidad altos. La elipticidad en cada BCP de los enlaces C-C en el 1,4-pentadieno es muy similar a los valores en cada BCP en el radical pentadienilo y en cuanto al valor en el BCP del enlace C3-H9 del 1,4-pentadieno del complejo 14, se observa un valor alto indicando inestabilidad. En algunos casos es posible que la elipticidad proporcione información sobre el carácter de doble enlace; si se aplica este concepto en los resultados obtenidos, es importante resaltar la disminución de la elipticidad en los BCPs sobre los enlaces C1-C2 y C4-C5, es decir, su carácter de doble enlace está disminuyendo, y el aumento de la elipticidad sobre los BCPs de los enlaces C2-C3 y C3-C4, desde el monómero aislado al 1,4-pentadieno que constituye el complejo producto de la

reacción, estos resultados concuerdan con la idea de que uno de los productos de la reacción sea el radical pentadienilo.

La densidad de carga en los BCP influye en las longitudes del correspondiente enlace, por lo tanto los enlaces C-C sencillos y dobles del monómero sufren cambios significativos debido a la deslocalización electrónica sobre los dobles enlaces que se presenta en el complejo 14 ya que los valores de sus propiedades se acercan significativamente a las del radical pentadienilo.

La longitud del enlace C3-H9 en el monómero es de 1,092 Å y en el complejo 14 es de 2,023 Å, es evidente que en el monómero el átomo de hidrógeno está enlazado al carbono, pero el aumento de esta distancia en el producto, indica que esta interacción ya no es de tipo covalente sino se convierte en una interacción no covalente estabilizada por fuerzas electrostáticas.

Por otra parte, también es posible realizar una comparación entre las propiedades topológicas de los BCPs en la superficie de densidad de carga electrónica de las moléculas anión superóxido y anión hidropéroxido ya que se podría sospechar que esta última es producto de la abstracción del hidrógeno, con los valores de las propiedades en los correspondientes BCPs presentes en el complejo prereactivo, el estado de transición y el producto de la reacción. En la Tabla 8 se muestran las propiedades topológicas calculadas con la función de onda UB3LYP/6-311+G(3df,2p).

Tabla 8. Valores de la densidad de carga $\rho(r)$, el laplaciano de la densidad de carga $\nabla^2\rho(r)$ en los BCPs sobre las rutas de enlace O-O y O-H presentes en el monómero anión superóxido, aislado, en el complejo prereactivo, en el estado de transición, en el producto y en el anión hidropéroxido.

	Descripción	Anión Superóxido	Anión Hidropéroxido	Comp 11	TS13	Comp 14
$\rho(r)$ (a.u)	O-O (3,-1)	0,374	0,274	0,386	0,398	0,369
	H-O (3,-1)		0,249	0,029	0,197	0,340
$\nabla^2\rho(r)$ (a.u)	O-O (3,-1)	-0,191	0,609	-0,217	-0,255	-0,184
	H-O (3,-1)		-0,703	0,084	-0,516	-2,519
Dist. (Å)	O-O (3,-1)	1,341	1,511	1,331	1,319	1,347
	H-O (3,-1)		0,961	1,973	1,187	0,997
Áng (°)	H-O-O		99,2	91,1	106,3	106,4

La longitud del enlace H···O en el anión hidroperóxido cambia en la segunda cifra decimal respecto a la longitud en el complejo 14. La longitud del enlace O-O en el producto es mas cercana a la longitud de enlace O-O presente en el anión superóxido que en el anión hidroperóxido; por otra parte, el valor de $\rho(r)$ en el enlace H···O muestra un aumento gradual partiendo del complejo 11 hasta el complejo 14, teniendo este último un valor mayor que el observado en el anión hidroperóxido, de igual forma el valor del $\nabla^2\rho(r)$ en el complejo 14 es mayor que en el anión hidroperóxido. El ángulo HOO en el complejo 14 es alrededor de 7° mayor que el que presenta el anión hidroperóxido y es alrededor de 15° mayor que el complejo prereactivo 11.

Tabla 9. Cargas sobre los átomos de C, H y O.

Átomo	Comp 11	Comp 14	OOH ⁻	O ₂ ⁻
C	-0,133	-0,591		
H	0,325	0,586	0,201	
O	-0,464	-0,360	-0,416	-0,500

En el átomo de hidrógeno del complejo 14 se observa un valor de carga más positiva que en el complejo prereactivo 11 debido a que el hidrógeno en el producto se encuentra más cerca al átomo de oxígeno el cual es más electronegativo, además continua una interacción con el átomo de carbono.

En el carbono se presenta un aumento considerable en la carga negativa, indicativo de que se produjo una ruptura de tipo homolítica del enlace C3-H9. Al mismo tiempo, el átomo de oxígeno presenta una disminución en su carga negativa. Estos resultados podrían conllevar a la conclusión de que los productos de la reacción son el anión hidroperóxido y el radical pentadienilo estabilizados por una interacción no covalente.

Es posible decir que no es conveniente en este caso, comparar los valores de las cargas sobre el átomo de hidrógeno y el átomo de oxígeno que presentan los complejos, con las cargas que presentan las moléculas aisladas (anión superóxido y anión hidroperóxido), ya que la

perturbación de esta propiedad cuando se genera una interacción intermolecular es significativa y los valores difieren significativamente como se observó en la Tabla 9.

3.2.2.2.3 Perfiles energéticos de reacción #2 y #3

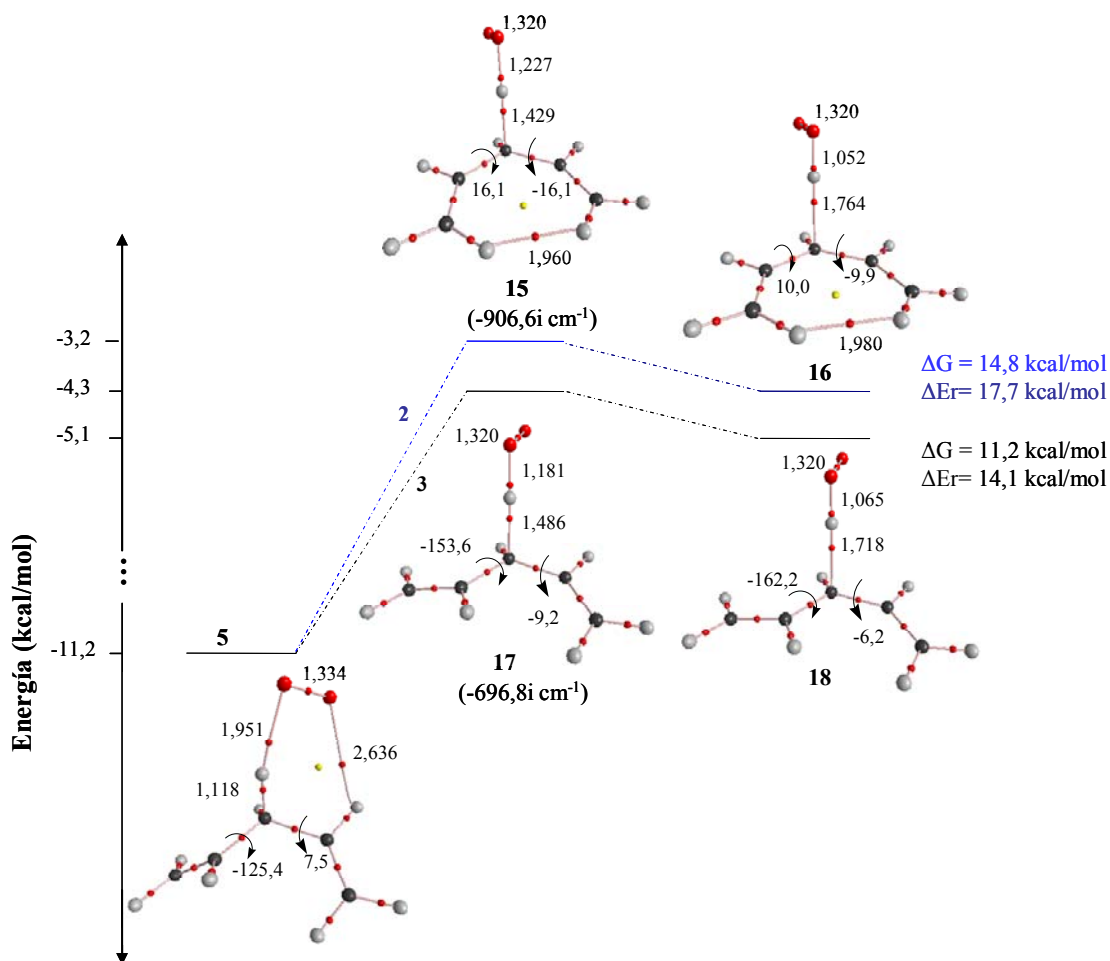


Figura 7. Perfiles de reacción de abstracción de un hidrógeno metilénico a partir de un complejo prereactivo 5 con simetría del pentadieno cercana a C_1 . El perfil de reacción #2 se encuentra en la parte superior (azul) y el perfil #3 en la parte inferior (negro).

En el perfil de reacción 2, el RCP en el complejo prereactivo 5 sufre una coalescencia con el BCP sobre la ruta de la interacción $H8 \cdots O1$ y una posterior aniquilación de estos; al mismo

tiempo los dos ángulos diedros C1C2C3C4 y C2C3C4C5 varían simultáneamente hasta que el 1,4-pentadieno se cicla. Del complejo 5 al complejo 16, la longitud del enlace H9...O2 disminuye de 1,95 a 1,05 Å y en el enlace C3-H9 se presenta un alargamiento alrededor de 0,6Å. El estado de transición presenta una frecuencia imaginaria correspondiente a la interacción C3-H9 con un valor de -906,6i cm⁻¹.

Del mismo modo, en el perfil de reacción 3, se presenta una coalescencia del RCP con el BCP ubicado sobre la ruta de la interacción H8...O1 y una posterior aniquilación de estos; al mismo tiempo los dos ángulos diedros C1C2C3C4 y C2C3C4C5 varían simultáneamente con una tendencia a una estructura planar del 1,4-pentadieno parecida a un sobre. Del complejo 5 al complejo 18 la longitud del enlace H9...O2 disminuye alrededor de 0,9 Å y el enlace C3-H9 sufre un alargamiento alrededor de 0,6 Å. El estado de transición presenta una frecuencia imaginaria con un valor de -696,8i cm⁻¹.

Además del perfil energético 2 y 3, los valores de ΔE de reacción iguales a 14,84 kcal/mol y 11,17 kcal/mol respectivamente y los valores de ΔG positivos indican que es un proceso no espontáneo; de acuerdo a estos resultados es posible pensar que si a nivel biológico esta reacción ocurre, podría ser un proceso acoplado.

3.2.2.2.4 Análisis topológico de la superficie de densidad de carga de los puntos estacionarios sobre los perfiles de reacción de abstracción de hidrógeno #2 y #3.

Al igual que en el perfil energético de reacción 1, se realizaron los cálculos de las propiedades topológicas para el análisis de la densidad de carga en los BCPs presentes en la superficie de densidad de carga electrónica del 1,4-pentadieno de cada punto estacionario sobre los perfiles de reacción 2 y 3, con el fin de compararlas con las propiedades del 1,4-pentadieno aislado y con el radical pentadienilo.

Tabla 10. Valores de las propiedades topológicas de los BCPs sobre los enlaces C-C y C-H en el 1,4-pentadieno aislado, cuando hace parte del complejo prereactivo, del estado de

transición, del producto y el radical pentadienilo, para los perfiles de reacción #2 y #3. Longitudes de enlace en Å y funciones de onda al nivel de teoría UB3LYP/6-311+G(3df,2p).

a) Perfil energético 2: Densidad de carga $\rho(r)$, laplaciano de la densidad de carga $\nabla^2\rho(r)$.

		Mono C1	Comp 5	TS 15	Comp16	P_ilo 3	Mono C1	Comp 5	TS 15	Comp16	P_ilo 3
1,4-Pentadieno	Descripción	$\rho(r)$ (a.u)					$\nabla^2\rho(r)$ (a.u)				
		C1-C2 (3,-1)	0,355	0,351	0,338	0,330	0,335	-1,104	-1,083	-1,004	-0,968
	C2-C3 (3,-1)	0,253	0,256	0,280	0,289	0,300	-0,594	-0,608	-0,722	-0,753	-0,826
	C3-C4 (3,-1)	0,259	0,263	0,280	0,289	0,300	-0,626	-0,647	-0,717	-0,763	-0,827
	C4-C5 (3,-1)	0,356	0,352	0,338	0,330	0,335	-1,110	-1,087	-1,004	-0,970	-1,006
	C1-H6 (3,-1)	0,288	0,284	0,282	0,281	0,289	-1,051	-1,016	-1,006	-0,985	-1,059
	C1-H7 (3,-1)	0,288	0,284	0,287	0,285	0,291	-1,050	-1,015	-1,034	-1,024	-1,069
	C2-H8 (3,-1)	0,287	0,291	0,285	0,282	0,288	-1,048	-1,084	-1,028	-1,017	-1,055
	C3-H9 (3,-1)	0,277	0,268	0,122	0,054		-0,960	-0,927	-0,168	0,024	
	C3-H10 (3,-1)	0,278	0,275	0,278	0,278	0,290	-0,972	-0,950	-0,956	-0,958	-1,058
	C4-H11 (3,-1)	0,287	0,286	0,285	0,283	0,288	-1,048	-1,036	-1,032	-1,012	-1,054
	C5-H12 (3,-1)	0,288	0,284	0,282	0,281	0,289	-1,051	-1,019	-1,001	-0,990	-1,058
	C5-H13 (3,-1)	0,286	0,284	0,287	0,285	0,291	-1,042	-1,019	-1,037	-1,020	-1,068

b) Perfil energético 3: Densidad de carga $\rho(r)$, laplaciano de la densidad de carga $\nabla^2\rho(r)$.

		Mono C1	Comp 5	TS 17	Comp18	P_ilo 2	Mono C1	Comp 5	TS 17	Comp 18	P_ilo 2
1,4-Pentadieno	Descripción	$\rho(r)$ (a.u)					$\nabla^2\rho(r)$ (a.u)				
		C1-C2 (3,-1)	0,355	0,351	0,336	0,331	0,333	-1,104	-1,083	-0,997	-0,967
	C2-C3 (3,-1)	0,253	0,256	0,278	0,286	0,303	-0,594	-0,608	-0,702	-0,737	-0,846
	C3-C4 (3,-1)	0,259	0,263	0,283	0,290	0,303	-0,626	-0,647	-0,734	-0,773	-0,848
	C4-C5 (3,-1)	0,356	0,352	0,339	0,334	0,338	-1,110	-1,087	-1,014	-0,984	-1,021
	C1-H6 (3,-1)	0,288	0,284	0,281	0,281	0,289	-1,051	-1,016	-0,992	-0,985	-1,058
	C1-H7 (3,-1)	0,288	0,284	0,282	0,281	0,288	-1,050	-1,015	-0,998	-0,991	-1,050
	C2-H8 (3,-1)	0,287	0,291	0,285	0,284	0,289	-1,048	-1,084	-1,032	-1,025	-1,059
	C3-H9 (3,-1)	0,277	0,268	0,106	0,061		-0,960	-0,927	-0,108	0,013	
	C3-H10 (3,-1)	0,278	0,275	0,275	0,276	0,288	-0,972	-0,950	-0,939	-0,949	-1,051
	C4-H11 (3,-1)	0,287	0,286	0,284	0,284	0,289	-1,048	-1,036	-1,026	-1,024	-1,059
	C5-H12 (3,-1)	0,288	0,284	0,282	0,281	0,289	-1,051	-1,019	-1,001	-0,996	-1,061
	C5-H13 (3,-1)	0,286	0,284	0,281	0,280	0,287	-1,042	-1,019	-0,996	-0,987	-1,046

La $\rho(r)$ en los BCPs sobre los enlaces sencillos C2-C3 y C3-C4 presenta un aumento gradual desde el monómero 1,4-pentadieno C₁ al 1,4-pentadieno en el complejo 16 en el perfil 2 y en el 18 en el perfil 3, acercándose así al valor de $\rho(r)$ en los BCPs del radical pentadienilo. En los dobles enlaces C1-C2 y C4-C5 se presenta una disminución del carácter de doble enlace,

evidenciándose en la disminución de $\rho(r)$ en los BCPs, partiendo del monómero hacia los complejos producto. Los valores de $\rho(r)$ en todos los BCPs de los enlaces Cx-Hx del radical pentadienilo son ligeramente mayores que los valores de $\rho(r)$ en los BCPs sobre estas rutas de enlace, en los complejos producto 16 y 18 de los dos perfiles.

En el BCP sobre la ruta de enlace C3-H9, $\rho(r)$ disminuye considerablemente desde el monómero con un valor de 0,277 a.u., en el complejo prereactivo 0,268 a.u., en el estado de transición 15 0,122 a.u. y en el complejo 16 el valor de $\rho(r)$ es del orden de 10^{-2} igual a 0,054a.u característico de interacciones no covalentes. De igual forma en el estado de transición 17, en el BCP del enlace C3-H9 $\rho(r)$ tiene un valor de 0,106 a.u. y en el producto 18, 0,061 a.u.

Todos los BCPs sobre las rutas de los enlaces Cx-Cx y Cx-Hx presentan valores negativos para $\nabla^2\rho(r)$. Se puede observar que el único valor positivo igual a 0,024 a.u. indicativo de desconcentración de carga, pertenece al $\nabla^2\rho(r)$ del BCP sobre el enlace C3-H9 en el complejo 16 y 0,013 a.u. en el complejo 18, por consiguiente esta propiedad puede informar del carácter no covalente de la interacción.

c) Perfil energético 2: Elipticidad, ε sobre los BCPs y longitudes en Å de los enlaces CC y CH.

		Mono C1	Comp 5	TS 15	Comp16	P_ilo 3	Mono C1	Comp 5	TS 15	Comp16	P_ilo 3
1,4-Pentadieno	Descripción	ξ					Distancia (Å)				
		C1-C2 (3,-1)	0,335	0,333	0,313	0,301	0,255	1,327	1,333	1,350	1,360
	C2-C3 (3,-1)	0,045	0,056	0,130	0,198	0,151	1,508	1,499	1,451	1,431	1,419
	C3-C4 (3,-1)	0,024	0,044	0,129	0,191	0,150	1,499	1,489	1,451	1,431	1,419
	C4-C5 (3,-1)	0,337	0,325	0,314	0,295	0,259	1,327	1,332	1,350	1,361	1,358
	C1-H6 (3,-1)	0,011	0,022	0,035	0,046	0,015	1,082	1,084	1,084	1,083	1,081
	C1-H7 (3,-1)	0,010	0,022	0,030	0,040	0,013	1,082	1,084	1,079	1,079	1,079
	C2-H8 (3,-1)	0,011	0,005	0,006	0,011	0,013	1,086	1,085	1,090	1,091	1,086
	C3-H9 (3,-1)	0,012	0,015	0,015	0,002		1,097	1,118	1,429	1,764	
	C3-H10 (3,-1)	0,012	0,032	0,067	0,082	0,024	1,095	1,096	1,092	1,087	1,084
	C4-H11 (3,-1)	0,010	0,002	0,010	0,009	0,012	1,086	1,088	1,090	1,091	1,086
	C5-H12 (3,-1)	0,012	0,022	0,033	0,046	0,015	1,082	1,084	1,084	1,083	1,081
	C5-H13 (3,-1)	0,012	0,020	0,031	0,041	0,012	1,084	1,085	1,079	1,079	1,079

d) Perfil energético 3: Elipticidad, ϵ sobre los BCPs y longitudes en Å de los enlaces CC y CH.

		Mono C1	Comp 5	TS 17	Comp18	P_ilo 2	Mono C1	Comp 5	TS 17	Comp 18	P_ilo 2
1,4-Pentadieno	Descripción	ξ					Distancia (Å)				
		C1-C2 (3,-1)	0,335	0,333	0,315	0,308	0,249	1,327	1,333	1,352	1,359
	C2-C3 (3,-1)	0,045	0,056	0,168	0,203	0,163	1,508	1,499	1,451	1,436	1,413
	C3-C4 (3,-1)	0,024	0,044	0,144	0,171	0,147	1,499	1,489	1,445	1,430	1,415
	C4-C5 (3,-1)	0,337	0,325	0,309	0,306	0,262	1,327	1,332	1,349	1,357	1,355
	C1-H6 (3,-1)	0,011	0,022	0,044	0,052	0,018	1,082	1,084	1,083	1,082	1,080
	C1-H7 (3,-1)	0,010	0,022	0,037	0,042	0,013	1,082	1,084	1,083	1,083	1,081
	C2-H8 (3,-1)	0,011	0,005	0,009	0,008	0,011	1,086	1,085	1,089	1,090	1,085
	C3-H9 (3,-1)	0,012	0,015	0,017	0,016		1,097	1,118	1,486	1,718	
	C3-H10 (3,-1)	0,012	0,032	0,071	0,074	0,020	1,095	1,096	1,091	1,089	1,084
	C4-H11 (3,-1)	0,010	0,002	0,006	0,005	0,006	1,086	1,088	1,090	1,090	1,085
	C5-H12 (3,-1)	0,012	0,022	0,037	0,042	0,016	1,082	1,084	1,083	1,082	1,080
	C5-H13 (3,-1)	0,012	0,020	0,034	0,039	0,013	1,084	1,085	1,085	1,085	1,083

Los valores de elipticidad más altos se presentan en los dobles enlaces del monómero. Los valores de elipticidad en cada BCP sobre los enlaces C-C en el 1,4-pentadieno de los complejos 16 y 18 son mayores que los valores en cada BCP en el radical pentadienilo; en el BCP del enlace C3-H9 del 1,4-pentadieno del complejo 16 se presenta el valor de elipticidad más bajo. Se observa una pérdida del carácter doble de los enlaces C1-C2 y C4-C5 y un aumento de la tendencia a presentar enlaces dobles a las interacciones C2-C3 y C3-C4.

Tanto en el complejo 16 como en el 18, se presenta un aumento en la longitud del enlace C3-H9 alrededor de 0,7 Å respecto a la longitud de este enlace en el monómero. Las distancias de enlace C-C y C-H en el 1,4-pentadieno de los productos, varían en la segunda o tercera cifra decimal respecto a los enlaces en el correspondiente radical pentadienilo, observándose así similitud en la estructura entre estas moléculas. Es posible que la interacción C3-H9 presente pérdida de su carácter covalente y se presente una interacción por fuerzas electrostáticas.

Los valores de las propiedades topológicas en los BCPs de los enlaces en el anión superóxido aislado, anión hidropéroxido y también de los correspondientes BCPs en los complejos que son puntos estacionarios sobre los perfiles de reacción 2 y 3 se reportan en la Tabla 11. Propiedades calculadas con la función de onda UB3LYP/6-311+G(3df,2p).

Tabla 11. Valores de la densidad de carga $\rho(r)$, el laplaciano de la densidad de carga $\nabla^2\rho(r)$ en los BCPs sobre las rutas de enlace O-O y O-H presentes en el anión superóxido, aislado, en el complejo prereactivo, en el estado de transición, en el producto y en el anión hidroperóxido.

a) Complejos sobre el perfil de reacción 2.

	Descripción	Anión Superóxido	Anión Hidroperóxido	Comp 5	TS 15	Comp16
$\rho(r)$ (a.u)	O-O (3,-1)	0,374	0,274	0,382	0,396	0,397
	H-O (3,-1)		0,249	0,030	0,166	0,289
$\nabla^2\rho(r)$ (a.u)	O-O (3,-1)	-0,191	0,609	-0,206	-0,267	-0,257
	H-O (3,-1)		-0,703	0,086	-0,218	-1,840
Dist. (Å)	O-O (3,-1)	1,341	1,511	1,334	1,320	1,320
	H-O (3,-1)		0,961	1,951	1,227	1,052
Áng (°)	HOO		99,2	92,5	105,8	106,4

b) Complejos sobre el perfil de reacción 3.

	Descripción	Anión Superóxido	Anión Hidroperóxido	Comp 5	TS 17	Comp 18
$\rho(r)$ (a.u)	O-O (3,-1)	0,374	0,274	0,382	0,397	0,397
	H-O (3,-1)		0,249	0,030	0,200	0,278
$\nabla^2\rho(r)$ (a.u)	O-O (3,-1)	-0,191	0,609	-0,206	-0,254	-0,260
	H-O (3,-1)		-0,703	0,086	-0,551	-1,668
Dist. (Å)	O-O (3,-1)	1,341	1,511	1,334	1,320	1,320
	H-O (3,-1)		0,961	1,951	1,181	1,065
Áng (°)	HOO		99,2	92,5	106,5	106,7

En el complejo 16 del perfil de reacción 2, la longitud del enlace $H\cdots O$ es 0,1 Å mayor que en el anión hidroperóxido y la longitud de enlace O-O es mas cercana a la del anión superóxido que a la distancia en el anión hidroperóxido, de igual forma se observa esta variación de la longitud de los enlaces en el complejo 18 respecto a los aniones hidroperóxido y superóxido.

El BCP sobre la ruta del enlace $H\cdots O$ presenta un aumento gradual de $\rho(r)$ partiendo del complejo 5 hasta el complejo 16 teniendo este último, un valor mayor que el observado en el anión hidroperóxido, de igual forma sucede con los valores del $\nabla^2\rho(r)$. Los ángulos HOO en los complejos 16 y 18 son alrededor de 7° mayores que el obtenido en el anión hidroperóxido y alrededor de 15° mayores que en el complejo prereactivo 5.

Tabla 12. Cargas sobre los átomos (C, H y O) en el complejo prereactivo 5, en los complejos 16 y 18, y en el átomo de oxígeno en las moléculas aisladas anión hidroperóxido y anión superóxido.

a) Complejos sobre el perfil de reacción 2.

Átomo	Comp 5	Comp 16	OOH ⁻	O ₂ ⁻
C	-0,299	-0,889		
H	0,334	0,666	0,201	
O	-0,469	-0,391	-0,416	-0,500

b) Complejos sobre el perfil de reacción 3.

Átomo	Comp 5	Comp 18	OOH ⁻	O ₂ ⁻
C	-0,299	-0,612		
H	0,334	0,664	0,201	
O	-0,469	-0,378	-0,416	-0,500

En la interacción C-H...O de los complejos 16 y 18, sobre el átomo de hidrógeno se observa un valor de carga mas positiva que en el complejo prereactivo 5, debido a que el oxígeno es más electronegativo y en este caso se está presentando una interacción fuerte con el hidrógeno, además, en los productos la distancia con el átomo de oxígeno es mas corta que con el átomo de carbono. Sobre el átomo de carbono en los complejos 16 y 18 se presenta una carga considerablemente más negativa que en el complejo 5 en el cual se encuentra enlazado covalentemente al hidrógeno; estos resultados pueden ser indicativo de que se esta produciendo una ruptura de tipo homolítica del enlace covalente C3-H9 y el H9 se enlaza al oxígeno del superóxido obteniendo así los productos de la reacción de abstracción de hidrógeno, el radical pentadienilo y el anión hidroperóxido.

IV. CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos para los valores del error de superposición de bases y también a los estudios teóricos reportados en la literatura de sistemas que involucran dienos y especies radicalarias, el nivel de teoría UB3LYP/6-311+G(3df,2p) describe correctamente las interacciones entre el anión superóxido y el 1,4-pentadieno.

Los resultados obtenidos indican que la interacción entre el radical anión superóxido y 1,4-dienos como el ácido linoléico puede ser estabilizada por enlaces de hidrógeno y formar complejos de estructura cíclica y abierta con energías de interacción aproximadamente entre 8,2 y 12,0 kcal/mol.

Debido a los valores de energía de interacción que presentan los complejos y al análisis del laplaciano de la densidad de carga, junto con la densidad local de energía sobre los BCPs presentes en las interacciones C-H \cdots O, se pueden clasificar como puentes de hidrógeno débiles.

En los complejos formados por el anión superóxido y el 1,4-pentadieno, las interacciones de puente de hidrógeno menos débiles se presentan en los complejos de estructura abierta y en donde la interacción involucra los hidrógenos metilénicos del 1,4-pentadieno.

El enlace de hidrógeno C-H \cdots O en los complejos donde el hidrogeno donado está enlazado a un Carbono con hibridación sp³ es más fuerte que los que están enlazados con el Carbono sp², esto puede ser debido a la repulsión entre la densidad de carga de los oxígenos del superóxido y la nube π de los enlaces dobles CC del dieno, los cuales presentan valores altos de densidad de carga electrónica. De igual forma, la interacción se hace más fuerte cuando la distancia H \cdots O es alrededor de 2 Å y el ángulo \angle CH \cdots O tiende a la linealidad. Estas características se presentan en el complejo 6.

Los cambios en las propiedades atómicas, es decir, la pérdida de carga $\Delta N(\Omega)$, la desestabilización energética $\Delta E(H)$, el decrecimiento del primer momento atómico $M(\Omega)$ y el decrecimiento del volumen $v(\Omega)$ del átomo de hidrógeno involucrado en el puente de hidrógeno, son criterios de gran utilidad para definir si el enlace débil C-H \cdots O es un genuino puente de hidrógeno.

Finalmente se puede concluir que los enlaces C-H \cdots O satisfacen los criterios de *Popelier* con los cuales pudieron ser caracterizados, excepto los enlaces C2-H8 \cdots O1 y C4-H11 \cdots O1 presentes en los complejos 5 y 11, que no podrían ser considerados puentes de hidrógeno de acuerdo a este modelo, ya que tres interacciones C-H \cdots O en estos complejos, presentan valores de $\rho(r)$ en el rango 0,007 - 0,008 a.u. y valores altos de elipticidad 0,154, 0,680 y 0,677. Al igual que los valores de los cambios en las propiedades sobre la cuenca del átomo de hidrógeno como la pérdida de carga $\Delta N(\Omega)$ de -0,047, -0,025, -0,028, valores de desestabilización energética $\Delta E(H)$ de 0,023, 0,015, 0,015, decrecimiento del primer momento $M(\Omega)$ iguales a 0,000, 0,002 y 0,003, decrecimiento del volumen $v(\Omega)$ del átomo de hidrógeno de 0,000, 0,002 y 0,003 no son significativos y están considerablemente alejados de los valores reportados por *Popelier* para interacciones de puentes de hidrógeno C-H \cdots O. Por otra parte, los ángulos $\angle C-H\cdots O$ son inferiores a 120°.

Con la ayuda del análisis de la superficie de densidad de carga de los monómeros y los puntos estacionarios sobre los perfiles de reacción, se puede concluir que la reacción de abstracción de un hidrógeno metilénico del 1,4-pentadieno por del anión superóxido es posible a partir de la ruptura homolítica del enlace C-H_m, y se obtienen los productos: radical pentadienilo y anión hidroperóxido. Las diferencias que se presentan entre los monómeros radical pentadienilo y anión hidroperóxido con las propiedades que presentan sus respectivas estructuras cuando constituyen los productos de reacción son debidas a la perturbación generada por la interacción no covalente entre las dos moléculas.

La reacción de abstracción de un hidrógeno metilénico del 1,4-pentadieno por parte del anión superóxido es endergónica, evidenciándose en los perfiles energéticos y en los valores positivos de la energía libre de *Gibbs*.

V. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- [1] J. Z. Byczkowski, T. Gessner, Biological role of superoxide ion-radical, *J. Biochem.* 20, 6 (1998) 569.
- [2] Y. Gu, T. Kar, S. Scheiner, Fundamental Properties of the CH \cdots O Interaction: Is It a True Hydrogen Bond, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 9411.
- [3] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford. 1990. Reprinted 2003.
- [4] U. Koch, P. L. A. Popelier, Characterization of C-H-O Hydrogen Bonds on the Basis of the Charge Density, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 9747.
- [5] I. Rozas, I. Alkorta, J. Elguero, Behavior of Ylides Containing N, O, and C Atoms as Hydrogen Bond Acceptors, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 11154.
- [6] P. Hohenberg, H. Kohn, *Phys. Rev. B.* 136 (1964) 864.
- [7] Gaussian 03, Revision D.1: Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Keith, T.; Petersson, G. A.; Montgomery, J. A.; Raghavachari, K.; Al-Laham, M. A.; Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Peng, C. Y.; Ayala, P. Y.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Replogle, E. S.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Binkley, J. S.; Defrees, D. J.; Baker, J.; Stewart, J. P.; Head-Gordon, M.; Gonzalez, C.; Pople J. A. Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1995.
- [8] A glossary of terms used in chemical kinetics, including reaction dynamics, IUPAC, 1996, 68, 149 (IUPAC Recommendations 1996).
- [9] M. C. Daza, J. L. Villaveces, J. A. Dobado, Caracterización de interacciones intermoleculares en complejos extremadamente débiles de van del Waals y con enlaces de hidrógeno. El problema del error de superposición de bases. Tesis Doctoral. Universidad Nacional de Colombia (2002).
- [10] HANNA, Melvin. *Mecánica Cuántica para Químicos*. Fondo Educativo Interamericano. México, 1985.
- [11] S. B. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* 19 (1970) 553.
- [12] A. J. Bell, T. Wright, Experimental and Theoretical Studies on the Complex Formed between H₂S and O₂⁻, *J. Phys. Chem.* 108 (2004) 10486.
- [13] H.M. Lee, K.S. Kim, Ab initio study of superoxide anion-water clusters O₂⁻(H₂O)_{n=1-5}, *Mol. Phys.* 100, 6 (2002) 875-879.
- [14] I. W. Kou, D. J. Tobias, Thermal Fluctuations of the Unusually Symmetric and Stable Superoxide Tetrahydrate Complex: An ab Initio Molecular Dynamics Study, *J. Phys. Chem. A*, 106, 46 (2002) 10969.
- [15] F. A. Villamena, J. K. Merle, C. M. Hadad, J. L. Zweier. Superoxide Radical Anion Adduct of 5,5-Dimethyl-1-pyrroline *N*-Oxide (DMPO). 2. The Thermodynamics of Decay and EPR Spectral Properties, *J. Phys. Chem. A* 109 (2005) 6089.
- [16] F. A. Villamena, S. Xia, J. K. Merle, R. Lauricella, B. Tuccio, C.M. Hadad, J.L. Zweier, Reactivity of Superoxide Radical Anion with Cyclic Nitrones: Role of Intramolecular H-Bond and Electrostatic Effects, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 8177.

-
- [17] K. Ohkubo, H. Kitaguchi, S. Fukuzumi, Activation of Electron-Transfer Reduction of Oxygen by Hydrogen Bond Formation of Superoxide Anion with Ammonium Ion, *J. Phys. Chem. A.* 110 (2006) 11613.
- [18] I. A. Abreu, J. A. Rodriguez, D. E. Cabelli, Theoretical Studies of Manganese and Iron Superoxide Dismutases: Superoxide Binding and Superoxide Oxidation, *J. Phys. Chem. B.*; 109 (2005) 24502.
- [19] F. A. Villamena; C. M. Hadad; J. L. Zweier. Comparative DFT Study of the Spin Trapping of Methyl, Mercapto, Hydroperoxy, Superoxide, and Nitric Oxide Radicals by Various Substituted Cyclic Nitrones. *J. Phys. Chem. A.* 109 (2005) 1662.
- [20] Y. P. Liu, L. F. Wang, Z. Nie, Y. Q. Ji, Y. Liu, K. J. Liu, Q. Tian, Effect of the Phosphoryl Substituent in the Linear Nitron on the Spin Trapping of Superoxide Radical and the Stability of the Superoxide Adduct: Combined Experimental and Theoretical, Studies, *J. Org. Chem.* 71 (2006) 7753.
- [21] D. Sawyer, J. S. Valentine, How Super Is Superoxide?, *Acc. Chem. Res.* 14 (1981) 393.
- [22] C. R. Lambert, I. E. Kochevar, Does Rose Bengal Triplet Generate Superoxide Anion?, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 3297.
- [23] M. C. Ajith, R. M. Herath, G. Rajapakse, V. Karunarathne, A. Wicramasinghe, Electrochemical investigation of superoxide anion scavenging ability of 1,2,3-triketohydrindene hydrate in aprotic solvents, *Electrochim. Acta.* 51 (2006) 2890.
- [24] Y. Song, A. J. Cardounel, J. L. Zweier, Y. Xia. Inhibition of Superoxide Generation from Neuronal Nitric Oxide Synthase by Heat Shock Protein 90: Implications in NOS Regulation. *Biochem. J.* 41 (2002) 10616.
- [25] S. Goldstein, G. M. Rosen, A. Russo, A. Samuni, Kinetics of Spin Trapping Superoxide, Hydroxyl, and Aliphatic Radicals by Cyclic Nitrones. *J. Phys. Chem. A* 108 (2004) 6679.
- [26] A. A. Frimer, T. Farkash-Solomon, G. Aljadeff, Mechanism of the Superoxide Anion Radical ($O_2^{\cdot-}$) Mediated Oxidation of Diarylmethanes. *J. Org. Chem.* 51 (1986) 2093.
- [27] X. Qiao, S. Chen, L. Tan, H. Zheng, Y. Ding, Z. Ping, Investigation of formation of superoxide anion radical in DMSO by ESR: Part I. Influence of Fe^{2+} and Cu^{2+} . *Magn. Reson. Chem.* 39 (2001) 207.
- [28] T. Kamo, K. Sato, K. Sen, H. Shibata, M. Hirota, Geranylgeraniol-Type Diterpenoids, Boletinins A-J, from *Boletinus cavipes* as Inhibitors of Superoxide Anion Generation in Macrophage Cells. *J. Nat. Prod.* 67 (2004) 958.
- [29] S. Kasai, H. Shiku, Y. Torisawa, H. Noda, J. Yoshitake, T. Shiraishi, T. Yasukawa, T. Watanabe, T. Matsue, T. Yoshimura, Real-time monitoring of reactive oxygen species production during differentiation of human monocytic cell lines (THP-1). *Anal. Chim. Acta.* 549 (2005) 14.
- [30] Superoxide Dismutase, Volume 349 (Methods in Enzymology) Edited by Lester Packer, Elsevier Science (USA), 2002.
- [31] S. T. Purrington, G. B. Kenion, Superoxide: Base, Nucleophile, Radical, or electron Transfer Reagent? *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1982) 731.
- [32] M. Velayutham, F. A. Villamena, J. C. Fishbein, J. L. Zweier, Cancer chemopreventive oltipraz generates superoxide anion radical. *Arch. Biochem. Biophys.* 435 (2005) 83.
- [33] A. Boveris, La evolución del concepto de radicales libres en biología y medicina. *Ars Pharm.* 46, 1 (2005) 85.

-
- [34] N. Paillous, S. Fery-Forgues, Interest of photochemical methods for induction of lipid peroxidation. *Biochimie*, 76 (1994) 355.
- [35] F. Antunes, A. Salvador, S. Marinho, R. Alves, R. E. Pinto, Lipid Peroxidation in Mitochondrial inner membranes, I, an integrative kinetic model. *Free Radical Biol. Med.* 21, 7 (1996) 917.
- [36] M. Bobrowski, A. Liwo, K. Hirao, Theoretical Study of the Energetics of the Reactions of Triplet Dioxygen with Hydroquinone, Semiquinone, and Their Protonated Forms: Relation to the Mechanism of Superoxide Generation in the Respiratory Chain, *J. Phys. Chem. B.* 111 (2007) 3543.
- [37] J. Aikens, T. A. Dix, Peroxyl Radical (HOO[•]) Initiated Lipid Peroxidation. The role of fatty acid hydroperoxides. *Biol. Chem.* 266 23 (1991) 15091.
- [38] R. T. Stephen, E. Elbuken. Oxygen-dependent antagonism of lipid peroxidation. *Free Radical Biol. Med.* 10 (1991) 413.
- [39] K. U. Ingold, T. Paul, M. J. Young, L. Doiron, Invention of the First Azo Compound To Serve as a Superoxide Thermal Source under Physiological Conditions: Concept, Synthesis, and Chemical Properties. *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 12364.
- [40] I. Tejero, A. González-Lafont, J. M. Lluch, L. A. Eriksson, Photo-oxidation of lipids by singlet oxygen: a theoretical study. *Chem Phys.* 398 (2004) 336.
- [41] J. M. C. Gutteridge, A. P. C. Beard, G. J. Quinlan, Superoxide-dependent lipid peroxidation. Problems with the use of catalase as a specific probe for Fenton-derived hydroxyl radicals. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 117, 3 (1983) 901.
- [42] C. Yeh, M. Hou, S. Tsai, S. Lin, J. Hsiao, J. Huang, L. Wang, S. Wu, L. Hou, H. Ma, L. Tsai. Superoxide anion radical, lipid peroxides and antioxidant status in the blood of patients with breast cancer. *Clin. Chim. Acta.* 361 (2005) 104.
- [43] A. W. Girotti, Mechanisms of lipid peroxidation. *Free Radical Biol. Med.* 1 (1985) 87.
- [44] A. Barik, B. Mishra, L. Shen, H. Mohan, R. M. Kadam, S. Dutta, H. Zhang, I. Priyadarsini, Evaluation of a new copper(II)-curcumin complex as superoxide dismutase mimic and its free radical reactions. *Free Radical Biol. Med.* 39 (2005) 811.
- [45] I. Alkorta, N. Campillo, I. Rozas, J. Elguero, Ring Strain and Hydrogen Bond Acidity, *J. Org. Chem.* 63 (1998) 7759.
- [46] S. Goldstein, G. M. Rosen, A. Russo, A. Samuni, Kinetics of Spin Trapping Superoxide, Hydroxyl, and Aliphatic Radicals by Cyclic Nitrones. *J. Phys. Chem. A.* 108 (2004) 6679.
- [47] T. Mashino, I. Fridovich, Superoxide Radical Initiates the Autoxidation of Dihydroxyacetone. *Arch. Biochem. Biophys.* 254 (1987) 547.
- [48] A. A. Frimer, I. Rosenthal, S. Hoz, The reaction of superoxide anion radical with electron poor olefins. *Tetrahedron Letters*, 52 (1977) 4631.
- [49] R. K. Castellano, *Curr. Progress Toward Understanding the Nature and Function of C-H[•]O Interactions*, *Org. Chem.* 8 (2004) 845.
- [50] S. Scheiner, S. J. Grabowski, T. Kar, Influence of Hybridization and Substitution on the Properties of the CH[•]O Hydrogen Bond, *J. Phys. Chem. A.* 105 (2001) 10607.

-
- [51] MEETING REPORT: Hydrogen bonding and other molecular interactions, CURRENT SCIENCE, VOL. 92, NO. 1, 10 JANUARY 2007. Report of a one-day Discussion Meeting on the Hydrogen Bonding and Other Molecular Interactions held at the Inorganic and Physical Chemistry Department, Indian Institute of Science, Bangalore, as part of an IUPAC Project to categorize hydrogen bonding and other molecular interactions, co-chaired by E. Arunan (Indian Institute of Science (IISc), Bangalore, India) and S. Scheiner (Utah State University, USA).
- [52] F. Biegler-König, J. Schönbohm, D. J. Bayles, Update of the AIM2000-Program for Atoms in Molecules, J. Comput. Chem. 23 (2002) 1489.
- [53] C. Peng, B. Schlegel, Combining Synchorous Transit and Quasi-Newton Methods to Find Transition States. Israel Journal of Chemistry, 33 (1993) 449
- [54] S. A. Wilsey, Computational Study of the Factors Controlling Triplet-State Reactivity in 1,4-Pentadiene. J. Org. Chem. 65 (2000) 7878.
- [55] B. W. McClelland, K. Hedberg, Structure and Conformations of 1,4-Pentadiene in the Gas Phase: An Electron-Diffraction Investigation, J. Am. Chem. Soc. 109 (1987) 7304.
- [56] a) J. Molina, J.A. Dobado, M.C. Daza, J.L. Villaveces, J. Mol. Struct. 580 (2002) 117; b) M.C. Daza, J.A. Dobado, J. Molina, J.L. Villaveces, Phys. Chem. Chem. Phys. 2 (2000) 4089; c) M.C. Daza, J.A. Dobado, J. Molina, P. Salvador, M. Duran, J.L. Villaveces, J. Chem. Phys. 110, 24 (1999) 11806.
- [57] I. Alkorta, I. Rozas, J. Elguero, Non-conventional hydrogen bonds, Chem. Soc. Rev. 27 (1998), 163.
- [58] J. H. M. Ter Brake, Penta-1,4-diene. Electron diffraction, vibrational analysis and molecular mechanics, J. Mol. Struct., 118 (1984) 73.
- [59] S. Scheiner, T. Kar, Red- versus Blue-Shifting Hydrogen Bonds: Are There Fundamental Distinctions?, J. Phys. Chem. A. 106 (2002) 1784.
- [60] P. Kolandaivel, V. Nirmala, Study of proper and improper hydrogen bonding using Bader's atoms in molecules (AIM) theory and NBO analysis, J. Mol. Struct. 694 (2004) 33.
- [61] M. Solimannejad, S. Scheiner, Hydrogen bonding of radicals: Interaction of dimethyl ether with HOO, HOOH, and HOO[•], Chem. Phys. Let. 429 (2006) 38.
- [62] G.R. Desiraju, The C-H...O Hydrogen Bond: Structural Implications and Supramolecular Design, Acc. Chem. Res. 29 (1996) 441.
- [63] G.R. Desiraju, The C-H.cntdot.cntdot.cntdot.O hydrogen bond in crystals: what is it?, Acc. Chem. Res. 24 (1991) 290.
- [64] M. Szori, B. Viskolcz, Conformation analysis of 1,4-pentadien-3-yl radicals by ab initio and DFT methods. J. Mol. Struct. 666 (2003) 153.
- [65] K. B. Clark, P. N. Culshaw, D. Griller, F. P. Lossing, J.A. Martinho, J. C. Walton, Studies of the Formation and Stability of Pentadienyl and 3-Substituted Pentadienyl Radicals. J. Org. Chem. 56 (1991) 5535.