

**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES, ELECTRÓNICAS Y
ÓPTICAS DE LOS PRECURSORES DE LA LIGNINA EN MADERAS BLANDAS
Y DE LOS POLÍMEROS INVOLUCRADOS**

PABLO JAVIER SALAZAR VALENCIA

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
INGENIERÍA FÍSICA
POPAYÁN
2006**

**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES, ELECTRÓNICAS Y
ÓPTICAS DE LOS PRECURSORES DE LA LIGNINA EN MADERAS BLANDAS
Y DE LOS POLÍMEROS INVOLUCRADOS**

PABLO JAVIER SALAZAR VALENCIA

**Trabajo de grado en la modalidad de trabajo de investigación presentado como
requisito parcial para optar al título de Ingeniero Físico**

**Directora
LUZ ELENA BOLÍVAR MARINEZ Ph.D**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
INGENIERÍA FÍSICA
POPAYÁN
2006**

NOTA DE ACEPTACIÓN

Directora Luz Elena Bolívar Marinez Ph.D

Jurado Servio Tulio Pérez Merchacano Ph.D

Jurado Julio Cesar Arce Ph.D

Fecha y lugar de Sustentación **Popayán, Agosto 18 de 2006**

Para Reinel y Celina

AGRADECIMIENTOS

A la eterna luz de la esperanza

A mis padres

A los profesores Servio y Luz Elena

A mi hermano

A todos mis amigos: Carlos M, Carlos S, Ximena, Claudia C, Claudia I, Claudia T, Julián, Richard, Andresito, German, David, Ober, Magdalena

Al grupo SENUMA

A la Universidad del Cauca

A toda mi familia

CONTENIDO

	pag
INTRODUCCIÓN.....	18
1. LA LIGNINA.....	21
<i>1.1 LA ESTRUCTURA DE LA MADERA</i>	<i>21</i>
1.1.1 La Celulosa	23
1.1.2 Las Hemicelulosas	23
1.1.3 Proteínas en la Pared Celular	23
1.1.4 Estructura de la Pared Celular Primaria	24
1.1.5 Biosíntesis de la Pared	25
<i>1.2 DEFINICIÓN DE LIGNINA.....</i>	<i>26</i>
<i>1.3 PRECURSORES Y POLIMERIZACIÓN</i>	<i>28</i>
<i>1.4 MODELOS ESTRUCTURALES DE LA LIGNINA.....</i>	<i>30</i>
1.4.1 Lignina en las Maderas Blandas	34
1.4.2 Lignina en las Maderas Duras	35
1.4.3 Patrones estructurales	35
<i>1.5 MÉTODOS PARA REVELAR LA ESTRUCTURA DE LA LIGNINA</i>	<i>36</i>
1.5.1 Métodos degradativos.....	40
1.5.2 Métodos no degradativos.....	41
<i>1.6 APLICACIONES INDUSTRIALES DE LA LIGNINA</i>	<i>41</i>
2. METODOLOGÍA	44
3. LOS PRECURSORES	53
<i>3.1 DEFINICIÓN Y ESTRUCTURA.....</i>	<i>53</i>
<i>3.2 CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES Y ELECTRÓNICAS.....</i>	<i>53</i>
<i>3.3 CARACTERÍSTICAS ÓPTICAS</i>	<i>66</i>

4. LOS DÍMEROS.....	76
4.1 <i>DEFINICIÓN Y ESTRUCTURA.....</i>	76
4.2 <i>CARACTERÍSTICA ESTRUCTURALES Y ELECTRÓNICAS.....</i>	77
4.3 <i>CARACTERÍSTICA ÓPTICAS</i>	84
5. DÍMEROS COMBINADOS.....	98
5.1 <i>DEFINICIÓN Y ESTRUCTURA.....</i>	98
5.2 <i>CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES Y ELECTRÓNICAS.....</i>	99
5.3 <i>CARACTERÍSTICAS ÓPTICAS</i>	102
6. POLIMERIZACIÓN DEL ALCOHOL CONÍFERIL	113
6.1 <i>CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES Y ELECTRÓNICAS.....</i>	113
6.1 <i>CARACTERÍSTICAS ÓPTICAS</i>	117
7. CONCLUSIONES.....	125
8. BIBLIOGRAFIA.....	127

LISTA DE TABLAS

	Pag
Tabla 1. Características de las maderas blandas y duras.....	22
Tabla 2. Características de la lignina de acuerdo al tipo de madera	28
Tabla 3. Abundancia relativa de los diversos productos diméricos de la lignina de acuerdo al tipo de madera.....	30
Tabla 4. Calor de Formación de los precursores de la lignina optimizados con los métodos PM3, AM1 y MNDO, en kcal/mol.	55
Tabla 5. Calores de Formación de los tres precursores de la lignina libres y forzados al plano con el método semiempírico MNDO, en kcal/mol.....	55
Tabla 6. Longitudes de enlace de los precursores de la lignina según los resultados de las optimizaciones en los tres métodos considerados inicialmente, en Å.	56
Tabla 7. Ángulos diedros entre los diferentes átomos constituyentes de los precursores de la lignina en maderas blandas según los métodos AM1, PM3 y MNDO en grados.	57
Tabla 8. Ángulos planos entre los diferentes átomos constituyentes de los precursores de la lignina en maderas blandas según los tres métodos considerados inicialmente, en grados.....	58
Tabla 9. Momentos de dipolo de los precursores de la lignina en maderas blandas según el método semiempírico MNDO, en Debyes.....	60
Tabla 10. Calores de Formación de los tres precursores de la lignina en varios estados de carga optimizados con el método semiempírico MNDO, en kcal/mol.....	61

Tabla 11. Longitudes de Enlace de los elementos confortantes de los precursores de la lignina en diferentes estados de carga según el método MNDO, en grados.	62
Tabla 12. Ángulos dihedrales entre los elementos confortantes de los precursores de la lignina en diferentes estados de carga según el método MNDO, en grados.	63
Tabla 13. Ángulos Planos de los átomos confortantes de los precursores de la lignina en maderas blandas en diferentes estados de carga según el método MNDO, en grados.	65
Tabla 14. Energías de HOMO, LUMO y GAP en electronvoltios (eV) para los precursores de la lignina; geometrías optimizadas con el método MNDO y características energéticas con ZINDOS.....	66
Tabla 15. Transiciones ópticas mas intensas de la simulación del espectro ultravioleta de los precursores de la lignina obtenidas con el método ZINDO/S en configuración CI.....	68
Tabla 16. Transiciones más intensas de la simulación del espectro infrarrojo de los precursores de la lignina obtenidas con el método MNDO, Frecuencias en 1/cm e Intensidades en km/mol.....	70
Tabla 17. Calores de Formación de los productos diméricos más abundantes de la lignina, geometrías libres y planas, costos energéticos y calores de formación en kcal/mol.....	78
Tabla 18. Momentos de Dipolo de los productos diméricos más abundantes de la lignina, obtenidos de los datos de las simulaciones con el método MNDO, en Debyes.....	80
Tabla 19. Longitudes de los enlaces en los productos diméricos más abundantes del Alcohol p – Cumaril en la lignina, longitudes en Å y ángulos en grados.	81

Tabla 20. Ángulos dihedrales y planos en los productos diméricos más abundantes del Alcohol p – Coumaryl en la lignina, longitudes en Å y ángulos en grados.....	81
Tabla 21. Calor de Formación de los productos diméricos más abundantes de los precursores de la lignina en diferentes estados de carga, geometrías optimizadas con el método MNDO, en kcal/mol.....	82
Tabla, 22. Energías de HOMO, LUMO y GAP en electronvoltios (eV) de los principales productos diméricos de los precursores de la lignina; geometrías optimizadas con el método MNDO y características energéticas con ZINDO/S en configuración CI.....	83
Tabla 23. Transiciones ópticas mas intensas de la simulación del espectro ultravioleta de los productos diméricos tipo 4-O-5, 5-5 β-β, β-5, β-1 y α-O-4 de los precursores de la lignina obtenidas con el método ZINDO/S en configuración CI.....	88
Tabla 24. Transiciones ópticas más intensas de la simulación del espectro ultravioleta de los productos diméricos tipo β-O-4 de los precursores de la lignina obtenidas con el método ZINDO/S en configuración CI.....	89
Tabla 25. Vibraciones atómicas más intensas de la simulación del espectro infrarrojo de los productos diméricos del Alcohol Coníferl: β-O-4, β-5, y 5-5 obtenidas con el método MNDO, Frecuencias en 1/cm e Intensidades en km/mol.	92
Tabla 26. Calor de Formación en kcal/mol y Momento de Dipolo en Debyes de la simulación los productos diméricos combinados de los precursores alternados según el mecanismo β-O-4 obtenidas con el método MNDO.....	99
Tabla 27. Datos de geometría longitudes de enlace Å y ángulos grados de la simulación los productos diméricos combinados de los precursores alternados según el mecanismo β-O-4 obtenidas con el método MNDO.	101

Tabla 28. Energías de HOMO, LUMO y GAP en eV productos diméricos combinados de los precursores alternados según el mecanismo β -O-4; geometrías optimizadas con el método MNDO y características energéticas con ZINDO/S en configuración CI.....	103
Tabla 29. Transiciones ópticas más intensas de la simulación del espectro ultravioleta de los productos diméricos combinados de los precursores alternados según el mecanismo β -O-4 obtenidas con el método ZINDO/S en configuración CI.....	105
Tabla 30. Longitudes de enlace, Ángulos atómicos y de torsión de las estructuras obtenidas de la polimerización hasta 5 unidades del Alcohol Coníferil con el enlace tipo β -O-4, optimizaciones de geometría con el método MNDO, en Å y grados.	115
Tabla 31. Momentos de dipolo de las estructuras obtenidas de la polimerización hasta 5 unidades del Alcohol Coníferil mediante el mecanismo de enlace tipo β - O - 4 según los resultados de las optimizaciones de geometría con el método MNDO, en Debye.....	116
Tabla 32. Transiciones ópticas más intensas y GAP óptico en eV de la simulación del espectro ultravioleta de los productos poliméricos del tipo β -O-4 del Alcohol Coníferil obtenidas con el método ZINDO/S en configuración CI.....	119

LISTA DE FIGURAS

	Pag
Figura 1. Arquitectura del tejido vegetal.....	21
Figura 2. Composición química estimada de la madera en una planta terrestre.....	22
Figura 3. Precursores de la Lignina.....	26
Figura 4. Radicales libres de mayor estabilidad par el Alcohol Conífeil.....	29
Figura 5. Productos diméricos más abundantes encontrados en la Lignina.....	31
Figura 6. Patrón estructural de la lignina en maderas blandas de acuerdo al grupo de Helsinki	32
Figura 7. Patrón estructural de la lignina en maderas blandas de acuerdo a Sakakibara	33
Figura 8. Patrón estructural de la lignina en maderas blandas de acuerdo a Adler.....	34
Figura 9. Representación esquemática de las estructuras geométricas de los precursores de la Lignina.	53
Figura 10. Simulación del espectro ultravioleta de los precursores de la Lignina.	67
Figura 11. Simulación de los espectros infrarrojos de los precursores de la lignina. En su orden: (a) Alcohol p Cumaríl; (b) Alcohol Coníferil; (c) Alcohol Sinapil. Obtenidos con el método MNDO	69
Figura 12. HOMO y LUMO de los precursores de la Lignina.	71
Figura 13. Representación gráfica de la Densidad de Carga de los precursores de la Lignina.	72
Figura 14. Potencial Electrostático de los precursores de la Lignina.	75

Figura 15. Reacciones que llevan a la formación de los productos diméricos más abundantes en la Lignina.	77
Figura 16. Calores de Formación de los principales productos diméricos de los precursores de la lignina en maderas blandas de acuerdo al método MNDO, kcal/mol.	79
Figura 17. Simulación del espectro ultravioleta de los productos diméricos tipo de los precursores de la lignina.	86
Figura 18. Simulación del espectro ultravioleta de los productos diméricos tipo β -O-4 de los precursores de la Lignina.	89
Figura 19. Simulación del espectro infrarrojo de los productos diméricos del Alcohol Coníferil: (a) β -O-4 (b) β -5 y (c) 5-5.	91
Figura 20. HOMO y LUMO de los más abundantes productos diméricos del Alcohol Coníferil en la Lignina de maderas blandas.	94
Figura 21. Densidad de Carga en 2D y 3D de los más abundantes productos diméricos del Alcohol Coníferil en la Lignina de maderas blandas.	96
Figura 22. Potencial Electrostático de los más abundantes productos diméricos del Alcohol Coníferil en la Lignina de maderas blandas en varios estados de carga.	97
Figura 23. Reacciones que llevan a la formación de los productos diméricos combinados de los precursores alternados según el mecanismo β -O-4.	98
Figura 24. Simulación del espectro infrarrojo de los productos diméricos combinados de los precursores alternados según el mecanismo β -O-4, obtenidos con el método MNDO.	104
Figura 25. Simulación del espectro electrónico o ultravioleta de los isómeros de las combinaciones posibles de los precursores de la lignina con el enlace β -O-4. Rango de ultravioleta visible obtenidos mediante el método ZINDOS en configuración CI.	106
Figura 26. HOMO y LUMO de los isómeros de las combinaciones posibles de los precursores de la lignina con el enlace β -O-4.	109

Figura 27. Densidad de Carga en 2D de los isómeros de las combinaciones posibles de los precursores de la lignina con el enlace β -O-4.	111
Figura 28. Potencial Electrostático de los isómeros de las combinaciones posibles de los precursores de la lignina con el enlace β -O-4.	112
Figura 29. Polimerización del Alcohol Coníferil con el enlace β -O-4 hasta cinco unidades.	113
Figura 30. Comportamiento del Calor de Formación en kcal/mol de los productos de la polimerización del Alcohol Coníferil con el enlace β -O-4.	114
Figura 31. Simulación del espectro infrarrojo de de la polimerización del Alcohol Coníferil hasta 5 anillos mediante el enlace tipo β -O-4, obtenidos con el método MNDO.	118
Figura 32. Simulación del espectro ultravioleta del espectro ultravioleta de los productos poliméricos del tipo β -O-4 del Alcohol Coníferil.	120
Figura 33. HOMO y LUMO de la polimerización del Alcohol Coníferil hasta 5 anillos mediante el enlace tipo β -O-4.	122
Figura 34. Densidad de Carga y Potencial Electrostático de la polimerización del Alcohol Coníferil hasta 5 anillos con el enlace tipo β -O-4.	123

LISTA DE ANEXOS

	pag
ANEXO: UN REPASO DE QUÍMICA COMPUTACIONAL	132

RESUMEN

La lignina es un complejo sistema biopolimérico responsable de una gran variedad de tareas fundamentales en las paredes celulares de los tejidos vegetales tales como la fortaleza estructural, la conducción de fluidos y la protección contra agentes patógenos. En este trabajo se investigaran algunas propiedades estructurales, electrónicas y ópticas de los precursores de la lignina en maderas blandas, los alcoholes p Cumaríl, Coníferil y Sinapil, y de algunas de las estructuras construidas a partir de estos de acuerdo a las secuencias de crecimiento encontradas en los patrones macromoleculares de la lignina en maderas blandas.

Debido a que en la naturaleza la estructura de la lignina es altamente variable hasta ahora la gran mayoría de los estudios se han centrado en la identificación experimental de los precursores y las secuencias de crecimiento así como en la identificación de las estructuras que se presentan mas comúnmente en el patrón macromolecular, también se ha establecido que la lignina presenta una extraordinaria facilidad para extrapolar las propiedades de las unidades fundamentales a las estructuras macro, es por esta razón que es mas sencillo enfocar el estudio de la lignina en el de las unidades precursoras y las pequeñas cadenas que se pueden formar mediante los mecanismos de reacción ya identificados.

En este trabajo hemos realizado estudios teóricos de nivel semiempírico utilizando los métodos MNDO (Modified Neglect of Diatomic Overlap) AM1 y PM3 y ZINDO/S CI (Zerner Intermediate Neglect of Differential Overlap in Configuration Interactions) para identificar las características estructurales, electrónicas y ópticas de las moléculas mencionadas antes. Nuestros resultados muestran que estas estructuras son aceptadores electrónicos con un muy alto GAP óptico y que aunque tienden a tener regularidad a pequeña escala a nivel macro la estructura tiende a ser amorfa.

El comportamiento óptico de las estructuras tanto en el rango vibracional o infrarrojo como en el electrónico o ultravioleta está dominado por la naturaleza resonante de los anillos de benceno presentes, la electronegatividad en cambio se halla regulada por la cantidad de átomos de Oxígenos aportados por los grupos sustituyentes OH y OCH₃ que afectan de manera notable los valores del momento de dipolo. La imagen resultante es la de un sistema polimérico altamente interconectado con periodicidad a corto alcance y excelentes propiedades aislantes.

INTRODUCCIÓN

Uno de los más grandes tesoros del patrimonio cultural colombiano es la amplia variedad de escultura religiosa en madera en la forma de santos, retablos y muebles conservada tanto en los lugares de culto como en las diversas colecciones públicas y privadas. Estas obras han soportando el paso de los años en muy diversas condiciones de conservación hecho que se debe principalmente a la calidad y las propiedades de las maderas empleadas por los artistas coloniales en su creación.

Estas características de fortaleza y resistencia tanto al paso del tiempo como a los factores del ambiente se encuentra íntimamente ligada a las propiedades de la molécula responsable de estas en los tejidos vegetales terrestres: la lignina. En este trabajo se exploraran algunas de las propiedades estructurales, electrónicas y ópticas de los precursores de la lignina en maderas blandas, de las estructuras dímeros mas abundantes encontrados en los patrones estructurales publicados y de fragmentos poliméricos de hasta cinco unidades de Alcohol Coníferil, que es el precursor mas abundante en la lignina de madera blandas.[1]

Principalmente se busca encontrar porque predominan ciertos tipos de enlace y ciertas unidades precursoras en los patrones estructurales de la lignina a nivel macro, ya que la información referente a estos patrones no justifica plenamente estas particularidades. Se debe tener en cuenta que la mayoría de las exploraciones analíticas de la lignina se han realizado siempre en productos altamente modificados y contaminados y se busca entonces observar cuanto de la características de las estructuras mas sencillas se conserva y predomina en sustancias que ya no son 100% lignina.

La lignina es un biopolímero que funciona como conector entre la celulosa y los demás componentes de la pared celular, esta conexión es extremadamente fuerte y lograr separar

la lignina de la celulosa es bastante difícil por lo que la mayoría de los estudios experimentales han sido realizados con muestras de lignina fragmentadas y contaminadas, estos estudios han empleado predominantemente métodos espectroscópicos para determinar la cantidad y concentración tanto de lignina como de sustancias contaminantes así para poder validar los resultados se realizaron simulaciones tanto de geometría como de los espectros vibracionales y de absorción electrónica de los fragmentos estudiados.[2-6]

Los inicios de la investigación de la lignina se dieron hacia 1839 por Anselme Payen quien describió por primera vez lo que él llamó “el material incrustante” en la madera y de cuya naturaleza los investigadores ya albergaban para ese entonces serios interrogantes. Aunque tiene un contenido de carbono mayor que los carbohidratos, la naturaleza química de esta sustancia permaneció oculta por un largo tiempo y solo alrededor de 1860 Schulze acuñó el término “Lignina” para este material a partir del latín “*lignum*” o tronco.

La obtención de productos aromáticos por fusión de álcali llevó a la conclusión de que los constituyentes no celulóticos de la madera, o lignina, son de naturaleza aromática, en 1890 Benedikt y Bamberger demostraron que el grupo metoxi (OCH_3) es típico de la lignina y no está presente en la celulosa. Los métodos para revelar la estructura de la lignina han evolucionado muy lentamente y solo hasta 1960 se pudo probar que las piezas fundamentales de la lignina son de naturaleza fenilpropanoide, mas la forma de enlazarse estas piezas para formar la protolignina seguía siendo una incógnita.

Ningún producto de degradación dimerico que revelase la naturaleza de los enlaces entre las piezas había sido encontrado hasta ese momento. Fue de hecho la no degeneración lo que llevó a la comprensión de la naturaleza química de la lignina por parte de Adler en 1977 quien basándose en una idea de P. Klason, postuló que la lignina era un producto de la oxidación del alcohol coníferil. [7]

El éxito de esta idea fue demostrado por Freudenberg en 1968 cuando logró exitosamente producir polímeros por deshidroxigenación oxidativa del alcohol coníferil. En estos

polímeros deshidrogenados (DHP por su sigla en inglés) se encontraron las mismas unidades estructurales que en la lignina nativa y en consecuencia han sido usados extensamente como modelos estructurales para la lignina aunque solo fue hasta la llegada de los nuevos agentes reductores al principio de la década de 1950 lo que permitió la sinterización de grandes cantidades de alcohol coníferil para estos estudio.

Hasta ahora todos los resultados analíticos de la química de la lignina son interpretados a la luz de la hipótesis de deshidrogenación. La mayor parte de las unidades estructurales de la lignina pueden clasificarse como productos de la oxidación del alcohol coníferil, y el hecho de que algunas unidades estructurales no concuerden con este patrón no ha disminuido su utilidad. [8]

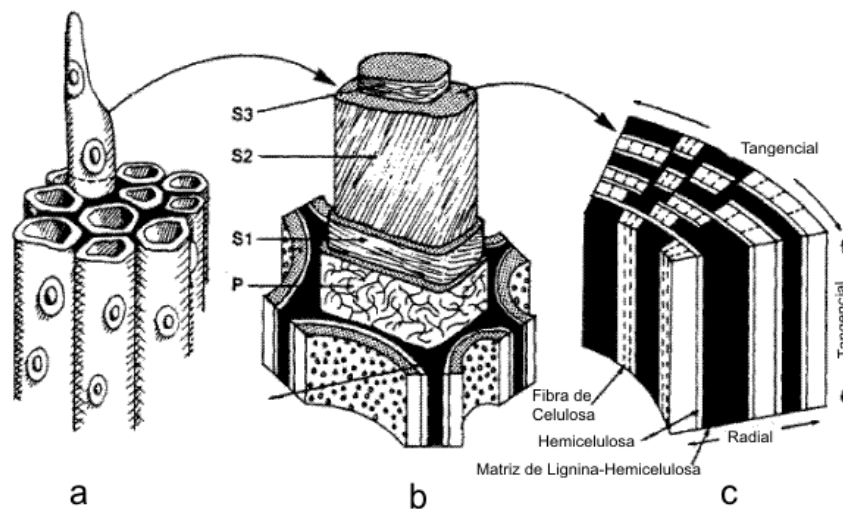
A través de este trabajo buscamos hacer efectivos varios de los objetivo fundamentales de la ingeniería Física ya que de una forma poco común un problema complejo con el fin de ganar un mayor entendimiento de una sustancia común y muy importante no solo para la conservación de los bienes culturales sino para la industria y la investigación que presenta grandes dificultades en su estudio y comprensión pero también un amplísimo abanico de posibilidades y aplicaciones tanto tecnológica como comercialmente.

1. LA LIGNINA

1.1 LA ESTRUCTURA DE LA MADERA

La estructura química de la madera es muy compleja y presenta variaciones de especie a especie, pero algunas características son generales a todas las plantas terrestres; existen tres componentes poliméricos primordiales, la celulosa, un polímero lineal de unidades de glucosa; la hemicelulosa, un polímero polisacárido hecho de varias clases de unidades de azúcar y la lignina, polímero encargado de proporcionar la fortaleza estructural, la protección contra agentes patógenos y la conducción de fluidos en la planta y en consecuencia responsable de la mayor parte de las características de resistencia al paso del tiempo en la madera. La Figura 1 muestra la estructura general del tejido leñoso[8].

Figura 1. Arquitectura del tejido vegetal. (a) Racimo de células de madera. (b) Paredes celulares. (c) Sección de la pared celular secundaria ilustrando la relación de la lignina y la hemicelulosa con las fibras de celulosa. Las paredes celulares son P (primarias); y S1, S2 y S3 (secundarias). La lamela media (M.L.) separa las células.



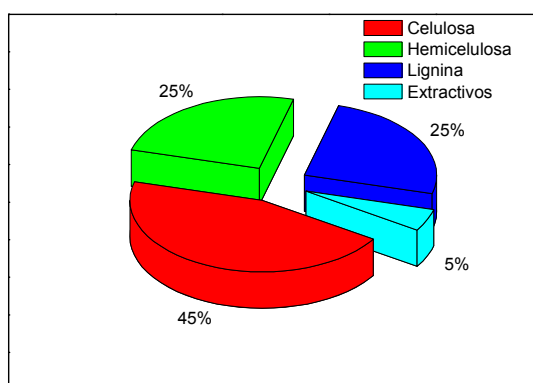
Los árboles son clasificados de acuerdo a sus características físicas en dos grandes grupos, las gimnospermas o maderas blandas y las angiospermas o maderas duras, las cuales se caracterizan tal como se ven en la Tabla 1.

Tabla 1. Características de las maderas blandas y duras

	Gimnospermas	Angiospermas
Nomenclatura	Coníferas \ Maderas Blandas	No Perennes \ Maderas Duras
Tipo de hoja	Agujas	Hoja Ancha
Número de especies	520	30000
Ejemplo	Pino, Cedro	Robles, Alisos
Conducción de agua	Venas (Largas y Delgadas)	Vasos (Cortos y Gruesos)
Celulosa	Sin diferencias	Sin diferencia
Hemicelulosa	Mayoritariamente azucares 6 C	Mayoritariamente azucares 5C
Lignina	Alcohol Coniferil principalmente	Alcoholes Coniferil y Sinapil
Extractivos	Grandes diferencias	Grandes diferencias

Químicamente, podemos afirmar que en forma general la madera de un árbol independiente de su clasificación como blanda o dura presenta una composición estimada tal como se ve en la Figura 2.

Figura 2. Composición química estimada de la madera en una planta terrestre.



El rasgo más característico de los vegetales y carácter de diferenciación con respecto a las células animales es la pared celular, su existencia permite diferenciar a las células vegetales, poniendo de manifiesto la relación entre estructura y función celular, es una estructura dinámica, donde intervienen el citoesqueleto, el retículo endoplasmático y el aparato de Golgi. La pared celular consta de dos componentes principales, un componente cristalino, la celulosa; un componente paracristalino, los polisacáridos; y varios componentes accesorios tales como pectinas, proteínas y lignina.

1.1.1 La Celulosa. Es el componente más abundante de la pared y está formada por cadenas lineales de Glucosa que forman fibras elementales, polimerizadas entre ellas constituyendo fibras cuya unión da origen a microfibrillas orientadas a lo largo del citoesqueleto. Es muy estable y con polimerización variable según sea primaria o secundaria. En la pared primaria el grado de polimerización es menor y por tanto se establecen menos puentes y por ello es menos rígida. La celulosa establece interacciones con el componente paracristalino para adquirir rigidez y aumentar su resistencia al agua.

1.1.2 Las Hemicelulosas. Entre las hemicelulosas que constituyen la pared se pueden distinguir varios tipos, los más importantes: xiloglucanos y xilanos. En todos ellos hay una cadena central, que en el caso de xiloglucanos es de glucosa y en xilanos constituidos por unidades de xilosa, de la que parten distintas ramificaciones que varían en ambos casos. Esta estructura no permite su cristalización impidiendo la formación de agregados.

1.1.3 Proteínas en la Pared Celular. Las proteínas en las paredes celulares cumplen varias funciones tanto estructurales como enzimáticas. Tenemos a las proteínas ricas en hidroxiprolina que son una familia de glicoproteínas codificadas por una multifamilia de genes que se transcriben de forma diferencial ante señales tales como heridas, aunque en un principio se les acuñó el término de extensinas, porque se creía que tenían un papel

importante en el crecimiento de la pared celular, su función principal es estructural, contribuyendo a la resistencia de la pared celular y defensa frente al ataque de patógenos.

También tenemos a las proteínas ricas en prolina que se relacionan con el desarrollo organizado de la planta y con la formación de nódulos (para la fijación de nitrógeno); las proteínas ricas en glicina con importantes funciones relacionadas con el sistema vascular y la cicatrización de heridas; y las proteínas enzimáticas como las hidrolasas, transglicosilasas y las enzimas que participan en reacciones redox.

Finalmente, las expansinas que son proteínas de pequeño tamaño, que tanto en sistemas “in vitro” como en sistemas naturales, inducen la extensión de la pared celular, probablemente rompiendo los enlaces de hidrógeno entre los polisacáridos de la matriz y la celulosa. No tiene actividad hidrolítica ni transglicosilasa, pero son las candidatas más importantes para explicar la regulación de la expansión celular.

1.1.4 Estructura de la Pared Celular Primaria. En la pared celular primaria tenemos que los polímeros estructurales están interconectados mediante diferentes tipos de enlaces, que podemos diferenciar como: covalentes, entre los que se destacan los enlaces glucosídicos entre polisacáridos, y/o polisacárido-proteína, los enlaces por acoplamiento fenólico y los enlaces por puentes de disulfuro (entre aminoácidos y proteínas); y los no covalentes, entre los se consideran fundamentales los enlaces por puentes de hidrógeno responsables de la asociación entre hemicelulosas-Microfibrillas de celulosa y los enlaces iónicos entre moléculas de carga contraria.

La pared celular tiene que mantener una organización estable y se han descrito varios modelos estructurales; uno de ellos es el modelo de Urdimbre y Trama (Epstein y Lamport) que está basado en la existencia en la pared de una estructura entramada que consta de dos polímeros: microfibrillas de celulosa suspendidas en un gel hidrofílico de pectina-hemicelulosa; y el modelo actual, el cual dice que la pared celular consta de tres dominios: cristalino, paracristalino y proteico.

Así pues en los tejidos vegetales de las plantas terrestres se tiene que cada componente desempeña un papel específico, la celulosa proporciona la resistencia mecánica, las pectinas la porosidad y la carga eléctrica y la cohesión celular, la lignina, fortaleza estructural protección contra patógenos y conducción de fluidos, la cutina y suberina impermeabilización y las proteínas ricas en hidroxiprolina la resistencia química.

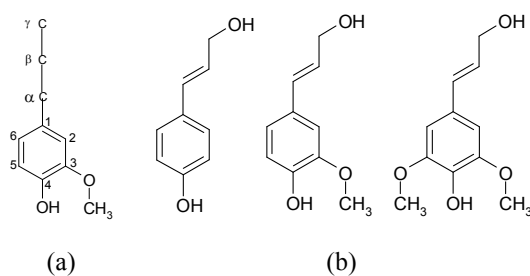
1.1.5 Biosíntesis de la Pared. El proceso de biosíntesis de los componentes de la pared incluye la formación de los precursores, la síntesis de los polímeros, el transporte y la incorporación a la pared preexistente. Toda esta construcción implica síntesis, ensamblajes y alteraciones de la pared, procesos que están regulados por un complejo sistema de control; los lugares clave de la biosíntesis son: el citoplasma, el retículo endoplasmático, el aparato de Golgi y la membrana plasmática. La síntesis de precursores (azúcares) tiene lugar en el citoplasma. El proceso y transporte de proteínas ocurre en el retículo endoplasmático y su glicosilación se lleva a cabo en el aparato de Golgi donde además ocurre la síntesis de polisacáridos no celulósicos, los cuales se integran con las microfibrillas de celulosa a través de mecanismos regulados por calcio y magnesio. En la membrana plasmática se coordina la síntesis de los componentes celulósicos que está catalizada por un complejo multienzimático asociado, este complejo está constituido por celulosa-sintasas que junto al citoesqueleto determinan los patrones de alineación de las microfibrillas.

La pared secundaria se forma en la superficie interna de la primaria, se compone de células maduras que van a desarrollar una determinada función y por tanto su crecimiento cesa bien porque se alcanza el tamaño crítico o por que se ubican en el lugar designado para ellas. El depósito de la pared secundaria está regulado por mecanismos de control tales como los llamados factores de señalización que dependen de condiciones genéticas y que no son iguales en todo el entorno celular.

1.2 DEFINICIÓN DE LIGNINA

La lignina se puede definir como el biopolímero tridimensional de tipo fenólico altamente ramificado no polisacárido muy abundante en la pared celular que aparece en grandes cantidades junto con la celulosa en los tejidos vegetales terrestres y el cual es considerado responsable de la fortaleza estructural, la rigidez, la resistencia a los agentes patógenos y la conducción de fluidos en la madera; es la segunda fuente más grande de carbono y el segundo material orgánico más abundante en el planeta después de los hidrocarburos y la celulosa.[9]

Figura 3. Precursores de la Lignina. (a) Unidad básica (números y letras ayudan a la identificación del tipo de enlace). (b) Los tres precursores en su forma básica, en su orden: Alcohol p Cumaril; Alcohol Coníferil, Alcohol Sinapil.



Pero su naturaleza no es totalmente comprendida y en la actualidad se la considera como una estructura compleja, altamente aromática y con alto índice de interconexión; químicamente se la ha definido por cerca de 50 años como un material compuesto de unidades de fenilpropano sustituido derivadas de tres simples compuestos precursores, también llamados monolignones: los alcoholes p-cumaril, coníferil y sinapil, los cuales podemos apreciar en la Figura 3 siendo la diferencia básica entre ellos la ubicación y cantidad de grupos sustituyentes.

Hay cierta controversia respecto a cual es la definición mas adecuada de la lignina esto se debe principalmente a lo amplio de sus características y funciones hecho que fácilmente puede llevar a confusión, hay quienes la describen como un sistema debido a que su composición varia de acuerdo con la especie, edad y condiciones de crecimiento de la planta o del material “lignificado” esto se ve especialmente entre sus primeros investigadores.

Hay otros investigadores que la definen como un compuesto ya que tiene unas bases estructurales definidas, cumple funciones específicas y a pequeña escala se puede escribir un formula; sin embargo en ocasiones este compuesto presenta comportamientos y resultados con resultados que difieren mucho de aquellos de referencia, este problema se ha superado recientemente hasta cierto punto al estandarizarse los procedimientos analíticos de estudio.

Sin embargo los estudios de los procesos mediante los cuales se sintetiza la lignina en la planta sugieren que su biosíntesis es un evento mucho mas complejo de lo que se ha pensado hasta ahora, las nuevas técnicas experimentales han revelado una elegante incorporación de los precursores en unidades que se interconectan muy amplia y complejamente lo que aumenta la complejidad de los estudios.[10]

La lignina en forma general para todas las especies vegetales terrestres puede discriminarse de acuerdo a la proporción de los precursores químicos presentes en ella tal como se desprende de la información consignada en la Tabla 2, donde se puede observar que la lignina en las maderas blandas tiende a estar compuesta principalmente de unidades y derivados del Alcohol Coniferyl (90 – 95%) con una pequeña cantidad de derivados del Alcohol p Cumaril (4 – 5 %) y unas muy pocas unidades de Alcohol Sinapil (<1), las maderas duras al contrario presentan una distribución mas uniforme de unidades precursoras.

Tabla 2. Características de la lignina de acuerdo al tipo de madera

Precursor	Gramíneas	Maderas Blandas	Maderas Duras
Alcohol p - Cumaril	10 – 25 %	0,5 – 3,5%	25 – 50%
Alcohol Coníferil	25 – 50 %	90 – 95 %	25 – 50 %
Alcohol Sinapil	25 – 50 %	0 – 1%	50 – 75 %

1.3 PRECURSORES Y POLIMERIZACIÓN

Se considera a los precursores de la lignina o monolignones como aminoácidos y su formación se produce por deshidrogenación enzimática de los ácidos hidroxicinámicos p-cumarílico y coníferilico a partir de la fenilalanina, siguiendo el camino biosintético shikimate / chorismate; la estructura de la lignina se forma a través de una polimerización mediante el mecanismo de radical libre que es iniciada mas al parecer no controlada enzimáticamente, y en donde los radicales pueden reaccionar unos con otros de forma muy variada lo que lleva a que la lignina no tenga una estructura única.

La polimerización tiene lugar mientras estén disponibles tanto precursores activados como espacio en la pared celular, de manera que la molécula tiende a llenar todo el espacio no ocupado en la pared desplazando a otras moléculas y agua. La estructura polimérica de la lignina se entrelaza con las microfibrillas de celulosa, y también se une a las hemicelulosas y pectinas mediante enlaces éster. El resultado es una red hidrofóbica que rodea los demás componentes de la pared a la que confiere mayor resistencia y rigidez.

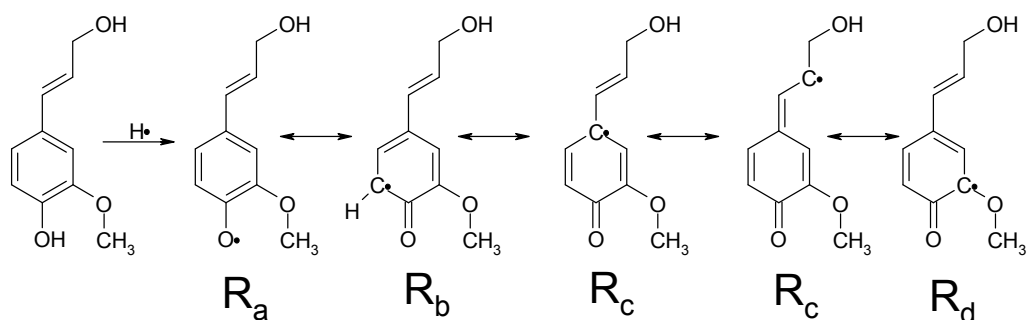
El proceso de polimerización por radical libre se inicia cuando algunas enzimas rompen el enlace covalente entre el oxígeno fenólico y su hidrogeno correspondiente, este enlace se rompe de tal forma que un electrón permanece y el otro se marcha con el hidrógeno generando entonces un radical libre, o una molécula que tiende a ser reactiva.

El radical libre inicial se estabiliza al moverse el electrón a través de la molécula por medio de un proceso denominado estabilización por resonancia generándose entonces una serie de radicales libres que están en constante equilibrio unos con otros, de esta forma cuando un

radical libre se encuentra con otro los dos se combinan compartiendo sus electrones y formando un nuevo enlace covalente; así dos monómeros se combinarán para formar un dímero.

Este dímero todavía tendrá un hidroxilo fenólico disponible y una enzima puede remover el hidrógeno y el electrón para crear un nuevo radical libre, así el dímero puede combinarse con otro monómero o dímero para formar una molécula aún mas grande. Este proceso continúa hasta que la estructura polimérica resultante se conforma ya por agotamiento de radicales libres, enzimas iniciadoras o espacio en la pared celular.

Figura 4. Radicales libres de mayor estabilidad par el Alcohol Conífeil.



En la Figura 4 podemos observar los radicales libres con mayor estabilidad por resonancia para el Alcohol Coníferil; de las 5 estructuras mostradas, las más importantes son R_a , R_b y R_c . Los nuevos enlaces que se forman son o Carbono – Carbono ($R_b + R_b$, $R_b + R_c$), o Carbono – Oxígeno ($R_a + R_b$, $R_a + R_c$), o una combinación de ambos aunque es muy poco frecuente. Es importante aclarar que si el monómero utilizado fuera el de Alcohol Sinapil, que tiene dos grupos OCH_3 en el anillo bencénico, las estructuras radicales más abundantes serían R_a y R_b ya que las reacciones de acoplamiento son mucho más difíciles si hay varios grupos unidos a los sitios del radical libre, por ejemplo en las estructuras R_d y R_e , así pues, muy pocos o ningún enlace ocurrirán con estos radicales libres.[11]

1.4 MODELOS ESTRUCTURALES DE LA LIGNINA

Es un hecho que la estructura de la lignina varía de acuerdo al origen botánico y a la parte de la planta que se observe, esta variación se nota en la cantidad y clase de las unidades precursoras presentes y en los enlaces que se formen entre ellas, estas estructuras se pueden apreciar en las Figuras 3 y 5, en la Tabla 2 se muestra la composición de la lignina de acuerdo al porcentaje de unidades precursoras en función de la distinción botánica de la planta y a los tipos de enlaces formados con los tres mecanismos de enlace posibles, Carbono – Carbono, Carbono – Oxígeno y la combinación de estos dos.[12]

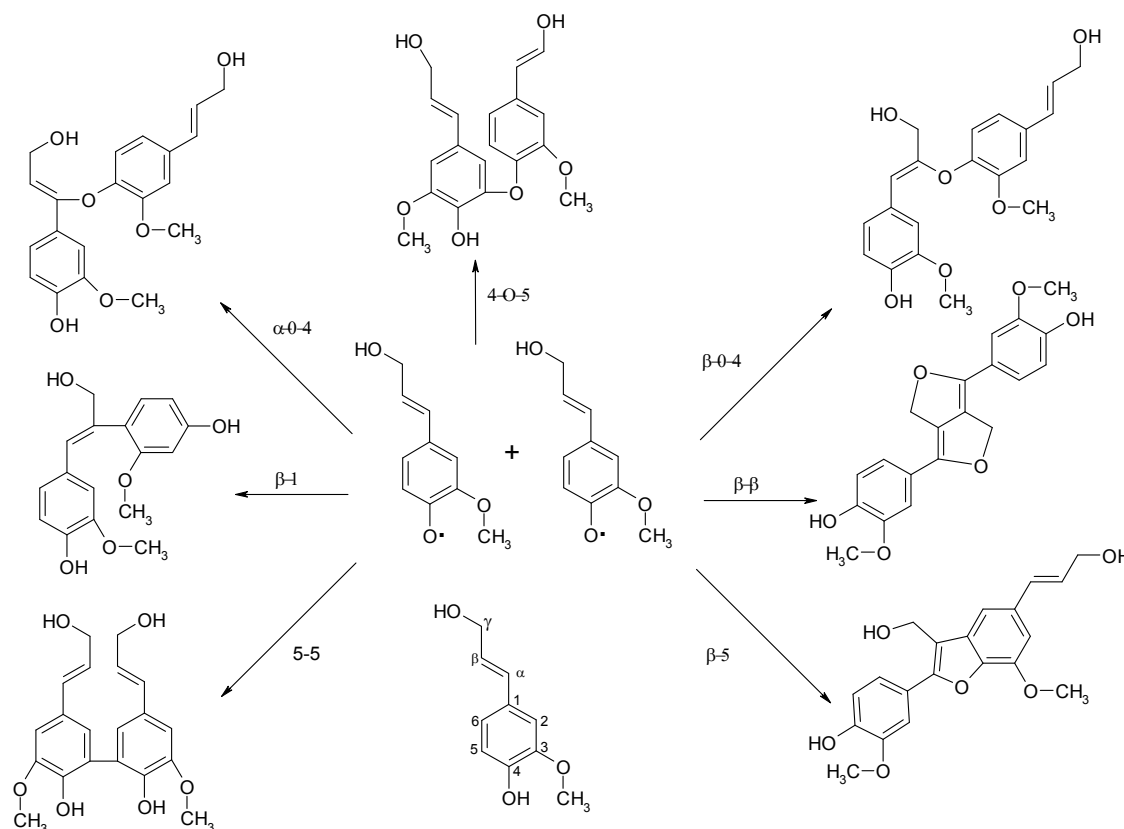
Tabla 3. Abundancia relativa de los diversos productos diméricos de la lignina de acuerdo al tipo de madera.

Enlace	Maderas Blandas (%)	Maderas Duras (%)
β -O-4	50	60
α -O-4	2-8	7
β -5	9-12	6
5-5	10-11	5
4-O-5	4	7
β -1	7	7
β - β	2	3

Es importante aclarar que la distinción entre maderas blandas y duras no solo se refiere a la composición relativa de componentes y a la fisiología general de la planta, la forma en que los diferentes componentes se unen e interaccionan influye en una gran cantidad de características que afectan su desempeño ya sea como organismos vivos o como materia prima de procesos industriales.

Se ha afirmado insistentemente en la literatura que los modelos estructurales para la lignina difieren de aquellos para otros polímeros, ya no es posible dibujar una fórmula estructural en el sentido formal de la expresión; la razón para esto es que los estudios estructurales revelan solamente los diferentes tipos de conexiones entre las unidades precursoras y su distribución cuantitativa aproximada. Una revisión de las unidades estructurales más abundantes determinadas experimentalmente para la lignina se presentan en la Figura 5.

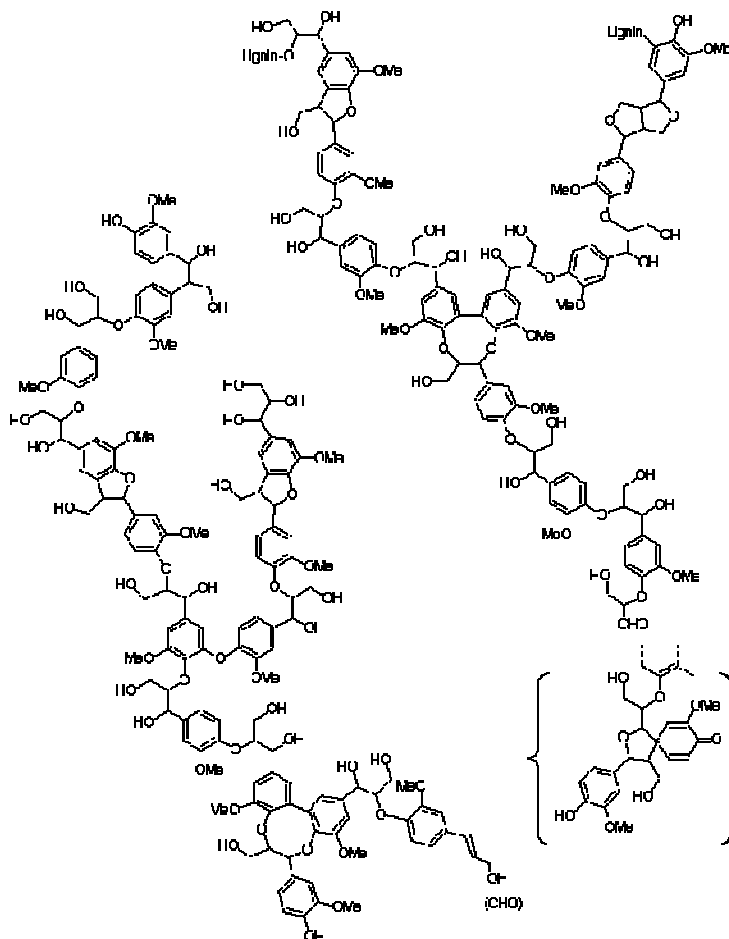
Figura 5. Productos diméricos más abundantes encontrados en la Lignina. Por conveniencia, en esta imagen utilizando el Alcohol Coníferil



La imagen que surge es la de un polímero deshidrogenado sin orden o periodicidad, a larga escala, en la distribución de las unidades estructurales, hasta ahora se ha detectado que presenta poca actividad óptica, no se ha notado tampoco una distribución o secuenciamiento de enlaces en el patrón observado. [13]

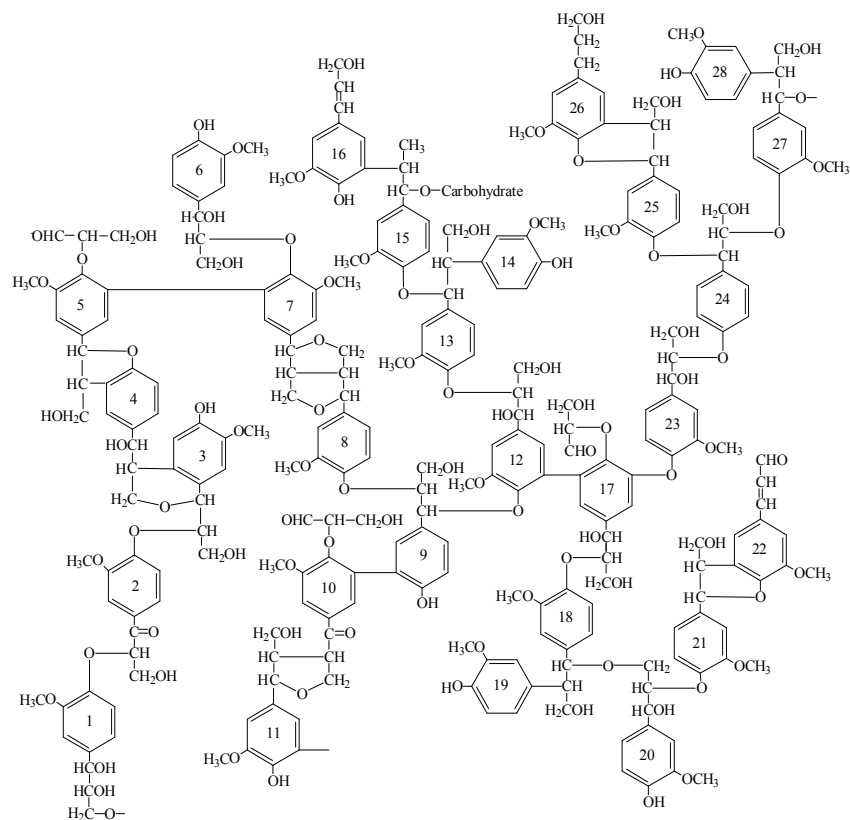
De hecho, todos los datos analíticos son consistentes con el proceso biosintético donde las conexiones entre las unidades de fenilpropano se forman sin control aparente hasta agotar los precursores activados y el espacio disponible en la pared celular.

Figura 6. Patrón estructural de la lignina en maderas blandas de acuerdo al grupo de Helsinki



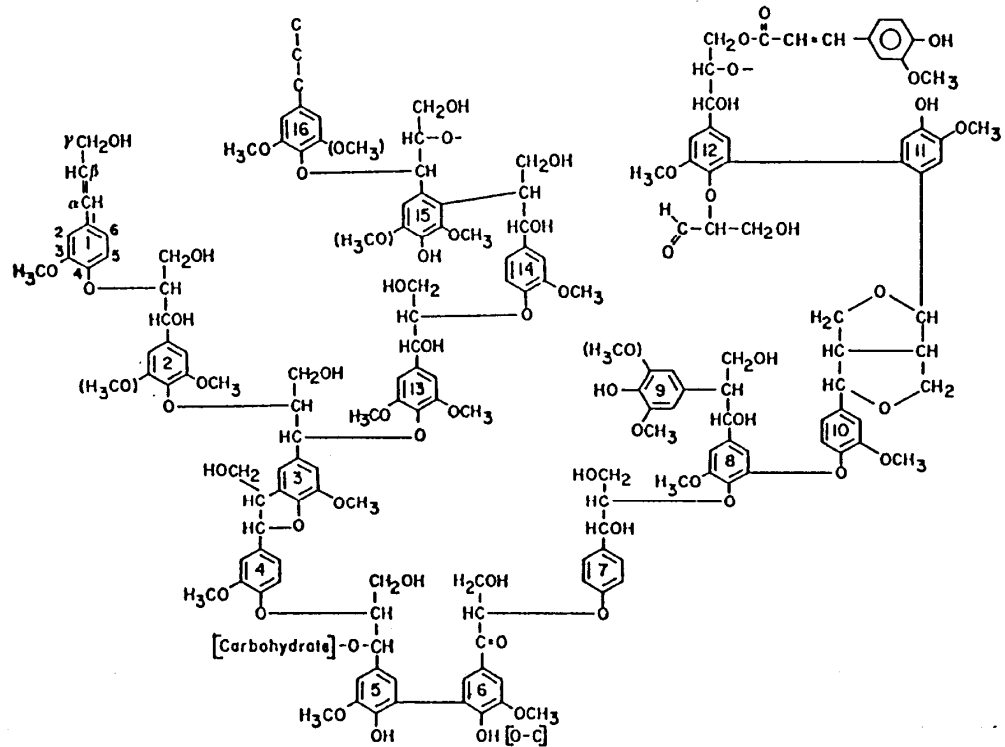
En las Figuras 6 a 8 se presentan los modelos estructurales considerados como representativos de la lignina, el primero, en la Figura 6 es el denominado del grupo de Helsinki [14] por ser este grupo quien lo publicó, de acuerdo con la naturaleza polidispersa de este biopolímero se aprecian las cadenas largas de unidades de Alcohol Coníferil unidas en su mayoría por enlaces tipo Carbono – Oxígeno como el β-O-4 y las cadenas más pequeñas que pueden o no incorporar otra unidad precursora y que se unen a las cadenas principales mediante enlaces de tipo Carbono – Carbono o mixto.

Figura 7. Patrón estructural de la lignina en maderas blandas de acuerdo a Sakakibara



En la Figura 7 se muestra el modelo de la lignina en maderas blandas publicado por Sakakibara,[15] este es uno de los mas completos publicados hasta ahora y contiene una mayor variedad de unidades y enlaces, además realiza una estimación de los lugares probables donde la lignina se une con los carbohidratos de la pared celular, en la Figura 8 se muestra el modelo Adler [16] de la lignina nativa uno de los primeros lo que es evidente al notar el menor tamaño y la poca cantidad de unidades y enlaces que incorpora; resumiendo, se puede decir que estos patrones estructurales contienen las características mas notables de los patrones macromoleculares de la lignina que se encuentran en la literatura, todos son aproximaciones de tamaño manejable que incorporan ejemplos de los tipos más prominentes de las unidades estructurales y de los enlaces mas abundantes.

Figura 8. Patrón estructural de la lignina en maderas blandas de acuerdo a Adler



1.4.1 Lignina en las Maderas Blandas. En la lignina de maderas blandas, tal como lo vemos en la Tablas 2 y 3 predomina como precursor el Alcohol Coniferil y como enlace principal el β -O-4, esto junto a la naturaleza polidispersa de la lignina determina y delimita las características del patrón macromolecular ya que sus propiedades dependerán de las que sean particulares a dicho precursor y enlace, de forma, que se pueden inferir y extrapolar las propiedades y el comportamiento de la entidad macro de acuerdo a las que estas unidades fundamentales presentan.

En las Figuras 6, a 8 se ven ejemplos de patrones estructurales que a través de los años se han propuesto para la lignina tanto en maderas blandas como en forma nativa, es decir para cualquier clase de madera, observando cuidadosamente se puede apreciar que el enlace β -O-4 está dedicado con sus puentes de Carbono – Oxígeno – Carbono a unir las entidades

precursoras y que los enlaces cuyos puentes son de Carbono – Carbono, los que involucran adiciones al anillo bencénico (como el β -5 o el 5-5) o una mezcla de estos se encarga de unir las cadena laterales, de forma que mediante el estudio de una cantidad limitada de estructuras se puede explorar de una forma apropiada las características y el comportamiento de la lignina en maderas blandas.[1]

1.4.2 Lignina en las Maderas Duras. La lignina en las maderas duras difiere de aquella en las maderas blandas principalmente en la inclusión de las unidades de Alcohol Sinapil, junto a una reducción evidente en la ocurrencia de las unidades “condensadas”. Una gran proporción de unidades estructurales β -0-4, β -1 y β -5, es también una característica típica de la lignina en las maderas duras.

1.4.3 Patrones estructurales. Este es un aspecto al que podría dedicarse todo un trabajo de investigación de un tiempo superior a éste, pocas veces se encuentra un tema tan fascinante y en el que tan pocos autores se pronuncian, la alta complejidad que los estudios analíticos de la lignina demanda ha resultado en solo unos cuantos modelos o patrones estructurales en un período de más de 50 años de investigación, los más sobresalientes son: Adler para la lignina nativa, y Sakakibara y el modelo del grupo de Helsinki para la lignina de maderas blandas.

Es importante notar que estos modelos estructurales no pretenden representar la estructura macromolecular de la lignina, tal como ya se ha anotado, eso es prácticamente imposible debido a las características inherentes a este sistema biopolimérico, así los modelos presentados en las Figuras 6 a 8 cumplen perfectamente con el propósito para el que fueron creados; representar los enlaces que más se presentan en los resultados de la exploración analítica de muestras reales, así como mostrar la manera en que las cadenas se forman y se unen entre sí.

1.5 MÉTODOS PARA REVELAR LA ESTRUCTURA DE LA LIGNINA

La lignina está muy íntimamente ligada a los demás componentes de las paredes celulares en las plantas terrestres presentes, su estructura polimérica es compleja e irregular, y aislar muestras puras de lignina sin cambios significativos es bastante complicado. Esto hace que la determinación de la estructura macromolecular sea mas desafiante que en el caso de otros biopolímeros, para este propósito existen una variedad de procedimientos diseñados para remover y aislar la lignina de los demás componentes de la madera, sin embargo, debido a al alto grado de interconexión propio de la macroestructura de la lignina y a la gran cantidad de enlaces covalentes presentes ha sido necesario el diseño de una gran cantidad de estrategias metodológicas para lograr aislar las muestras o derivados de lignina, cada proceso da resultados diferentes en composición y propiedades, por esta razón se dan nombres diferentes al producto lignificado resultante, es importante anotar que todos los procedimientos tiene cuentan los siguientes lineamientos.[17]

1. La fuente (tipo de madera) de la lignina.
2. El método usado para removerla de la madera.
3. El método usado para purificarla.
4. La naturaleza de las modificaciones químicas de la lignina después de su extracción.

Estos factores influyen en las propiedades de las preparaciones de lignina obtenidas afectando su desempeño y composición debido al rompimiento casi aleatorio de los enlaces y a los cambios químicos llevados a cabo en las unidades condensadas, así pues, se pueden observar una gran variedad de fenómenos tales como la incorporación de metales tales como Sodio y Azufre, la formación de nuevos tipos de enlaces, la contaminación por metales pesados y muchos otros eventos sobre los cuales se tiene virtualmente poco control.

Estos cambios se dividen en dos grandes categorías: los relacionados con la composición química es decir con la modificación en la estructura de la lignina, estos cambios comprenden la degeneración tanto de los componentes de la pared celular como de los materiales extractivos de la planta y la adición o cambio en los materiales inorgánicos que

estén presentes; la otra gran categoría engloba las modificaciones que sufre la lignina en razón a cambios en su peso molecular, adición o pérdida de grupos funcionales y formación o rompimiento de enlaces moleculares.

Los métodos para aislar la lignina se han clasificado en dos grupos, el primero denominado de preparaciones analíticas cita los procedimientos utilizados para extraer la lignina y sus derivados poco modificados con el fin de realizarle análisis estructurales; el segundo grupo denominado de preparaciones industriales comprende los procedimientos donde se obtienen productos de la lignina y sus derivados están altamente modificados y son empleados en productos comerciales.

Entre los métodos analíticos tenemos los siguientes:[18-21]

- Método Brauns: La lignina es obtenida con la extracción por medio de la acción de un solvente sobre la masa de madera, su rendimiento es extremadamente bajo, del orden del 2% o 3%, fue desarrollado por los primeros investigadores que estudiaron la lignina.
- Método de extracción por enzimas celulóticas: La lignina es obtenida a partir de una masa de madera finamente molida con la aplicación de una enzima que la separa de la celulosa, a continuación se aplica un solvente para terminar de aislarla de los demás componentes de la madera, es un procedimiento bastante lento aunque proporciona cantidades relativamente altas de producto final.
- Método de acidólisis por dioxano: La lignina es aislada al tratar la masa de madera en un baño de dioxano y ácido clorhídrico, requiere poco tiempo sin embargo ciertos enlaces son alterados por el procedimiento resultando en una significativa alteración de la estructura molecular.
- Método Bjorkman ó de la madera molida: La lignina es aislada y purificada por medio de un baño de solvente sobre la madera muy finamente molida, su rendimiento es de aproximadamente 25% de la masa inicial, a la fecha es el método más eficiente en relación a la calidad de la lignina aislada.

- Método Klason: La lignina es aislada mediante una fuerte degradación ácida de la masa de madera, este procedimiento se utiliza para cuantificar la cantidad de lignina presente en un determinado tipo de madera aunque debido a su naturaleza agresiva al separar los componentes del tejido vegetal los cambios estructurales son muy notorios.

Industrialmente se tienen los siguientes métodos:

- Método de hidrólisis ácida: Se obtiene un producto insoluble en agua a partir de una fuerte hidrólisis ácida de la madera con el fin de producir azúcares para la fermentación de alcoholes, la lignina resultante presenta una estructura extremadamente alterada e incorpora una gran cantidad de azúcares degradados, extractivos de la madera y compuestos inorgánicos. En la antigua Unión Soviética se desarrollaron una gran cantidad de productos a partir de esta lignina, principalmente en el área alimenticia y de adhesivos.
- Método Kraft: Es el método más ampliamente usado en el mundo, la lignina se obtiene a partir de la reacción de la madera con NaOH y Na₂S a temperaturas de 155 – 175° C, este método es parte importante de los procedimientos industriales de la industria papelera de donde se obtienen la mayor parte de los derivados de la lignina, generalmente el “licor” resultante después de separada la celulosa es quemado para producir electricidad y vapor sin embargo una pequeña parte es aislada mediante acidificación o ultra filtración. El producto obtenido es insoluble en agua y es casi enteramente lignina aunque altamente modificada.
- Método de solventes orgánicos: El más ecológico y reciente de todos, se obtienen productos insolubles en agua de alta pureza y buenas propiedades estructurales.
- Método de explosión de vapor: La madera es separada en fibras a través de un tratamiento a altas temperaturas y presiones, el producto resultante es insoluble en agua y contiene bajos niveles de carbohidratos y extractivos, la lignina obtenida posee un peso molecular menor a causa de las reacciones de hidrólisis ácida

presentes en el. Este método se usa con frecuencia junto con el de hidrólisis enzimática para producir azúcar por fermentación.

Otra parte importante de los métodos industriales para aislar la lignina tiene que ver con los lignosulfonados, una forma de lignina altamente modificada que incluye una gran cantidad de sales de sodio, calcio, magnesio y amonio incorporados en los fragmentos obtenidos y que a través de procesos de intercambio de bases pueden ser transformados en otras sales. Al cambiar las bases de estos lignosulfonados con frecuencia se altera notablemente sus propiedades físicas y tienen una muy amplia variedad de aplicaciones industriales como base para la fabricación de adhesivos utilizados en la manufactura de conglomerados de maderas y en la industria alimenticia como sabores artificiales, (vainilla).

Estos lignosulfonados se obtienen mediante los siguientes métodos industriales:

- Método de extracción de pulpa por sulfito ácido: La madera es procesada en una reacción con dióxido de azufre y bisulfito metálico a un pH de 1 – 2 y una temperatura de 125 – 145° C, el producto obtenido es soluble en agua y contiene una gran variedad de fragmentos poliméricos de lignina, azúcares, ácidos de azúcar, extractivos de la madera y compuestos inorgánicos. Este es uno de los métodos mas populares y provee una gran base comercial una vez se modifican los productos a través de una amplia variedad de reacciones de purificación.
- Método de extracción de pulpa por bisulfito: La madera se cocina a un pH de 3 – 5 y una temperatura de 150 – 175° C, el producto es soluble en agua y contiene alrededor de un 40 o 50 % de lignina con una alta concentración de azufre, los componentes restantes comprenden polímeros de azúcar, azúcares, ácidos de azúcar, extractivos de la madera y una gran cantidad de componentes inorgánicos, los lignosulfonados obtenidos en este proceso no se comercializan debido a su alto contenido de azufre.

Una limitación importante del estudio de los polímeros de la madera es que propiedades como masa molecular, estructura molecular, cristalinidad, densidad, etc, han sido investigadas casi exclusivamente en muestras aisladas, y estas características en los polímeros in situ pueden deducirse solo por inferencia o extrapolación.

Considerando el gran número y la variedad de los enlaces entre las unidades de fenilpropano, se ha asumido que la lignina es una red polimérica tridimensional, pero para separar esta red en fragmentos solubles, se deben romper enlaces, y el hacer separaciones aleatorias en dicha estructura llevará a un gran rango de tamaños moleculares. Es típico de la lignina que las muestras aisladas en los procesos de extracción sean muy polidispersas y que los tamaños moleculares medidos sean muy dependientes del proceso de aislamiento. Esta polidispersión afortunadamente está acompañada por cambios relativamente pequeños en las propiedades moleculares y las preparaciones solubles tienden a estar compuestas de moléculas constituidas similarmente, aunque varíen en tamaño.

La mayoría de los métodos para determinar la masa molecular de las ligninas han sido desarrollados para el estudio de los licores de desecho industrial siendo los más importantes la cromatografía por permeación de gel (GPC por sus iniciales en inglés), la osmometría por dispersión de luz y presión de vapor. También hay reportes de la aplicación de ultrafiltración [2, 22] y espectrometría de masas.

1.5.1 Métodos degradativos. De plano hay que afirmar que no es posible degradar la lignina en fragmentos monoméricos como la mayoría de los demás biopolímeros. Además de la incertidumbre causada por las dificultades en la preparación de muestras de lignina representativas que no tengan cambios químicos mayores, todos los métodos conocidos de degradación química producen solo muy pequeñas cantidades de la sustancia procesada con un peso molecular muy bajo.

Bajos tales circunstancias, la tarea de diseñar una estructura macromolecular satisfactoria para la lignina ha sido comparada a un intento de hacer un rompecabezas con el número de piezas incompleto, lo que contienen las piezas faltantes solo puede estimarse y puede haber más de una forma de acomodar las piezas disponibles.

Todos los métodos degradativos están orientados a algún aspecto en particular de la estructura de la lignina, y un análisis estructural extensivo implica el uso de más de un método y una combinación de este con un método espectroscópico.

1.5.2 Métodos no degradativos. Los métodos espectroscópicos son las herramientas no degradativas más importantes para la elucidación de la estructura de la lignina. Hasta ahora una gran cantidad de técnicas espectroscópicas han sido utilizadas, las mas importantes son: resonancia magnética nuclear (NMR por sus iniciales en ingles), y en un sentido más limitado, espectroscopia de ultravioleta visible (UV/Vis por sus iniciales en ingles); también se ha usado la espectroscopia infrarroja (IR por sus iniciales en ingles).

La escogencia del método depende mucho del tipo de muestra y del tipo de característica que se quiera investigar, generalmente se utiliza algún tipo de Resonancia Magnética Nuclear NMR en cualquiera de sus formas disponibles, sin embargo estos métodos son generalmente muy costosos, y en muchas ocasiones otros métodos más económicos pueden ser satisfactorios.

1.6 APLICACIONES INDUSTRIALES DE LA LIGNINA

Las ligninas son por naturaleza no tóxicas y de una extraordinaria versatilidad, cualidades que gradualmente las han conferido mayor importancia en el ámbito industrial; se las obtienen como un subproducto de la fabricación de pulpa para papel aunque las propiedades y características de la especie de lignina obtenida dependen, como ya se ha afirmado anteriormente, en gran medida del tipo de proceso extractivo empleado. Estos

procesos son bastante severos ya que la lignina especialmente en las gramíneas y los forrajes mantiene unidas las paredes de carbohidratos limitando la digestibilidad de estos, los usos industriales y comerciales de las ligninas se derivan de las propiedades dispersoras, aglutinadoras y emulsificantes que adquieren al momento de ser extraídas de la pared celular.

En cuanto a las aplicaciones industriales, en los últimos años un muy amplio marco de posibilidades se ha abierto para los productos derivados de la lignina especialmente para los lignosulfonados que usualmente son obtenidos en el proceso de preparación de la pulpa de papel; se los usa principalmente como:

Adhesivos: Los lignosulfonados son adhesivos muy efectivos y económicos usados principalmente en la manufactura de conglomerados (de fibras y fragmentos). Además de sus aplicaciones como adhesivos, los lignosulfonados se usan en el manejo de problemas ambientales tales como la cantidad de las partículas de polvo en carreteras sin pavimentar. Otras aplicaciones son: cerámicos, prestoleños, tableros de enchapado, aglutinante en pienso para animales, aislamiento de fibra de vidrio, fertilizantes y herbicidas, linóleos, supresores de polvo, estabilizadores del suelo.

Dispersantes: Los lignosulfonados previenen la formación de grumos y el asentamiento de partículas en suspensiones, ya que al adherirse a la superficie de las partículas evita que estas se unan entre sí y así reducen la cantidad de agua necesaria para usar el producto efectivamente, sus propiedades dispersivas hacen de los lignosulfonados muy útiles en: mezcla de cementos y concretos, estucos, curtiembre de cueros, tintes y pigmentos, barro para perforación de pozos petroleros, pesticidas e insecticidas.

Emulsificantes: Los lignosulfonados estabilizan las emulsiones de líquidos inmiscibles como aceite y agua haciéndolos altamente resistentes al rompimiento, también trabajan como emulsificantes en: emulsiones de asfalto, pesticidas, pigmentos y tintes, emulsiones de ceras, estucos.

Enlazantes: Los lignosulfonados pueden unir iones metálicos evitando que reaccionen con otros compuestos y que estos lleguen a ser insolubles. Los iones metálicos “secuestrados” con lignosulfonados permanecen disueltos en las soluciones permitiendo que las plantas los asimilen y evitando la sedimentación en los tanques de depósito. Dado estos resultados, los lignosulfonados se usan en: sistemas de micro nutrientes, compuestos limpiadores, sistemas de tratamiento de aguas para calderas y acondicionadores de ambiente.

2. METODOLOGÍA

En el desarrollo de este trabajo se partió de una amplia revisión bibliográfica donde se identificaron los modelos estructurales de la lignina en maderas blandas así como las características, propiedades, mecanismos y reacciones que le dan origen a partir de los tres precursores identificados: los alcoholes Coníferil, p Cumaril y Sinapil, así mismo se identificaron las posibles secuencias de crecimiento, y a partir de estas se construyeron las estructuras que son estudiadas en este trabajo.

Las geometrías de los tres compuestos precursores están disponibles de forma teórica, y se las considera tratables dentro del marco de los métodos semiempíricos, así pues, las moléculas que necesitamos analizar (monómeros, dímeros y trímeros) son lo suficientemente grandes para excluir la utilización de métodos *ab initio*, mas pueden ser trabajados dentro del esquema de métodos semiempíricos, estos métodos han sido bastante utilizados para los cálculos de geometría y el estudio de la estructura electrónica de los compuestos orgánicos, produciendo resultados confiables para muchas de sus propiedades, como por ejemplo la conformación geométrica, el calor de formación y el momento de dipolo.

El procedimiento a seguir para la construcción y optimización de las estructuras estudiadas en este trabajo es a grandes rasgos el siguiente: se diseñan las estructuras aprovechando para ello la capacidad que tiene el programa HyperChem 5.11 [26,27] para manipular las estructuras moleculares en un entorno gráfico. A continuación se aplicó un ajuste de los modelos creados mediante la comparación de las longitudes de enlaces y ángulos atómicos introducidos con los valores por defecto que posee el paquete computacional, de esta forma se evita introducir errores debido a dimensiones incorrectas ingresadas durante la creación de la estructura en el entorno gráfico; una vez llevado a cabo esto se procede a la aplicación

de un campo de fuerza clásico del tipo MM+, el cual facilita la optimización de los modelos al realizar una primera aproximación de las propiedades de estos mediante la aplicación de un campo de fuerza clásico, esto con el fin de facilitar de alguna forma y dar un mejor punto de inicio a los cálculos de la optimización de geometría subsiguiente, finalmente se ejecutan las optimizaciones de geometría utilizando un algoritmo Polak – Ribiere con un criterio de convergencia de 1×10^{-4} kcal/mol; el criterio de convergencia para los tres métodos utilizados es el mismo, esto con el fin de obtener resultados con un criterio de confiabilidad adecuado.

Las estructuras más grandes constituidas por entre dos y cinco unidades precursoras son creadas siguiendo los lineamientos de la polimerización por radical libre de acuerdo a los patrones estructurales encontrados en la literatura, una descripción mas detallada del proceso de radical libre y la polimerización de la lignina se encuentra en el capítulo 2.

A continuación se realizará una breve exposición sobre la definición y detalles de los métodos semiempíricos utilizados, una descripción un poco mas amplia se puede encontrar en el Anexo. [23-25]

El método MNDO, o “Modified Neglect of Differential Overlap” es un método semiempírico de la química computacional, sofisticado, autoconsistente y adecuado para el estudio de geometrías moleculares y trayectorias de reacción, se basa en la aproximación “Neglect of Differential Diatomic Overlap” y fue desarrollado por el grupo de Michael Dewar en 1977, en todos los métodos considerados en este trabajo los orbitales moleculares ψ_i son representados por una combinación lineal de orbitales atómicos (ϕ_v):

$$\psi_i = \sum_v C_{vi} \phi_v \quad (1)$$

Donde los coeficientes C_{vi} son determinados a partir de las ecuaciones de Roothan – Hall que en la aproximación NDDO “Neglect of Differential Diatomic Overlap” desarrollada por Pople en 1965, toman la forma:

$$\sum_v (F_{vi} - E_i \delta_{\mu\nu}) C_{vi} = 0 \quad (2)$$

Donde E_i es un valor propio asociado a un orbital molecular ψ_i y $\delta_{\mu\nu}$ es el delta de Kronecker. Utilizando la notación ϕ_μ y ϕ_ν para los orbitales atómicos centrados en los átomos A y ϕ_λ y ϕ_σ para los centrados en el átomo B (siendo A diferente de B) los elementos de la matriz de Fock son dados por:

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \sum_B V_{\mu\mu,B} + \sum_v^A P_{\nu\nu} \left[(\mu\mu, \nu\nu) - \frac{1}{2}(\mu\nu, \mu\nu) \right] + \sum_B \sum_{\lambda,\sigma}^B P_{\lambda\sigma} (\mu\mu, \lambda\sigma) \quad (3)$$

$$F_{\mu\nu} = \sum_B V_{\mu\nu,B} + \frac{1}{2} \sum_v^A P_{\nu\nu} \left[3(\mu\nu, \mu\nu) - (\mu\mu, \nu\nu) \right] + \sum_B \sum_{\lambda,\sigma}^B P_{\lambda\sigma} (\mu\nu, \lambda\sigma) \quad (4)$$

$$F_{\mu\lambda} = \beta_{\mu\lambda} - \frac{1}{2} \sum_v^A \sum_\sigma^B P_{\nu\sigma} (\mu\nu, \lambda\sigma) \quad (5)$$

Donde

$P_{\mu\nu}$ es una matriz de dos índices de enlace (bond order).

$U_{\mu\mu}$ son las energías monoeléctricas de un centro.

$(\mu\mu, \nu\nu)$ y $(\mu\nu, \mu\nu)$ son las integrales de Coulomb y de intercambio, respectivamente.

$\beta_{\mu\lambda}$ son las integrales de resonancia de dos centros.

$V_{\mu\nu,B}$ representa el término de atracción electrostática.

$(\mu\nu, \lambda\sigma)$ es la integral de repulsión de dos términos.

La energía total E_{tot}^{mol} es escrita como la suma de la energía electrónica y de las repulsiones

E_{AB}^{car} entre los núcleos de los átomos A y B.

$$E_{tot}^{mol} = E_{ele} + \sum_{A < B} \sum E_{AB}^{car} \quad (6)$$

El método MNDO conserva todos los términos de dos centros que involucren recubrimiento diferencial monoatómico, incluyendo las interacciones de multipolos de

orden superior, sin embargo, falla en las descripciones de los enlaces de Hidrogeno y sobreestima las repulsiones entre los átomos no enlazados, por estas razones fue necesario la corrección de los términos de repulsión núcleo – núcleo dando origen a al método denominado AM1, o “Austin Model 1”.

Este método fue desarrollado por el grupo de Michael Dewar y publicado en 1985. El método AM1 es un intento de mejorar el modelo MNDO al reducir la repulsión de los átomos a distancias de separación pequeñas, así pues, los términos de repulsión núcleo – núcleo (CRF) fueron modificados con la inclusión de funciones gaussianas en los términos de interacción de la forma:

$$CRF(AB) = Z_A Z_B \gamma_{SS} [1 + F(A) + F(B)] \quad (7)$$

Donde

$$F(A) = \exp(-\alpha_A R_{AB}) + \sum_i K_{Ai} \exp\left[L_{Ai} (R_{AB} - M_{Ai})^2\right] \quad (8)$$

$$F(B) = \exp(-\alpha_B R_{AB}) + \sum_j K_{Bj} \exp\left[L_{Bj} (R_{AB} - M_{Bj})^2\right] \quad (9)$$

Z_A y Z_B son los números atómicos de los núcleos A y B respectivamente.

L son los parámetros que determinan el tamaño de las Gaussianas.

M y K son los parámetros que fueron optimizados

El formalismo utilizado en el método AM1 es esencialmente el mismo del MNDO con la excepción de los términos de repulsión núcleo – núcleo. Las integrales de repulsión electrónica permanecen inalteradas. Los parámetros K , α y M están contenidos en el los términos de repulsión. El método AM1 demostró ser superior al MNDO debido al hecho de que las geometrías de equilibrio estén en mejor concordancia con los resultados experimentales.

Finalmente el método PM3, o “Parameterized Model number 3”, usa el mismo formalismo y ecuaciones que el método AM1, las únicas diferencias son que en el PM3 se cambia la cantidad de gaussianas que modifican los términos de repulsión núcleo – núcleo

aumentando cantidad de parámetros utilizados, este método fue publicado por J. J. P. Stewart en 1989.

Sin embargo, a pesar de los buenos resultados en general obtenidos con los métodos semiempíricos, algunos átomos son difíciles de parametrizar. En general existe un consenso de que el AM1 y el PM3 son mejores que el MNDO para optimizaciones de geometría, la cuestión de que si el PM3 es mejor que el AM1 y el MNDO aun continua en discusión. En el presente caso, por las razones mas adelante discutidas se escogerá el método MNDO como el más apropiado para los cálculos de geometría, así pues, se utilizará el paquete computacional HyperChem 5.11 de la casa Hypercube para los cálculos de geometría y también para obtener tanto las simulaciones de los espectros vibracionales y electrónicos como los patrones de distribución espacial de los orbitales moleculares HOMO y LUMO.

Ahora bien, aunque los resultados del método MNDO son muy buenos para las geometrías y los calores de formación, sus resultados espectroscópicos no son de la misma calidad. Es necesario incluir la correlación electrónica para describir los espectros de absorción electrónica de las moléculas en comparación con los valores experimentales, pues la aproximación Hartree – Fock pura utilizada en el método MNDO sobreestima la separación de energía entre los estados ocupados y desocupados y en consecuencia, las energías de las excitaciones ópticas.

Por esta razón es recomendable que cuando se tiene interés en la descripción de las propiedades ópticas, las transiciones electrónicas y, consecuentemente, las energías de las excitaciones ópticas, el uso del MNDO debe ser acompañado de otro método desarrollado específicamente para realizar cálculos espectroscópicos. Para investigar estos parámetros se utilizará el método espectroscópico ZINDO/S CI que está específicamente parametrizado para describir las transiciones ópticas ultravioleta – visible de los compuestos orgánicos.

Un método de Configuración de Interacciones CI empieza por notar que la función de onda exacta Ψ no puede ser expresada con un solo determinante tal como lo supone la teoría de Hartree – Fock. El método CI procede entonces construyendo otros determinantes al reemplazar uno o mas orbitales ocupados al interior del determinante de Hartree – Fock con un orbital virtual.

En una sustitución simple, un orbital virtual, ϕ_a reemplaza a un orbital ocupado ϕ_i al interior del determinante, acción que es equivalente a excitar un electrón a un orbital de mayor energía. De forma similar, en una sustitución doble, dos orbitales ocupados son reemplazados por orbitales virtuales así: $\phi_a \leftarrow \phi_i$ y $\phi_b \leftarrow \phi_j$, una sustitución triple reemplazará tres orbitales y así sucesivamente.

Existen dos formas de tratar la CI, una forma completa donde la función de onda es expresada como una combinación lineal del determinante de Hartree – Fock y de todos los posibles determinantes sustituidos de forma que se representen la mezcla de todos los posibles estados electrónicos de la molécula, al contrario, la forma parcial del CI deja a disposición del usuario la consideración de cuantos orbitales serán excitados teniendo en cuenta que aunque en el tratamiento mecánico cuántico del problema todas las transiciones tiene posibilidades solo algunas son significativas en la realidad.

El método ZINDO/S es un método INDO o “Intermediate Neglect of Differential Overlap” modificado, parametrizado para reproducir las transiciones espectroscópicas ultravioleta – visible cuando es usado en combinación con la técnica de interacción de configuraciones CI.

Este método reproduce de forma bastante precisa la intensidad de las transiciones electrónicas, que están relacionadas con la fuerza del oscilador una unidad arbitraria que sirve para ilustrar comparativamente la intensidad de las transiciones electrónicas y su

relación con los orbitales involucrados. Esta aproximación es usada sobre las geometrías ya optimizadas obtenidas con un método que trate mejor la parte estructural.

En la aproximación INDO los orbitales moleculares de la base son ortonormales:

$$\int \phi_{\mu}^A(1) \phi_{\nu}^B dr_1 = \delta_{\mu\nu} \quad (10)$$

y

$$\begin{aligned} (\mu^A \nu^B | \sigma^C \lambda^D) &= (\mu^A \nu^A | \sigma^A \lambda^A) \quad \text{para } A=C \\ &= (\mu^A \nu^B | \sigma^C \lambda^C) = \gamma_{\alpha\beta} \quad \text{para } A \neq C \end{aligned} \quad (11)$$

Donde μ_A es el orbital atómico ϕ_{μ} centrado en el átomo A; todas las integrales de un centro se conservan en esta teoría lo que es muy importante para la precisión del espectro calculado a partir de la computación de la interacción de configuraciones CI.

Los elementos de la matriz de Fock en el modelo INDO son:

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} - \sum_{B \neq A} Z_B (\phi_{\mu} | R_B^{-1} | \phi_{\mu}) + \sum_{\sigma} P_{\sigma\sigma} \gamma_{\mu\sigma} - P_{\mu\mu} \gamma_{\mu\mu} + \Delta G_{\mu\mu}^A; \quad \mu \in A \quad (12)$$

$$F_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu} - P_{\mu\nu} \gamma_{\mu\nu} + \Delta G_{\mu\nu}^{AB}; \quad \mu \neq \nu \quad (13)$$

Donde

$$U_{\mu\mu} = \left(\phi_{\mu} \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z_A}{Z_B} \right| \phi_{\nu} \right) + V_{\mu\mu} \quad (14)$$

$$\beta_{\mu\nu}^{AB} = \bar{S}_{\mu\nu} \frac{(\beta_{\mu}^A + \beta_{\mu}^B)}{2} \quad (15)$$

$$\Delta G_{\mu\nu}^{AB} = \left\{ \sum_{\sigma, \lambda}^A [P_{\sigma\lambda} (\mu\sigma, \sigma\lambda) - P_{\sigma\lambda} (\mu\sigma | \nu\lambda)] + P_{\mu\mu} \gamma_{\mu\nu} - \sum_{\sigma} P_{\sigma\sigma} \gamma_{\mu\sigma} \delta_{\mu\nu} \right\} \delta_{AB} \quad (16)$$

En las integrales de resonancia los términos β_{μ}^A son parámetros totalmente empíricos, que son definidos para reproducir el espectro experimental.

$\bar{S}_{\mu\nu}$ esta relacionado con la matriz de recubrimiento $S_{\mu\nu}$

$$\bar{S}_{\mu\nu} = \sum f_{l,m} g_{l,m} S_{\mu}(m) v(m) \quad (17)$$

Donde $f_{l,m}$ son los elementos de la matriz de rotación de la transformación a lo largo de eje dado.

$g_{l,m}$ son factores empíricos para mejorar el orden de los orbitales de tipo π y σ .

$S_{\mu}(m)v(m)$ son las componentes π o σ de las integrales de recubrimiento del sistema local: $g_{1,\sigma} = 1,267$ y $g_{1,\pi} = 0,585$

$$S_{pp'} = 1,267 f_{1\sigma} S_{\sigma\sigma'} + 0,585 f_{1\pi} S_{\pi\pi'} \quad (18)$$

Con $g_{1,m} = 1$. Esta modificación es útil para corregir el posicionamiento de los orbitales moleculares del tipo π en relación a los de simetría σ .

Las simulaciones de los espectros ultravioleta se obtienen también con el programa HyperChem utilizando el modo de interacción de configuraciones CI del ZINDO/S en una aproximación parcial del CI considerando excitaciones de 75 electronvoltios para los precursores y un de 6 orbitales para las demás estructuras, el rango está restringido al ultravioleta visible para efectos de una mejor comparación con los resultados experimentales reportados; así mismo y el trazado ha sido suavizado mediante la aplicación automática de un paquete de manejo de datos gaussiano en el programa Microcal Origin 7.0.

Otro aspecto del comportamiento óptico de las estructuras estudiadas, el espectro infrarrojo o vibracional es obtenido a partir de la resolución del Hamiltoniano nuclear:

$$\mathbf{H}^{nucl} = T^{nucl}(\bar{\mathbf{R}}) + E^{eff}(\bar{\mathbf{R}}) \quad (19)$$

Este Hamiltoniano describe los movimientos vibracionales, rotacionales y traslacionales de los núcleos, de forma que permite encontrar los modos normales de vibración de los

núcleos, estos modos normales se presentan en las energías permitidas de resonancia del sistema y forman un espectro característico y propio a cada molécula.

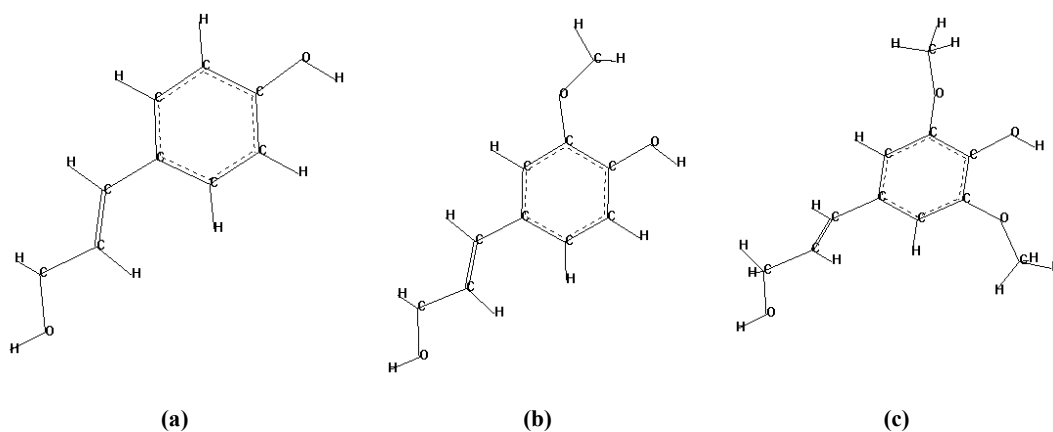
También se estudiarán las configuraciones planares de los precursores con el fin de estimar el costo energético asociado y dado que se tiene interés en saber si estas moléculas son aceptadoras o donadoras de electrones se calculará también el costo energético para la captura o pérdida de uno y dos electrones, a través de las diferencias en la energía de los calores de formación de cada molécula y sus correspondientes iones positivos y negativos (cargas ± 1 , ± 2 para monómeros y dímeros y ± 1 para la mayoría de las demás estructuras).

3. LOS PRECURSORES

3.1 DEFINICIÓN Y ESTRUCTURA

La lignina químicamente se ha definido por cerca de 50 años como un material compuesto de unidades de fenilpropano derivadas de tres simples compuestos precursores, (también llamados monolignones): los alcoholes p-cumaril, coníferil y sinapil, tal como se los aprecia en la Figura 9, todos comparten el anillo aromático, una “cola” o cadena lateral y un grupo OH en las posiciones 1 y 4 del anillo aromático. (Para mayor orientación acerca de la identificación de las posiciones ver la Figura 3).

Figura 9. Representación esquemática de las estructuras geométricas de los precursores de la Lignina. Geometría optimizada con el método MNDO; en su orden: (a) Alcohol p-Cumaril, (b) Alcohol Coníferil y (c) Alcohol Sinapil.



3.2 CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES Y ELECTRÓNICAS

El calor de formación es una medida de la cantidad de energía necesaria para la formación de 1 mole de un compuesto determinado, en términos de la química computacional, se habla de una serie de energías referentes a los diversos términos energéticos en los que la descripción del sistema molecular se ha dividido, tales energías son: la energía electrónica total:

$$E_{electrónica} = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}) \quad (20)$$

La energía total de repulsión núcleo – núcleo:

$$E_{nuc} = \sum_{A < B} E_N(A, B) \quad (21)$$

La adición de estos dos términos representa la energía liberada cuando los átomos ionizados y los electrones de valencia se combinan para formar una molécula; el calor de formación se obtiene cuando a la suma de la energía electrónica y la energía de repulsión núcleo – núcleo se le añade la energía requerida para ionizar los electrones de valencia de los átomos involucrados $E_{el}(A)$ (calculados usando parámetros semiempíricos) y el calor de atomización $\Delta H_f(A)$, así:

$$\Delta H_f = E_{electrónica} + E_{nuc} + \sum_A E_{el}(A) + \sum_A \Delta H_f(A) \quad (22)$$

Inicialmente se realizó una exploración de los tres métodos semiempíricos de la familia NDO que se consideraron apropiados para los estudios que se llevaron a cabo, y aunque los métodos AM1 y PM3 son generalmente considerados una mejora del método MNDO original, los resultados de calor de formación favorecieron al método MNDO, tal como lo podemos apreciar en los resultados de la Tabla 4.

Estos resultados pueden tener explicación en que el método MNDO fue pensado originalmente para moléculas orgánicas, compuestas predominantemente de carbono, hidrógeno y oxígeno, átomos de los cuales están conformadas en su totalidad las estructuras estudiadas y para los que los parámetros empíricos relacionados han sido optimizados cada vez que se plantea una nueva metodología semiempírica de esta familia y así son realizados una mayor cantidad de veces los experimentos de donde se obtienen estos parámetros

mejorando su calidad al minimizar el error sistemático inherente a toda experiencia repetible.

Tabla 4. Calor de Formación de los precursores de la lignina optimizados con los métodos PM3, AM1 y MNDO, en kcal/mol.

Método	PM3	AM1	MNDO
Alcohol p Cumaril	-54,464	-59,781	-61,59
Alcohol Coniferil	-87,523	-94,775	-96,568
Alcohol Sinapil	-123,514	-132,57	-140,539

En la Tabla 5 se pueden observar los valores de calor de formación para los precursores de la lignina optimizados en geometría libre y forzada al plano respectivamente, valores obtenidos con el método MNDO, se puede apreciar que el costo energético para los alcoholes p – Cumaril y Coniferil es nulo lo que indica que la molécula en su estado gaseoso es plana, el alcohol Sinapil por otro lado presenta un gasto energético de 6,345 kcal/mol, esto se puede explicar debido a la presencia de mas grupos OCH₃ cuya orientación es hacia fuera del plano que contiene al anillos de benceno, el grupo OH y la cadena principal.

Tabla 5. Calores de Formación de los tres precursores de la lignina libres y forzados al plano con el método semiempírico MNDO, en kcal/mol.

Precursor	Geometría Libre	Geometría Forzada al Plano	Diferencia Energética
Alcohol p Cumaril	-61,590	-61,590	0
Alcohol Coniferil	-96,568	-96,568	0
Alcohol Sinapil	-140,539	-134,194	6,345

Continuando con el análisis, ahora desde el punto de vista estructural, en la Tabla 6 se puede observar una relación comparativa de los valores para las longitudes de enlace en Å

para los precursores tras la optimización con los métodos semiempíricos AM1, PM3 y MNDO; al interior de los anillos aromáticos las longitudes de los enlaces Carbono – Carbono están en el rango de 1,39 a 1,42 Å, estos son ligeramente inferiores a los de la cadena principal, que varían de 1,42 a 1,44 Å; los enlaces Carbono – Oxígeno, se concentran en el rango de 1,37 a 1,42 Å.

Tabla 6. Longitudes de enlace de los precursores de la lignina según los resultados de las optimizaciones en los tres métodos considerados inicialmente, en Å.

Enlace	Alcohol p Cumaril			Alcohol Coniferil			Alcohol Sinapil		
	AM1	PM3	MNDO	AM1	PM3	MNDO	AM1	PM3	MNDO
C ₁ -C ₂	1,407	1,400	1,422	1,401	1,395	1,416	1,389	1,392	1,412
C ₂ -C ₃	1,387	1,386	1,399	1,404	1,403	1,424	1,406	1,405	1,414
C ₃ -C ₄	1,405	1,402	1,422	1,409	1,410	1,432	1,405	1,408	1,435
C ₄ -C ₅	1,401	1,401	1,417	1,401	1,402	1,418	1,414	1,417	1,432
C ₅ -C ₆	1,391	1,387	1,404	1,389	1,384	1,399	1,392	1,390	1,415
C ₆ -C ₁	1,401	1,398	1,415	1,402	1,398	1,415	1,403	1,399	1,410
C ₁ -C _α	1,451	1,458	1,472	1,453	1,459	1,473	1,453	1,460	1,481
C _α -C _β	1,339	1,337	1,351	1,339	1,337	1,351	1,338	1,337	1,345
C _β -C _γ	1,488	1,491	1,514	1,488	1,491	1,514	1,488	1,492	1,514
C ₃ -O	-	-	-	1,380	1,381	1,360	1,379	1,380	1,368
C ₄ -O	1,375	1,367	1,357	1,379	1,372	1,360	1,378	1,373	1,353
C ₅ -O	-	-	-	-	-	-	1,386	1,387	1,371
C ₇ -O	1,421	1,410	1,397	1,421	1,410	1,397	1,421	1,410	1,397
O-CH ₃ (en C ₃)	-	-	-	1,423	1,404	1,399	1,423	1,404	1,403
O-CH ₃ (en C ₅)	-	-	-	-	-	-	1,422	1,405	1,371

Los valores de longitud de enlace son en su gran mayoría mayores el método MNDO respecto a los obtenidos con los métodos AM1 y PM3 este comportamiento probablemente se debe a la forma en que el método MNDO calcula los valores de longitud de enlace, esta característica has sido corregida en AM1 y PM3, sin embargo el comportamiento energético es mejor en MNDO y los cálculos posteriores continuaran utilizando este método para todo lo referente a geometrías.

En la Tabla 7 se pueden observar los valores para los ángulos diedros o de torsión entre los diferentes átomos constituyentes de los precursores de la lignina según los resultados de las optimizaciones de geometría de los tres métodos semiempíricos aplicados; en el caso del Alcohol p Cumaril no se aprecian cambios para los resultados de los tres métodos siendo la estructura plana, para el caso del Alcohol Coniferil no hay cambios significativos para los métodos AM1 y PM3 mientras que para el método MNDO se tiene un cambio en la orientación del grupo OH terminal ubicado tanto en la posición 4 del anillo bencénico como al final de la cadena principal, a pesar de estas reorientaciones las estructuras no dejan de ser planas.

Tabla 7. Ángulos diedros entre los diferentes átomos constituyentes de los precursores de la lignina en maderas blandas según los métodos AM1, PM3 y MNDO en grados.

∠ Torsión C _a -C _b -C _c -C _d	Alcohol p Cumaril			Alcohol Coniferil			Alcohol Sinapil		
	AM1	PM3	MNDO	AM1	PM3	MNDO	AM1	PM3	MNDO
C ₁ -C ₂ -C ₃ -C ₄	0	0	0	0	0	0	0	0	0,905
C ₂ -C ₃ -C ₄ -C ₅	0	0	0	0	0	0	0	0	0,374
C ₃ -C ₄ -C ₅ -C ₆	0	0	0	0	0	0	0	0	-1,862
C ₄ -C ₅ -C ₆ -C ₁	0	0	0	0	0	0	0	0	2,111
C ₅ -C ₆ -C ₁ -C ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	-0,815
C ₆ -C ₁ -C ₂ -C ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	-0,697
C ₂ -C ₃ -O-CH ₃	-	-	-	180	179,999	179,995	179,999	179,998	90,044
C ₄ -C ₃ -O-CH ₃	-	-	-	0	-0,001	0	0	0	-95,980
C ₆ -C ₅ -O-CH ₃	-	-	-	-	-	-	0	0	72,143
C ₄ -C ₅ -O-CH ₃	-	-	-	-	-	-	-180	-179,999	-113,312
C ₂ -C ₃ -C ₄ -O	180	180	180	180	180	-180	-180	180	-179,975
C ₆ -C ₅ -C ₄ -O	180	180	180	180	-180	-180	180	-180	178,513
O-C ₃ -C ₄ -O	-	-	-	0	0	0,001	0	0	6,088
O-C ₄ -C ₅ -O	-	-	-	-	-	-	0	0	3,930
C ₂ -C ₁ -C _α -C _β	-180	-180	-180	180	180	180	180	180	90,523
C ₆ -C ₁ -C _α -C _β	0	0	0	0	0	0	0	0	-90,976
C ₁ -C _α -C _β -C _γ	180	180	180	180	180	-180	180	180	-178,749
C _α -C _β -C _γ -O	179,999	179,999	179,999	179,999	179,999	179,999	179,999	179,999	-96,422

El Alcohol Sinapil no es una molécula totalmente plana como las otras dos, principalmente debido los dos grupos OCH₃ en las posiciones 3 y 5 del anillo de benceno los cuales se orientan hacia fuera del plano, sin embargo los resultados de los métodos AM1 y PM3 muestran una molécula totalmente plana de nuevo, el método MNDO por su parte describe a una molécula donde solo el anillo de benceno permanece en un plano, tanto los grupos

OCH₃ como la cadena principal se ha orientado en direcciones distintas hacia fuera de este, una descripción que puede acercarse mas a la realidad.

Tabla 8. Ángulos planos entre los diferentes átomos constituyentes de los precursores de la lignina en maderas blandas según los tres métodos considerados inicialmente, en grados.

\angle C _a - C _b -C _c	Alcohol p-Cumaril			Alcohol Coníferil			Alcohol Sinapil		
	AM1	PM3	MNDO	AM1	PM3	MNDO	AM1	PM3	MNDO
C ₁ -C ₂ - C ₃	121,201	120,682	122,193	120,909	120,687	122,470	120,904	120,712	120,960
C ₂ -C ₃ - C ₄	119,263	119,181	119,639	119,296	119,163	118,572	119,830	119,738	120,079
C ₃ -C ₄ - C ₅	120,656	120,832	119,197	119,651	119,690	118,899	118,634	118,715	118,454
C ₄ -C ₅ - C ₆	119,407	119,076	119,999	120,486	120,390	121,201	121,364	121,010	120,313
C ₅ -C ₆ - C ₁	120,905	120,838	121,895	120,572	120,475	121,301	119,699	119,786	120,784
C ₆ -C ₁ - C ₂	118,767	119,391	117,077	119,086	119,595	117,557	119,579	120,038	119,376
C ₂ -C ₃ - O	-	-	-	113,788	111,814	113,104	113,642	111,458	119,446
C ₄ -C ₃ - O	-	-	-	126,916	129,023	128,324	126,528	128,804	120,200
C ₃ -C ₄ - O	116,539	116,130	117,342	118,864	119,390	119,523	119,451	118,993	117,235
C ₅ -C ₄ - O	122,805	123,038	123,461	121,485	120,920	121,578	121,914	122,292	124,310
C ₄ -C ₅ - O	-	-	-	-	-	-	114,040	114,179	118,477
C ₆ -C ₅ - O	-	-	-	-	-	-	124,606	124,811	120,938
C ₃ -O- CH ₃	-	-	-	117,687	120,067	127,817	117,814	120,375	119,700
C ₅ -O- CH ₃	-	-	-	-	-	-	116,143	117,352	119,841
C ₂ -C ₁ - C _α	118,775	119,615	119,087	118,498	119,462	118,841	118,443	119,318	120,157
C ₆ -C ₁ - C _α	122,458	120,994	123,837	122,417	120,943	123,602	121,978	120,644	120,356
C ₁ -C _α - C _β	125,624	122,775	128,388	125,510	122,701	128,313	125,641	122,890	125,174
C _α -C _β - C _γ	121,892	121,928	123,131	121,864	121,909	123,101	121,880	121,930	125,432
C _β -C _γ - O	107,590	107,973	110,237	107,583	107,973	110,223	107,559	107,955	109,418

En la Tabla 8 se encuentran consignados los valores de los ángulos planos o atómicos en grados entre los diferentes átomos constituyentes de los precursores de la lignina en maderas blandas según los datos de las optimizaciones de geometría de los tres métodos utilizados; para el caso del Alcohol p Cumaríl la variación entre los ángulos tiene un máximo de 6 grados para el caso del ángulo $C_1-C_\alpha-C_\beta$; en el caso del Alcohol Coníferil el comportamiento es similar aunque los valores según el método MNDO tienden a ser un poco inferiores a aquellos de los métodos AM1 y PM3 lo que es explicable al tener en cuenta el mejor desempeño de las integrales de repulsión encontrado en AM1 y en PM3.

Para el caso del Alcohol Sinapil se puede apreciar un comportamiento similar al del Alcohol p Cumaríl, no hay gran diferencia en los valores aunque se puede apreciar un ligero incremento para los valores de los ángulos asociados a los átomos de la cadena principal, de todas formas la variación no es significativa al contrario del caso de los ángulos de torsión.

El momento de dipolo es la primera derivada de la energía con respecto a un campo eléctrico aplicado y es una medida de la asimetría en la distribución molecular de carga para una molécula polarizada, su medida se da en la forma de las componentes de un vector tridimensional, clásicamente esta descrito por:

$$\sum q_i \mathbf{r}_i \quad (23)$$

Donde q_i son las cargas puntuales localizadas en las posiciones \mathbf{r}_i .

En la descripción mecánico cuántica del momento de dipolo, la carga es una distribución continua que es una función de \mathbf{r} , y el momento de dipolo es un promedio sobre la función de onda del operador momento de dipolo representado por:

$$\mu = \sum_i (-\mathbf{r}_i) + \sum_A Z_A \mathbf{R}_A \quad (24)$$

Donde Z_A es la carga del núcleo y \mathbf{R}_A es la distancia entre el origen y el núcleo A.

En la Tabla 9 se pueden apreciar estos valores de momentos de dipolo de los tres precursores optimizados con el método semiempírico MNDO, en Debyes, el origen de coordenadas está donde todas las moléculas empiezan, el Carbono 1 del anillo de benceno, los valores indican que el vector del momento de dipolo se encuentra ubicado en el anillo y está orientado hacia la región entre los Carbonos 3 y 4 del mismo anillo, en esta región se encuentra el grupo OH donde el mecanismo de radical libre inicia el proceso de polimerización de los precursores.

Tabla 9. Momentos de dipolo de los precursores de la lignina en maderas blandas según el método semiempírico MNDO, en Debyes.

Precursor	x	y	z	Total
Alcohol p – Coumaryl	0,348	-0,101	0,000	0,362
Alcohol Coniferil	-0,529	-0,243	0,000	0,582
Alcohol Sinapyl	-1,322	-0,761	0,654	1,660

Dado que se tiene un gran interés en saber si estas moléculas son aceptadoras o donadoras de electrones se ha calculado el costo energético para la captura o pérdida de uno, dos y tres electrones a través de las diferencias en la energía de los calores de formación de cada molécula y sus correspondientes iones positivos y negativos, para realizar esta identificación se han utilizado optimizaciones de geometría del método MNDO alterando la carga del sistema.

De los datos consignados en la Tabla 10 se puede observar que el estado de carga -1, es el de menor valor energético, lo que implica que la molécula se comporta como un aceptador de un electrón. Para el caso de dos electrones, los costos energéticos para los alcoholes Coniferil y Sinapil serían posibles, aunque la estructura es más estable en el caso neutro.

Tabla 10. Calores de Formación de los tres precursores de la lignina en varios estados de carga optimizados con el método semiempírico MNDO, en kcal/mol.

Estado de Carga	Alcohol p-Cumaril	Alcohol Coniferil	Alcohol Sinapil
+3	819,635	746,715	697,677
+2	409,318	370,043	318,120
+1	122,564	85,461	41,292
0	-61,590	-96,568	-140,539
-1	-77,378	-120,455	-162,765
-2	10,510	-42,577	-82,453
-3	209,224	150,041	98,711

En el caso de tres electrones su costo es imposible de alcanzar. Para los estados de carga +1, +2 y +3 el costo energético bastante elevado indica la imposibilidad de que estas especies se comporten como donadores de electrones.

Ahora se observan las características de geometría en varios estados de carga de los precursores de la lignina según el método MNDO, consignados en la Tabla 11, para el Alcohol p – Cumaril, siendo esta la más sencilla de las estructuras estudiadas, los valores de longitud en promedio, no cambian apreciablemente; para el caso del Alcohol Coníferil, en lo que respecta a los enlaces Carbono – Carbono tanto en la cadena como en el anillo aromático se puede afirmar que los valores de enlace aumenta ligeramente, en el caso de los enlaces Carbono – Oxígeno relacionados con los grupos sustituyentes, al crecer el número de cargas tanto positivas como negativas, los valores aumentan y disminuyen respectivamente.

Para el Alcohol Sinapil se puede observar que en los valores hay de nuevo una ligera elongación que ya se había observado en el Alcohol Coníferil, los grupos terminales CH₃ en las posiciones 3 y 5 del anillo aromático se acercan ligeramente a este en estados negativos de carga y se alejan en los positivos, la cadena principal experimenta algo parecido.

Tabla 11. Longitudes de Enlace de los elementos confortantes de los precursores de la lignina en diferentes estados de carga según el método MNDO, en grados.

Enlace	Estado de Carga	Alcohol p – Cumaril	Alcohol Coniferil	Alcohol Sinapil
C ₁ -C ₂	-1	1,447	1,443	1,443
	0	1,422	1,416	1,412
	+1	1,453	1,421	1,434
C ₂ -C ₃	-1	1,387	1,399	1,397
	0	1,399	1,424	1,414
	+1	1,381	1,419	1,400
C ₃ -C ₄	-1	1,423	1,438	1,438
	0	1,422	1,432	1,435
	+1	1,450	1,476	1,478
C ₄ -C ₅	-1	1,427	1,428	1,441
	0	1,417	1,418	1,432
	+1	1,447	1,436	1,470
C ₅ -C ₆	-1	1,387	1,384	1,397
	0	1,404	1,399	1,415
	+1	1,382	1,383	1,396
C ₆ -C ₁	-1	1,441	1,442	1,439
	0	1,415	1,415	1,410
	+1	1,450	1,455	1,439
C ₁ -C _α	-1	1,426	1,429	1,431
	0	1,472	1,473	1,481
	+1	1,430	1,445	1,448
C _α -C _β	-1	1,381	1,378	1,376
	0	1,351	1,351	1,345
	+1	1,386	1,374	1,371
C _β -C _γ	-1	1,494	1,496	1,497
	0	1,514	1,514	1,514
	+1	1,514	1,516	1,516
C ₃ -O	-1	-	1,381	1,381
	0	-	1,360	1,368
	+1	-	1,332	1,339
C ₄ -O	-1	1,374	1,367	1,365
	0	1,357	1,360	1,353
	+1	1,322	1,326	1,316
C ₅ -O	-1	-	-	1,380
	0	-	-	1,371
	+1	-	-	1,348
C _γ -O	-1	1,404	1,403	1,403
	0	1,397	1,397	1,397
	+1	1,391	1,392	1,392
O-CH ₃ (en C ₃)	-1	-	1,393	1,393
	0	-	1,399	1,403
	+1	-	1,414	1,413
O-CH ₃ (en C ₅)	-1	-	-	1,395
	0	-	-	1,371
	+1	-	-	1,413

Tabla 12. Ángulos dihedrales entre los elementos confortantes de los precursores de la lignina en diferentes estados de carga según el método MNDO, en grados.

$\angle C_a-C_b-C_c$	Estado de Carga	Alcohol P – Cumaril	Alcohol Coniferil	Alcohol Sinapil
C ₁ -C ₂ -C ₃	-1	122,828	122,207	122,152
	0	122,193	122,470	120,960
	+1	122,563	123,299	122,519
C ₂ -C ₃ -C ₄	-1	120,265	120,552	121,022
	0	119,639	118,572	120,079
	+1	119,906	117,946	119,383
C ₃ -C ₄ -C ₅	-1	118,609	117,749	117,255
	0	119,197	118,899	118,454
	+1	118,683	118,627	117,892
C ₄ -C ₅ -C ₆	-1	120,556	121,271	121,327
	0	119,999	121,201	120,313
	+1	120,286	121,382	120,156
C ₅ -C ₆ -C ₁	-1	122,614	122,435	121,885
	0	121,895	121,301	120,784
	+1	122,268	121,615	121,994
C ₆ -C ₁ -C ₂	-1	115,129	115,775	116,341
	0	117,077	117,557	119,376
	+1	116,295	117,130	118,056
C ₂ -C ₃ -O	-1	-	119,667	119,395
	0	-	113,104	119,446
	+1	-	114,578	126,655
C ₄ -C ₃ -O	-1	-	119,642	119,427
	0	-	128,324	120,200
	+1	-	127,477	113,962
C ₃ -C ₄ -O	-1	118,144	121,871	121,204
	0	117,342	119,523	117,235
	+1	117,210	118,580	117,122
C ₅ -C ₄ -O	-1	123,247	120,260	121,450
	0	123,461	121,578	124,310
	+1	124,108	122,793	124,986
C ₄ -C ₅ -O	-1	-	-	118,854
	0	-	-	118,477
	+1	-	-	113,296
C ₆ -C ₅ -O	-1	-	-	119,642
	0	-	-	120,938
	+1	-	-	126,547
C ₃ -O-CH ₃	-1	-	118,729	118,758
	0	-	127,817	119,700
	+1	-	130,646	125,819
C ₅ -O-CH ₃	-1	-	-	118,723
	0	-	-	119,841
	+1	-	-	125,651
C ₂ -C ₁ -C _α	-1	120,275	119,854	119,574
	0	119,087	118,841	120,157
	+1	119,159	119,391	118,502
C ₆ -C ₁ -C _α	-1	124,596	124,372	124,085
	0	123,837	123,602	120,356
	+1	124,546	123,478	123,442
C ₁ -C _α -C _β	-1	129,964	129,878	129,979
	0	128,388	128,313	125,174
	+1	128,219	128,271	128,394
C _α -C _β -C _γ	-1	122,724	122,744	122,692
	0	123,131	123,101	125,432
	+1	123,055	123,119	123,162
C _β -C _γ -O	-1	111,731	111,611	111,558
	0	110,237	110,223	109,418
	+1	109,221	109,254	109,255

En la Tabla 12 se tienen los valores de ángulos planos entre los átomos conformantes de los precursores de la lignina en varios estados de carga obtenidos mediante las optimizaciones de geometría con el método MNDO, para el Alcohol p Cumaril solo observamos ligeras reorientaciones para los estados extremos de carga lo que indica una estructura bastante estable ya que dada la ausencia de grupos OCH_3 la molécula es prácticamente plana.

Para los valores de ángulos atómicos de los átomos que forman el Alcohol Coníferil, se observa que tampoco hay cambios significativos presentándose solamente una ligera reorientación del grupo OH en el carbono 4 y del grupo OCH_3 en el carbono 3 del anillo bencénico indicando de nuevo una estructura bastante estable. Finalmente, para el Alcohol Sinapil se tiene un ligero estiramiento de la cadena principal, y una pequeña reorientación de los grupos OCH_3 de las posiciones 3 y 5 del anillo bencénico, todo esto sugiere una gran estabilidad de esta estructura aún en ambiente un tanto “agresivo” de carga tal como se presenta en las demás estructuras precursoras.

En la Tabla 13, se observan los valores de ángulos de torsión para los precursores de la lignina en varios estados de carga obtenidos de las optimizaciones de geometría en el método MNDO; para el Alcohol p – Cumaril, no hay grandes variaciones, solo ligeras reorientaciones casi imperceptibles que confirma que en cualquier estado de carga la estructura es plana.

Para el Alcohol Coníferil hay cambios en los enlaces de solo carbono y los que tiene un oxígeno en la penúltima posición, es decir los que involucran la conexión de un esqueleto carbónico (cadena o anillo) a un grupo terminal que puede ser el CH_3 o el OH, hay un incremento a medida que aumenta la carga tanto positiva como negativamente, de nuevo, se puede sugerir que las estructuras se deforman al ionizarse aunque estas deformaciones no son lo suficientemente grandes para causar una distorsión estructural significativa, sin embargo como lo veremos mas adelante, si pueden contribuir y cambiar las características electrónicas de las estructuras.

Tabla 13. Ángulos Planos de los átomos confortantes de los precursores de la lignina en maderas blandas en diferentes estados de carga según el método MNDO, en grados.

\angle Torsión C _a -C _b -C _c -C _d	Estado de Carga	Alcohol p – Cumaril	Alcohol Coniferil	Alcohol Sinapil
C ₁ -C ₂ -C ₃ -C ₄	-1	0	1,005	1,296
	0	0	0	0,905
	+1	0	0	0,014
C ₂ -C ₃ -C ₄ -C ₅	-1	0	-0,146	-0,479
	0	0	0	0,374
	+1	0	0	0,009
C ₃ -C ₄ -C ₅ -C ₆	-1	0	-0,513	-0,777
	0	0	0	-1,862
	+1	0	0	-0,016
C ₄ -C ₅ -C ₆ -C ₁	-1	0	0,336	1,256
	0	0	0	2,111
	+1	0	0	0
C ₅ -C ₆ -C ₁ -C ₂	-1	0	0,477	-0,451
	0	0	0	-0,815
	+1	0	0	0,023
C ₆ -C ₁ -C ₂ -C ₃	-1	0	-1,147	-0,822
	0	0	0	-0,697
	+1	0	0	-0,030
C ₂ -C ₃ -O-CH ₃	-1	-	85,762	87,559
	0	-	179,995	90,044
	+1	-	179,996	-0,016
C ₄ -C ₃ -O-CH ₃	-1	-	-98,498	-96,934
	0	-	-0,005	-95,980
	+1	-	-0,005	179,988
C ₆ -C ₅ -O-CH ₃	-1	-	-	87,568
	0	-	-	72,143
	+1	-	-	0
C ₄ -C ₅ -O-CH ₃	-1	-	-	-97,199
	0	-	-	-113,312
	+1	-	-	-179,995
C ₂ -C ₃ -C ₄ -O	-1	-180	175,899	176,092
	0	180	-180	-179,975
	+1	180	180	-179,994
C ₆ -C ₅ -C ₄ -O	-1	180	-176,626	-177,340
	0	180	-180	178,513
	+1	180	-180	179,988
O-C ₃ -C ₄ -O	-1	-	0,197	0,660
	0	-	0,001	6,088
	+1	-	0	0,001
O-C ₄ -C ₅ -O	-1	-	-	7,510
	0	-	-	3,930
	+1	-	-	-0,016
C ₂ -C ₁ -C _a -C _β	-1	-180	-178,735	-179,744
	0	-180	180	90,523
	+1	180	180	-179,538
C ₆ -C ₁ -C _a -C _β	-1	0	1,305	0,308
	0	0	0	-90,976
	+1	0	0	0,488
C ₁ -C _a -C _β -C _γ	-1	180	-179,450	-179,940
	0	180	-180	-178,749
	+1	180	-180	-179,997
C _a -C _β -C _γ -O	-1	179,999	-175,030	179,983
	0	179,999	179,999	-96,422
	+1	179,999	179,999	179,929

En el caso del Alcohol Sinapil, de nuevo podemos observar que no hay cambios significativos, a excepción del cambio de orientación en los grupos sustituyentes en los Carbonos 3 y 5, este tipo de cambios podría tener alguna influencia en la polimerización del Alcohol Sinapil, pero dado que este no puede realizar enlaces en los sitios 3 y 5 del anillo aromático, cambios en las orientaciones de estas posiciones pueden clasificarse como prácticamente irrelevantes; de nuevo la cadena principal presenta una ligera reorientación del grupo terminal OH, evento fácilmente explicable debido a la lejanía relativa de este con respecto al anillo aromático lo cual previene al grupo de ser apantallado por la nube electrónica mucho más fuerte del anillo y de los grupos OCH₃.

3.3 CARACTERÍSTICAS ÓPTICAS

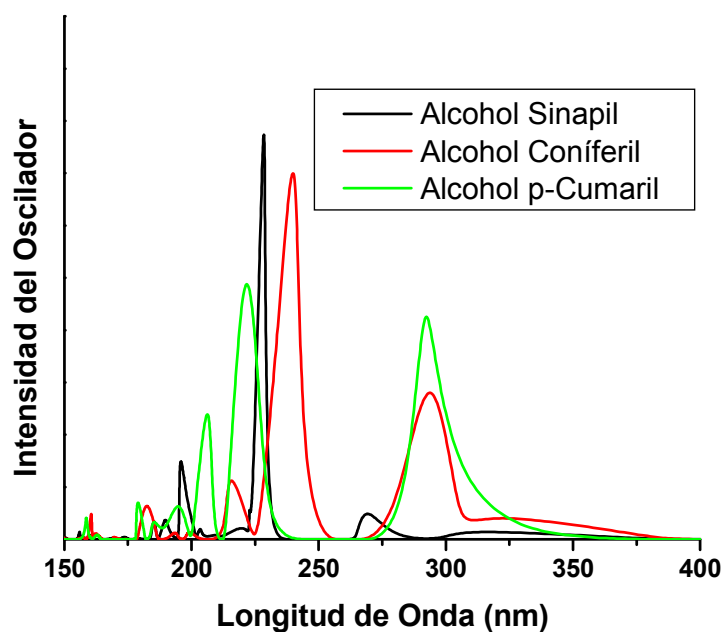
Para el estudio de las propiedades ópticas se realizó un cálculo de Configuración de Interacciones o CI con el método ZINDO/S aplicando un criterio de excitación de energía de 75 electronvoltios (eV). Se obtuvieron los siguientes resultados que aparecen consignados en la Tabla 14, donde se consigna la energía de los orbitales moleculares más alto ocupado (HOMO) y más bajo desocupado (LUMO), y el tamaño del GAP obtenido como la diferencia entre las energías de HOMO y LUMO, los datos fueron obtenidos para los tres precursores en estado neutro de carga. A primera vista se aprecia el gran tamaño del GAP óptico mostrando que las estructuras estudiadas son de naturaleza marcadamente no conductora

Tabla 14. Energías de HOMO, LUMO y GAP en electronvoltios (eV) para los precursores de la lignina; geometrías optimizadas con el método MNDO y características energéticas con ZINDOS.

Precursor	HOMO	LUMO	GAP
Alcohol p – Cumaril	-7,678	0,211	7,890
Alcohol Coniferil	-7,635	0,215	7,851
Alcohol Sinapil	-8,024	0,663	8,687

A continuación en la Figura 10 se puede observar la simulación del espectro ultravioleta de los precursores de la lignina, obtenidos con el método semiempírico ZINDO/S en el modo de interacción de configuraciones CI y una excitación de 75 electronvoltios. El rango está restringido al ultravioleta visible para efectos de una mejor comparación con los resultados experimentales reportados; así mismo el trazado ha sido suavizado de forma automática en el paquete Microcal Origin 7.

Figura 10. Simulación del espectro ultravioleta de los precursores de la Lignina. Rango de ultravioleta visible, obtenido con el método ZINDO/S en modo de configuración CI.



En la Tabla 15 se pueden observar los valores y los tipos de transiciones más notables en las simulaciones de los espectros UV de los precursores. Las más importantes se encuentran en el rango de 215 a 290 nm, lo que concuerda con los valores experimentales reportados.[28]

Las diferencias se pueden explicar debido a que las muestras experimentales siempre aparecen ligadas a otros compuestos contaminados con metales tales como el Sodio, Azufre y Cloro producto de procesos industriales de extracción de pulpa de madera, así pues, hay presencia de unidades fragmentadas y contaminantes orgánico e inorgánicos que alteran los rangos de absorción.

Tabla 15. Transiciones ópticas mas intensas de la simulación del espectro ultravioleta de los precursores de la lignina obtenidas con el método ZINDO/S en configuración CI.

Precursor	Longitud de Onda	Fuerza del Oscilador	Transición
Alcohol p – Cumaril	221,398	0,671	$ H - 1\rangle \rightarrow L\rangle$:-0,512
Alcohol Coníferil	241,79	0,936	$ H - 1\rangle \rightarrow L + 1\rangle$:-0,471
Alcohol Sinapil	228,936	0,893	$ H\rangle \rightarrow L + 1\rangle$:-0,334
			$ H - 1\rangle \rightarrow L\rangle$:-0,555

En la Figura 11 se tiene la simulación del espectro infrarrojo o vibracional de los precursores de la lignina, obtenidos con un cálculo de vibraciones del paquete HyperChem 5.1 utilizando el método MNDO, la longitud de onda en cm^{-1} y la intensidad en km/mol , es interesante notar que los tres espectros tienen ciertas características en común; todos tiene los picos más intensos en los mismo rangos, tal como se ve en la Tabla 16.

Es interesante notar también que en los espectros hay un gran espacio donde no se registra actividad vibracional, entre 2000 y 3000 cm^{-1} , y que la mayor parte de la actividad mas intensa se debe a los modos de “bending” y “stretching” asociados bien al anillo, en el rango de 1000 a 2000 cm^{-1} , o a los grupos OCH_3 , entre 3000 y 3500 cm^{-1} o a los grupos OH terminales asociados a la posición 4 del anillo bencénico y a la terminación de la cadena principal entre 3500 y 4000, y 0 y 500 cm^{-1} respectivamente; el pico más intenso que siempre está localizado en la región de los 1700 cm^{-1} corresponde al moviendo de “stretching” del anillo bencénico, lo que además coincide con las predicciones que acerca del espectro infrarrojo de los bencenos sustituidos se hacen en la literatura.[29]

Figura 11. Simulación de los espectros infrarrojos de los precursores de la lignina. En su orden: (a) Alcohol p Cumaril; (b) Alcohol Coniferil; (c) Alcohol Sinapil. Obtenidos con el método MNDO

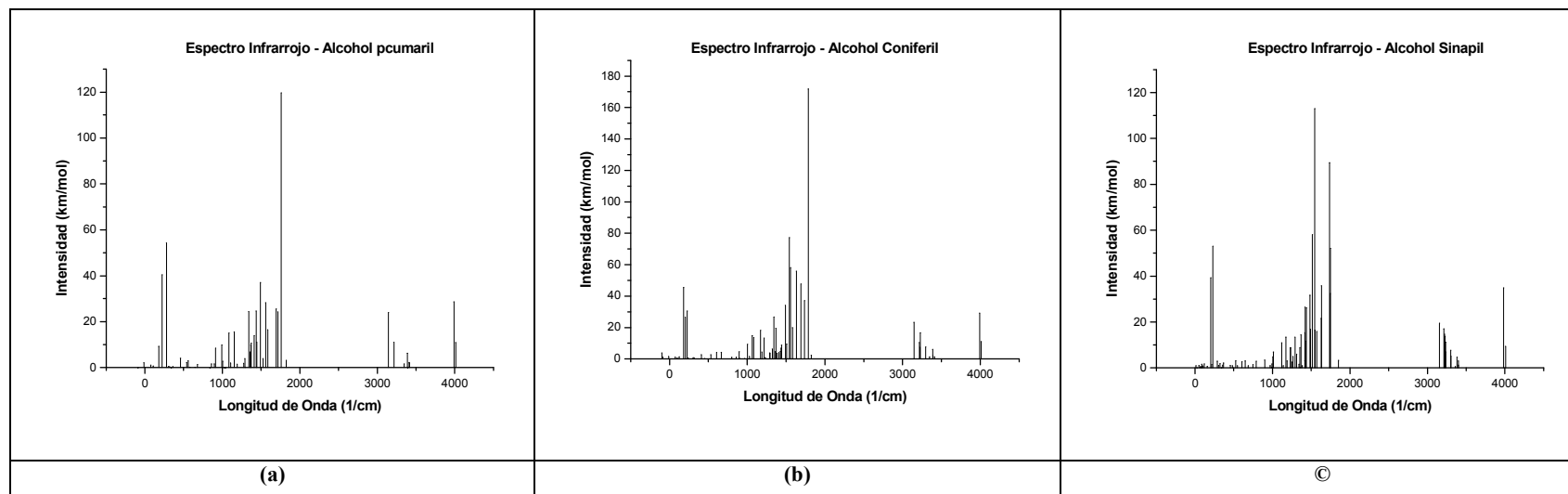


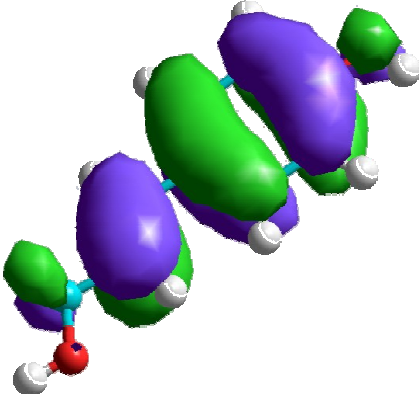
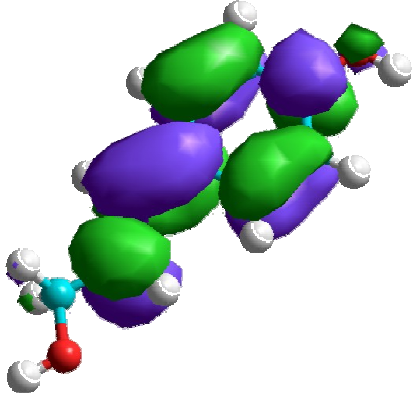
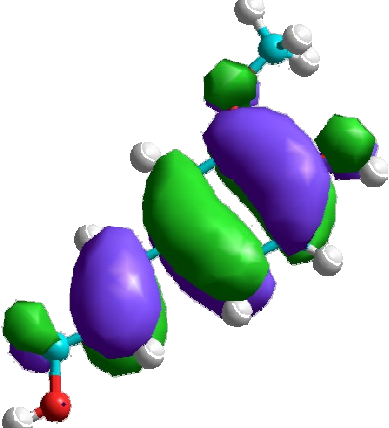
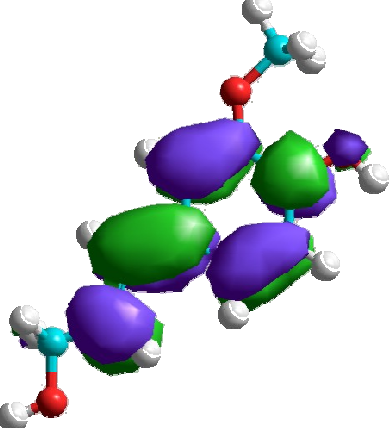
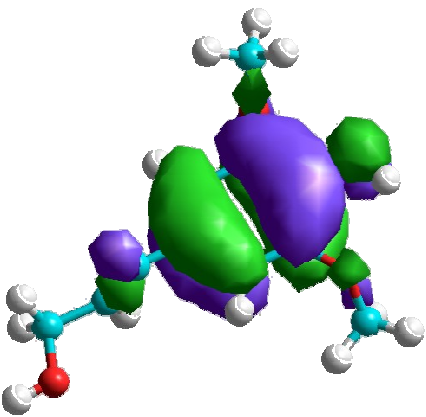
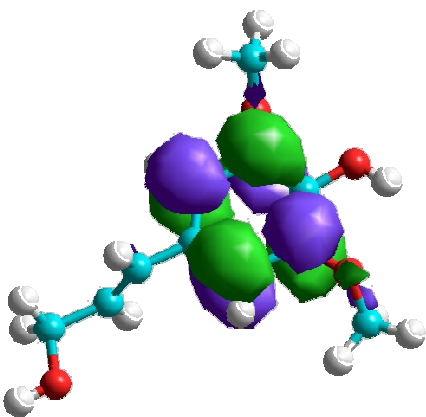
Tabla 16. Transiciones más intensas de la simulación del espectro infrarrojo de los precursores de la lignina obtenidas con el método MNDO, Frecuencias en 1/cm e Intensidades en km/mol.

Pico	Alcohol p Cumaril		Alcohol Coniferil		Alcohol Sinapil	
	Frecuencia	Intensidad	Frecuencia	Intensidad	Frecuencia	Intensidad
1	258,050	54,518	179,785	45,406	233,452	53,613
2	1485,688	36,948	1541,592	77,697	1530,411	114,089
3	1754,025	119,686	1780,858	172,146	1731,663	90,411
4	3133,720	23,457	3133,720	22,703	3160,554	19,982
5	3983,868	28,737	3999,105	20,205	3972,271	35,440

En la Figura 12 podemos apreciar una representación de los orbitales más alto ocupado u HOMO y más bajo desocupado o LUMO, obtenidos mediante un calculo “single point” en el método ZINDO/S, en el paquete computacional HyperChem 5.1; las representaciones gráficas aquí presentadas fueron obtenidas a partir de los resultados del paquete. Aparentemente estos orbitales son de tipo π , típicamente asociados a estructuras planas, se puede apreciar que los orbitales tienden a concentrarse en el anillo bencénico y los primero miembros de la cadena de Carbonos que empieza en el átomo 1 del anillo de benceno, los grupos CH_3 en las posiciones 3 y 5 del anillo aromático contribuyen poco.

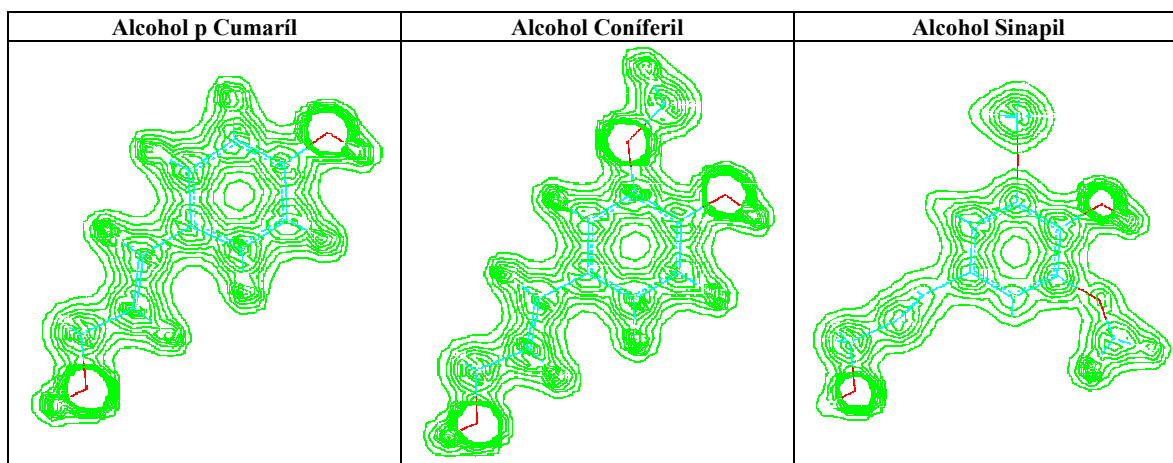
También es posible observar que los orbitales HOMO siempre aparecen, en los tres precursores, en la misma parte del anillo bencénico, lo que cambia es la forma de los orbitales LUMO, estos al parecer se ven mas afectados por los grupos sustituyentes al cambiar de forma significativa de precursor a precursor, así pues las acciones de transferencia de carga entre el HOMO y el LUMO se concentra principalmente en la estructura resonante del anillo bencénico ligando una gran parte de la actividad electrónica de estas moléculas a estas entidades.

Figura 12. HOMO y LUMO de los precursores de la Lignina. Graficas obtenidas con renderizaciones basadas en los resultados del método ZINDO/S CI.

Precursor	HOMO	LUMO
Alcohol p-Cumaril		
Alcohol Coniferil		
Alcohol Sinapil		

La densidad de electrones o densidad de carga es presentada en el paquete HyperChem 5.1 como la probabilidad de encontrar un electrón a un punto determinado del espacio de la molécula, esta representación es gráfica y se calcula a partir de los elementos de la matriz de densidad.

Figura 13. Representación gráfica de la Densidad de Carga de los precursores de la Lignina. Gráficas obtenidas a partir de los datos del método ZINDO/S bajo configuración CI.



La Figura 13 muestra las representaciones gráficas de la densidad electrónica de carga de los precursores, se aprecia que la carga se concentra fundamentalmente en el anillo aromático lo que sugiere que en gran medida el comportamiento de los precursores esta determinado por la naturaleza de los enlaces π conjugados del anillo bencénico, otra característica importante es que en la literatura se reporta a los enlaces que tienen lugar en la cadena principal como los más abundantes, especialmente aquellos que involucran la posición β , esto podría explicarse debido a que la concentración de carga en el anillo demanda mucha energía para poder realizar enlaces en el de forma que las posiciones alejadas de la cadena se ven favorecidas.

El potencial electrostático clásico para q_n cargas puntuales es la energía potencial en la posición \mathbf{R} :

$$V = \sum \frac{q_i}{|R - r_i|} \quad (25)$$

Para una molécula con una distribución electrónica de carga continua y cargas nucleares puntuales, la expresión se transforma en:

$$V = \sum \frac{Z_A}{|R - R_A|} - \int \frac{|\Psi|^2 d\tau}{|R - r|} \quad (26)$$

El potencial electrostático indica lo que un reactante “ve” al acercarse a una molécula, y su representación gráfica puede utilizarse para determinar visualmente las trayectorias posibles para la aproximación de reactante.

En las representaciones gráficas obtenidas del paquete HyperChem 5.1 una región muy reactiva de una molécula es representada con un color que tiende al rojo o al violeta, mientras que una región poco reactiva se representa con un color que tiende al verde.

La Figura 14 muestra la simulación del potencial electrostático de los precursores en tres estados de carga, neutro, +1 y -1, las representaciones gráficas han sido obtenidas a partir de los datos del método MNDO. Para el Alcohol p Cumaril en estado neutro se observa que los sitios donde hay oxígenos presentan una gran reactividad, y hay alguna aunque no tan evidente en el anillo bencénico y en las posiciones α y β de la cadena principal, esto explicaría porqué estos son los sitios favoritos de enlace en la formación de las estructuras poliméricas.

Para el caso del estado de carga -1 podemos observar como se incrementa la reactividad en los sitios α y β de las cadenas principales y en los grupos OH terminales indicando que son




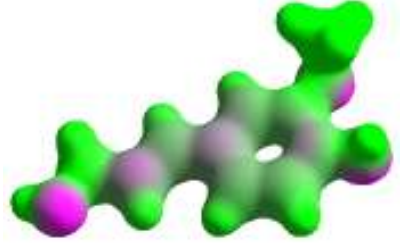
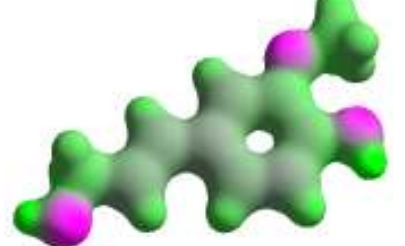
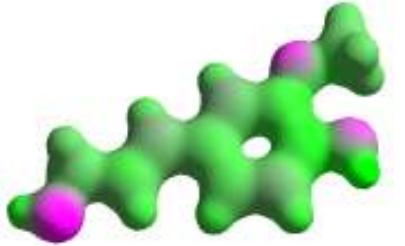



favorecidos en el proceso de polimerización; para el caso del estado de carga +1 tenemos el fenómeno contrario, la reactividad disminuye

En el caso del Alcohol Coníferil se tiene que en el estado neutro de carga el comportamiento es similar al del Alcohol p Cumaril, los oxígenos y un poco el anillo bencénico y los primeros sitios de la cadena principal son los más electronegativos, en el estado de carga -1 la electronegatividad se concentra de forma evidente en los oxígenos, en los carbonos 1 y 4 del anillo bencénico y en el carbono β de la cadena principal, para el estado +1 la electronegatividad se concentra únicamente en los oxígenos.

El Alcohol Sinapil presenta el siguiente comportamiento: en el estado neutro de carga sigue siendo similar al de los otros dos precursores, la electronegatividad se concentra en los oxígenos y en algunos sitios del anillo y la cadena principal, para el estado -1 la electronegatividad sigue manteniéndose en los oxígenos y aparece un poco más en el carbono β de la cadena principal, en el estado +1 ocurre un fenómeno interesante, no hay diferencias aparentes entre el estado +1 y el neutro.

Resumiendo, se puede afirmar que estas estructuras tienen un comportamiento aceptador de carga que principalmente se presenta en el estado -1 donde hay una mayor cantidad de sitios de reactividad favorable, estas características indican que se favorece una reacción nucleofílica, la cual es muy propia de los procesos asociados a la polimerización de la lignina.

Figura 14. Potencial Electrostático de los precursores de la Lignina. Graficas obtenidas con el método ZINDO/S CI

Precursor	-1	0	+1
Alcohol p-Cumaril			
Alcohol Coniferil			
Alcohol Sinapil			

4. LOS DÍMEROS

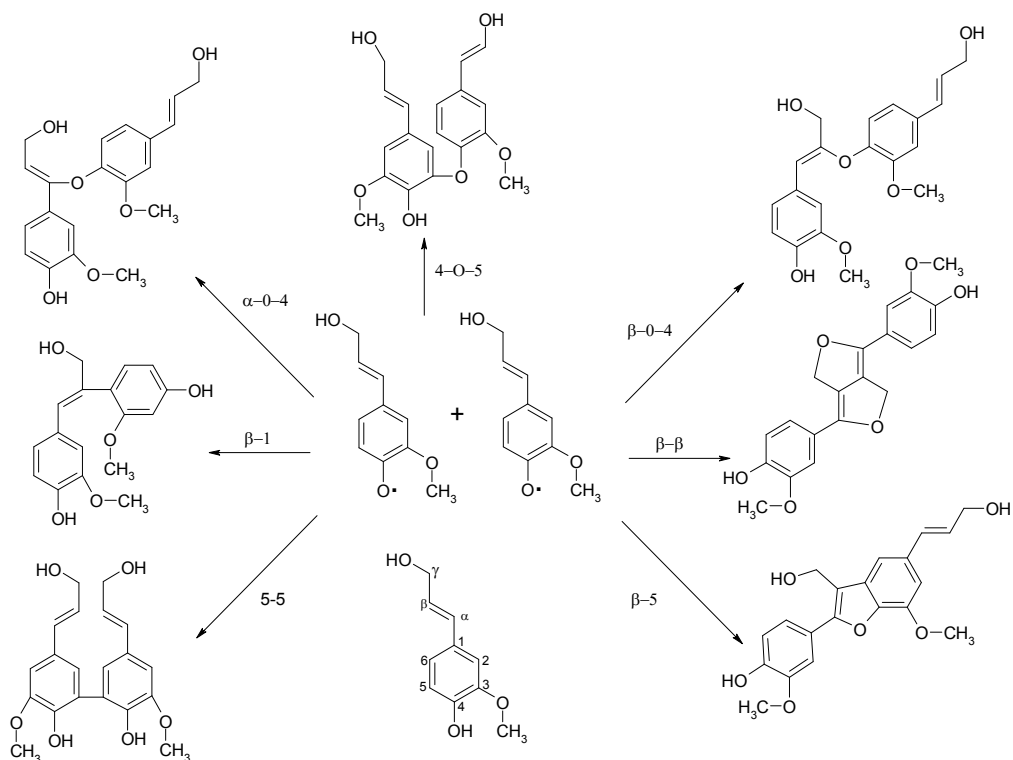
4.1 DEFINICIÓN Y ESTRUCTURA

La polimerización de la lignina se lleva a cabo mediante el mecanismo de radical libre, el cual es explicado en forma sucinta en el marco teórico bajo el título “Precursores y Polimerización”, cabe recalcar que aunque el mecanismo de radical libre es entendido en forma general para el caso de la lignina, el mecanismo y el control del mismo mediante el cual esta se deposita en la pared celular sigue siendo una incógnita, pues solo se conocen unas pocas etapas de la formación del biopolímero, siendo las características más importantes que ciertos órganos especializados de las células como el aparato de Golgi están involucrados y que la polimerización es iniciada y mantenida enzimáticamente finalizando al agotarse tanto el espacio en la pared celular como los precursores disponibles; en la Figura 15 podemos observar algunas de las etapas de la dimerización de los precursores. Es importante aclarar que las estructuras aquí estudiadas no representan necesariamente la forma final de las moléculas, dado que la variabilidad de la lignina en cuanto a cantidad y conexión de unidades hace prácticamente imposible elucidar la forma y cantidad de estructuras que puedan hallarse en la pared celular.

La Figura 15 muestra una etapa en la formación de los productos diméricos más abundantes en la lignina, utilizando el Alcohol Coníferil como modelo; dadas las configuraciones y combinaciones de enlaces que se presentan se puede afirmar que hay tres grandes grupos de estructuras a estudiar: el primero es el que comprende las moléculas con enlaces de solo Carbono – Carbono, el segundo, las moléculas con enlaces Carbono – Oxígeno – Carbono, y el tercero las moléculas que combinan los dos enlaces mencionados, la importancia de esta clasificación surge del hecho de que los enlaces de Carbono – Oxígeno aparecen fundamentalmente en la polimerización de las grandes cadenas de unidades precursoras mientras que los enlaces Carbono – Carbono y los combinados aparecen generalmente

uniendo las grandes cadenas y las unidades condensadas mas pequeñas, es importante aclarar que los datos experimentales predicen el enlace β -O-4 como el mas abundantemente detectado, por esta razón se les prestará un poco mas de atención a su estudio.[1,2]

Figura 15. Reacciones que llevan a la formación de los productos diméricos más abundantes en la Lignina. En esta ilustración se usa el Alcohol Coníferil.



4.2 CARACTERÍSTICA ESTRUCTURALES Y ELECTRÓNICAS

A continuación se explorarán las características estructurales y electrónicas de los productos diméricos más abundantes de los precursores de la lignina, empleando para este propósito el método semiempírico MNDO bajo las condiciones expuestas en el apartado de

metodología; en la Tabla 17 se tienen los valores del calor de formación de las moléculas estudiadas para estructuras en geometría libre y plana, junto estos se encuentran los datos del costo energético necesario para forzar las moléculas al plano, se nota que a diferencia de los precursores no abundan las estructuras planas solo para el Alcohol p Cumaryl se tiene un único caso, el dímero β - β , para esta clase de dímeros el costo energético de llevar las estructuras al plano varía de 0 a 41 kcal/mol; para el Alcohol Coníferil no hay casos de dímeros planos y los valores varían entre 8 y 48 kcal/mol; para el Alcohol Sinapíl se tiene un rango entre 20 y 78 kcal/mol; para todos los casos, con la excepción del Alcohol Sinapil, las estructura de mayor y menor calor de formación son las que involucran enlaces tipo Carbono – Carbono, y combinados (β -1, β - β y 5-5) y las estructuras que involucran los enlaces Carbono – Oxígeno (β -O-4, α -O-4 y 4-O-5) se ubican en la parte central del rango de valores.

Tabla 17. Calores de Formación de los productos diméricos más abundantes de la lignina, geometrías libres y planas, costos energéticos y calores de formación en kcal/mol.

Tipo de Enlace	Alcohol p – Coumaryl		Alcohol Coniferyl		Alcohol Sinapyl	
	Libre Plana	Costo	Libre Plana	Costo	Libre Plana	Costo
β -1	-84,210 -42,372	41,838	-161,019 -128,535	32,484	-238,259 -202,590	35,705
β - β	-83,923 -83,923	0	-164,013 -156,021	7,992	-241,361 -230,966	10,395
β -O-4	-104,340 -77,571	26,769	-179,470 -125,633	53,837	-258,029 -172,949	85,080
α -O-4	-104,749 -77,330	27,419	-180,915 -132,221	48,694	-256,268 -177,362	78,906
4-O-5	-105,741 -93,158	12,538	-182,299 -156,969	25,330	-	-
β -5	-109,340 -99,010	10,330	-186,723 -171,467	15,256	-	-
5-5	-120,935 -93,582	27,353	-197,492 -154,684	42,808	-	-

En la Figura 16 se puede observar el comportamiento gráfico de los calores de formación para los productos diméricos, es interesante que el comportamiento de los valores se

asemeja al de los precursores, con las diferencias energéticas casi constantes, esto puede explicarse debido a que las estructuras diméricas conservan la regularidad de los precursores que comparten la estructura básica común: el anillo bencénico y la cadena principal y solo se diferencian en la cantidad de grupo sustituyentes. El proceso de dimerización tiende a conservar esta regularidad y hay solamente una excepción, en el proceso de formación del dímero β -1 solo una de las unidades permanece completa la otra pierde la cadena principal quedando solamente el anillo y los grupos OCH_3 , afortunadamente, tal como se ve en la Tabla 3 el porcentaje de abundancia de este tipo de estructura en el patrón macromolecular es bastante pequeño.

Figura 16. Calores de Formación de los principales productos diméricos de los precursores de la lignina en maderas blandas de acuerdo al método MNDO, kcal/mol.

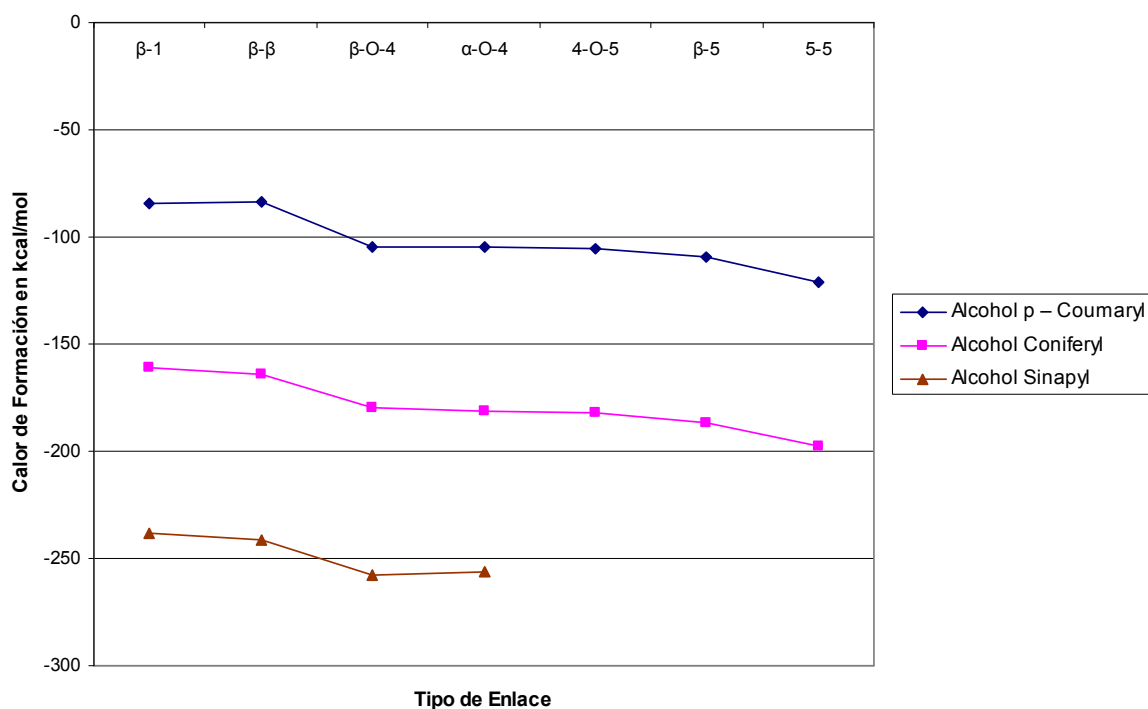


Tabla 18. Momentos de Dipolo de los productos diméricos más abundantes de la lignina, obtenidos de los datos de las simulaciones con el método MNDO, en Debyes.

Enlace	Alcohol p - Cumaril	Alcohol Coniferil	Alcohol Sinapil
4 - O - 5	3,005	2,962	-
5 - 5	1,969	3,161	-
α - O - 4	2,305	2,286	2,580
β - 1	1,995	3,908	3,322
β - 5	2,020	4,435	-
β - β	0,000	3,555	2,702
β - O - 4	1,225	3,424	4,382

En la Tabla 18 se pueden apreciar los valores del momento de dipolo para los productos diméricos estudiados en esta sección, en Debyes, los valores siguen asociados a las mismas regiones que en los precursores, es decir en el sitio donde empiezan las estructuras apuntando hacia las regiones de los grupos CH₃ en las posición 3 y 5 del anillo bencénico.

También es importante notar que los valores tienden a ser grandes aunque hay dos casos especiales, el dímero β - β del Alcohol p Cumaril que tienen momento de dipolo 0 y el dímero β -O-4 del Alcohol Sinapil, que tiene un valor de 4,382, en el primer caso esto se debe a la alta simetría de la estructura que es plana por naturaleza y en el segundo caso a su alta reactividad.

En la Tabla 19 se relacionan los datos de geometría para los enlaces que conectan las dos unidades precursoras en las estructuras estudiadas en esta sección, obtenidos con el método MNDO, los enlaces para las moléculas que involucran uniones Carbono - Carbono varían en un rango de entre 1,46 y 1,49 Å y los Carbono - Oxígeno lo hacen en el rango de 1,36 a 1,43 Å, valores esperados para este tipo de uniones.

Tabla 19. Longitudes de los enlaces en los productos diméricos más abundantes del Alcohol p – Cumaril en la lignina, longitudes en Å y ángulos en grados.

Enlace	Enlace (s) Componentes	Alcohol p-Cumaril	Alcohol Coniferil	Alcohol Sinapil
β -1	C – C	1,491	1,492	1,492
5-5		1,487	1,488	---
β -O-4	C – O – C	1,374 – 1,371	1,373 – 1,370	1,374 – 1,366
α -O-4		1,377 – 1,371	1,378 – 1,365	1,369 – 1,365
4-O-5		1,372 – 1,374	1,369 – 1,375	---
β - β	C – C	1,486	1,488	1,488
	C – O – C	1,429 – 1,383 1,429 – 1,383	1,380 – 1,433 1,380 – 1,433	1,433 – 1,380 1,433 – 1,380
β -5	C – C	1,460	1,460	---
	C – O – C	1,377 – 1,365	1,376 – 1,363	---

En la Tabla 20 se pueden observar los datos de ángulos dihedrales y planos en los enlaces para los productos diméricos más abundantes de la lignina, los valores de ángulos dihedrales para los dímeros con enlaces tipo Carbono – Oxígeno se encuentran en el rango de 121 a 126 grados, mientras que para los ángulos planos la variación es mas grande comprendiendo un rango de 51 a 150 grados, para las demás estructuras, es decir para aquellas de enlaces combinados los valores se encuentran en rangos de 107 a 121 para los ángulos atómicos y de 0 a 180 para los ángulos de torsión, los datos referentes al dímero β -O-4 del Alcohol Coníferil coinciden con los reportados en la literatura.[31]

Tabla 20. Ángulos dihedrales y planos en los productos diméricos más abundantes del Alcohol p – Coumaryl en la lignina, longitudes en Å y ángulos en grados.

Enlace	Enlace (s) Componentes	Alcohol p-Cumaril		Alcohol Coniferil		Alcohol Sinapil	
		Atómico	Torsión	Atómico	Torsión	Atómico	Torsión
β -1	C – C	---	89,310	---	89,058	---	91,197
5-5		---	92,243	---	88,820	---	---
β -O-4	C – O – C	122,815	51,908	123,512	150,077	123,789	70,472
α -O-4		121,677	52,793	122,875	71,563	126,666	105,070
4-O-5		121,261	137,625	122,097	64,845	---	---
β - β	C – C	---	0	---	179,707	---	179,684
	C – O – C	112,1 121,1		111,429 111,429	0	111,422 111,422	0
β -5	C – C	---	179,378	---	179,530	---	---
	C – O – C	107,399		107,418	-179,668	---	---

Tabla 21. Calor de Formación de los productos diméricos más abundantes de los precursores de la lignina en diferentes estados de carga, geometrías optimizadas con el método MNDO, en kcal/mol.

Tipo de Enlace	Estado de Carga	Alcohol p – Cumaril	Alcohol Coníferil	Alcohol Sinapil
β -1	-1	-102,421	-184,617	-264,120
	0	-84,210	-161,019	-238,259
	1	102,477	28,611	-52,511
β - β	-1	-113,341	-195,096	-273,576
	0	-83,923	-164,013	-241,361
	1	78,119	3,445	-71,640
β -O-4	-1	-128,443	-209,707	-288,785
	0	-104,340	-179,470	-258,029
	1	70,214	-7,526	-86,817
α -O-4	-1	-122,925	-210,055	-282,845
	0	-104,749	-180,915	-256,268
	1	73,766	-4,381	-79,100
4-O-5	-1	-129,407	-209,709	-
	0	-105,741	-182,299	-
	1	75,835	-5,235	-
β -5	-1	-132,134	-217,487	-
	0	-109,340	-186,723	-
	1	72,456	-3,470	-
5-5	-1	-142,449	-227,182	-
	0	-120,935	-197,492	-
	1	58,251	-20,766	-

En la Tabla 21 se tienen los valores de calor de formación de los productos diméricos más abundantes de la lignina en varios estados de carga, neutro y ± 1 , tal como se observo en el caso de los precursores, el calor de formación en el estado -1 es considerablemente menor que en los demás estados de carga, los valores se concentran en un rango de aproximadamente 40 kcal/mol y en general todos los valores son mas pequeños que aquellos de los precursores, también se observa que el valor del calor de formación tiende a disminuir al aumentar la complejidad de la estructura, es así que los dímeros de Alcohol p Cumaril tienen un valor mas alto que los de Alcohol Sinapil, se puede atribuir este comportamiento al efecto estabilizador que tienen los grupos metoxy en los anillos bencénicos, desafortunadamente aunque los dímeros de Alcohol Sinapil tengan valores de calor de formación tan bajos la estructura misma de estos no permite que se presenten en de forma significativa en la estructura macromolecular de la lignina ya que al tener el

precursor ocupados los sitios posibles de adición para los mecanismos de enlace Carbono – Oxígeno es imposible que se polimericen cadenas grandes a partir de el.

Tabla, 22. Energías de HOMO, LUMO y GAP en electronvoltios (eV) de los principales productos diméricos de los precursores de la lignina; geometrías optimizadas con el método MNDO y características energéticas con ZINDO/S en configuración CI.

Tipo De Enlace	Estado de Carga	Alcohol p Cumaril			Alcohol Coniferil			Alcohol Sinapil		
		HOMO	LUMO	GAP	HOMO	LUMO	GAP	HOMO	LUMO	GAP
β -1	-1	1,281	3,988	2,707	1,198	3,904	2,706	1,142	3,814	2,272
	0	-8,073	-0,695	8,768	-7,981	0,676	8,658	-7,972	0,638	7,333
	+1	-8,666	-3,833	4,833	-8,797	-3,488	5,309	-8,849	-3,390	5,459
β - β	-1	0,830	3,486	2,256	0,726	3,388	2,662	0,668	3,319	2,651
	0	-6,679	-0,330	6,348	-7,047	0,468	7,515	-7,070	0,437	6,632
	+1	-7,751	-4,005	3,746	-7,760	-3,975	3,785	-7,787	-3,945	3,842
β -O-4	-1	1,768	3,160	1,392	1,716	2,912	1,196	1,664	2,912	1,248
	0	-7,994	0,673	8,667	-7,773	0,667	8,440	-7,823	0,582	8,406
	+1	-8,717	-3,831	4,886	-8,583	-3,697	4,886	-8,436	-3,553	4,883
α -O-4	-1	1,744	3,215	1,471	1,543	3,056	1,513	1,735	2,805	1,070
	0	-8,128	0,541	8,669	-8,077	0,511	8,588	-8,068	0,578	8,647
	+1	-9,019	-3,841	5,178	-8,829	-3,746	5,083	-8,771	-3,507	5,264
4-O-5	-1	1,856	3,057	1,201	1,720	3,067	1,347	-	-	-
	0	-7,954	0,584	8,538	-7,979	0,534	8,513	-	-	-
	+1	-9,141	-3,932	5,209	-8,969	-3,722	5,247	-	-	-
β -5	-1	1,225	3,845	2,620	1,108	3,801	2,693	-	-	-
	0	-7,547	0,345	7,892	-7,591	0,333	7,924	-	-	-
	+1	-8,534	-3,978	4,556	-8,598	-3,807	4,791	-	-	-
5-5	-1	1,775	3,174	1,399	1,584	3,069	1,485	-	-	-
	0	-8,164	0,553	8,717	-8,112	0,510	8,622	-	-	-
	+1	-9,029	-3,843	5,186	-8,944	-3,740	5,204	-	-	-

En la Tabla 22 podemos observar los valores de las características electrónicas Energías de HOMO, LUMO y GAP en electronvoltios (eV), de los productos diméricos más abundantes de los precursores de la lignina, las geometrías han sido optimizadas con el método MNDO y las características energéticas con ZINDO/S en configuración CI, se puede apreciar que el GAP disminuye considerablemente para el estado de carga -1, en algunos casos hasta casi 7 electronvoltios, lo que sugiere un fuerte comportamiento aceptador de electrones para estas estructuras.

Ahora bien, al tomar en cuenta todos los datos hasta ahora analizados se puede llegar a una conclusión preliminar acerca de la naturaleza del proceso de polimerización y crecimiento de la lignina, los resultados de las optimizaciones de geometría han llevado a valores de calor de formación que muestran al Alcohol Sinapil como el precursor con mejores posibilidades de ser el predominante en la estructura, pero el hecho de que este precursor tenga ocupada la posición 5 del anillo bencénico reduce las posibilidades de este para realizar ciertos tipos de enlace dado que tiende a cerrar las estructuras al tener tantos grupos terminales que no dejan espacio para la inclusión de otras estructuras.

Es así que los Alcoholes Coníferil y p Cumaril aparecen como los más apropiados para conformar la estructura, la naturaleza de aceptadores de electrones de las estructuras estudiadas se ve confirmada por las observaciones de los valores de calor de formación tanto de precursores como de dímeros en el estado de carga -1, además se puede observar que aunque hay estructuras con perfiles energéticos muy buenos, por ejemplo los enlaces 5-5 y β -5, son los enlaces de tipo Carbono – Oxígeno los que presentan las características adecuadas para el crecimiento de la lignina, si miramos particularmente al Alcohol Coníferil y al enlace β -O-4 se presentan unos resultados que respaldan los resultados experimentales encontrados en la literatura [32] y que los señalan como estructuras definidoras de la lignina en maderas blandas.

4.3 CARACTERÍSTICAS ÓPTICAS

A continuación se realiza la observación de ciertas características ópticas de los productos diméricos más abundantes de la lignina, estas simulaciones fueron realizadas con el método ZINDO/S en configuración CI a partir de las geometrías optimizadas obtenidas con el método MNDO, se utilizó un criterio de 6 orbitales excitados, 3 arriba y 3 debajo del GAP, ahora bien, en la Tabla 22 se tiene, tal como ya se mencionó, la energía del orbital molecular más alto ocupado (HOMO) y más bajo desocupado (LUMO), también tenemos el tamaño del GAP, todo esto para los siete productos diméricos en varios estados de carga.

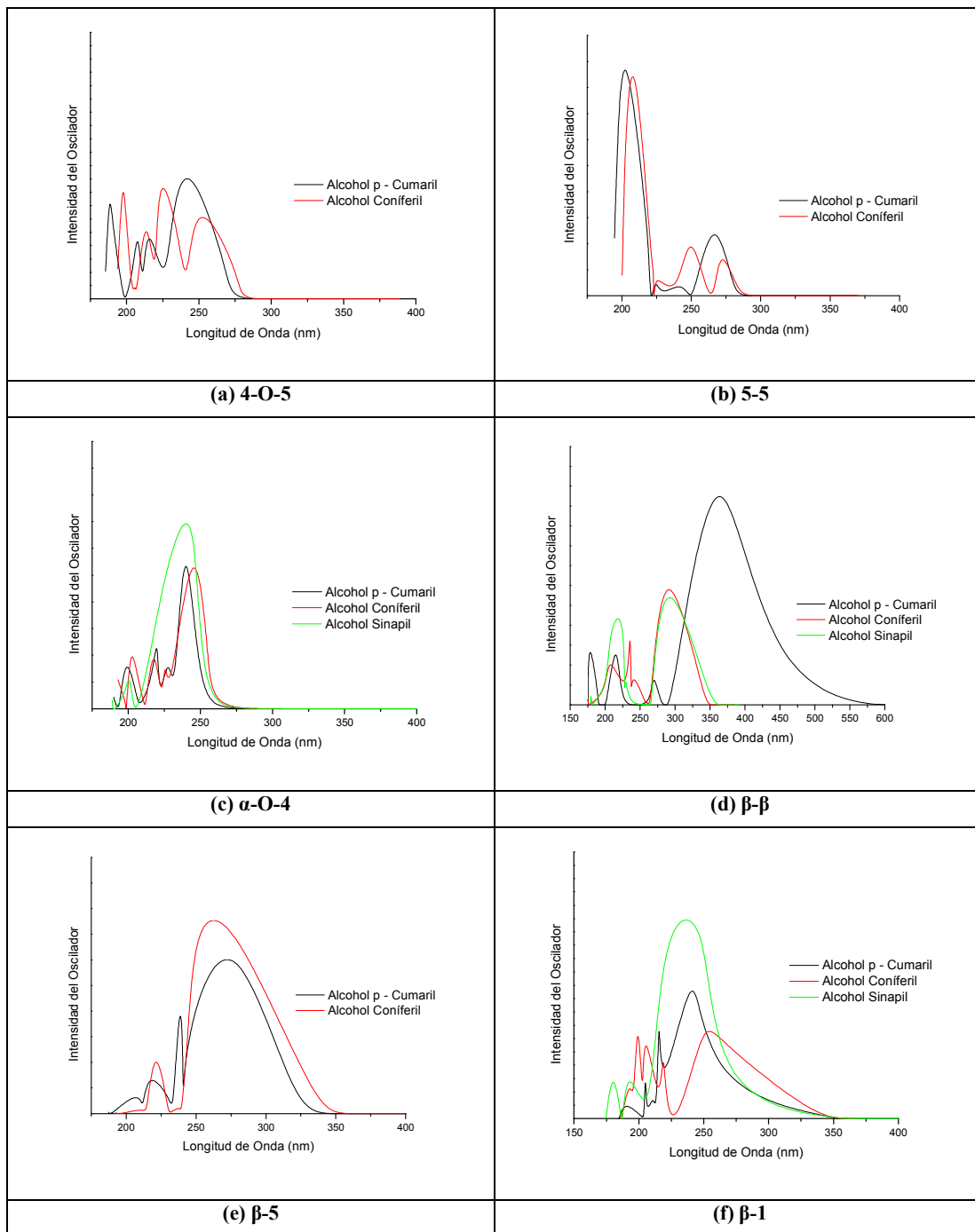
A primera vista se puede notar que los resultados del GAP en el estado neutro de carga son bastante grandes para todas las estructuras, denotando un marcado comportamiento aislante, oscilando alrededor de los 8 eV; en general para todas las estructuras en el estado de carga +1 los valores disminuyen aproximadamente a la mitad, pero es en el estado de carga -1 que se presenta una disminución apreciable de estos valores.

Más detalladamente el Alcohol p Cumaril presenta valores en el rango de 1,3 hasta 2,7 eV siendo el dímero 4-O-5 el de menor valor, para el Alcohol Coníferil, el rango corre desde 1,1 hasta 2,7 eV el menor valor corresponde al dímero β -O-4 y para el Alcohol Sinapil, el rango va desde 1 a 2,6 eV correspondiendo el menor valor al dímero α -O-4, este comportamiento del GAP, especialmente en el dímero β -O-4 del Alcohol Coníferil cuyo calor de formación en este estado de carga también es mucho menor que en estado neutro (-128,443 kcal/mol) este comportamiento muestra que esta estructura en presencia de una carga negativa tiende a formarse más fácilmente.

En la Figura 17 se muestra la simulación del espectro ultravioleta de los productos dimericos tipo: (a) 4-O-5, (b) 5-5, (c) α -O-4, (d) β - β , (e) β -5 y (f) β -1 de los precursores de la lignina, en el rango de ultravioleta visible obtenidos mediante el método ZINDO/S en configuración CI a partir de las geometrías optimizadas con el método MNDO.

Las transiciones más destacadas oscilan en el rango de 200 a 250 nm tal como se consigna en la literatura, hay dos notables excepciones, los dímeros β - β y β -5 para los cuales las transiciones más fuertes se presentan en el rango de 275 a 360 nm, si se tiene en cuenta que estos enlaces presentan una combinación única de enlaces (Carbono – Carbono y Carbono – Oxígeno) podemos explicar esta discrepancia con el resto de la estructura al tener en cuenta que lo intrincado de estas estructuras afecta las características ópticas.

Figura 17. Simulación del espectro ultravioleta de los productos diméricos tipo de los precursores de la lignina. Rango de ultravioleta visible obtenidos mediante el método ZINDO/S en CI.



Más específicamente se tiene que para los dímeros que involucran enlaces en la posición 5 del anillo bencénico como el tipo 4-O-5, los picos se encuentran en un rango de 22 nm entre 220 y 240 nm, para los tipo 5-5, el rango se encuentra en la misma región pero es aún más estrecho, solo 9 nm de ancho, y para el tipo β -5 los picos están prácticamente en la misma posición y en el mismo rango, esto se debe principalmente a que las uniones en la posición 5 del anillo bencénico hace que las nubes electrónicas de estos, que de por sí son bastante intensas, interactúan de forma muy activa apantallando los efectos de las cadenas principales y los grupos sustituyentes, lo que lleva a observar comportamientos similares en las simulaciones.

Para los enlaces que ocurren en la cadena principal, se aprecia que el tipo β - β para el caso de los alcoholes Coniferil y Sinapil presentan los picos casi en la misma posición, en el rango de 263 a 283 nm, mientras que el alcohol p - Cumaril lo presenta casi a 80 nm más adelante; para el tipo β -1, los picos se encuentran en una zona de 40 nm cerca del inicio del rango del ultravioleta visible, en estos casos tenemos que el hecho de que el anillo bencénico se halle confinado a los extremos de la estructura permite una mayor variedad de rangos de absorción que involucren a los componentes que los enlaces de la posición 5 de otra forma apantallarían. Finalmente en los enlaces con puentes de Carbono - Oxígeno tales como el α -O-4 y el β -O-4, para el primero se tiene que los picos se encuentran bastante cerca, todos en un rango de 7 nm cerca de los 250 nm.

En la Tabla 23 se pueden apreciar las transiciones ópticas más intensas de las estructuras mencionadas anteriormente, todas de las transiciones ocurren en el rango de $|H - 2\rangle$ a $|L+2\rangle$, a diferencia de los precursores cuyas transiciones ocurren en el rango de $|H - 1\rangle$ a $|L+1\rangle$, esto indica una mayor actividad óptica lo cual puede explicarse debido al incremento en complejidad de estas estructuras, la presencia de dos anillos bencénicos con sus estructuras resonantes y la mayor cantidad de grupo sustituyentes contribuyen también al aumento de la actividad.

Tabla 23. Transiciones ópticas mas intensas de la simulación del espectro ultravioleta de los productos diméricos tipo 4-O-5, 5-5 β - β , β -5, β -1 y α -O-4 de los precursores de la lignina obtenidas con el método ZINDO/S en configuración CI.

Enlace	Precursor	Longitud de Onda	Fuerza del Oscilador	Transición
4-O-5	Alcohol p – Cumaril	243,790	0,529	H⟩ → L⟩: 0,368 H⟩ → L + 2⟩: -0,405
	Alcohol Coníferil	221,653	0,539	H - 1⟩ → L + 1⟩: -0,436 H - 1⟩ → L + 2⟩: -0,393
	Alcohol Sinapil	-	-	-
5-5	Alcohol p – Cumaril	200,794	1,125	H - 2⟩ → L + 2⟩: 0,631
	Alcohol Coníferil	209,171	1,007	H - 2⟩ → L⟩: -0,402 H - 2⟩ → L + 2⟩: 0,458
	Alcohol Sinapil	-	-	-
α -O-4	Alcohol p – Cumaril	239,578	0,748	H⟩ → L + 1⟩: -0,376 H - 1⟩ → L + 2⟩: 0,470
	Alcohol Coníferil	245,842	0,740	H⟩ → L + 1⟩: 0,486 H - 1⟩ → L + 2⟩: -0,427
	Alcohol Sinapil	246,575	0,845	H⟩ → L + 2⟩: -0,546 H - 1⟩ → L⟩: 0,365
β - β	Alcohol p – Cumaril	363,689	1,571	H⟩ → L⟩: 0,697
	Alcohol Coníferil	285,093	0,860	H⟩ → L⟩: 0,678
	Alcohol Sinapil	284,346	0,807	H⟩ → L⟩: 0,691
β -5	Alcohol p – Cumaril	275,844	0,798	H⟩ → L⟩: 0,658
	Alcohol Coníferil	276,065	0,784	H⟩ → L⟩: -0,602
	Alcohol Sinapil	-	-	-
β -1	Alcohol p – Cumaril	244,353	0,686	H⟩ → L + 1⟩: 0,480 H - 1⟩ → L + 1⟩: 0,441
	Alcohol Coníferil	203,576	0,409	H - 2⟩ → L⟩: -0,335 H - 2⟩ → L + 2⟩: 0,543
	Alcohol Sinapil	221,379	0,768	H⟩ → L + 2⟩: 0,503 H - 1⟩ → L + 2⟩: 0,457

Figura 18. Simulación del espectro ultravioleta de los productos diméricos tipo β -O-4 de los precursores de la Lignina. Rango de ultravioleta visible resultados obtenidos mediante el método ZINDO/S en configuración CI.

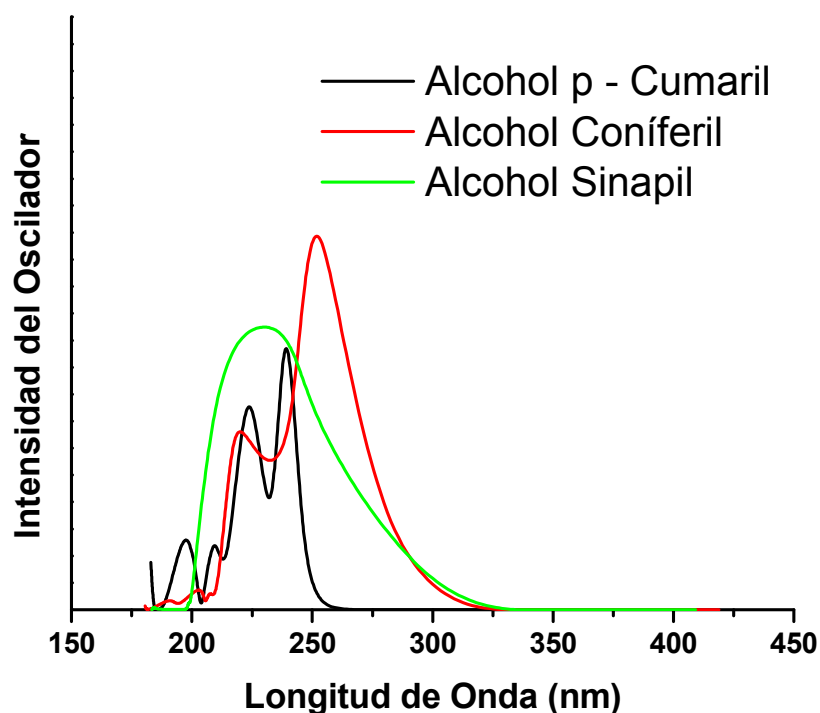


Tabla 24. Transiciones ópticas más intensas de la simulación del espectro ultravioleta de los productos diméricos tipo β -O-4 de los precursores de la lignina obtenidas con el método ZINDO/S en configuración CI.

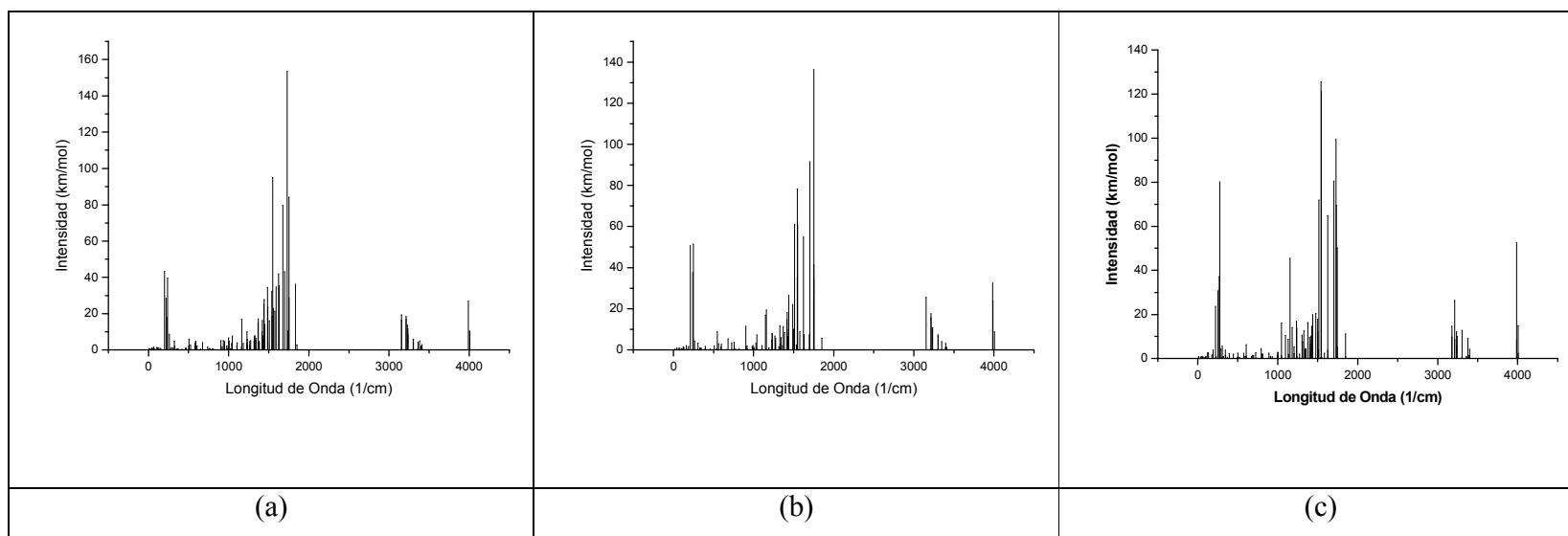
Precursor	Longitud de Onda	Fuerza del Oscilador	Transición
Alcohol p - Cumaril	238,609	0,690	$ H - 1\rangle \rightarrow L + 1\rangle; -0,496$
Alcohol Coníferil	249,581	0,984	$ H\rangle \rightarrow L + 2\rangle; -0,474$ $ H - 1\rangle \rightarrow L\rangle; -0,361$
Alcohol Sinapil	230,199	0,541	$ H - 1\rangle \rightarrow L + 1\rangle; -0,647$

En la Figura 18 se tiene la simulación del espectro ultravioleta de los productos diméricos tipo β -O-4 de los precursores de la lignina, para estas estructuras los picos se hallan en un rango de 20 nm entre 230 y 250 nm, este rango es más amplio que para las demás estructuras diméricas, en la Tabla 24 se tienen los datos de las transiciones ópticas más intensas de la simulación de estos espectros $|H - 1\rangle$ a $|L+1\rangle$.

Se sigue manteniendo la coincidencia con los datos reportados en la literatura [39], lo cual es muy importante dada la necesidad de validar los resultados obtenidos aquí en las simulaciones.

En la Figura 19 se puede apreciar la simulación del espectro infrarrojo o vibracional de los productos diméricos del Alcohol Coníferl: (a) β -O-4 (b) β -5 y (c) 5-5, obtenidos mediante un cálculo de vibraciones con el método MNDO, la longitud de onda esta dada en cm^{-1} y la intensidad en unidades espectroscópicas de km/mol .

Figura 19. Simulación del espectro infrarrojo de los productos diméricos del Alcohol Coníferl: (a) β -O-4 (b) β -5 y (c) 5-5. Obtenidos mediante el método MNDO.



Es interesante notar que los tres espectros son muy similares a aquellos de los precursores, de hecho, tal como se ve en la Tabla 25, los picos más intensos se encuentran en los mismos rangos, esta característica junto a los datos estructurales y electrónicos que hasta ahora se han explorado confirman que se puede extrapolar los resultados de los estudios de las unidades fundamentales de la lignina a sus fragmentos más grandes.

Es interesante notar que de nuevo en los espectros hay un gran espacio donde no se registra actividad vibracional, entre 2000 y 3000 cm^{-1} , y que la mayor parte de la actividad más intensa se debe a los movimientos vibratoriales asociados: al anillo, en los rangos de 1750 y 1500 cm^{-1} respectivamente, los grupos OCH_3 , entre 3000 y 3500 cm^{-1} y a los grupos OH terminales tanto en la posición 4 del anillo bencénico como en la terminación de la cadena principal entre 3500 y 4000, y 0 y 500 cm^{-1} respectivamente; lo que además coincide con las predicciones que acerca del espectro infrarrojo de los bencenos sustituidos se hacen en la literatura.[34]

Tabla 25. Vibraciones atómicas más intensas de la simulación del espectro infrarrojo de los productos diméricos del Alcohol Coníferil: β -O-4, β -5, y 5-5 obtenidas con el método MNDO, Frecuencias en $1/\text{cm}$ e Intensidades en km/mol .

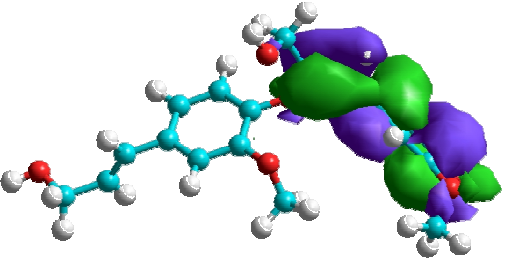
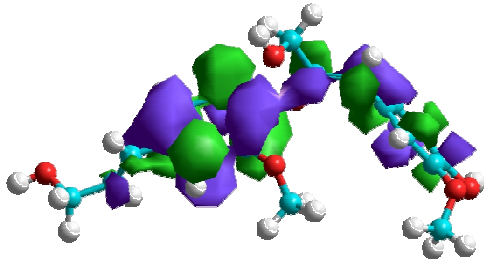
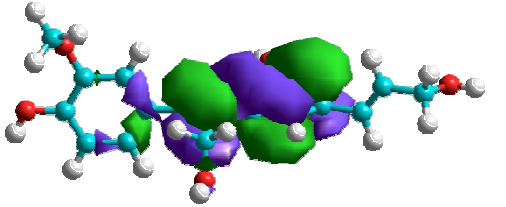
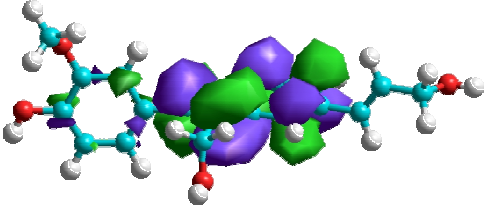
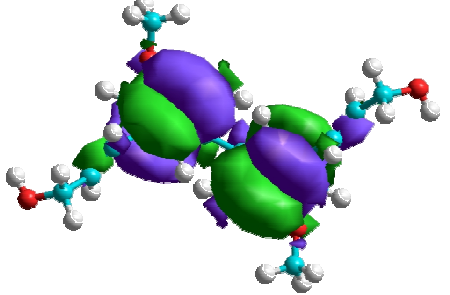
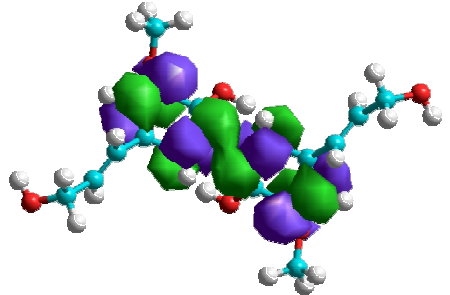
Pico	β -O-4		β -5		5-5	
	Frecuencia	Intensidad	Frecuencia	Intensidad	Frecuencia	Intensidad
1	204,382	44,866	258,050	44,269	269,230	80,313
2	1552,772	95,551	1541,592	70,672	1541,592	126,113
3	1720,483	154,124	1754,025	71,600	1731,663	99,396
4	3141,137	18,834	3141,137	19,721	3203,041	26,392
5	3994,633	27,215	3994,633	32,482	3983,452	52,784

En la Figura 20 se pueden apreciar las imágenes de los orbitales HOMO y LUMO de los productos diméricos del Alcohol Coníferil que son más abundantes en la lignina de maderas blandas, las estructuras crecen de derecha a izquierda, para el producto β -O-4,

vemos que el HOMO envuelve los componentes iniciales de la estructura, para el LUMO, vemos que este tiende a distribuirse de forma uniforme en la parte central de la estructura comprendiendo los anillos bencénicos y los componentes del enlaces, en este caso se puede observar que la probabilidad de transferencia de carga tiende a ser de un anillo bencénico a otro probablemente como un mecanismo que utiliza las características resonantes de estos para estabilizarse.

Para el caso de los productos tipo β -5 y 5-5 que son ejemplos de un enlace combinado y Carbono – Carbono respectivamente se puede ver que tanto el HOMO como el LUMO tienden a concentrarse en la parte central de la estructura, es decir en la zona donde se encuentran los enlaces y los anillos bencénicos, para estos casos la probabilidad de transferencia de carga se encuentra vinculada a las mismas entidades estructurales de forma que estas moléculas son bastantes estables.

Figura 20. HOMO y LUMO de los más abundantes productos diméricos del Alcohol Coníferil en la Lignina de maderas blandas. Representaciones gráficas basadas en los resultados obtenidos con el método ZINDOS/CI.

Enlace	HOMO	LUMO
β-O-4		
β-5		
5-5		

En la Figura 21 se pueden apreciar representaciones tanto en 2D como en 3D de la densidad de carga de los productos diméricos más abundantes del Alcohol Coníferil en las maderas blandas, las estructuras crecen de derecha a izquierda; se ve que la distribución de carga tiende a ser uniforme sin que se presenten sitios preferenciales o concentraciones que destaquen.

En la Figura 22, se tiene una representación del potencial electrostático de las estructuras estudiadas en tres estados de carga, neutro y ± 1 , los sitios más electronegativos aparecen en color fucsia y los menos electronegativos en color verde, para el caso del dímero β -O-4 los sitios de reacción se encuentran para el estado neutro principalmente en los oxígenos aunque también existe una gran concentración en la cadena principal y en el anillo bencénico. Para el estado -1 se conserva en los oxígenos y se observa una gran electronegatividad en la parte final de la estructura, es decir en la segunda unidad del dímero, para el estado +1 la estructura puede recibir carga en cualquier parte ya que toda la estructura es muy electronegativa.

Para el dímero β -5 en el estado neutro los sitios de reacción aparecen en los oxígenos solamente y para los estados ± 1 la electronegatividad se esparce por toda la estructura; finalmente para el dímero 5-5 se tiene un comportamiento parecido al del dímero β -O-4, en el estado neutro los sitios más electronegativos son los oxígenos y hay una distribución un tanto uniforme en las cadenas principales y los anillos bencénicos,

Para el estado -1 el dímero 5-5 conserva los mismos sitios que el caso neutro pero la electronegatividad se incrementa notablemente, para el caso +1 se presenta un comportamiento análogo al del dímero β -5, la electronegatividad se esparce por toda la estructura y son pocos los sitios donde no se pueda recibir carga.

Figura 21. Densidad de Carga en 2D y 3D de los más abundantes productos diméricos del Alcohol Coníferil en la Lignina de maderas blandas. Representaciones gráficas basadas en los resultados obtenidos con el método ZINDOS/CI.

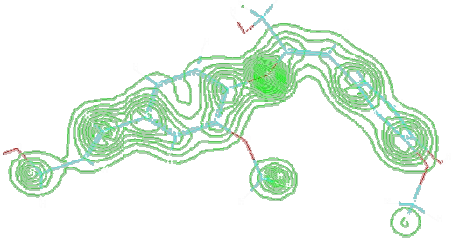
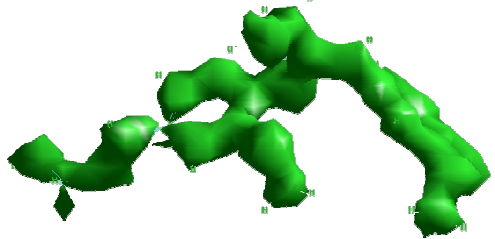
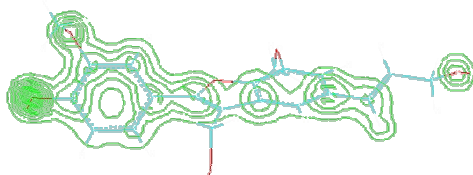
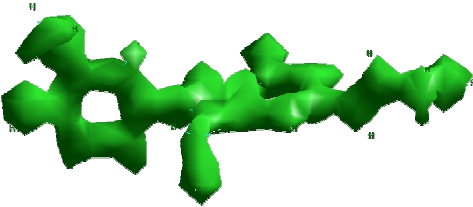
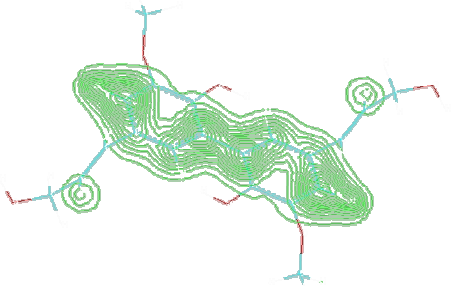
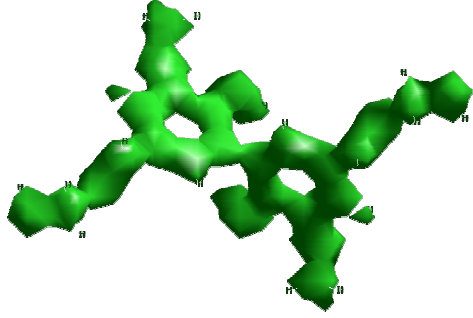
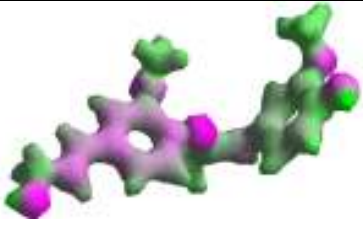





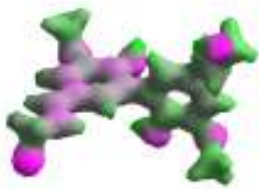

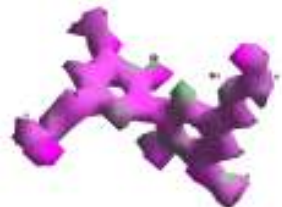
Enlace	2D	3D
β -O-4		
β -5		
5-5		

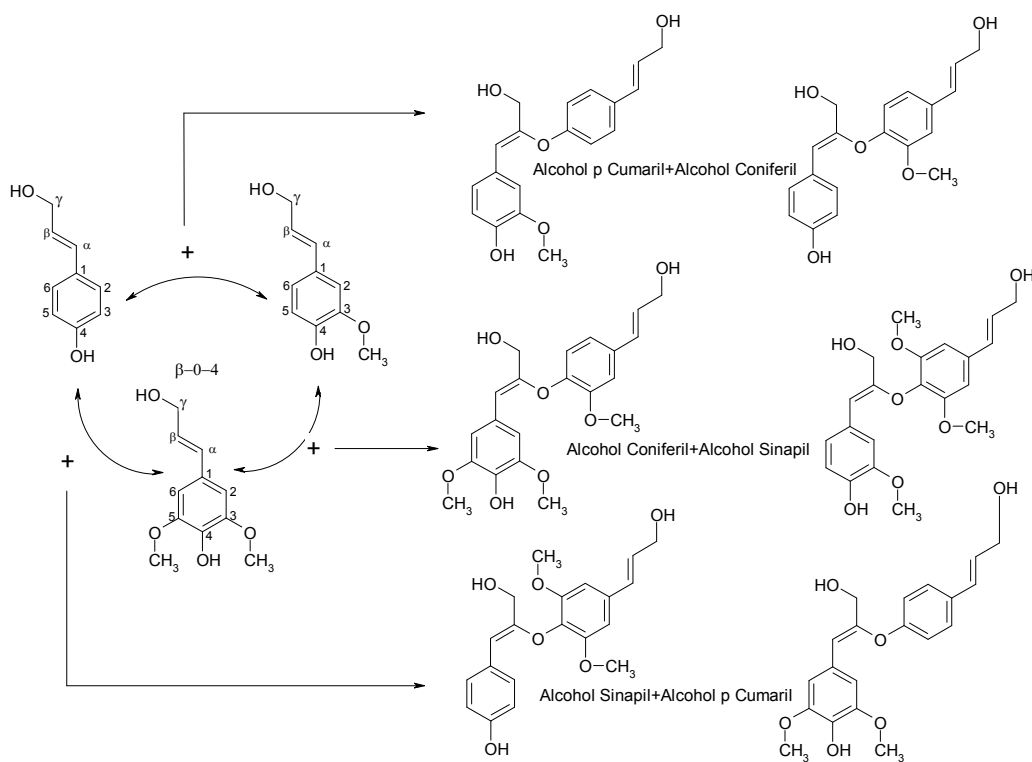
Figura 22. Potencial Electroestático de los más abundantes productos diméricos del Alcohol Coníferil en la Lignina de maderas blandas en varios estados de carga. Representaciones gráficas basadas en los resultados obtenidos con el método ZINDOS/CI.

Enlace	-1	0	+1
β-O-4			
β-5			
5-5			

5. DÍMEROS COMBINADOS

5.1 DEFINICIÓN Y ESTRUCTURA

Figura 23. Reacciones que llevan a la formación de los productos diméricos combinados de los precursores alternados según el mecanismo β -O-4.



Una de las características fundamentales de la lignina que se extrae del estudio de los diferentes modelos estructurales considerados es la altísima aleatoriedad en la unión entre unidades precursoras. Aunque de acuerdo a la clase de madera hay una predominancia

particular del tipo de enlace y precursores es muy probable encontrar estructuras que no se asemejen estrictamente a las estudiadas en el capítulo anterior. Este fenómeno se debe a la naturaleza del mecanismo de reacción del radical libre y a cómo este se manifiesta en la lignina; dada la complejidad de este biopolímero es un fenómeno aceptado que en el proceso de polimerización se presenten una cierta cantidad de estructuras que puedan ser etapas intermedias y que estas pueden aparecer de forma aleatoria en los estudios analíticos, aunque su proporción es notablemente inferior a las consideradas en el capítulo anterior; por esta razón se hace necesario explorar un poco más que pasaría si se combinaran algunas estructuras para llegar a algunas formas isoméricas posibles.

Así pues, se ha decidido explorar las estructuras que surgen de la combinación de los tres precursores mediante el enlace β -O-4, tal como se ve en la Figura 23, en este caso se tienen seis dímeros cuya constitución es muy similar entre sí, los anillos bencénicos y las cadenas principales están en la misma posición relativa y solo cambian la cantidad y posición de los grupos OCH_3 , se verá entonces como estas sutiles diferencias afectan o no a las características y propiedades de las estructuras. [1,2]

5.2 CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES Y ELECTRÓNICAS

Tabla 26. Calor de Formación en kcal/mol y Momento de Dipolo en Debyes de la simulación los productos diméricos combinados de los precursores alternados según el mecanismo β -O-4 obtenidas con el método MNDO.

Combinación	Calor de Formación	Momento de Dipolo
1 Alcohol p Cumaril + 1 Alcohol Coníferil	-141,089	2,093
1 Alcohol Coníferil + 1 Alcohol p Cumaril	-142,732	2,099
1 Alcohol Coníferil + 1 Alcohol Sinapil	-219,226	5,373
1 Alcohol Sinapil + 1 Alcohol Coníferil	-219,700	1,098
1 Alcohol Sinapil + 1 Alcohol p Cumaril	-180,632	2,489
1 Alcohol p Cumaril + 1 Alcohol Sinapil	-181,824	4,037

Como ya se afirmó anteriormente, las moléculas estudiadas en esta sección tienen en común una gran cantidad de características estructurales, la posición relativa de los componentes fundamentales, anillos bencénicos y cadenas principales, no varía, así el comportamiento del calor de formación para estas estructuras tiene un comportamiento similar, en la Tabla 26 se encuentran consignados estos valores para los isómeros aquí estudiados.

Los valores de calor de formación encontrados son tal como se lo espera, muy semejantes; al contrario, algunos datos de momento de dipolo muestran un comportamiento muy irregular, para el caso de los dos dímeros que surgen de la combinación del Alcohol p Cumaril y el Alcohol Coníferil los valores son semejantes, pero para las otras cuatro estructuras estudiadas hay grandes diferencias, para los dímeros de Alcohol Coníferil y Alcohol Sinapil es de 4,275 Debyes, y para los dímeros de Alcohol Sinapil y Alcohol p Cumaril, la diferencia es de 1,548 Debyes, estas diferencias se pueden explicar al observar la forma como se concentran los Oxígenos en las estructuras, particularmente en la zona donde se realiza el enlace entre las dos unidades.

Se tiene que para las dos moléculas con más Oxígenos ubicados en esta zona, es decir aquellos donde el Alcohol Sinapil es la unidad terminal el valor del momento de dipolo es superior debido a la mayor concentración de Oxígenos provenientes tanto del enlaces β -O-4 como de los grupos OCH_3 presentes. Los sitios asociados a estos momentos de dipolo siguen siendo los mismos que en el caso de los dímeros del capítulo anterior, es decir los grupos fenólicos OH ubicados en la posición 4 de los anillos bencénicos y en la zona que los rodea.

Se aprecia que aunque los valores de calor de formación no se ven afectados en forma considerable respecto a la cantidad de grupos sustituyentes presentes, la reactividad si lo es, la presencia de una mayor cantidad de Oxígenos, que es un elemento muy reactivo aportado por todos los grupos sustituyentes, incrementa notablemente los valores del momento de

dipolo, lo que podría llevar a pensar que en la estructura macromolecular de la lignina haya una mayor adición de unidades en estos sitios.

Sin embargo hay limitaciones ya que la estructura que presenta la mayor cantidad de grupos OCH₃, el Alcohol Sinapil no esta muy presente en el patrón macromolecular de la lignina en maderas blandas debido a las limitaciones que su conformación estructural presenta en la polimerización.

Tabla 27. Datos de geometría longitudes de enlace Å y ángulos grados de la simulación los productos diméricos combinados de los precursores alternados según el mecanismo β-O-4 obtenidas con el método MNDO.

Combinación	Longitud C – O – C	Ángulo	
		Atómico	Torsión
1 Alcohol p Cumaril + 1 Alcohol Coníferil	1,373 – 1,371	123,272	146,595
1 Alcohol Coníferil + 1 Alcohol p Cumaril	1,373 – 1,372	122,084	122,097
1 Alcohol Coníferil + 1 Alcohol Sinapil	1,375 – 1,366	123,563	143,918
1 Alcohol Sinapil + 1 Alcohol Coníferil	1,371 – 1,371	123,618	151,913
1 Alcohol Sinapil + 1 Alcohol p Cumaril	1,373 – 1,372	122,178	124,183
1 Alcohol p Cumaril + 1 Alcohol Sinapil	1,376 – 1,366	123,583	143,056

Las estructuras estudiadas en este capítulo tiene la particularidad de presentar solo enlaces del tipo Carbono – Oxígeno en las uniones entre las dos unidades precursoras, en la Tabla 27 se pueden apreciar los datos de geometría de estos enlaces, los valores de longitud de enlace son los esperados para este tipo de estructuras y estan comprendidos en un rango de 1,366 a 1,376 Å, los ángulos atómicos se ubican en un rango de valor de $122,8 \pm 1,44$ grados muy semejante al valor esperado para los dímeros β-O-4 de Alcohol Coníferil reportado en la literatura.[31,32]

Los ángulos de torsión oscilan en un rango 124,183 grados para uno de los dímeros de Alcohol Sinapil y Alcohol p Cumaril a 151,913 grados para uno de los dímeros Alcohol Sinapil y Alcohol Coníferil, las variaciones dependen de la influencia de los grupos

sustituyentes, ya que los dímeros con mayor cantidad de estos tienden a separarse más unos de otros haciendo que la estructura tienda a ser más plana. Este comportamiento es similar al observado en los valores de momento de dipolo, donde la presencia de una mayor cantidad de Oxígenos en la zona del enlace afecta las propiedades de la estructura, en este caso hace que los dos esqueletos principales que contienen los anillos bencénicos y las cadenas principales se acerquen o se alejen un poco.

5.3 CARACTERÍSTICAS ÓPTICAS

Hasta ahora se ha observado el papel que cumplen los grupos sustituyentes como incrementadores de la reactividad de forma que su importancia dentro de las características electrónicas y estructurales se han definido en forma más adecuada, pero para estudiar mejor su influencia dentro del patrón macromolecular de la lignina es necesario observar su actividad óptica.

En la Figura 24 se presenta la simulación del espectro vibracional o infrarrojo de los productos diméricos combinados de los precursores alternados según el mecanismo β -O-4, a partir de un cálculo de vibraciones atómicas en las geometrías obtenidos con el método MNDO, longitudes de onda en $1/\text{cm}$ e las intensidades en unidades espectroscópicas de km/mol ; se observa de nuevo un comportamiento vibracional muy similar a aquel de las estructuras estudiadas en los capítulos anteriores, para una y dos unidades, los picos más intensos corresponden a la actividad vibracional de los anillos bencénicos y se observan en las longitudes de onda alrededor de los 1750 cm^{-1} .

Los componentes Carbono – Oxígeno de los enlaces se manifiestan en la vecindad de los 1500 cm^{-1} y es importante anotar que en este caso también la mayor o menor cantidad de grupos OCH_3 afecta el comportamiento del espectro en esta zona, las estructuras que tienen más grupos presentes tienen picos más intensos, esto es especialmente apreciable en el caso de las estructuras que contienen Alcohol Sinapil donde la actividad de estos grupos hace que la intensidad de los picos involucrados llegue incluso a ser comparable a la de los

componente aromáticos del sistema; hay de nuevo, tal como se lo ha observado anteriormente una región sin actividad entre los 2000 y 3000 cm^{-1} y se observan también las actividades relacionadas con los grupos OH, y OCH_3 en las regiones de los 100, 3500 y 4000 cm^{-1} .

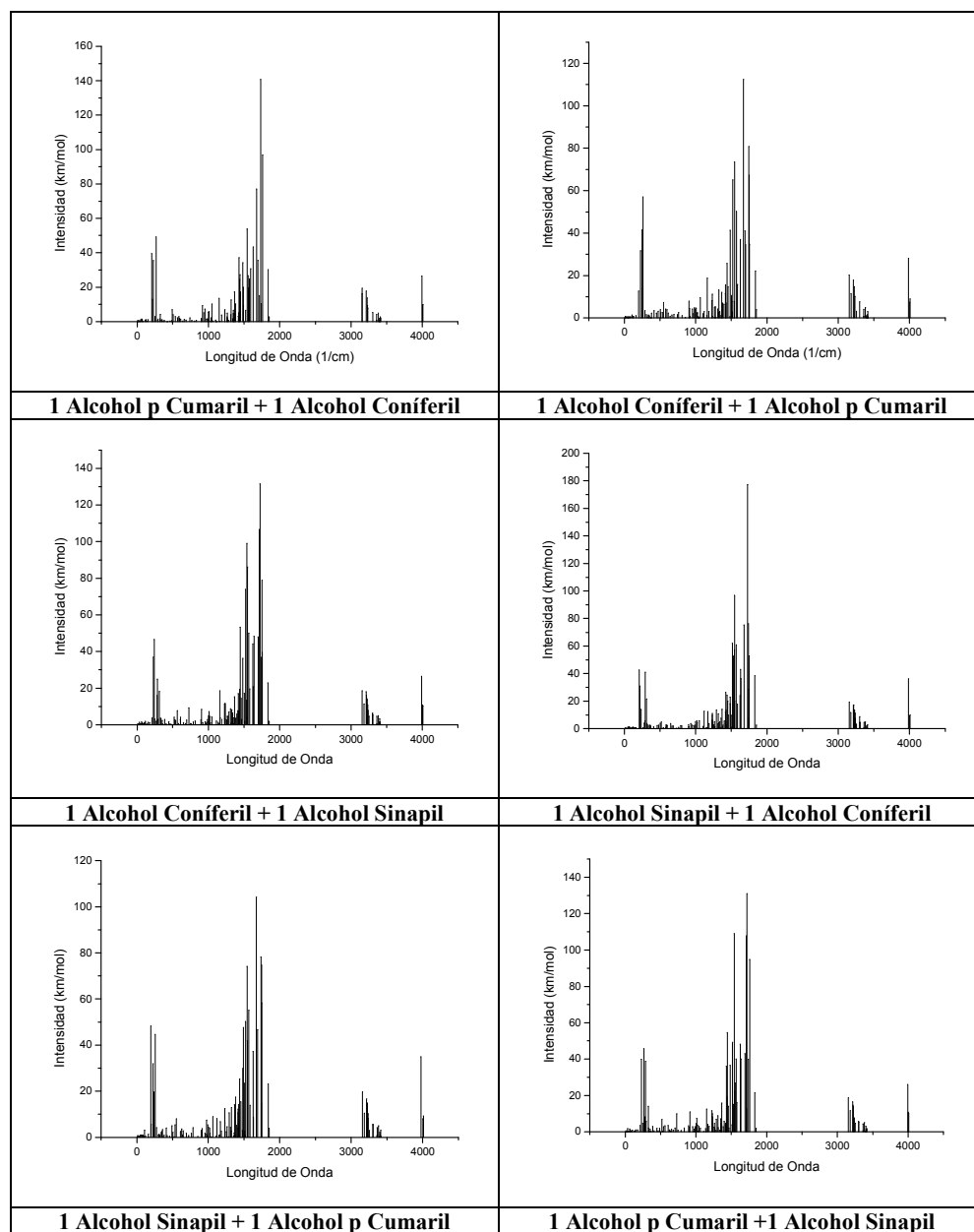
En resumen, es evidente que el incremento en la cantidad de grupos OH y OCH_3 especialmente en aquellos donde se encuentra el Alcohol Sinapil lleva a un incremento en el número de picos presentes y en la intensidad de estos, sin embargo es necesario explorar el comportamiento de estructuras mas grandes para poder concluir como estos afectan el comportamiento vibracional de la lignina a nivel macro.

Tabla 28. Energías de HOMO, LUMO y GAP en eV productos diméricos combinados de los precursores alternados según el mecanismo β -O-4; geometrías optimizadas con el método MNDO y características energéticas con ZINDO/S en configuración CI

Combinación	HOMO	LUMO	GAP
1 Alcohol p Cumaril + 1 Alcohol Coníferil	-8,536	-0,051	8,485
1 Alcohol Coníferil + 1 Alcohol p Cumaril	-8,798	-0,030	8,768
1 Alcohol Coníferil + 1 Alcohol Sinapil	-8,618	-0,328	8,290
1 Alcohol Sinapil + 1 Alcohol Coníferil	-8,713	-0,120	8,593
1 Alcohol Sinapil + 1 Alcohol p Cumaril	-8,910	-0,148	8,762
1 Alcohol p Cumaril + 1 Alcohol Sinapil	-8,605	-0,279	8,326

En la Tabla 28 se presentan los valores energéticos obtenidos con el método ZINDO/S en configuración CI a partir de las geometrías optimizadas obtenidas con el método MNDO, y un criterio de 6 orbitales excitados, 3 arriba y 3 debajo del GAP óptico.

Figura 24. Simulación del espectro infrarrojo de los productos diméricos combinados de los precursores alternados según el mecanismo β -O-4, obtenidos con el método MNDO.



Los valores del GAP óptico obtenidos como la diferencia energética entre los orbitales HOMO y LUMO oscilan alrededor del valor $8,529 \pm 0,239$ electronvoltios, garantizando

que las estructuras diméricas estudiadas se comportan como perfectos aislantes, las estructuras de mayor valor son aquellas donde intervienen el mayor número de grupos sustituyentes, es decir los Alcoholes Coníferil y Sinapil, lo que relaciona la abundancia de estos con la naturaleza aislante de la madera.

Para estas mismas estructuras se determinaron las transiciones ópticas más intensas, con sus valores de fuerza de oscilador, energías y probabilidad de transición, resultados que se muestran en la Tabla 29.

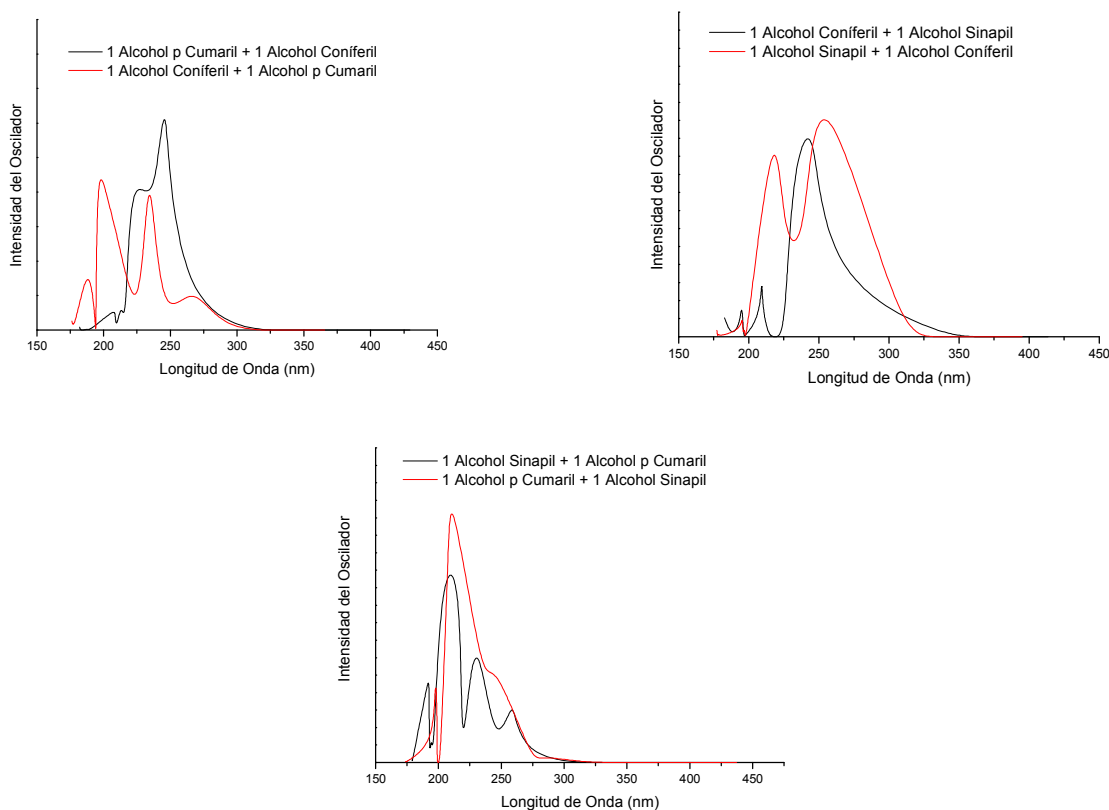
Tabla 29. Transiciones ópticas más intensas de la simulación del espectro ultravioleta de los productos diméricos combinados de los precursores alternados según el mecanismo β -O-4 obtenidas con el método ZINDO/S en configuración CI.

Combinación	Longitud de Onda	Fuerza del Oscilador	Transición
1 Alcohol p Cumaril + 1 Alcohol Coníferil	245,930	0,827	$ H - 1\rangle \rightarrow L\rangle$: 0,598
1 Alcohol Coníferil + 1 Alcohol p Cumaril	195,169	0,507	$ H - 2\rangle \rightarrow L\rangle$: 0,448 $ H - 2\rangle \rightarrow L\rangle$: -0,386
1 Alcohol Coníferil + 1 Alcohol Sinapil	246,735	0,631	$ H\rangle \rightarrow L + 2\rangle$: -0,606 $ H - 1\rangle \rightarrow L\rangle$: 0,324
1 Alcohol Sinapil + 1 Alcohol Coníferil	247,283	0,833	$ H\rangle \rightarrow L + 1\rangle$: -0,419
1 Alcohol Sinapil + 1 Alcohol p Cumaril	217,091	0,562	$ H + 1\rangle \rightarrow L\rangle$: -0,451 $ H + 1\rangle \rightarrow L + 2\rangle$: 0,351
1 Alcohol p Cumaril + 1 Alcohol Sinapil	208,720	0,806	$ H\rangle \rightarrow L + 1\rangle$: -0,328 $ H - 2\rangle \rightarrow L\rangle$: 0,355 $ H - 2\rangle \rightarrow L + 1\rangle$: 0,406

Las transiciones ópticas más intensas ocurren en el rango de $|H - 2\rangle$ a $|L+2\rangle$, y las probabilidades de transición son bajas, en general se observa un comportamiento similar al de las estructuras estudiadas en el capítulo anterior y se mantiene la diferencia con los precursores cuyas transiciones ocurren en el rango de $|H - 1\rangle$ a $|L+1\rangle$. Este comportamiento

revela una mayor actividad óptica debido al incremento en complejidad de estas estructuras y fundamentalmente a la presencia tanto de dos anillos bencénicos con sus estructuras resonantes como a la mayor cantidad de grupos OCH₃ involucrados.

Figura 25. Simulación del espectro electrónico o ultravioleta de los isómeros de las combinaciones posibles de los precursores de la lignina con el enlace β -O-4. Rango de ultravioleta visible obtenidos mediante el método ZINDOS en configuración CI.



En la Figura 25 se observa la simulación de los espectros ultravioleta de la estructuras estudiadas en este capítulo, las transiciones mas intensas se encuentran en una rango bastante amplio de aproximadamente 50 nm desde los 195 hasta los 247 nm mostrando una gran variedad en el comportamiento óptico de estas estructuras, ya no se encuentran las

concentraciones de mayores intensidades en la región de los 220 nm, ahora hay casos donde se dispersan en una región mas grande.

Los dímeros de la combinación de Alcohol p Cumaril y Alcohol Coníferil presenta una diferencia de casi 50 nm entre sus picos mas intensos, si se toma en cuenta que la diferencia mas notable entre las dos estructuras es la cantidad de Oxígenos presentes en la zona del enlace se hace evidente la influencia que esto ejercen en la actividad electrónica de la molécula, es posible que la electronegatividad de los Oxígenos afecte la fuerte influencia de los enlaces resonantes en los anillos bencénicos llevando a este comportamiento electrónico.

En las otras estructuras, los dímeros de Alcohol Coníferil y Alcohol Sinapil y de Alcohol Sinapil y Alcohol p Cumaril las diferencias no son tan evidentes, los picos mas intensos se encuentran bastante cerca unos de otros, sin embargo no se puede descartar lo observado anteriormente respecto a la importancia de los grupos OCH_3 en general, algo que surge de esta observación, es que de alguna forma hay una dirección preferente en el crecimiento de las estructuras de la lignina, las observaciones de las simulaciones de los comportamiento electrónicos y ópticos hechos aquí muestran una tendencia a favorecer estructuras con muchos Oxígenos.

Las estructuras empiezan a absorber en el rango de los 175 a 190 nm lo que es equivalente a un margen de 6,8 a 7,4 eV, dado que esta información se puede relacionar con el GAP óptico de las estructuras es evidente la fuerte naturaleza aislante de estas entidades. La simetría en la distribución de los grupos OCH_3 también tiene su importancia, el caso mas evidente es el de los dímeros del Alcohol p Cumaril y el Alcohol Coníferil donde solo la adición de un grupo OCH_3 cerca del enlace se manifiesta en una diferencia de 50 nm en la posición del pico. Los dímeros de Alcohol p Cumaril y Alcohol Sinapil presentan sus picos mas intensos en un rango mas estrecho de 10 nm entre los 208 y los 217 nm, dado que estas estructuras son bastante semejantes unas con otras es de esperar que el comportamiento óptico sea similar.

En la Figura 26 se aprecian las representaciones gráficas de los orbitales mas alto ocupado HOMO y mas bajo desocupado LUMO de las estructuras estudiadas en este capítulo, las representaciones han sido obtenidos a partir de los resultados del método ZINDO/S en configuración CI, el HOMO para todas las estructuras se encuentra concentrado en la parte donde se inicia el crecimiento de esta, abarcando la totalidad de la primera unidad, el enlace y los componentes del anillo bencénico vecinos a este. Las transferencias de carga entonces aparecen de nuevo reguladas por los componentes aromáticos de las estructuras aunque tal como se verá a continuación la concentración de Oxígenos afecta estas características.

El orbital LUMO tiende a involucrar los anillos bencénicos de las dos unidades y los componentes del enlace, sin embargo hay dos excepciones notables, dos dímeros que involucran el Alcohol Sinapil como unidad terminal, las estructuras empiezan uno con Alcohol p Cumaril y otro con Alcohol Coníferil, para estos el LUMO se concentra en el centro de las estructuras cubriendo los componentes del enlace y el segundo anillo bencénico; este comportamiento puede relacionarse con la alta concentración de Oxígenos ubicados en la región del enlace, este comportamiento junto al observado con aquel del momento de dipolo sugieren que hay una cierta preferencia por como deben empezar a crecer las cadenas poliméricas, al parecer las estructuras iniciales son mas reactivas si los enlaces se encuentran rodeados de una alta concentración de Oxígenos.

Figura 26. HOMO y LUMO de los isómeros de las combinaciones posibles de los precursores de la lignina con el enlace β -O-4. Representaciones gráficas a partir de los resultados obtenidos con el método ZINDOS/CI.

Combinación	HOMO	LUMO
1 Alcohol p Cumaril + 1 Alcohol Coníferil		
1 Alcohol Coníferil + 1 Alcohol p Cumaril		
1 Alcohol Coníferil + 1 Alcohol Sinapil		
1 Alcohol Sinapil + 1 Alcohol Coníferil		
1 Alcohol Sinapil + 1 Alcohol p Cumaril		
1 Alcohol p Cumaril + 1 Alcohol Sinapil		

Se debe tener en cuenta que aunque el Alcohol Sinapil tiene dos grupos OCH_3 , no le es posible realizar enlaces en la posición 5 de su anillo bencénico y esto reduce sus posibilidades de formar enlaces, entonces se entiende por que el Alcohol Coníferil es tan abundante en la lignina de maderas blandas, ya que es capaz de involucrarse en la totalidad de los enlaces posibles de la lignina y añade un grupo OCH_3 mejorando la electronegatividad de las estructuras con su Oxígeno extra.

La representación gráfica de las densidades de carga de las estructuras estudiadas en este capítulo se pueden apreciar en la Figura 27, aunque hay una concentración un tanto uniforme sobre la totalidad de la estructura, la carga tiende a concentrarse de forma mas evidente en la zona central alrededor de los anillos bencénicos y de los componentes del enlace.

De nuevo se puede apreciar que la abundancia de Oxígenos produce cambios apreciables en el comportamiento de las moléculas, mientras que para los dímeros estudiados en el capítulo anterior la concentración de carga estaba comandada por los anillos bencénicos para las aquí estudiadas las mayores concentraciones se encuentran en los Oxígenos, y si estos se encuentran reunidos con abundancia en una zona específica, tal como es el caso de los dímeros que finalizan con Alcohol Sinapil, atraerán la carga que de otra forma se distribuiría en los anillos bencénicos.

De igual forma, se tienen en la Figura 28 las representaciones gráficas del potencial electrostático de las estructuras estudiadas en este capítulo para el estado neutro de carga, se pueden apreciar que los sitios de reactividad aparecen tanto en la cadena principal como en los grupos sustituyentes pero lo hacen con mayor intensidad alrededor de los anillos bencénicos, también se tiene que en los casos donde interviene el Alcohol Sinapil hay una mayor electronegatividad en el anillo asociado a los grupos OCH_3 , este comportamiento es debido a los dos Oxígenos extras que estos grupos aportan y cuya influencia se ha hecho patente en las observaciones realizadas a lo largo de este capítulo.

Figura 27. Densidad de Carga en 2D de los isómeros de las combinaciones posibles de los precursores de la lignina con el enlace β -O-4. Representaciones gráficas partir de los resultados obtenidos con el método ZINDO/S CI.

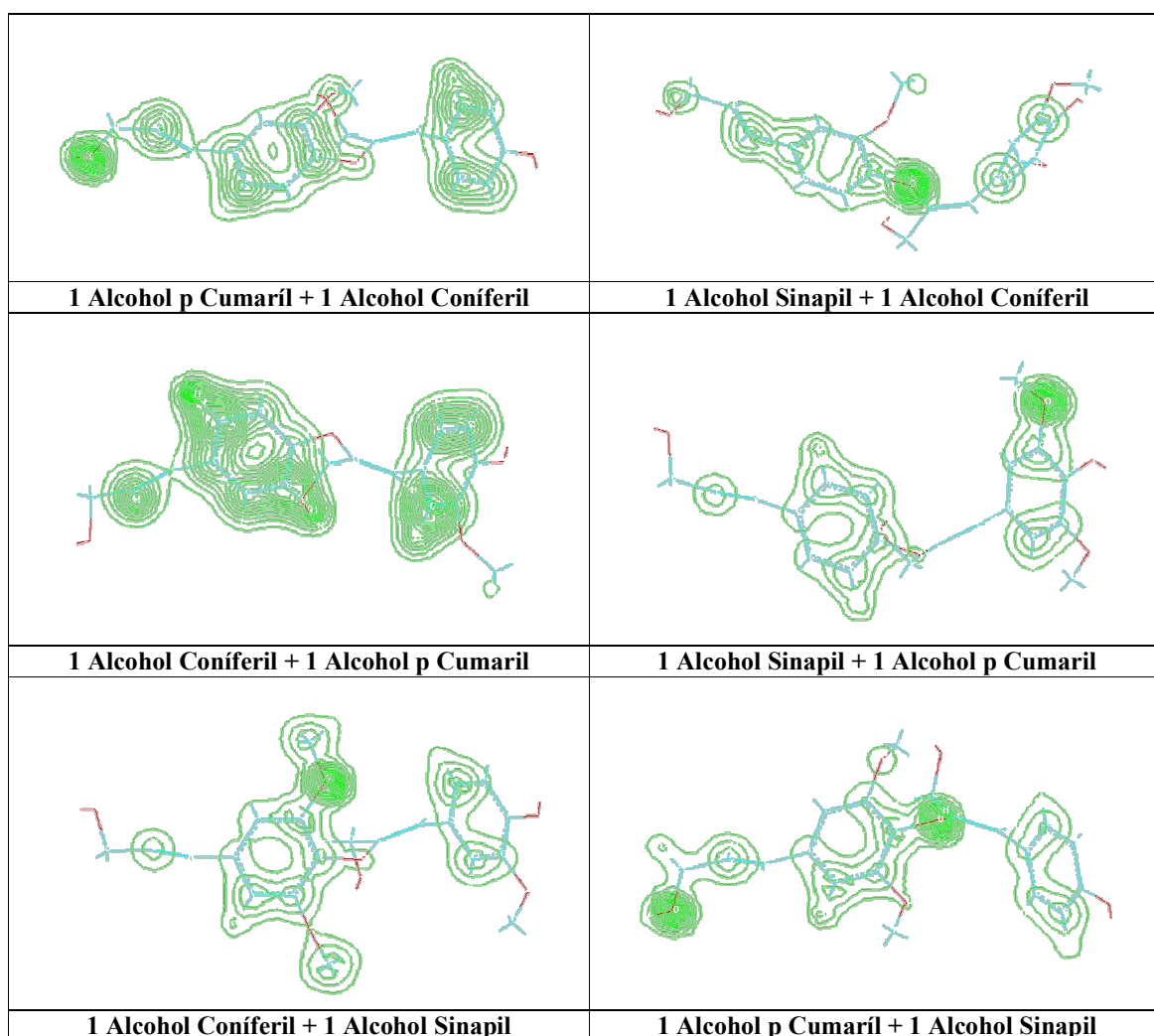
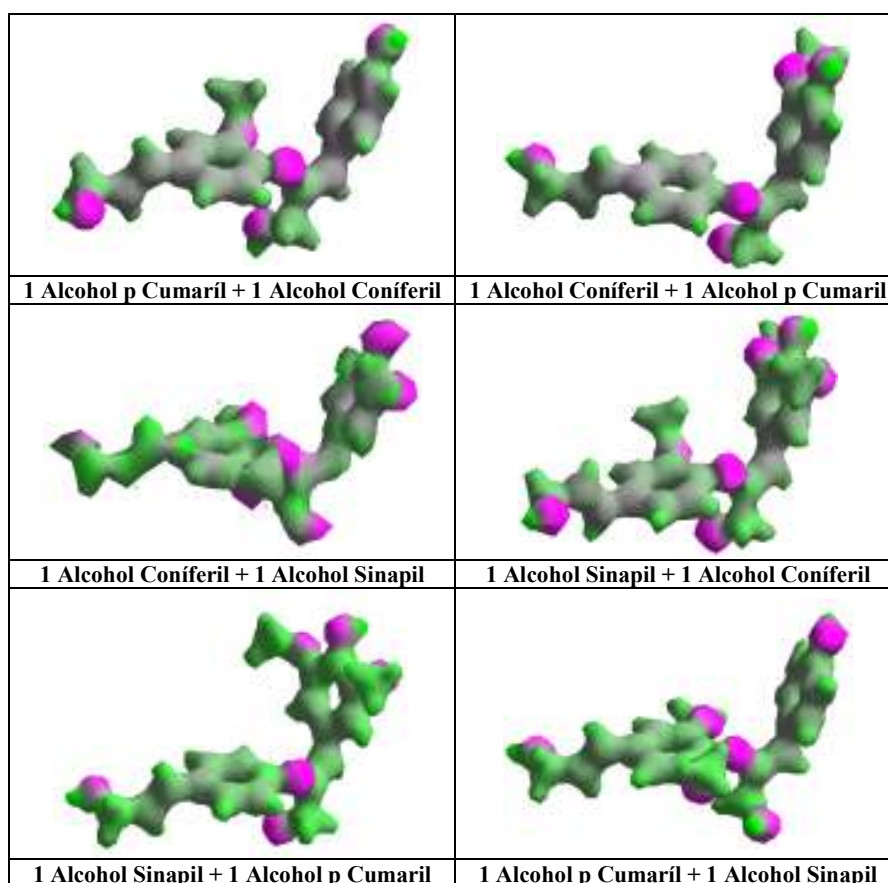


Figura 28. Potencial Electrostático de los isómeros de las combinaciones posibles de los precursores de la lignina con el enlace β -O-4. Representaciones gráficas a partir de los resultados obtenidos con el método ZINDO/S CI.

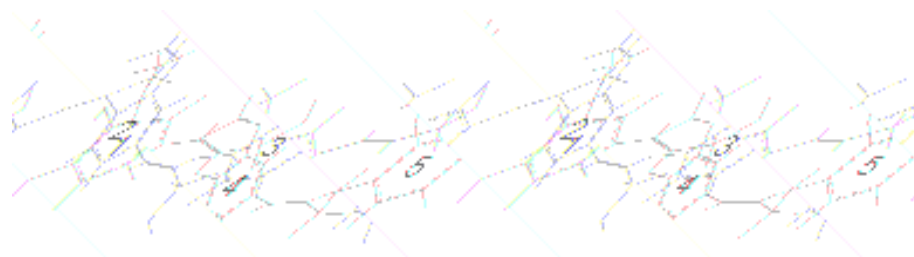


6. POLIMERIZACIÓN DEL ALCOHOL CONÍFERIL

6.1 CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES Y ELECTRÓNICAS

Hasta este punto se han estudiado los precursores y sus propiedades, los dímeros que se forman con los enlaces mas abundantes y el papel de los grupos sustituyentes; para lograr una mejor imagen de la lignina; es momento entonces de observar el crecimiento de las cadenas poliméricas que a pequeña escala conserven periodicidad en los patrones macromoleculares de la lignina en maderas blandas. Estas cadenas según los patrones estructurales considerados en este trabajo aparecen constituidas la mayoría de las veces por cinco o seis unidades precursoras que están unidas con enlaces de Carbono – Oxígeno tal como se ve en la Figura 29, las cuales a su vez se unen a otras cadenas o a unidades aisladas o condensadas mediante enlaces de Carbono – Oxígeno o con los que en este trabajo han sido llamados mixtos (Carbono – Oxígeno + Carbono – Carbono).[1,2]

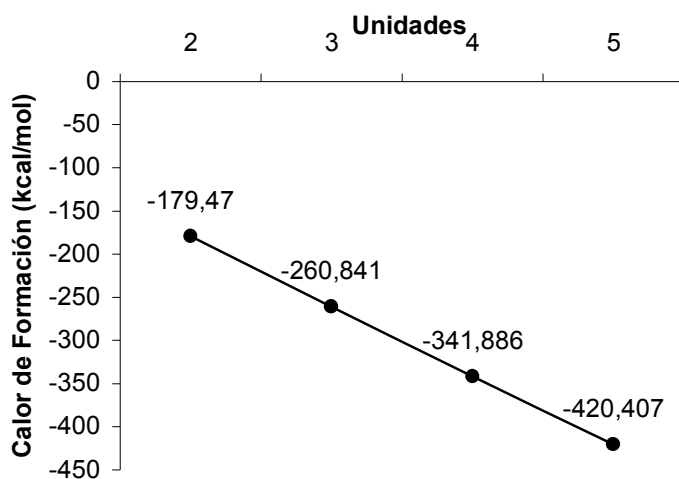
Figura 29. Polimerización del Alcohol Coníferil con el enlace β -O-4 hasta cinco unidades.



Se sabe a partir del estudio de los patrones macromoleculares existentes y de los resultados de los estudios analíticos, que en la lignina de maderas blandas predominan el Alcohol Coníferil como precursor mas abundante y el enlace β -O-4 como mecanismo de unión favorito y que las pequeñas cadenas de no mas de cinco o seis unidades aparecen con

bastante frecuencia, así en un intento de entender mejor el crecimiento de la lignina al interior de las paredes celulares se realizará un estudio de la polimerización de un cadena de hasta 5 unidades, es importante aclarar que debido a las dificultades operativas referentes a la plataforma computacional disponible, el estudio de las estructuras mas grandes a tres unidades solo se realizarán observaciones en estado neutro de carga.

Figura 30. Comportamiento del Calor de Formación en kcal/mol de los productos de la polimerización del Alcohol Coníferil con el enlace β -O-4.



Se puede observar en la Figura 30 el comportamiento de los valores de calor de formación de las estructuras estudiadas a medida que crecen, es apreciable una disminución de los valores de forma lineal con pendiente negativa al crecer la estructura en una dirección, manifestando la creciente estabilidad de la cadena al hacerse mayor, sin embargo sigue siendo un misterio el porque no aparecen cadenas mas grandes de este tipo en el patrón macromolecular de la lignina, aunque no se realizaron observaciones de este tipo de crecimiento con los otros dos precursores, el comportamiento extrapolable de las propiedades de la lignina muestra que cadenas de Alcohol p Cumaril o Alcohol Sinapil con

enlaces Carbono – Oxígeno presentaran el mismo comportamiento, el cual es útil para predecir el calor de formación de cadenas mayores en el caso de que apareciesen en el patrón macro.

Al extrapolar el comportamiento observado en estos valores se puede estimar que una cadena de 6 unidades tendrá un calor de formación de aproximadamente -500 kcal/mol mientras que una de 10 unidades tendría un valor de aproximadamente -820 kcal/mol, este comportamiento es predecible para los otros dos precursores y su crecimiento, esto presenta de nuevo el interrogante de saber porque no hay cadenas largas de estos precursores en el patrón macromolecular.

Tabla 30. Longitudes de enlace, Ángulos atómicos y de torsión de las estructuras obtenidas de la polimerización hasta 5 unidades del Alcohol Coníferil con el enlace tipo β -O-4, optimizaciones de geometría con el método MNDO, en Å y grados.

Unidad	Trímero			Tetrámero			Pentámero		
	Enlace C – O O – C	Ángulo Atómico	Ángulo de Torsión	Enlace C – O O – C	Ángulo Atómico	Ángulo de Torsión	Enlace C – O O – C	Ángulo Atómico	Ángulo de Torsión
1 – 2	1,374 1,367	122,780	117,265	1,377 1,369	121,738	122,715	1,377 1,369	121,690	123,031
2 – 3	1,371 1,371	123,535	149,543	1,374 1,370	122,137	-128,271	1,370 1,370	124,064	163,403
3 – 4	-	-	-	1,376 1,365	122,926	83,287	1,370 1,371	123,862	-157,425
4 – 5	-	-	-	-	-	-	1,373 1,369	124,194	158,189

En la Tabla 30 se tienen los datos referentes a las longitudes de los enlaces en Å, ángulos atómicos y de torsión en grados entre las diferentes unidades precursoras de Alcohol Coníferil que conforman las estructuras estudiadas en esta polimerización, se observa que los puentes de Carbono – Oxígeno de estos enlaces varían muy poco de 1,369 a 1,371 Å, con un valor promedio de 1,370 Å; los valores de los ángulos atómicos son en promedio

123 grados concordando con lo esperado para este tipo de estructuras, los ángulos de torsión presentan variaciones más considerables, tal es el caso de la cadena de cinco unidades, donde el aumento de tamaño “dobla” la estructura en forma de zigzag bajo su propio peso haciendo que la cadena tenga una forma mas lineal.

Es importante anotar que en los patrones estructurales de la lignina macromolecular estudiados para la realización de este trabajo se observa que el tamaño de las cadenas donde son exclusivos los enlaces de Carbono – Oxígeno – Carbono, tales como β -O-4 o α -O-4, es de aproximadamente entre 3 y 6 unidades, los enlaces de Carbono – Carbono, tales como 5-5 o β -5, o uno combinado aparecen después para hacer de puente hacia una unidad condensada o a otra cadena polimérica.

Tabla 31. Momentos de dipolo de las estructuras obtenidas de la polimerización hasta 5 unidades del Alcohol Coníferil mediante el mecanismo de enlace tipo β - O – 4 según los resultados de las optimizaciones de geometría con el método MNDO, en Debye.

Unidades	x	y	z	Total
2	-1,105	-3,154	-0,743	3,424
3	0,179	-1,472	2,561	2,959
4	-1,112	-5,861	2,302	6,394
5	-2,560	-4,563	1,554	5,458

En la Tabla 31 se pueden apreciar los valores del momento de dipolo obtenidos para las estructuras estudiadas, a primera vista se nota el evidente incremento en los valores en un rango de 2,959 a 6,934 Debyes, como es ya usual en estructuras de este tipo, los sitios asociados a los momentos de dipolo son aquellos cercanos a los grupos terminales reactivos, típicamente, los OH terminales y los OCH₃ en los sitios 3 y 5 de los anillos bencénicos, sin embargo resulta interesante notar que la molécula mas reactiva es la de 4 unidades, hecho que probablemente tenga que ver con la forma en que los Oxígenos aportados por los grupos sustituyentes se concentran alrededor de los enlaces, sin embargo

para explicar esto se necesita estudiar cadenas mas grandes y desafortunadamente las condiciones de la plataforma computacional no lo permiten.

6.1 CARACTERÍSTICAS ÓPTICAS

Hasta este momento se ha realizado una exploración de las características ópticas de la lignina a nivel de las unidades mas fundamentales que la constituyen, los precursores y los dímeros mas abundantes, además se ha explorado el papel que cumplen las estructuras primarias que la constituyen, es decir los anillos bencénico y las cadenas principales, y se han explorado las características de las estructuras sustituyentes, los grupos OH y OCH₃.

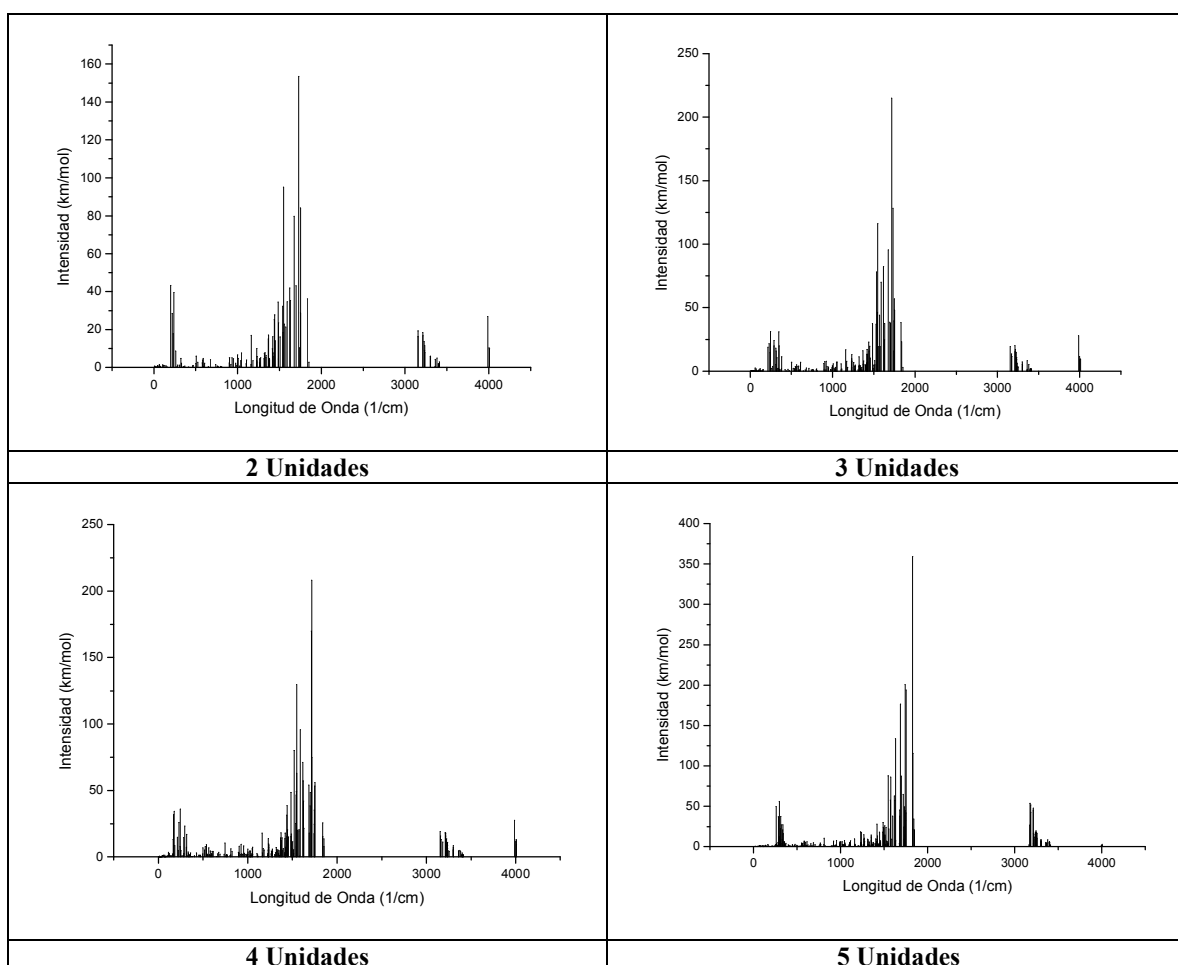
A partir de los datos obtenidos se ha establecido como cada una de estas estructuras afectan el comportamiento óptico, ya sea en el rango infrarrojo o en el ultravioleta, en esta sección se extenderán estas observaciones a estructuras mayores para observar como se afectan los resultados anteriores y como se concilian todos estos con los analíticos reportados en la literatura.[35, 36]

En la Figura 31 se observa la simulación del espectro infrarrojo o vibracional de la polimerización del Alcohol Coníferil hasta 5 anillos mediante el enlace tipo β -O-4, obtenidos con el método MNDO las longitudes de onda en cm⁻¹ y las intensidades en unidades espectroscópicas de km/mol; el comportamiento en general continua siendo muy similar al observado en las demás estructuras estudiadas en este trabajo: los picos mas intensos aparecen en la región de 1750 cm⁻¹ que corresponden a la actividad de los anillos bencénicos, la actividad de los enlaces, en este caso del tipo Carbono – Oxígeno se registra en los 1500 cm⁻¹ y la de los grupos sustituyentes OH y OCH₃ en los 250, 3000 y 4000 cm⁻¹.

Es evidente que en la medida en que las cadenas crecen se identifican zonas específicas donde el del incremento en las unidades precursoras afecta la intensidad de los picos, en el caso de las cinco unidades de Alcohol Coníferil se puede ver esto claramente, hay una disminución en la intensidad de los picos mas tenues asociados a los grupos sustituyentes

OH y OCH₃, mientras que los mas intensos asociados a los anillos bencénicos en la región de los 1750 cm⁻¹ y a los componentes de los enlaces en 1500 cm⁻¹ se incrementan.

Figura 31. Simulación del espectro infrarrojo de de la polimerización del Alcohol Coníferil hasta 5 anillos mediante el enlace tipo β-O-4, obtenidos con el método MNDO.



Esto muestra una estabilización del comportamiento vibracional de las estructuras al revelar que para una estructura muy grande este dependerá única y exclusivamente de los componentes aromáticos, esta es la tendencia de extrapolación según los datos obtenidos.

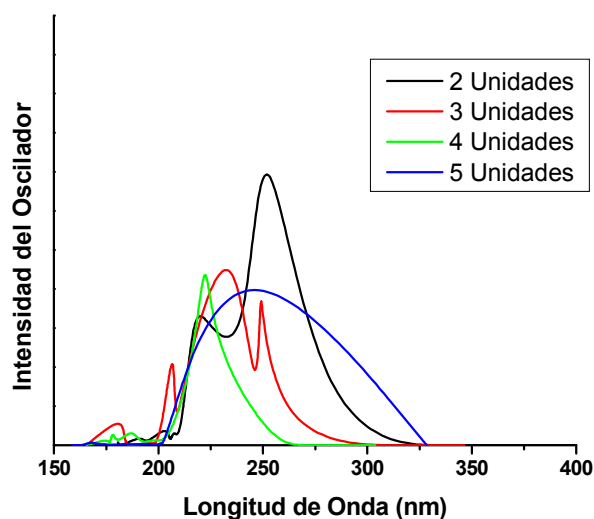
Para la actividad óptica en el rango de ultravioleta, los datos de picos más intensos sus longitudes de onda asociadas en nm, intensidades en unidades arbitrarias y transiciones ópticas relacionadas están consignados en la Tabla 32, donde se tienen también los valores correspondientes del GAP óptico en electronvoltios de la simulación del espectro electrónico o ultravioleta obtenidos por medio de un cálculo con el método semiempírico ZINDO/S en configuración CI con un criterio de 6 orbitales a partir de las geometrías optimizadas con el método MNDO.

Tabla 32. Transiciones ópticas más intensas y GAP óptico en eV de la simulación del espectro ultravioleta de los productos poliméricos del tipo β -O-4 del Alcohol Coníferil obtenidas con el método ZINDO/S en configuración CI.

Anillos	GAP	Longitud de Onda	Fuerza del Oscilador	Transición
2	8,440	249,581	0,984	$ H\rangle \rightarrow L+2\rangle$: -0,474 $ H-1\rangle \rightarrow L\rangle$: -0,361
3	8,493	236,416	0,606	$ H\rangle \rightarrow L\rangle$: 0,672
4	8,515	222,826	0,540	$ H-1\rangle \rightarrow L\rangle$: 0,490
5	8,385	236,157	0,596	$ H-2\rangle \rightarrow L+2\rangle$: -0,694

Los valores del GAP óptico que se obtienen como la diferencia entre las energías de los orbitales HOMO y LUMO en electronvoltios continúan con el comportamiento encontrado en los dos capítulos anteriores, se observa que los valores permanecen constantes oscilando alrededor de los 8,4 eV valor que continua mostrando la tendencia aislante de la estructura que estamos considerando. Es de esperarse que cuando se posea el polímero como tal a partir del crecimiento de la estructura desde las unidades precursoras estudiadas aquí estas propiedades se mantengan en valores semejantes; los picos máximos de absorción representados en los valores de longitud de onda también confirman la naturaleza aislante de las estructuras, todas las transiciones aquí planteadas son transiciones de borde involucrando orbitales cercanos al HOMO y al LUMO que en la mayoría de los casos son orbitales tipo π y σ abundantes en las estructuras ya mencionadas.

Figura 32. Simulación del espectro ultravioleta del espectro ultravioleta de los productos poliméricos del tipo β -O-4 del Alcohol Coníferil. Rango de ultravioleta visible obtenidos mediante el método ZINDO/S en configuración CI.



Es importante recalcar que en la cadena de cinco anillos aquí considerada las transiciones ópticas tienden a abarcan un rango mas amplio ($|H - 2\rangle \rightarrow |L + 2\rangle$) lo que hace prácticamente imposible el paso de electrones de lo que se consideraría como el tope de la banda de valencia (HOMO) hacia el fondo de la banda de conducción (LUMO), esto generaliza y confirma cada vez mas la naturaleza aislante de la madera.

La actividad óptica observada esta estrechamente ligada al comportamiento de los enlaces resonantes de los anillos bencénicos y las longitudes de onda en las que aparecen las transiciones mas intensas se concentran alrededor del valor de 220 nm o 6 eV, tal como es reportado en la literatura, los espectros empiezan a absorber en el rango de los 7.4 eV con la excepción del pentámero, el cual empieza a absorber en 8.2 acercándose bastante al valor obtenido para la diferencia entre las energías de HOMO y LUMO.

En la Figura 32 se observa la simulación del espectro ultravioleta de las estructuras estudiadas, los picos se encuentran en un rango de 30 nm entre 220 y 250 nm, este comportamiento de nuevo denota la intensa actividad óptica del anillo bencénico que

apantalla fuertemente a los demás componentes de la estructura, así, al tener una colección cada vez mas grandes de anillos la interacción de estos es cada vez mas fuerte y tiende a dominar la estructura.

Es muy importante anotar que estos valores aquí obtenidos son muy semejantes a los reportados en la literatura independientemente de si estos eran para fragmentos grandes, pequeños, puros o contaminados.

En la Figura 33 se presenta la representación gráfica de los orbitales HOMO y LUMO, obtenidas a partir de las estructuras optimizadas con los métodos semiempíricos MNDO y ZINDO/S CI, tal como se ha venido observando en la gran mayoría de las estructuras estudiadas en este trabajo el orbital HOMO tiende a concentrarse en el extremo donde empieza la estructura involucrando las dos primeras unidades precursoras de Alcohol Coníferil, mientras que el orbital LUMO tiende a concentrarse en las últimas unidades con la excepción del trímero, donde el LUMO abarca todas las unidades de la estructura, en general los orbitales aparecen siempre agrupados alrededor de los anillos bencénicos, esto pone de relieve que la actividad de transferencia de carga ocurre siempre en las estructuras resonantes mientras que los grupos sustituyentes OH y OCH₃ participan muy poco de ella.

Este comportamiento ha sido muy común en las estructuras observadas en este trabajo indicando una tendencia en el comportamiento de las cadenas construidas con enlaces de tipo Carbono – Oxígeno, el crecimiento de las estructuras al parecer tiende a favorecer aquellas que presentan cierta cantidad de Oxígenos ubicados alrededor de los enlaces resultando en cadenas con transferencias de carga de extremo a extremo.

En la Figura 34 se pueden observar las representaciones gráficas de la densidad de carga y el potencial electrostático en estado neutro de carga para las estructuras estudiadas en esta sección, las mayores concentraciones de carga aparecen en los sitios donde interviene el Oxígeno, es decir en los grupo sustituyentes OH y OCH₃ y en los enlaces β -O-4, los que a su vez son los sitios que mas electronegatividad presentan.

Figura 33. HOMO y LUMO de la polimerización del Alcohol Coníferil hasta 5 anillos mediante el enlace tipo β -O-4. Representaciones gráficas obtenidas a partir de los resultados del método ZINDO/S en configuración CI.

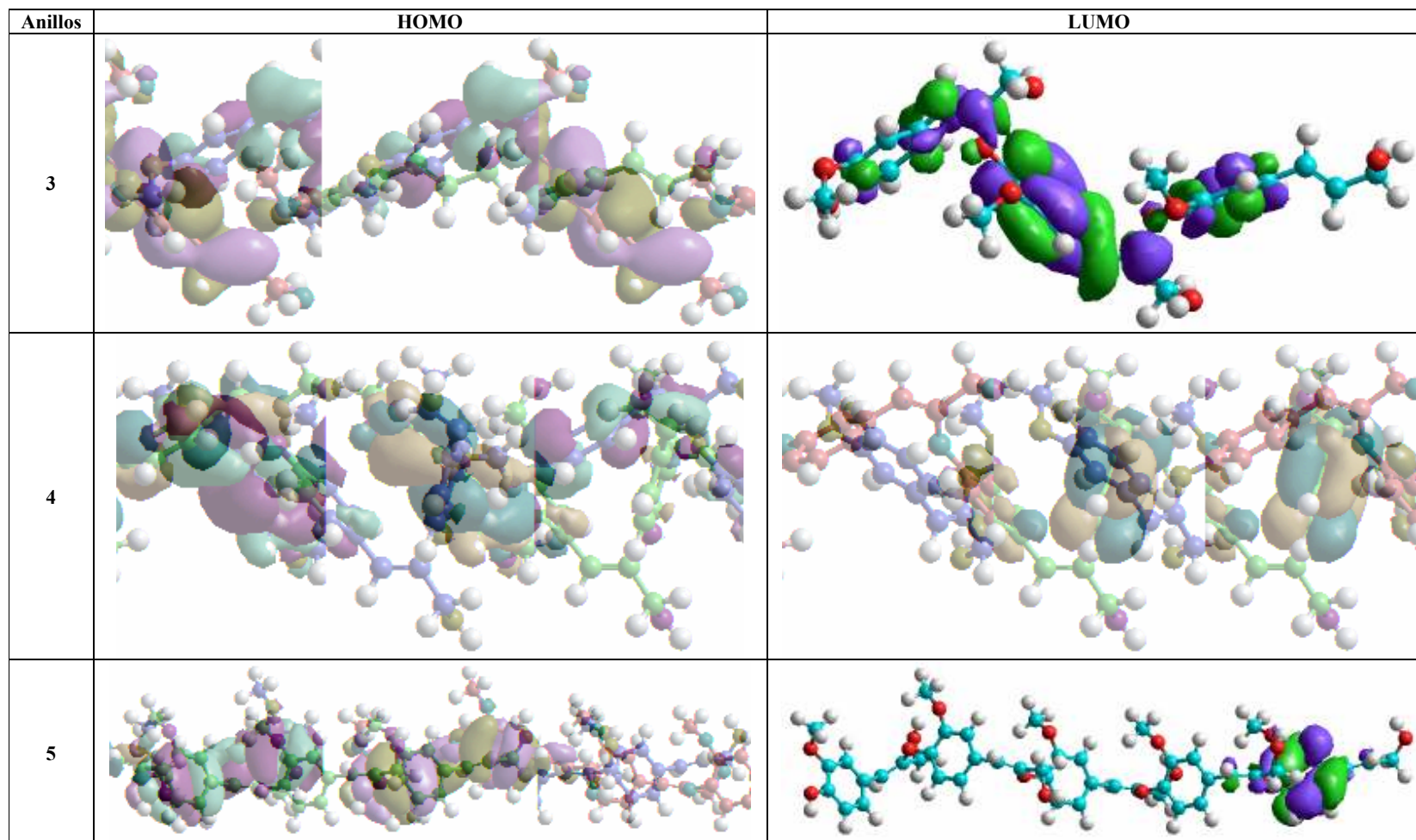
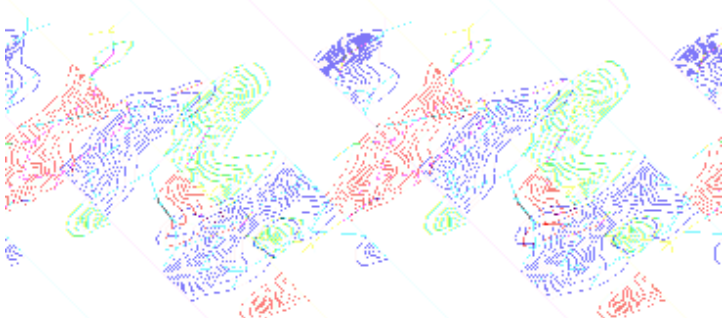
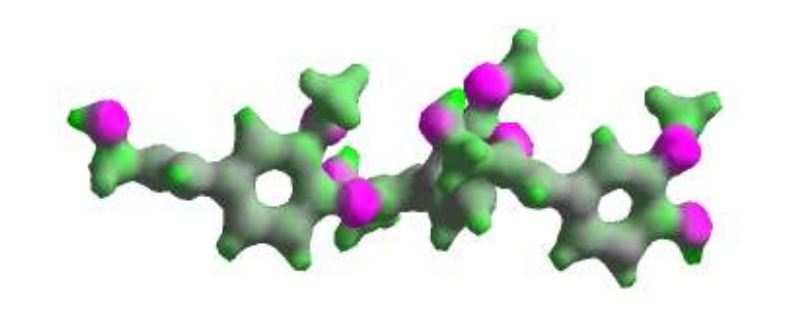
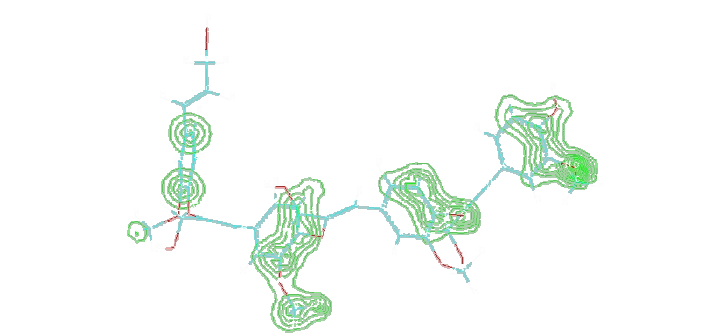
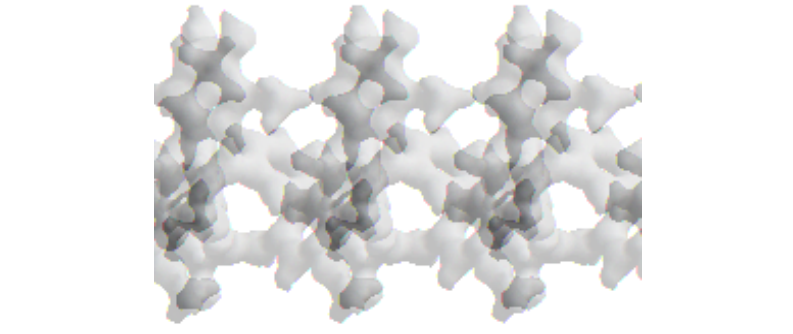
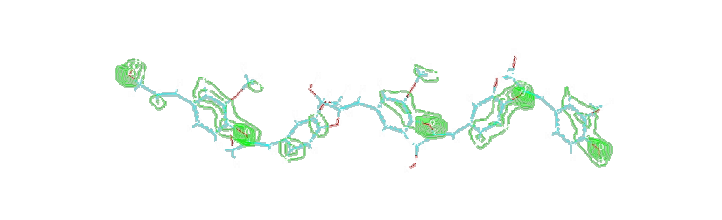
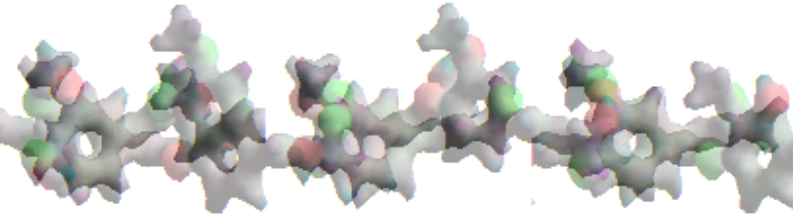


Figura 34. Densidad de Carga y Potencial Electrostático de la polimerización del Alcohol Coníferil hasta 5 anillos con el enlace tipo β -O-4. Representaciones gráficas obtenidas a partir de los resultados del método ZINDO/S en configuración CI.

Anillos	Densidad de Carga	Potencial Electrostático
3		
4		
5		

Es importante aclarar las representaciones de la densidad de carga ilustradas aquí son cortes bidimensionales especialmente obtenidos para indicar de forma mas evidente los sitios con mayor densidad y su importancia, esta aproximación ha sido utilizada en todo el trabajo.

A partir de lo observado en los capítulos anteriores se puede concluir entonces que a pequeña escala la lignina no se polimeriza de forma aleatoria, los resultados obtenidos acerca de la forma como los Oxígenos controlan la electronegatividad de las estructuras, la preferencia por los enlaces de Carbono – Oxígeno y la forma en que las propiedades tanto estructurales como electrónicas y ópticas se regularizan alrededor de ciertos valores muestran que hay formas preferenciales en el crecimiento del biopolímero.

7. CONCLUSIONES

A partir de la información obtenida en este trabajo se puede concluir que gran parte de las propiedades estructurales de la lignina a nivel macro se deben a la abundancia de anillos bencénicos presentes en ella. Esta abundancia de estructuras resonantes hace que pueda absorber una gran cantidad de energía sin sufrir deterioro, la aleatoriedad en la distribución de los tipos de enlace parece cumplir el propósito de facilitar la unión de la lignina a los demás componentes de la pared celular y así construir una matriz polimérica extremadamente resistente y protectora.

Los resultados de las optimizaciones de geometría en diferentes estados de carga muestran que las estructuras son aceptadores de un electrón y que en este estado presentan una mayor reactividad, lo cual es consistente con los lineamientos del mecanismo de reacción por radical libre. Las características geométricas indican estructuras en principio planas pero que crecen con una enorme variedad de comportamientos lo que a su vez muestra la complejidad de la lignina a nivel macro.

La predominancia del Alcohol Coníferil como precursor mas abundante en la lignina de maderas blandas se responde de una manera muy sencilla, al crecer con los mecanismos de enlaces tipo Carbono – Oxígeno favorece la formación de cadenas largas lineales con un muy bajo costo energético y con una gran cantidad de sitios posibles de reacción, los otros dos precursores, los alcoholes p Cumaril y Sinapil pueden presentar en ocasiones estructuras con costos energéticos por debajo de los observados en el alcohol Coníferil pero o sus estructuras no son lineales o no presentan suficientes sitios de reacción.

Este fenómeno de la abundancia de sitios de reacción en las cadenas poliméricas se debe también a la cantidad de grupos OCH_3 presentes en la estructura, su distribución influye

aumentando la polaridad de la molécula y favoreciendo la aparición de sitios muy reactivos. Toda esta información permite concluir que la lignina crece de forma compatible con el modelo planteado y que aunque es un proceso muy aleatorio tiene reglas definidas que siguen el mecanismo de radical libre.

Finalmente las simulaciones de los espectros tanto vibracionales o infrarrojos como electrónicos o ultravioletas muestran que la lignina a nivel macro independientemente de cuan contaminada esté sigue dependiendo de las características de los precursores y las estructuras fundamentales, la absorción en la región del ultravioleta cercano también muestra que la lignina puede cumplir un papel fotoprotector en la planta, todos estos comportamientos son bastante consistentes con los resultados experimentales reportados en la literatura, se confirma también el papel aislante de la molécula en base a los altos valores del GAP óptico de las estructuras.

8. BIBLIOGRAFIA

1. M. Hofrinchter y A. Steinbüchel. Biopolymers. Lignin, Humic Substances and Coal. Volume 1. Wiley – Vch. 2001.
2. Glasser W. y Sarkanen S. Lignin. Properties and Materials. ACS Symposium Series. American Chemical Society. Washington, D. C. 1989.
3. Dewar, M. J. S., J. Am. Chem. Soc. 99:4899, 1977.
4. Stewart, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods I. Method. Journal of Computational Chemistry, Vol. 10, No. 2, 209-220 (1989).
5. Fabian, W M. AM1 Calculations of rotation around essential single bonds and prefer conformations in conjugated molecules. Journal of Computational Chemistry, Vol. 9, No. 4, 369-377 (1988).
6. Anderson W. P., Cundari T R., and Zerner M. C., Int. J. Quantum Chem. 39, 31(1991).
7. Autores Varios. Historia del Arte Colombiano. Voluntad Editores. Bogota (1980).
8. Wout Boerjan, John Ralph, Marie Baucher. Lignin biosynthesis. Annual Review of Plant Biology, Vol. 54: 519-546, Jun 2003.
9. Hartfield, R. D. and Ralph, J. Should Lignin be Redefined? US Dairy Forage Research Center. Research Summaries. 1997.

10. Various Authors. Lignin and lignan biosynthesis. *Science/Technology*. Volume 78, Number 46. CENEAR 78 46 pp.29-32. November 13, 2000.
11. Richardson, N. Deighton, J.A. Duncan & G.J. McDougall. Oxidases participate in the formation of wood. *Plant biochemistry & cell biology* p129. 1999.
12. Ralph John. Lignin structure: recent developments. US Dairy Forage Research Center, USDA-Agricultural Research Service. USDFRC Full Text Publications 1999.
13. Ralph J, Peng J, Lu F, Hatfield RD. Are lignins optically active?. *J Agric Food Chem* 47: 2991–2996. 1999.
14. Brunow G, Kilpeläinen I, Lapierre C, Lundquist K, Simola LK, Lemmetyinen J. The chemical structure of extracellular lignin released by cultures of *Picea abies*. *Phytochemistry* 32: 845-850. 1993.
15. Sakakibara, A. Chemistry of lignin. In *Wood and Cellulosic Chemistry*; David, N.-S. H., Nobuo, S., Eds.; Dekker; pp 113-175. New York, 1991.
16. E. Adler, Lignin chemistry-Past, Present and Future, *Wood Sci. Technol.*, 11, 169-218, 1977.
17. Maureen Rouhi. LIGNIN AND LIGNAN BIOSÍNTESIS. Discovery of proteins that guide phenolic radical couplings debunks decades-old notions in this field. *SCIENCE/TECHNOLOGY*. Volume 78, Number 46. CENEAR 78 46 pp.29-32. November 13, 2000.

18. Fachuang Lu and John Ralph. DFRC Method for Lignin Analysis. 1. New Method for α -Aryl Ether U.S. Dairy Forage Research Center. J. Agric. Food Chem. 1997, 45, 4655-4660. 1997.
19. Fachuang Lu and John Ralph. The DFRC Method for Lignin Analysis. 2. Monomers from Isolated Lignins U.S. Dairy Forage Research Center. J. Agric. Food Chem, 46, 547-552. 1998.
20. Fachuang Lu and John Ralph. The DFRC method for lignin analysis. Part 3. NMR studies. U.S. Dairy Forage Research Center. J. Wood Chem. Tech. 1998.
21. Junpeng Peng, Fachuang Lu, and John Ralph. The DFRC Method for Lignin Analysis. 4. Lignin Dimers Isolated from DFRC-Degraded Loblolly Pine Wood. U.S. Dairy Forage Research Center. J. Agric. Food Chem., 46, 553-560. 1998.
22. Sergey M. Shevchenko. Depolymerization of Lignin in Wood with Molecular Hydrogen Iodide. CROATICA CHEMICA ACTA CCACAA 73 (3) 831-841. 2000.
23. Pople, Jon A et al. Approximate Molecular Orbital Theory. McGrawHill Book Company. 1970.
24. Hypercube, Inc. HyperChem, Computational Chemistry. Hypercube Inc (2004).
25. Atkins. P. Molecular Quantum Mechanics. Oxford University Press; 3rd Edición. 1999.
26. HyperChem versión 5.1. Serial 500-10005433. Grupo SENUMA.
27. Hypercube, Inc. HyperChem, Getting Started. Hypercube Inc (1998).

28. Soares Landim, Alan and Ruggiero, Reinaldo. Caracterização e Estudo da Fotodegradação de Poliguaiacois. Sintetizados por Catálise Oxidativa, Como Modelos. Macromoleculares de Lignina. Revista Horizonte Científico. Universidade Federal de Uberlândia (PIBIC's/UFU). 2002.

29. Crozier, Thomas E. Oxygen-alkali degradation of loblolly pine dioxane lignin: changes in chemical structure as a function of time of oxidation. The Institute of Paper Chemistry University of California, Santa Barbara. B.S. 1968.

30. G. Glasser Wolfgang, G. Rials Timothy, S. Kkley Stephen, and Dav Vipul. Studies of the Molecular Interaction between Cellulose and Lignin as a Model for the Hierarchical Structure of Wood Chapter. 19.

31. Shigematsu, Mikiji, et al. Journal of Computer Chemistry, Japan, Vol 1, No 4 2002.

32. Houtman, Carl J. What Factors Control Dimerization of Coniferyl Alcohol? Holzforschung. Vol 53. No 6. 1999.

33. C. J. Houtman, and R. H. Atalla, Plant Physiol., 107, 977-984. 1995.

34. Umesh P. Agarwal, Sally A. Ralph, and Rajai H. Atalla . Surface analysis of paper. Chapter 8 Raman Spectroscopy Umesh P. USDA Forest Products Laboratory, Madison, Wisconsin, U.S.A. Connors, Terrance E.; Banerjee, Sukit, eds. Boca Raton, FL: CRC Press, Inc.: 152-181; 1995

35. UMESH P. AGARWAL and SALLY A. RALPH. FT-Raman Spectroscopy of Wood: Identifying Contributions of Lignin and Carbohydrate Polymers in the

Spectrum of Black Spruce (*Picea mariana*). USDA Forest Service, Forest Products Laboratory, One Gifford Pinchot Drive, Madison, Wisconsin 53705.

36. Argyropoulos, Dimitris S. *Advances in lignocellulosics characterization*. Atlanta, GA: TAPPI Press: Chapter 3: pp. 55-108.

ANEXO: UN REPASO DE QUÍMICA COMPUTACIONAL

Hay dos grandes áreas dentro de la química computacional dedicadas al estudio de las estructuras moleculares: la mecánica molecular y la teoría de estructura electrónica, básicamente, ambas realizan cálculos que llevan a la exploración de características energéticas y estructurales que permiten realizar estimaciones o predicciones tales como:

- Hallar la energía de un modelo estructural particular y las propiedades relacionadas a ella que pueden ser estimadas.
- Realización de optimizaciones de geometría, las cuales permiten estimar la estructura molecular de menor energía, es decir la teóricamente más cercana a la que puede ocurrir en la naturaleza; el desempeño de estas optimizaciones depende primordialmente del gradiente de la energía y es importante aclarar que en estos procedimientos no siempre se llegan a encontrar las estructuras de mínima energía.
- Computación de las frecuencias vibracionales moleculares y electrónicas, que surgen del movimiento interatómico y las excitaciones electrónicas al interior de la molécula; estos cálculos dependen de la segunda derivada de la energía con respecto a las coordenadas atómicas.

A continuación se muestra de manera un poco más detallada los tópicos generales tocados anteriormente.

1 LA MECÁNICA MOLECULAR

Las simulaciones de la mecánica molecular usan las leyes de la física clásica para predecir las estructuras y propiedades de las moléculas; están presentes en la mayoría de los paquetes computacionales dedicados a la química computacional y existen en gran

variedad, cada uno caracterizado por un “campo de fuerza” particular el cual tiene los siguientes componentes:

- Un conjunto de ecuaciones que definen como la energía potencial de una molécula varía con la localización de sus átomos constituyentes.
- Una serie de tipos de átomos, que definen las características de un elemento al interior de un contexto químico específico. Los tipos atómicos prescriben características y comportamiento diferentes para un elemento dependiendo de su ambiente. Por ejemplo, un átomo de carbono en un grupo carbonil es tratado diferentes de como sería tratado uno enlazado con tres hidrógenos. Los tipos atómicos dependen de la hibridación, las cargas y los tipos de los demás átomos en su vecindad.
- Uno o mas conjuntos de parámetros que ajustan las ecuaciones y los tipos atómicos a los datos experimentales. Los conjuntos de parámetros definen las constantes de fuerza, que son valores usados en las ecuaciones para relacionar las características atómicas con los componentes energéticos y los datos estructurales (longitudes de enlace y ángulos).

Los cálculos de mecánica molecular no se fundamentan en tratar explícitamente los electrones en un sistema molecular, en lugar de esto, realizan una computación basados en las interacciones entre los núcleos y los efectos electrónicos son incluidos de forma explícita en los campos de fuerza mediante los conjuntos de parámetros.

Las aproximaciones de la mecánica molecular hacen que los cálculos computacionales sean bastante eficientes, y permite su uso para sistemas muy grandes (miles de átomos), sin embargo, conllevan severas limitaciones, entre las más importantes tenemos:

- Cada campo de fuerza proporciona buenos resultados solo para una clase limitada de moléculas que deben estar relacionadas con aquellas para las que fue

parametrizado. Ningún campo de fuerza puede ser usado para todas las moléculas en general.

- El ignorar los electrones significa que los métodos de mecánica molecular no pueden tratar problemas químicos donde predominen los efectos electrónicos. Por ejemplo no pueden describir procesos que involucren la formación o el rompimiento de enlaces. Las propiedades moleculares que dependen de detalles electrónicos sutiles no son reproducibles con estas metodologías, esta es la mayor diferencia con los cálculos de estructura electrónica.

2 MÉTODOS DE ESTRUCTURA ELECTRÓNICA

Los métodos de estructura electrónica utilizan las leyes de la mecánica cuántica como base de sus cálculos, mediante las cuales estipulan la energía y otras propiedades relacionadas de una molécula que pueden ser obtenidas a través de la solución de la Ecuación de Schrödinger asociada, en una forma simple, esta puede escribirse como:

$$\mathbf{H}\Psi = E\Psi \quad (27)$$

Donde \mathbf{H} es el operador Hamiltoniano, Ψ es la función de onda y E es el valor propio de energía, para una abrumadora mayoría con la excepción de los casos y sistemas más sencillos las soluciones exactas de la Ecuación de Schrödinger son imposibles así que los problemas de estructura electrónica están caracterizados por el uso de aproximaciones en su solución. Hay dos grandes clases de métodos de estructura electrónica:

- Los *Métodos “Ab initio”* o de *“Primeros Principios”*, que al contrario de los métodos semiempíricos y de mecánica molecular no usan parámetros experimentales en sus cálculos. En su lugar, basan los cálculos computacionales en únicamente las leyes de la mecánica cuántica – los primeros principios a los que el nombre *“ab initio”* se refiere – y en los valores de un pequeño grupo de constantes físicas: La velocidad de la luz, la constante de Planck, las masas y cargas de los electrones y núcleos. Así, los métodos *“ab initio”* computan soluciones a la

Ecuación de Schrödinger utilizando una serie de aproximaciones matemáticas bastante rigurosas.

- Los *Métodos Semiempíricos*, que usan parámetros experimentales para simplificar y acelerar los cálculos computacionales, para resolver de una forma aproximada la Ecuación de Schrödinger, la solución depende de la existencia y calidad de los parámetros experimentales o empíricos apropiados para el tipo de sistema químico que se está estudiando.
- Los Métodos “*DFT*” o “*Density Functional Methods*”, son metodologías muy similares a los métodos “*Ab Initio*” que requieren aproximadamente la misma cantidad de recursos computacionales que la teoría Hartree – Fock, el método menos costoso de la familia “*Ab Initio*”. Su atractivo reside en que incluyen los efectos de correlación electrónica en su modelación al contrario de Hartree – Fock que consideran este efectos solo en un sentido promedio.

Los métodos semiempíricos y “*ab initio*” difieren en la relación calidad de resultados – costo computacional; los cálculos semiempíricos son relativamente “baratos” proveyendo descripciones razonablemente buenas de los sistemas moleculares y predicciones cuantitativas de energías y estructuras lo suficientemente acertadas siempre y cuando un buen conjunto de parámetros este disponible.

En contraste, las computaciones “*ab initio*” proveen predicciones cuantitativas de alta calidad para un amplio rango de sistemas y tienen pocas limitaciones debidas a la naturaleza del sistema, aunque debe tenerse cuidado cuando se trabaja con sistemas muy grandes pues pueden existir problemas de convergencia; podemos afirmar que su mayor limitación esta relacionada con la cantidad de poder de procesamiento computacional que demandan.

3 TIPOS DE CÁLCULOS

3.1 Los Cálculos “Single Point”. Un cálculo Single Point o “Punto Individual” permite obtener información básica acerca de la energía y propiedades relacionadas de una molécula en un estado geométrico específico tal como su nombre lo indica, dicho cálculo se realiza en un punto individual y fijo en la superficie de energía potencial generada por el arreglo de núcleos y electrones que forman el sistema estudiado simplemente computando las propiedades deseadas a partir de las coordenadas atómicas y de las demás propiedades básicas (cargas y masas de los átomos involucrados). La validez de este tipo de cálculos depende de la calidad de la estructura geométrica que se utiliza como objeto del estudio.

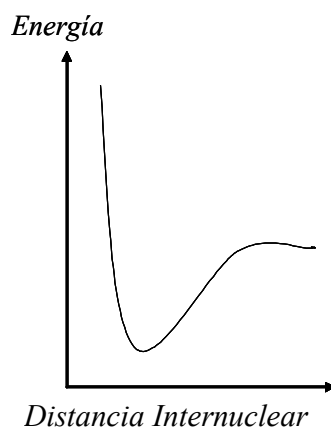
Los cálculos single point se llevan a cabo con varios propósitos entre los que se incluyen: obtener información básica acerca de una molécula; comprobar la calidad de una estructura geométrica que va a ser utilizada como punto de inicio de un cálculo posterior, y computar mejores valores de energía y propiedades relacionadas a partir de una geometría optimizada a un nivel teórico inferior. También se los utiliza cuando no hay otro tipo de cálculo disponible para el sistema de interés debido a las propiedades de este, ya sea por tamaño excesivo u otra cualidad.

3.2 Las Optimizaciones de Geometría. Los cambios estructurales en una molécula producen diferencias en su energía y en las propiedades relacionadas, la forma en que la energía de un sistema molecular varía con los cambios estructurales está especificado por la superficie de energía potencial del sistema, la forma en que estas superficies son obtenidas en la química computacional se conoce como “optimizaciones de geometría”, que son básicamente procedimientos iterativos que de acuerdo con las condiciones del sistema molecular y de los requerimientos especificados por el investigador permiten encontrar las superficies asociadas a la menor energía del sistema o estado fundamental.

4 LAS SUPERFICIES DE ENERGÍA POTENCIAL.

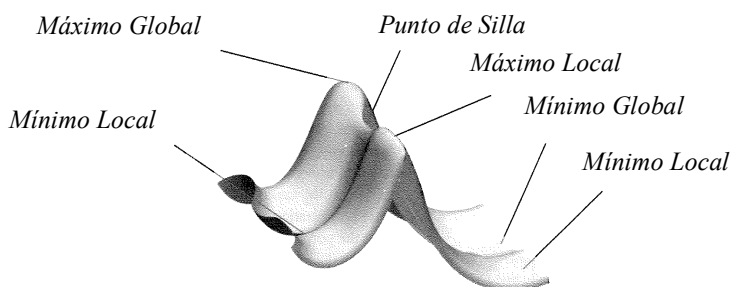
Una superficie de energía potencial (PES por sus iniciales en inglés) es una relación matemática que vincula la estructura molecular y la energía resultante, si es posible, de una forma gráfica, por ejemplo tal como vemos en la Figura 9 para un sistema diatómico sencillo. Se puede representar la PES como una gráfica de dos dimensiones con el radio atómico en el eje x y la energía en el eje y , resultando así una curva que muestra el comportamiento de la energía con respecto a la distancia al núcleo, mientras se está lejos del núcleo la energía tiende a un valor alto, pero en la cercanía de este se presenta una convergencia a un mínimo de energía que corresponde a la configuración de mayor estabilidad de la estructura, pero para sistemas más grandes las superficies tendrán tantas dimensiones como grados de libertad se encuentran en la molécula y las superficies ganan increíble complejidad.

Figura 9. Representación de la curva de energía potencial para un sistema diatómico ideal.



Las PES también se representan con frecuencia como se ve en la Figura 10, en este tipo particular de representación solo se han considerado dos grados de libertad al interior de la molécula y se ha graficado la energía como una superficie por encima del plano que las variables estructurales definen creando una superficie. Cada punto, en los valores x y y de la superficie, corresponde al valor específico de dos variables estructurales y la altura de la superficie en el punto, es decir el valor z , corresponde a la energía de esta estructura, presentado en el punto particular considerado una estructura molecular y sus propiedades energéticas asociadas.

Figura 10. Representación de una Superficie de Energía Potencial



Se puede observar que en la PES representada en la Figura 10 hay tres mínimos de energía potencial; un mínimo es el fondo de un valle en la superficie energética. Desde dicho punto, el movimiento en cualquier dirección – una metáfora física que corresponde a un pequeño cambio en la estructura – lleva a una energía superior. Un mínimo puede ser local, lo que significa que es el punto mas bajo de energía en alguna región limitada de la superficie de energía potencial, mas no de toda, o puede ser global, lo que significa que es el punto más bajo en toda la superficie. Cuando un mínimo aparece existe la posibilidad de llegar a un punto de equilibrio estructural del sistema, estos puntos de equilibrio pueden corresponder a isómeros de las estructuras moleculares estudiadas o a etapas intermedias de una reacción.

Los picos y crestas corresponden a máximos en la superficie de energía potencial. Un pico es un máximo en todas las direcciones; los puntos que son máximos en una dirección y mínimos en otra (o en todas las demás en el caso de superficies de potencial de mayor dimensionalidad) son llamados puntos de silla y corresponden a estructuras de transición que conectan dos estructuras posibles del sistema molecular que se encuentran cada una en equilibrio al corresponder a un mínimo.

4.1 Localización los Mínimos. Las optimizaciones de geometría usualmente intentan localizar los mínimos en la superficie de energía potencial y así predecir las estructuras de equilibrio de los sistemas moleculares, estas optimizaciones también pueden localizar estructuras de transición; los procedimientos mediante los cuales se llevan a cabo las optimizaciones que buscan los mínimos de energía se denominan minimizaciones.

En los puntos mínimos y de silla, la primera derivada de la energía con respecto a las coordenadas atómicas, conocida como gradiente, es cero. Dado que el gradiente de la estructura molecular es el negativo de las fuerzas, las fuerzas también son cero en dichos puntos. Un punto en la superficie de energía potencial donde las fuerzas sean cero es llamado un punto estacionario. Todas las optimizaciones exitosas localizan un punto estacionario.

Una optimización de geometría empieza en la estructura molecular especificada como parámetro de entrada y procede explorando a lo largo de la superficie de energía potencial. Computa la energía y el gradiente de la estructura molecular en un punto de inicio y luego determina cuan lejos y en que dirección tomar el siguiente paso. El gradiente de la estructura molecular indica la dirección a lo largo de la superficie en que la energía disminuye más rápidamente desde el punto estudiado así como la inclinación de la pendiente. Cuando se calcula el valor de la segunda derivada de la energía con respecto a las coordenadas moleculares, actualizando la matriz de constantes de fuerza (conocida como matriz Hessiana), se especifica la curvatura de la superficie en dicho punto, lo que provee información adicional muy útil para la determinación del siguiente paso en la optimización la cual es un nuevo conjunto de coordenadas moleculares que sirven de entrada para la nueva ejecución de la exploración.

La optimización ha terminado cuando ha convergido, básicamente, cuando las fuerzas y la media cuadrada de estas son cero, y el desplazamiento calculado y la media cuadrada del desplazamiento hasta el siguiente paso de optimización están por debajo de un límite que

generalmente es cero. La presencia de criterios de convergencia previene la identificación prematura de un mínimo. Por ejemplo, en un valle de energía potencial amplio y casi plano, las fuerzas son casi cero lo que puede confundir al algoritmo al identificar a este punto mínimo como el mínimo global; en regiones empinadas, los pasos entre puntos de optimización pueden hacerse muy pequeños, pero la diferencia de fuerzas es muy grande lo que previene que se identifiquen puntos máximos donde no los hay. Los distintos algoritmos de minimización tienen diferentes maneras de tratar con estas características y cada uno incluye nuevas condiciones además de las citadas.

Además de los cálculos de estructura, los paquetes computacionales también permiten la realización de otros cálculos, entre los que podemos encontrar los de frecuencia, que sirven para varios propósitos entre ellos, para predecir los espectros infrarrojos y Raman de moléculas (frecuencias e intensidades) al calcular las vibraciones de los núcleos en las moléculas con sus diferentes estados y al describir el desplazamiento que el sistema experimenta en sus modos normales ya que las frecuencias moleculares dependen de la segunda derivada de la energía con respecto a la posición nuclear; también se pueden computar las constantes de fuerza para una optimización de geometría e identificar la naturaleza de puntos estacionarios en la superficie de energía potencial. Podemos también encontrar valores de corrección para las energías térmicas y de vibraciones de punto cero que son términos de corrección de energía para las moléculas que tienen en cuenta los efectos de vibración molecular que persisten aún a 0 K, así como cantidades termodinámicas tales como entropía y entalpía.

4.2 Caracterización de los Puntos Estacionarios. Utilizando los cálculos de frecuencia se puede determinar de la naturaleza de los puntos estacionarios encontrados por las optimizaciones de geometría. Como se ha anotado, las optimizaciones de geometría convergen a una estructura en la superficie de energía potencial donde las fuerzas en el sistema son esencialmente cero, la estructura final puede corresponder a un mínimo en la superficie de energía potencial, o puede representar un punto de silla. Los puntos de silla

de primer orden – que tienen un máximo en exactamente una dirección y mínimos en todas las demás – corresponden a estructuras de transición que vinculan a dos mínimos; hay dos cantidades que son críticas para la caracterización de los puntos estacionarios: el número de frecuencias imaginarias y los modos normales que corresponden a estas frecuencias imaginarias.

Las frecuencias imaginarias se expresan en los cálculos de frecuencia como números negativos. Por definición, una estructura que tenga n frecuencias imaginarias es un punto de silla de n -ésimo orden. Así pues, las estructuras de transición ordinarias son caracterizadas por una frecuencia imaginaria dado que son puntos de silla de primer orden.

Algo importante a notar es que encontrar una frecuencia imaginaria no garantiza que se haya encontrado la estructura de transición en la que se pueda o no estar interesado, los puntos de silla siempre conectan dos mínimos en la superficie de energía potencial, pero estos mínimos puede que no sean reactantes o productos de interés. Cada vez que se encuentra una frecuencia imaginaria se ha encontrado una distorsión geométrica para la cual la energía del sistema es más baja que para el sistema estudiado en ese instante indicando una estructura más estable. Para entender completamente la naturaleza del punto de silla, debe determinarse la naturaleza de la deformación a la cual está vinculado en la estructura molecular; esto es logrado mediante la observación del desplazamiento de los átomos con una animación de vibraciones.

5 LOS MÉTODOS SEMIEMPÍRICOS

Los métodos semiempíricos están caracterizados por el uso de parámetros derivados de datos experimentales con el fin de simplificar las aproximaciones de la Ecuación de Schrödinger, de esta forma, son relativamente poco costosos y pueden ser aplicados de forma práctica para moléculas grandes. Existe una gran variedad de métodos semiempíricos los cuales en líneas generales se aplican para:

- Sistemas grandes, para los que son la única alternativa disponible.
- Como un primer paso de aproximación para sistemas grandes.
- Para estudios de estado fundamental de sistemas orgánicos.
- Para obtener información cualitativa acerca de una molécula, como orbitales moleculares, cargas atómicas, modos vibracionales y propiedades termodinámicas.

Entre sus limitaciones tenemos que su calidad en muchas ocasiones depende de la calidad de los parámetros empíricos que se utilizan en su construcción, también se recomienda tener cuidado a la hora de utilizarlos para la observación de enlaces de hidrógeno y estructuras de transición de moléculas con parámetros incompletos.

5.1. La Ecuación de Schrödinger. La mecánica cuántica explica como entidades como los electrones pueden comportarse como partículas u ondas al mismo tiempo al describir la función de onda asociada a la partícula:

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + \mathbf{V} \right\} \Psi(\vec{r}, t) = \frac{i\hbar}{2\pi} \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (28)$$

De donde tenemos:

Ψ Es la función de onda.

m Es la masa de la partícula.

\hbar Es la constante de Planck.

\mathbf{V} Es el campo de potencial en el que se mueve la partícula.

$\nabla = \frac{\partial}{\partial x} \hat{\mathbf{i}} + \frac{\partial}{\partial y} \hat{\mathbf{j}} + \frac{\partial}{\partial z} \hat{\mathbf{k}}$ Es el operador gradiente.

La Ecuación de Schrödinger para un conjunto de partículas como por ejemplo, una molécula es una expresión física que explica la energía total del sistema a través de una sumatoria de términos semejantes a la ecuación (28), en este caso Ψ , es la función de las coordenadas de todas las partículas del sistema, así como también de t ; al resolver la

Ecuación de Schrödinger para Ψ , sujeta a las condiciones de frontera adecuadas, la energía y muchas otras propiedades del sistema pueden ser obtenidas. La mecánica cuántica muestra que la localización de una partícula no es determinística, sino una densidad de probabilidad; de forma que, cumpliendo con el principio de incertidumbre el producto de Ψ por su complejo conjugado ($\Psi^*\Psi$), generalmente representado como $|\Psi|^2$ es igual a 1.

Para facilitar el trabajo, las ecuaciones fundamentales de la química cuántica son expresadas usualmente en unidades normalizadas diseñadas para simplificar el desarrollo de los cálculos, la unidad atómica de longitud es el Radio de Bohr:

$$a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m_e e^2} = 0.52917725 \text{ \AA} \quad (29)$$

Las coordenadas pueden ser transformadas o normalizadas en radios de Bohrs al dividir las por a_0 , otra cantidad fundamental, la energía es medida en hartrees, que son definidos como la repulsión de Coulomb entre dos electrones separados por una distancia de 1 bohr:

$$1 \text{ hartree} = \frac{e^2}{a_0} \quad (30)$$

Las masas también son aproximadas en términos de la masa electrónica unitaria (por ejemplo, se define la masa del electrón $m_e=1$).

Ahora bien, si el campo de potencia V no es una función del tiempo, la Ecuación de Schrödinger puede ser simplificada aún mas utilizando la técnica matemática conocida como separación de variables. Si se escribe la función de onda como el producto de una función espacial y otra temporal:

$$\Psi(\vec{r}, t) = \Psi(\vec{r})\tau(t) \quad (31)$$

Y luego se substituyen estas nuevas funciones en la ecuación (28), obtendremos dos ecuaciones, una que depende de la posición de la partícula independientemente del tiempo y otra que es una función del tiempo exclusivamente. Para el tipo de problemas involucrados en este trabajo, esta separación es valida y así permite un enfoque exclusivo en la Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$\mathbf{H}\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \quad (32)$$

Donde E es la energía de la partícula, y \mathbf{H} es el operador Hamiltoniano, que equivale a:

$$\mathbf{H} = \frac{-\hbar^2}{8\pi^2m} \nabla^2 + \mathbf{V} \quad (33)$$

Es decir la suma de los términos energéticos cinéticos y potenciales, mostrando la conservación de energía del sistema, las distintas soluciones a la ecuación (32) corresponden a los diferentes estados estacionarios del sistema. El que tenga la energía más baja es llamado “Estado Fundamental”. La ecuación (32) es una descripción no relativista del sistema que no es válida cuando las velocidades de las partículas se aproximan a la de la luz.

Es importante notar que la ecuación (32) es una ecuación de valor propio, es decir que en ella un operador que actúa sobre una función produce un múltiplo de la misma función como resultado, teniendo, como forma general:

$$\mathbf{O}p f = c f \quad (34)$$

Donde $\mathbf{O}p$ es un operador, f es una función y c es un parámetro. Así, se tiene que el conjunto de funciones para las que la ecuación (34) es válida son sus funciones propias, cada una de las cuales tiene un valor asociado de c conocido como valor propio. En el caso de la Ecuación de Schrödinger, los valores propios son las energías correspondientes a los diferentes estados estacionarios del sistema.

5.2 El Hamiltoniano Molecular. Para un sistema molecular, Ψ es una función de la posición de los electrones y los núcleos dentro de la molécula, a las se designan como \vec{r} y \vec{R} , respectivamente. Estos símbolos abrevian y representan al conjunto de vectores componentes que describen la posición de cada partícula; se usaran representaciones con subíndices para denotar al vector que corresponda a un electrón o núcleo particular: \vec{r} y \vec{R} respectivamente. Nótese que los electrones son tratados individualmente mientras que los

núcleos lo son como agregados, es decir, el componente nuclear no es tratado individualmente.

El Hamiltoniano se compone de los términos de energía cinética y energía potencial así:

$$\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V} \quad (35)$$

La energía cinética es considerada sobre todas las partículas en la molécula:

$$\mathbf{T} = -\frac{h^2}{8\pi^2} \sum_k \frac{1}{m_k} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \right) \quad (36)$$

El componente de energía potencial es la repulsión de Coulomb entre cada par de entidades cargadas (tratando cada núcleo atómico como una masa cargada individual):

$$\mathbf{V} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \sum_{k < j} \frac{e_j e_k}{\Delta r_{jk}} \quad (37)$$

Donde Δr_{jk} es la distancia entre las dos partículas, y e_j y e_k son las cargas de las partículas j y k . Para un electrón, la carga es $-e$, mientras que para un núcleo, la carga es Z_e , donde Z es el número atómico del átomo. Así pues:

$$\mathbf{V} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(- \sum_i^{electrones} \sum_l^{núcleos} \left(\frac{Z_l e^2}{\Delta r_{il}} \right) + \sum_i \sum_{j < i}^{electrones} \left(\frac{e^2}{\Delta r_{ij}} \right) + \sum_l \sum_{J < l}^{núcleos} \left(\frac{Z_l Z_J e^2}{\Delta R_{lJ}} \right) \right) \quad (38)$$

El primer término de la ecuación (38) corresponde a la atracción electrón – núcleo, el segundo, corresponde a la repulsión electrón – electrón, y el tercero a la repulsión núcleo – núcleo.

5.3 La Aproximación de Born – Oppenheimer. La aproximación de Born – Oppenheimer es la primera de varias que se utilizan ampliamente en la simplificación de la solución de la Ecuación de Schrödinger; ella simplifica el problema molecular al separar los movimientos electrónicos y nucleares. Esta aproximación hace uso del hecho de que la masa típica del núcleo es miles de veces más grande que la masa de los electrones, además el núcleo se mueve muy lentamente respecto a los electrones, y estos, reaccionan

instantáneamente a los cambios en la posición nuclear. Así pues, la distribución electrónica al interior de un sistema molecular depende de la posición de los núcleos y no de sus velocidades. Puesto de otra forma, el núcleo aparece “fijo” para los electrones, y el movimiento electrónico puede ser descrito como si ocurriese en el campo de los núcleos fijos.

El Hamiltoniano para el sistema molecular puede escribirse como:

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}^{elec}(\bar{\mathbf{r}}) + \mathbf{T}^{nucl}(\bar{\mathbf{R}}) + \mathbf{V}^{nucl-elec}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{r}}) + \mathbf{V}^{elec}(\bar{\mathbf{r}}) + \mathbf{V}^{nucl}(\bar{\mathbf{R}}) \quad (39)$$

La aproximación de Born – Oppenheimer permite que las dos partes del problema se resuelvan independientemente, así se puede construir un Hamiltoniano electrónico en el que se desprecia el término de energía cinética para los núcleos:

$$\begin{aligned} \mathbf{H}^{elec} = & -\frac{1}{2} \sum_i^{electrones} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \right) - \sum_i^{electrones} \sum_I^{núcleos} \frac{Z_I}{|\bar{\mathbf{R}}_I - \bar{\mathbf{r}}_i|} \\ & + \sum_i \sum_{j < i}^{electrones} \left(\frac{1}{|\bar{\mathbf{r}}_i - \bar{\mathbf{r}}_j|} \right) + \sum_I \sum_{J < I}^{núcleos} \left(\frac{Z_I Z_J}{|\bar{\mathbf{R}}_I - \bar{\mathbf{r}}_i|} \right) \end{aligned} \quad (40)$$

Nótese que las constantes físicas fundamentales desaparecen al normalizarse utilizando las unidades atómicas.

Este Hamiltoniano es usado entonces en la Ecuación de Schrödinger que describe el movimiento de los electrones en el campo de los núcleos fijos:

$$\mathbf{H}^{elec} \Psi^{elec}(\bar{\mathbf{r}}, \bar{\mathbf{R}}) = E^{eff}(\bar{\mathbf{R}}) \Psi^{elec}(\bar{\mathbf{r}}, \bar{\mathbf{R}}) \quad (41)$$

Al resolver esta ecuación para la función de onda electrónica se encontraran las funciones potenciales nucleares efectivas, E^{eff} , las cuales dependen de las coordenadas de los núcleos y describen la superficie de energía potencial del sistema; más aún E^{eff} es también utilizado como el potencial efectivo para el Hamiltoniano nuclear:

$$\mathbf{H}^{nucl} = \mathbf{T}^{nucl}(\bar{\mathbf{R}}) + E^{eff}(\bar{\mathbf{R}}) \quad (42)$$

Este Hamiltoniano es usado en la Ecuación de Schrödinger para el movimiento nuclear, y describe los movimientos vibracionales, rotacionales y traslacionales de los núcleos,

siendo así, necesaria para la predicción del espectro vibracional o infrarrojo de las moléculas. A partir de aquí, el problema se restringe al componente electrónico únicamente, de forma que se omiten los superíndices en las ecuaciones.

5.4 Teoría de Hartree – Fock. Encontrar una solución exacta de la Ecuación de Schrödinger es prácticamente imposible para la mayoría de los sistemas moleculares no triviales, sin embargo, existen una serie de aproximaciones y simplificaciones que hacen posible encontrar estas soluciones para sistemas moleculares considerablemente grandes.

Restricciones a las Funciones de Onda. Se ha anotado anteriormente que Ψ^2 es interpretado como la densidad de probabilidad para la(s) partícula(s) que describe. Así pues, se requiere que Ψ sea normalizada sobre todo el espacio, si se integra sobre todas las partículas, la probabilidad debe ser equivalente al número de partículas, de acuerdo con esto, si se multiplica Ψ por una constante de modo que:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |c\Psi|^2 dv = n_{particulas} \quad (43)$$

Se tendrá que para todo el espacio:

$$c^* c \int \int \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \Psi dx dy dz = n_{particulas} \quad (44)$$

Esto puede hacerse dado que la Ecuación de Schrödinger es una ecuación de valores propios, y en general, si f es una solución para una ecuación de valores propios, entonces, cf también lo es para cualquier valor de c . Para la Ecuación de Schrödinger, es sencillo demostrar que $H(cf) = cH(f)$ y que $E(c\Psi) = c(E\Psi)$; así pues, si Ψ es una solución a la Ecuación de Schrödinger, entonces $c\Psi$ lo es también.

En segundo lugar, Ψ también debe ser antisimétrica, lo que significa que debe cambiar de signo cuando dos partículas idénticas son intercambiadas. Para una función simple, antisimetría significa que la siguiente relación se mantiene:

$$f(i, j) = -f(j, i) \quad (45)$$

Para una función de onda electrónica, la antisimetría es un requerimiento físico que surge del hecho de que los electrones son fermiones o partículas de espín ($1/2$) que obedecen a la estadística de Fermi – Dirac. Esto es esencialmente un requisito que hace a Ψ estar de acuerdo con los resultados de los experimentos físicos. Más específicamente, este requisito significa que cualquier función de onda válida debe satisfacer la siguiente condición:

$$\Psi(\bar{\mathbf{r}}_1, \dots, \bar{\mathbf{r}}_i, \dots, \bar{\mathbf{r}}_j, \dots, \bar{\mathbf{r}}_n) = -\Psi(\bar{\mathbf{r}}_1, \dots, \bar{\mathbf{r}}_j, \dots, \bar{\mathbf{r}}_i, \dots, \bar{\mathbf{r}}_n) \quad (46)$$

Los Orbitales Moleculares. La segunda aproximación que se considera surge de la interpretación de $|\Psi^2|$ como la densidad de probabilidad de los electrones en el sistema considerado. La teoría del Orbital Molecular descompone Ψ en una combinación de orbitales moleculares: ϕ_1, ϕ_2, \dots . Para cumplir con algunas de las condiciones de Ψ que se anotaron anteriormente, se escoge un conjunto ortogonal y normalizado de orbitales moleculares:

$$\begin{aligned} \int \int \int \phi_i^* \phi_i dx dy dz &= 1 \\ \int \int \int \phi_i^* \phi_j dx dy dz &= 0; \quad i \neq j \end{aligned} \quad (47)$$

La forma más simple de hacer que Ψ sea una combinación de estos orbitales moleculares es formando un producto de Hartree:

$$\Psi(\bar{\mathbf{r}}) = \phi_1(\bar{\mathbf{r}}_1) \phi_2(\bar{\mathbf{r}}_2) \dots \phi_n(\bar{\mathbf{r}}_n) \quad (48)$$

Sin embargo, dicha función no es antisimétrica, dado que al intercambiar dos de las $\bar{\mathbf{r}}_i$, equivalente a intercambiar el orbital de dos electrones, no se obtiene como resultado un cambio de signo, así pues, este producto de Hartree no es una función de onda adecuada.

Espin Electrónico. La función antisimétrica más simple que es combinación de orbitales moleculares es un determinante, entonces, antes de proceder a formarla, se debe tener en cuenta un factor que no se ha sido considerado hasta el momento; los electrones poseen espín, bien hacia arriba o “up” (+½), o bien hacia abajo o “down” (-½). La ecuación (48) asume que cada orbital molecular contiene solo un electrón, sin embargo, la mayoría de los cálculos llevados a cabo en la química computacional son cálculos de capa abierta u “open shell”, los cuales usan orbitales doblemente ocupados cada uno conteniendo dos electrones de espín opuesto.

Se definen dos funciones de espín, α y β , como sigue:

$$\begin{aligned} \alpha(\uparrow) &= 1 & \alpha(\downarrow) &= 0 \\ \beta(\uparrow) &= 0 & \beta(\downarrow) &= 1 \end{aligned} \tag{49}$$

La función α es 1 para un electrón de espín “up” o arriba y la función β es 1 para un electrón de espín “down” o abajo. Las notaciones $\alpha(i)$ y $\beta(i)$ designarán los valores de α y β para el electrón i ; así $\alpha(1)$ es el valor para el electrón 1.

Al multiplicar una función de orbital molecular por α o β se incluye el espín electrónico como parte de la función de onda “envolvente” Ψ . El producto del orbital molecular y la función de espín es definido como un “orbital de espín”, que es una función a la vez de localización electrónica y orientación de espín. Note que estos orbitales de espín son también ortonormales cuando los orbitales moleculares lo son.

Ahora se puede construir una función de onda de capa abierta al definir $n/2$ orbitales moleculares para un sistema con n electrones, y después asignando electrones en pares de espín opuesto a estos orbitales:

$$\Psi(\bar{\mathbf{r}}) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\bar{\mathbf{r}}_1)\alpha(1) & \phi_1(\bar{\mathbf{r}}_1)\beta(1) & \phi_2(\bar{\mathbf{r}}_1)\alpha(1) & \phi_2(\bar{\mathbf{r}}_1)\beta(1) & \dots & \phi_{\frac{n}{2}}(\bar{\mathbf{r}}_1)\alpha(1) & \phi_{\frac{n}{2}}(\bar{\mathbf{r}}_1)\beta(1) \\ \phi_1(\bar{\mathbf{r}}_2)\alpha(2) & \phi_1(\bar{\mathbf{r}}_2)\beta(2) & \phi_2(\bar{\mathbf{r}}_2)\alpha(2) & \phi_2(\bar{\mathbf{r}}_2)\beta(2) & \dots & \phi_{\frac{n}{2}}(\bar{\mathbf{r}}_2)\alpha(2) & \phi_{\frac{n}{2}}(\bar{\mathbf{r}}_2)\beta(2) \\ \vdots & & & & & & \vdots \\ \phi_1(\bar{\mathbf{r}}_i)\alpha(i) & \phi_1(\bar{\mathbf{r}}_i)\beta(i) & \phi_2(\bar{\mathbf{r}}_i)\alpha(i) & \phi_2(\bar{\mathbf{r}}_i)\beta(i) & \dots & \phi_{\frac{n}{2}}(\bar{\mathbf{r}}_i)\alpha(i) & \phi_{\frac{n}{2}}(\bar{\mathbf{r}}_i)\beta(i) \\ \phi_1(\bar{\mathbf{r}}_j)\alpha(j) & \phi_1(\bar{\mathbf{r}}_j)\beta(j) & \phi_2(\bar{\mathbf{r}}_j)\alpha(j) & \phi_2(\bar{\mathbf{r}}_j)\beta(j) & \dots & \phi_{\frac{n}{2}}(\bar{\mathbf{r}}_j)\alpha(j) & \phi_{\frac{n}{2}}(\bar{\mathbf{r}}_j)\beta(j) \\ \vdots & & & & & & \vdots \\ \phi_1(\bar{\mathbf{r}}_n)\alpha(n) & \phi_1(\bar{\mathbf{r}}_n)\beta(n) & \phi_2(\bar{\mathbf{r}}_n)\alpha(n) & \phi_2(\bar{\mathbf{r}}_n)\beta(n) & \dots & \phi_{\frac{n}{2}}(\bar{\mathbf{r}}_n)\alpha(n) & \phi_{\frac{n}{2}}(\bar{\mathbf{r}}_n)\beta(n) \end{vmatrix} \quad (50)$$

Cada fila esta formada por la representación de todas las posibles asignaciones para el electrón i en todas las combinaciones posibles de orbital – espin. El factor inicial es necesario para la normalización. El intercambio de dos electrones corresponde al intercambio de dos filas del determinante, lo cual tendrá como efecto el cambio de signo en la función de onda.

Esta formulación no es solamente un truco matemático para garantizar la antisimetría de la función de onda ya que la mecánica cuántica especifica que la localización de un electrón no es determinística, sino una densidad de probabilidad; así pues, el electrón puede localizarse en cualquier lugar del orbital cumpliendo con el principio de incertidumbre. Este determinante mezcla todos los posibles orbitales de todos los electrones del sistema molecular para formar las funciones de onda.

Los Conjuntos Base. La siguiente aproximación involucra la expresión de los orbitales moleculares como combinaciones lineales de funciones predefinidas para un electrón individual, las cuales son conocidas como funciones base. Estas funciones base están centradas en el núcleo atómico de forma que poseen una apariencia similar a los orbitales atómicos reales. Sin embargo, el tratamiento matemático es mucho más general de forma que cualquier tipo de funciones apropiadamente definidas pueden ser usadas.

Un orbital molecular es definido como:

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (51)$$

Donde los coeficientes $c_{\mu i}$ son conocidos como “coeficientes de expansión de orbital molecular”. Las funciones base $\chi_1 \dots \chi_N$ también son escogidas para que sean normalizables. Siguiendo la convención usual, se notan las funciones de orbital molecular con un subíndice en letras romanas y las funciones base con subíndices en letras griegas, de forma que χ_{μ} se refiere a una función base arbitraria mientras que ϕ_i se refiere a un orbital molecular arbitrario.

La mayoría de las plataformas software para la química computacional implementan sus módulos de cálculos “*ab initio*” y semiempíricos con funciones atómicas tipo gaussiano como funciones base, las cuales tiene la forma general:

$$g(\alpha, \bar{\mathbf{r}}) = c x^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \quad (52)$$

Donde $\bar{\mathbf{r}}$ esta compuesto de x , y y z , y α es una constante que determina el tamaño (extensión del radio) de la función. En una función gaussiana, $e^{-\alpha r^2}$ es multiplicada por potencias de x , y y z , (posiblemente a la cero) y por una constante de normalización de forma que:

$$\int_{\text{todo el espacio}} g^2 = 1 \quad (53)$$

Así, c depende de α , m y n ; en seguida vemos tres funciones gaussianas representativas (para orbitales de tipo s , p_y y d_{xy} respectivamente):

$$\begin{aligned} g(\alpha, \bar{\mathbf{r}}) &= \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha r^2} \\ g(\alpha, \bar{\mathbf{r}}) &= \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3}\right) y e^{-\alpha r^2} \\ g(\alpha, \bar{\mathbf{r}}) &= \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3}\right) xy e^{-\alpha r^2} \end{aligned} \quad (54)$$

Las combinaciones lineales de gaussianas primitivas como las anteriores, se usan para formar las funciones base de trabajo, estas últimas son llamadas gaussianas recortadas o simplificadas, y tienen la forma:

$$\chi_{\mu} = \sum_p d_{\mu p} g_p \quad (55)$$

Donde los términos $d_{\mu p}$ son constantes fijas dentro de un conjunto base dado, nótese que las funciones recortadas también deben estar normalizadas. Todas estas construcciones resultan en la siguiente expansión para los orbitales moleculares:

$$\phi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \chi_{\mu} = \sum_{\mu} c_{\mu i} \left(\sum_p d_{\mu p} g_p \right) \quad (56)$$

El Principio Variacional. Otra herramienta utilizada dentro de la teoría de Hartree – Fock, es el principio variacional, el cual enfrenta el problema de como ajustar los $c_{\mu i}$ para el conjunto de coeficientes de expansión de los orbitales moleculares, este principio establece que para el estado fundamental de cualquier función de coordenadas electrónicas antisimétrica y normalizada, a la cual notaremos Ξ , el valor esperado de energía que le corresponde siempre será mayor que el valor de energía para la función de onda exacta:

$$E(\Xi) > E(\Psi); \quad \Xi \neq \Psi \quad (57)$$

En otras palabras, la energía de la función de onda exacta sirve como limite inferior para las energías calculadas por cualquier otra función antisimétrica normalizada. Entonces, el problema se convierte en uno de encontrar el conjunto de coeficientes que minimizan la energía de la función de onda resultante.

Las Ecuaciones de Roothaan – Hall. El principio variacional lleva a las siguientes ecuaciones que describen los coeficientes de expansión de orbital molecular $c_{\mu i}$, derivadas por Roothaan y Hall:

$$\sum_{v=1}^N (F_{\mu v} - \epsilon_i S_{\mu v}) c_{v i} = 0 \quad \mu = 1, 2, \dots, N \quad (58)$$

La ecuación (30) puede ser rescrita en forma matricial como:

$$FC = SC\varepsilon \quad (59)$$

Donde cada elemento es una matriz, ε es una matriz diagonal de energías de orbitales, donde cada uno de sus elementos ε_i representa la energía del electrón individual en el orbital molecular φ_i correspondiente.

F es la llamada “Matriz de Fock”, y representa el efecto promedio del campo de todos los electrones en cada orbital. Para un sistema de capa cerrada, sus elementos son:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{nucleo} + \sum_{\lambda=1}^N \sum_{\sigma=1}^N P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\nu\sigma) \right] \quad (60)$$

Donde, $H_{\mu\nu}^{nucleo}$ es otra matriz que representa la energía de un electrón individual en el campo del núcleo únicamente, y P es la “Matriz de Densidad”, definida como:

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i=1}^{ocupados} c_{\lambda i}^* c_{\sigma i} \quad (61)$$

Los coeficientes son sumados únicamente sobre los orbitales ocupados, y el factor 2 viene de que cada orbital contenga 2 electrones.

Finalmente, la matriz S de la ecuación (59) es la “Matriz de Superposición”, que indica la superposición entre los orbitales.

Ambos, la matriz de Fock – a través de la matriz de densidad – y los orbitales dependen de los coeficientes de expansión de orbital molecular, así, la ecuación (59) no es lineal y debe ser resuelta iterativamente. El procedimiento para lograr esto se denomina “*Método de Campo Autoconsistente*” (SCF por sus iniciales en inglés). Al alcanzar la convergencia de este procedimiento, la energía se encuentra en su mínimo, y los orbitales generan un campo que produce los mismos orbitales, dando cuenta del nombre del método. La solución produce un conjunto de orbitales, los ocupados ($\phi_{i,j,\dots}$) y los virtuales (desocupados y convencionalmente denotados $\phi_{a,b,\dots}$). El número total de orbitales es equivalente al número de funciones bases utilizadas.

El término $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ en la ecuación (60) engloba las llamadas “integrales de repulsión de dos electrones”, o, “integrales dielectrónicas”, en cuya consideración se basan las implementaciones de los métodos semiempíricos. Bajo el tratamiento Hartree – Fock, cada electrón “ve” todos los demás electrones como una distribución promedia y no se incluye la interacción instantánea electrón – electrón. Otras metodologías teóricamente posteriores a los métodos semiempíricos intentan corregir esta simplificación de la correlación electrónica de varias formas tal como en la Teoría de Densidad Funcional o DFT que reemplaza la matriz de Fock con un término de correlación electrónica, pero la inclusión de este término incrementa considerablemente el costo computacional del procedimiento.

La estrategia general de funcionamiento de un método autoconsistente (para los que existen una variedad de algoritmos que requieren algunos ajustes iniciales dependiendo de la naturaleza del problema y del mismo algoritmo) es la que sigue:

1. Evaluación de las integrales. En un algoritmo convencional estas son almacenadas en un registro y son leídas en cada iteración. En un algoritmo directo, las integrales se computan unas pocas a la vez a medida que la matriz de Fock se forma.
2. Se forma un estimado inicial de los coeficientes de orbital y se construye la matriz de densidad.
3. Se forma la matriz de Fock.
4. Se resuelve la matriz de densidad.
5. Se prueba la convergencia, si no se ha alcanzado se inicia la próxima iteración, si esta es exitosa se procede con las demás partes del calculo requerido.

6 LOS MÉTODOS DE CAPA ABIERTA U “OPEN SHELL”

Hasta ahora solo se ha considerado la metodología de Hartree – Fock restringida, pero cada vez que se trabaja con sistemas donde hay una cantidad diferente de espines hacia arriba y hacia abajo o sistemas de capa abierta se necesita un método no restringido, capaz de tratar

los electrones desapareados. Los cálculos restringidos fuerzan a cada par de electrones en un solo orbital espacial mientras que los no restringidos usan orbitales espaciales separados para cada electrón de espín arriba o abajo (α y β respectivamente).

Cuando se trata con electrones desapareados, los electrones alfa y beta se encuentran en orbitales diferentes, resultando en dos conjuntos de coeficientes de expansión de orbital molecular.

$$\begin{aligned}\phi_i^\alpha &= \sum_{\mu} c_{\mu i}^\alpha \chi_{\mu} \\ \phi_i^\beta &= \sum_{\mu} c_{\mu i}^\beta \chi_{\mu}\end{aligned}\tag{62}$$

Los dos conjuntos de coeficientes resultan en un par de conjuntos de matrices de Fock (y sus matrices de densidad asociadas), y llevan a una solución que produce dos conjuntos de orbitales. Estos orbitales separados conducen a una disociación que separa átomos, corrige orbitales delocalizados para sistemas resonantes y mejora otras características asociadas a sistemas de capa abierta; sin embargo, las funciones propias no contienen los términos de espín apropiados ya que están afectadas por una cierta “contaminación” proveniente de otros estados superiores (por ejemplo, los dobletes están contaminados en algún grado por las funciones correspondientes a los cuartetos y estados superiores).

Los cálculos no restringidos se utilizan para sistemas con electrones desapareados, que incluyen:

- Moléculas con número impar de electrones, por ejemplo, algunos iones.
- Estados excitados.
- Otros sistemas con estructura electrónica poco común, por ejemplo 2 o más electrones externos desapareados.
- Procesos tales como disociación de enlaces que requieran la separación de un par de electrones y para las que un cálculo restringido no genera buenos resultados (aunque haya un número par de electrones).

7 INTERACCIÓN DE CONFIGURACIONES

El Hamiltoniano aproximado de Hartree – Fock genera diversos orbitales de espín, de los cuales se escogen los de energía mas baja para construir la función de onda del estado fundamental. En principio, estos orbitales de espín forma un base completa de funciones, de modo que otros determinantes de Slater puedan ser formados. El determinante del estado fundamental de Hartree – Fock puede ser escrito como:

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\chi_3\cdots\chi_a\chi_b\cdots\chi_n\rangle \quad (63)$$

El conjunto de orbitales de espín $\{\chi_i\}$ representa los orbitales optimizados por el cálculo variacional. Una mejor aproximación ara la función de onda del estado fundamental del Hamiltoniano verdadero de la molécula sería una expansión en términos de los determinantes de Slater.

Consideremos el determinante del estado fundamental de Hartree – Fock como una referencia para los demás estados excitados.

Veamos el caso en que se excita un electrón de un orbital de espín χ_a a otro χ_n . En este caso, se puede escribir un determinante de excitaciones simples:

$$|\Psi_a^r\rangle = |\chi_1\chi_2\chi_3\cdots\chi_a\chi_b\cdots\chi_n\rangle \quad (64)$$

Un determinante de excitación doble puede ser escrito como:

$$|\Psi_{ab}^{rs}\rangle = |\chi_1\chi_2\chi_3\cdots\chi_a\chi_b\cdots\chi_n\rangle \quad (65)$$

Todos los determinantes pueden ser escritos en relación a un determinante de referencia del estado fundamental de Hartree – Fock. Una función de onda exacta para cualquier estados del sistema puede entonces ser escrita como una combinación lineal de dos determinantes de Slater creados a partir del determinante del estado fundamental:

$$|\phi\rangle = c_0|\Psi_0\rangle + \sum_{ra} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{a<b,r<s} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{a<b<c,r<s<t} c_{abc}^{rst} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \dots \quad (66)$$

Donde $a < b$ significa sumar sobre todos los pares únicos de orbitales de espín ocupados. Análogamente $r < s$, significa sumar sobre los pares únicos de orbitales de espín virtuales. Todas las configuraciones de excitación simples y dobles están entonces contenidas en esta

expansión. La situación es análoga para los determinantes de excitación triple y también para las excitaciones de orden superior. Entonces se obtiene un conjunto finito de determinantes de N electrones que definen una base completa para su función de onda correspondiente. Definiendo así varios determinantes, cada uno con una configuración de orbitales de espín y mezclando estos determinantes se puede obtener un determinante exacto. De ahí el nombre de interacción de configuraciones (CI). La diferencia entre la energía exacta mas baja, llamada ε_0 y la energía de límite de Hartree – Fock E_0 es denominada la energía de correlación y es dada por:

$$E_{\text{Correlación}} = \varepsilon_0 - E_0 \quad (67)$$

En resumen, los métodos de interacción de configuraciones se utilizan a la hora de simular los espectros electrónicos ya que incluyen dentro del marco del método semiempírico un términos de correlación electrónica que les permite explorar las características de las configuraciones de estados excitados, estos empiezan por notar que la función de onda exacta Ψ no puede ser expresada en un solo determinante, tal como la asume la teoría de Hartree – Fock, de forma que en la configuración CI se procede a construir otros determinantes al reemplazar uno o mas orbitales ocupados dentro del determinante de Hartree – Fock por orbitales virtuales.

En esta sustitución individual o “single substitution”, un orbital virtual ϕ_a , reemplaza un orbital ocupado ϕ_i dentro del determinante. Esto es equivalente a excitar un electrón hasta un orbital de energía superior.

En forma similar, en una sustitución doble o “double substitution”, dos orbitales ocupados son reemplazados por orbitales virtuales: $\phi_a \leftarrow \phi_i$ y $\phi_b \leftarrow \phi_j$, por ejemplo $\Psi_{ia} = |\phi_1, \dots, \phi_i, \phi_{a+l}, \dots, \phi_{i-l}, \phi_a, \dots, \phi_n|$. En una sustitución triple, se intercambiarían tres orbitales y así sucesivamente.

8 LA APROXIMACIÓN NDO “NEGLECT OF DIFFERENTIAL OVERLAP”

Los esquemas semiempíricos principales usualmente involucran dos acercamientos, el primero es el uso de un Hamiltoniano uní electrónico efectivo, donde a los elementos de la matriz Hamiltoniana se les dan valores empíricos o semiempíricos para tratar de correlacionar los resultados de los cálculos con aquellos de los experimentos, sin embargo no hay una derivación o esquema de la forma matemática específica de este Hamiltoniano además de la definición que aquí se da. El método extendido de Hückel es de este tipo.

El segundo acercamiento se basa en una aproximación matemática específica, el eliminar ciertos términos de superposición diferencial. Esta aproximación no es necesariamente una valida en alguno o en la totalidad de las instancias pero puede ser justificada hasta cierto punto. Estas aproximaciones están compensadas por la introducción de parámetros experimentales y por los usos posteriores de una forma aproximada de la ecuación de Schrödinger con parámetros ajustables para lograr similitud con los resultados experimentales. La principal dificultad en cualquier intento de resolver la ecuación de Schrödinger para moléculas es la gran cantidad de integrales dielectrónicas que deben ser computadas o usadas de alguna forma en el proceso. Estas integrales se definen como:

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int \phi_{\mu}^A(r_1) \phi_{\nu}^B(r_1) r_{12}^{-1} \phi_{\lambda}^C(r_2) \phi_{\sigma}^D(r_2) dr_1 dr_2 \quad (68)$$

Donde ϕ_{μ}^A es un orbital atómico centrado en el átomo A. En general, estas integrales involucran funciones base de orbitales atómicos ϕ_{μ} en cuatro centros diferentes, A, B, C, y D. Puede considerarse que la principal función involucrada es la distribución de carga de dos centros, $\phi_{\mu}^A \phi_{\nu}^B$ la cual cuando es integrada se convierte en la integral de superposición:

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}^A(r_1) \phi_{\nu}^B(r_1) dr_1 \quad (69)$$

La aproximación de “*differential overlap*” o superposición diferencial dice entonces que $S_{\mu\nu} \ll 1$ en muchas situaciones y que la superposición en su argumento original bajo la integral anterior puede ser ignorada o aproximada de varias formas. La forma más simple es la “*Complete Neglect of Differential Overlap*”, donde:

$$\phi_{\mu} \phi_{\nu} = \delta_{\mu\nu} \phi_{\mu} \phi_{\nu} \quad (70)$$

La segunda aproximación básica es la “*Neglect of Differential Overlap*” donde:

$$\phi_{\mu}^A \phi_{\nu}^B = \phi_{\mu}^A \phi_{\nu}^B \delta_{AB} \quad (71)$$

Cualquiera de estas aproximaciones lleva a una gran simplificación de las ecuaciones generales, la más grande siendo la asociada con la “*Complete Neglect of Differential Overlap*” CNDO. Los esquemas intermedios que se basan en la “*Intermediate Neglect of Differential Overlap*” son INDO, ZINDO/1, y ZINDO/S los cuales retienen algunos de los términos de un centro y los esquemas “*Neglect of Diatomic Differential Overlap*” o NDDO, los cuales mantienen todos los términos de un centro.

9 LAS METODOLOGÍAS NDDO

A continuación discutiremos los métodos de la aproximación NDDO tales como MNDO, AM1 y PM3 que son los empleados en este trabajo, el desarrollo de estas metodologías comparte una formulación teórica lo suficientemente similar para poder describir todas tres al mismo tiempo. Esto permite observar las similitudes y diferencias entre metodologías, de forma que es más evidente la importancia de los parámetros y de los refinamientos que han tenido lugar en ellas.

MNDO o “*Modified Neglect of Diatomic Overlap*” fue el primero en desarrollarse, seguido al poco tiempo por AM1 o “*Austin Model 1*” y posteriormente por el MNDO – PM3 o PM3 a secas “*Parametric Model 3*” mas sofisticado que los dos primeros.

En estos métodos, todos los términos que involucren la superposición de dos orbitales atómicos que se encuentren en diferentes centros atómicos son igualados a cero, y tomando esto en cuenta vemos que la Ecuación de Roothaan – Hall (59) la cual es deducida con el uso de la teoría de Hartree – Fock puede secularizarse de forma que:

$$|F - \varepsilon_i S| c_i = 0 \quad (72)$$

La energía electrónica total del sistema es entonces:

$$E = \frac{1}{2} \bar{\mathbf{P}} (\bar{\mathbf{H}} + \bar{\mathbf{F}}) \quad (73)$$

Los elementos de la matriz de Fock en forma general y considerando los efectos de espín hacia arriba o “up” (+1/2), o bien hacia abajo o “down” (-1/2) denotados con las funciones α y β respectivamente, y sin restringirlos al núcleo solamente son:

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} \left[P_{\lambda\sigma}^{\alpha+\beta} (\mu\nu|\lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^{\alpha} (\mu\lambda|\nu\sigma) \right] \quad (74)$$

Y sin considerar los efectos de espín, tenemos:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\lambda|\nu\sigma) \right] \quad (75)$$

Todos estos métodos utilizan un conjunto base mínimo consistente de máximo un orbital molecular por cada número cuántico angular. Un conjunto base normal para estos métodos semiempíricos consta de un orbital s y tres orbitales p , (p_x , p_y , y p_z).

Todas las integrales que surgen de la superposición de dos orbitales atómicos diferentes son omitidas, esto reduce la matriz de superposición S a una matriz unitaria, así, la ecuación secular se reduce a:

$$|F - \varepsilon_i| c_i = 0 \quad (76)$$

Continuando con la eliminación de los términos de superposición diferencial, todas las integrales dielectrónicas que involucran nubes de carga que surjan de la superposición de dos orbitales atómicos ubicados en diferentes centros también son ignoradas. Dado que no existe rotación alguna que pueda transformar la integrales dielectrónicas de dos centros en un conjunto de integrales que involucren términos de tres y cuatro centros atómicos, la invarianza rotacional no se compromete en esta aproximación. Los efectos de esta aproximación en las ecuaciones de Roothaan – Hall son las siguientes:

En la matriz de Fock, si ψ_{μ} y ψ_{ν} , que son funciones de orbital atómico están en diferentes centros atómicos, los elementos matriciales $F_{\mu\nu}^{\alpha}$ de MNDO, AM1 y PM3 se reducen a:

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = H_{\mu\nu} - \sum_{\lambda}^A \sum_{\sigma}^B P_{\lambda\sigma}^{\alpha} \langle \mu\lambda|\nu\sigma \rangle \quad (77)$$

Donde:

$$P_{\lambda\sigma}^{\alpha} = \sum_i^{100} c_{\lambda i}^{\alpha} c_{\sigma i}^{\alpha} \quad (78)$$

La suma se da sobre todos los orbitales ocupados. Existen expresiones equivalentes para $F_{\mu\nu}^{\beta}$ y $P_{\lambda\sigma}^{\beta}$ relacionadas con la ecuación (59), así, los términos que involucran la atracción de Coulomb no se presentan en los elementos de Fock matriciales de dos centros.

Si ψ_{μ} y ψ_{ν} , son diferentes pero se encuentran en el mismo centro, entonces, dado que se utiliza un conjunto base mínimo, todas las integrales de tipo $\langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle$ son cero por la ortogonalidad de los orbitales atómicos a menos que $\mu = \nu$ y $\lambda = \sigma$ o $\mu = \lambda$ y $\nu = \sigma$, así, los elementos no diagonales de la matriz de Fock y que se conservan porque solo involucran orbitales de un solo centro se transforman en:

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = H_{\mu\nu} + 2P_{\lambda\sigma}^{\alpha+\beta} \langle \mu\nu | \mu\nu \rangle - P_{\lambda\sigma}^{\alpha} (\langle \mu\nu | \mu\nu \rangle + \langle \mu\mu | \nu\nu \rangle) \quad (79)$$

Si ϕ_{μ} es el mismo ϕ_{ν} entonces, debido a la simetría de las integrales dielectrónicas, los elementos diagonales de la matriz de Fock en MNDO, AM1 y PM3 se reducen a:

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = H_{\mu\nu} + \sum_{\nu}^A (P_{\nu\nu}^{\alpha+\beta} \langle \mu\mu | \nu\nu \rangle - P_{\nu\nu}^{\alpha} \langle \mu\nu | \mu\nu \rangle) + \sum_B \sum_{\lambda}^B \sum_{\sigma}^B P_{\nu\nu}^{\alpha+\beta} \langle \mu\mu | \nu\nu \rangle \quad (80)$$

9.1 Integrales dielectrónicas de un centro atómico. Las integrales dielectrónicas de un centro en MNDO y AM1 son derivadas a partir de datos experimentales de átomos aislados, siendo tomados la mayoría del trabajo de Oelari, unos pocos son obtenidos por optimización de forma que se ajusten a ciertas propiedades moleculares. Los valores de las integrales en el caso de PM3 son en su totalidad optimizados para reproducir propiedades moleculares experimentales.

Para cada átomo hay un máximo de cinco integrales dielectrónicas de un centro, estas son:

$\langle ss|ss \rangle$, $\langle ss|pp \rangle$, $\langle sp|sp \rangle$, $\langle pp|pp \rangle$, y $\langle pp|p'p' \rangle$, donde p y p' son dos orbitales atómicos

tipo p diferentes. Por conveniencia, las cinco integrales tienen asignados los siguientes nombres:

$$\begin{aligned}\langle ss|ss\rangle &= G_{ss} \\ \langle ss|pp\rangle &= G_{sp} \\ \langle sp|sp\rangle &= H_{sp} \\ \langle pp|pp\rangle &= G_{pp} \\ \langle pp|p'p'\rangle &= G_{p^2}\end{aligned}$$

Estas expresiones son comunes a los tres métodos.

9.2 Integrales dielectrónicas de dos centros atómicos. En MNDO, AM1 y PM3 dentro de un marco de referencia diatómico se consideran 22 integrales dielectrónicas de dos centros atómicos para cada par de elementos pesados que no sean hidrógeno, las cuales son:

- | | |
|--|--|
| 1. $\langle ss ss\rangle$ | 12. $\langle sp_{\sigma} p_{\pi}p_{\pi}\rangle$ |
| 2. $\langle ss p_{\pi}p_{\pi}\rangle$ | 13. $\langle sp_{\sigma} p_{\sigma}p_{\sigma}\rangle$ |
| 3. $\langle ss p_{\sigma}p_{\sigma}\rangle$ | 14. $\langle ss sp_{\sigma}\rangle$ |
| 4. $\langle p_{\pi}p_{\pi} ss\rangle$ | 15. $\langle p_{\pi}p_{\pi} sp_{\sigma}\rangle$ |
| 5. $\langle p_{\sigma}p_{\sigma} ss\rangle$ | 16. $\langle p_{\sigma}p_{\sigma} sp_{\sigma}\rangle$ |
| 6. $\langle p_{\pi}p_{\pi} p_{\pi}p_{\pi}\rangle$ | 17. $\langle sp_{\pi} sp_{\pi}\rangle$ |
| 7. $\langle p_{\pi}p_{\pi} p'_{\pi}p'_{\pi}\rangle$ | 18. $\langle sp_{\sigma} sp_{\sigma}\rangle$ |
| 8. $\langle p_{\pi}p_{\pi} p_{\sigma}p_{\sigma}\rangle$ | 19. $\langle sp_{\pi} p_{\pi}p_{\sigma}\rangle$ |
| 9. $\langle p_{\sigma}p_{\sigma} p_{\pi}p_{\pi}\rangle$ | 20. $\langle p_{\pi}p_{\sigma} sp_{\sigma}\rangle$ |
| 10. $\langle p_{\sigma}p_{\sigma} p_{\sigma}p_{\sigma}\rangle$ | 21. $\langle p_{\pi}p_{\sigma} p_{\pi}p_{\sigma}\rangle$ |
| 11. $\langle sp_{\sigma} ss\rangle$ | 22. $\langle p_{\pi}p'_{\pi} p_{\pi}p'_{\pi}\rangle$ |

Cada integral representa la energía de una distribución de densidad electrónica del electrón A que surge como producto de la interacción de los primeros dos orbitales con la distribución de densidad electrónica del electrón B, que a su vez surge como producto de la interacción de los segundos orbitales atómicos. Solo si cada pareja de orbitales esta compuesta de orbitales idénticos la interacción de energía será positiva, en caso tal, esta integral representa al termino de repulsión electrón – electrón. Así, las integrales pasan a representar interacciones de carga entre diversas entidades imitando el comportamiento de monopolos y multipolos al interior del sistema molecular.

9.3 Integrales de un centro y un electrón. Estas integrales representan la energía de un electrón en un orbital atómico φ_μ tendría si todos los electrones fueran removidos del sistema, para los métodos MNDO, AM1 y PM3 se expresan como:

$$\langle \mu\mu | BB \rangle = Z_B \langle \mu\mu | ss \rangle \quad (81)$$

9.4 Integrales de dos centros y un electrón. Llamadas a menudo integrales de resonancia, se aproximan usando la integral de superposición, usando orbitales de Slater del tipo:

$$\varphi_\mu = Nr^{n-1}e^{-\xi r} \quad (82)$$

Con la integral de superposición dada por:

$$S_{\mu\nu} = \langle \varphi_\mu | \varphi_\nu \rangle \quad (83)$$

Tenemos que para MNDO, AM1 y Pm3 estas integrales estan dadas por:

$$H_{\mu\nu} = S_{\mu\nu} \frac{1}{2} (\beta_\mu + \beta_\nu) \quad (84)$$

Donde β es un parámetro.

9.5 Integrales de Repulsión Núcleo – Núcleo. Estas integrales tienen el propósito de evitar que los cálculos colapsen al computar cambios significativamente grandes en las

distancias internucleares, se crean partiendo de un término de interacción electrostática simple del tipo potencial y se amplían mediante la inclusión de cantidades dependientes de los parámetros:

$$E_N(A, B) = Z_A Z_B \langle s_A s_A | s_B s_B \rangle \left[1 + e^{(-\alpha_A R_{AB})} + e^{(-\alpha_B R_{AB})} \right] \quad (85)$$

10 CÁLCULO DE CALOR DE FORMACIÓN

El resultado de los cálculos auto consistentes es un par de matrices, la de densidad \mathbf{P} y la de Fock \mathbf{F} , estas junto con la matriz uní electrónica \mathbf{H} , permiten que la energía electrónica total sea calculada a través de:

$$E_{electrónica} = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}) \quad (86)$$

La energía total de repulsión núcleo – núcleo es:

$$E_{nuc} = \sum_{A < B} E_N(A, B) \quad (87)$$

La adición de estos dos términos representa la energía liberada cuando los átomos ionizados y los electrones de valencia se combinan para formar una molécula. Una cantidad más útil es el calor de formación, este se obtiene cuando a la suma de la energía electrónica y la energía de repulsión núcleo – núcleo se le añade la energía requerida para ionizar los electrones de valencia de los átomos involucrados $E_{el}(A)$ (calculados usando parámetros semiempíricos) y el calor de atomización $\Delta H_f(A)$, así:

$$\Delta H_f = E_{electrónica} + E_{nuc} + \sum_A E_{el}(A) + \sum_A \Delta H_f(A) \quad (88)$$