

Parte III

Análisis topológico comparado en varios sistemas

Capítulo 6

Análisis topológico del potencial

6.1. Los sistemas modelo

Para analizar la topología del potencial electrostático se tomaron tres sistemas correspondientes a tres cristales cuyas densidades electrónicas han sido determinadas por difracción de rayos X. Estos sistemas son, además del LHP, el fosfato de L-arginina hidratado (LAP) (Espinosa *et al.*, 1996) (Figura 6.1(a)) y el bis(tiometileno)-tetratriafulvaleno tetracianoquinodimetano (BTDMTTF-TCNQ) (Espinosa *et al.*, 1997) (Figura 6.1(b)). El LAP es similar al LHP ya que presenta un fosfato, un péptido y una molécula de disolvente, en este caso agua. El segundo cristal es un metal orgánico formado también por un catión, el BTDMTTF y un anión, el TCNQ. En la figura, el BTDMTTF está formado por cuatro anillos y contiene los átomos de azufre mientras que el TCNQ contiene un único anillo y cuatro grupos C≡N. La unidad asimétrica de este cristal está formada por una cuarta parte de cada una de las dos moléculas.

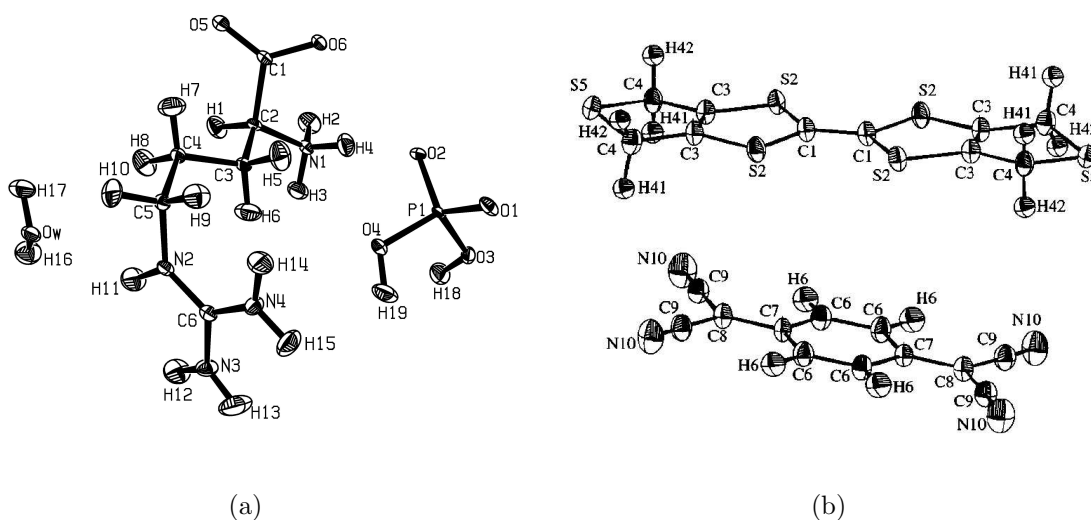


Figura 6.1: Diagramas ORTEP de las unidades asimétricas del (a) LAP y (b) BTDMTTF-TCNQ (Espinosa *et al.*, 1996, 1997).

Los tres cristales comprenden por tanto tres aniones, tres cationes y dos moléculas de disolvente en principio neutras. El interés del potencial electrostático está principalmente en el exterior de la molécula, siendo en estas regiones el comportamiento muy diferente según la carga neta de ésta por lo que es conveniente que el conjunto de moléculas incluya iones de diferente signo y moléculas neutras. Varias de las moléculas del conjunto incluyen además grupos electrófilos y nucleófilos, lo que es interesante para analizar cómo se comporta el potencial alrededor de los diferentes grupos.

6.2. Dominios finitos e infinitos

La topología de un campo escalar, como la densidad electrónica o el potencial electrostático, se construye a partir del gradiente, que representa la primera derivada del campo escalar. A partir del gradiente se definen las líneas de gradiente o líneas de campo, que son las trayectorias de máxima variación del campo. Los extremos de las trayectorias se encuentran en los puntos críticos, que son puntos donde el gradiente se anula y que corresponden a máximos, mínimos y puntos silla de la función escalar. La mayoría de líneas de gradiente, aunque no todas, empiezan en un máximo y acaban en un mínimo. Tanto en la densidad como en el potencial los únicos máximos observados se encuentran sobre las posiciones atómicas, lo que permite definir para cada átomo un dominio formado por el espacio recorrido por las líneas de campo que parten de ese máximo.

Esta descripción no es del todo correcta para el potencial electrostático ya que los núcleos se tratan como puntuales por lo que tienen asociado un potencial coulombico que se hace infinito en la posición atómica. En las posiciones atómicas no hay por tanto un máximo sino un punto singular, aunque esto no tiene ninguna repercusión importante ya que en el entorno del punto singular la función se comporta como si hubiera un máximo. Esta situación es similar a la que se produce en la densidad electrónica, que no es derivable en las posiciones atómicas (Bader, 1990).

Representando las líneas de gradiente se observa cómo, en ambos casos, las líneas convergen sobre las posiciones atómicas definiendo claramente los dominios atómicos (Figura 6.2). La partición del espacio en dominios presenta sin embargo importantes diferencias entre ambos campos escalares, especialmente en los dominios de los átomos situados en la periferia de la molécula. Así, mientras que estos dominios se extienden hasta el infinito en el caso de la densidad electrónica, los dominios del potencial electrostático son, en muchos casos, finitos. En el BTDMTTF aparecen tanto dominios infinitos como finitos, mientras que en el TCNQ todos los dominios son finitos, por lo que aparece una región de espacio en el exterior de la molécula que no pertenece a ningún volumen atómico.

Para comprender mejor el comportamiento de las líneas de gradiente en el caso del potencial electrostático, en la Figura 6.3 se ha representado el potencial generado por ambas moléculas. En el catión BTDMTTF el potencial alrededor de la molécula es positivo y decrece a medida que la distancia a la molécula aumenta, mientras que en el anión TCNQ el potencial es negativo y crece con la distancia, tendiendo en ambos casos asintóticamente a cero. En los mapas de potencial se aprecia, para el TCNQ, que existen cuatro mínimos de potencial en el exterior de la molécula, uno en las proximidades de cada uno de los nitrógenos. En el BTDMTTF por el contrario no se observa ningún mínimo en el exterior, lo que no excluye su presencia fuera del plano representado. Al representar el potencial en un plano perpendicular al plano de la

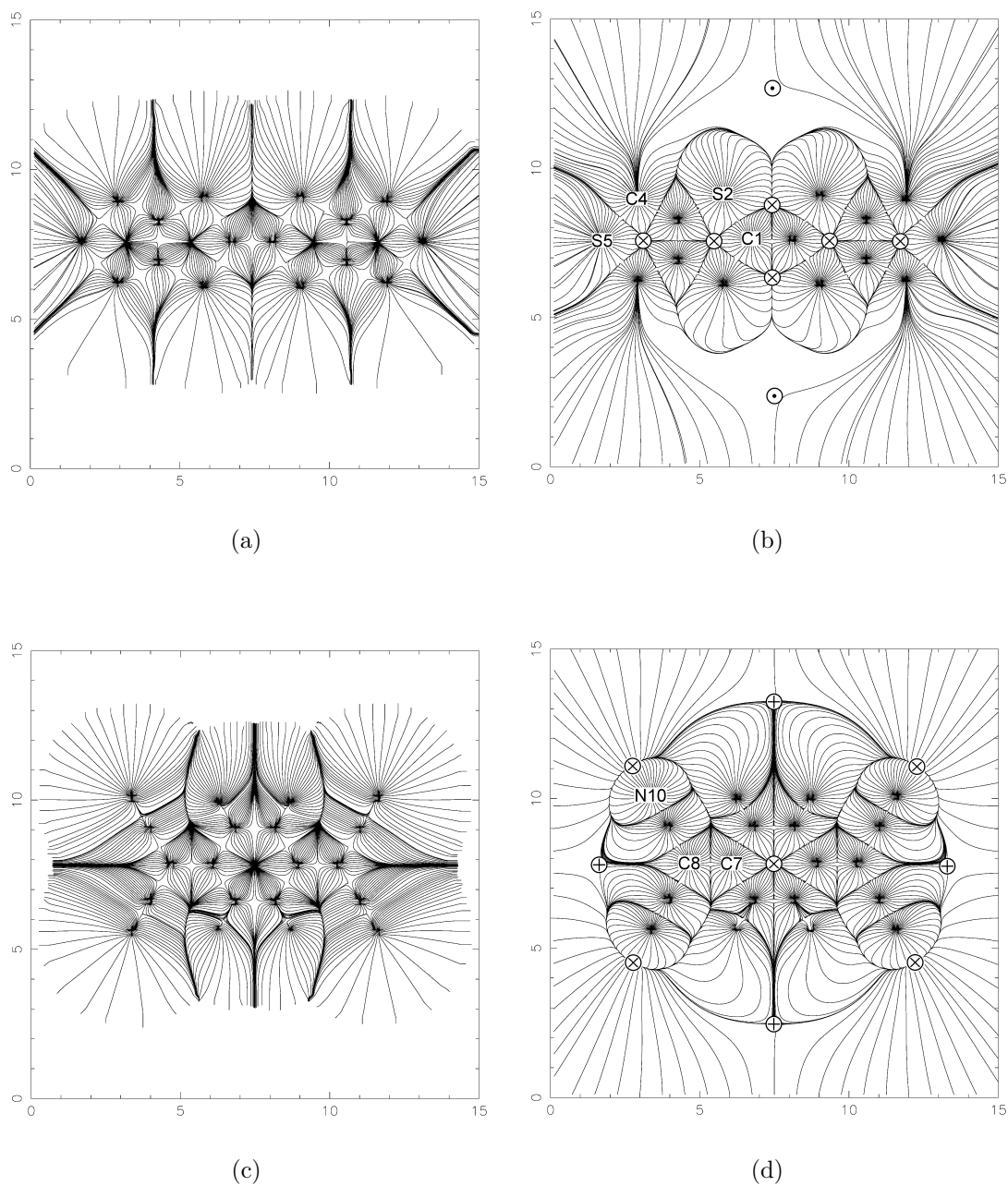


Figura 6.2: Líneas de campo (izquierda) de la densidad electrónica y (derecha) del potencial electrostático. Las moléculas representadas son (arriba) el BTDMTTF y (abajo) el TCNQ. En ambos casos el plano del dibujo corresponde al plano definido por la molécula.

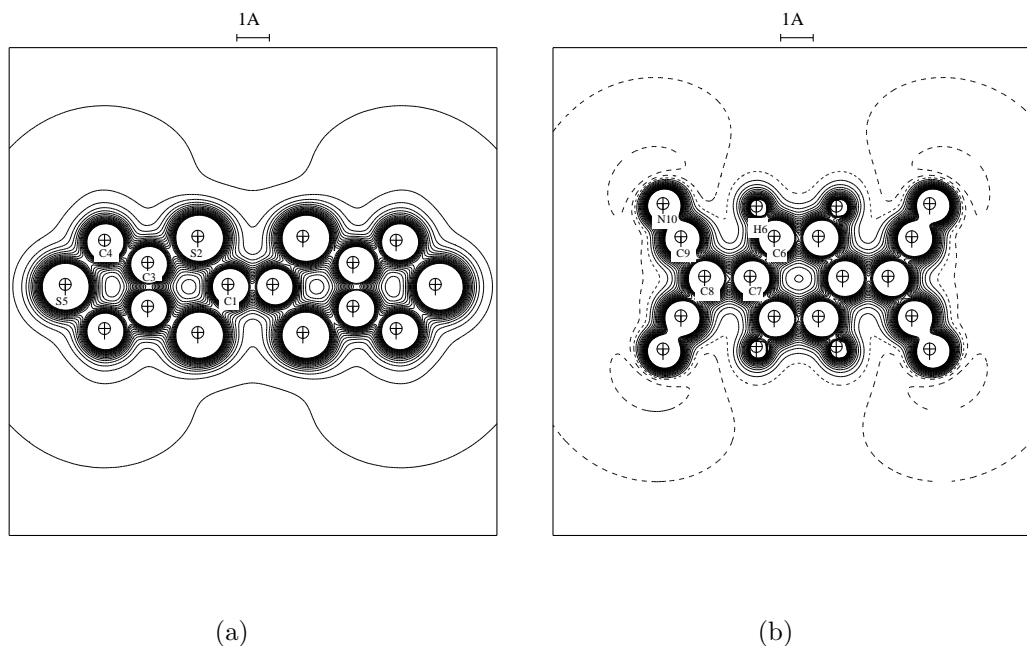


Figura 6.3: Potencial electrostático para (a) el BTDMTTF y (b) el TCNQ. Los planos son los mismos que en la Figura 6.2. Los contornos corresponden a $0,1 \text{ e}\text{\AA}^{-1}$. Las líneas continuas corresponden a valores positivos del potencial, las discontinuas a negativos y la línea punteada al potencial cero.

molécula que contiene el doble enlace $\text{C1}=\text{C1}$ se observa que aparece un mínimo de potencial a cada lado del enlace fuera del plano de la molécula. Este comportamiento es habitual en los dobles enlaces, atribuyéndose estos mínimos al orbital π (Gadre *et al.*, 1992).

En el catión existen dominios finitos, como los de C1 o S2, e infinitos, como el de S5. Los dominios C4, que en principio aparecen como infinitos en el plano de la molécula, son un caso especial ya que la superficie de flujo cero que separa C4 y H41 es prácticamente tangente al plano del dibujo, además de encontrarse las proyecciones de las posiciones de estos dos átomos muy cerca sobre el plano, por lo que los dominios de estos dos átomos se confunden en el mapa.

La existencia de mínimos en el exterior de las moléculas es la principal diferencia cualitativa entre el potencial electrostático y la densidad electrónica ya que los únicos mínimos presentes en la densidad electrónica son los puntos jaula, que son necesariamente interiores, es decir, están rodeados de átomos. Las líneas de gradiente de la densidad electrónica en una molécula o en un conjunto de moléculas acaban en el interior o en el infinito, mientras que las líneas de gradiente del potencial electrostático pueden tener su final en las regiones exteriores.

Superponiendo las líneas de gradiente y las líneas de potencial constante se observa que en el TCNQ todas las líneas de campo en el plano representado acaban sobre cinco puntos críticos marcados como \otimes en la Figura 6.2(d). Cuatro de estos puntos son los mínimos locales situados en las proximidades de los grupos $\text{C}\equiv\text{N}$ mientras que el quinto está en el centro del anillo. Este último punto crítico aparece como un mínimo en el plano de la molécula, pero en el volumen tridimensional es un punto anillo análogo al que aparece en la densidad electrónica.

Una parte de las líneas de campo en el plano de la Figura 6.2(d) parte de los núcleos

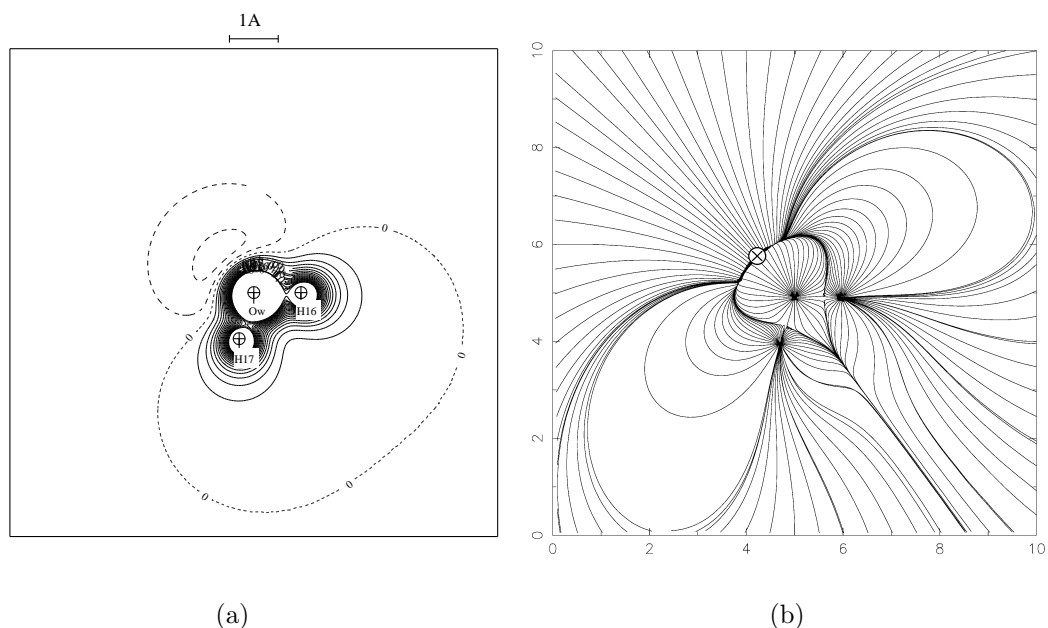


Figura 6.4: (a) Potencial electrostático y (b) líneas de campo eléctrico sobre el plano de la molécula de agua en el LAP. En (a) los contornos están definidos como en la Figura 6.3.

atómicos mientras que el resto llega del infinito. El volumen recorrido por las líneas que llegan del infinito es una región que rodea la molécula y que no forma parte de ningún dominio atómico, por lo que en este caso no se produce una partición completa del espacio en dominios atómicos ya que todos los dominios tienen un volumen finito y no pueden recubrir un espacio infinito.

Esto no sucede en el caso del BTDMTTF, donde sí es posible una partición completa del espacio en dominios atómicos ya que aparecen, además de los dominios finitos, dominios de volumen infinito. Las líneas de campo de la Figura 6.2(b) acaban sobre un total de 6 puntos críticos (\otimes en el mapa). Cuatro de estos puntos corresponden a los anillos y presentan una situación análoga al punto en el centro del TCNQ, mientras que los otros dos, situados a ambos lados del doble enlace C1=C1 no pueden ser atribuidos con claridad a un tipo concreto de punto crítico a partir únicamente del plano representado. El comportamiento de las líneas de campo de C1 y S2, muchas de las cuales acaban sobre estos dos últimos puntos críticos, sugiere que los dominios de estos dos átomos son finitos debido a la presencia de los dos mínimos a ambos lados del doble enlace. La presencia de estos mínimos no impide sin embargo la existencia de dominios abiertos que contienen líneas de campo que llegan hasta el infinito.

En los demás aniones y cationes se observa un comportamiento similar al del TCNQ y el BTDMTTF respectivamente, apareciendo una partición completa del espacio en volúmenes atómicos para los cationes pero no para los aniones. Esto se debe a que, como las líneas de gradiente del potencial electrostático son las líneas de campo eléctrico, en un catión las líneas de campo están orientadas hacia el exterior de la molécula debido a la carga positiva mientras que en un anión apuntan hacia el interior debido a la carga negativa. Todas las líneas de campo en el exterior de un catión tendrán por tanto su origen en una posición nuclear mientras que en el caso de un anión lo tendrán en el infinito.

En las moléculas sin carga eléctrica y con momento dipolar, como es el caso del agua, las líneas de campo alrededor de la molécula muestran el comportamiento esperado en un dipolo. Así, en la molécula de agua del LAP, representada en la Figura 6.4, se puede apreciar cómo las líneas de campo en el exterior de la molécula parten de los núcleos de los hidrógenos para acabar sobre el mínimo cerca del oxígeno (\otimes en la Figura 6.4(b)). En el lado de la molécula opuesto al mínimo existen líneas de campo procedentes del núcleo del oxígeno que llegan hasta el infinito.

A diferencia de los iones, prácticamente todas las líneas de campo en el exterior de la molécula tienen sus extremos en máximos o mínimos locales. Como las líneas de campo deben tener sus extremos en un punto crítico, se puede suponer que las pocas líneas de campo que empiezan o acaban en el infinito están en contacto con los máximos y mínimos asintóticos utilizados en la relación de Poincaré-Hopf del potencial electrostático (Leboeuf *et al.*, 1999), expresada en la ecuación (2.65).

En la topología del potencial electrostático, las superficies de flujo cero que delimitan los volúmenes atómicos son superficies de flujo de campo eléctrico cero por lo que, según el teorema de Gauss, la carga total dentro de los volúmenes es nula. Los dominios atómicos finitos contienen tantos electrones como el número atómico del núcleo en el interior del dominio, lo que explica el que aparezcan dominios con volumen finito e infinito en el entorno de la molécula. Los átomos más electronegativos presentan dominios finitos, tanto más pequeños contra mayor es la carga negativa del átomo (Bouhaida *et al.*, 2002), quedando, en el caso de los aniones, el exceso de carga negativa fuera de los dominios atómicos. Los átomos menos electronegativos tienen por el contrario volúmenes grandes que, cuando estos átomos se encuentran en el exterior de la molécula, rodean los dominios de los átomos más electronegativos, absorbiendo el exceso de electrones de estos átomos. En los cationes el déficit de electrones provoca que los dominios infinitos tengan carga neta positiva mientras que en los aniones por el contrario el exceso de electrones queda fuera de los dominios atómicos, que son finitos y no contienen todos los electrones de la molécula, lo que impide una partición completa del espacio en dominios atómicos.

La distinción entre dominios con volumen infinito y con volumen finito, es por tanto importante en el análisis de la topología del potencial electrostático. Como no existen líneas de campo eléctrico que atraviesen las superficies de flujo cero, las líneas de campo están confinadas a los dominios, lo que significa que la carga contenida en un dominio no genera ningún campo fuera de la frontera de éste. Para conocer el comportamiento en el interior de un dominio basta por tanto con considerar la distribución de cargas únicamente en su interior. Ésto significa que, para analizar el comportamiento del potencial electrostático en el exterior de la molécula, los dominios atómicos interiores pueden ser ignorados.

6.3. Puntos electrófilos y nucleófilos

El comportamiento topológico del potencial es cualitativamente diferente al de la densidad electrónica tan sólo en el exterior de la molécula. En el interior densidad electrónica y potencial electrostático presentan únicamente máximos en las posiciones atómicas, por lo que el comportamiento topológico es similar en ambos casos, apareciendo los mismos puntos silla y mínimos locales para ambas topologías. El interés principal del potencial electrostático se encuentra en el exterior de la molécula, donde aparece una topología más compleja que la de

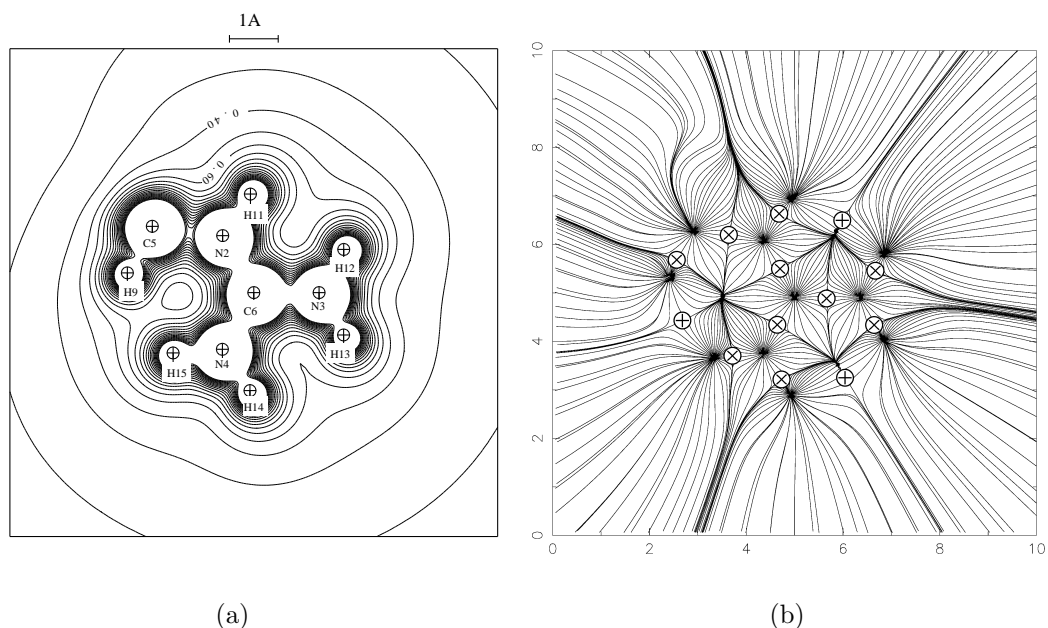


Figura 6.5: (a) Potencial electrostático y (b) líneas de campo eléctrico sobre el plano definido por los átomos C6, N3 y N4 en una molécula de arginina aislada con la densidad electrónica del LAP. Los contornos están definidos como en la Figura 6.3.

la densidad electrónica debido a la presencia de mínimos locales. Parece razonable por tanto centrar el estudio de la topología en los dominios en el exterior de la molécula.

En la periferia de la molécula aparecen tanto máximos locales, que aunque estrictamente no son máximos se pueden tratar como tales, como mínimos locales o puntos $(3,+3)$. Los primeros coinciden con las posiciones atómicas mientras que los segundos aparecen sobre superficies de flujo cero, delimitando los dominios de los átomos donde hay acumulaciones de electrones.

En un catión, cada una de las líneas de campo que acaba en el infinito tiene su origen en uno de los átomos en la periferia de la molécula que tiene un dominio abierto. Los dominios infinitos están delimitados por superficies de flujo cero que también se extienden hasta el infinito y sobre las que aparecen puntos silla. A modo de ejemplo, se ha representado en la Figura 6.5 el potencial electrostático y las líneas de campo en el grupo guanidilo de la arginina en el LAP. En el plano representado aparecen un total de seis hidrógenos (H9, enlazado a C5, H11, enlazado a N2, H12 y H13, enlazados a N3 y H14 y H15, enlazados a N4) todos ellos con dominios abiertos sobre cuyos núcleos convergen las líneas que acaban en el infinito. Los dominios de los átomos C5, N2, N3 y N4 también son abiertos, si bien la cantidad de líneas de campo que acaban en el infinito procedentes de los tres últimos átomos es pequeña comparada con las líneas que parten de los hidrógenos o de C5.

Sobre el mapa bidimensional aparecen, además de puntos críticos $(2,-2)$ donde las líneas de campo convergen y que equivalen a las posiciones atómicas, puntos $(2,0)$ alrededor de los cuales las líneas de campo divergen. Parte de los puntos $(2,0)$ (\otimes en la Figura 6.5(b)) se encuentran en el interior del grupo y equivalen a los puntos críticos de enlace de tipo $(3,-1)$ observados en la densidad electrónica. Estos puntos, que aparecen claramente entre dos átomos enlazados, son mínimos en la dirección que une ambos átomos y máximos en la dirección perpendicular.

Las dos líneas que, en el plano, parten del punto (2,0) en la dirección perpendicular al enlace corresponden a la intersección de la superficie interatómica en el espacio tridimensional con el plano representado.

Los puntos (3,-1) aparecen entre los átomos enlazados independiente de si separan dominios finitos o infinitos. Además de estos puntos críticos, sobre el mapa aparecen también puntos (2,0) que equivalen a puntos (3,-1) entre átomos no enlazados con dominio abierto. Tal es el caso de los puntos (2,0) que aparecen entre los pares H9-H15, H11-H12 y H13-H14 (\oplus en la Figura 6.5(b)), que están separados por superficies de flujo cero que, cualitativamente, no presentan ninguna diferencia con las que separan pares de átomos enlazados, como en los enlaces N3-H12 o N4-H14.

Estos puntos (3,-1) entre núcleos no enlazados no aparecen en las líneas de gradiente de la densidad electrónica y sólo pueden ser distinguidos de los puntos críticos de enlace por el comportamiento de las curvaturas. Los puntos críticos de enlace se encuentran en regiones donde el potencial varía fuertemente, por lo que sus curvaturas son mucho mayores que en los puntos que no son de enlace, que se encuentran en regiones donde el potencial varía con más suavidad.

Un anión presenta necesariamente uno o más mínimos de potencial en el exterior de la molécula que aparecen en un mapa bidimensional como puntos críticos (2,+2). Al representar las líneas de campo en el plano del TCNQ (Figura 6.2(d)) aparecen cuatro puntos de este tipo en la periferia de la molécula situados en la frontera de los dominios atómicos de los nitrógenos. La región de espacio que no pertenece a ningún dominio atómico aparece dividida en cuatro partes, formada cada una de ellas por las líneas de campo que convergen sobre cada uno de los mínimos. Estas partes están separadas por superficies de flujo cero que van desde el infinito hasta la frontera de los dominios atómicos, por lo que pueden ser tratadas como dominios no atómicos asignados a los mínimos de potencial o dominios de mínimo.

En el plano bidimensional aparece, sobre el perímetro de la molécula formado por la totalidad de los dominios atómicos finitos, cuatro puntos (2,0) (\oplus en la Figura 6.2(d)) donde las líneas de campo divergen situados entre los cuatro puntos (2,+2) donde las líneas convergen. Estos puntos críticos (2,0) son máximos sobre el perímetro de la molécula y mínimos en la dirección perpendicular, es decir, que del punto crítico parten, en una dirección, dos líneas de campo que acaban en dos mínimos y que se encuentran contenidas en la superficie de los dominios atómicos mientras que en la dirección perpendicular llegan dos líneas, una procedente del infinito y la otra del interior de la molécula. En el espacio tridimensional estas dos últimas líneas corresponden a la intersección de la superficie que separa los dominios de los mínimos con el plano representado.

En la Figura 6.6 se han representado las líneas de campo en un plano perpendicular al de la Figura 6.2(d) que contiene dos de las superficies que separan dominios de mínimo. Sobre cada una de las superficies se aprecia claramente un mínimo (\otimes en la Figura 6.6(b)) en el que convergen las líneas de campo contenidas en la superficie. A diferencia de las superficies interatómicas, en este caso las líneas de campo acaban en el punto crítico en lugar de tener su origen en él. Las superficies que separan los dominios de mínimo contienen puntos críticos (3,+1) en lugar de los puntos (3,-1) que aparecen en las fronteras interatómicas. Estos puntos (3,+1) son equivalentes a los puntos de anillo como el contenido en el centro del TCNQ (\oplus en la Figura 6.6(b)), tal como puede apreciarse en las Figuras 6.2(d) y 6.6, donde el punto de anillo y los situados en la superficie que separa los dominios de mínimo aparecen como puntos (2,+2) en uno de los planos y como puntos (2,0) en el plano perpendicular. En principio,

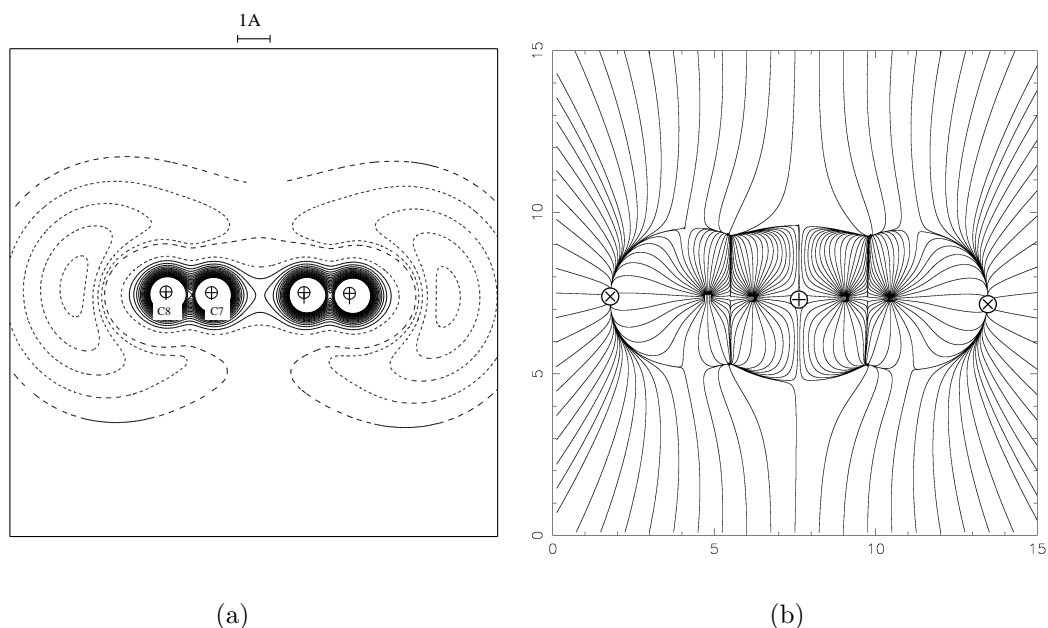


Figura 6.6: (a) Potencial electrostático y (b) líneas de campo eléctrico sobre el plano perpendicular al plano de la molécula de TCNQ que contiene los átomos C7 y C8. Los contornos son los mismos que en la Figura 6.3 además de los contornos comprendidos entre $-0,11$ y $-0,19 \text{ eÅ}^{-1}$, representados cada $0,01 \text{ eÅ}^{-1}$ con línea punteada.

la forma de saber cuándo un punto $(3,+1)$ corresponde a un anillo o a la separación de dos dominios de mínimo viene dada por la posición del punto crítico, ya que en el primer caso este punto está en el interior de la molécula o conjunto de moléculas mientras que en el segundo está en el exterior.

Según el análisis de las líneas de campo, alrededor de los cationes aparecen puntos electrófilos que corresponden a los núcleos con dominio infinito situados en la periferia de la molécula. Un nucleófilo en el entorno de un catión se encontrará en un dominio infinito, interactuando únicamente con el punto electrófilo contenido en ese dominio, por lo que aparecerá una fuerza atractiva que dirigirá al nucleófilo hacia el punto electrófilo. El nucleófilo nunca alcanzará el punto electrófilo debido a que a distancias cortas aparecen fuerzas no electrostáticas que impiden un acercamiento mayor. El análisis de las curvas de gradiente no dice por tanto dónde se situará el nucleófilo sino con qué punto electrófilo se produce la interacción.

Análogamente, en la periferia de un anión aparecen puntos nucleófilos que corresponden a los mínimos del potencial, cada uno de los cuales tiene asignado un dominio que se puede asimilar a su zona de influencia, lo que permite saber con qué punto nucleófilo interactúa una carga en el entorno del anión. Entre dos puntos electrófilos aparece un punto $(3,-1)$ y entre dos puntos nucleófilos un punto $(3,+1)$, lo que permite estimar las zonas de influencia de los puntos electrófilos y nucleófilos a partir de la posición de los puntos silla correspondientes.

El análisis de las líneas de campo permite estimar los límites de las zonas de influencia de puntos electrófilos o nucleófilos contiguos del mismo tipo, pero no proporciona ninguna información cuando los puntos contiguos son de diferente tipo, ya que las líneas de campo van del máximo al mínimo sin que aparezca ninguna superficie de flujo cero que separe el punto

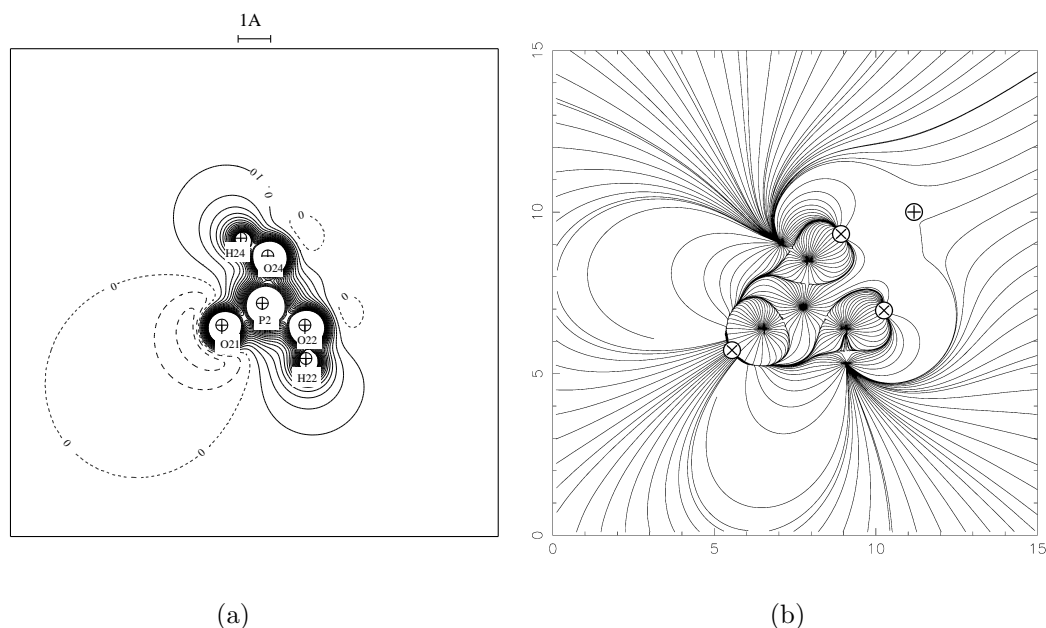


Figura 6.7: (a) Potencial electrostático y (b) líneas de campo eléctrico sobre el plano definido por los átomos O21, O22 y H22 para el ácido fosfórico en el LHP. Los contornos están definidos como en la Figura 6.3.

electrófilo del nucleófilo. Esta situación es habitual en moléculas neutras o casi neutras, como el ácido fosfórico del LHP, representado en la Figura 6.7. Si bien esta molécula se comporta como un catión ya que presenta una ligera carga positiva, esta carga es tan pequeña que el carácter iónico sólo es apreciable a distancias muy largas, comportándose como una molécula neutra a distancias intermedias como las representadas en la figura. En el entorno del ácido fosfórico aparece un punto nucleófilo identificado por el mínimo de potencial cerca de O21 (\otimes en la Figura 6.7(b)) y tres puntos electrófilos en los tres hidrógenos de la molécula. Entre los dominios infinitos de los hidrógenos aparecen superficies de flujo cero separadas por puntos críticos, uno de los cuales puede apreciarse sobre el plano en el lado de la molécula opuesto a O21 (\oplus en la Figura 6.7(b)). Por el contrario, no aparece ningún punto crítico entre el mínimo de O21 y los hidrógenos, lo que significa que una molécula en las inmediaciones del ácido fosfórico interactúa tanto con el punto nucleófilo como con uno de los puntos electrófilos.

Según esta descripción, una carga que se aproxima a una molécula neutra y se encuentra en un dominio abierto interactúa con un punto electrófilo y un punto nucleófilo a la vez, apareciendo una fuerza electrostática que dirige la carga hacia uno de los puntos mientras la aleja del otro. La interacción será más fuerte con el punto electrófilo o con el punto nucleófilo dependiendo de la posición de la carga dentro del dominio abierto.

6.4. Zonas de influencia finitas

Tanto la histidina como la arginina son cationes que presentan un punto nucleófilo en sus respectivos grupos carboxilato, identificados por un mínimo de potencial electrostático cerca de los oxígenos. Mientras que en el entorno del grupo carboxilato las líneas de campo se dirigen

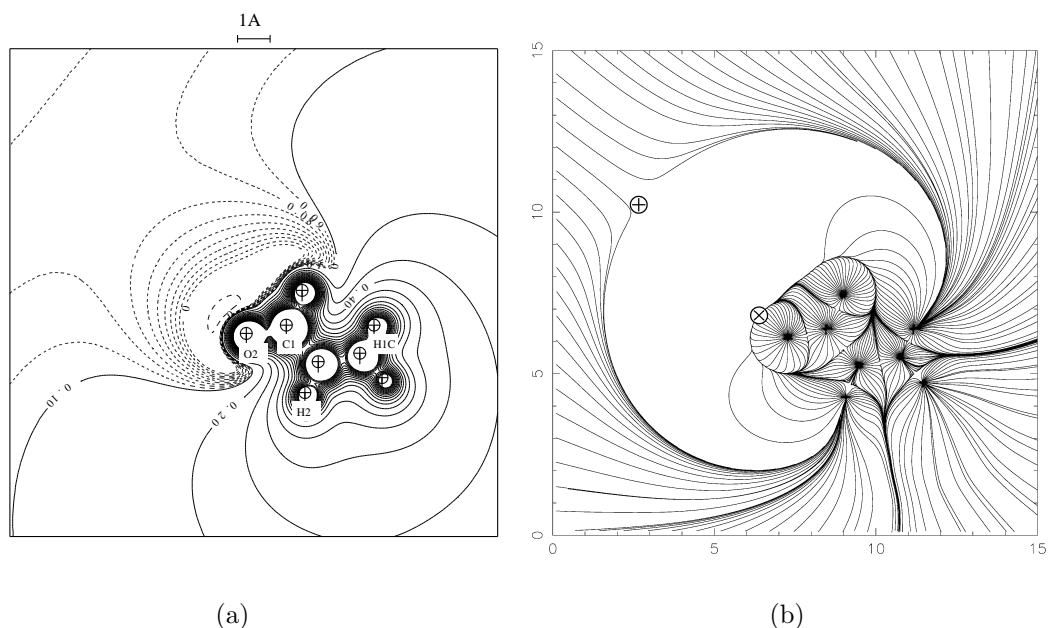


Figura 6.8: (a) Potencial electrostático y (b) líneas de campo eléctrico sobre el plano definido por los átomos C1, H1C y H2 para la histidina en el LHP. Además de los contornos definidos como en la Figura 6.3, se han representado con línea punteada los contornos en el rango $0,01-0,09 \text{ e}\text{\AA}^{-1}$ con intervalo $0,01 \text{ e}\text{\AA}^{-1}$.

hacia el mínimo, a una distancia suficientemente grande las líneas de campo deben apuntar hacia el exterior debido a la carga positiva del catión.

En la Figura 6.8 se han representado las líneas de campo alrededor del grupo carboxilato de la histidina en un plano que contiene dos hidrógenos cercanos a este grupo funcional. Parte de las líneas que tienen su origen en estos hidrógenos convergen sobre el mínimo cerca del grupo carboxilato (\otimes en la Figura 6.8(b)) mientras que la otra parte rodea el mínimo y se dirige hacia el infinito. Sobre la separación entre ambos tipos de línea de campo aparece un punto crítico alrededor del cual las líneas de campo divergen (\oplus en la Figura 6.8(b)), es decir, un punto (2,0) que es un mínimo sobre la línea que une ambos hidrógenos rodeando el carboxilato y un máximo en la dirección perpendicular. Las dos líneas de campo que acaban en el punto (2,0) definen por tanto la zona de influencia del punto nucleófilo en el plano bidimensional. Estas líneas corresponden a la intersección con el plano de una superficie de flujo cero que rodea el grupo carboxilato en el espacio tridimensional. Esta superficie delimita la zona de influencia de este grupo funcional y no corresponde a ninguna frontera interatómica, sino que contiene los núcleos de los hidrógenos.

Según la descripción de los puntos nucleófilos y electrófilos del apartado anterior, el punto crítico (2,0) en el límite de la zona de influencia debería corresponder a un punto (3,-1) ya que este punto crítico se encuentra sobre la frontera que separa dos puntos electrófilos representados por los hidrógenos. La separación de las zonas de influencia de los puntos electrófilos corresponde en el plano a las dos líneas perpendiculares a la frontera de la zona de influencia del punto nucleófilo del carboxilato. Un análisis más detallado muestra sin embargo que el comportamiento de este punto crítico es similar al observado en los mínimos del doble enlace

del BTDMTTF y que se explica a continuación.

A ambos lados de un doble enlace aparecen dos mínimos de potencial asociados a los orbitales π , indicando los puntos donde es posible un ataque electrófilo sobre el enlace. En el caso del BTDMTTF los mínimos para el enlace C1=C1, que se encuentran en una región donde el potencial varía suavemente y por tanto son difíciles de detectar, están aproximadamente a 1,7 Å del plano de la molécula y se pueden visualizar representando el potencial sobre planos perpendiculares a los de las Figuras 6.2 y 6.3 (Figura 6.9). Como el BTDMTTF es un catión estos puntos nucleófilos (\otimes en las Figuras 6.9(b) y 6.9(d)) tienen, al igual que en el grupo carboxilato, una zona de influencia finita delimitada por una superficie de flujo cero.

En la Figura 6.9(b) la presencia de esta superficie se aprecia por la forma como una parte de las líneas de campo que parten de S5 acaba en el infinito mientras que otra parte converge sobre ambos mínimos. Sobre el plano aparecen dos puntos (2,0) que se encuentran sobre la superficie de flujo cero que delimita la zona de influencia del punto nucleófilo (\oplus en las Figuras 6.9(b) y 6.9(d)). Tanto los dos puntos (2,+2) como (2,0) están presentes en un plano perpendicular al doble enlace que divide éste por la mitad, también representado en la Figura 6.9. En este plano se aprecia cómo las líneas de campo convergen sobre los mínimos procedentes de tres puntos críticos (\odot en la Figura 6.9(d)), uno en el centro y dos en los lados del mapa. El punto situado en el centro es el punto crítico de enlace (3,-1) entre los dos hidrógenos, formando las líneas de campo que parten de este punto y acaban en ambos mínimos la superficie interatómica entre los átomos C1 enlazados. Los otros dos puntos, que aparecen a los lados del mapa en la Figura 6.9(b), son los puntos marcados como \ominus en la Figura 6.2(b). Estos puntos son también puntos (3,-1) que marcan la separación entre dos puntos electrófilos, similares a los puntos (3,-1) entre hidrógenos no enlazados de la Figura 6.5. Las líneas de campo que parten de estos puntos forman las superficies de separación de los dominios abiertos, contenidas en el plano de la Figura 6.9(d). Al igual que en la Figura 6.9(b) con las líneas que parten de S5, parte de las líneas de campo procedentes de estos puntos (3,-1) acaban en los mínimos y parte en el infinito, apareciendo entre ambos conjuntos de líneas de campo una superficie de flujo cero que contiene un punto silla, cuya posición corresponde al punto donde las líneas de campo divergen sobre el mapa.

El comportamiento de este punto (2,0) es el mismo en las Figuras 6.9(b) y 6.9(d), mostrando que este punto pertenece al tipo (3,+1) ya que es un mínimo sobre la superficie de flujo cero que delimita la zona de influencia del punto nucleófilo y un máximo en la dirección perpendicular. Esta situación es análoga a la representada en la Figura 6.8, donde el punto que delimita la superficie de flujo cero que envuelve el carboxilato es también un punto (3,+1).

Entre los puntos electrófilos pueden aparecer tanto puntos (3,+1) como puntos (3,-1), lo que se explica atendiendo a que cada tipo de punto silla aparece en una situación diferente. Los puntos (3,+1) en el BTDMTTF se encuentran sobre la intersección de las fronteras entre los dominios atómicos de los pares de átomos S5-H41, S5-H42 y H41-H42, lo que representa un total de seis superficies interatómicas en contacto con cada uno de estos puntos críticos. El punto (3,+1) es equivalente al punto crítico de un anillo formado por un total de seis átomos, los dos S5, dos H41 y dos H42. Su presencia no excluye la existencia de los correspondientes puntos (3,-1), situados sobre una única superficie interatómica o, lo que es lo mismo, sobre la frontera de la zona de influencia de dos puntos electrófilos.

En el caso del carboxilato de la histidina el punto crítico que se observa en el extremo de la zona de influencia del grupo nucleófilo es también un punto (3,+1) que corresponde en este caso a un anillo formado por varios de los hidrógenos que rodean el carboxilato. Desde el punto

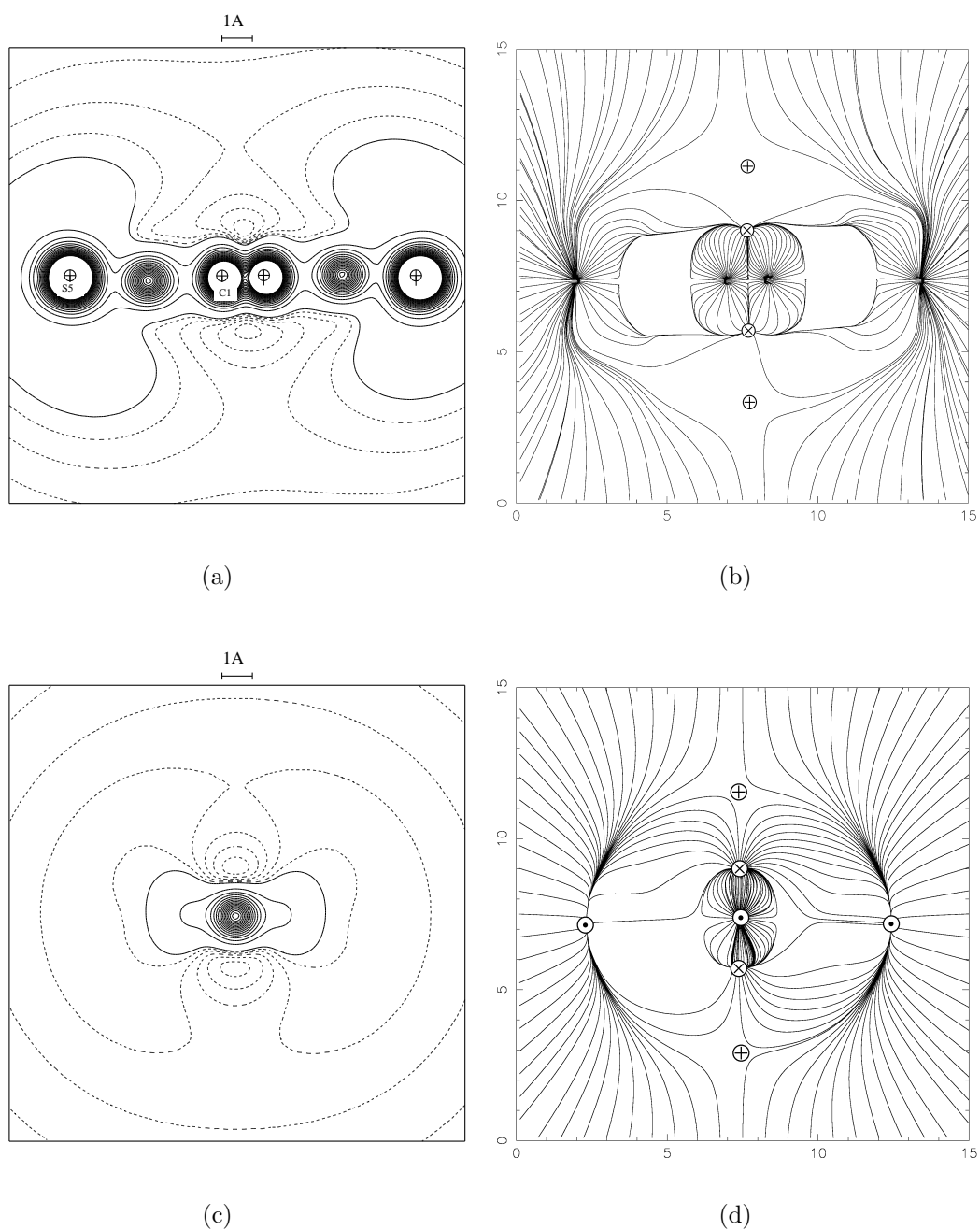


Figura 6.9: Potencial electrostático (izquierda) y líneas de campo eléctrico (derecha) en el BTDMTTF sobre el plano perpendicular al plano de la molécula que (arriba) contiene el doble enlace C1=C1 y (abajo) divide este doble enlace por la mitad. Además de los contornos definidos por la Figura 6.3, se han representado con línea punteada los contornos con intervalo $0,01 \text{ e}\text{\AA}^{-1}$ en el rango $0,01 - 0,09 \text{ e}\text{\AA}^{-1}$.

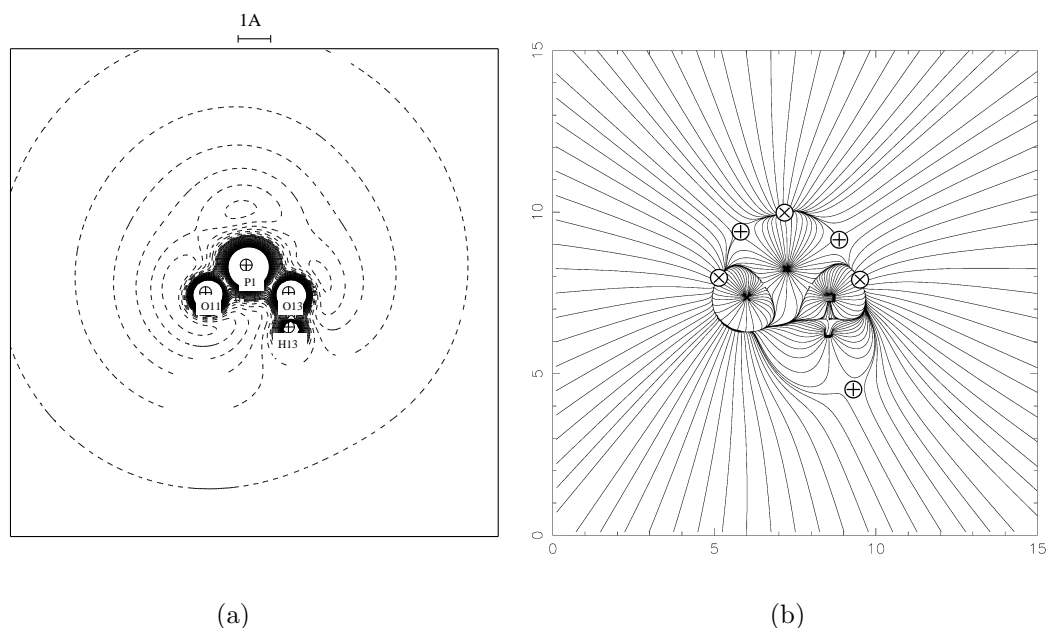


Figura 6.10: (a) Potencial electrostático y (b) líneas de campo eléctrico sobre el plano definido por los átomos O11, O13 y H13 para el fosfato del LHP. Los contornos están definidos como en la Figura 6.3.

crítico parten dos líneas de campo perpendiculares a la frontera de la zona de influencia del punto nucleófilo, una que acaba sobre el mínimo de potencial y otra que se extiende hasta el infinito. Esta última línea marca la ruta de aproximación más sencilla para un electrófilo que se aproxime a la molécula, ya que si se representa el potencial sobre un plano perpendicular a esta línea de campo, el potencial es mínimo en el punto donde esta línea corta el plano. Sobre la línea que parte del punto $(3,+1)$ se compensa en parte la repulsión que sobre el electrófilo que se aproxima ejercen los puntos electrófilos que rodean el carboxilato. El punto $(3,+1)$ es el punto de la frontera de la zona de influencia del nucleófilo donde el potencial es más bajo. Es por tanto también el punto donde la repulsión que debe vencer el nucleófilo es menor y por lo tanto el punto por donde es más viable un ataque electrófilo. Si el electrófilo consigue vencer esta repulsión y alcanza el punto $(3,+1)$, tendrá acceso a la zona de influencia del nucleófilo, con lo que la interacción electrófilo-nucleófilo tendrá lugar.

Una situación análoga se observa en los aniones que presentan puntos electrófilos en la periferia de la molécula, como en el caso del fosfato del LHP, representado en la Figura 6.10. En el plano representado aparecen, alrededor de la molécula, tres mínimos (\otimes en la Figura 6.10(b)) separados por tres puntos $(2,0)$ (\oplus en la misma figura). Afirmar si estos puntos son $(3,+1)$ o $(3,-1)$ es difícil únicamente a partir de esta figura, pero representando las líneas de campo en otros planos que contienen el punto $(2,0)$ situado sobre la frontera del dominio atómico de H13 se aprecia que se trata de un punto $(3,-1)$, es decir, un máximo sobre la superficie del dominio atómico y un mínimo en la dirección perpendicular.

El átomo H13 es un punto electrófilo sobre el que un ataque nucleófilo es en principio posible, si bien la zona de influencia de este punto electrófilo está delimitada con una superficie de flujo cero que es a la vez una frontera de dominio atómico. El punto $(3,-1)$ sobre la superficie

marca el punto donde es más fácil para una carga negativa acceder a la zona de influencia de H13. La línea que llega del infinito a este punto indica la trayectoria sobre la cual la repulsión que debe vencer esta carga negativa es menor.

La presencia de puntos $(3,-1)$ y $(3,+1)$ en las inmediaciones de los puntos electrófilos y nucleófilos respectivamente indica por tanto la presencia de zonas de influencia finitas para estos máximos y mínimos. Este tipo de punto crítico puede aparecer también en moléculas neutras, como es el caso, en el ácido fosfórico, de los mínimos de potencial asociados a los pares libres de los oxígenos protonados. Dos de estos puntos nucleófilos son visibles en el plano representado en la Figura 6.7 (\otimes cerca de O22 y O24 en la Figura 6.7(b)), donde se aprecia cómo hay líneas de campo procedentes de los hidrógenos que acaban sobre estos mínimos, mientras que otras líneas rodean estos puntos nucleófilos y se alejan de la molécula para converger sobre el mínimo principal tras describir un bucle. Los mínimos menores presentan zonas de influencia finitas delimitadas por superficies de flujo cero que, en principio, contienen puntos $(3,+1)$. Identificar estos puntos sobre las representaciones bidimensionales de las líneas de campo es muy difícil en este caso debido al comportamiento complejo que se observa en el entorno de estos mínimos.

La posición del punto $(3,-1)$ o $(3,+1)$ proporciona una estimación del tamaño de la zona de influencia del punto electrófilo o nucleófilo respectivamente ya que se encuentra sobre la superficie que la delimita. En el caso del grupo carboxilato de la histidina el punto silla aparece a unos 7 Å por lo que el efecto de este grupo es importante lejos de la molécula mientras que la zona de influencia del doble enlace del BTDMTTF llega sólo hasta los 4,3 Å. En el fosfato del LHP, donde la carga negativa está muy concentrada debido al pequeño tamaño del anión, la zona electrófila del átomo H13 está muy contraída hacia el núcleo del hidrógeno y no llega a los 2 Å, por lo que la acción de este punto electrófilo tiene un alcance reducido. El otro extremo está representado por el átomo O21 del ácido fosfórico en el LHP, molécula que presenta una ligera carga positiva por lo que el punto nucleófilo cerca de O21 tiene una zona de influencia finita. Como la carga positiva es pequeña, la zona de influencia del punto nucleófilo es muy grande y el punto $(3,+1)$ aparece a unos 12 Å del mínimo de potencial.

6.5. Descripción topológica de los dominios exteriores

6.5.1. Subdominios en dos dimensiones

En las secciones precedentes se ha analizado la relación entre potencial electrostático y campo eléctrico en las regiones exteriores de varias moléculas, para lo que se ha extrapolado la descripción topológica utilizada habitualmente en el análisis de la densidad electrónica al potencial electrostático. Esta descripción, basada en los dominios atómicos, muestra sin embargo serias limitaciones en su aplicación al potencial electrostático ya que no existe necesariamente una partición completa del espacio en volúmenes atómicos. Además, la interpretación de los puntos críticos es más compleja ya que puntos críticos del mismo tipo parecen relacionados con características diferentes. Por ejemplo, un punto $(3,-1)$ puede ser un punto de enlace, marcar la separación entre dos puntos electrófilos o delimitar la zona de influencia finita de un punto electrófilo.

Estas limitaciones sugieren la necesidad de una descripción topológica alternativa del potencial electrostático más adaptada al estudio de la reactividad de la molécula. Si en la densidad electrónica las piezas fundamentales sobre las que se construye la topología son los átomos,

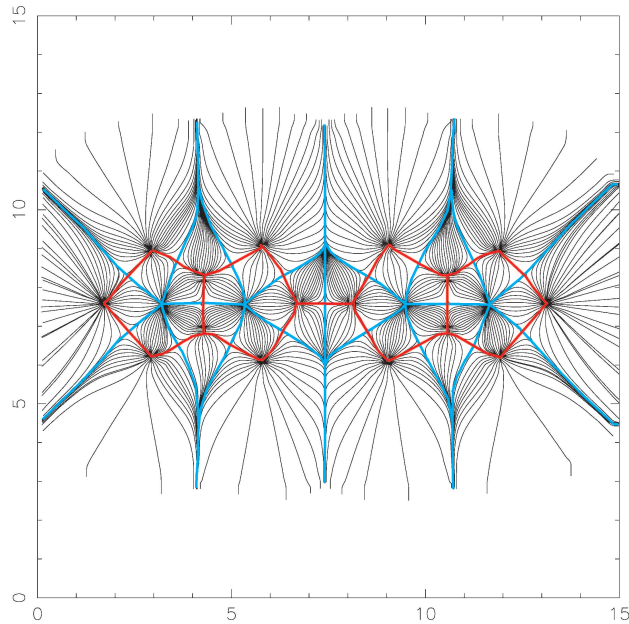


Figura 6.11: Líneas de gradiente de densidad electrónica representadas en la Figura 6.2(a) donde se han marcado en azul las fronteras interatómicas y en rojo las superficies de flujo cero que no son fronteras interatómicas.

es decir, los máximos locales, en el potencial electrostático son los puntos electrófilos y nucleófilos, identificados respectivamente por posiciones nucleares y mínimos de potencial. En la descripción topológica del potencial electrostático es conveniente por tanto que máximos y mínimos tengan la misma importancia, algo que no es necesario en la densidad electrónica.

En la densidad electrónica y en el potencial electrostático las fronteras de dominio atómico no son las únicas superficies de flujo cero que aparecen en el sistema. Algunas de estas superficies son utilizadas en la topología de la densidad electrónica, como las superficies de anillo que contienen un punto $(3,+1)$ y están delimitadas por los enlaces que forman el anillo. Estas superficies están contenidas en los dominios atómicos, por lo que pueden dividir éstos en fragmentos. Un análisis detallado del comportamiento de las líneas de gradiente de la densidad electrónica muestra que el conjunto de todas las líneas que parten de un mismo máximo y acaban en un mismo mínimo definen un volumen rodeado por superficies de flujo cero. Algunas de estas superficies corresponden a fronteras de dominios atómicos mientras que otras están contenidas en los dominios, dividiéndolos en fragmentos. En la Figura 6.11 se han señalado, sobre las líneas de gradiente de la Figura 6.2(a), todas las superficies de flujo cero que cortan el plano de la molécula, distinguiendo entre superficies interatómicas y superficies contenidas en dominios atómicos. Como puede apreciarse en este caso, los dominios atómicos se dividen en fragmentos separados por superficies de flujo cero.

Para comprender mejor qué superficies de flujo cero aparecen en el gradiente de un campo escalar como la densidad o el potencial electrostático conviene analizar primero el caso bidimensional. En la Figura 6.12 se han señalado, sobre los mapas bidimensionales representados en las Figuras 6.5 y 6.7, las líneas de campo que tienen uno de sus extremos en los puntos críticos $(2,0)$. Estas líneas corresponden a las líneas de flujo cero, que son el equivalente bidi-

mensional a las superficies de flujo cero de los sistemas tridimensionales y pueden ser de dos tipos. Un tipo de línea de flujo cero parte de un punto silla y acaba en un mínimo o en el infinito y el otro tipo procede de un máximo o del infinito y acaba en un punto silla.

En la Figura 6.12 se han representado con colores diferentes los dos tipos de línea de flujo cero por lo que se puede apreciar cómo cada uno de estos tipos define una partición del espacio. Las líneas que flujo cero que parten de los puntos silla (líneas azules) definen la partición en dominios atómicos, en la cual cada uno de los dominios contiene un único máximo en su interior, mientras que en la partición definida por las líneas de flujo cero que acaban en los puntos silla (líneas rojas) cada dominio presenta un único mínimo en su interior por lo que se puede hablar de una partición en dominios de mínimo.

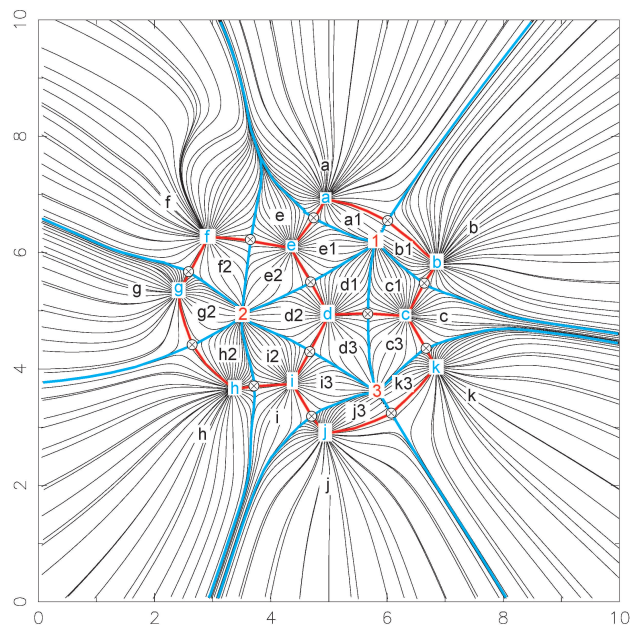
La Figura 6.12(a) corresponde a un catión por lo que la partición en dominios atómicos es completa. Por el contrario, la partición en dominios de mínimo no es completa, apareciendo una región exterior que rodea la molécula que no puede ser asignada a ningún mínimo. En un anión como el representado en la Figura 6.12(b) se produce el comportamiento contrario, ya que en este caso la partición en dominios atómicos no es completa, mientras que la partición en dominios de mínimo recubre todo el volumen. Es posible realizar ambas particiones tanto a partir del gradiente de la densidad como de las líneas de campo eléctrico, si bien la partición en dominios de mínimo en lugar de dominios atómicos para la densidad electrónica no tiene ninguna utilidad práctica.

En ambas particiones los dominios están divididos en fragmentos o subdominios, definidos como el volumen recorrido por las líneas de campo que tienen el mismo origen y el mismo final. Se puede considerar que las dos particiones no son más que dos formas diferentes de agrupar estos subdominios, es decir, que se puede realizar el análisis topológico suponiendo una única partición en subdominios a partir de la cual es posible construir las particiones de dominios atómicos o de mínimo.

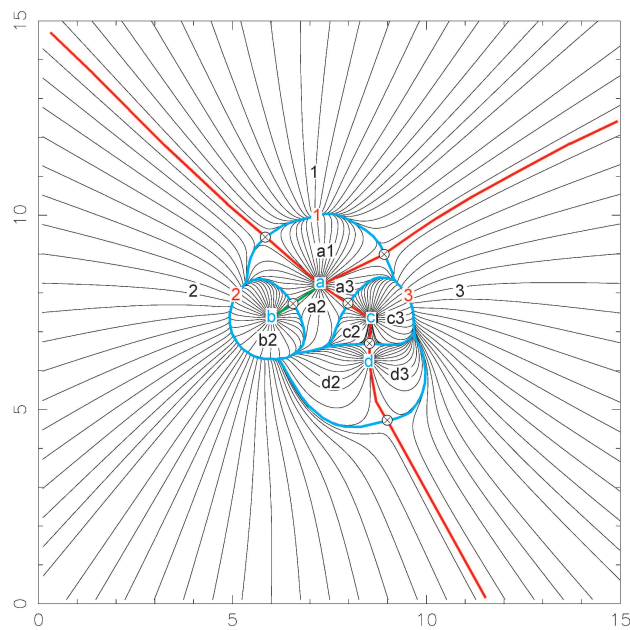
Se puede considerar que un subdominio está en contacto con un punto crítico cuando éste se encuentra sobre la superficie o en el interior del subdominio. Por definición, un subdominio no puede estar en contacto con más de un máximo o más de un mínimo, siendo posible identificar los subdominios por los extremos locales con los que se encuentran en contacto. Esta identificación se ha realizado en la Figura 6.12, donde aparece en cada subdominio una etiqueta con una letra y/o un número, donde la letra corresponde a la posición atómica y el número al mínimo con el que se encuentra en contacto el subdominio.

La mayoría de máximos y mínimos se encuentran sobre las superficies de los subdominios, por lo que estos puntos críticos están en contacto con más de un subdominio y el correspondiente dominio está compuesto de más de un subdominio. Por ejemplo, el máximo **d** en la Figura 6.12(a) está en contacto con tres subdominios (denominados en la figura **d1**, **d2** y **d3**), que son los que forman el correspondiente dominio atómico. En ocasiones, por ejemplo en el máximo **b** de la Figura 6.12(b), puede suceder que el punto crítico se encuentre en el interior de un subdominio, con lo que el correspondiente dominio atómico está formado por un único subdominio, en este caso el **b2**. Esta situación se produce cuando todas las líneas de campo que parten de un máximo acaban en el mismo mínimo. En el máximo **b** de la Figura 6.12(b) todas las líneas acaban sobre el mínimo **2**.

En la misma Figura 6.12(b), las dos líneas de campo que llegan al punto (2,0) entre **a** y **b**, procedentes de estos dos máximos (en verde sobre el diagrama de líneas de campo) no son fronteras que separan subdominios, ya que en este caso las líneas de campo a ambos lados de esta línea de flujo cero convergen sobre un mismo mínimo. La presencia de máximos en el



(a)



(b)

Figura 6.12: Líneas de campo representadas en (a) la Figura 6.5 y (b) la Figura 6.7 donde se han marcado con \otimes los puntos $(2,0)$, con letras los máximos y con números los mínimos. Las líneas azules son las líneas de flujo cero que empieza en los puntos $(2,0)$ y las rojas y verdes las que acaban en puntos $(2,0)$.

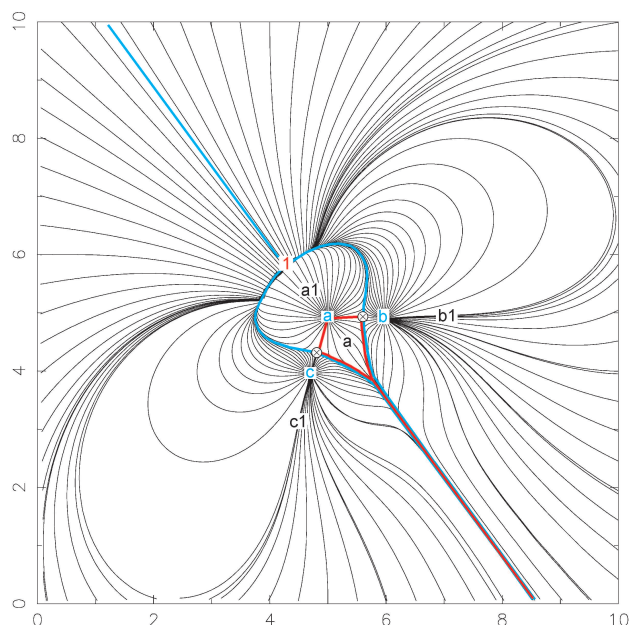


Figura 6.13: Líneas de campo representadas en la Figura 6.4 donde se han marcado las líneas de flujo cero y los puntos críticos. Se ha utilizado el mismo esquema de colores que en la Figura 6.12.

interior de los subdominios conlleva por tanto la aparición de líneas de flujo cero que no son fronteras de subdominio o, lo que es lo mismo, de subdominios partidos por líneas de flujo cero. Éste es el caso del subdominio **a2**, que aparece atravesado por una línea de flujo cero. La presencia de una línea de flujo cero no implica necesariamente una frontera entre subdominios.

El análisis de la Figura 6.12 muestra diversos comportamientos en los subdominios atendiendo a sus propiedades, lo que permite clasificar éstos en diferentes tipos. Una primera clasificación es en subdominios con volumen finito e infinito, estando formado el primer conjunto por los subdominios en el interior de la molécula o conjunto de moléculas y el segundo por los subdominios más exteriores. Otra clasificación es en subdominios abiertos, en los cuales las líneas de campo están en contacto con un único máximo o mínimo, y cerrados, formados por subdominios que están en contacto con un máximo y un mínimo.

En los dos iones representados en la Figura 6.12 prácticamente todos los subdominios son, o bien abiertos e infinitos, o bien cerrados y finitos. La única excepción es el subdominio **e** en la Figura 6.12(a), que parece ser abierto y finito ya que todas las líneas que lo forman convergen sobre una única línea que es la que llega hasta el infinito. En un catión todos los subdominios abiertos deben estar en contacto con un máximo, tal como se observa en la figura 6.12(a), mientras que en un anión, como es el caso de la Figura 6.12(b), los subdominios abiertos sólo pueden estar en contacto con un mínimo.

Tanto en los cationes como en los aniones es imposible encontrar un subdominio cerrado infinito debido al momento monopolar de la molécula. Este tipo de subdominio sólo es posible cuando la carga total es cero, es decir, cuando la molécula es neutra, tal como se puede observar en la Figura 6.13, construída a partir de las líneas de campo de la Figura 6.4. En este caso aparecen un total de cuatro subdominios de los cuales uno (**a1**) es cerrado finito, dos (**b1** y **c1**) son cerrados infinitos y el cuarto (**a**) es abierto finito. La presencia de este

cuarto dominio impide una partición completa en dominios de mínimo, si bien sí que existe la partición completa en dominios atómicos.

Todos los planos representados a partir de moléculas neutras muestran que para este tipo de moléculas la partición en dominios atómicos es completa mientras que la partición en dominios de mínimo puede ser completa o no. De demostrarse que la partición en dominios atómicos es necesariamente completa para moléculas neutras, se rompería la simetría entre el comportamiento de los dominios atómicos y de mínimo. La presencia de comportamientos diferentes para cada tipo de dominio es previsible debido a la diferente naturaleza de los puntos electrófilos y nucleófilos. Mientras que los primeros son tratados como cargas puntuales que generan un potencial coulombico, los segundos son generados por una distribución de carga continua en el espacio.

El posible interés de esta partición en subdominios radica en la posibilidad de describir, de una forma sencilla, las zonas de influencia de los diferentes puntos electrófilos y nucleófilos alrededor de la molécula. En el interior de un subdominio la interacción es posible tan sólo con el punto electrófilo y/o nucleófilo que están en contacto con el subdominio. Sobre las líneas de flujo cero la interacción se produce con el contenido de los dos subdominios separados por la línea mientras que en los puntos silla, que aparecen en intersecciones de líneas de flujo cero de diferente tipo, la interacción es con todos los subdominios en contacto con el punto silla.

Las fuerzas electrostáticas tienden a confinar las cargas dentro de los subdominios intentando evitar que éstas atraviesen las líneas de flujo cero. Cuando esto último sucede se cambia de zona de influencia de punto electrófilo o nucleófilo, dependiendo del tipo de línea de flujo cero atravesada. Así, atravesar una línea que parte de un punto silla implica un cambio de dominio atómico mientras que atravesar una línea que acaba en el punto silla significa cambiar de dominio de mínimo. Una función de los puntos silla es por tanto marcar la separación entre subdominios. Por ejemplo, una carga en el subdominio **2** en la Figura 6.12(b) interacciona con el punto nucleófilo **2**, por lo que tiende a alejarse o aproximarse a este punto, dependiendo de su signo, aunque siempre siguiendo las líneas de campo y por tanto evitando las líneas de flujo cero que delimitan el subdominio. En la figura las líneas rojas identifican las líneas de flujo cero que acaban en un punto (2,0), por lo que si la carga consigue atravesar una de estas líneas entra en la zona de influencia de otro punto nucleófilo, en este caso el **1** o el **3**. Si atraviesa una línea azul, es decir, una línea de flujo cero que parte de un punto silla, la carga sigue dentro de la zona de influencia del punto nucleófilo **2**, pero pasa a interaccionar también con un punto electrófilo: **a**, **b** o **d**, dependiendo del subdominio en el que entre la carga: **a2**, **b2** o **d2**.

Las líneas de flujo cero indican también las trayectorias donde la acción de los puntos electrófilos y nucleófilos se cancela parcialmente, lo que hace que las líneas que tienen un extremo en el infinito correspondan a trayectorias especiales donde la repulsión es más débil para las cargas que se aproximan a las moléculas. Una línea que parte de un punto (2,0) y acaba en el infinito, además de marcar la separación entre las zonas de influencia de dos puntos electrófilos, indica la trayectoria sobre la que la cancelación de los campos generados por los dos puntos electrófilos es más fuerte, con lo que la repulsión que encuentra una carga positiva que se aproxima a la molécula es más débil. El punto silla indica el lugar donde esta carga deja los subdominios exteriores para entrar en los subdominios interiores, con lo que la fuerza deja de ser repulsiva ya que la carga se encuentra en la zona de influencia de un punto nucleófilo situado en el extremo opuesto de la otra línea que empieza en el punto (2,0). Para una carga negativa la misma línea de flujo cero marca una ruta de equilibrio inestable ya que aunque sobre la línea la fuerza electrostática dirige la carga hacia el punto (2,0), cualquier

desplazamiento fuera de ella hace que sea atraída por uno de los puntos electrófilos a ambos lados de la línea.

Por ejemplo, una carga positiva en el subdominio **a** de la molécula representada en la Figura 6.12(a) encontrará una fuerza electrostática que la empujará hacia el exterior de la molécula. Si la carga se sitúa en la frontera entre los subdominios **a** y **b** la interacción se produce con los dos puntos electrófilos **a** y **b**. La fuerza producida por los dos puntos electrófilos se compensa en parte, con lo que la repulsión que debe vencer la carga es menor si avanza hacia el interior de la molécula siguiendo la línea azul. Cuando la carga alcanza el punto (2,0) comienza la interacción con el punto nucleófilo **1**, que se encuentra en el otro extremo de la otra línea que comienza en el punto silla.

La situación se invierte para una línea de flujo cero que acaba en un punto silla. Esta línea marca la ruta más favorable para una carga negativa que debe vencer la repulsión de los puntos nucleófilos para acceder a los subdominios interiores mientras que indica una ruta de equilibrio inestable para las cargas positivas, que serán fácilmente atraídas hacia uno de los puntos nucleófilos separados por las líneas de flujo cero. Un ejemplo es la línea que hace de frontera entre los subdominios **2** y **3** en la Figura 6.12(b), que marca la trayectoria sobre la cual la repulsión es más pequeña para una carga negativa que se aproxima al punto electrófilo **d**.

Las rutas marcadas por los puntos (2,0) no son las rutas más favorables para un ataque sino las menos desfavorables ya que indican dónde la repulsión es más débil pero no dónde la atracción es más fuerte. En un catión no aparecen líneas procedentes del infinito que acaben en un punto (2,0) ya que todas las direcciones son favorables para un ataque nucleófilo, mientras que sí aparecen líneas con origen en los puntos silla que marcan las direcciones menos desfavorables para los ataques electrófilos. En los aniones por el contrario no existen líneas de flujo cero que partan de un punto (2,0) y lleguen al infinito ya que todas las direcciones son favorables a un ataque electrófilo.

La partición en subdominios atómicos ofrece por tanto una visión sencilla sobre cómo se comporta el campo eléctrico generado por el sistema. En el caso bidimensional, las características más relevantes relacionadas con la reactividad están relacionadas con las líneas de flujo cero según este esquema:

- Líneas de flujo cero con origen en el punto (2,0)
 - Separa zonas de influencia de puntos electrófilos.
 - Si acaba en el infinito, indica la ruta por la cual un ataque electrófilo es menos desfavorable.
- Líneas de flujo cero con final en el punto (2,0)
 - Separa zonas de influencia de puntos nucleófilos.
 - Si empieza en el infinito, indica la ruta por la cual un ataque nucleófilo es menos desfavorable.

Introducir en esta descripción el concepto de extremo asintótico, utilizado para deducir la relación de Poincaré-Hopf en la densidad electrónica (Collard y Hall, 1977) y en el potencial electrostático (Leboeuf *et al.*, 1999), equivale a imponer que todos los subdominios sean cerrados, es decir, que los subdominios que están en contacto sólo con un máximo o un mínimo

pasan a estar en contacto con un extremo asintótico. En el caso de los cationes, esto equivale a suponer que los subdominios abiertos, que están en contacto con un punto electrófilo, están también en contacto con un mínimo asintótico. En los aniones, los subdominios abiertos están en contacto, además de con un punto nucleófilo, con un máximo asintótico.

En el caso de las moléculas neutras no existen subdominios abiertos infinitos, sino que el entorno de la molécula está rodeado de subdominios cerrados infinitos que no están en contacto con los máximos y mínimos asintóticos. La presencia de los extremos asintóticos se identifica por las pocas líneas de campo que llegan hasta el infinito, es decir, por los subdominios abiertos finitos o las fronteras entre subdominios infinitos. Ambas situaciones están presentes en la Figura 6.13, donde sólo aparecen dos líneas de campo que llegan hasta el infinito, una es la línea que acaba en el mínimo **1** y hace de frontera entre los subdominios **b1** y **c1** mientras que la otra es la línea sobre la que convergen las líneas que forman el subdominio **a**. La primera corresponde a un máximo asintótico ya que la línea de campo llega desde el infinito mientras que la segunda es un mínimo ya que la línea de campo acaba en el infinito. De esta forma, en el plano bidimensional representado aparecen un máximo y un mínimo asintóticos a ambos lados de la molécula equivalentes a los observados en la molécula de agua tridimensional.

6.5.2. Subdominios en tres dimensiones

La extrapolación al caso tridimensional resulta relativamente sencilla si se tiene en cuenta el esquema bidimensional. La partición en subdominios es también válida en el espacio tridimensional y presenta características similares a las observadas en dos dimensiones. La clasificación en subdominios abiertos y cerrados por un lado y finitos e infinitos por el otro también es posible. En los iones los subdominios infinitos son abiertos y están en contacto con puntos electrófilos en los cationes y con puntos nucleófilos en los aniones, mientras que en las moléculas neutras los subdominios infinitos son cerrados. La diferencia cualitativa principal con el caso bidimensional consiste en la presencia de dos tipos de punto silla, los puntos $(3,-1)$ y $(3,+1)$, en lugar de los puntos $(2,0)$.

En el espacio bidimensional convergen, sobre cada punto $(2,0)$, cuatro líneas de flujo cero, dos con origen y dos con final en el punto silla. En el espacio tridimensional el comportamiento de las líneas de campo en el entorno del punto silla depende de si éste es del tipo $(3,+1)$ o $(3,-1)$. En el primer caso existe una superficie de flujo cero formada por líneas que acaban en el punto $(3,+1)$ mientras que del mismo punto parten dos líneas perpendiculares a esta superficie. En el segundo caso la superficie de flujo cero está formada por líneas que parten del punto $(3,+1)$ al tiempo que dos líneas de campo perpendiculares acaban en el punto crítico.

Las líneas de flujo cero en el espacio bidimensional se convierten, en el espacio tridimensional, en superficies y líneas. En el espacio bidimensional las líneas de flujo cero cumplen dos funciones diferentes: separar subdominios y marcar trayectorias especiales donde la repulsión electrostática es mínima. En el espacio tridimensional estas funciones son asumidas respectivamente por las superficies de flujo cero y las líneas perpendiculares a ellas.

Los dos tipos de línea de flujo cero se convierten en tres dimensiones en dos tipos de superficie de flujo cero, una generada por puntos $(3,+1)$, equivalente a las líneas de flujo cero que acaban en un punto silla, y la otra por puntos $(3,-1)$ que es equivalente a las líneas de flujo cero que parten de un punto silla. Las primeras están formadas por líneas de campo que tienen su origen en los máximos o en el infinito y que acaban sobre el punto $(3,+1)$ mientras que las segundas son las superficies recorridas por las líneas que parten del punto $(3,-1)$ y acaban en

mínimos de potencial o en el infinito. Las superficies generadas por los puntos $(3,-1)$ forman la partición en dominios atómicos mientras que las superficies generadas por puntos $(3,+1)$ forman la partición en dominios de mínimo.

Al igual que en el caso bidimensional, una carga en un subdominio sólo interacciona con las cargas en el interior del éste. Las fuerzas electrostáticas tienden a confinar las cargas en los subdominios dirigiéndolas al punto electrófilo o nucleófilo correspondiente o, en el caso de subdominios abiertos, expulsándola hacia el exterior si la interacción no es atractiva. Cuando se atraviesa una superficie que contiene un punto $(3,-1)$ se entra en la zona de influencia de un punto electrófilo mientras que atravesar una superficie con un punto $(3,+1)$ implica cambiar el punto nucleófilo con el que se produce la interacción.

Las trayectorias especiales, que en la caso bidimensional se confunden con las líneas de flujo cero, son en el caso tridimensional las líneas de campo que llegan del infinito y acaban en un punto $(3,-1)$ o las que parten de un punto $(3,+1)$ y llegan al infinito. Las líneas que parten de un punto $(3,+1)$ son topológicamente equivalentes a las líneas perpendiculares a la superficie de anillo en la densidad electrónica. Estas líneas aparecen sobre la intersección de varias superficies de flujo cero que contienen un punto $(3,-1)$, es decir, superficies interatómicas en la topología de la densidad electrónica o, según la partición en subdominios del potencial electrostático, fronteras de zona de influencia de puntos electrófilos. Una línea con un extremo en el infinito y el otro en un punto $(3,+1)$ indica la trayectoria que debe seguir una carga negativa que se aproxima a una molécula para minimizar la repulsión electrostática. Una vez alcanzado el punto $(3,+1)$ la carga entra en el dominio del punto nucleófilo que está conectado por una línea al punto $(3,+1)$ y la repulsión desaparece. Análogamente, las líneas que llegan del infinito y acaban sobre un punto $(3,-1)$ corresponden a la trayectoria que minimiza la repulsión sobre una carga positiva que se aproxima a la molécula, indicando el punto $(3,-1)$ el momento en el que la fuerza deja de ser repulsiva para ser atractiva.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, es posible adaptar el esquema del apartado anterior para que sea aplicable al caso tridimensional. El significado de las superficies y líneas en contacto con puntos silla es el siguiente:

- Superficies de flujo cero
 - Contiene un punto $(3,-1)$: Límite de la zona de influencia de un punto electrófilo.
 - Contiene un punto $(3,+1)$: Límite de la zona de influencia de un punto nucleófilo.
- Líneas perpendiculares a una superficie de flujo cero que tienen un extremo en el infinito
 - Final en un punto $(3,-1)$: Trayectoria menos desfavorable para un ataque nucleófilo sobre un punto electrófilo.
 - Origen en un punto $(3,+1)$: Trayectoria menos desfavorable para un ataque electrófilo sobre un punto nucleófilo.

Un caso especial que aparece en el caso bidimensional son líneas de flujo cero que dividen un subdominio en dos fragmentos (por ejemplo la línea verde en la Figura 6.12(b)). Estas líneas de flujo cero especiales se convierten, en el caso tridimensional, en líneas que unen los puntos silla con los puntos nucleófilos o electrófilos. No forman por tanto parte de superficies de flujo cero por lo que en tres dimensiones una superficie de flujo cero implica necesariamente una frontera entre la zona de influencia de dos puntos nucleófilos o electrófilos. Interpretando

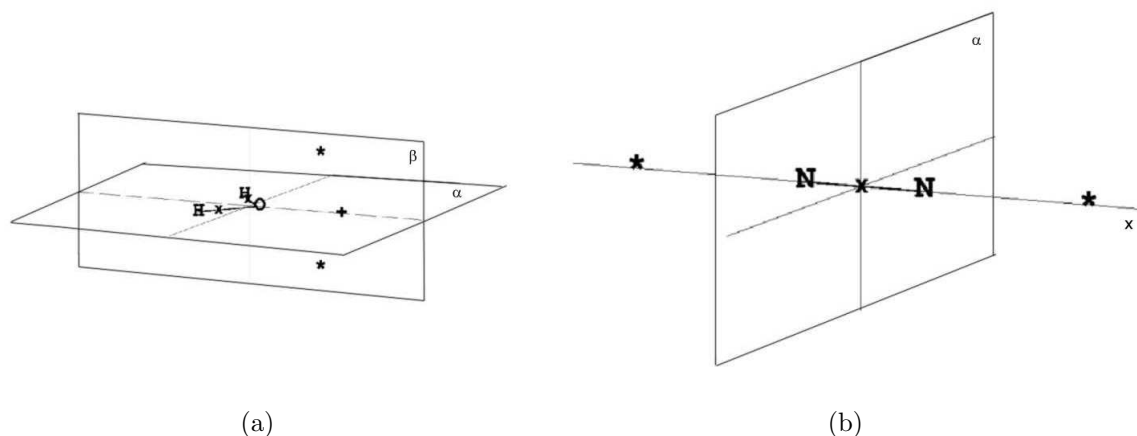


Figura 6.14: Puntos críticos del potencial electrostático en moléculas de (a) agua y (b) nitrógeno. \star corresponde a puntos $(3,+3)$, $+$ a puntos $(3,+1)$ y \times a puntos $(3,-1)$ (Leboeuf *et al.*, 1999).

la Figura 6.12(b) como un corte de una molécula de ácido fosfórico tridimensional en lugar de un sistema bidimensional, la línea de flujo cero que divide en dos el subdominio **a2** es la línea que va del núcleo **a** hasta el punto crítico $(3,-1)$ en el enlace entre los átomos **a** y **b**.

El tratamiento de los máximos y mínimos asintóticos en los iones es, en tres dimensiones, idéntico al del caso bidimensional y se reduce a considerar un único máximo asintótico para los aniones y un único mínimo asintótico para los cationes. En las moléculas neutras los máximos y mínimos asintóticos se identifican con las líneas de campo que tienen un extremo en el infinito, presentándose situaciones similares a las observadas en el caso bidimensional.

Un ejemplo de las diferentes situaciones que se pueden presentar aparece en la molécula de agua, cuyos puntos críticos están representados en la Figura 6.14(a). En tres dimensiones, la molécula de agua presenta dos mínimos correspondientes a los pares libres del oxígeno situados sobre el plano perpendicular al plano de la molécula que bisecta el ángulo H–O–H (plano β en el dibujo). El mínimo que aparecía en el caso bidimensional, representado en la Figura 6.4, se convierte, en tres dimensiones, en un punto $(3,+1)$ situado sobre la frontera que separa los dos dominios de mínimo.

En la molécula de agua aparecen un total de cuatro subdominios cerrados infinitos, separados por los planos α y β , marcando el plano β la separación entre los dominios de los dos hidrógenos y el plano α la separación entre los dominios de mínimo. En el interior de cada uno de los subdominios las líneas de campo van de uno de los hidrógenos hasta uno de los mínimos. El comportamiento de las líneas de campo en la superficie α está representado en la Figura 6.4, donde se aprecia cómo las líneas van del hidrógeno al punto $(3,+1)$. En la superficie β todas las líneas tienen su origen en el oxígeno y acaban sobre los dos mínimos. Las dos únicas líneas que tienen un extremo en el infinito se encuentran en la intersección de las superficies α y β . Una de estas líneas llega del infinito y acaba sobre el punto $(3,+1)$ mientras que la otra parte del núcleo del oxígeno y acaba en el infinito. La primera tiene un extremo en un punto silla y está formada por una única línea mientras que la segunda está formada por el conjunto de líneas que forma un subdominio y que converge en una única línea (Figura 6.13).

El comportamiento de estos extremos asintóticos presenta características en ocasiones más

similares a las de un punto silla que a las de un máximo o un mínimo. En general, los máximos y mínimos se distinguen de los puntos silla porque alrededor de los primeros las líneas de campo siempre convergen, mientras que alrededor de los segundos las líneas de campo pueden converger o diverger, según la dirección. Alrededor del máximo asintótico de la molécula de agua las líneas de campo procedentes de los hidrógenos divergen, existiendo una única línea de campo que llega hasta el extremo asintótico, lo que es un comportamiento característico de un punto silla. Ésto no sucede alrededor en el mínimo asintótico, ya que, según se aprecia en la Figura 6.13, todas las líneas de campo del subdominio **a** convergen sobre el mínimo asintótico. Aun así, a largas distancias el comportamiento es similar al del máximo asintótico, con líneas de campo que divergen alrededor del extremo asintótico.

El tratar los extremos asintóticos como puntos silla no tiene sin embargo ninguna repercusión en la relación de Poincaré-Hopf de la expresión (2.65). En esta fórmula, el número de máximos asintóticos viene dado por a_- y el de mínimos asintóticos por a_+ . Los extremos asintóticos presentan el mismo signo que los máximos y mínimos convencionales, identificados respectivamente por n y r . El comportamiento de las líneas de campo próximas a la línea en contacto con el máximo asintótico sugiere que este extremo asintótico puede considerarse como un punto $(3,+1)$, es decir, como un punto anillo (r en la expresión (2.65)), que en la relación de Poincaré-Hopf tiene el mismo signo que un máximo asintótico. Análogamente, el entorno de la línea de campo que acaba en el mínimo asintótico sugiere que este extremo asintótico es equivalente a un punto $(3,-1)$ (b en la expresión (2.65)), que tiene el mismo signo que un mínimo.

En moléculas con simetría, las líneas de campo en contacto con los extremos asintóticos pueden formar superficies en lugar de ser líneas individuales como en la molécula de agua. Un ejemplo es la molécula de nitrógeno, representada en la Figura 6.14(b), donde aparecen, además de los núcleos, tres puntos críticos: dos mínimos asociados a los pares libres de los nitrógenos y un punto $(3,-1)$ en el enlace. En la molécula aparecen sólo dos subdominios cerrados e infinitos, formado cada uno de ellos por las líneas de campo que parten de uno de los nitrógenos y convergen sobre uno de los mínimos. En los extremos de la molécula hay dos máximos asintóticos, identificados cada uno de ellos por una línea que llega del infinito y acaba en uno de los mínimos, siguiendo el eje \mathbf{x} . Las líneas de campo en el plano α parten del punto $(3,-1)$ y acaban en el infinito por lo que tienen su final en un mínimo asintótico que forma un anillo alrededor de la molécula.

El principal interés de los extremos asintóticos radica en que, en las moléculas neutras, están relacionados con las trayectorias menos desfavorables a ataques nucleófilos o electrófilos, lo que también está, en muchos casos, relacionado con la presencia de puntos silla en el exterior de la molécula. La detección de estas trayectorias especiales es en muchos casos posible únicamente a partir del análisis de los puntos críticos en el exterior de la molécula.

Un punto silla sólo denota la presencia de una trayectoria especial cuando una de las líneas perpendiculares a la superficie de flujo cero que genera tiene el otro extremo en el infinito. En principio, la forma más fiable de detectar trayectorias menos desfavorables es trazando las líneas de campo que tienen uno de sus extremos en los puntos silla, aunque se puede suponer que cuando la curvatura con signo diferente a las otras dos apunta hacia el exterior el punto crítico tiene asociada una trayectoria menos desfavorable.

Deducir la orientación de las curvaturas de un punto silla es posible en ocasiones teniendo en cuenta los puntos críticos que lo rodean. Un punto $(3,-1)$ situado entre un máximo y el exterior y rodeado de mínimos como en la Figura 6.10 presentará una trayectoria especial

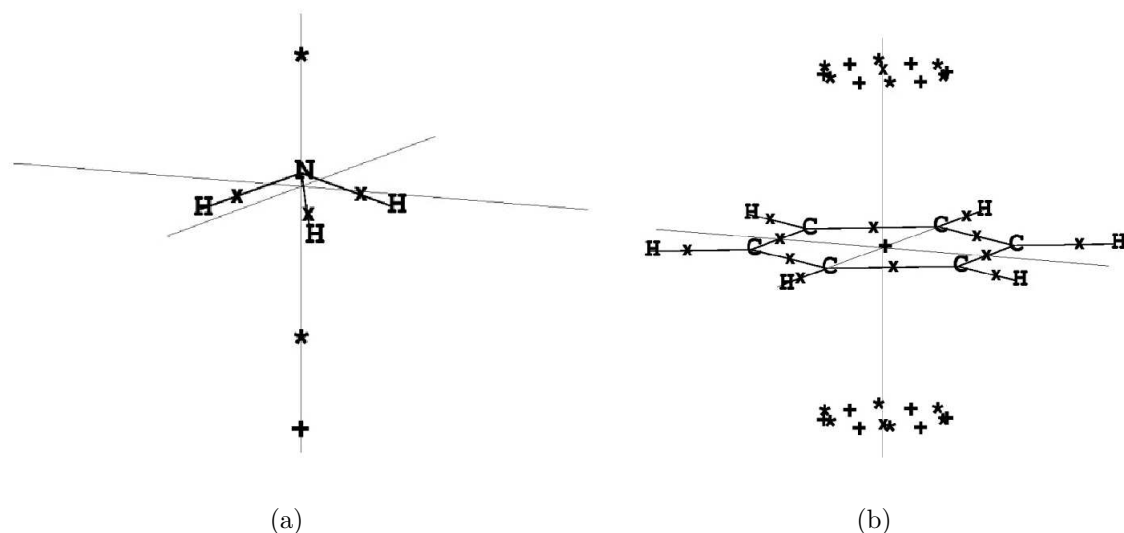


Figura 6.15: Puntos críticos del potencial electrostático en las moléculas de (a) amonio y (b) benceno. \star corresponde a puntos $(3,+3)$, $+$ a puntos $(3,+1)$ y \times a puntos $(3,-1)$ (Leboeuf *et al.*, 1999).

que señalará la ruta menos desfavorable para acceder al punto electrófilo. El caso contrario se observa en la Figura 6.8, donde aparece un punto $(3,+1)$ entre un punto nucleófilo y el exterior. Se puede suponer que un punto $(3,-1)$ en el exterior de un anión indica una ruta menos desfavorable ya que en el exterior de un anión predominan los puntos nucleófilos. Por el mismo motivo, un punto $(3,+1)$ en el exterior de un catión tendrá probablemente asociada una trayectoria menos desfavorable para un ataque electrófilo.

En la Figura 6.15 se han tomado dos ejemplos de Leboeuf *et al.* (1999) para mostrar cómo a partir de las posiciones y tipo de los puntos críticos es posible deducir las direcciones de las líneas de campo en el entorno de la molécula. En el amonio aparecen dos mínimos de potencial, uno en la región del par libre y el otro entre los hidrógenos, además de un punto $(3,+1)$ en el exterior de la molécula en el lado opuesto al mínimo del par libre. En el exterior de la molécula aparecen por tanto tres puntos electrófilos correspondientes a los tres hidrógenos y dos puntos nucleófilos representados por los dos mínimos. El punto silla indica la presencia de una superficie de flujo cero que separa el dominio del mínimo que aparece entre los hidrógenos de los tres subdominios abiertos que envuelven la molécula. Estos subdominios están ligados a un hidrógeno y al mínimo del par libre e interseccionan sobre dos líneas, una que acaba en el mínimo del par libre y otra que parte del punto silla y marca la ruta menos desfavorable para que una carga positiva interactúe con el mínimo situado entre los hidrógenos.

El otro ejemplo corresponde al benceno, donde aparece a cada lado del anillo una corona de seis mínimos situados a ambos lados del plano del benceno a la altura de los enlaces C-C. Estos mínimos están relacionados con la población de los enlaces π y están separados por superficies de flujo cero generadas por puntos $(3,+1)$ que aparecen entre los mínimos. Estos puntos se encuentran también a ambos lados del plano de la molécula, a la altura de los átomos de carbono. En el centro del anillo aparece un punto $(3,-1)$ cuya curvatura positiva está orientada en la dirección perpendicular al plano de la molécula debido a la simetría del sistema. El punto $(3,-1)$ marca la trayectoria donde la repulsión que encuentra una carga

negativa que se aproxima a la molécula por la dirección perpendicular al plano del anillo es menor.

Bibliografía

- Bader, R. F. W. (1990) *Atoms in Molecules - a Quantum Theory*. Clarendon Press.
- Bouhmaida, N., Dutheil, M., Ghermani, N. E., Becker, P. (2002) *J. Chem. Phys.* **116**, 6196–6204.
- Collard, K., Hall, G. G. (1977) *Int. J. Quantum Chem.* **12**, 623–637.
- Espinosa, E., Lecomte, C., Molins, E., Veintemillas, S., Cousson, A., Paulus, W. (1996) *Acta Cryst.* **B52**, 519–534.
- Espinosa, E., Molins, E., Lecomte, C. (1997) *Phys. Rev. B* **56**, 1820–1833.
- Gadre, S. R., Kulkarni, S. A., Shrivastava, H. (1992) *J. Chem. Phys.* **1992**, 5253–5260.
- Leboeuf, M., Köster, A. M., Jug, K., Salahub, D. R. (1999) *J. Chem. Phys.* **111**, 4893–4905.