

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACIA

DEDUCCIÓN DE UNA FUNCIÓN INVARIANTE DE RELACION LINEAL (FIRL)
PARA UN CONJUNTO DE PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS
DE HIDROCARBUROS SATURADOS



Informe de Tesis

Presentado por
Luis Mejía Mazariegos

Estudiante de la Carrera de
Química

Guatemala, julio del 2003

PROPIEDAD DE LA UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
BIBLIOTECA CENTRAL

DL
06
T (2138)

MIEMBROS DE LA JUNTA DIRECTIVA
DE LA FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACIA

M. Sc. Gerardo Leonel Arroyo Catalán	Decano
Licda. Jeannette Sandoval Madrid de Cardona	Secretaría
Licda. Gloria Elizabeth Navas Escobedo	Vocal Primero
Lic. Juan Francisco Pérez Sabino	Vocal Segundo
Dr. Federico Adolfo Richter Martínez	Vocal Tercero
Br. Carlos Enrique Serrano	Vocal Cuarto
Br. Claudia Lucía Roca Berreondo	Vocal Quinto

Quiero constatar de una manera simple, mi agradecimiento a las siguientes personas.

A mis padres Raymundo Mejía y Rosalía Mazariegos por brindarme todo el apoyo, mas allá de lo incondicional y en especial por una y mil cosas que sin querérmelo enseñar me lo han revelado.

A Manuel, mi tío, quien, desde mi infancia me enseñó que la búsqueda del conocimiento es parte de la teleología del espíritu humano.

A Manuel, mi hermano y mi amigo, con quien hemos coexistido en las montañas, en los volcanes y en la ciudad. Por todos esos años caminando juntos por senderos montañoses, cuyos diálogos, interrumpidos por silencios agradables, están más allá de toda descripción verbal.

A mis hermanas Miriam, Beatriz y Sandra, por apoyarme y motivarme en mi formación académica. A todas ellas les debo mucho de su tiempo, que ellas me han brindado sin vacilar.

A Julio Juárez, quien me ha enseñado, a lo largo de todos estos años, que compartir profundamente la vida, es de las experiencias que no se pueden omitirse en esta existencia.

A Igor Slowing, mi amigo y compañero de dudas, locuras, aspiraciones y lucubraciones. A la familia Slowing: por permitirme compartir la magia infantil, añorada desde un día después de que me di cuenta que ya no era niño.

A todos los niños con quien he compartido en este mundo, en especial a mis sobrinos, pues son ellos los responsables de sentirme en el país de las maravillas y encarar la vida a su manera.

Por último, pero no por ello menos importante, quiero agradecer a todas las personas, que de manera directa o indirecta, han contribuido a lo largo de mi formación.

INDICE

1.	Resumen	1
2.	Introducción	3
3.	Antecedentes	5
3.1	Consideraciones Energéticas de la Geometría Molecular de los Alcanos	5
3.2	Isomería de los Alcanos	6
3.3	Simetría de los Alcanos	7
3.4	Algunas Propiedades Termodinámicas de los Alcanos	7
3.5	Tendencias de las Propiedades Fisicoquímicas de los Alcanos	8
3.6	Influencia de la Geometría en las propiedades Fisicoquímicas	21
3.7	Métodos Teóricos de Obtención de Algunas Propiedades Termodinámicas de los Alcanos.	26
3.8	Modelos de Relación Cuantitativa Estructura Propiedad (RCES)	28
3.8.1	Teoría de Grafos e Invariantes Topológicos (Indices Topológicos)	28
3.8.2	Invariantes Topológicos	28
3.9	Algunas Propiedades Fisicoquímicas de los Alcanos Correlacionados con los Invariantes Topológicos	38
4	Justificaciones	41
5	Objetivos	43
6	Hipótesis	44
7	Materiales y Métodos	45
8	Desarrollo Teórico	47
9	Resultados	64
9.1	Correlación de Propiedades Fisicoquímicas entre sí.	64
9.2	Correlación de los Indices Topológicos con la Propiedades Fisicoquímicas	64
9.3	Resultados del Modelo	67
9.3.1	Valores de los Indices: D , \mathcal{D} , (S) y (S_i) de los Grafos Moleculares	67
9.3.2	Correlación de D , \mathcal{D} , (S) y (S_i) con las Propiedades Fisicoquímicas de Alcanos Normales	69
9.3.3	Invarianza de los Indices Topológicos D , \mathcal{D} , (S) y (S_i)	71
9.3.4	Correlación de D , \mathcal{D} , (S) y (S_i) y otros Indices Topológicos con las Propiedades Fisicoquímicas de los Alcanos	72
9.3.5	Combinación de \mathcal{D} con J y H .	73
9.3.6	Predicción de Algunas Propiedades Fisicoquímicas a través de \mathcal{D}	75
9.3.7	Correlación de $\ln \mathcal{D}$ con el Punto de Fusión	77
10	Discusión de Resultados	79
10.1	Dependencia de Propiedades Fisicoquímicas entre sí.	79
10.2	Correlación de Indices Topológicos con Alcanos Lineales	81
10.3	Análisis de los Resultados del Modelo	84
10.3.1	Sobre los Indices Topológicos D , \mathcal{D} , (S) y (S_i)	84
10.3.2	Correlación Lineal entre las Propiedades Fisicoquímicas e Indices Topológicos D , \mathcal{D} , (S) y (S_i)	86
10.3.3	Generación de una FIRL través de los Indices D , \mathcal{D} , (S) y (S_i)	87
10.3.4	Correlación de D , \mathcal{D} , (S) y (S_i) y otros Indices con Propiedades Fisicoquímicas	88
10.3.5	Generación de una FIRL través de los Indices D , \mathcal{D} , (S) y (S_i) y J y H	89
10.3.6	Análisis de la Correlación de las Propiedades Fisicoquímicas Con las FIRL y otros Indices Topológicos	91
11	Conclusiones	99

12	Recomendaciones	102
13	Bibliografía	103
14	Anexo I	107
15	Anexo II	110

En el presente trabajo, se desarrolló un modelo teórico, basado estrictamente en la teoría de grafos, para establecer relaciones cuantitativas estructura-propiedad fisicoquímica, de un conjunto de hidrocarburos saturados que van desde uno (1) hasta diez (10) átomos de carbono.

A través de la definición de grafo molecular y de las operaciones definidas sobre éste, se logró construir un índice topológico de la geometría molecular, el cual refleja la influencia de la masa y la ramificación en las propiedades fisicoquímicas, tal índice se simbolizó por $^{\circ}D$. El valor de $^{\circ}D$ que se obtiene al aplicar la operación que indica este índice, a cada grafo molecular, permitió establecer una relación entre el valor de una propiedad fisicoquímica de un molécula y el valor de $^{\circ}D$ de su grafo molecular asociado.

Se encontraron tres grupos de propiedades fisicoquímicas, de las doce analizadas aquí, la clasificación se basó estrictamente en la tendencia de estas propiedades. Es decir, su dependencia con respecto al número de vértices (o número de átomos, los cuales cuantifican la masa molecular) y su dependencia con respecto a la valencia de los vértices (o tipo de carbono, que cuantifican la ramificación). La unión de ambos factores en un solo término se identificó como una característica topológica de la geometría molecular, ya que el número de vértices y tipo de valencia no varía cuando cambia la geometría de la misma molécula. Con esta caracterización topológica se puede interpretar a $^{\circ}D$ como un índice de este factor topológico, $^{\circ}D$ varía linealmente con el número de vértices e inversamente con la valencia de éstos.

Con lo anterior se clasificaron las propiedades fisicoquímicas como sigue: El primer conjunto, $\{S^{\circ}_f, C^{\circ}_p, \Delta H^{\circ}_f, \Delta G^{\circ}_f, \Delta H^{\circ}_v, \gamma, P_b\}$ tiene la característica de variar directamente con el número de vértices pero inversamente con la valencia o ramificación de los mismos, por lo que son descritos satisfactoriamente por la función $^{\circ}D$, a excepción del punto de ebullición, T_b y la tensión superficial, γ . El segundo grupo, $\{V_M, R_M, T_c, P_c\}$ varía proporcionalmente con el número de vértices, y varía oscilatoriamente (es decir, algunos isómeros tienen valores inferiores al alcano normal, y otros superiores a alcano normal) con la valencia o ramificación de los vértices, por lo que son descritas parcialmente por $^{\circ}D$. El tercer grupo, formado solamente por el punto de fusión, varía logarítmica con el número de vértices, pero no fue posible deducir la variación de esta propiedad debido a la ramificación y/o simetría. Por lo anterior el punto de fusión es descrito por $\ln ^{\circ}D$ solo para alcanos lineales.

Por último, dado que $^{\circ}D$ es una función que se basa en propiedades invariantes de la geometría molecular, se le ha dado el nombre de función invariante o índice topológico, y

como además esta induce una relación lineal estructura-propiedad, se le ha adjetivado² como función invariante de relación lineal, FIRL. Por lo que concluimos que °D es una FIRL para el primer conjunto de propiedades fisicoquímicas.

Creo, sin embargo, que, al menos, existe un problema filosófico
por el que se interesan todos los hombres que reflexionan:
es el de la cosmología, - incluidos nosotros, y nuestro conocimiento como parte de él -

Creo que toda ciencia es cosmología.
y en mi caso, el único interés de la filosofía, no menos que el de la ciencia,
reside en las aportaciones que a hecho aquella;
en todo caso, toda la filosofía como la ciencia perderían
todo su atractivo para mí si abandonasen tal empresa.

KARL POPPER.

La lógica de la Investigación Científica.

2. INTRODUCCION.

El problema de la obtención de funciones unívocas, que relacionan propiedades macroscópicas con la estructura molecular, ha sido estudiado con varias metodologías, dos de las cuales son las más importantes, por los resultados y/o la explicación física que ofrecen.

Ambas metodologías, comparten el mismo concepto de estructura molecular. La idea subyacente a la estructura molecular, es la suposición de que la materia está formada por moléculas, estructuras con identidad propia, definidas por la disposición de los átomos en ellas. Según esta hipótesis, las estructuras son las responsables de la mayor parte del comportamiento macroscópico de las sustancias, de ahí, que un cambio en las mismas, produzca un cambio en los estados agregados de la materia, por lo que se sostiene que, el estudio de la estructura molecular nos puede llevar a comprender las propiedades macroscópicas de la materia.

A partir del enfoque que recibe la teoría estructural, en ambas metodologías, podemos clasificar estas últimas en:

- a) Metodología Mecanocuántica. Esta formulación considera la estructura molecular, como un conjunto de fenómenos cuánticos, por lo que aplica la mecánica cuántica para la obtención de propiedades moleculares, luego correlaciona estas propiedades con el nivel macroscópico, a través de la mecánica estadística.
- b) Metodología de Grafos Moleculares. Esta metodología estudia el problema desde un nivel superior de organización de la materia: trata de construir relaciones de una propiedad fisicoquímica directamente desde la estructura molecular.

Han surgido dos enfoques de esta segunda metodología. En uno de ellos se utilizan parámetros empíricos para ajustar ecuaciones que correlacionan una propiedad fisicoquímica con una propiedad molecular. En el otro, se busca la misma relación valiéndose, sin embargo, de las características topológicas de las moléculas, por ejemplo: el número de vértices (átomos), número de aristas (enlaces), etc.

La topología molecular representa la estructura química como un grafo. Un grafo es un constructo matemático constituido por una pareja ordenada de dos conjuntos: el de los vértices (equivalente a los átomos de una molécula) y el de las aristas (equivalente a los enlaces de una molécula). El grafo es sometido a una operación matemática que da un número asociado a una molécula por lo que da cuenta del número y tipo de enlaces y átomos en ella. A este operador, sobre el grafo, se le llama *invariante molecular*, *invariante topológico* o *índice topológico*, dado que depende estrictamente de las características topológicas de la geometría molecular.

Sin embargo, ambas metodologías, mecanocuánticas y de grafos moleculares, presentan serios problemas. La obtención de las características macroscópicas, a través de la primera metodología, es bastante compleja, ya que los cálculos cuánticos y mecánico estadísticos son laboriosos. El problema con la segunda metodología, es que, hasta la fecha no se ha logrado obtener un operador que actúe sobre el grafo molecular (el cual es único), para dar el valor que especifica la unicidad de la invarianza topológica, a pesar de que existen muchos invariantes o índices topológicos que proporcionan correlaciones con algunas propiedades individuales.

El objetivo del presente trabajo es crear un modelo matemático, basado en la teoría de grafos, tomando como variables el número de aristas y vértices del grafo molecular de tal manera que se pueda deducir una función que caracterice a cada grafo molecular, y que además ofrezca una explicación física de la operación matemática que se induce en el grafo. El modelo se basará sobre un conjunto relativamente amplio de hidrocarburos saturados (alrededor de 60) y se harán algunas correlaciones (valor de la función-propiedad fisicoquímica) de ellos.

Un modelo de esta naturaleza, tendría la ventaja de poder modificarse para incluir otras propiedades fisicoquímicas y otras familias. Con ello se daría un paso a la formalización, en el contexto de la teoría de grafos, de las relaciones estructura-propiedad que ofrezca una visión topológica de la estructura molecular. Además, este tratamiento ofrece la posibilidad de obtener correlaciones biyectivas estructura-propiedad, es decir, que una propiedad fisicoquímica se podría asociar estrictamente a solo una estructura molecular, y de igual manera, una estructura molecular, se podría asociar a un conjunto único de propiedades fisicoquímicas, siempre y cuando se refiera a un conjunto de compuestos que pertenezcan a la misma familia.

Contra todas las alegaciones del amor propio,
los hechos vinculados inicialmente a un hombre
acabarán por ser anónimos, perdiéndose para siempre
en el océano de la ciencia universal.

Por consiguiente, la monografía,
impregnada todavía del aroma humano,
se incorporará, depurada de sentimentalismo,
en la doctrina abstracta del libro de conjunto.
Al sol caliente de la actualidad sucederá —si sucede—
el frío claror de la historia erudita...

SANTIAGO RAMÓN y CAJAL.

Recuerdos de mi vida.

3. ANTECEDENTES

3.1 Consideraciones Energéticas de la Geometría Molecular de los Alcanos.

Como se sabe, los alcanos son compuestos formados únicamente por carbono e hidrógeno, en los cuales todos los carbonos tienen hibridación sp^3 (1). El miembro más simple de esta familia es el metano, CH_4 , al cual se ha determinado que posee una geometría tetraédrica. Al aumentar el número de carbonos, se complica tanto la geometría de las moléculas que es imposible concebirlas con una geometría única, de ahí, que para especificar completamente la geometría de una molécula, necesitamos establecer un sistema de coordenadas, el cual se analiza en la siguiente referencia (2).

La forma o estructura molecular es el resultado de un balance entre factores estéricos y efectos electrónicos (3, 4). En realidad, las moléculas no son rígidas, pues los enlaces están vibrando aún en estado sólido (3, 5), lo que implica que las longitudes de enlace no son constantes, de ahí que la geometría de una molécula, pueda cambiar durante un intervalo corto de tiempo, el cual, quizá es más pequeño que el tiempo de medida de sus coordenadas internas (2), por lo tanto, lo que se observa es el promedio de las geometrías posibles. Sin embargo, la geometría molecular promedio, se identifica con la estructura más estable de una molécula y corresponde a la disposición nuclear que minimiza la energía interna, $U^†$ (5) de dicha molécula.

La geometría de una molécula no lineal con n átomos queda especificado mediante $3n-6$ variables nucleares independientes (6), por lo tanto la energía interna molecular es una función de estas variables, a esta función lo designaremos con U .

$$U = U(q_1, q_2, \dots, q_{3n-6}) \quad 3.1$$

donde q_1, q_2, \dots son las coordenadas internas. La función U describe lo que se llama la superficie de energía potencial (PES) de la molécula, dado que representa la energía potencial en función de las variables antes mencionadas. Si U depende de dos variables, entonces una representación de $U(q_1, q_2)$, donde q_1 y q_2 son cualesquiera variables internas de la molécula, dan una superficie en el espacio tridimensional ordinario. Debido al gran número de variables, U es una superficie en el espacio abstracto de $3n-5$ dimensiones. Generalmente para obtener U , se debe resolver la ecuación electrónica de Schrödinger para muchas configuraciones nucleares, lo cual es una tarea formidable. El

[†] La función U da lo que se llama superficie de energía potencial de la molécula, así llamada debido a que U es la energía potencial en la ecuación de Schrödinger.

cálculo de ζ para un agrupamiento particular de núcleos, se llama cálculo de punto simple, ya que da un solo punto de la PES molecular. Para una molécula relativamente grande, se obtienen muchos mínimos en su PES, lo cual es un problema debido a los cálculos matemáticos que conlleva.

Existe un número relativamente grande de métodos para localizar mínimos de las PES de una molécula. Los métodos se basan en mecánica cuántica, mecánica molecular (métodos empíricos) o combinación de ellas (2,6).

3.2 Isomería de los Alcanos.

Debido a la polivalencia de muchos átomos y en especial a la tetravalencia del carbono, es posible la existencia de muchos compuestos que tienen la misma composición atómica, pero difieren por lo menos en una propiedad química o física, lo que nos permite considerarlos sustancias distintas entre sí, este hecho se conoce como isomería. Más específicamente, diremos que dos o más compuestos son isómeros, si tienen por lo menos una propiedad diferente, y poseen la misma fórmula molecular (1). En principio, es posible convertir, un isómero en otro, sin embargo esto requiere de adición de energía. Existen tres posibles tipos de isomería, a saber: constitucional (2,7), configuracional (2,3) y conformacional (2, 8).

3.3 Simetría de los Alcanos

Así como, el lenguaje mas apropiado para la descripción de fenómenos que involucran razones de cambio es el cálculo diferencial, de igual forma, el lenguaje propicio para describir la simetría de las moléculas, es la teoría de grupos. La teoría de grupos aplicada a la química se encuentra desarrollada en el famoso texto de F. A. Cotton (9), sin embargo la mayoría de textos que tratan sobre geometría molecular, ya sea desde el punto de vista clásico o cuántico, contienen una introducción a la teoría de grupos, por ejemplo: (2,6,10).

El más simple de los alcanos, el metano, tiene cuatro ejes C_3 , coincidentes con los enlaces C-H, tres ejes S_4 , que son también ejes C_2 , y seis planos de simetría, cada uno de los cuales contienen dos enlaces C-H. Esta molécula es una de las más simétricas de la serie de los alcanos. El etano, en la conformación alternada, tiene un eje C_3 , 3 ejes C_2 , y tres planos verticales que pasan por el eje C_3 y bisectan los ángulos entre los ejes C_2 adyacentes. Este tipo de operaciones forma un grupo (6,10) por lo que permiten una clasificación. Por ejemplo, el metano y la configuración alternada del etano pertenecen al grupo F_d y D_{nd} , respectivamente.

Como el etano tiene más de un conformero es necesario especificar la simetría de cada conformero. Más aún, el etano tiene en realidad una cantidad inmensa de conformeros, coexistiendo en proporciones definidas, de ahí, que no se pueda ver como una molécula rígida, por lo mismo, no se le puede aplicar la teoría de grupos para obtener la simetría molecular del etano, tomando en cuenta todos los conformeros. Al considerar los siguientes elementos de la serie homóloga nos damos cuenta que todas son moléculas no rígidas, de ahí que sea necesario desarrollar otras técnicas para poder determinar la simetría. Existen dos formas para aproximar la simetría de moléculas no rígidas: número de simetría (11,12) y teoría de grupos simétricos para moléculas no rígidas (13, 14).

3.4 Algunas Propiedades Termodinámicas de los Alcanos.

Las propiedades fisicoquímicas de los alcanos se obtienen experimentalmente por métodos calorimétricos, a partir de las siguientes funciones de estado o una combinación de ellas (15, 16):

$$\Delta U = q + w \quad 3.2$$

donde ΔU es el cambio de energía interna, q el calor y w el trabajo.

$$\Delta S = q/T \quad 3.3$$

donde ΔS es el cambio de entropía y T la temperatura.

$$H = U + PV \quad 3.4$$

donde H es la entalpía, P la presión y V el volumen.

Esta función de estado es muy importante, dado que generalmente los experimentos en el laboratorio se efectúan a presión constante. Otras dos funciones de estado, que se utilizan con mucha frecuencia son las capacidades caloríficas a volumen y presión constante, C_v y C_p , respectivamente, definidas de la siguiente manera:

$$C_p \equiv \frac{dq_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad 3.5$$

$$C_v \equiv \frac{dq_v}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad 3.6$$

donde dq_p y dq_v son cambios infinitesimos de calor a presión y volumen constante respectivamente.

Para cambio de fase a T y P constante, el cambio de entropía es el siguiente:

$$\Delta S = \Delta H/T \quad 3.7$$

Otras dos funciones de estado de uso extensivo, son la energía libre de Helmholtz, A , y energía libre de Gibbs, G , definidos como

$$A \equiv U - TS \quad 3.8$$

$$G \equiv H - TS \quad 3.9$$

Se puede generar un sinnúmero de funciones termodinámicas a partir de: U , H , G y A , C_p y C_v , con la ayuda de dos técnicas matemáticas, la relación de reciprocidad de Euler y las relaciones de Maxwell (Ambas se encuentran explicadas en cualquier texto de fisicoquímica (11)).

Sin embargo, se pueden obtener datos teóricos utilizando aproximaciones cuánticas (2,6,27) y de técnicas desarrolladas por la termodinámica estadística (11,18). No obstante, ya existe una compilación de datos experimentales sobre las propiedades fisicoquímicas de los alcanos (19,20). La tabulación de estos datos incluye valores de: entropía de formación estándar² (ΔS_f°), entalpía de formación estándar (ΔH_f°), energía libre de Gibbs de formación, (ΔG_f°), puntos de fusión (T_m), puntos de ebullición (T_b), capacidades caloríficas, etc.

A partir de los datos tabulados, se pueden observar ciertas tendencias de las propiedades termodinámicas de los alcanos. Describiremos dichas tendencias para algunas propiedades fisicoquímicas que serán de estudio en el presente trabajo.

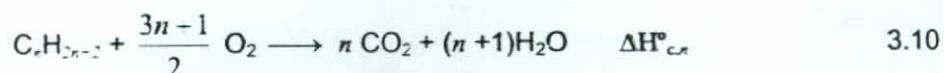
3.5 Tendencia de las Propiedades Fisicoquímicas de los Alcanos.

Con el objeto de visualizar la existencia de relaciones entre las propiedades fisicoquímicas y el número de carbonos para los hidrocarburos saturados, planteamos una relación general que involucre dichas propiedades y el número de carbonos del hidrocarburo. Demostraremos que esto es así, para varias propiedades, luego usaremos relaciones matemáticas que describen las conexiones fisicoquímicas que conectan las restantes propiedades, y veremos que éstas también son lineales.

Entalpía. Haremos la primera demostración utilizando ΔH_f° , ya que es una función que es tratable, y los datos experimentales son accesibles (véase el apéndice I, para los datos experimentales utilizados en este trabajo) ya sea por métodos directos o indirectos.

Dado que en la práctica es difícil medir directamente las entalpías de formación, éstas se obtienen de modo indirecto a partir de las entalpías de combustión. Planteamos una ecuación química general de combustión, y a partir de ella obtenemos la expresión algebraica general que relaciona los factores estequiométricos de dicha ecuación.

Sea C_nH_{2n+2} , un hidrocarburo, la ecuación termoquímica de combustión del mismo, es:



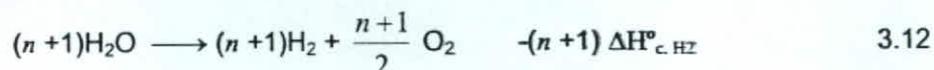
donde $\Delta H_{c,n}^{\circ}$ es la entalpía de combustión en condiciones estándar, el primer subíndice indica combustión y el segundo el número de carbonos presente en el alcano.

La ecuación inversa de combustión para n moles de carbono es el siguiente:



donde $\Delta H_{c,C}^{\circ}$ es la entalpía de combustión del carbono.

La ecuación inversa de combustión para $n+1$ moles de hidrógeno es:

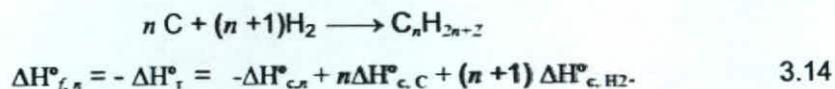


Sumando las ecuaciones 3.10, 3.11 y 3.12 llegamos a:



donde el subíndice r , indica reacción.

Invirtiendo la ecuación 3.13 encontramos $\Delta H_{f,n}^{\circ}$ del alcano correspondiente

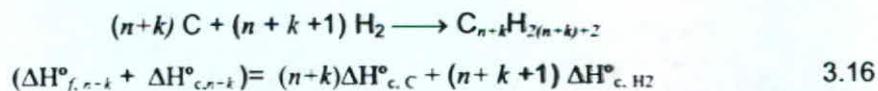


Ahora, para observar la dependencia lineal hacemos lo siguiente:

$$(\Delta H_{f,n}^{\circ} + \Delta H_{c,n}^{\circ}) = n \Delta H_{c,C}^{\circ} + (n+1) \Delta H_{c,H_2}^{\circ} \quad 3.15$$

La ecuación 3.15, nos indica que el calor de formación más el de combustión están en relación lineal con el número de carbonos que constituye la molécula.

Ahora para ver cómo varía $\Delta H_{f,n}^{\circ}$ de un alcano de n carbonos a otro alcano con $n+k$ carbonos, hacemos lo siguiente. Escribimos la ecuación inversa de formación para el alcano con $n+k$ carbonos:



² Los datos a condiciones estándar, se refieren bajo las condiciones en que fueron realizados los experimentos. En estos, a presión de una atmósfera y temperatura de 298.15 K.

si restamos de la ecuación 3.16, la ecuación 3.15 tenemos:

$$\begin{aligned}
 kC + kH_2 &\longrightarrow C_{n-k}H_{2(n-k)-2} - C_nH_{2n-2} \\
 (\Delta H_{f,n-k}^\circ + \Delta H_{c,n-k}^\circ) - (\Delta H_{f,n}^\circ + \Delta H_{c,n}^\circ) &= k\Delta H_{c,C}^\circ + k\Delta H_{c,H_2}^\circ \\
 (\Delta H_{f,n-k}^\circ - \Delta H_{f,n}^\circ) - (\Delta H_{c,n-k}^\circ - \Delta H_{c,n}^\circ) &= k(\Delta H_{c,C}^\circ + \Delta H_{c,H_2}^\circ) \\
 (\Delta H_{f,n-k}^\circ - \Delta H_{f,n}^\circ) &= k(\Delta H_{c,C}^\circ + \Delta H_{c,H_2}^\circ) - (\Delta H_{c,n-k}^\circ - \Delta H_{c,n}^\circ)
 \end{aligned} \quad 3.17$$

Como $\Delta H_{c,C}^\circ$ y $\Delta H_{c,H_2}^\circ$ son constantes, vemos que el término $(\Delta H_{c,C}^\circ - \Delta H_{c,H_2O}^\circ)$ se reduce a una constante, digamos z . Como $(\Delta H_{c,n-k}^\circ - \Delta H_{c,n}^\circ)$ depende de k , este se reduce a un factor dependiente de k , por lo que concluimos que $(\Delta H_{f,n-k}^\circ - \Delta H_{f,n}^\circ)$ esta en relación lineal con k , si $k = 1$, para cualesquiera dos alcanos, entonces $(\Delta H_{f,n-k}^\circ - \Delta H_{f,n}^\circ)$ es constante.

Presentamos en la siguiente tabla la correlación lineal entre la entalpía de formación estándar experimental³ y el número de carbonos.

Tabla 3.1

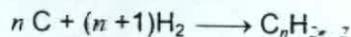
Nombre	N	ΔH_f° KCal/mol	$\Delta H_{f,n+k}^\circ - \Delta H_{f,n}^\circ$	$\Delta H_{f,n}^\circ$	$\Delta H_{f,n}^\circ - \Delta H_{f,n}^\circ$
		Experimental	$k = 1$	Teórico	Exp.-Teór.
Etano	2	-20.0		-20.1	-0.1
Propano	3	-25.0	-5.0	-25.0	0.0
Butano	4	-30.0	-5.0	-29.9	0.1
Pentano	5	-34.9	-4.9	-34.8	0.1
Hexano	6	-39.9	-5.0	-39.7	0.2
Heptano	7	-44.8	-4.9	-44.6	0.2
Octano	8	-49.7	-4.9	-49.5	0.2
Nonano	9	-53.7	-4.0	-54.4	-0.7
Decano	10	-59.6	-5.9	-59.3	0.3
r^2	1.0	Intercepto	-10.4		
Pendiente	-4.9	Des. Est. (σ)	0.3		

En la cuarta columna se tiene la diferencia entre dos alcanos con número de carbono $n+k$ y n cuando $k = 1$. Vemos que $(\Delta H_{f,n+k}^\circ - \Delta H_{f,n}^\circ)$ no cambia significativamente constante. En la quinta columna presentamos los valores teóricos que se obtienen a partir de la ecuación de correlación entre el número de carbonos y los valores experimentales de

³ En el apéndice I, se encuentran reportados los valores de las propiedades fisicoquímicas de los hidrocarburos saturados utilizados en este trabajo.

$\Delta H_{f,n}^\circ$. Observamos que el coeficiente de correlación⁴ ($r^2 = 1.0$) acusa una correlación perfecta. En la última columna presentamos la desviación estándar.

Entropía. Con un razonamiento similar, podemos deducir que la entropía de formación, S°_f , también está en relación lineal con el número n de carbonos de las moléculas. Para demostrar esto es suficiente plantear la siguiente ecuación:



Para esta reacción

$$\Delta S_n^\circ = S^\circ\text{C}_n\text{H}_{2n+2} - S^\circ(n)\text{C}_{\text{grafito}} - S^\circ(n+1)\text{H}_2 \quad 3.18$$

donde $S^\circ\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ es la entropía convencional o estándar del hidrocarburo con n carbonos, $S^\circ\text{C}_{\text{grafito}}$ es la entropía convencional del grafito y $S^\circ\text{H}_2$ es la entropía convencional del hidrógeno, como $S^\circ\text{C}_{\text{grafito}}$ y $S^\circ\text{H}_2$ son constantes, y además $S^\circ(n)\text{C}_{\text{grafito}}$ y $S^\circ(2n-2)\text{H}_2$ solo depende de n , entonces la relación

$$S^\circ\text{C}_n\text{H}_{2n+2} = \Delta S_n^\circ + S^\circ(n)\text{C}_{\text{grafito}} + S^\circ(n+1)\text{H}_2 \quad 3.19$$

es una función que depende linealmente de n .

Si escribimos una ecuación similar para un hidrocarburo con $n+k$ carbonos tenemos:

$$S^\circ\text{C}_{n+k}\text{H}_{2(n+k)+2} = \Delta S_{n+k}^\circ + S^\circ(n+k)\text{C}_{\text{grafito}} + S^\circ(n+k+1)\text{H}_2 \quad 3.20$$

Restando de la ecuación 3.19, la ecuación 3.20, llegamos a:

$$S^\circ\text{C}_k\text{H}_{2k} = \Delta S_k^\circ + S^\circ(k)\text{C}_{\text{grafito}} + S^\circ(k)\text{H}_2 \quad 3.21$$

La cual nos da la diferencia debido a CH_2 . En el siguiente cuadro presentamos la diferencia y vemos que efectivamente la ecuación 3.21 es linealmente dependiente del número de metilos CH_3 o metilenos CH_2 .

⁴ El coeficiente de correlación lineal cuantifica el grado de dependencia entre dos variables y se puede clasificar esta dependencia según el valor de este coeficiente, así si $r^2 = 1$, existe una correlación perfecta, si $r^2 = 0.99-0.999$, es una correlación excelente, si $r^2 = 0.970-0.989$, correlación muy alta, $r^2 = 0.945-0.969$, es una correlación alta, si $r^2 = 0.90-0.9499$, correlación moderada, y si $r^2 < 0.9$ es una correlación baja (21).

Tabla 10.2

Nombre	N	S°	S°(C _k H _{2k})	S°(C _n H _{2n-2})	S°(C _n H _{2n-2})
		KCal/mol	K=1	Teórico	Exp.-Teór.
Etano	2	54.7		55.0	-0.3
Propano	3	64.5	9.8	64.4	0.1
Butano	4	74.1	9.6	73.8	0.3
Pentano	5	83.5	9.4	83.2	0.3
Hexano	6	92.9	9.4	92.6	0.3
Heptano	7	102.2	9.3	102.0	0.2
Octano	8	111.6	9.4	111.4	0.2
Nonano	9	121.0	9.4	120.8	0.2
Decano	10	130.4	9.4	130.2	0.2
r ²	1.0	Intercepto	36.2		
Pendiente	9.4	Des.Est. (σ)	0.2		

Esta tabla tiene una interpretación equivalente a la Tabla 3.1.

Energía Libre de Gibbs. Para esclarecer la relación lineal de $\Delta G_{f,n}^{\circ}$ con el número de carbonos, simplemente se calcula $\Delta S_{f,n}^{\circ}$ y luego se utiliza la relación de Gibbs-Helmholtz:

$$\Delta G_{f,n}^{\circ} = \Delta H_{f,n}^{\circ} - T\Delta S_{f,n}^{\circ} \quad 3.22$$

No incluimos esta relación, basta mencionar que tiene un coeficiente de correlación de 1.00 y una desviación estándar de 0.08.

Capacidad Calorífica a Presión Constante. La capacidad calorífica a presión constante, C_p , esta conectada con la entropía a través de la siguiente ecuación.

$$C_p = T \left(\frac{\partial S^{\circ}}{\partial T} \right)_p \quad 3.23$$

Como la capacidad calorífica esta conectada con una propiedad intensiva, la entropía, es de esperar que también este relacionada linealmente con el número de carbonos para una serie homóloga.

Calor de Vaporización. La cantidad de calor absorbido en el cambio de líquido a vapor es el calor de vaporización a presión constante, ΔH_v . Se sabe que el calor de vaporización de un líquido es la energía requerida para que un líquido venza las fuerzas intermoleculares, por lo que los líquidos compuestos de moléculas con fuerzas intermoleculares fuertes, tienen altos calores de vaporización. Esto se justifica utilizando la

teoría menos idealizada, de van der Waals para fluidos, la ecuación de los fluidos ideales es modificada introduciendo dos constantes a y b (véase la referencia 4, para esta ecuación). La constante a llamada de van der Waals es una medida de la intensidad de las fuerza de atracción, la cual se espera que refleje el calor de vaporización de las sustancias, esto esta de acuerdo con datos experimentales. Por otro lado, la constante b , cuantifica aproximadamente el volúmen molar del líquido (4). Con esto puede demostrarse que para un fluido de van der Waals el calor de vaporización por mol, es aproximadamente igual a ab (22).

Por otro lado podemos escribir, $\Delta H_v^\circ = \Delta U_v^\circ + P\Delta V_v$ donde, ΔU_v° , es la diferencia entre las energías de interacción intermolecular del gas y del líquido, es decir:

$$\Delta U_v^\circ = \Delta U_{\text{intermolecular, gas}}^\circ - \Delta U_{\text{intermolecular, liquido}}^\circ \quad 3.24$$

A presiones moderadas, menos que las presiones críticas, podemos suponer que $\Delta U_{\text{intermolecular, gas}}^\circ \approx 0$ y por lo tanto, $\Delta U_v^\circ \approx -\Delta U_{\text{intermolecular, liquido}}^\circ$ (12) por lo que se deduce que efectivamente ΔH_v° es aproximadamente igual a la energía necesaria para cancelar las fuerzas de adhesión del líquido.

Existe una regla que ayuda a aproximar el cálculo de las entalpías y entropías de vaporización de líquidos, y es la llamada regla de Trouton, la cual establece que la entropía de vaporización de un líquido en su punto de ebullición normal (a una atmósfera) es aproximadamente $10\frac{1}{2}R$, donde R es la constante de los gases, la cual se puede relacionar con la entalpía de vaporización como sigue: según la regla de Trouton $\Delta S_v^\circ = 10\frac{1}{2}R$ pero la entalpía es $\Delta H_v^\circ = T_b \Delta S_v^\circ$, donde T_b es la temperatura de ebullición, por lo tanto:

$$\Delta H_v^\circ = 10\frac{1}{2}R T_b \quad 3.25$$

Por aparte, la regla de Trouton no se cumple si los líquidos son muy polares, por lo que es necesario una modificación, dicha modificación lo realizaron Hildenbrad y Everett (5). Como los alcanos presentan poca polaridad, no nos interesa estudiar líquidos polares, por lo que no abordamos esta modificación.

Dado que en la serie homóloga de los hidrocarburos saturados lineales aumenta el número de electrones, la masa y volúmen en forma progresiva, es de esperar una relación lineal entre el calor de vaporización y el número de carbonos.

Punto de Ebullición. El punto de ebullición, T_b , es la temperatura a la cual ambas fases líquida y gaseosa coexisten. Esta propiedad depende del volúmen molecular de la sustancia o más directamente de la superficie que genera el volúmen molecular, por lo que esta propiedad debe estar bien relacionada con el volúmen molar. Esto se debe principalmente a que el punto de ebullición es una cuantificación, a una presión constante, de la tendencia de las moléculas a abandonar el estado líquido debido a la energía cinética adquirida, que está determinada por las fuerzas intermoleculares (ecuación 3.24).

El punto de ebullición está relacionado con la entalpía de vaporización a través de la ecuación empírica 3.25. Si el calor de vaporización depende linealmente del número de carbonos de un hidrocarburo lineal, entonces se esperaría que el punto de ebullición normal es dependiente linealmente del número de carbonos cuando el hidrocarburo es lineal.

Dado que en los líquidos apolares, las únicas fuerzas de cohesión entre las moléculas son las fuerzas intermoleculares, las fuerzas intermoleculares de estas, aumentan al aumentar la superficie molecular. Así, el punto de ebullición de los alcanos crece al aumentar el número de carbonos o vértices, esto es así debido a que se aumenta la superficie molecular y por ello aumenta las fuerzas de van der Waals, debido a que ellas son las fuerzas intermoleculares más importantes en los alcanos. Se puede demostrar de cierta forma, que el aumento de la ramificación disminuye el área superficial molecular (23). Por ejemplo, si imaginamos que un isómero lineal es una estructura en forma de zigzag entonces se puede pensar que el volúmen de este zigzag es aproximadamente igual al volúmen de un cilindro que lo contiene, y por lo tanto el área superficial del cilindro es $2\pi r(l + r)$. Si ahora consideramos, en el otro extremo, un isómero de este, cuya diferencia es la alta simetría, es decir que esta forma una esfera (por ejemplo el 2,2 dimetil propano, 3,3 dietil pentano, etc.) entonces la superficie de esta esfera es $\pi(l + r)^2$ donde se ha tomado como radio de la esfera, el promedio entre l y r es decir, el radio es $(l + r)/2$. Evidentemente la forma esférica aumenta la superficie molecular, sin embargo, no es solamente la superficie que determina las fuerzas de van der Waals, sino la forma en que las superficies moleculares entran en contacto, de una forma muy simplificada analizamos esto como sigue.

De nuevo, si suponemos que, como anteriormente lo hicimos, un alcano lineal genera una superficie que se pueda cotejar con la superficie de un cilindro, entonces al empacar estas moléculas cilíndricas, en un volumen dado, estas ocuparan el 78.5% del volumen total (5). Por otro lado, si empacamos las moléculas esféricas, en el mismo volumen, estas solo ocuparan el 74.1% del volumen total. Como vemos, este sencillo análisis, es un indicador del grado de contacto que hay entre moléculas, y esto es reflejo de la fuerza de

van der Waals. Así el punto de ebullición es una función de la cantidad de superficie en contacto entre las moléculas.

Punto de Fusión. Reiterando, S_f° , ΔG_f° y ΔH_f° , dependen de la geometría molecular, pero principalmente la masa molecular, por otro extremo, el punto de fusión, T_m , depende de la masa molecular, pero principalmente de la geometría molecular, es debido a esto que se cumple la siguiente regla: De dos compuestos isoméricos, el de mayor simetría está asociado con el de mayor punto de fusión, esta proposición se conoce como regla de *Carnelley* (24).

Para intentar comprender esta regla, es necesario revisar la termodinámica del punto de fusión. Este punto es la temperatura (a presión constante) a la cual, la energía que se tiene para fundir el cristal, es el mismo que se desprende para cristalizar el líquido, por lo que ambas fases, líquido y sólido, están en equilibrio, es decir, ΔG es cero.

Cuando un sólido cristalino funde, la entalpía y la entropía aumentan. La entalpía de fusión es la energía necesaria para pasar de estado sólido a líquido y la entropía es el grado de desorden que adquiere la molécula en el nuevo estado. Cuando ambas fases están en equilibrio, $\Delta G = 0$, entonces $T_m = \Delta H_m / \Delta S_m$. De esta ecuación se observa que la temperatura de fusión es el cociente entre el factor energético y el entrópico. Vamos a ver más adelante que a pesar que ΔH_m y ΔS_m son funciones lineales del número de átomos o aristas, como lo menciona Broadhurst (25), T_m no es una función lineal del número de aristas. De todas las propiedades fisicoquímicas analizadas en este trabajo, el punto de fusión es la propiedad que presenta no linealidad entre dicha propiedad y el número de carbonos de un alcano lineal. Presentamos en la tabla 3.3 la correlación mencionada, sin demostrar el origen de esta relación ya que esto sería un hecho muy complicado que no es pertinente en este trabajo.

A juzgar por el coeficiente de correlación (entre el número de carbonos y la temperatura de fusión para isómeros lineales), que si bien no es una correlación perfecta, r^2 acusa una correlación alta. Intentaremos abordar esta discrepancia analizando los factores que influyen en el punto de fusión. Dado que para dos isómeros tanto ΔH_m como ΔS_m no son iguales, entonces la T_m no deben ser iguales (excepto por coincidencia), y aunque ΔH_m varía muy poco entre dos isómeros, la ΔS_m que se ve profundamente afectada por la simetría es la responsable del cambio brusco de la temperatura de fusión entre los isómeros (24).

Tabla 3. 3

Nombre	n	T _m		
		Experimental (°C)	Téorico (°C)	Exp.-Teór.
Etano	2	-183.27	-189.46	6.19
Propano	3	-187.69	-168.74	-18.95
Butano	4	-138.35	-148.02	9.67
Pentano	5	-129.72	-127.30	-2.42
Hexano	6	-95.35	-106.58	11.23
Heptano	7	-90.61	-85.86	-4.75
Octano	8	-56.79	-65.14	8.35
Nonano	9	-53.52	-44.42	-9.10
r ²	0.958	Intercepto	-230.86	
Pendiente	20.72	Des. Est. (σ)	10.68	

En un líquido, las moléculas no tienen orientaciones definidas, ni tampoco están restringidas a posiciones fijas, es decir un líquido es isotrópico⁵. En cambio los sólidos cristalinos están dotados de una regularidad a lo largo y ancho del mismo, esta regularidad presenta dos tipos de orden: traslacional y orientacional, los cuales describen la posición y la orientación relativa de cada molécula. El orden traslacional y orientacional se pueden describir por un grupo espacial del cristal. Ambos ordenamientos están determinados parcialmente por la simetría de la molécula. A pesar de lo anterior, no hay una relación estricta entre el grupo espacial de un cristal (como se ordenan en el cristal) y el grupo puntual de las moléculas (al grupo que pertenecen y por supuesto su simetría), (26), por lo que un intento de describir el punto de fusión en términos puramente simétricos, es muy complicado (26).

Ambos tipos de orden se pierden cuando se funde un cristal, pero en algunos casos, cada tipo de patrón u orden se pierde a diferentes temperaturas. Por el otro lado, dos moléculas isoméricas pueden tener diferentes grupos puntuales de simetría y diferente grupo espacial, sin embargo, es difícil, asignarle a una de ellas mayor simetría que a la otra, dado que no hay una forma rigurosa de cuantificar la simetría entre dos grupos simétricos. Se ha recurrido al número de simetría total como una cuantificación de la simetría, pero para moléculas grandes es demasiado complicado calcularlo. Además de lo anterior, en el equilibrio sólido-líquido, las moléculas ya se hallen en estado sólido o líquido, existe la posibilidad que las moléculas sean flexibles, es decir, que tengan muchos grados internos de libertad apareciendo diferentes conformaciones, estas pueden

⁵ Es decir: todas las propiedades físicas son las mismas en cualquier dirección.

ser descritas con los grupos simétricos para moléculas no rígidas, pero esto resulta muy complicado (sección 3.3 de este trabajo).

Los alcanos no son cristales ordenados, como puntualizó Bondi (27), sino cristales parcialmente ordenados y cristales desordenados. Las cadenas lineales de los alcanos generalmente están ordenadas una sobre la otra, con conformaciones fijas (27), pero en el punto de fusión empiezan a flexionarse y adoptan demasiadas conformaciones. En una sección posterior analizaremos con un poco de detalle el papel de la conformación en la determinación de la geometría en las propiedades fisicoquímicas.

Refracción Molar. La relación entre la velocidad de la luz en el vacío y la velocidad en otro medio, es el índice de refracción, n . El índice de refracción depende de la longitud de la onda de la luz y de la temperatura, los cuales se especifican con superíndices y subíndices respectivamente. Existe una conexión directa entre el índice de refracción y la constante dieléctrica ϵ , si ambas se miden a la misma frecuencia, esta relación es: $\epsilon = n^2$. Se puede expresar la refracción molar, R_m , en términos de la constante dieléctrica a través de la conocida ecuación, de Clausius-Mossotti:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha_e = R_m \quad 3.26$$

donde M es la masa molar; ρ es la densidad; N_A es la constante de Avogadro y α_e es la polarizabilidad electrónica molecular. El análisis de la refracción molar de un gran conjunto de compuestos orgánicos e inorgánicos ha demostrado que los átomos o grupos de átomos siempre contribuyen con la misma cantidad a la refracción molar de un compuesto (28), es decir la refracción molar es una propiedad aditiva. Esto se debe a que la polarizabilidad electrónica es la suma de las contribuciones electrónicas de los enlaces. Por ejemplo, la refracción molar del metano, se debe a la refracción de los cuatro grupos equivalentes de electrones, el par de electrones que une a cada átomo de hidrógeno con el de carbono. Por lo que se puede asumir que $R_{H-C} = \frac{1}{4} R_{CH_4}$. De igual manera se puede deducir la contribución a la refracción molar del enlace C-C, conociendo la refracción molar del etano, en términos algebraicos: $R_{C_2H_6} = 6 R_{H-C} + R_{C-C}$. Con este procedimiento podemos calcular con buena aproximación la refracción molar de la serie homóloga de los hidrocarburos saturados.

Por otro lado, la polarizabilidad electrónica molecular, α_e , es en realidad un promedio de las contribuciones de los siguientes tipos de polarización: polarización de orientación, polarización electrónica y de vibración. La primera se debe a la alineación parcial de los dipolos permanentes, al ser estos sometidos a un campo eléctrico externo. La segunda, se debe al desplazamiento de los electrones con relación al núcleo de la molécula, causada por el campo inducido. Esta contribución de polarización es independiente de la temperatura y proporcional al campo eléctrico aplicado (28). La tercera contribución, se debe a la deformación del esqueleto nuclear de la molécula por el campo eléctrico, esta contribución es independiente de la temperatura. De las tres contribuciones, la polarización electrónica es la que determina la refracción molar, esto se deduce gracias a la siguiente observación: cuanto más unidos se encuentran los electrones al núcleo central, menor es el efecto de deformación que experimentan en un campo aplicado, y la refracción molar de la sustancia disminuye. En el otro extremo, si la nube electrónica es muy grande y difusa, esta se deforma de una manera drástica al aplicar un campo eléctrico externo, este hecho hace aumentar la refracción molar. De lo anterior, se puede deducir parcialmente que la refracción molar es aproximadamente igual al volumen molar. En la próxima sección argumentaremos que el volumen molar es una propiedad que depende linealmente del número de carbonos, y por lo tanto la refracción molar también es una propiedad dependiente del número de carbonos.

Volúmen Molar. El volúmen molar, V_M , de una sustancia pura se define como $V = V_M/n$, es decir el volúmen que ocupa un mol de dicha sustancia. El volúmen molar se calcula a partir de la densidad y el peso molecular de dicha sustancia: $V_M = MW/\rho$, donde MW y ρ son el peso molecular y la densidad respectivamente (23). El volúmen molar, por definición es una propiedad intensiva, que cuantifica el volúmen de un mol de moléculas por lo que, si lo dividimos dentro del número de Avogrado, nos daría el volúmen de una molécula o volúmen molecular, V_m , sin embargo, esto no significa que V_m , cuantifica el volúmen neto de una molécula, sino más bien el volúmen de acción de la molécula. El volúmen molecular neto se puede visualizar como el volúmen dentro del cual se halla encerrada la superficie electrónica cuya frontera es precisamente la superficie que tiende a una densidad electrónica de cero. Por ello, V_m es aproximadamente una medida del volúmen de acción de van der Waals, b (27). La presentación de las teorías para calcular volúmenes moleculares se analizan detalladamente en (28).

El análisis del volúmen molar de los hidrocarburos saturados ha sido estudiado por varios autores como Goldschmit, Pauling, Zachariansen, Slater y Bondi (29) y Bader (28), entre otros. La característica principal de estos trabajos es considerar el volúmen

molecular como el volúmen contenido dentro de la intersección de superficies atómicas, estas superficies están definidas por la densidad de carga electrónica, por lo que la densidad electrónica define el volúmen de un átomo en la molécula. Las tendencias más relevantes de estos estudios son: el volúmen atómico es una propiedad aditiva, es decir, que el volúmen de un átomo de carbono, (o un grupo de átomos, verbigracia el CH_2) en una molécula es el mismo que en otra molécula, con tal que ambas moléculas sean de la misma serie homóloga. Por ejemplo, el volúmen molar teórico (28) del grupo metileno, CH_2 , en la serie homóloga de los alcanos lineales es de $14.04 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Por lo que la simple aditividad de $14.04 \text{ cm}^3/\text{mol}$, para cada grupo metileno en un determinado hidrocarburo normal, nos reproduce el volúmen del alcano inmediato superior. Desafortunadamente no se encontraron datos de densidades para estos mismos compuestos a la temperatura que se determinó el volúmen molar teórico, para cotejar con los datos experimentales, sin embargo, al determinar el volúmen molar del grupo metileno, para la serie datos que se reportan de la misma serie homóloga y a la misma temperatura, se encontró que el volúmen no cambia significativamente, en promedio: $15.88 \text{ cm}^3/\text{mol}$, tabla 3.4. Por lo que en ambos casos se observa la aditividad del volúmen.

Tabla 3.4.

Molécula	V_M Teórico (B)	V_M del CH_2 .	Molécula	V_M Experimental	V_M del CH_2 .
Metano	25.53		Pentano	115.205	
Etano	39.54	14.01	Hexano	130.688	15.483
Propano	53.64	14.10	Heptano	146.540	15.852
Butano	67.64	14.00	Octano	162.592	16.052
Pentano	81.56	13.92	Nonano	178.713	16.121
Hexano	95.71	14.15			

Las primeras tres columnas de la tabla 3.4 son valores teóricos reportados por Bader y colaboradores, calculados a partir de métodos de mecánica molecular para optimizar geometrías (28). En la quinta columna se reportan los valores de volúmen molar experimentales, a presión estándar y 25°C .

A partir de los datos reportados por Bader y colaboradores, se puede calcular que el volúmen molecular de un hidrocarburo saturado con diferentes tipos de carbono, primario, secundario y terciario, la propiedad aditiva del volúmen se desvía ligeramente. No obstante, es difícil establecer si realmente se pierde la propiedad aditiva del volúmen molecular, ya que los datos reportados en el citado trabajo, para moléculas ramificadas

son muy escasos, por lo que este análisis es parcial. A pesar de la escasez de datos, este hecho concuerda con la intuición, ya que el volumen de cualquier átomo esta sujeto a efectos estéricos, por lo que a mayor conglomeración de grupos metileno o metilo, tiende a disminuir la estabilidad molecular y a aumentar la población electrónica en una cierta región de la molécula.

Por otro lado, se encontró que la relación V_M/V_m , para los hidrocarburos lineales saturados es cercana a 0.7, esto significa que la razón del espacio ocupado al espacio total es solo un poco menor a la razón del espacio ocupado por esferas completamente ordenadas, la cual es de 0.74, y superior al espacio ocupado por esferas completamente desordenadas, 0.64. Por otro lado, los alcanos ramificados tienen una razón de empaque o V_M/V_m , entre 0.6 a 0.7. Es evidente que la razón de empaque depende de los tipos de carbono, esto a su vez influye notablemente en sus puntos de fusión, puntos de ebullición, y las demás propiedades que dependen del volumen y/o superficie molecular.

El análisis de las otras propiedades fisicoquímicas, los cuales no se analizan aquí, para no hacer muy extenso esté trabajo, indican que tanto el volumen molecular como la superficie molecular son los principales rasgos que determinan las propiedades fisicoquímicas de ellas. No obstante, mencionaremos algunas tendencias principales de estas propiedades e indicamos donde encontrar los detalles pertinentes:

Presión y Temperatura Críticas. Para una sustancia pura, el estado crítico puede definirse con cualquiera de los dos siguientes criterios: El estado crítico es el estado de temperatura y presión en el cual la fase líquida y gaseosa resultan tan similares que ya no pueden existir como fases separadas; o la temperatura crítica de un líquido puro, es la temperatura más alta a la cual las fases gaseosa y líquida pueden existir como fases separadas (30). La temperatura y la presión críticas son fenómenos gobernados por fuerzas intermoleculares, por lo que estas dependen de la superficie molar (30). En estos puntos críticos la razón de empaque, V_M/V_m , disminuye dramáticamente comparándolo a presiones y temperaturas por debajo de la crítica (28).

Tensión Superficial. La tensión superficial de un líquido, γ , es la fuerza por unidad de longitud que actúa sobre la superficie y que se opone a la expansión del área de la misma (30). La tensión superficial de un líquido disminuye al elevarse la temperatura y alcanza un valor extremadamente pequeño a unos cuantos grados debajo de la temperatura crítica. Un análisis de la tensión superficial indica que es una propiedad relacionada con las fuerzas intermoleculares y por lo tanto con la superficie molecular. Un sencillo estudio de

la tensión superficial para varios alcoholes, demostró que es una función dependiente de la ramificación de dichos compuestos (31).

Este tipo de relaciones se observa en muchas familias mas de compuestos orgánicos, y no solo para propiedades fisicoquímicas, sino para otras propiedades como: pH (32), reactividad (33), actividad biológica (34), actividad farmacológica (35) y coeficientes de partición (36), entre otras.

3.6 Influencia de la Geometría en las Propiedades Fisicoquímicas.

Hasta aquí, vemos que las correlaciones entre las propiedades termodinámicas y el número de carbonos de los alcanos normales son perfectas (a excepción del punto de fusión) y la desviación estándar cae dentro del error experimental. Ahora, nos preguntamos, ¿qué hay de las relaciones cuando los hidrocarburos no son lineales?. Con las relaciones anteriores, podríamos pensar que tienen el mismo valor que sus isómeros lineales. Sin embargo, esto está en franca contradicción con los datos experimentales. Debido a que la termodinámica es una ciencia que proporciona relaciones macroscópicas de la materia, no es posible hacer deducciones que involucren isomerismo. A pesar de ello, podemos apoyarnos de algunas ecuaciones de la termodinámica e interpretarlos a la luz de los conocimientos de la estructura química.

Como es ampliamente conocido, ambas, la estructura molecular y la distribución electrónica son los determinantes del comportamiento molecular. Como estamos trabajando con los hidrocarburos saturados podemos en principio despreciar los efectos electrónicos, ya que estas moléculas son casi apolares. Así, asumimos que el factor más importante que determina las propiedades fisicoquímicas para este grupo especial de moléculas, es la geometría molecular, por lo que pasamos a analizarla.

Entre los factores más importantes que determinan la estructura molecular se encuentran la energía interna (5) y la simetría. Estos factores se oponen en la estabilización de la molécula, así, la estructura molecular es una relación simbiótica entre dos tendencias: la disminución de la energía (entalpía) y la maximización de la entropía. Ambas tendencias están combinadas en el concepto de la energía libre, así que, detrás de los cambios físicos y químicos, existe un principio de maximización, cuantificado por ΔG .

Desde un punto de vista teórico, es preferible trabajar con la energía interna U (sección 3.1), ya que esta energía esta relacionada más directamente con la estructura molecular

que con las propiedades colectivas (5), y puede ser calculada directamente (sección 3.1). U está relacionado con G , a través del constructo:

$$G = U - TS + PV. \quad 3.27$$

donde P es la presión y V es volumen.

En cierta medida, la diferencia entre G y U no es muy grande, y se puede ganar mucho considerando sólo la energía interna como una medida de G (5). Esto se ve justificado por las siguientes razones: Primero, la geometría molecular es una propiedad de una molécula aislada y el volumen que ocupa una molécula es muy pequeño comparado con el volumen disponible en el sistema, y los cambios espaciales debido a las conformaciones causan diferencias muy pequeñas en V , esto elimina el término PV . Segundo, para una molécula aislada, la contribución principal a la entropía asociada a una geometría está dada por sus movimientos vibracionales (11), si despreciamos los movimientos vibracionales en el análisis de la geometría molecular, entonces podemos despreciar el término TS . Por lo tanto con una buena aproximación, la estabilidad geométrica molecular debe estar asociada a la disposición de los átomos, en la molécula, que minimizan la energía interna.

Esto nos indica, inicialmente, que entre dos moléculas isómeras, la diferencia de energía interna está dada por la disposición de sus átomos.

Si consideramos todos los posibles isómeros de una molécula, y las representamos en un sistema de $3N-6$ (o $3N-5$ para moléculas lineales) coordenadas cartesianas, entonces la energía interna U , puede ser expresada en términos de estas coordenadas, y la gráfica que se obtiene representa una energía potencial multidimensional, llamada PES (sección 3.2).

De los datos experimentales, se ha observado que del conjunto de todas las moléculas isómeras de hidrocarburos con n átomos las moléculas con $3N-5$ coordenadas tienen entalpías menores, lo que indica que son las que tienen la energía interna más baja del conjunto de las PES.

El segundo factor que contribuye a la estabilidad de la geometría molecular es la simetría (sección 3.3). Pero, es difícil describir las tendencias generales del papel de la simetría. Por lo que trataremos esto en cada caso particular.

La simetría es un concepto bien definido (sección 3.3) y desarrollado, en un solo sentido, ya que como se verá, es difícil obtener, a través del concepto actual de simetría, la influencia total de esta en la estabilización molecular. Por ejemplo, aunque al etano se le

puede asociar un grupo que describa su simetría, es necesario especificar su conformación para describir su simetría, la conformación alternada del etano pertenece al grupo D_{nd} . Si ahora analizamos el butano (en torno a los carbonos 2 y 3), éste tiene una inmensa cantidad de conformeros, diferenciadas por barreras rotacionales, difíciles de medir, a excepción de tres de ellas, que son las que coinciden con los valores mínimos en sus PES. El valor de esta barrera energética, se puede aproximar con el potencial de Pitzer (2). Dos de las energías mínimas corresponden a la conformación gauche y por lo tanto son isoenergéticas, y la otra corresponde a la forma anti. La conformación gauche tiene un grupo de simetría C_v , mientras que la conformación anti, tiene simetría C_{2v} . La conformación más simétrica, la anti, es la de menor energía debido a que se eliminan los efectos estéricos CH_3/CH_3 (2). La diferencia energética ha sido determinada experimentalmente para una considerable cantidad de conformeros, tanto para el butano, como para otras moléculas, a partir de estos datos, se ha podido formular una regla empírica, llamada regla *conformacional* (5) o regla de von Auwers-Skita, la cual establece que los isómeros con entalpía de formación alta, tienen volumen molecular inferior.

Es obvio que la conformación molecular determina el volumen molar a través del cambio de la superficie molecular, por lo que el análisis de ésta es imprescindible. Por ejemplo, si se desea estimar la fracción de los conformeros, por ejemplo en el butano, es necesario utilizar la constante de equilibrio, K , pero $K = \%gauche/\%anti = e^{-\Delta G^\circ/RT}$ y como $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ entonces $\Delta G^\circ = -RT \ln K = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$, ya hemos mencionado someramente la entalpía de conformación, pero que hay de la entropía¹ de conformación. La entropía de una estructura molecular es la suma de la contribución de las maneras de producir entropía (11). Pero, para dos conformeros, las fuentes principales de la diferencia de entropía son: La entropía de rotación, la entropía de vibración (debido a que los momentos de inercia y los modos de vibración no son iguales); la entropía de simetría y la entropía de mezclado. La entropía de simetría esta dada por $S_{sm} = -R \ln \sigma$, donde σ es el número característico puntual del grupo simétrico al que pertenece el conformero (2). La entropía de mezclado, S_m , del componente i , es decir del conformero i , es $S_m = -R \sum_i n_i \ln n_i$. Por lo que para un conformero con dos enantiómeros se tiene: $S_m = -R(n_1 \ln n_1 + n_2 \ln n_2)$. Como ejemplo, para el butano, tanto la conformación gauche como la anti, tienen $\sigma = 2$, ya que pertenecen al grupo puntual C_{2v} y C_v respectivamente. Por lo que la entropía de simetría es igual. Para la simetría de mezcla del conformero anti es cero ya que no hay

¹La entropía es un concepto derivado de sistemas macroscópicos, sin embargo, dado que hemos supuesto que la diferencia entre U y G es muy pequeña, y que a su vez U , es una propiedad molecular, entonces resulta natural asociar una entropía molecular, debido a que $G=H-TS$.

mezcla, pero para el conformero gauche la $S_{\text{sim}} = R \ln 2$, ya que hay dos enantiómeros. Por lo que la entropía del conformero gauche supera a la del anti en $R \ln 2$ o 1.38 cal/mol K. De aquí, la energía libre, varía en $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - 1.38T$ cal/mol K, para el equilibrio gauche \leftrightarrow anti.

Si la temperatura es la ambiente, se encuentra que $K=2.3$ para el butano, que corresponde a un 30% para el gauche y 70% para el anti. Por lo tanto, la minimización de la energía libre se da más en la forma anti que en la gauche.

Es de notar que la diferencia de energía se debe principalmente a las repulsiones entre los grupos metilo debido a las fuerzas de van der Waals.

La barrera energética para el n-pentano es similar a la del butano correspondiente a la rotación C_2-C_3 , su análisis, sin embargo, es mucho más complejo pues existen más rotaciones en el pentano, y la complejidad aumenta a medida que aumenta el número de carbonos. Se pueden enunciar reglas empíricas del aumento de la barrera energética. Se puede establecer, con cierto grado de aproximación, que la barrera energética o tensión torsional, de una molécula, es una propiedad aditiva, y por lo tanto es la suma de todas las interacciones entre las parejas CH_3/CH_3 , CH_3/CH_2 , de las moléculas (1). En términos algebraicos:

$$E_{\text{torsional}} = \sum_{ij} E_{ij} \quad 3.28$$

donde i, j representan los grupos que contribuyen a la energía torsional.

De la ecuación 3.28, se puede demostrar que la energía torsional para alcanos es una función del número de carbonos. A medida que aumenta el número de carbonos en el alcano aumenta la energía torsional total, sin embargo, un análisis profundo del cambio de la superficie molecular promedio generado por las diferentes conformaciones es por ahora demasiado complicado de realizarlo, por lo que resulta sensato proponer un forma alterna de cuantificar esto.

Para analizar la energía de torsión, de un conjunto de isómeros, empezamos con el factor entrópico, ya hemos mencionado que la entropía de conformación debido a la simetría viene dada por $S_{\text{sim}} = -R \ln \sigma$, se puede generalizar esta expresión a $S_{\text{sim}} = R \ln W$ donde W , es la probabilidad o el peso estadístico de las formas similares de los conformeros (5), de esto se deduce que entre más grande es una molécula, menor es su entropía de simetría, a excepción de aquellas moléculas que alcanzan la máxima simetría para un conjunto de isómeros.

Por otro lado, para isómeros ramificados, por ejemplo para el 2,3-dimetilbutano, los conformeros anti y gauche tienen entalpía similar, pero el gauche existe en una proporción de 2 a 1 frente a anti, por lo que la entropía de simetría es $S_{sm} = -R \ln 2$. Es difícil extender este análisis a los demás alcanos ramificados, sin embargo, para alcanos de la forma general $RR'CH-CHRR'$ (38) presentan ciertas irregularidades debido a que el ángulo C-C, sin ramificación es generalmente cercano a 109° , por otro lado, el ángulo $RR'C-CRR'$ es mayor de 114° .

Esta simple descripción de los efectos de la simetría en la estabilidad molecular demuestra que no es sencillo hacer un análisis riguroso de estas propiedades y de su influencia en las propiedades fisicoquímicas de una molécula, o peor aun para un conjunto de propiedades fisicoquímicas de un grupo de moléculas.

De los párrafos anteriores y de la sección anterior, podemos establecer lo siguiente:

- Hemos visto que las relaciones propiedad-número de átomos es una relación lineal para la mayoría de las propiedades fisicoquímicas (termodinámicas para una serie homóloga).
- Hemos argumentado que la energía interna está relacionada directamente con la disposición de los átomos en la molécula, por lo que la diferencia de energía se debe a la disposición de los átomos en la molécula, isomerismo que se puede interpretar cómo la diferencia de la energía interna entre isómeros es una función que depende del tipo de carbono (primario, secundario, terciario).
- Hemos señalado que las propiedades fisicoquímicas de los hidrocarburos saturados, dependen principalmente de alguna propiedad que emerge de la estructura molecular, entre ellos: masa molecular, volumen molecular, superficie molecular y contacto superficial (medida por el porcentaje de empaque), estas propiedades son funciones exclusivamente de la simetría, que informalmente podemos considerarlo como equivalente a la ramificación.

Abajo presentamos una tabla que resume la influencia de estos factores en las propiedades fisicoquímicas. La longitud de la línea discontinua indica, aproximadamente, la influencia del factor localizado en la primera fila de la columna en la propiedad fisicoquímica. En la última columna se menciona la regla empírica que intenta señalar la tendencia de dicha propiedad fisicoquímica.

Tabla 3.5

Propiedad	Masa molecular	Volumen molar	Superficie Molecular	Contacto superficial	Regla Empírica.
S_f°	-----	---	---	---	
C_p°	-----	---	---	---	
ΔH_f°	-----	-----	-----	-----	Regla conformacional
ΔG_f°	-----	-----	-----	-----	
ΔH_f°	-----	-----	-----	-----	Regla de Trouton
V_M	-----	-----	-----	-----	Regla de aditividad
R_M	-----	-----	-----	-----	Regla de aditividad
P_b	-----	-----	-----	-----	
γ	-----	-----	-----	-----	
T_c	-----	-----	-----	-----	
P_c	-----	-----	-----	-----	
T_m	---	-----	-----	-----	Regla de Carnelly.

La variación progresiva de la propiedad fisicoquímica, en función del aumento del número de carbonos de los alcanos normales, o de alguna otra parte de la molécula de otras familias, señala que las propiedades están estrictamente relacionadas con la estructura molecular.

Esto ha motivado la búsqueda de modelos que den cuenta, en términos matemáticos, dichas relaciones. A continuación exponemos brevemente tales modelos.

3.7 Métodos Teóricos de Obtención de Algunas Propiedades Termodinámicas de los Alcanos.

Entre los métodos teóricos para relacionar la estructura con la propiedad se tienen varios métodos. Describiremos los más importantes.

Método de Reglas de Aditividad:

Este método se basa sobre la siguiente regla: Cualquier propiedad termodinámica de una molécula, es la suma de la contribución de cada uno de los grupos que constituyen la misma. Un grupo, se define como un átomo de carbono con sus ligandos. Todos los

grupos que se pueden encontrar en una molécula, están tabulados en extensas tablas, con sus respectivos valores termodinámicos. Por ejemplo, para calcular el ΔH_f° , del 2,2-dimetilpropano, se suman dos grupos, el primero, es el carbono central unidos con cuatro átomos de carbono, $C-(C)_4$, y el segundo, el carbono unido a otro carbono y a tres hidrógenos, $C-(H_3)(C)$, como hay cuatro de este último grupo, entonces se debe multiplicar por cuatro. Para mas detalles ver referencias (16,37).

Método de Similitud Estructural:

Este método de correlación de propiedades termodinámicas es empírico, ya que se ajusta una máxima correlación lineal entre una propiedad física de la serie de los alcanos lineales y su número de carbonos, y luego se introduce un factor, completamente *ad hoc*, para tomar en cuenta la ramificación. Por ejemplo, para calcular ΔS_f° , de un conjunto de alcanos, la ecuación de correlación ajustada es:

$$\Delta S_f^\circ = 25.0 - 7.7n - 4.5r \quad 3.29$$

donde, n es el número de carbonos de la molécula, y r , es el número de grupos metilo que están unidos a la cadena lineal.

Para los demás grupos orgánicos, se han encontrado valores, similares a r , (donde en lugar de metilo, es un cloro, por ejemplo), que lleven a una máxima correlación ajustada. Estos factores se encuentran reportados en tablas (32).

Método de Ecuaciones de Grupo:

En este método, los valores de las funciones termodinámicas para cualquier miembro de una serie homóloga, se calcula a partir de la suma de valores conocidos de los miembros inmediatamente superior e inferior de la serie homóloga y restándole el valor del etano, además se le agrega un término de corrección, conocido como logaritmo del número de simetría, $\ln \sigma$ (11). Por ejemplo, para calcular el valor de una función termodinámica, X , del n -pentano, utilizamos datos del n -butano, propano y etano (32):

$$X(n\text{-pentano}) = X(n\text{-butano}) + X(\text{propano}) - X(\text{etano}) + \ln \sigma \quad 3.30$$

Es importante notar que esto no es precisamente una correlación, es solamente la obtención de una propiedad termodinámica de un solo miembro de la serie.

Método de Contribución de Grupo:

La idea básica de este método, es considerar un elemento de la serie homóloga, como producto de la sustitución de un grupo apropiado de un elemento inmediatamente inferior la serie homóloga, de tal manera que se obtenga el elemento de la serie homóloga a la se le desea estudiar. Por ejemplo: el etano, se puede considerar como el producto de la sustitución de hidrógeno en el metano, por un grupo metilo. El propano se puede considerar como el producto de sustituir un hidrógeno en el etano, por un grupo metilo. El ejemplo último, conduce a un proceso de múltiples sustituciones, primero, la formación del etano a partir del metano y luego, la formación del propano a partir del etano, lo que es equivalente a: agregar un grupo CH_2 , y luego, uno CH_3 . En general, se puede considerar un elemento de la serie homóloga como producto de la sustitución de cuatro grupos, C, CH, CH_2 y CH_3 . El método de contribución de grupos, generaliza este hecho, para el cálculo de una variable termodinámica X, de un miembro de la serie homóloga, que tenga no mas cuatro carbonos, que el miembro cuyo valor se conoce, nuevamente se le agrega como factor de corrección, $\ln \sigma$

$$X_{n+4} = X_n + (\text{C} + \text{CH} + \text{CH}_2 + \text{CH}_3)X + \ln \sigma \quad 3.31$$

donde X_{n+4} es la propiedad de molécula de $n+4$ átomos de carbono, X_n la molécula cuyo valor termodinámico se conoce, y los factores CX, CHX, CH_2X y CH_3X , son los valores a que contribuye cada grupo, estos valores son obtenidos por ajustes, $\ln \sigma$, es otro termino de ajuste a la correlación.

Modelos de Relación Estructura-Propiedad:

Estos modelos son los mas ampliamente trabajados, y se han establecido con el fin de obtener ecuaciones analíticas discretas, que den cuenta de las citadas relaciones. Ambos modelos se basan sobre la teoría de grafos, topología y análisis combinatorial. Dado que este es punto central, del presente trabajo, le dedicaremos la siguiente sección.

3.8 Modelos de Relación Cuantitativa Estructura -Propiedad (RCES).

3.8.1 Teoría de Grafos e Invariantes Topológicos (Indices Topológicos).

La mayoría de los modelos de relación estructura-propiedad, se basan sobre la teoría de grafos y topología molecular. La teoría de grafos es una rama de la matemática, la cual esta dedicada al estudio de redes o conexiones entre miembros de un conjunto. Por otra parte, la topología estudia las propiedades de las estructuras geométricas, que

permanecen invariantes cuando estas estructuras se someten a ciertas transformaciones matemáticas. Como la teoría de grafos es una rama de la topología, a las propiedades que surgen de la teoría de grafos se les conoce como invariantes topológicos o índices topológicos.

Los modelos de estructura propiedad, consideran una molécula como un grafo, y luego, estudian las propiedades invariantes del grafo asociado a la molécula. El operador matemático, para determinar esta propiedad invariante del grafo, es precisamente el invariante topológico o índice topológico.

El invariante topológico, opera sobre el grafo, a través de una matriz, un algoritmo, u otra operación matemática bien definida (que dé cuenta del número y tipo de los átomos y enlaces que definen la molécula), de tal manera que pueda dar un número asociado exclusivamente a una molécula, considerando a esta como un grafo molecular. Un grafo molecular, es la representación de una molécula en términos de grafos, de tal manera que a cada átomo, se le asigne un punto (llamado vértice) y a cada enlace que une los átomos, se le asigna una línea (llamada arista), con ello se obtiene una red, es decir, un grafo molecular. Es de notar, que en un grafo molecular, no importan ni la longitud ni el ángulo de enlace.

Dado que los hidrógenos de ordinario, no desempeñan un papel relevante en un grafo químico, ya que estos están codificados en el tipo de carbono, se pueden omitir del grafo molecular, a estos grafos se les conoce como grafos moleculares de hidrógenos suprimidos. Por ejemplo, para el 2-metilbutano, su estructura molecular desarrollada se representa como en A, (fig. 3.1), su grafo molecular asociado, es representado como B, y el grafo molecular con hidrógenos suprimidos como C. De aquí en adelante le llamaremos simplemente grafo al grafo molecular con hidrógenos suprimidos.

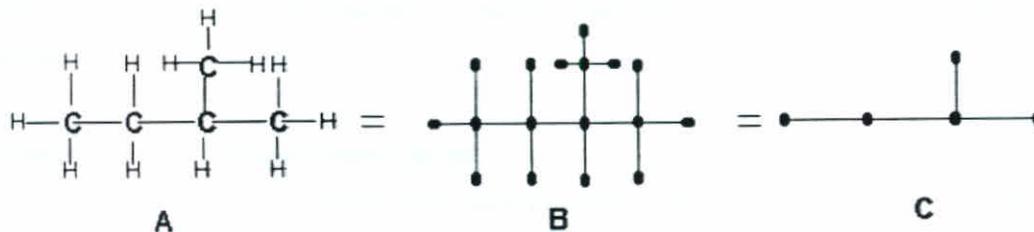


Figura 3.1

marcados en un grafo, independientemente que dos vértices sean iguales (átomos iguales), el objeto del marcaje es especificar la posición del vértice en el grafo (fig. 3.2). El conjunto de aristas E , esta representado por $E = \{e_1, e_2, \dots, e_M\}$ donde $e_i = [v_i, v_j]$, con $i = j$, asociado con el conjunto de vértices V , es un conjunto de M aristas e_1, e_2, \dots, e_M con vértices en V .

Existen diferentes tipos de aristas y vértices en un grafo. La arista $[v_i, v_j]$ es incidente, con los vértices v_i y v_j si los conecta a sí. Dos aristas distintas son adyacentes, si ellas tienen un vértice en común. Dos vértices distintos son adyacentes, si son incidentes con la misma arista.

El número de Wiener. El número de $w = w(G)$, del grafo químico G , se basa en la noción de la mínima distancia o la ruta más corta que hay entre dos vértices cualesquiera.

El número w , fue introducido por Harry Wiener, en 1947 (44), donde lo definió como la suma de las longitudes de todas las rutas posibles que hay entre todos los vértices que pertenecen a un grafo. La longitud del camino es el número de vértices en éste. Por ejemplo, para el 2-metilbutano (fig. 3.3), $w = 18$. Ya que, las distancias de las rutas son: $C^1-C^2 = 1$, $C^1-C^4 = 2$, $C^1-C^5 = 3$, $C^1-C^3 = 2$, $C^2-C^3 = 1$, $C^2-C^4 = 1$, $C^2-C^5 = 2$, $C^3-C^4 = 2$, $C^3-C^5 = 3$, $C^4-C^5 = 1$, la suma total es 18.

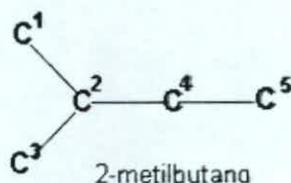


Figura 3.2

El número w , se puede expresar también como la semisuma de la distancia de los elementos de la matriz de distancia:

$$w = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N D_{ij} \quad 3.32$$

donde D_{ij} , es la longitud de la ruta más corta entre los vértices i y j . Para el 2-metilbutano, figura 2.8, la matriz de distancia es:

$$D(2\text{-mb}) = \begin{array}{c} \begin{array}{c} C^1 \\ C^2 \\ C^3 \\ C^4 \\ C^5 \end{array} \left| \begin{array}{ccccc} C^1 & C^2 & C^3 & C^4 & C^5 \\ 0 & 1 & 2 & 2 & 3 \\ 1 & 0 & 1 & 1 & 2 \\ 2 & 1 & 0 & 2 & 3 \\ 2 & 1 & 2 & 0 & 1 \\ 3 & 2 & 3 & 1 & 0 \end{array} \right. \begin{array}{l} = 8 \\ = 5 \\ = 8 \\ = 6 \\ = 9 \end{array} \end{array}$$

w para el 2-metilbutano es: $\frac{1}{2}(D(2\text{-mb}) = D(2\text{-dimetilbutano})) = 36/2=18$.

El número w , se caracteriza por ser mayor en las moléculas que poseen mas átomos y disminuye para moléculas ramificadas, por lo que se puede entender como una medida del tamaño molecular y de la ramificación (41,45).

El número de Wiener, establece buenas correlaciones para puntos de ebullición, viscosidad, tensión superficial e índice de refracción (45), pero no para otras propiedades, por lo que se ha modificado para tener otros invariantes que mejoren la correlación. Entre las modificadas están, el número de Wiener reducido, w_r , que se define como:

$$w_r = w/N_C^2 \quad 3.33$$

donde N_C es el número de carbonos.

Otro invariante introducido por Wiener, es el factor de polarizabilidad, p_3 , que está relacionado con factores estéricos (23), el cual se define como la suma del número de rutas en el grafo cuyas distancias es 3. Para el 2-dimetilbutano es 2. Otro invariante, tipo Wiener, es el w modificado, w_{mod} , definido como

$$w_{mod} = w + p_3 \quad 3.34$$

Otro parámetro que se basa en la noción de distancia, es el de Platt (45), f , el cual se obtiene al sumar el número de aristas adyacentes de cada arista del grafo. Por ejemplo, f para el 2-metilbutano es, $f = 2(C^1-C^2) + 2(C^2-C^3) + 3(C^2-C^4) + 1(C^4-C^5) = 8$.

Este invariante, junto con el recíproco de w_{mod} , w_r y p_3 , se ha creado por ensayo y error, para mejorar las correlaciones.

Indice Topológico de Hosoya. El índice de Hosoya, Z , fue introducido por Hosoya en 1971(45), y esta basado en la idea de no-adyacencia. Z para un grafo G , $Z(G)$, se define como:

$$Z = \sum_{i=0}^{N-2} p(G;i) \quad 3.35$$

donde $p(G;i)$ es el número de selecciones de i aristas mutuamente no adyacentes en el grafo G . Por definición, $p(G;0)=1$ y $p(G;1)$ es el número de aristas en G . Para el grafo del 2 metil pentano (figura 3.3), $Z = p(G;0) + p(G;1) + p(G;2) + p(G;3) = 1 + 5 + 5 + 0 = 11$.

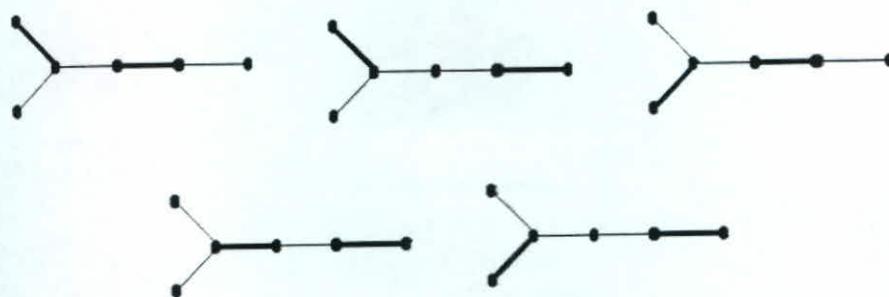


Figura 3.3

Índice de Randić. El índice de Randić, $\chi = \chi(G)$ de G , se apoya en el concepto topológico de valencia o grado, δ , de los vértices del grafo. Fue introducido como conectividad topológica, por M. Randić, en 1975 (46). El índice de Randić es definido como:

$$\chi = \sum_p (\delta_i \delta_j)^{-1/2} \quad 3.36$$

donde δ_i y δ_j son las valencias de los vértices, i y j respectivamente, además i y j deben ser adyacentes, y p representa todas las aristas. Para las moléculas que sólo contienen carbono, la valencia de los vértices puede variar de 1 a 4. Damos como ejemplo, el cálculo del índice de Randić, para el 2-metilbutano, fig. 3.2. Los valores de las valencias de las aristas son: $\delta_1 = 1$, $\delta_2 = 3$, $\delta_3 = 1$, $\delta_4 = 2$ y $\delta_5 = 1$. Por lo que, $\chi = (\delta_1 \delta_2)^{-1/2} + (\delta_2 \delta_3)^{-1/2} + (\delta_2 \delta_4)^{-1/2} + (\delta_4 \delta_5)^{-1/2} = 2.2701$.

El índice de Randić se puede generalizar, para incluir rutas, es decir en el lugar de calcular $(\delta_i \delta_j)^{-1/2}$, se calcula la sumatoria de $(\delta_i \delta_j \dots \delta_{m+1})^{-1/2}$, donde $(\delta_i \delta_j \dots \delta_{m+1})$ es una secuencia de vértices consecutivos, a m se llama orden del índice, y ${}^m \chi$ se conoce como el índice de conectividad de orden m . En términos, de sumatoria y multiplicatoria tenemos:

$${}^m \chi = \sum_p \left(\prod_{i=m+1} \delta_i \right)^{-1/2} \quad 3.37$$

donde p son todas las aristas de la ruta. Si $m = 0$, entonces ${}^0 \chi = \sum (\delta_i)^{-1/2}$ que es la sumatoria del valor de la valencia de cada vértice. Si m es el número total de vértices, entonces ${}^m \chi = \chi_1$, que se le conoce como índice de estructura total.

El índice de Randić de orden uno, es mucho más sensible a la ramificación morfológica de los grafos que los anteriores y por ello es el más útil de los invariantes topológicos definidos hasta la fecha (23,45,47,48).

Una modificación importante, sobre el algoritmo original de Randić, es el que realizaron Kier y Hall (39). ellos toman en cuenta la valencia electrónica para cualquier heteroátomo. Sin embargo como nosotros trabajaremos solo con hidrocarburos, el índice de Randić no sufre modificación alguna (48). Para profundizar sobre el algoritmo de Kier y Hall, ver referencias 39 y 40.

Índice Topológico de Balaban. En 1982 (45), A. Balaban, definió un nuevo índice, basado en la suma de la distancia promedio de los de índices de conectividad. La suma $(D)_i$ para un vértice i de G , representa una suma para todas las filas correspondientes de la matriz de las distancias.

$$(D)_i = \sum_{j=1}^n (D)_{ij} \quad \text{donde } i = 1, 2, \dots, n \text{ vértices} \quad 3.38$$

El índice de Balaban, J , de G , $J(G)$, se define como:

$$J = J(G) = \frac{M}{\mu + 1} \sum_p (D_i D_j)^{-1/2} \quad 3.39$$

donde M es el número de vértices de G , p , son todas las aristas; $D_i D_j$, es la suma de las distancias entre las todas las aristas, i y j . El valor μ se conoce como el número ciclomático, es decir, el número de aristas que se deben remover para que un grafo cíclico se convierta en acíclico. Para una molécula sin ciclos, como los alcanos con fórmula $C_n H_{2n+2}$, $\mu = 0$. Entonces, 3.39 se convierte en:

$$J = M \sum_p (D_i D_j)^{-1/2} \quad 3.40$$

El valor del índice de Balaban para el 2-metilbutano, figura 3.2, es $J = 4[(D_1 D_2)^{-1/2} + (D_2 D_3)^{-1/2} + (D_2 D_4)^{-1/2} + (D_4 D_5)^{-1/2}] = 2.5395$.

$$D(2\text{-mb}) = \begin{array}{c} C^1 \\ C^2 \\ C^3 \\ C^4 \\ C^5 \end{array} \begin{array}{c} C^1 \\ C^2 \\ C^3 \\ C^4 \\ C^5 \end{array} \begin{array}{c} C^3 \\ C^4 \\ C^5 \end{array} \begin{array}{c} D_1 = 8 \\ D_2 = 5 \\ D_3 = 8 \\ D_4 = 6 \\ D_5 = 9 \end{array}$$

Existe otro índice, conocido como índice céntrico, J_C , desarrollado también por Balaban (35). Este índice cuantifica la ramificación de una molécula. Inicialmente se cuentan los vértices terminales de un grafo, se remueven estos, y se cuentan los nuevos vértices terminales, y así sucesivamente hasta eliminar todos los vértices, el número de vértices

terminales sucesivos, se eleva al cuadrado y se suman. Por ejemplo, el índice céntrico de Balaban para el grafo de la figura 2.10 es: $J_c = 9 + 4 + 1 = 14$

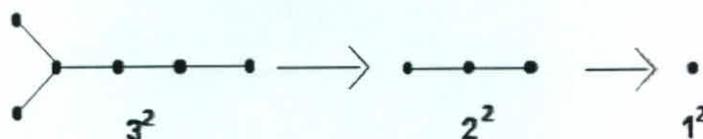


Figura 3.4

Índice Topológico de Schultz. El índice topológico molecular de Schultz, MTI , de un grafo G , $MTI = MTI(G)$, fue desarrollado por Schultz en 1989 (45). Es definido como sigue:

$$MTI = \sum_{i=1}^N e_i \quad 3.41$$

donde los valores de e con $i = 1, 2, \dots, N$ representan cada i fila de la matriz de orden N , donde N es el número de vértices. Es decir:

$$v[A + D] = [e_1 e_2 \dots e_N] \quad 3.42$$

donde v es la fila de la valencia de cada arista del grafo, A la matriz de adyacencia y D es la matriz de distancia.

Número de Harary. El matemático Frank Harary, ha trabajado en teoría de grafos, por lo que su influencia en grafos moleculares ha sido primordial, debido a ello, un grupo de químicos, desarrollaron un índice en su nombre (45), el número de Harary, el cual se define como:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (D_{ij})^{-2} \quad 3.43$$

donde D^{-2} , es la matriz cuyos elementos son el valor recíproco de la raíz cuadrada de distancia en el grafo.

Índices de Información. Se han propuesto varios índices basados en la teoría de la información (23) desarrollada por C. Shannon. La idea central de los índices de información es diferenciar el tipo de átomo presente en una molécula, por ejemplo: el 2-metibutano, tiene 6 átomos de hidrógeno equivalentes (unidos a los carbonos 1 y 3 de la figura 3.2), luego, hay 3 tipos de hidrógeno (unidos a los carbonos 2, 4 y 5, respectivamente), que no son equivalentes. De la misma manera, en el 2-metibutano, hay 2 átomos de carbono equivalentes, C^1 y C^3 , y tres átomos restantes no equivalentes entre

si, esto da lugar a un total de 8 tipos de átomos no equivalentes en la molécula. Con base a lo anterior, Kier (23), definió el índice de Información, I :

$$I = -N \sum_i p_i \log p_i = N \log N - \sum_i n_i \log n_i \quad 3.43$$

donde $p_i = n_i/N$ es decir la probabilidad de la clase i , donde n_i , es el número de miembros de la clase i , y N es el número total de átomos en el grafo. Si solo se consideran los átomos de carbono, entonces I , se conoce como I_C . Se han definido otros índices en función del índice de información, entre ellos los de Basak (23), los cuales son:

$$\begin{aligned} IC &= I/N; \\ SIC &= IC/\log N \\ CIC &= (1/N) \sum_i n_i \log n_i \end{aligned} \quad 3.44$$

Donde IC , es una razón o proporción de información por átomo; SIC cuantifica la máxima proporción de neguentropía (entropía negativa) que puede tener un átomo en la molécula y CIC es un factor que mide la disminución de información por átomo, debido a la equivalencia. De 3.28, se puede ver que $I = (N \log N) SIC - N CIC$, esto ayuda a aclarar ambos términos.

Invariantes Fractales. El surgimiento de la teoría matemática de los objetos fractales (49), ha abierto otra posibilidad para estudiar los objetos naturales cuya geometría se asemeja a un objeto fractal (50,51). Por ejemplo, algunos investigadores han considerado que la forma de una proteína de peso molecular grande, se puede aproximar a un fractal (52,53), y con ello se simplifica la obtención de las características macromoleculares de la proteína. Sobre esta idea Rouvray y Pandey (53) han deducido una ecuación que relaciona un parámetro, P , fisicoquímico cualquiera, con el número de Wiener. El resultado es el siguiente:

$$P = a[w(G)]^b \quad 3.45$$

donde $w(G)$ es el número de Wiener del grafo G , y a y b son constantes que se determinan para el rango de valores de la propiedad P bajo estudio, y se le ha nombrado invariantes fractales. Para la obtención de a y b , no hay un algoritmo, sino que se deducen dependiendo de la situación, esto hace tediosa la aplicación de la ecuación 3.45

Indices Ad hoc. Estos índices también se conocen como descriptores moleculares (47), y han dado buenos resultados para correlación de propiedades moleculares (23,47), a pesar de su gran sencillez. Entre los descriptores moleculares, *ad hoc*, más usados están, el

número de carbonos, N_C , el cual es un reflejo del peso molecular; el número de metilos terminales, T_m , este número se puede tomar como un parámetro de ramificación y compactación de la molécula. Otro parámetro que se utiliza, es T_3 , que no es más que el número de metilos separados por 3 enlaces. Además se utilizan estos parámetros modificados, por ejemplo $1/N_C$, N_C^2 , etc.

Combinación lineal de Índices de Conectividad (LCCI). Ultimamente se han utilizado la combinación lineal de índices de conectividad (48, 54) para mejorar las correlaciones. Esta técnica fue propuesta inicialmente por Randic, en 1992 (54) y desarrollada por Pogliani. La combinación lineal de índices surgió debido a que la mayoría de propiedades no pueden ser correlacionadas con uno solo de ellos. Sin embargo, muchos índices están linealmente interrelacionados, por ejemplo: χ y $^1\chi$, son índices relacionados linealmente, con un coeficiente de correlación superior a 0.98 (48). Debido a esta correlación, se ha tenido que recurrir a los índices ortogonales, Ω . Este proceso consiste en eliminar la redundancia de información (o invarianza del grafo) que existe entre dos índices. La forma de obtener índices ortogonales, es la siguiente: se parte de un conjunto de índices de conectividad $\{\chi, ^1\chi, ^2\chi, \dots\}$ y luego se correlacionan linealmente, dando para el primero, $^0\chi = m^1\chi + b$, donde m es la pendiente y b el intercepto. A $^0\chi$ se le llama el primer índice ortogonal, $^1\Omega$, luego a b , se le llama el segundo índice ortogonal $^2\Omega$, claramente b es linealmente independiente de $^1\Omega$. Posteriormente se correlaciona $^1\chi$ con $^2\chi$, y al intercepto le llamamos $^3\Omega$. Al proseguir con los pasos anteriores hasta agotar el conjunto de la χ , se obtiene el mismo número de índices ortogonales Ω . Una vez obtenidos el conjunto de los índices ortogonales se lleva a cabo una correlación de variables múltiples con la propiedad deseada.

Pogliani, utiliza este método para correlacionar un conjunto de propiedades simultáneamente con un conjunto del mismo número de índices ortogonales. La ecuación propuesta por Pogliani, es:

$$P = C \cdot \Omega \quad 3.46$$

donde P es el conjunto de propiedades a correlacionar, lo que significa que es una columna o matriz de vectores; C , es la matriz que contiene las pendientes de cada correlación con la propiedad cuando se llevan a cabo individualmente y Ω es la matriz de los índices ortogonales. A la técnica anterior se le llama combinación lineal de índices de conectividad ortogonales, LCOCI.

Con esto terminamos la descripción de los más importantes índices topológicos o invariantes topológicos. Para resumir, daremos una clasificación de ellos en la tabla 3.6.

Tabla 3.6. Clasificación de algunos Invariantes Topológicos

Tipo de Índice	Nombre	Símbolo	Valor para 2-dimetilbutano	Modificaciones
Estructurales	Número Wiener	W	18	$w_r, w_{mod}, 1/w_r, p_3$
	Parámetro de Platt	F	8	
	In. Topológico de Hosoya	Z	7	
	In. Topológico de Balaban	J	2.5395	
	In. Topológico de Schultz	MTI	68	
	Número de Harary	H	5.2222	
De Conectividad	Índice de Randic	χ	2.2705	${}^0\chi, {}^1\chi, {}^2\chi, \chi_t, 1/\chi_t, \text{etc.}$
	Com. Lineal de Ind. de con.	LCCI	No se aplica	
	Com. L. de Ind. Ortogonales	LCOCI	No se aplica	
	Índice Céntrico de Balaban	J_c	10	
De Información	Índice de Información	I	13.6132	IC, CIC, ICM, SIC
Ad Hoc	Índice de Kopp	N_c	5	$N_c^2, 1/N_c$
	Número de Metilos	T_m	3	
Otros	Invariantes Fractales	a, b	No se aplica	

Ahora pasamos, a describir los resultados de las correlaciones de las propiedades de los alcanos con algunos de los índices arriba descritos.

3.9 Algunas Propiedades Físicoquímicas de los Alcanos Correlacionadas con Invariantes Topológicos.

La mayoría de estudios de correlación de propiedades fisicoquímicas con los invariantes topológicos, se ha realizado con la serie homóloga de los alcanos. Esto es debido principalmente a las razones mencionadas en la justificación de este trabajo.

A pesar de ello, sólo existen reportadas en la literatura correlaciones de, aproximadamente, diez propiedades físicas. El estudio más completo sobre las propiedades físicas de los alcanos, es el de Nedhman *et. al.* (23). En dicho estudio se encuentra la correlación de cada una de las propiedades físicas (se analizan ocho), de los alcanos con un conjunto de cuatro tipos de índices, a saber: índices estructurales, índices de conectividad, índices de información e índices o parámetros *ad hoc*.

En la tabla 3.7 se observa un resumen de los resultados de esta investigación. En la primera columna de la tabla se listan las ocho propiedades físicas correlacionadas, en la segunda columna, se especifica el conjunto de índices que arrojan la máxima correlación entre la propiedad y el invariante, en la tercera y cuarta columna se indican el coeficiente de correlación y el número de alcanos utilizados, respectivamente; las últimas tres columnas son similares a las anteriores, excepto que el conjunto de índices es el que da la segunda mejor correlación.

Tabla 3.7 Algunas Propiedades Físicoquímicas de los Alcanos Correlacionadas con Invariantes Topológicos.

Propiedad	Invariantes	r^2	n	Invariantes	r^2	n
Punto de Ebullición	$w_r, p_3, 1/w_r$	0.995	74	N_c, N_c^2, T_m	0.990	74
Calor de Evaporización	w_r, p_3	0.994	69	N_c, T_m, p_3	0.993	69
Volumen Molar	N_c, T_m, p_3	0.999	69	${}^0\chi, {}^1\chi, {}^3\chi_p$	0.996	69
Índice de Refracción	N_c, T_m, p_3	0.999	69	${}^0\chi, {}^1\chi, {}^3\chi_p$	0.999	69
Tensión Superficial	$1/N_c, T_m, p_3$	0.982	68	w_r, p_3, f	0.971	68
Temperatura Crítica	$1/{}^1\chi, {}^1\chi, {}^4\chi_p$	0.991	74	$w_r, p_3, 1/w_r$	0.990	74
Presión Crítica	$1/N_c, T_m, p_3$	0.974	74	$1/{}^0\chi, 1/{}^1\chi, {}^3\chi_p$	0.967	74
Punto de Fusión	Cualquiera	>0.5	56			

De las propiedades físicas, el punto de ebullición es la propiedad más estudiada (23,41,45,46,47,48,53), desde 1947 hasta muy recientemente, 1995, se ha utilizado como prototipo de las aplicaciones de los índices topológicos. Un hecho que es necesario señalar, es que casi cualquier combinación apropiada de un conjunto de índices para el punto de ebullición, da una buena correlación, $r^2 > 0.99$ (23), en el otro extremo, para el punto de fusión, no existe ningún índice o una combinación de ellos, que de algo que se pueda llamar correlación, ver tabla 3.7. De hecho éste, es un problema que aun no se resuelve, es un reto para la teoría de invariantes topológicos. Una solución parcial fue obtenida por Pogliani (48), utilizando combinación lineal de índices de conectividad y además dividiéndolo en 5 subconjuntos, según el número de carbonos y el tipo ramificación (48). Con esta subdivisión consiguió correlaciones cercanas a 0.90, sin embargo esto es extremadamente laborioso y poco práctico. Con respecto a las propiedades restantes de la tabla 2, las correlaciones generalmente son buenas, pero involucran combinaciones de índices como $T_c = a + bN_c - cN_c^2 + dp_3 - eT_m + f/N_c$ donde, a, b, c, d, e y f son constantes a determinar en la correlación multilineal (23), lo cual no

permite una descripción sencilla en términos de estructura química y además es demasiado laborioso.

Por otro lado, no se encuentran reportadas correlaciones, vía invariantes topológicos, de la mayoría de las propiedades termodinámicas de los alcanos, por ejemplo: ΔH_f° , S_f° , ΔG_f° , y C_p . La forma de obtener estos valores para moléculas que no se les han medido tal propiedad, es utilizando los métodos mencionados en la sección 3.7, pero principalmente, por el método de aditividad de grupos (37).

4. JUSTIFICACIÓN.

Se ha logrado correlacionar una buena cantidad de propiedades físicas de los hidrocarburos saturados, con invariantes moleculares o índices. Sin embargo, hay tres problemas importantes que constituyen un reto en la relación estructura-propiedad de los alcanos. Primero: no se ha logrado la correlación de los puntos de fusión de los alcanos, con ningún invariante molecular propuesto hasta la fecha; segundo: no se reportan correlaciones de propiedades termodinámicas de los alcanos con invariantes moleculares; tercero: no existe un verdadero invariante molecular que sea capaz de correlacionar todas las propiedades macroscópicas con la estructura molecular, a pesar de que existen índices (que se consideran invariantes) bien correlacionados con propiedades macroscópicas individuales.

Con el desarrollo de un modelo de la estructura molecular basado en teoría de grafos, se pretende definir una operación matemática sobre el grafo molecular, al operador que induce dicha acción sobre el grafo molecular le llamaremos invariante molecular. El invariante obtenido, se espera que sea capaz de predecir y explicar las correlaciones de las propiedades macroscópicas de un conjunto de hidrocarburos saturados con un conjunto de propiedades fisicoquímicas, con ello se pretende resolver principalmente el tercer problema, y por consiguiente los dos problemas restantes. Además de proveer una solución a un problema concreto, un modelo así desarrollado, tendría un valor intrínseco para la comprensión topológica de la estructura molecular, ya que de encontrarse un invariante molecular de los alcanos (que correlacione a todas las propiedades fisicoquímicas) se está aportando al desarrollo de la invarianza molecular, a través de la formalización de la estructura molecular en el contexto de la teoría de grafos.

Las correlaciones estructura-propiedad, establecen una función propiedad versus valor del invariante molecular, que al interpretarlo nos refleja la forma y el tamaño molecular, esto hace a tales funciones una herramienta versátil, que por un lado, permite predecir propiedades fisicoquímicas conociendo la estructura molecular y por el otro sería un elemento más que contribuye a deducir la estructura molecular, al conocer algunas de sus propiedades fisicoquímicas.

Para este estudio se ha escogido a la familia de los alcanos, por las siguientes razones:

- a) Disponibilidad de datos.

- b) Los hidrocarburos saturados solo tienen dos tipos de átomos, lo que permite utilizar un invariante molecular relativamente más simple, al no requerirse la descripción de heteroátomos y otras funcionalidades.
- c) Los hidrocarburos saturados son prácticamente apolares, por lo que se puede desprestigiar los efectos de polaridad, esto ayuda a modelar las propiedades macroscópicas sin introducir potenciales de interacción intermoleculares, que son en extremo complejos.

Es justificable, que estemos utilizando la familia más sencilla de los compuestos de la química orgánica, ya que aún estamos en la etapa embrionaria del desarrollo de los invariantes moleculares. De hecho, esperamos que este estudio, nos ayude a comprender mejor la naturaleza de la geometría molecular, de tal manera que en el futuro resulte más sencillo deducir invariantes moleculares de las otras familias de la química orgánica.

Para concluir esta parte, vale la pena recalcar la diferencia básica entre el trabajo que se desarrollará y los anteriores trabajos. En este trabajo, se trata de deducir un invariante molecular a partir de un modelo basado sobre teoría de grafos, de tal manera que el algoritmo que induce el invariante sobre el grafo molecular proporcione un valor único para cada molécula, de tal forma que exista una función matemática biyectiva entre el conjunto de las moléculas y un conjunto de valores posibles del invariante molecular. Desafortunadamente, el término invariante se ha utilizado para designar cualquier algoritmo que se aplica sobre un grafo molecular, no obstante, éste término debe aplicarse estrictamente al operador sobre el grafo que genere funciones biyectivas y eficientes, por tal razón, es recomendable llamar a los algoritmos, que operan sobre los grafos moleculares, pero que no cumplen con las condiciones anteriores, invariantes, índices o descriptores.

5. OBJETIVOS

5.1 Objetivo General:

Desarrollar un modelo matemático, basado en la teoría de grafos, para obtener un invariante molecular, capaz de reflejar las propiedades que dependen de la estructura molecular de un conjunto de hidrocarburos saturados.

5.2 Objetivos Específicos.

- 5.2.1 Evaluar la capacidad predictiva del invariante molecular a través de una correlación lineal con dos propiedades de cambio de fase: puntos de fusión y puntos de ebullición de un conjunto de hidrocarburos saturados.
- 5.2.2 Evaluar la capacidad predictiva del invariante molecular por correlación lineal con cinco propiedades termodinámicas: entropía de formación, entalpías de formación, energía libre de Gibbs de formación, capacidad calorífica a presión constante y calor de vaporización de un conjunto de hidrocarburos saturados.
- 5.2.3 Determinar la capacidad predictiva del invariante molecular por correlación lineal con dos propiedades físicas: refracción Molar, volumen molar y tensión superficial de un conjunto de hidrocarburos saturados.
- 5.2.4 Evaluar la capacidad predictiva del invariante molecular por correlación lineal con dos propiedades de fenómenos críticos: presión crítica y temperatura crítica de un conjunto de hidrocarburos saturados.

6. HIPOTESIS

Se puede deducir a partir de la geometría molecular de un conjunto de hidrocarburos saturados, un invariante topológico capaz de correlacionar propiedades fisicoquímicas que dependan de la estructura molecular de tal grupo de compuestos.

7. MATERIALES Y METODOS

7.1 Universo de Trabajo.

Valores experimentales de puntos de fusión, puntos de ebullición, entalpías y entropías de formación, energías libres de Gibbs de formación, capacidades caloríficas, calores de vaporización, tensión superficial, temperaturas críticas, presiones críticas, índices de refracción y volúmenes molares de hidrocarburos saturados acíclicos, con números de carbono de 1 hasta 10.

7.2 Medios

7.2.1 Humanos:

Br. Luis Mejía Mazariegos (Investigador)

Lic. Igor Slowing Umaña (Asesor)

7.2.2 Recursos Materiales

Tablas de Datos experimentales

Material de Escritorio

Computadora Personal.

7.3 Procedimientos

- a) Análisis topológico de los grafos teóricos de las moléculas de los hidrocarburos saturados.
- b) Obtención de invariante topológico a partir del análisis del inciso anterior.
- c) Evaluación del Invariante aplicando métodos estadísticos para la comparación de los predichos con datos experimentales reportados en la literatura.

7.4 Diseño Estadístico.

a) Muestreo:

Criterios de Muestreo: Tamaño molecular (de 1 a 10 carbonos)

Tipo: Acíclicas y saturadas

Forma: Lineales y ramificadas.

- b) Correlación por el método de mínimos cuadrados, entre el conjunto de valores del invariante topológico de las moléculas, y el conjunto de valores experimentales de cada propiedad fisicoquímica. (Una propiedad por cada correlación).

- c) Análisis de desviación estándar entre datos experimentales y teóricos para probar la validez del Modelo.

- d) Prueba del poder de predicción del invariante, utilizando datos experimentales de alcanos no utilizados en la correlación, para contrastar los valores predichos contra los experimentales.

Podemos considerar nuestras construcciones mentales
Como útiles para la tarea de ayudarnos a sobrevivir en un mundo real
Que sigue siéndonos en gran medida desconocida

KARL POPPER

Teoría cuántica y el cisma en física

Post Scriptum a La ógica de la investigación científica.

8. DESARROLLO TEORICO.

La experiencia demuestra que las moléculas formadas solamente por carbono e hidrógeno, C e H, tienen comportamiento similar con respecto a ciertas características químicas (reactividad, polaridad, etc.), por ello, en química orgánica se suele agrupar a dichas moléculas, asignando a su conjunto el nombre de hidrocarburos (1). La similitud de propiedades químicas y físicas aumenta entre los miembros de esta familia, cuando éstos tienen rasgos estructurales en común, por ejemplo: si son cíclicos o acíclicos, si tienen enlaces simples o dobles, etc.

Este hecho nos motiva a definir el conjunto de los hidrocarburos saturados, basta aplicar el axioma de la especificación de la teoría de los conjuntos para construirlo¹.

DEFINICION 1. Sea h una molécula con fórmula C_nH_{2n+2} , donde C y H representan a los átomos de carbono e hidrógeno, respectivamente, y los subíndices n y $2n + 2$, indican el número de átomos de cada tipo presente en la molécula, con $n \geq 1$. Decimos entonces que todas las moléculas que cumplen con la fórmula que identifica a h forman un conjunto, \dot{A} , al cual se le suele llamar alcanos o hidrocarburos saturados acíclicos. Simbólicamente, podemos escribir, el conjunto \dot{A} , de los alcanos, como:

$$\dot{A} = \{ h_n : h_n \text{ tenga la fórmula } C_nH_{2n+2} \} \quad n \geq 1 \quad 8.1$$

A partir de los miembros del conjunto \dot{A} , se han conseguido, varios conjuntos de valores experimentales de una propiedad fisicoquímica j , P_j , (por ejemplo el punto de ebullición). El conjunto \dot{A} , y el conjunto de valores experimentales, P_j , definen una función unívoca, f , es decir, a objetos diferentes en \dot{A} , se asocian valores diferentes en P_j ;

El objetivo principal de este trabajo es hacer explícita la función, f , en términos puramente algebraicos, del siguiente mapeo:

$$\mathfrak{R}: \dot{A} \rightarrow P_j \quad 8.2$$

tal que $p_{ij} = f(h_i)$ con $p_j \in P_j$.

Se propone que la función f , debe depender de la estructura molecular de los miembros de \dot{A} .

¹ A todo conjunto A y a toda condición $S(x)$ corresponde un conjunto B cuyos elementos son precisamente aquellos elementos x de A para los cuales se cumple $S(x)$, (55)

Con base a la anterior suposición se decide utilizar la teoría de grafos, para construir f , ya que consideramos que definiendo la estructura molecular como un grafo molecular, es posible obtener las características estructurales intrínsecas o peculiares a cada miembro de \mathbb{A} . A partir de la sección 3.5 y del siguiente análisis se intuye la forma de la función f .

A partir de las proposiciones a) hasta c) de la sección anterior 3.6, es claro que un modelo de relación estructura-propiedad para los hidrocarburos saturados, debe tomar en cuenta principalmente el número de átomos (que refleja la masa molecular) y el tipo de átomos (que reflejan la ramificación y/o la simetría), ambos son responsables del tamaño molecular, volumen molecular y superficie molecular y estas últimas son las que determinan la magnitud de la propiedad fisicoquímica. Recalcando, el número y tipo de los átomos de carbono son los responsables de las propiedades fisicoquímicas y estas son invariantes para cualquier forma geométrica que adopte la molécula, por lo que estas son propiedades topológicas de la geometría molecular. Las propiedades fisicoquímicas dependen de las propiedades topológicas, pero no todas las propiedades fisicoquímicas dependen de la misma manera. Por ejemplo, las propiedades termodinámicas dependen linealmente del número de vértices (masa molecular); pero el punto de fusión y ebullición no depende de esta manera. Lo que nos indica que existen conjuntos de propiedades fisicoquímicas que depende de la misma forma de una propiedad topológica molecular, por lo que nuestro estudio se enfocara en la forma de la dependencia.

Por otro lado, el número y tipo de carbonos no pueden distinguir dos moléculas isómeras, por ejemplo, 2 metilpentano, y 3 metilpentano, por lo que es necesario, proponer una operación basada en los invariantes moleculares, de tal forma que esta distinga todos cada uno de los miembros de un conjunto de isómeros. Generalmente a la operación citada se le suele llamar magnitud del índice topológico o simplemente índice. Una condición severa que se le impone a la operación es que debe cuantificar la influencia de los factores topológicos en la propiedad fisicoquímica de tal manera que induzca una función entre la propiedad fisicoquímica y la molécula respectiva.

Del análisis de los índices de la sección 3.9, ninguno cumple con las condiciones anteriores, por lo que proponemos cuatro índices en el presente trabajo.

Definición de Grafo Molecular.

A cada elemento h del conjunto \mathbb{A} se le puede asociar un grafo. Se definen los siguientes mapeos para asociar un grafo a cada elemento h_n de \mathbb{A} .

DEFINICION 2. Sea h_n un miembro de \hat{A} , definimos el conjunto no vacío de átomos de carbono marcados de h_n como: $C_n = \{\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_n\}$ donde γ_i es un átomo de carbono marcado (ver figura 1, anexo 1). Es obvio que C_n tiene n miembros. Con ello enunciamos el siguiente mapeo:

$$\psi : V \rightarrow C_n \quad 8.3$$

esto asegura que cada átomo de carbono de h_n esta unívocamente evaluado por un vértice marcado.

DEFINICION 3. Sea E_{h_n} el conjunto de los enlaces que tiene cada miembro, $h_n \in \hat{A}$, escribimos E_{h_n} como: $E_{h_n} = \{\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_r\}$ donde $\varepsilon_i = [\gamma_j, \gamma_k]$. Con ello definimos el siguiente mapeo:

$$\varphi : E \rightarrow E_{h_n} \quad 8.4$$

de forma similar a lo anterior, esto asegura que cada enlace carbono-carbono de h_n esta unívocamente evaluado por una arista.

Definimos ahora un grafo molecular.

DEFINICION 4. Un grafo molecular, G_M , es una pareja ordenada $G_M = (V, E)$, más un mapeo:

$$\beta : E \rightarrow V \times V \quad 8.5$$

Si e es una arista de G_M , entonces $\beta(e) = [v_i, v_j]$ donde $v_i, v_j \in V$. Para los grafos que pertenecen a \hat{A} , $i \neq j$.

Es de observar que los mapeos 8.3 y 8.4 sólo se refieren a átomos de carbono, por lo que el grafo molecular, G_M , definido de esta manera no incluye los hidrógenos de la molécula.

Para simplificar nuestro trabajo es útil definir los siguientes términos.

DEFINICION 5. Un grafo $G' = (V', E')$ es un subgrafo de un grafo $G = (V, E)$ si y solo si $V' \subseteq V$ y $E' \subseteq E$. La propiedad de ser subgrafo es denotada por $G' \subseteq G$.

DEFINICION 6. Un camino de un grafo molecular es una secuencia alterna de vértices y aristas que empieza y finaliza con vértices, en el cual cada arista es incidente con los vértices inmediatamente anterior y posterior a la misma. Un camino extendido contiene todos los vértices del grafo molecular. La longitud del camino es el número de vértices en

éste. Un camino es abierto, si tiene distintos puntos iniciales y finales; un camino cerrado, es un camino no abierto. La distancia entre dos vértices de un grafo es la longitud mas corta de los caminos que las une. Un camino se convierte en una ruta si todos los vértices atravesados son distintos. De igual manera, un camino se convierte en un sendero si todas las aristas atravesadas son distintas.

DEFINICION 7. Llamaremos grafos lineales a los miembros de \tilde{A} , que tienen una sola ruta o un solo sendero.

DEFINICION 8. El grado o valencia, δ , de un vértice es el número de aristas conectadas a éste, en el grafo. La valencia de los grafos de \tilde{A} , está entre el intervalo $1 \leq \delta \leq 4$. Un grafo de \tilde{A} , se llama grafo lineal, si tiene únicamente dos vértices con valencia 1 y los restantes con valencia 2.

Notemos que se ha definido antes grafo lineal, ambas definiciones son equivalentes, la razón de esta segunda definición es la utilidad en la multiplicación de matrices que se verá mas adelante. Sugerimos al lector interesado la demostración de la equivalencia.

DEFINICION 9. Sea G , un grafo con n vértices, indexamos cada uno de sus vértices con los elementos del conjunto de los números naturales, N , desde 1 hasta n , de tal manera que, $i < j$, siempre que haya un camino del vértice i al vértice j . Se dice que un grafo numerado de esta manera, está ordenado topológicamente.

El objetivo de esta definición es que con ello se logra mapear el conjunto de los vértices sobre el conjunto de los números naturales, los cuales conllevan a un espacio topológico (56).

A continuación damos una forma sencilla de indexar un grafo con los números naturales. Sea G_A , un grafo con n vértices, que pertenece a \tilde{A} . Queremos indexar tal grafo, entonces buscamos la ruta o el sendero con mayor distancia, que llamaremos ruta principal, si hay mas de dos rutas principales y no son equivalentes (40,42), entonces seleccionamos la que tiene vértices con mayor valencia. Empezamos indexando con el número 1 el primer vértice de la ruta principal y con n el último vértice de la ruta principal. Para indexar el segundo vértice de la ruta principal, contamos cuantos vértices están conectados a él por una ruta, pero que no sean vértices de la ruta principal, a estos vértices le llamaremos vértices laterales. El número que asignamos para indexar el segundo vértice de la ruta principal, es sucesor inmediatamente superior al número de la

suma de: número 1 más el número de vértices laterales. Por ejemplo, si tiene dos vértices laterales, entonces el segundo vértice de la ruta principal será indexado con el número cuatro. Para el tercer vértice de la ruta principal, el número para su indexación es el número inmediatamente superior al valor que resulta de la suma: número de indexación del segundo vértice más el número de vértices laterales. Y así sucesivamente hasta el penúltimo vértice. Los números de N que están entre los valores de dos vértices adyacentes son precisamente el número de vértices laterales y por lo tanto son lo que indexan a los vértices laterales. Si un vértice principal tiene vértices laterales que no está unidos por una ruta, sino varios caminos, es decir está ramificado, se aplica a este subgrafo los pasos anteriores. A manera de ejemplo, la aplicación de los pasos anteriores al grafo molecular del 2,5-dimetil-3-etilhexano, da la siguiente indexación.

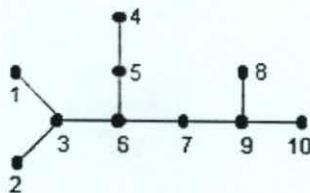


Figura 8.1

El procedimiento anterior para la indexación de los vértices de un grafo de \bar{A} , con el conjunto de los números naturales demuestra que se puede establecer caminos directos entre cualquier vértice y el último vértice del mismo grafo, tal que para dos vértices sucesivos, del mismo camino que une a ambos vértices, con indexación i y j , respectivamente se cumpla $i < j$, con i y $j \in N$.

DEFINICION 10. La partición de un grafo molecular, es la secuencia de grados o valencia de sus vértices, listados en un orden decreciente.

Una de las nociones fundamentales en la química orgánica es el isomerismo. Dos o más moléculas son isoméricas entre sí, si y solo si ellas tienen igual número de átomos de los mismos elementos, pero difieren en el arreglo estructural de los átomos. Con la teoría de grafos moleculares esta idea puede ser representada con simplicidad.

DEFINICION 11. Dos grafos $G_1 = (V_1, E_1)$ y $G_2 = (V_2, E_2)$ son isómeros, $(G_1 \approx G_2)$, ssi²,

² Abreviatura de la doble implicación si y solo si.

$$|V_1| = |V_2| \quad 8.6a$$

$$|E_1| = |E_2| \quad 8.6b$$

donde $|X|$ denota el número de elementos (cardinalidad) del conjunto X .

DEFINICION 12. Dos grafos $G_1=(V_1, E_1)$ y $G_2=(V_2, E_2)$ son isomorfos, ($G_1 \sim G_2$), ssí existe un mapeo uno a uno $\psi: V_1 \rightarrow V_2$ el cual induce a un mapeo uno a uno

$$\chi: E_1 \rightarrow E_2 \quad 8.7$$

tal que conserve la incidencia de las aristas.

Estudiando la definición 12, los grafos moleculares isomorfos G_1 y G_2 difieren solamente en la indexación de sus vértices. De aquí, las propiedades físicas y químicas de una molécula son invariantes con respecto a la indexación de sus átomos, los grafos moleculares isomórficos son física y químicamente equivalentes. Una molécula puede ser representada por muchos grafos moleculares diferentes pero ellos deben ser estrictamente isomórficos entre sí.

Los conceptos de isomerismo e isomorfismo esta determinado sobre un universo de grafos moleculares y son formalmente relaciones de equivalencia entre elementos abstractos. Por ejemplo, puede fácilmente verificarse que las siguientes tres proposiciones son verdaderas:

[i] ley reflexiva $G_M \sim G_M$.

[ii] ley simétrica $G_M \sim G_{M'} \Rightarrow G_{M'} \sim G_M$ y

[iii] ley transitiva $G_M \sim G_{M'}$ y $G_{M'} \sim G_{M''} \Rightarrow G_M \sim G_{M''}$.

Las mismas tres leyes son también satisfactorias para la noción del isomerismo.

DEFINICION 13. En general, se dice que dos conjuntos con alguna estructura matemática son isomorfos, si existe una correspondencia uno a uno entre ellos que preserve la estructura. Además, si cumplen las condiciones leyes de reflexividad, simetría y transitividad expresadas en I, II y III, se llaman clases de isomorfismo.

DEFINICION 14. Una cantidad se denomina invariante bajo isomorfismo, si su valor es el mismo para cualquiera dos grafos isomorfos.

Por ejemplo, el número de vértices y el número aristas es invariante para dos grafos isomorfos. Y debido a que se pueden establecer funciones biyectivas entre los conjuntos

de vértices y aristas de uno hacia otro grafo, manteniendo la estructura (sin cambiar la incidencia de las aristas), el número de vértices y el de aristas es invariante bajo este isomorfismo.

Los invariantes son de especial interés para demostrar que dos grafos no son isomorfos. Por ejemplo, dos grafos isoméricos (por ejemplo, 2-metilpentano y 3-metilpentano) pero no isomorfos, tienen el mismo número de vértices y el mismo número de aristas, por lo que ambos invariantes no nos sirven para decidir si son isomorfos o no. Pero si tomamos en cuenta la partición del grafo, difícilmente coincidirán sus valores, por lo que la partición, nos ayuda a distinguir si son isomorfos o no.

Generalmente cuando se tiene un conjunto de grafos que tienen el mismo número de vértices y aristas, es difícil establecer si todos los grafos de este conjunto son isoméricos o algunos de ellos son isomorfos. Para establecer la diferencia nos valemos de los invariantes.

DEFINICION 15. Para un conjunto de grafos isoméricos, un grupo de invariantes es completo si, siempre que dos grafos no sean isomorfos, al menos hay un invariante en el conjunto, cuyos valores sean distintos para los dos grafos.

Esto es de gran utilidad, puesto que el conjunto \hat{A} , tiene varios elementos isoméricos pero no isomorfos. Para diferenciar a estos entre sí, necesitamos definir un conjunto de invariantes tal que el valor de al menos uno ellos sean diferente para dos grafos isoméricos, lo que demostraría que estos no son isomorfos.

DEFINICION 16. Una familia de grafos isoméricos \mathfrak{I}_{pq} está compuesta de todos los grafos posibles no isomórficos con p vértices y q aristas,

$$\mathfrak{I}_{pq} = \{G = (V, E); |V| = p \text{ y } |E| = q\} \quad 8.8$$

En otras palabras la familia \mathfrak{I}_{pq} de un grafo molecular esta compuesta de todas las posibles grafos moleculares no isomorficos con p vértices y q aristas.

DEFINICION 17. La matriz de distancia, $D = D(G)$ de un grafo molecular conectado de n vértices, es una matriz cuadrada de orden n . Definida como:

$$D_{ij} = \begin{cases} l_{ij} \dots \text{si } i \neq j \\ 0 \dots \text{si } i = j \end{cases} \quad 8.9$$

donde l_{ij} es la longitud de la ruta mas corta entre los vértices i y j en el grafo molecular.

Sea G , un grafo, entonces la matriz de distancia $D_{ij}(G)$, para este grafo es:

$$D = \begin{pmatrix} l_{11} & l_{12} & \dots & l_{1n} \\ l_{21} & l_{22} & \dots & l_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ l_{n1} & l_{n2} & \dots & l_{nn} \end{pmatrix} \quad 8.10$$

La matriz 8.9 se expresa como (l_{ij}) , con $i = 1, \dots, n$, y $j = 1, \dots, n$. Esta matriz tiene n renglones o columnas. La primera columna, la cual denotaremos por A^1 , de la matriz 8.10 es:

$$A^1 = \begin{pmatrix} l_{11} \\ l_{21} \\ \dots \\ l_{n1} \end{pmatrix} \quad 8.11$$

De igual forma, se puede representar una fila. Por lo tanto, una columna de una matriz se puede considerar como una n -upla, a la cual se suele llamar un vector columna. Un vector columna es una matriz de $1 \times n$. Los vectores formados de esta manera cumplen con todas las reglas de un espacio vectorial, ya que están definidas en el conjunto de los números reales (57).

Sea V , el conjunto de estos vectores, y sea v_1, v_2, \dots, v_n , elementos de este espacio vectorial, entonces, se dice que los vectores v_1, v_2, \dots, v_n , son linealmente dependientes si existen escalares $a_1, a_2, \dots, a_n \in \mathbb{R}$, que no sean todos 0, tales que

$$a_1 v_1 + a_2 v_2 + \dots + a_n v_n = 0 \quad 8.12$$

En caso contrario se dice que son linealmente independientes.

Un resultado que se puede demostrar es que los vectores de la matriz de distancia, $D_{ij}(G)$, son linealmente independientes.

La demostración se hará después de haber definido la determinante de dicha matriz.

Se dice que un espacio vectorial V , es de dimensión finita n o n -dimensional escrito $\dim V = n$, si n vectores $\{e_1, e_2, \dots, e_n\}$ linealmente independientes generan a V . El conjunto $\{e_1, e_2, \dots, e_n\}$ se llama una base de V .

DEFINICION 18. La matriz de distancia por valencia, $D\Delta = D\Delta(G)$ de un grafo molecular conectado de n vértices, es una matriz cuadrada de orden n .

Definida como:

$$D\Delta = \begin{cases} l_i \delta_j & \dots \text{si } i \neq j \\ 0 & \dots \text{si } i = j \end{cases} \quad 8.13$$

donde l_{ij} es la longitud de la ruta mas corta entre los vértices i y j en el grafo molecular, y δ_j es la valencia del vértice j .

Para un grafo G , de n vértices tenemos

$$D\Delta = \begin{pmatrix} l_{11}\delta_1 & l_{12}\delta_2 & \dots & l_{1n}\delta_n \\ l_{21}\delta_1 & l_{22}\delta_2 & \dots & l_{2n}\delta_n \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ l_{n1}\delta_1 & l_{n2}\delta_2 & \dots & l_{nn}\delta_n \end{pmatrix} \quad 8.14$$

que podemos escribir sus componentes en forma vectorial:

$$D\Delta^1 = \begin{pmatrix} l_{11}\delta_1 \\ l_{12}\delta_2 \\ \dots \\ l_{1n}\delta_n \end{pmatrix} = \delta_1 \begin{pmatrix} l_{11} \\ l_{12} \\ \dots \\ l_{1n} \end{pmatrix} \quad 8.15$$

La expresión 8.15, se puede ver como el producto escalar por un vector, es decir

$$D\Delta^1 = \delta_1 D^1 \quad 8.16$$

A las matrices de distancia $D = D(G)$ y de distancia por valencia, $D\Delta = D\Delta(G)$ se les puede asociar un escalar, un candidato idóneo es el determinante.

La razón de asociar un escalar a las matrices $D = D(G)$ y $D\Delta = D\Delta(G)$ y otras que definiremos mas abajo, es la siguiente: queremos encontrar una función dependiente estrictamente del grafo molecular, debido a que deseamos construir una función que nos provea una relación lineal estructura-propiedad.

Como hemos argumentado arriba, experimentalmente se ha encontrado que algunas propiedades fisicoquímicas dependen linealmente de la masa molecular, pero como esta es una propiedad aditiva, entonces esta cualidad se puede representar por un escalar que provenga de una matriz cuyos miembros son linealmente independientes.

DEFINICION 19. El determinante es un escalar bien definido, el cual lo especificamos para $D = D(G)$, como: $\det(D) = |D|$, es decir.

$$\det(D) = D = \begin{vmatrix} I_{11} & I_{12} & \dots & I_{1n} \\ I_{21} & I_{22} & \dots & I_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ I_{n1} & I_{n2} & \dots & I_{nn} \end{vmatrix} \quad 8.17$$

donde $|D|$ es una suma calculada sobre todas las permutaciones (57), de todos los productos de n elementos de D tal que uno y solo un elemento pertenece a cada fila y uno y sólo un elemento pertenece a cada columna (58). En términos algebraicos:

$$|D| = \sum_{\sigma \in S_n} (\rho\sigma) I_{1\sigma(1)} I_{2\sigma(2)} \dots I_{n\sigma(n)} \quad 8.18$$

donde ρ es la paridad de la permutación, σ es una de todas las posibles permutaciones y S_n es el conjunto de todas las permutaciones (54). En el conjunto de los números naturales, la suma se realiza sobre todas las $n!$, que genera el conjunto de los n enteros, donde $!$ es el signo factorial.

Esta función se aplica a todos los grafos que pertenecen a \bar{A} , sin embargo, sólo tenemos un resultado parcial respecto a la solución analítica del determinante de la matriz de distancia. He aquí este resultado.

PROPOSICION 1. El valor del determinante de la matriz de distancia para los grafos moleculares lineales de \bar{A} , (cuyos miembros tiene n vértices y cada vértice tiene una valencia con un valor de 1 y 2 solamente), puede expresarse por un polinomio, el cual es (57,59):

$$\det(D) = D = \begin{vmatrix} I_{11} & I_{12} & \dots & I_{1n} \\ I_{21} & I_{22} & \dots & I_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ I_{n1} & I_{n2} & \dots & I_{nn} \end{vmatrix} = (-1)^{n-2} (n-1) 2^{(n-2)} \quad 8.19$$

donde n es el número de vértices del grafo.

La demostración de 8.19 es demasiado larga y complicada para presentarla aquí, para una demostración corta es necesario conocimientos de álgebra lineal avanzada (60,61), que esta fuera del alcance del presente trabajo.

El determinante de una matriz tiene una interpretación geométrica (57), por ejemplo, el determinante de una matriz de 2x2, se interpreta como el área de un paralelogramo generado por los dos vectores de dicha matriz, de igual modo para una matriz de tres dimensiones, se le asocia un determinante que se interpreta como el volumen generado por los tres vectores que componen la matriz. Esto se puede generalizar a

dimensiones mayores, como es imposible representar hipervolumenes, etc., se habla solamente de volúmenes, con este acuerdo se puede probar que:

PROPOSICION 2. Sea u, v, \dots, w , vectores linealmente independientes, entonces el volumen generado por u, v, \dots, w , es igual al valor absoluto del determinante, a saber: $|D(u, v, \dots, w)|$.

La demostración de la proposición 3 está presentada en (57). Con este teorema y el resultado de 8.19, podemos asegurar que el valor del determinante de la matriz de distancia de los grafos lineales de \dot{A} , es creciente y que mide la masa, ya que cada vértice no es una medida de longitud en el grafo, sino una medida de masa. Se puede demostrar (61), aunque no lo haremos aquí, que el resultado 8.19, es también válido para todos los grafos isoméricos, por lo que $|D(G)|$, es invariante con respecto al número de vértices, y esto automáticamente lo hace un firme candidato para medir la masa molecular, o con menos ambigüedad, cuantifica el número de vértices de un grafo topológicamente ordenado.

De la proposición 2, se sigue que tenemos que aplicar el valor absoluto al determinante de D , para poder cuantificar la masa molecular. En particular, escribimos esto para los grafos lineales, sin embargo este es una función que se aplica a todos los grafos de \dot{A} .

El valor absoluto $| |$, de $|D|$, para grafos lineales es:

$$||D| = |(-1)^{n-2}(n-1)2^{(n-2)}| = (n-1)2^{(n-2)} \quad 8.20$$

Por otro lado, deseamos que el valor de $|D(G)|$ sea representativo del grafo molecular, de tal manera que se pueda relacionar este valor con el de una propiedad fisicoquímica, sin embargo, el valor de $|D(G)|$ aumenta sin cota, de forma exponencial, con base 2, lo cual es imposible asociar con una propiedad fisicoquímica, pues éstas no aumentan exponencialmente, sino presentan un aumento constante entre dos de ellas o tienen un decaimiento logarítmico (45). Pero podemos usar el determinante construir una función lineal esto, vemos que en la función generada $|D(G)|$ se toma en cuenta $n-1$ veces el mismo vértice, (por ejemplo en la matriz de distancia del grafo asociado al 2 dimetibutano, fig 3.2, el primer término de la primera fila o columna es cero, o con más generalidad $L_{ij} = 0$, si $i=j$). Por lo tanto, debemos dividir el valor de $|D(G)|$ en $n-1$ para obtener un tamaño unitario. Por último vemos que si a este cociente le aplicamos la función logaritmo natural, obtenemos una función lineal, que es lo que buscamos.

Para demostrar que efectivamente se obtiene una función lineal cuando aplicamos las operaciones que se mencionan arriba, tomamos el resultado 8.20, y lo dividimos entre $n-1$, nos da:

$$\frac{|D|}{n-1} = \frac{(n-1)2^{(n-2)}}{n-1} = 2^{(n-2)}$$

Al aplicar el logaritmo natural a este resultado, tenemos

$$\ln 2^{(n-2)} = (n-2) \ln 2. \quad 8.21$$

De manera similar, y en doble sentido, el determinante de $D\Delta$, $\det(D\Delta) = |D\Delta|$, está dado por:

$$\det(D\Delta) = |D\Delta| = \begin{vmatrix} l_{11}\delta_1 & l_{12}\delta_2 & \dots & l_{1n}\delta_n \\ l_{21}\delta_1 & l_{22}\delta_2 & \dots & l_{2n}\delta_n \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ l_{n1}\delta_1 & l_{n2}\delta_2 & \dots & l_{nn}\delta_n \end{vmatrix} \quad 8.22$$

Nuevamente 8.22, se aplica a todos los grafos de \mathbb{A} , presentaremos aquí, un resultado que solo es aplicado a los grafos lineales de \mathbb{A} .

PROPOSICION 3. El valor del determinante de la matriz de distancia por valencia $D\Delta = D\Delta(G_A)$ para los grafos moleculares lineales de \mathbb{A} , (cuyos miembros tiene n vértices y cada vértice tiene una valencia con un valor de 1 y 2 solamente), puede expresarse por un polinomio, el cual es (57,59):

$$\det(D\Delta) = |D\Delta| = \begin{vmatrix} l_{11}\delta_1 & l_{12}\delta_2 & \dots & l_{1n}\delta_n \\ l_{21}\delta_1 & l_{22}\delta_2 & \dots & l_{2n}\delta_n \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ l_{n1}\delta_1 & l_{n2}\delta_2 & \dots & l_{nn}\delta_n \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} l_{11} & 2l_{12} & \dots & l_{1n} \\ l_{22} & 2l_{22} & \dots & l_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ l_{n1} & 2l_{2n} & \dots & l_{nn} \end{vmatrix} = (-1)^{n-2} (n-1) 2^{2(n-2)}$$

8.23

La demostración de esta proposición es fácil una vez que se tenga demostrado, el resultado de 8.19.

En lugar de efectuar todas las operaciones anteriores, como se hizo con el resultado 8.19, para llegar a una función lineal, y debido que estas operaciones se seguirán haciendo sobre el resultado de funciones matriciales para los grafos, es más fácil definir el siguiente operador.

DEFINICION 20. Definimos el siguiente operador (57,61), L, sobre los grafos moleculares, de la siguiente forma:

$$L \equiv \ln \frac{\quad}{n-1} \quad 8.24$$

donde $|\quad|$ denota el valor absoluto, n es el número de vértices del grafo molecular y \ln es el logaritmo natural. Este operador es aplicado a todos los grafos, sin restringir el tipo de valencia.

Al aplicar L al determinante de la matriz de distancia, $D=D(G)$, a los grafos moleculares lineales, G_A , se obtiene:

$$L|D(G_A)| = \ln \frac{|D(G_A)|}{n-1} = (n-2) \ln 2 \quad 8.25$$

Al aplicar el operador L, a la matriz de distancia por valencia $D\Delta = D\Delta(G)$, a los grafos lineales de \hat{A} , se tiene:

$$L|D\Delta(G_A)| = \ln \frac{|D\Delta(G_A)|}{n-1} = 2(n-2) \ln 2 \quad 8.26$$

El determinante de una matriz es una función que depende del número de vértices, cuando a esta función se le aplica el operador, L, se obtiene otra función que nuevamente esta en función del número de vértices.

Simbolizamos estas funciones como D y ${}^{\circ}D$ para cualquier grafo de \hat{A} , para la matriz de distancia y para la matriz de distancia-valencia respectivamente, en ecuaciones tenemos:

$$D = L|D(G_A)| = \ln \frac{|D(G_A)|}{n-1} \quad 8.27$$

$${}^{\circ}D = L|D\Delta(G_A)| = \ln \frac{|D\Delta(G_A)|}{n-1} \quad 8.28$$

Notemos que la función obtenida cuando el operador L , actúa sobre los grafos moleculares lineales de los alcanos, es una función lineal (ecuaciones 8.25 y 8.26), esto es un resultado que es necesario para algunas propiedades fisicoquímicas, pero no suficiente en las correlaciones estructura-propiedad.

$$D = (n-2) \ln 2 \quad \text{solo para grafos lineales} \quad 8.29$$

$$\mathcal{D} = 2(n-2) \ln 2 \quad \text{solo para grafos lineales} \quad 8.30$$

Al derivar ambas ecuaciones con respecto al número de vértices tenemos pendientes constantes.

La operación D sobre un grafo molecular depende sólo del número de vértices de este, mientras que \mathcal{D} depende del número de vértices como de la valencia del vértice, por lo que ambos cuantifican características topológicas del grafo molecular de ahí que se les pueda considerar como índices topológicos o Invariantes topológicos. Ambos índices dependen lineal del número de vértices de los grafos ordenados topológicamente, por lo que pueden inducir a una relación lineal para aquellas propiedades fisicoquímicas que dependan linealmente de la masa.

Debido a que es complicado saber *a priori* si un índice obtenido de la forma anterior, no es invariante con respecto a los grafos isoméricos, y además, no es suficiente que la función sea lineal y unívoca (es decir que diferencie todos los isómeros), para asegurar una buena correlación con las propiedades fisicoquímicas, proponemos dos funciones más basados en la longitud de ruta y la valencia de las aristas.

DEFINICION 21. Enunciamos el producto de la matriz de distancia por la matriz de valencia de un grafo molecular, como sigue:

$$D \bullet \Delta = \begin{pmatrix} l_{11} & l_{12} & \dots & l_{1n} \\ l_{21} & l_{22} & \dots & l_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ l_{n1} & l_{n2} & \dots & l_{nn} \end{pmatrix} \bullet \begin{pmatrix} \delta_1 \\ \delta_2 \\ \dots \\ \delta_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} l_{11}\delta_1 + l_{12}\delta_2 + \dots + l_{1n}\delta_n \\ l_{21}\delta_1 + l_{22}\delta_2 + \dots + l_{2n}\delta_n \\ \dots \\ l_{n1}\delta_1 + l_{n2}\delta_2 + \dots + l_{nn}\delta_n \end{pmatrix} \quad 8.31$$

Donde D es la matriz de distancia y Δ es la matriz de valencia, definida como:

$$\Delta = \begin{pmatrix} \delta_1 \\ \delta_2 \\ \dots \\ \delta_n \end{pmatrix} \quad 8.32$$

Es de notar que la multiplicación definida por 8.31 es una operación bien definida en el álgebra de matrices.

Ahora, podemos definir una operación a través del producto $D \bullet \Delta$, el cual establecemos como:

$$\Sigma(D \bullet \Delta) = \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^n l_{ij} \delta_i \quad 8.33$$

donde $i = 1, 2, \dots, n$. y $j = 1, 2, \dots, n$.

Simbolizamos por (S) , la función que se obtiene cuando se le aplica el operador L a la función $\Sigma(D \bullet \Delta)$, es decir:

$$(S) = L[\Sigma(D \bullet \Delta)] = \ln \frac{\Sigma(D \bullet \Delta)}{n-1} \quad 8.34$$

Para la siguiente definición, recordamos que un grafo lineal de \hat{A} , tiene una secuencia de vértices de $v_1, v_2, \dots, v_i, v_{j+1}, \dots, v_n$, con valencias $\delta_1, \delta_2, \dots, \delta_i, \delta_{j+1}, \dots, \delta_n$, tal que $\delta_1 = \delta_n = 1$ y $\delta_2 = \delta_3 = \dots = \delta_i = \delta_{j+1} = \dots = \delta_{n-1} = 2$. Entonces el vector columna de las valencias de un grafo lineal, lo podemos escribir como:

$$\Delta_i = \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ \dots \\ 2 \\ 1 \end{pmatrix} \quad 8.35$$

DEFINICION 22. Con la especificación anterior definimos el producto de la matriz de distancia por la matriz de valencia con respecto al grafo isómero lineal.

$$D \bullet \Delta_i = \begin{pmatrix} l_{11} & l_{12} & \dots & l_{1n} \\ l_{21} & l_{22} & \dots & l_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ l_{n1} & l_{n2} & \dots & l_{nn} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ \dots \\ 2 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} l_{11} + 2l_{12} + \dots + l_{1n} \\ l_{21} + 2l_{22} + \dots + l_{2n} \\ \dots \\ l_{n1} + 2l_{n2} + \dots + l_{nn} \end{pmatrix} \quad 8.36$$

Con la intención de asociar un escalar a la función $D \bullet \Delta_i$, definimos la adición de los miembros del vector resultante del producto $D \bullet \Delta_i$, el cual establecemos como:

$$\Sigma(D \bullet \Delta_i) = \sum_{i=1}^n \left(2 \sum_{j=2}^{n-1} l_{ij} + l_{i1} + l_{in} \right) \quad 8.37$$

Al aplicar el operador L a 8.37, obtenemos, una función la cual simbolizamos como (S) :

$$(S_i) = L[\Sigma(D \bullet \Delta_i)] = \ln \frac{\Sigma(D \bullet \Delta_i)}{n-1} \quad 8.38$$

Dado que \mathcal{D} , (S) y (S_i) están diseñadas para discriminar isómeros, y además están basadas sobre las propiedades topológicas moleculares esperamos que éstas o una combinación de ellas pueda correlacionar las diferentes propiedades fisicoquímicas.

DEFINICION 23. Sea p_i el valor de una propiedad fisicoquímica i , de un elemento del conjunto $\hat{A} = \{h_1, h_2, \dots, h_n\}$ y sea $P_i = \{p_{1i}, p_{2i}, \dots, p_{ni}\}$ el conjunto de estas propiedades, entonces llamamos relación de correlación, r , a la relación que asigna un valor a p_{ii} a partir de h_i , es decir: $p_{ii} = r(h_i)$. Si la relación r , pone en correspondencia uno a uno a los miembros de \hat{A} , y P_i , entonces a r , se le llama función, y se le designa como f .

DEFINICION 24. Si f relaciona a P_i con \hat{A} para todo i entonces a f se le llama función invariante de relación, si la relación que induce f es lineal se le llama función invariante de relación lineal (FIRL).

Si f induce una relación lineal, entonces esta función puede escribirse como:

$$p_i = m_i f(h_i) + b_i \quad 8.39$$

donde m_i y b_i son constantes a determinar en la correlación de la propiedad i .

Ensayaremos si \mathcal{D} , (S) y (S_i) o una combinación lineal estas funciones y las descritas en la sección de antecedentes inducen a una función invariante de relación lineal (FIRL) o una función invariante de relación logarítmica (FIRLN) o a ninguna de ambas.

En la siguiente tabla presentamos los cuatro índices topológicos, indicando los invariantes topológicos de los grafos moleculares sobre los cuales se basan (columna 2) y la operación que inducen los índices sobre el grafo molecular (columna 3).

Tabla 8.1

Indice	Factores topológicos	Matriz del Grafo	Indice topológico del Grafo
D	Número de vértices	De distancia $ D $	$\ln \frac{D(G_A)}{n-1}$
$^{\circ}D$	Número y valencia de vértices	De distancia-Valencia $ D\Delta $	$\ln \frac{D\Delta(G_A)}{n-1}$
(S)	Número y valencia de vértices	Sumatoria de la matriz distancia por valencia $\Sigma(D \bullet \Delta)$	$\ln \frac{\Sigma(D \bullet \Delta)}{n-1}$
(S)	Número y valencia de vértices	Sumatoria de la matriz distancia por valencia con respecto al isómero lineal $\Sigma(D \bullet \Delta)$	$\ln \frac{\Sigma(D \bullet \Delta_i)}{n-1}$

Debemos decir simplemente hay algo cuantitativo a lo que le damos el nombre de "energía", este algo se halla muy desigualmente distribuido en el espacio; existen pequeñas regiones en las que hay mucho del y a las que llamamos átomos: son las regiones en las que, según concepciones mas viejas, había materia, estas regiones se hallan perpetuamente emitiendo o absorbiendo materia de forma que tiene una "frecuencia", periódica.

BERTRAN RUSSEL.

El Conocimiento Humano.

9. RESULTADOS

9.1 Correlación de Propiedades de Físicoquímicas entre Sí.

Del análisis de las propiedades fisicoquímicas reportados en la literatura (Apéndice I) sabemos que de dichas propiedades, las cuales son: S_f° , C_p° , ΔH_f° , ΔG_f° , ΔH_f° , V_M , R_M , T_b , T_m , γ , T_c y P_c , las primeras ocho dependen principalmente de la masa molecular, y las cuatro restantes dependen principalmente de la simetría, por supuesto, todas dependen de ambas cosas simultáneamente. Como solo hemos analizado parcialmente las relaciones entre estas propiedades (principalmente, porque las leyes termodinámicas no permiten analizar estas funciones en términos moleculares), presentamos los coeficientes de correlación lineal de todas las propiedades fisicoquímicas entre sí, para estudiar la posibilidad que algunos posean factores comunes entre sí. En la tabla 9.1, presentamos los resultados de este análisis.

Tabla 9.1

Propiedad	C_p° (n=40)	ΔH_f° (n=40)	ΔG_f° (n=40)	ΔH_f° (n=72)	V_M (n=72)	R_M (n=72)	T_b (n=76)	γ (n=72)	T_c (n=72)	P_c (n=72)	T_m (n=72)
S_f°	0.967	0.919	0.974	0.991	0.893	0.922	0.957	0.922	0.945	0.887	0.178
C_p°		0.981	0.972	0.930	0.988	0.996	0.962	0.847	0.961	0.930	0.239
ΔH_f°			0.927	0.776	0.953	0.940	0.935	0.688	0.924	0.924	0.270
ΔG_f°				0.961	0.904	0.937	0.972	0.937	0.946	0.863	0.212
ΔH_f°					0.887	0.916	0.977	0.851	0.875	0.766	0.015
V_M						0.984	0.899	0.656	0.806	0.865	0.023
R_M							0.944	0.745	0.876	0.800	0.025
T_b								0.895	0.969	0.868	0.209
γ									0.851	0.880	0.178
T_c										0.791	0.223
P_c											0.189

En este y los siguientes cuadros, n representa el tamaño de la muestra. Los valores en negrilla son para correlaciones para coeficientes de correlación alta (pagina 11).

9.2 Correlación de los Índices Topológicos con las Propiedades Físicoquímicas.

Hemos también argumentado que todas las propiedades fisicoquímicas dependen de la masa molecular o el tamaño molecular, y esta es una propiedad aditiva, por lo que cualquier función que pretenda dar cuenta de este factor, debe ser lineal, es decir debe dar un cambio constante, precisamente debido a la aditividad. En la tabla 9.2, presentamos las correlaciones entre las propiedades fisicoquímicas y los índices

estructurales¹ y *ad hoc*, los otros índices no se muestran ya que dan muy pobres correlaciones. La correlación sólo se aplica a alcanos lineales, pues nuestro interés es aislar el efecto de la masa molecular, y esto se logra seleccionando una serie de moléculas cuya única diferencia es el número de vértices.

Tabla 9.2

Propiedad	Índices o Invariantes Topológicos										
	<i>W</i>	<i>P</i> ₃	<i>f</i>	χ^0	χ^1	χ^1	<i>I</i>	<i>Z</i>	<i>J</i>	<i>MTI</i>	<i>H</i>
<i>S</i> _v ^o (n=10)	0.890	0.987	1.000	1.000	0.999	0.879	0.802	0.791	0.843	0.889	0.999
<i>C</i> _p ^o (n=10)	0.894	0.989	1.000	1.000	1.000	0.874	0.800	0.795	0.837	0.892	0.999
ΔH_v^o (n=10)	0.890	0.987	1.000	1.000	0.999	0.879	0.791	0.792	0.843	0.889	0.998
ΔG_v^o (n=10)	0.899	0.991	1.000	1.000	1.000	0.866	0.800	0.801	0.829	0.898	1.000
ΔH_f^o (n=6)	0.971	1.000	1.000	1.000	1.000	0.964	0.990	0.926	0.976	0.970	1.000
<i>V</i> _M (n=6)	0.975	1.000	1.000	1.000	1.000	0.958	0.992	0.933	0.971	0.974	1.000
<i>R</i> _M (n=6)	0.973	1.000	1.000	1.000	1.000	0.961	0.991	0.930	0.974	0.972	1.000
<i>T</i> _b (n=9)	0.815	0.957	0.987	0.987	0.984	0.940	0.834	0.704	0.911	0.813	0.980
γ (n=6)	0.914	0.982	0.982	0.982	0.982	0.996	0.956	0.850	0.999	0.913	0.980
<i>T</i> _c (n=9)	0.788	0.928	0.975	0.975	0.969	0.973	0.949	0.704	0.946	0.787	0.965
<i>P</i> _c (n=9)	0.771	0.918	0.968	0.968	0.962	0.978	0.942	0.685	0.954	0.771	0.957
<i>T</i> _m (n=9)	0.826	0.957	0.958	0.958	0.960	0.879	0.927	0.744	0.828	0.825	0.955

Como vemos *f*, χ^0 , χ^1 , y *H*, inducen una FIRL² por lo que estas podrían ser útiles para modelar propiedades fisicoquímicas que dependan linealmente de la masa molecular.

Del análisis de datos experimentales se ha observado que las correlaciones se mejoran, solo sí a los índices se les aplica la función logaritmo natural (45,48). Esto nos ha motivado a aplicar el logaritmo natural a los índices de los grafos lineales y correlacionarlos con las propiedades fisicoquímicas, pues se ha mencionado que deseamos aislar el efecto del peso molecular. Estos resultados se presentan en la tabla 9.3.

Si comparamos los valores de esta tabla con los de la tabla 9.2 vemos que los índices que son FIRL, dejan de serlo, tal y como se podría esperar. Siguiendo con la descripción, los siguientes índices *w*, *Z*, *J*, *MTI*, con pocas excepciones aumentan la correlación sin llegar a ser FIRL, mientras que para: *P*₃, *f*, χ^0 , χ^1 , y *T*_m, el valor de los coeficientes de correlación disminuye y por último para χ^1 y *H*, no hay una tendencia general.

¹ En el apéndice II se presentan los valores de todos los índices asociados a cada grafo molecular de los alcanos con 2 a 10 átomos.

Tabla 9.3

Propiedad	Indices o Invariantes Topológicos										
	$\text{Ln}H'$	$\text{ln}p_3$	$\text{ln}f$	$\text{ln}^0\chi$	$\text{ln}^1\chi$	$\text{ln}\chi^1$	$\text{ln}I$	$\text{ln}Z$	$\text{Ln}J$	$\text{Ln}MT$ I	$\text{Ln}H$
S°_f (n=10)	0.907	0.694	0.482	0.885	0.945	0.995	0.001	0.997	0.288	0.907	0.800
C°_p (n=10)	0.942	0.789	0.629	0.936	0.958	0.955	0.033	0.967	0.420	0.943	0.881
ΔH°_f (n=10)	0.933	0.807	0.714	0.962	0.927	0.890	0.091	0.909	0.513	0.936	0.907
ΔG°_f (n=10)	0.903	0.774	0.527	0.872	0.942	0.974	0.005	0.985	0.328	0.903	0.813
ΔH°_f (n=6)	0.929	0.599	0.674	0.810	0.984	0.892	0.975	0.992	0.147	0.954	0.832
V_M (n=6)	0.940	0.670	0.735	0.930	0.897	0.838	0.147	0.871	0.251	0.966	0.923
R_M (n=6)	0.925	0.736	0.764	0.960	0.923	0.838	0.889	0.901	0.308	0.964	0.961
T_b (n=9)	0.966	0.711	0.651	0.936	0.986	0.923	0.127	0.964	0.479	0.964	0.915
γ (n=6)	0.658	0.483	0.623	0.717	0.833	0.715	0.077	0.844	0.307	0.730	0.754
T_c (n=9)	0.923	0.834	0.725	0.934	0.945	0.857	0.285	0.915	0.650	0.921	0.922
P_c (n=9)	0.944	0.399	0.640	0.879	0.905	0.851	0.188	0.828	0.512	0.947	0.885
T_m (n=9)	0.212	0.142	0.201	0.233	0.189	0.152	0.072	0.163	0.223	0.215	0.240

Se intentó aislar el peso de la ramificación, correlacionando el valor de la función de un conjunto de moléculas isoméricas con sus respectivas propiedades fisicoquímicas, sin embargo, no se encontró ninguna correlación debido a que la mayoría de los índices no dan relaciones completamente unívocas, por lo que hay dos valores iguales para dos isómeros diferentes.

Los únicos índices que inducen relaciones unívocas, J y H , tampoco dan cuenta de la dependencia lineal o logarítmica de la ramificación. En la tabla 9.4 presentamos el resultado para la correlación lineal de, $1/J$, $1/H$, J y H . No se presentó la relación logarítmica, puesto que el coeficiente de correlación es mucho más baja, para todos.

Tabla 9.4

Nombre ³	T_b Experimental	Valor de $1/J$	Valor de $1/H$	Valor de J	Valor de H
7	102.2	0.4086	0.1252	2.4475	7.9897
2M6	100.4	0.3734	0.1218	2.6783	8.2119
3M6	101.8	0.3531	0.1207	2.8318	8.2831
3E5	98.3	0.3342	0.1197	2.9923	8.3542
22MM5	93.8	0.3170	0.1158	3.1545	8.6319
23MM5	99.0	0.3180	0.1228	3.1442	8.1417
24MM5	94.8	0.3386	0.1184	2.9532	8.4444
33MM5	95.1	0.2976	0.1146	3.3604	8.7292
223MMM4	91.6	0.2824	0.1121	3.5412	8.9167
r^2		0.686	0.830	0.710	0.830

² Llamaremos FIRL a una función que tenga un coeficiente de correlación, r^2 , igual o mayor que 0.945 lo que señala una correlación alta.

³ La abreviatura utilizada para nombrar los compuestos es sugerida por Kier y Hall (23), y es como sigue, 2=etano, 3=propano, 4=butano, etc., M = metil, E =etil. Así, por ejemplo, el 34ME6 significa, 3-metil-4-etil-hexano.

9.3 Resultados del Modelo.

Presentamos a continuación los resultados que emergen del modelo.

9.3.1 Valores de los Índices D , \mathcal{D} , (S) y (S_i) de los Grafos Moleculares.

En la tabla 9.5. se presentan los valores de la función del grafo molecular asociado a los distintos hidrocarburos saturados. Los valores tabulados de las funciones comprenden grafos de dos hasta 9 vértices, incluyendo todos los posibles isómeros y algunos valores para grafos de 10 vértices. Se presentan solamente estos datos ya que son para los que se encontraron valores experimentales (anexo I).

Tabla. 9.5. Valores de D , \mathcal{D} , (S) y (S_i) para Grafos Moleculares de Hidrocarburos Saturados

No.	Nombre	No.C	D	\mathcal{D}	(S)	(S_i)
1		2	0.000	0.000	0.693	0.693
2		3	0.693	1.386	1.609	1.609
3		4	1.386	2.773	2.159	2.159
4	2M3	4	1.386	2.485	2.079	2.159
5		5	2.079	4.159	2.708	2.708
6	2M4	5	2.079	3.871	2.639	2.639
7	22MM3	5	2.079	3.466	2.398	2.526
8		6	2.773	5.545	3.091	3.091
9	2M5	6	2.773	5.257	2.976	3.035
10	3M5	6	2.773	5.257	2.934	2.996
11	22MM4	6	2.773	4.852	2.797	2.912
12	23MM4	6	2.773	4.970	2.845	2.934
13		7	3.466	6.931	3.412	3.412
14	2M6	7	3.466	6.644	3.434	3.367
15	3M6	7	3.466	6.644	3.271	3.326
16	3E5.	7	3.466	6.356	3.219	3.271
17	22MM5	7	3.466	6.238	3.164	3.258
18	23MM5	7	3.466	6.356	3.164	3.252
19	24MM5	7	3.466	6.356	3.219	3.283
20	33MM5	7	3.466	6.238	3.106	3.199
21	223MMM4	7	3.466	5.950	3.045	3.157
22		8	4.159	8.318	3.689	3.689
23	2M7	8	4.159	8.030	3.615	3.653
24	3M7	8	4.159	8.030	3.568	3.615
25	4M7	8	4.159	8.030	3.551	3.599
26	3E6.	8	4.159	7.994	3.501	3.551
27	22MM6	8	4.159	7.625	3.483	3.559
28	23MM6	8	4.159	7.742	3.466	3.543
29	24MM6	8	4.159	7.742	3.483	3.551
30	25MM6	8	4.159	7.742	3.535	3.584
31	33MM6	8	4.159	7.625	3.411	3.492
No.	Nombre	No.C	D	\mathcal{D}	(S)	(S_i)

32	34MM6	8	4.159	7.742	3.429	3.501
33	23ME5	8	4.159	7.742	3.411	3.483
34	33ME5	8	4.159	7.625	3.352	3.429
35	223MMM5	8	4.159	7.337	3.332	3.439
36	224MMM5	8	4.159	7.337	3.392	3.475
37	233MMM5	8	4.159	7.337	3.312	3.420
38	234MMM5	8	4.159	7.455	3.372	3.457
39	2233MMMM4	8	4.159	6.931	3.225	3.352
40	9	9	4.852	9.704	3.932	3.932
41	2M8	9	4.852	9.416	3.871	3.902
42	3M8	9	4.852	9.416	3.829	3.869
43	4M8	9	4.852	9.416	3.807	3.850
44	3E7	9	4.852	9.416	3.761	3.807
45	4E7	9	4.852	9.416	3.738	3.781
46	22MM7	9	4.852	9.011	3.761	3.823
47	23MM7	9	4.852	9.129	3.738	3.804
48	24MM7	9	4.852	9.129	3.738	3.801
49	25MM7	9	4.852	9.129	3.761	3.815
50	26MM7	9	4.852	9.129	3.807	3.845
51	33MM7	9	4.852	9.011	3.689	3.758
52	34MM7	9	4.852	9.129	3.689	3.755
53	35MM7	9	4.852	9.129	3.714	3.770
54	44MM7	9	4.852	9.011	3.664	3.732
55	23ME6	9	4.852	9.129	3.664	3.732
56	24ME6	9	4.852	9.129	3.689	3.747
57	33ME6	9	4.852	9.011	3.611	3.683
58	34ME6	9	4.852	9.129	3.638	3.698
59	223MMM6	9	4.852	8.723	3.611	3.704
60	224MMM6	9	4.852	8.723	3.638	3.720
61	225MMM6	9	4.852	8.723	3.689	3.752
62	233MMM6	9	4.852	8.723	3.584	3.679
63	234MMM6	9	4.852	8.841	3.611	3.695
64	235MMM6	9	4.852	8.841	3.664	3.729
65	244MMM6	9	4.852	8.723	3.611	3.695
66	334MMM6	9	4.852	8.723	3.555	3.644
67	33EE5	9	4.852	9.011	3.555	3.638
68	223MME5	9	4.852	8.723	3.555	3.644
69	233MME5	9	4.852	8.723	3.526	3.618
70	234MEM5	9	4.852	8.841	3.584	3.670
71	2233MMMM5	9	4.852	8.318	3.466	3.587
72	2234MMMM5	9	4.852	8.436	3.526	3.624
73	2244MMMM5	9	4.852	8.318	3.555	3.651
74	2334MMMM5	9	4.852	8.436	3.497	3.597
75	10	10	5.545	11.090	4.148	4.148
76	2M9	10	5.545	10.803	4.098	4.124
77	3M9	10	5.545	10.803	4.060	4.094
78	4M9	10	5.545	10.803	4.037	4.076
79	5M9	10	5.545	10.803	4.029	4.068

En la tabla 9.5, la primera columna indica la numeración del hidrocarburo, la segunda columna indica el nombre del alcano, las cuatro restantes columnas, el valor de los índices: D, \mathcal{D} , (S), y (S_i).

9.3.2 Correlación de D, \mathcal{D} , (S), y (S_i) con las Propiedades Físicoquímicas de Hidrocarburos Lineales.

En la tabla 9.6 presentamos los coeficientes de correlaciones lineales (r^2) entre los valores de D, \mathcal{D} , (S), y (S_i) para los grafos moleculares lineales de uno a diez vértices y las propiedades físicoquímicas analizadas. Como hemos mencionado esto se realizó para aislar el peso del factor masa molecular y de esta manera corroborar si estas funciones reflejan la dependencia lineal con el número de vértices.

Tabla 9.6

Propiedad	D	\mathcal{D}	(S)	(S _i)
S ^o _f (n=10)	0.988	1.000	0.949	0.949
C ^o _p (n=10)	0.988	1.000	0.945	0.945
ΔH ^o _f (n=10)	0.988	0.999	0.949	0.949
ΔG ^o _f (n=10)	0.986	1.000	0.940	0.940
ΔH ^o _v (n=6)	0.950	1.000	0.993	0.993
V _M (n=6)	0.956	1.000	0.990	0.990
R _M (n=6)	0.953	1.000	0.992	0.992
T _b (n=9)	0.985	0.987	0.985	0.986
γ (n=6)	0.960	0.982	0.998	0.998
T _c (n=9)	0.974	0.975	0.996	0.996
P _c (n=9)	0.961	0.968	0.998	0.998
T _m (n=9)	0.946	0.958	0.917	0.917

Como vemos, en la Tabla 9.6, los coeficientes de correlación lineal r^2 , para D oscilan entre 0.946 hasta 0.988, lo cual es una correlación muy alta y alta respectivamente. Por otro lado los valores de r^2 para \mathcal{D} , caen dentro de la categoría de las perfectas y excelentes, a excepción del punto de fusión que simplemente presenta una correlación alta (0.958), por otro lado los valores de r^2 para (S) va desde excelente (0.998) hasta moderada (0.949), la excepción nuevamente es el punto de fusión. Por último es denotar que los valores de r^2 para (S_i) son las mismas que las (S).

Como observamos D y \mathcal{D} son funciones invariantes de relación lineal para grafos lineales, indicando que reflejan la dependencia lineal de la masa molecular.

Para demostrar que, la influencia de la masa es proporcional al número de vértices, no solo es válida para grafos lineales, sino que es independiente del tipo de serie homóloga, hemos correlacionado linealmente los valores para la entropía de cuatro

conjuntos de grafos moleculares con los respectivos valores de σ^D . Cada grafo de la serie homóloga particular se distingue por el miembro anterior o sucede por un átomo de carbono, este conjunto lo podemos escribir como XMY, donde X indica la posición del metilo y Y, el número de átomos de la cadena principal del hidrocarburo.

Tabla 9.7

Nombre	No. C	S_f°	S_f°	ΔS_f°	σ^D	Nombre	No. C	S_f°	S_f°	ΔS_f°	σ^D
			Teor.	Exp- Teor.				Exp.	Teor.	Exp- Teor.	
2	2	54.7	55.0	-0.3	0.00	2M3	4	70.4	71.6	-1.2	2.77
3	3	64.5	64.4	0.1	1.39	2M4	5	82.1	81.2	0.9	4.16
4	4	74.1	73.9	0.2	2.77	2M5	6	91.0	90.8	0.2	5.55
5	5	83.5	83.3	0.2	4.16	2M6	7	100.4	100.3	0.1	6.93
6	6	92.9	92.7	0.2	5.55	2M7	8	109.8	109.9	-0.1	8.32
7	7	102.2	102.1	0.1	6.93	2M8	9	119.2	119.5	-0.3	9.70
8	8	111.6	111.6	0.0	8.32	2M9	10	128.5	129.0	-0.5	11.09
9	9	121.0	121.0	0.0	9.70		r^2				0.999
10	10	130.4	130.4	0.0	11.09		Interc.				52.5
					1.000		Pend.				6.9
					55.0		Desviación Est. ⁴				0.66
					6.8						
					0.16						

Nombre	No. C	S_f°	S_f°	ΔS_f°	σ^D	Nombre	No. C	S_f°	S_f°	ΔS_f°	σ^D
		Exp.	Teor.	Exp- Teor.				Teor.	Teor.	Exp- Teor.	
3M5	6	91.5	91.9	-0.4	5.55	4M7	8	109.3	109.6	-0.3	8.32
3M6	7	101.8	101.4	0.4	6.93	4M8	9	120.1	119.7	0.4	9.70
3M7	8	111.2	111.0	0.2	8.32	4M9	10	129.5	129.9	-0.4	11.09
3M8	9	120.6	120.6	0.0	9.70		r^2				0.998
3M9	10	129.9	130.1	-0.2	11.09		Interc.				48.9
					1.000		Pend.				7.3
					53.6		Desviación Est.				0.40
					6.9						
					0.30						

⁴ Los valores de desviación estándar de la correlación lineal tienen las unidades respectivas que se presentan en el anexo I, que por simplificación no se presentan aquí. Esto también es así para los unidades de las pendientes y valores de intersección que surgen en las ecuaciones de regresión lineal.

⁵ Los valores de desviación estándar de la correlación lineal tienen las unidades respectivas que se presentan en el anexo I, que por simplificación no se presentan aquí. Esto también es así para los unidades de las pendientes y valores de intersección que surgen en las ecuaciones de regresión lineal.

9.3.3 Invarianza de los Índices D , ${}^{\circ}D$, (S) , y (S_i) .

De la tabla 9.5 se observa la variabilidad de los valores de cada una de estas funciones. Como se observa en ella D , es una relación invariante con respecto al número de vértices, es decir la familia completa de isómeros tiene el mismo valor de D . Por el otro lado, ${}^{\circ}D$, no es una relación unívoca completa, en la discusión daremos la condición bajo la cual dos grafos isómeros tiene el mismo valor para ${}^{\circ}D$. Por último, las operaciones sobre los grafos (S) , y (S_i) tampoco inducen relaciones completamente unívocas.

Como de los cuatro índices ninguno induce a una función, pero ${}^{\circ}D$ da las mejores correlaciones para grafos lineales, entonces solo evaluamos ${}^{\circ}D$. Para que sea estrictamente una función, eliminamos los valores de los isómeros que presentan el mismo valor del índice a excepción de uno, el cual es tomado al azar, de tal manera que se obtenga una relación unívoca. Cuando se aplica la restricción anterior, ${}^{\circ}D$, correlaciona muy bien ocho propiedades. Presentamos estos resultados en la tabla 9.8.

Tabla 9.8

Propiedad	Ec. de Regresión Lineal	n	r^2	Pendiente	Intercepto	Des. Es. σ
S°_f	$6.9 D + 53.7$	24	0.992	6.9	53.7	1.8
C°_f	$3.8 D + 13.8$	24	0.987	3.8	13.8	1.3
ΔH°_f	$-3.5 D - 23.3$	24	0.954	-3.5	-23.3	2.4
ΔG°_f	$1.4 D - 8.0$	24	0.988	1.4	-8.0	0.6
ΔH°_v	$3.64 D + 10.47$	26	0.992	3.64	10.47	0.58
R_M	$3.3494 D + 12.9680$	26	0.969	3.3494	12.9680	1.0767
V_M	$11.163 D + 74.558$	26	0.961	11.163	74.558	4.041
T_b	$22.9 D - 54.0$	38	0.982	22.9	-54.0	6.8

A modo de ejemplo presentamos en la tabla 9.9 la predicción de las Energías Libres de Gibbs, con la ecuación de regresión inducida por ${}^{\circ}D$.

Tabla 9.9

Nombre	ΔG°_f Exp.	ΔG°_f Teórico	$\Delta(G^\circ_f)$ Exp.-Teo.	$^{\circ}D$
	Cal/mol	cal/mol	cal/mol	
2	-7.6	-8.0	0.4	0.000
3	-5.8	-6.1	0.3	1.386
4	-4.0	-4.1	0.1	2.773
2M3	-5.0	-4.5	-0.5	2.485
5	-2.0	-2.2	0.2	4.159
2M4	-3.2	-2.6	-0.6	3.871
22MM3	-4.1	-3.1	-1.0	3.466
6	0.0	-0.2	0.2	5.545
2M5	-1.1	-0.6	-0.5	5.257
22MM4	-1.9	-1.2	-0.7	4.852
23MM4	-0.6	-1.0	0.4	4.970
7	1.9	1.7	0.2	6.931
2M6	0.8	1.3	-0.5	6.644
22MM5	2.6	0.9	1.7	6.238
23MM5	0.3	0.7	-0.4	6.356
223MMM4	1.2	0.3	0.9	5.950
8	3.9	3.6	0.3	8.318
2M7	2.8	3.2	-0.4	8.030
22MM6	2.2	2.7	-0.5	7.625
224MMM5	3.0	2.3	0.7	7.337
9	5.9	5.6	0.3	9.704
2M8	4.8	5.2	-0.4	9.416
10	7.8	7.5	0.3	11.090
2M9	6.7	7.1	-0.4	10.803
$S^\circ = 1.4 \text{ } ^{\circ}D - 8.0$				
Coef. Corr. r^2		0.988	Intercepto	-8.0
Pendiente		1.4	Des. Est.	0.6

9.3.4 Correlación de D , $^{\circ}D$, (S) , y (S_i) y otros Índices Topológicos con Propiedades Fisicoquímicas de Hidrocarburos Normales y Ramificados.

Ahora presentamos los resultados de la correlación de las funciones D , $^{\circ}D$, (S) , y (S_i) de todos los grafos con las 12 propiedades fisicoquímicas analizadas.

Aun cuando ningún índice induzca una función, estos resultados nos servirán para contrastar el peso de la masa molecular y la ramificación. Se han incluido los índices $^{\circ}\chi$, $^1\chi$ y H , ya que estos presentan las mejores correlaciones de todos los reportados en la literatura. Tales resultados se presentan en la Tabla 9.10.

Tabla 9.10.

Propiedad	D	\mathcal{D}	(S)	(Si)	${}^0\chi$	${}^1\chi$	H
S°_f (n=40)	0.969	0.992	0.928	0.915	0.926	0.996	0.941
C°_p (n=40)	0.996	0.985	0.941	0.943	0.987	0.974	0.991
ΔH°_f (n=40)	0.979	0.946	0.917	0.932	0.996	0.920	0.989
ΔG°_f (n=40)	0.973	0.981	0.912	0.905	0.942	0.986	0.957
ΔH°_v (n=69)	0.918	0.982	0.935	0.942	0.799	0.993	0.817
V_M (n=69)	0.973	0.951	0.894	0.691	0.924	0.903	0.914
R_M (n=69)	0.997	0.963	0.878	0.942	0.975	0.926	0.958
T_b (n=79)	0.974	0.974	0.951	0.959	0.930	0.966	0.929
γ (n=68)	0.775	0.782	0.650	0.691	0.706	0.821	0.745
T_c (n=74)	0.942	0.925	0.890	0.907	0.919	0.916	0.920
P_c (n=74)	0.862	0.880	0.950	0.952	0.813	0.846	0.787
T_m (n=56)	0.199	0.180	0.189	0.203	0.206	0.166	0.203

Los resultados de la Tabla 9.10 nos dejan ver D, correlaciona siete propiedades, por otro lado \mathcal{D} lo hace con ocho, lo que indican que son los mas exitosos. Por otro lado, el indice de Randic, ${}^1\chi$, correlaciona cinco propiedades, mientras que el de Harary, correlaciona solo cuatro propiedades, los restantes presentan muy poca correlación.

Hemos calculado las ecuaciones de regresión lineal para las propiedades fisicoquímicas que son correlacionadas por \mathcal{D} para poder observar las desviaciones estándar. En la Tabla 9.11 se presentan tales datos.

Tabla 9.11

Propiedad	Ec. de Regresión Lineal	n	r^2	Pendiente	Intercepto	Des. Es. σ
S°_f	$7.0 \mathcal{D} + 53.3$	40	0.992	7.0	53.3	1.7
C°_p	$3.9 \mathcal{D} + 13.9$	40	0.985	3.9	13.9	1.3
ΔH°_f	$-3.5 \mathcal{D} - 23.3$	40	0.984	-3.5	-23.3	2.4
ΔG°_f	$1.4 \mathcal{D} - 8.0$	40	0.981	1.4	-8.0	0.5
ΔH°_v	$3.54 \mathcal{D} + 11.02$	69	0.982	3.540	11.020	0.730
R_M	$3.4300 \mathcal{D} + 12.6258$	69	0.963	3.43	12.63	1.0049
V_M	$11.353 \mathcal{D} + 73.66$	69	0.951	11.35	73.66	3.845
T_b	$21.9 \mathcal{D} - 47.0$	79	0.973	21.9	-47.0	6.9

9.3.5 Combinación de \mathcal{D} con J y H.

Como nuestro objetivo es generar una FIRL, y aunque \mathcal{D} , da buenas correlaciones, no induce a una función invariante de relación lineal dada que no distingue completamente un conjunto de isómeros, por lo que, lo combinamos con los indices, J y H, (S) y (Si) para generar cuatro funciones $\mathcal{D} + \ln J$, $\mathcal{D} + \ln H$, $\mathcal{D} + (S)$ y $\mathcal{D} + (Si)$. Los resultados se presentan en la 9.12.

Tabla 9.12

Propiedad	Funciones			
	$\mathcal{D} + \text{Ln } J$	$\mathcal{D} + \text{Ln } H$	$\mathcal{D} + (S)$	$\mathcal{D} + (S_i)$
Físicoquímica				
S_f° (n=40)	0.982	0.983	0.988	0.987
C_p° (n=40)	0.992	0.990	0.985	0.987
ΔH_f° (n=40)	0.963	0.959	0.952	0.952
ΔG_f° (n=40)	0.977	0.976	0.977	0.976
ΔH_i° (n=69)	0.971	0.975	0.980	0.980
V_M (n=69)	0.961	0.961	0.953	0.953
R_M (n=69)	0.982	0.997	0.956	0.770
T_b (n=79)	0.986	0.986	0.979	0.981
γ (n=68)	0.805	0.791	0.765	0.770
T_c (n=74)	0.951	0.942	0.928	0.904
P_c (n=74)	0.886	0.897	0.904	0.931
T_m (n=56)	0.194	0.194	0.184	0.187

Las funciones $\mathcal{D} + (S)$, y $\mathcal{D} + \text{Ln } H$, son FIRL para el siguiente conjunto de ocho propiedades: $P = \{S_f^{\circ}, C_p^{\circ}, \Delta H_f^{\circ}, \Delta G_f^{\circ}, \Delta H_i^{\circ}, V_M, R_M, T_b\}$.

La función $\mathcal{D} + \text{Ln } J$, es una FIRL para el siguiente conjunto de nueve propiedades $P = \{S_f^{\circ}, C_p^{\circ}, \Delta H_f^{\circ}, \Delta G_f^{\circ}, \Delta H_i^{\circ}, V_M, R_M, T_b, T_c\}$.

Dado que la función $\mathcal{D} + \text{Ln } J$, presenta mayor número de propiedades y mejores coeficientes de correlación presentamos las ecuaciones de regresión lineal para cada propiedad. Estos datos se resumen en la Tabla 9.13

Tabla 9.13

Propiedad	Ecuación de Regresión Lineal	n	r^2	Pendiente	Intercepto	σ
S_f°	$6.6(\mathcal{D} + \text{Ln } J) + 49.2$	40	0.982	6.6	49.2	2.6
C_p°	$3.7(\mathcal{D} + \text{Ln } J) + 11.3$	40	0.992	3.7	11.2	1.0
ΔH_f°	$-3.4(\mathcal{D} + \text{Ln } J) - 20.8$	40	0.963	-3.4	-20.8	1.9
ΔG_f°	$1.3(\mathcal{D} + \text{Ln } J) - 8.9$	40	0.977	1.3	-8.9	0.6
ΔH_i°	$3.39(\mathcal{D} + \text{Ln } J) + 8.31$	69	0.971	3.4	8.310	0.92
R_M	$3.330(\mathcal{D} + \text{Ln } J) + 9.552$	69	0.982	3.330	9.552	0.708
V_M	$10.973(\mathcal{D} + \text{Ln } J) + 63.917$	69	0.961	10.973	63.917	3.432
P_b	$20.6(\mathcal{D} + \text{Ln } J) - 45.6$	79	0.986	22.63	-45.57	2.37
T_c	$30.34(\mathcal{D} + \text{Ln } J) + 77.40$	74	0.951	30.34	77.4	3.87

Para comparar mejor el coeficiente de correlación entre las funciones más exitosas de correlación, resumimos en una sola tabla estos datos.

Tabla 9.14

Prop.	Funciones			Coef. de correlación r^2			Des. Est. σ		
	\mathcal{D}	$\mathcal{D} + \text{Ln}J$	Mejor	\mathcal{D}	$\mathcal{D} + \text{Ln}J$	Mejor	\mathcal{D}	$\mathcal{D} + \text{Ln}J$	Mejor
S_f°	"	"	$\text{Ln}Z$	0.992	0.982	0.997	1.7	2.6	1.1
C_p°	"	"	$^\circ D$	0.985	0.992	0.996	1.3	1.0	0.7
ΔH_f°	"	"	$^\circ \chi$	0.984	0.963	0.996	2.4	1.9	0.7
ΔG_f°	"	"	$\text{Ln} P_3 + \mathcal{D}$	0.981	0.977	0.986	0.5	0.6	0.5
ΔH_f°	"	"	$^1 \chi$	0.982	0.971	0.993	0.73	0.92	0.46
R_M	"	"	$D + (S_i)$	0.963	0.961	0.995	1.0049	0.7080	0.3654
V_M	"	"	$D + (S_i)$	0.951	0.982	0.981	3.845	2.413	2.413
P_b	"	"	$\text{Ln} p_3 + \mathcal{D}$	0.973	0.986	0.988	3.9	3.4	3.3
T_c	"	"	$J + \mathcal{D}$	-	0.951	0.957	6.9	5.87	1.2

Presentamos el poder de predicción de las funciones \mathcal{D} y $\mathcal{D} + \text{Ln}J$. Esto se hace para un pequeño conjunto de hidrocarburos no usados en la correlación original. Presentamos estas predicciones sólo para cinco propiedades fisicoquímicas debido a la falta de datos experimentales. Los resultados se presentan en las Tablas 9.15, 9.16, 9.17, 9.18 y 9.19.

9.3.6 Predicción de Propiedades Fisicoquímicas a través de \mathcal{D} .

Tabla 9.15

Nombre	S_f°					
	\mathcal{D}			$\mathcal{D} - \text{Ln}J$		
	Experimental	Teórico	Exp.-Teor.	Experimental	Teórico	Exp.-Teor.
22MM8	122.29	126.08	-3.79	122.29	125.17	-2.88
223MME6	120.56	122.88	-2.32	120.56	123.63	-3.07
34EM7	126.01	125.72	0.30	126.01	125.74	0.27
223MMM7	122.56	124.89	-2.33	122.56	125.00	-2.44
11	139.48	140.64	-1.16	139.48	138.71	0.77
σ			1.52			1.84

Tabla 9.16

ΔH°_f						
Nombre	\mathcal{D}			$\mathcal{D} - \ln J$		
	Experimental	Teórico	Exp.-Teor.	Experimental	Teórico	Exp.-Teor.
22MM8	-63.93	-59.69	-4.24	-63.93	-59.93	-4.00
223MME6	-61.89	-58.09	-3.80	-61.89	-59.14	-2.75
34EM7	-59.87	-59.51	-0.36	-59.87	-60.23	0.36
223MMM7	-62.58	-59.09	-3.49	-62.58	-59.85	-2.73
11	-64.60	-66.97	2.37	-64.60	-66.91	2.31
σ			2.54			2.61

Tabla 9.17

ΔG°_f						
Nombre	\mathcal{D}			$\mathcal{D} + \ln J$		
	Experimental	Teórico	Exp.-Teor.	Experimental	Teórico	Exp.-Teor.
22MM8	6.03	6.56	-0.53	6.03	6.06	-0.03
223MME6	8.58	5.92	2.66	8.58	5.76	2.82
34EM7	8.98	6.48	2.50	8.98	6.18	2.80
223MMM7	7.89	6.32	1.57	7.89	6.03	1.86
11	9.94	9.47	0.47	9.94	8.73	1.21
σ			1.36			1.20

Tabla 9.18

ΔH°_v						
Nombre	\mathcal{D}			$\mathcal{D} + \ln J$		
	Experimental	Teórico	Exp.-Teor.	Experimental	Teórico	Exp.-Teor.
10	50.43	50.28	0.15	50.43	49.21	1.22
2M9	49.63	49.26	0.37	49.63	48.39	1.24
3M9	49.71	49.26	0.45	49.71	48.53	1.18
5M9	49.34	49.26	0.08	49.34	48.65	0.69
22M8	47.13	47.82	-0.70	47.13	47.33	-0.20
11	56.43	55.19	1.24	56.43	54.29	2.14
σ			0.63			0.75

Tabla 9.19

T_b						
Nombre	\mathcal{D}			$\mathcal{D} + \ln J$		
	Experimental	Teórico	Exp.-Teor.	Experimental	Teórico	Exp.-Teor.
10	174.11	172.87	1.24	174.11	175.98	-1.87
2M9	167.00	166.59	0.41	167.00	171.16	-4.16
3M9	167.80	166.59	1.21	167.80	171.96	-4.16
22MM8	155.00	157.69	-2.69	155.00	164.9	-9.90
223MME6	159.00	147.69	11.31	159.00	160.25	-1.25
34EM7	140.40	156.56	-16.16	140.40	166.65	-26.25
223MMM7	158.00	153.97	4.03	158.00	164.4	-6.40
11	195.90	203.25	-7.35	195.90	205.94	-10.04
σ			8.12			8.07

9.3.7 Correlación del Punto de Fusión con $\ln \mathcal{D}$.

Hasta aquí hemos presentado los resultados para la cual el \mathcal{D} y $\mathcal{D} + \ln J$ son exitosos, sin embargo, cuatro propiedades fisicoquímicas no son correlacionados exitosamente por ni una de ambas funciones. Mostramos, sin embargo que \mathcal{D} , es posible que de cuenta del peso de la masa molecular en el punto de fusión, hecho que se muestra en la Tabla 9.21.

Tabla 9.21

Nombre*	T_m		ΔT_m Exp.-Teor. °C	\mathcal{D}	$\ln \mathcal{D}$
	Exp. °C	Teórico. °C			
2	-183.27			0.000	-
3	-187.69	-181.03	-6.66	1.386	0.327
4	-138.35	-132.72	-5.63	2.773	1.020
5	-129.72	-104.46	-25.26	4.159	1.425
6	-95.35	-84.41	-10.94	5.545	1.713
7	-90.61	-68.86	-21.75	6.931	1.936
8	-56.79	-56.15	-0.64	8.318	2.118
9	-53.52	-45.40	-8.12	9.704	2.273
10	-30.00	-36.10	6.10	11.090	2.406
11	-26.00	-27.89	1.89	12.477	2.524
12	-10.00	-20.54	10.54	13.863	2.629
13	-6.00	-13.90	7.90	15.249	2.725
14	5.50	-7.84	13.34	16.636	2.812
15	10.00	-2.26	12.26	18.022	2.892
16	18.00	2.91	15.09	19.408	2.966
17	22.00	7.72	14.28	20.794	3.035
18	28.00	12.22	15.78	22.181	3.099
19	32.00	16.44	15.56	23.567	3.160
20	36.00	20.43	15.57	24.953	3.217
44	86.45	79.48	6.97	58.224	4.064
46	88.05	82.72	5.33	60.997	4.111
50	92.15	88.79	3.36	66.542	4.198
52	94.05	91.63	2.42	69.315	4.239
60	99.25	101.98	-2.73	80.405	4.387
62	100.55	104.34	-3.79	83.178	4.421
64	102.15	106.63	-4.48	85.950	4.454
66	103.65	108.84	-5.19	88.723	4.486
67	104.15	109.92	-5.77	90.109	4.501
70	105.35	113.07	-7.72	94.268	4.546
82	110.35	124.39	-14.04	110.904	4.709
94	113.85	134.14	-20.29	127.539	4.848
100	115.25	138.54	-23.29	135.857	4.912
		r^2		0.700	0.980
		Pendiente			69.3
		Intercepto			-203.0
		σ			12.2

*Los datos experimentales de temperatura de fusión del etano al decano, fueron tomados de la referencia 41. Los restantes datos se tomaron de la referencia 59.

Lo anterior no fue posible evaluarlo en la presión crítica, la temperatura crítica y la tensión superficial, debido a la falta de datos puramente experimentales. A pesar de ello con los datos disponibles se obtienen los siguientes resultados.

Tabla 9.22

Propiedad	Indices	
	\bar{D}	$\ln \bar{D}$
Fisicoquímica		
T_b (n=9)	0.987	0.989
γ (n=6)	0.982	1.000
T_c (n=9)	0.975	0.979
P_c (n=9)	0.968	1.000

10. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

10.1 Dependencia de Propiedades Físicoquímicas entre Sí.

Del análisis realizado en la sección 3.5, sabemos que, de todas las propiedades físicoquímicas dependen tanto de la masa molecular como de la ramificación o simetría. Sin embargo, no sabemos exactamente la forma de su dependencia. Para simplificar la discusión, escribimos la anterior aseveración de la siguiente manera: cualquier propiedad físicoquímica i , de una molécula, P_i , depende del número de vértices, v , y de la ramificación o de la valencia, δ , es decir, $P_i = P_i(v, \delta)$. Lo anterior también se puede escribir como: $P_i \propto g(v, \delta)$ donde g es una función a determinar. Se puede también suponer que $P_i \propto s(v)t(\delta)$ u otra combinación, donde s y t son funciones a determinar y por supuesto también las constantes para llegar a la igualdad.

Debido a que no se puede realizar un análisis completo de la relación entre las propiedades físicoquímicas, llevamos a cabo una correlación lineal entre ellas para encontrar relaciones entre las mismas, que nos permitan agruparlas de tal manera que sea más fácil intuir la forma matemática de g o s y t y de esta manera llegar a una FIRL para estas propiedades físicoquímicas que se espera tengan dependencia similar de las características topológicas de la geometría molecular.

En la Tabla 9.1 se presentan el valor del coeficiente de correlación lineal, para las correlaciones entre las doce propiedades físicoquímicas entre sí. Como se esperaba, las propiedades termodinámicas: S_f° , C_p° , ΔH_f° , ΔG_f° y ΔH_r° , están altamente correlacionadas entre sí. Sin embargo, no se cumple totalmente una transitividad, es decir, si la propiedad A está altamente correlacionada con la propiedad B, y B con C, no se puede deducir que A y C están altamente correlacionadas. Por ejemplo: S_f° tiene una alta correlación con C_p° ($r^2=0.967$) y C_p° , a su vez tiene una correlación muy alta con ΔH_r° ($r^2=0.981$), pero ΔH_r° no tiene una correlación alta con S_f° ($r^2=0.919$); así pues, no podemos deducir que las propiedades físicoquímicas correlacionadas entre necesariamente tengan la misma función g o h y t . Lo anterior se debe a que el coeficiente de correlación lineal no indica necesariamente una relación causa-efecto, sino solamente señala una dependencia entre dos variables (62).

De la misma tabla, vemos que cuatro de las cinco propiedades termodinámicas están correlacionadas altamente entre sí, la excepción es ΔH_f° , la cual solamente está correlacionada con la capacidad calorífica. De esto podemos parcialmente decir que las propiedades termodinámicas, están altamente correlacionadas si, ya que estas son propiedades extensivas, y como se señaló en la sección 3.5, estas dependen linealmente

de la masa molecular, así pues es fácil pensar que la función h , para estas propiedades sea una función lineal.

La tabla 9.5 también revela que la T_b y T_c , tienen una alta correlación con las propiedades termodinámicas: S_f° , C_p° , y ΔG_f° , esto nos permite suponer que también depende linealmente de la masa molecular y probablemente de la misma forma matemática de la ramificación. Un dato importante es la excelente correlación entre C_p° y la R_M . Por último vemos que la R_M y el V_M tienen una correlación muy alta entre ellas, tal como se esperaba (ecuación 3.26). Los párrafos anteriores nos permiten admitir que el grupo de propiedades (S_f° , ΔH_f° , ΔG_f° , ΔH_v° , V_M , R_M , T_b , y T_c), están correlacionadas entre sí al menos con una propiedad de las mismas.

Además de la forma de la dependencia con la masa, se puede obtener más información de este conjunto de propiedades fisicoquímicas, para deducir la forma de la función r . De los datos experimentales (anexo I) vemos que estas propiedades fisicoquímicas dependen principalmente de la masa molecular, ya que los isómeros de un determinado número de carbonos, digamos p , tiene valores de la propiedad que se ubican en el rango de los valores del alcano lineal con p carbonos y el alcano lineal inmediato inferior, es decir con $p - 1$ carbonos. Por ejemplo el máximo valor de la entalpía de formación para la familia \mathfrak{I}_{pq} (definición 16) le corresponde al alcano lineal. El valor de la entalpía para los demás isómeros, x , está por debajo de la del alcano lineal de esta familia, pero tiene valor superior al alcano lineal inmediatamente inferior. Esto lo podemos escribir formalmente como sigue: Sea P_i el valor de una propiedad fisicoquímica, h_{ip} el isómero lineal de la familia \mathfrak{I}_{pq} , con p vértices y h_{ip-1} un isómero lineal con $p-1$ vértices, escribimos:

$$P_i(h_{ip-1}) < P_i(\mathfrak{I}_{pq}) < P_i(h_{ip}) \quad 10.1$$

La desigualdad 10.1 se puede considerar como una condición que deben presentar los valores de una propiedad fisicoquímica para un conjunto de isómeros, para que tal propiedad dependa principalmente de la masa molecular. Las propiedades analizadas aquí que cumplen exactamente con 10.1 son: S_f° , ΔH_f° , ΔG_f° , ΔH_v° , T_b y T_c . Por otro lado, las propiedades que no cumplen estrictamente con 10.1, ya que presentan algunas excepciones, son: S_f° y γ .

Las restantes propiedades no cumplen con 10.1, por ejemplo, para punto de fusión, hay miembros de \mathfrak{I}_{pq} que presentan un valor para esta propiedad, superior a alcanos con 3 o 4 carbonos más que éstos, dependiendo así esta propiedad fuertemente de la simetría o ramificación. Por último, las restantes propiedades fisicoquímicas: V_M , R_M , y P_c .

no cumplen con 10.1, pero tampoco se comportan como el punto de fusión. Para estas propiedades se cumple que: para una familia de isómeros con p vértices, \mathfrak{I}_{pq} , los valores correspondientes a una propiedad fisicoquímica P_i , son siempre menores que para cualquier miembro de la familia $\mathfrak{I}_{(p-1)q}$, es decir,

$$P_i(h_i) < P_i(h_j) \quad 10.2$$

para todo $h_i \in \mathfrak{I}_{pq}$ y $h_j \in \mathfrak{I}_{(p-1)q}$.

La diferencia entre las desigualdades 10.1 y 10.2, es que ya no se impone una cota superior para el valor de propiedad fisicoquímica. Como no hay una tendencia común con respecto a la ramificación, entre las propiedades que cumplen con 10.1 y 10.2 no existe una correlación alta, la cual está confirmada con la Tabla 9.1, y como además, no hay una tendencia similar en las propiedades que cumplen con 10.2, tampoco estas presentan una alta correlación entre sí.

10.2 Correlación de Índices Topológicos con Alcanos Lineales.

Del primer párrafo de la sección, tenemos que $P_i \propto s(v)r(\delta)$, por lo que si hacemos $r(\delta) = 1$, manteniendo constante el tipo carbono o la valencia de los vértices, entonces podemos evaluar $s(v)$. Notemos que independientemente de la forma de cómo estén relacionados P_i con $s(v)$ y $r(\delta)$, hacer $r(\delta) = 1$, nos asegura que P_i depende solo de v y por lo tanto de la masa molecular.

En la sección 3.8.1 hemos descrito varios índices topológicos, estos están basados en las propiedades topológicas de los grafos moleculares: vértice y valencia de estos. Es de esperar pues que estas nos permitan determinar la función $s(v)$. Con este fin, hemos correlacionado el valor del índice topológico del grafo molecular con las respectivas propiedades fisicoquímicas. Esta operación se hizo con índices topológicos estructurales, de conectividad, de información y los llamados *ad hoc*, (A pesar de su adjetivación, a estas últimas se les puede dar interpretación estructural). Sin embargo, solo se muestran los resultados para los más exitosos, los cuales están resumidos en la tabla 9.2.

La razón de hacer solamente correlaciones lineales es por que el análisis de algunas propiedades termodinámicas (sección 3.5), indican que estas dependen linealmente del número de vértices o masa molecular, en otras palabras, para estas propiedades $s(v)$ es lineal. Por lo tanto, cualquier índice que induzca una función que refleje esta propiedad es candidato a generar una FIRL. Para las propiedades fisicoquímicas para las cuales $s(v)$ no es lineal, es más fácil deducir la forma de $s(v)$, esto lo discutiremos mas adelante.

De la tabla 9.2 tenemos que los índices f , ${}^{\circ}\chi$, ${}^1\chi$, y H proporciona alta correlación lineal, los cuales inducen a una función y esta es invariante para alcanos lineales. Es decir, podemos construir una función lineal, a través de una regresión lineal entre el conjunto de valores de los índices y el conjunto de valores de una propiedad fisicoquímica. En términos formales (véase la definición 23), tenemos:

Si P_i es el conjunto de valores de una propiedad fisicoquímica, $P_i = \{ P_{i1}, P_{i2}, \dots \}$ e $i \in \{ S_f^{\circ}, C_p^{\circ}, \Delta H_f^{\circ}, \Delta G_f^{\circ}, \Delta H_v^{\circ}, V_M, R_M, T_b, \gamma, T_c, P_c \text{ y } T_m \}$, entonces

$$p_i = a_s(h_{ii}) + b_i \quad 10.3$$

donde a_i y b_i son constantes obtenidos a través de la regresión lineal, h_{ii} es el grafo lineal del alcano i y s puede ser: f , ${}^{\circ}\chi$, ${}^1\chi$, o H . Es claro que f , ${}^{\circ}\chi$, ${}^1\chi$, y H inducen una relación lineal para un conjunto de propiedades fisicoquímicas, por lo que estas son funciones invariantes de relación lineal.

Los índices f , ${}^{\circ}\chi$, ${}^1\chi$, y H , dan excelentes correlaciones ($r^2 = 1.00$) para las siguientes propiedades: S_f° , C_p° , ΔH_f° , ΔG_f° , ΔH_v° , V_M , y R_M . Mientras que las correlaciones para las restantes propiedades: T_b , γ , T_c , P_c y T_m , no son perfectas ($r^2 < 1.00$), por lo que no se puede asegurar completamente la dependencia lineal con la masa molecular. La razón, por la que estos índices dan excelentes correlaciones, es que estas son funciones basadas sobre los conceptos de distancia y valencia los cuales cuantifican el tamaño del grafo y por lo tanto el número de vértices, el valor de ellos aumenta de una manera gradual, y hemos visto que hay un aumento gradual para el valor de la masa molecular para un conjunto de grafos moleculares lineales que son consecutivos en una serie homóloga. Por ejemplo, el índice de Randic, ${}^{\circ}\chi$ está definido como la sumatoria de la valencia de cada vértice del grafo. Al aplicar esta operación al conjunto de grafos moleculares lineales, llegamos a la siguiente expresión analítica, ${}^{\circ}\chi = 2 + n\sqrt{2}$ lo que demuestra que es linealmente dependiente del número de aristas, y por lo tanto de la masa molecular.

Por el otro lado, los restantes índices no dan relaciones lineales entre las propiedades fisicoquímicas y el conjunto de los alcanos normales, por lo que estos no son útiles para modelar relaciones estructura-propiedad fisicoquímica que dependen linealmente de la masa molecular. Como se ha escrito, no se pueden analizar algebraicamente estos índices, para demostrar satisfactoriamente lo anterior, ya que no hay expresiones analíticas para todos los índices. Sin embargo, podemos dar un ejemplo: la expresión analítica para el índice de Wiener para grafos lineales es: $w(G) = 1/6(n^3 - n)$ esta función claramente no es lineal con respecto al número de carbonos o aristas por lo que no puede

reflejar la aditividad de la masa molecular. No incluimos la deducción de las funciones analíticas de cada índice, ya que esto está fuera del objetivo del presente trabajo.

En la parte de los antecedentes, hemos mencionado que se alcanzan mejores correlaciones para algunas propiedades fisicoquímicas, cuando se aplican otras operaciones a los índices, por ejemplo Mihalic y Trinajstić (45), encontraron una correlación alta entre el punto de ebullición y el índice de Hosoya, cuya ecuación de correlación es $T_b = A + B \ln Z + C(\ln Z)^2$, esta correlación da un valor de $r^2 = 0.995$, con 40 alcanos, y una desviación estándar de 4.52 °C, esto es en principio una alta correlación, sin embargo, no se puede interpretar toda la ecuación en términos estructurales, ya que ésta es simplemente una forma de ajustar la correlación.

Generalmente todas las correlaciones con los índices anteriores, involucran expresiones algebraicas del tipo utilizado por Mihalic y Trinajstić, como un ejemplo más, Needhman *et. al.* (23), encontraron una correlación entre el punto de ebullición, y el índice de Randić, la ecuación de correlación es $T_b = -9.6 + 30.1 \chi^1 - 49.0 \chi^0 + 5.7 \chi^4 - 94.5 \chi_{11} + 8.4 \chi_p$ con $r^2 = 0.997$, $\sigma = 1.86$ y $n=74$. Se mejora la correlación y la desviación estándar disminuye, sin embargo, aunque χ^1 , χ^0 , χ^4 , χ_{11} , y χ_p , tengan interpretación estructural, darle interpretación estructural a χ^0 y a todo el polinomio es complicado, y hasta es probable que no se pueda hacer.

Debido a que muchos autores han demostrado que el logaritmo natural de los índices suele aumentar la correlación lineal, podemos inferir que la otra forma en que dependen las propiedades fisicoquímicas de la masa molecular es una dependencia logarítmica. Así pues, aplicamos el logaritmo natural, \ln , a todos los índices y los correlacionamos con las propiedades fisicoquímicas, con el fin de comprobar lo anterior. Además de esto, la otra razón de aplicar el logaritmo natural a todos los índices es observar si alguno de los índices que no correlacionaron a las propiedades fisicoquímicas que depende de la linealmente de la masa, pueda hacerlo con este artificio, lo cual indicaría parcialmente que dicho índice varía exponencialmente con el número de vértices. Del anexo II, vemos que algunos índices aumentan rápidamente su valor por lo que la aplicación de \ln , disminuye su valor. Por ejemplo, el valor del índice de Wiener para alcanos lineales es $w(G) = 1/6(n^3 - n)$, donde n es el número de vértices, su logaritmo natural es: $\ln w(G) = -\ln 6 + 2 \ln n + \ln(n-1)$, la cual no es lineal y como se demuestra en la Tabla 9.3 ninguna propiedad que dependa linealmente de la masa molecular, da alta correlación con $\ln w(G)$.

De la Tabla 9.3 vemos que la correlación para FIRL para los grafos lineales, disminuye drásticamente, mientras que para aquellas que no la son, aumenta la correlación. Este resultado es sencillo de explicar, pues hemos visto que todas las propiedades

fisicoquímicas dependen de la masa, y al parecer dependen linealmente de la masa molecular, como solo estamos correlacionando alcanos lineales, entonces es lógico que las funciones que dependen linealmente de los vértices sean FIRL, por lo que al aplicar el logaritmo natural dejen de serlo. Una excepción es el punto de ebullición, el cual está bien correlacionado con $1/\chi$ y $\ln 1/\chi$ este hecho se puede explicar de la siguiente forma: el punto de ebullición, no depende linealmente de la masa molecular, sino logarítmicamente, pero como $1/\chi$ y $\ln 1/\chi$ son ligeramente iguales, debido a que $1/\chi$ varía muy poco entre uno y otro alcanos sucesivos de la misma serie homóloga (recuérdese que esta es definida como el inverso de la raíz cuadrada del producto de las valencias de dos vértices sucesivos), por lo que la correlación del punto de ebullición cambia muy poco, de 0.987 a 0.986. Por otro lado, las funciones que no son FIRL, aumentan la correlación pero no llegan a ser FIRL, esto se debe a que disminuye su valor como en el análisis de $\ln w(G)$, pero no llegan a ser lineales.

Ahora deseamos analizar la función $r(\delta)$, para ello, hacemos $s(v) = 1$, es decir se mantiene constante el número de vértices, para evaluar la ramificación. Desgraciadamente esto no se pudo realizar ya que de los índices anteriormente descritos, solo dos son funciones unívocas, el índice de Balaban, J y el índice de Harary, H . Ninguna de dichas funciones pueden dar cuenta de las relaciones de ramificación en las propiedades. No hemos escrito todos los resultados ya que presentan correlaciones muy bajas, como ejemplo véase la Tabla 9.4. En dicha tabla se presenta una familia de isómeros de siete vértices con sus respectivos puntos de ebullición, como se observa la ramificación en el punto de fusión varía inversamente. Los índices J y H , crecen con la ramificación, por lo que varían contrariamente con el punto de ebullición. Al aplicar el recíproco a ambos índices, la dirección de la variación es la misma, sin embargo, el coeficiente de correlación es muy bajo. Se aplicaron otras operaciones a estos índices, pero no se logró una buena correlación. Análisis similares se realizaron para las demás propiedades fisicoquímicas.

10.3 Análisis del Resultado del Modelo.

10.3.1 Sobre los Índices Topológicos D , \mathcal{D} , (S) y (S) .

El modelo propuesto, se construyó a partir de hechos basados estrictamente en el análisis de los factores que influyen en las propiedades fisicoquímicas. Como se mencionó al inicio de la sección, toda propiedad fisicoquímica, i , para los miembros de \mathcal{A} dependen del número de aristas y tipo de valencia de estas que caracterizan al grafo molecular, $P_i \propto g(v, \delta)$. Como v y δ son invariantes en la estructura molecular, para cualquier geometría de esta, (por ejemplo en los conformeros), es de suponer que una operación sobre el grafo

molecular que dependa estrictamente de ambos factores, refleja la topología de dicha estructura. Se propusieron cuatro índices topológicos basados en operaciones sobre los grafos moleculares de \bar{A} , las cuales se presentan en la tabla 9.5.

El primer índice, D , está construido sobre rutas que conectan los vértices (definición 17), y sorprendentemente, el índice da el mismo valor para una familia de isómeros (tabla 9.5, columna 4), por lo que esta no puede dar cuenta de la ramificación. Es decir es invariante bajo el isomerismo, o no hay formas de diferenciar a los miembros de \bar{A} . El segundo índice topológico, \mathcal{D} (tabla 9.5, columna 5), está basado sobre las rutas que conectan a los vértices entre sí y la valencia de estos (definición 18), por lo que ésta debe distinguir los isómeros, sin embargo, la distinción no es completa, ya que para dos isómeros con la misma terna, $[x(\delta^2), y(\delta^3), z(\delta^4)]$ donde $x(\delta^2)$, $y(\delta^3)$, y $z(\delta^4)$ son el número de vértices con valencia 2, 3 y 4 respectivamente, el valor de \mathcal{D} es el mismo para ambos isómeros. Así pues, \mathcal{D} es invariante bajo la terna $[x(\delta^2), y(\delta^3), z(\delta^4)]$.

De los datos de la Tabla 9.5, vemos que D es una función con respecto al número de vértices, esta es propiedad necesaria pero no suficiente para cuantificar la masa molecular. Por otro lado, \mathcal{D} es una función que crece con el número de vértices y disminuye con la ramificación. Por último, como ambos índices se obtienen del determinante de la matriz de distancia de ruta, matriz de distancia de ruta-valencia, respectivamente, y como la determinante de estas nunca es cero, se deduce que cada vértice es linealmente independiente de los otros, en otras palabras si se agrega un átomo de carbono este no modifica el peso de los demás vértices, ni los vértices presentes en la molécula modifican el peso del vértice que se agregará, esta es una propiedad que venimos buscando para que refleje la aditividad de la masa, en el primer caso y la aditividad de la ramificación en el segundo caso.

Los índices topológicos (S) y (S_V) son escalares obtenidos a partir de una multiplicación matricial, cuyas matrices son la matriz de distancia (tamaño molecular o masa molecular), por la matriz de valencia (ramificación). Estas funciones reflejan la influencia de la ramificación de cada vértice sobre los demás (se multiplican matrices), luego se promedia esta influencia, (la suma y la posterior aplicación del operador L) La diferencia entre (S) y (S_V) es simplemente la valencia, para (S_V) se ha tomado la valencia del alcano lineal para una familia de isómeros. El valor para ambos índices aumentan con el número de vértices, y disminuyen con la ramificación. Además, estos índices pueden distinguir mejor cada miembro de una familia de isómeros.

10.3.2 Correlación Lineal Entre las Propiedades Fisicoquímicas y los Índices Topológicos D , \mathcal{D} , (S) y (S) .

Hacemos el mismo procedimiento que en la sección 10.1. Es decir averiguando, solo el factor masa molecular. En Tabla 9.6 se presentan los valores del coeficiente de correlación lineal entre el conjunto de las doce propiedades fisicoquímica de alcanos lineales y su respectivo valor de los cuatro índices topológicos: D , \mathcal{D} , (S) y (S) . Como se observa en dicha tabla, D y \mathcal{D} , son FIRL como se esperaba, dado que las ecuaciones 8.29 y 8.30 Indica que ambos índices varían linealmente con el número de vértices, entonces, por transitividad sí una propiedad fisicoquímica, P_i , varía linealmente con respecto a la masa, y un índice topológico, T_i , varía de igual forma con el número de vértices, entonces P_i y T_i , están relacionados. Así pues, se puede decir que ambos índices, D y \mathcal{D} , reflejan la dependencia lineal de la masa molecular. Sin embargo debe hacerse algunas aclaraciones, primero: \mathcal{D} proporciona correlaciones perfectas ($r^2=1.00$) para el conjunto de propiedades fisicoquímicas que sabemos que dependen linealmente de la masa; mientras que D no proporciona correlaciones perfectas para dicho conjunto (r^2 siempre es menor que 1.00). Segundo: \mathcal{D} proporciona correlaciones altas y muy altas para las restantes propiedades fisicoquímicas, ($r^2>0.958$); mientras que D , siempre tiene correlaciones inferiores. ¿Por qué \mathcal{D} da valores de correlación perfectos o mas altos que D ? La respuesta está en la pendiente, sabemos que $\mathcal{D} = 2(n-1) \ln 2$ y $D = (n-1) \ln 2$ por lo que $\mathcal{D} = 2D$ es decir \mathcal{D} es más sensible que D , entre más grande es una pendiente más sensible es la función, un cambio pequeño en la variable independiente produce un cambio brusco en la variable dependiente, pero la pendiente no debe ser muy grande de tal manera que aumente rápidamente la variable dependiente y ya no refleje la aditividad del grupo metileno. El 2 que es la diferencia de pendientes entre ambos índices, proviene de la valencia, para construir D no se multiplicó por una valencia, sin embargo se puede pensar que se multiplicó por valencia 1 (elemento neutro), mientras que para construir \mathcal{D} se tomó una valencia de dos (los alcanos lineales solo tienen dos tipos de valencia 1 y 2), D es un caso especial de \mathcal{D} , que refleja menos la linealidad de la masa molecular. Para corroborar que \mathcal{D} refleja la dependencia lineal de la masa no solo en el caso de alcanos lineales, sino para cualquier serie homóloga, hemos incluido en la tabla 9.7 correlaciones de \mathcal{D} con varias series homólogas de grafos moleculares (estas tienen la misma forma, difiriendo solamente en el número de vértices) con su respectivo valor de la entropía convencional de formación. Como se ve existe una excelente correlación, pues en este caso solo también solo se cuantifica la masa molecular, eliminando la dependencia del tipo de vértice, lo que a su vez nos indica que \mathcal{D} toma en cuenta la linealidad de la masa

molecular y la pendiente de esta linealidad es constante, pues todas las rectas tienen una pendiente muy similar.

En la Tabla 9.6 se encuentran los coeficientes de correlación lineal para alcanos lineales entre los valores de los índices (S) y (S_i) y su respectiva propiedad fisicoquímica. Ambas dan los mismos valores de r^2 debido a la forma que están contruidos, coinciden para los alcanos lineales. Como vemos en la Tabla 9.6, estos índices correlacionan diez propiedades, pero lo hacen en forma opuesta, a \mathcal{D} , r^2 es menor para las propiedades termodinámicas y mayor para las propiedades fisicoquímicas que no tienen correlación perfecta con \mathcal{D} . Probablemente se debe a la pendiente, desgraciadamente no fue posible deducir la forma algebraica para alcanos lineales de (S) y (S_i) por lo que no podemos a confirmar esto.

10.3.3 Generación de Funciones Invariantes de Relación Lineal a Través de los Índices D , \mathcal{D} , (S) , y (S_i) .

Como nuestro objetivo principal es generar una función, que por definición es una relación unívoca, ya que para elemento de \mathcal{A} se le asocia un único valor de una propiedad fisicoquímica (rara vez dos moléculas isómeras de \mathcal{A} tiene el mismo valor para la misma propiedad fisicoquímica). Por lo anterior, tenemos que esforzarnos por la univocidad de las relaciones que generamos. Ya analizamos la invarianza de las funciones D , \mathcal{D} , (S) , y (S_i) . Sabemos que D no discrimina isómeros, y que de \mathcal{D} da valores iguales para algunos isómeros, y que (S) , y (S_i) tienen mayor poder de diferenciación de isómeros, pero no dan relaciones unívocas estrictamente, por lo tanto no tenemos una función que abarque alcanos lineales y ramificados.

Si aplicamos una condición a los valores de \mathcal{D} a todas las familia de isómeros, \mathcal{I}_{pq} , entonces podemos generar una función. Tal condición es la siguiente: para dos α más isómeros de \mathcal{I}_{pq} que tengan el mismo valor de \mathcal{D} , se elije uno al azar, para la correlación valor del índice-propiedad fisicoquímica. Al aplicar la anterior condición, obtenemos los resultados de la Tabla 9.8, de esta vemos que \mathcal{D} , da alta correlación lineal para ocho propiedades. Explicaremos someramente por que \mathcal{D} , da alta correlación con estas propiedades fisicoquímicas, (ya que en una siguiente sección analizaremos por separado cada propiedad fisicoquímica). Hemos visto que una propiedad fisicoquímica aumenta con la masa y generalmente disminuye con la ramificación (desigualdades 10.1 y 10.2), y este es el comportamiento de \mathcal{D} . Las razón por la cual estas propiedades se comportan así, es debido a que el valor de ellas depende de las fuerzas de van der Waals, y ésta depende de la superficie de contacto, ya que es una fuerza de corto alcance. Hemos argumentado que la ramificación modifica la forma de la molécula de tal manera que disminuye el grado

de empaque de una cantidad grande de estas en un volumen dado, esto generalmente también disminuye el porcentaje de superficie de contacto, lo que a su vez obliga a disminuir al valor de las propiedades fisicoquímicas. La anterior es cierto solo para los alcanos, debido a que para esta familia, las principales fuerzas intermoleculares son las fuerzas responsables de las propiedades fisicoquímicas. Es importante también señalar que las propiedades fisicoquímicas que cumplen con la desigualdad 10.1, son las que presentan correlación alta con \varnothing , a saber S°_f , ΔG°_f , ΔH°_v , y T_b , a excepción de la capacidad calorífica y la temperatura crítica. A guisa de ejemplo, presentamos en la Tabla 9.9 las desviaciones estándar de las energías libres de Gibbs con la ecuación de regresión lineal inducida por \varnothing . Los valores estadísticos de esta tabla no servirán para contrastar otro datos más adelante. De paso, mencionamos que esta operación se hizo para los índices citados en la literatura, pero no se observó altas correlaciones para un conjunto amplio de propiedades fisicoquímicas, por lo que no lo presentamos en cuadro. Esto lo discutiremos en la siguiente sección.

10.3.4 Correlación de D , \varnothing , (S) , (S_i) , y Otros índices con las Propiedades Fisicoquímicas.

Para ver cuanto disminuye el coeficiente de correlación lineal cuando se elimina la restricción a \varnothing , hemos correlacionado las propiedades fisicoquímicas con el valor de dicho índice. Hemos realizado esto también para D , (S) , (S_i) , f , ${}^{\circ}\chi$, ${}^1\chi$, y H dado que estas son FIRL para grafos moleculares lineales. Los resultados se presentan en la Tabla 9.10. De dicha tabla vemos que \varnothing disminuye su correlación como se esperaba, sin embargo siempre presenta alta correlación con las mismas propiedades fisicoquímicas. Por otro lado, es sorprendente que D presente alta correlaciones con siete propiedades, con las mismas que \varnothing , a excepción de la entalpía de vaporización. Es más obsérvese que D da excelentes correlaciones con: C°_p y R_u , por lo que pudéramos decir que estas propiedades se ven afectadas ligeramente por la ramificación. Para ver con más detalle este hecho, recurrimos a los datos experimentales y estadísticos. Presentamos la ecuación de regresión lineal, la cual es: $C^{\circ}_p = 7.7D + 3.7$ y los siguientes datos: $r^2 = 0.996$, $\sigma = 1.0$ y $n=40$. Al observar los datos experimentales vemos que C°_p cambia muy poco entre dos isómeros, por ejemplo: la diferencia entre el 2M4 y el pentano es de 0.2, y la diferencia entre el butano y el pentano es 9.4, por lo que la diferencia entre el 2M4 y el butano es 9.6 por lo que podemos decir que el porcentaje de la influencia de la masa es $(9.4/(9.4+0.2))100 = 98\%$ y 2% de la ramificación, este sencillo análisis demuestra que C°_p depende principalmente de la masa y por lo tanto es bien correlacionado con D , ya que ésta, solo depende del número de vértices y muy ligeramente de la ramificación. De lo

$(9.4/(9.4+0.2))100 = 98\%$ y 2% de la ramificación, este sencillo análisis demuestra que C°_p depende principalmente de la masa y por lo tanto es bien correlacionado con D , ya que ésta, solo depende del número de vértices y muy ligeramente de la ramificación. De lo anterior podemos decir que si queremos distinguir isómeros para diferenciar el C°_p , necesitamos un índice extremadamente sensible a la ramificación. Ahora analicemos someramente R_M . Para esta propiedad tenemos $R_M = 11.7743 D + 6.5525$, $r^2 = 0.997$, $\sigma = 0.2859$ y $n = 69$. Si hacemos un análisis similar como se hizo con C°_p , tomando el 2M5 y el hexano, entonces el factor masa molecular que diferencia al 2M5 del pentano es de 99.2% aproximadamente y la ramificación participa aproximadamente en un 0.8%.

Las demás propiedades fisicoquímicas correlacionadas con D , tienen un coeficiente de correlación lineal inferior al presentado con $^{\circ}D$, a excepción de la entalpía de estándar de formación y el volumen, esta hecho lo discutiremos en la próxima sección. En la tabla 9.11 hemos escrito todas las ecuaciones de regresión lineal para la cual $^{\circ}D$ da buenas correlaciones, dado que $^{\circ}D$ es la más exitosa y diferencia mejor los isómeros, comparándolo con D .

A continuación describimos los coeficientes de correlación lineal que se obtienen con los restantes índices. Así, para los índices (S) y (S_i) solo hay dos propiedades con alta correlación: T_b y P_c . Sin embargo se alcanza mejor una correlación lineal con $^{\circ}D$, por lo que consideramos que no ofrece un mejor resultado. El índice de Randic de primer orden, $^{\circ}\chi$ presenta un alto coeficiente de correlación lineal con las siguientes propiedades: C°_p , ΔH°_f y R_{M_i} ; y da el mas alto valor de todos los índices para la entalpía de formación ($r^2 = 0.996$), un hecho nada sorprendente, ya que $^{\circ}\chi$ es una función que varia linealmente con el número de vértices e inversamente con la valencia, y esto refleja la regla conformacional la cual gobierna a ΔH°_f . Prosiguiendo, vemos que el índice de Randic de segundo orden, $^1\chi$, da altos valores del coeficiente de correlación lineal para: S°_f , C°_p , ΔG°_f , ΔH°_v , T_b ; y por último el índice de Harary, proporciona alta correlación lineal para las siguientes propiedades: C°_p , ΔH°_f y R_{M_i} . Estos resultados serán de utilidad para contrastar los coeficientes de correlación mas alto para cada propiedad fisicoquímica, esto nos ayudará para decidir si $^{\circ}D$ aspira a una función invariante de relación lineal.

10.3.5 Generación de una FIRL a Través de la combinación de los Indices D , $^{\circ}D$, (S), (S_i) con J y H .

Recordamos que nuestro deseo es construir relaciones univocas que induzcan correlaciones para el mas amplio conjunto de propiedades fisicoquímicas. Hemos visto en la sección 10.2.3 que aplicando una restricción a $^{\circ}D$ es posible construir una relación

unívoca, es decir una función. Sin embargo esto elimina la posibilidad de poder predecir valores de algunos isómeros, lo cual disminuye el poder de ρ_D . En la sección 10.2.4. se determinó que ρ_D proporciona correlaciones altas para el mismo conjunto de propiedades fisicoquímicas, en esta sección se incluyeron todos los isómeros, pero esto no resuelve el problema de las relaciones unívocas. El índice topológico ρ_D comparte el mismo con los demás índices topológicos propuestos en este trabajo y en la literatura (sección 10.1), a excepción de los índices de Balaban y Harary, J , H respectivamente (sección 10.1). Pero también indicamos ahí, que estas no reflejan la ramificación en las propiedades fisicoquímicas (tabla 9.4).

Podemos señalar rápidamente de por que, no es posible fácilmente generar un índice topológico que pueda diferenciar completamente cada uno de los isómeros de una familia de estos. El número de isómeros de los alcanos crece rápidamente con el número de carbonos, por ejemplo, hay 18 isómeros del octano, 35 del nonano, y 75 isómeros del decano (63). Así pues, es complicado diseñar una operación basado sobre vértices y valencia de estos de tal manera que se pueda diferenciar completamente los isómeros.

Nosotros hemos intentado construir índices que puedan hacer una distinción completa entre isómeros, desgraciadamente no se logró, la máxima distinción de isómeros, sólo con el índice (S_i). Sin embargo, hemos visto que (S_i) no es un índice que pueda inducir a una función invariante de relación cuantitativa estructura-propiedad, por lo que una diferenciación completa de isómeros es una condición necesaria para generar funciones invariantes de relación lineal, pero no suficiente.

Para enmendar este problema, hemos combinado los índices topológicos creados en este trabajo con de J y H , para generar la posibilidad de una relación unívoca. No presentamos aquí todos los resultados, ya que presentan muy bajo coeficiente de correlación lineal, en su lugar presentamos en la Tabla 9.12, los cuales son resultados con mas alto coeficiente de correlación lineal, la cual ocurre con la combinación aditiva de ρ_D con (S), (S_i), de $\ln J$ y $\ln H$. Ahora justificaremos la combinación aditiva y el logaritmo natural de J y H . La razón por la que se suman ambas funciones es la siguiente: sabemos que las propiedades dependen linealmente de la masa, y que la ramificación influye levemente en algunas propiedades, como se demostró con la entropía y la capacidad calorífica, y como hemos puntualizado, las funciones que no son FIRL para alcanos lineales mejoran la correlación solo si se les aplica el logaritmo natural, lo que da motivo a pensar que las propiedades fisicoquímicas dependen logarítmicamente de la ramificación. Por aparte, como no se conocen las expresiones algebraicas de J y H no se pueden analizar funcionalmente para deducir su comportamiento. Para enmendar esto, hemos graficado el valor de cada unas de estas funciones contra el número de vértices, esta

suave, en el caso de $\ln H$ y otro más suave, en el caso de $\ln J$. No se multiplicó o dividió, puesto que se perdería la dependencia lineal con respecto a los vértices. Hemos también presentado estas combinaciones para (S) y (Si), ya que como se ha mencionado, ambas funciones reflejan la ramificación y aunque no sean relaciones completamente unívocas, la adición con D y \mathcal{D} , generan una relación completamente unívoca.

Podemos ver en la tabla 9.12, la función $\mathcal{D} + \ln J$, es una función que proporciona coeficientes de correlación alta para nueve propiedades fisicoquímicas, específicamente el conjunto, $P = \{S_f^0, C_p^0, \Delta H_f^0, \Delta G_f^0, \Delta H_v^0, V_M, R_M, P_b, T_c\}$ donde P indica un conjunto de propiedades fisicoquímicas. Mientras que las funciones $\mathcal{D} + \ln H$, $\mathcal{D} + (S)$ y $\mathcal{D} + (Si)$, presentan coeficientes de correlación altos para ocho propiedades, las cuales son: $P = \{S_f^0, C_p^0, \Delta H_f^0, \Delta G_f^0, \Delta H_v^0, V_M, R_M, P_b\}$, la diferencia es la T_c , que presenta coeficiente de correlación alto sólo con $\mathcal{D} + \ln J$.

La Tabla 9.13 es la más útil para contrastar el aumento del coeficiente de correlación de la función $\mathcal{D} + \ln J$. En dicha tabla, hemos presentado el coeficiente de correlación, y la desviación estándar para la mejor correlación, la correlación con \mathcal{D} , y con la función $\mathcal{D} + \ln J$, para el conjunto de propiedades fisicoquímicas que están alto coeficiente de correlación lineal con estas funciones.

Antes de seguir, necesitamos indicar que el coeficiente de correlación lineal (algunas veces llamado coeficiente de indeterminación o de Pearson) está conectado directamente con la desviación estándar a través de la siguiente ecuación, $\sigma_x = \sigma_y \sqrt{1-r^2}$, donde σ_x es la desviación estándar respecto a la variable x, y σ_y es la desviación estándar con respecto a la variable y. Así, si $r^2 = 0$ entonces $\sigma_x = \sigma_y$ lo que significa que los errores de desviación son máximos. Por otro lado si, $r^2 = 1$ entonces $\sigma_x = 0$ lo que indica que no hay desviaciones respecto a la línea de regresión lineal. Así pues un coeficiente de correlación mayor nos indica menor desviación estándar (21). Con esta indicación, interpretamos los resultados de la Tabla 9.13.

10.3.6 Análisis de la Correlación Lineal de la Propiedades Fisicoquímicas de los Alcanos con los Índices Topológicos.

Entropía de formación. La S_f^0 tiene un r^2 , mayor para \mathcal{D} (0.992) que con $\mathcal{D} + \ln J$ (0.982) y las desviaciones estándar están en orden inverso, esto nos permite deducir que la entropía de formación depende muy suavemente de la ramificación, tal y como lo mencionamos arriba. La entropía alcanza su máxima correlación (0.997) con $\ln Z$, pero aun así, la desviación estándar es mayor que el error experimental, lo que no nos permite nuevamente distinguir entre dos isómeros. La función $\mathcal{D} + \ln J$ solo induce discriminación

de isómeros pero no refleje la influencia de la ramificación en tal propiedad, ya que el coeficiente de correlación con los heptanos es muy baja. Por otro lado la comparación de la predicción de la entropía con $^{\circ}D$ y $^{\circ}D + \ln J$ (tabla 9.15) indican una menor desviación estándar para $^{\circ}D$, como se esperaba, esto nos permite concluir que refleja de una manera más exacta la influencia de la ramificación y la masa molecular en la entropía que la función $^{\circ}D + \ln J$. Concluimos este párrafo diciendo que la entropía es directamente proporcional a la masa molecular e inversamente a la ramificación, por lo que es reflejada por $^{\circ}D$.

Capacidad Calorífica. Con respecto a la capacidad calorífica, C°_p , la máxima correlación es con D , (0.996), luego con $^{\circ}D + \ln J$. (0.992) y por último con $^{\circ}D$ (0.985). En todo caso, la desviación es superior al error experimental, por lo que no permite diferenciar isómeros cuya diferencia de valores es menor que el de la desviación estándar. Se ha analizado anteriormente que la ramificación en C°_p , tiene muy poca influencia, por lo que su desviación apenas si es sensible, esto es la razón por lo que D presenta mejor coeficiente de correlación. En cambio $^{\circ}D$ cuantifica la influencia mayor de la ramificación en las propiedades fisicoquímicas. Por último, la función $^{\circ}D + \ln J$ induce a una diferenciación completa de isómeros pero no refleja la influencia de la ramificación, en la Tabla 9.16 se observa una mayor desviación estándar con $^{\circ}D + \ln J$, que con $^{\circ}D$. Por lo anterior suponemos que la capacidad calorífica es una propiedad directamente proporcional a la masa pero inversamente proporcional a la ramificación, por lo que ésta, al igual que la entropía de formación, es reflejada por $^{\circ}D$.

Entalpía de Formación. Esta propiedad, ΔH°_f , tiene un coeficiente mas alto $^{\circ}\chi$ (0.996) que con $^{\circ}D$ (0.984), pero esta propiedad tiene mejor coeficiente de correlación que con $^{\circ}D + \ln J$, (0.964), la disminución del coeficiente de correlación se debe a que, probablemente a que $^{\circ}\chi$ refleja un poco mejor la influencia de la ramificación, ya que ambos índices, $^{\circ}\chi$ y $^{\circ}D$, son directamente proporcional a la masa e inversamente proporcionales a la ramificación. Lo anterior encaja bien con la regla conformacional, según dicha regla, la entalpía de formación es menor para el isómero que tenga un volumen molar mayor, en otras palabras la entalpía es inversamente proporcional al volumen molar, y como hemos, visto que la ramificación modifica la geometría molecular, lo que hace cambiar el grado de empaquetamiento de las moléculas, generalmente disminuyendo el porcentaje de volumen ocupado, lo que obliga a aumentar el volúmen molar y disminuir la densidad. Por ejemplo la entalpía de formación del heptano, es -44.8 kcal/mol, y la del hexano es -39.9 kcal/mol, el hexano tiene menor volumen molar de ahí su mayor entalpía, el 2M6, tiene un volúmen

molar mayor que el heptano por lo que su entalpía debe ser menor a este -46.4 kcal/mol . Por otro lado al evaluar la función $^{\circ}D + \ln J$, para ver el efecto de la ramificación, es decir cuando se toma un grupo de isómeros, se observa que el coeficiente de correlación es muy bajo, $r^2=0.621$, lo que nos permite concluir que la función $^{\circ}D + \ln J$, solo induce a una relación inyectiva, pero nuevamente no da cuenta de la ramificación. Al evaluar la ramificación, de la misma manera, con $^{\circ}D$ se obtiene $r^2=0.801$, pero cuando se realiza con $^{\circ}\chi$ se obtiene, $r^2=0.920$. Como describimos arriba, $^{\circ}\chi$, es quien da mejor cuenta de la ramificación en la entalpía de formación que, a pesar de esto, la diferencia con $^{\circ}D$ es poca, y esto se demuestra con los valores de predicción de las entalpías de formación.

Energía Libre de Gibbs de Formación. Los coeficientes de correlación para ΔG°_f , indican que la correlación con las tres mejores funciones, está en el siguiente orden: $^{\circ}D + \ln J (0.977) < ^{\circ}D (0.981) < ^{\circ}D + \ln P_3 (0.986)$. Nuevamente ninguna de las siguientes dos funciones: $^{\circ}D + \ln J$ y $^{\circ}D + \ln P_3$ dan cuenta de la ramificación (esto se sustenta gracias a la correlación de los heptanos la cual es muy baja), la primera solo induce univocidad y la segunda aumenta la correlación muy poco. La energía libre, a temperatura constante, esta gobernada por la ecuación $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, por lo que ΔG debería ser reflejada por el índice $^{\circ}D$ ya que describe satisfactoriamente a ΔH y a ΔS . Cuando observamos la Tabla 9.19, la cual contiene datos de predicciones para ΔG°_f , la desviación estándar es algo grande, por lo que podemos inferir que $^{\circ}D$ refleja el efecto de la ramificación, pero no da exactamente las sutilezas de esta variabilidad.

Antes de proseguir con el análisis de las propiedades fisicoquímicas, analizamos la relación $^{\circ}D + \ln J$ para las restantes propiedades fisicoquímicas. ΔH°_v , presenta los coeficientes de correlación en orden creciente con los siguientes índices $^{\circ}D + \ln J$, $^{\circ}D$ y $^1\chi$ (tabla 9.14). La función $^{\circ}D + \ln J$, prácticamente solo induce a una relación unívoca (análisis con heptanos), pero no refleja la influencia de la ramificación. De la Tabla 9.14, observamos que $^{\circ}D + \ln J$ aumenta el valor de r^2 , muy poco, para la refracción molar y el P_b , y además el análisis de isómeros solo indica diferenciación de isómeros pero no reflejan la de manera satisfactoria la ramificación, por lo que de aquí en adelante, ya no lo mencionaremos en el análisis de las restantes propiedades fisicoquímicas.

Entalpía de Vaporización. El valor de r^2 que proporciona $^{\circ}D$, para la entalpía de vaporización es 0.982 y para $^1\chi$ es de 0.993, y la diferencia entre las desviaciones estándar es pequeña. Hemos señalado que el índice de Randic, $^1\chi$, es función lineal de la

masa e inversa a la valencia de los vértices, por lo que no es raro que de buena correlación con la entalpía de vaporización, pues como sabemos, esta depende de la de esta manera con la ramificación (2). Lo más importante es señalar que $^{\circ}D$ tiene el mismo comportamiento que el índice de Randic, por lo que describe bien la influencia de la masa y la ramificación en la entalpía de vaporización. Por último, la Tabla 9.17 demuestra que la predicción para ΔH°_v , es muy buena ya que el rango de error para el conjunto de hidrocarburos utilizados para la predicción va de 0.16% a 0.90% la cual es una buena aproximación, comparada con los métodos de la sección 3.7. Concluimos pues, que el índice $^{\circ}D$ refleja la dependencia lineal de ΔH°_v con respecto a la masa y a su vez refleja el efecto de ramificación en ella.

Temperatura de Ebullición. Con respecto a la temperatura de ebullición, vemos que la mejor correlación es con $\ln P_3 + \dots$ (0.986), con una desviación estándar de 3.3°C lo que es menor que con $^{\circ}D$, la cual es de 3.9°C, ambas son menores que las reportadas por Mihalic y Trinajstic, ver sección 10.1, la cual es 4.52°C. Muchos autores han reportado la correlación de los puntos de ebullición, sin llegar a una desviación estándar inferior a 4°C, al menos para un conjunto grande de hidrocarburos (79 alcanos). La razón por la que el punto de ebullición, esta bien correlacionado con $\ln P_3 + ^{\circ}D$ y $^{\circ}D$, es porque esta al igual que la mayoría de las propiedades mencionadas arriba, es proporcional a la masa pero inversa a la ramificación, y esta característica se asocia a las fuerzas intermoleculares, como veremos mas adelante. Un punto importante que hay que mencionar es que, a pesar que $^{\circ}D$ y $^{\circ}D + \ln p_3$ describan el punto de ebullición, se sabe que esta propiedad varia logarítmicamente con la masa (Sección 10.1), pero en el rango, de uno a diez carbonos, no se refleja esta tendencia en la Tabla 9.22, dado el coeficiente de correlación entre el punto de ebullición de alcanos lineales y los índices $^{\circ}D$ y $\ln ^{\circ}D$. En dicha Tabla se observa que aumenta ligeramente la correlación. Así que solo para el rango de uno a 10 átomos de carbono $^{\circ}D$ refleja la influencia de la masa y la ramificación.

Volúmen Molar. Hemos analizado que $^{\circ}D$ depende proporcionalmente del número de vértices e inversamente de la ramificación. Por otro lado, el volúmen molar depende linealmente de masa molecular (como es de esperar) pero la ramificación puede aumentar o disminuir (desigualdad 10.2). Por ejemplo, el alcano lineal de un conjunto de isómeros no posee el valor más alto, antes bien, ocupa un lugar intermedio. Los valores de los isómeros del octano o del heptano están alrededor del valor que corresponde al alcano normal. En otras palabras su comportamiento es oscilatorio, de ahí que probablemente la

ramificación para es esta propiedad influya en forma periódica. Debido a lo anterior, el volumen molar tiene una moderada correlación con $^{\circ}D$ (0.951), Tabla 9.10.

La razón del comportamiento del volumen molar con respecto a la ramificación se puede comprender a través del análisis del significado del volumen molar. El volumen molar reportado en la literatura se obtiene a partir de los valores experimentales de la densidad, es decir, dividiendo la masa molecular entre la densidad de dicha sustancia. Si se divide tal número en el número de Avogadro, se obtiene *el volumen molecular*, o mejor dicho el volumen de molecular acción y los intersticios debido al empaquetamiento de las moléculas. Suponiendo que un alcano normal, tiene la forma de un cilindro, entonces se puede obtener máximo empaquetamiento en el caso que estos estén ordenados, (y por lo tanto, un volumen molar pequeño) a medida que la molécula se ramifique, la forma molecular varía y esta desviación hace aumentar el volumen molecular de acción, y por lo tanto la densidad disminuye y el volumen molar aumenta. Cuando llega a su máxima ramificación, (es decir vértices con valencias 1 y 4 solamente) la molécula es casi esférica, el grado de empaquetamiento vuelve a aumentar, y por lo tanto disminuye el volumen molar. Nótese un hecho muy interesante, el alcano lineal, el cual hemos comparado con un cilindro, es quien debería tener el máximo empaquetamiento, sin embargo, las esferas están completamente desordenadas, es este desorden quién hace que el empaquetamiento de los alcanos lineales no sean los que tengan el mínimo volumen molar. Hemos hecho este análisis aquí ya que nos servirá mas adelante.

El hecho que $^{\circ}D$ correlacione moderadamente al volumen molar, es porque esta propiedad depende principalmente de la masa y por lo tanto los efectos de la ramificación son pequeños, además como $^{\circ}D$ describe la influencia de la masa perfectamente, (sabemos esto por que para el volumen molar de los alcanos lineales se obtienen un coeficiente de correlación igual a 1.00), y todos los isómeros tienen volumen molar alrededor de alcano normal, sus datos no están muy dispersos, este es el origen de la correlación moderada.

Refracción Molar. Se ha dicho en la sección 3.4 que la refracción molar es aproximadamente igual al volumen molar. Esto se puede deducir de la ecuación de Clausius-Mosotti. Esto se observa también en la correlación entre el volumen molar y la refracción molar (tabla 9.1, $r^2 = 0.984$). La refracción molar varía linealmente con el número de carbonos o número de vértices, los cuales contienen un número determinado de electrones, por lo que podemos decir que la refracción molar es proporcional al número de electrones. El análisis de un conjunto de isómeros, demuestra que su comportamiento es similar al del volumen molar (desigualdad 10.2). Es decir, el alcano normal no tiene el

máximo valor del conjunto de isómeros, sino todos los datos están alrededor del alcano normal, pero, a diferencia del volumen molar, la refracción molar depende menos de la ramificación, de ahí que el rango entre los valores extremos de un conjunto de isómeros sea menor para la refracción molar que para el volumen molar. De la Tabla 9.10 observamos que $^{\circ}D$ presente una buena mejor correlación con la refracción molar (0.963) que con el volumen molar, simple y sencillamente porque, la refracción molar sufre menos la influencia de la ramificación, esto también se comprueba por el hecho, que la refracción molar presenta un coeficiente de correlación excelente con D (0.997, Tabla 9.10). Terminamos esta subsección, señalando que $^{\circ}D$, tanto en el volumen molar como en la refracción molar, no refleja la influencia de la ramificación en tales propiedades, pero si el número de vértice (número de electrones).

Tensión Superficial. Esta propiedad se comporta como la mayoría de las propiedades (con unas cuantas excepciones), es decir cumple con la desigualdad 10.1. o el valor máximo de esta propiedad para un conjunto de isómeros, corresponde al alcano normal y los demás valores correspondientes a los restantes isómeros están por debajo de este, pero, por encima del isómero lineal inmediatamente inferior. Esto es una característica de todas las propiedades que dependen principalmente de la masa. A pesar de lo anterior, no se pudo deducir completamente en que forma depende de la masa, el valor $r^2 = 0.982$ para alcanos lineales acusa una relación lineal, pero no es posible extrapolarlo para alcanos mayores debido a falta de datos. Cuando se correlacionó el $\ln ^{\circ}D$ con el valor de la tensión superficial de los alcanos lineales, el valor de r^2 aumento (tabla 9.22), de ahí que probablemente esta propiedad dependa logarítmicamente de la masa. Por otro lado, aunque tenga la tendencia citada con respecto a la ramificación, esta influye notablemente, por lo que $^{\circ}D$ no da cuenta de ello. Por ejemplo, la tensión superficial para el 3M6 es $\gamma = 19.79$ dina/cm, la heptano es $\gamma = 20.26$ dina/cm y la del hexano es $\gamma = 18.42$ dina/cm a partir de estos datos podemos deducir que la influencia de la masa es de 63.5% y la de la es de 36.5%, lo cual es demasiado comparado con la influencia de la ramificación por ejemplo en la entropía y en las otras propiedades consideradas. Como hemos visto, la relación $^{\circ}D$ toma en cuenta la ramificación muy suavemente.

¿Que tienen en común las propiedades fisicoquímicas que son descritas por $^{\circ}D$? En la sección 10.1, dijimos que deseamos encontrar la función $P_i \propto s(v)t(\delta)$ u otra combinación, donde s y t donde s es una función que depende del número de vértices (o número de carbonos), v y t una función que depende de la valencia (ramificación), δ . Como hemos mencionado repetidas veces, el índice $^{\circ}D$ varia linealmente con v e inversamente con δ , es

decir $^{\circ}D \propto s(v) / r(\delta)$, por lo que $^{\circ}D$ refleja solo aquellas propiedades fisicoquímicas que tienen este mismo comportamiento en común.

Ahora, ¿porqué algunas propiedades tienen este comportamiento?. Para simplificar, escribimos: $^{\circ}D \propto s(v) / r(\delta)$, si hacemos $s(m) = km$ donde k es una constante de proporcionalidad y $r(\delta) = k'\delta$ donde k' es otra constante de proporcionalidad y δ es la valencia o una cuantificación de la ramificación, entonces $^{\circ}D = km / k'\delta = k m / \delta$. Además se sabe que un aumento de la ramificación conlleva a una disminución de la superficie molecular, S_m , es decir: $S_m = a/\delta$, donde a es una constante de proporcionalidad, esto provoca un descenso del área de contacto entre las moléculas. Si simbolizamos el área de contacto como Ac , entonces podemos escribir: $Ac = S_m / V_m$, donde V_m es el volumen molecular. Combinado $^{\circ}D = km/\delta$ y $S_m = a/\delta$, tenemos que $^{\circ}D = kmS_m/a$. Combinando la última ecuación con $Ac = S_m / V_m$, llegamos a $^{\circ}D = kmAcV_m/a$ es decir $^{\circ}D = KAc$ donde $K = kmV_m/a$. Por otro lado, es bien conocido que las fuerzas intermoleculares, F_{intm} , son proporcionales al área de contacto, $F_{intm} \propto Ac$, por lo que podemos concluir que $^{\circ}D \propto F_{intm}$. Entonces, podemos argumentar que índice $^{\circ}D$ es una reflexión de las fuerzas intermoleculares, y por lo tanto describe todas aquellas propiedades fisicoquímicas que dependen de las fuerzas intermoleculares.

Se ha discutido sobre las propiedades fisicoquímicas que son bien correlacionadas, con $^{\circ}D$ pero no hemos mencionado nada sobre las restantes propiedades. El análisis del factor masa, demuestra que ocho propiedades dependen linealmente de ella, y cuatro dependen de ella pero se desconoce la forma de su dependencia. Por ejemplo, como sabemos que $^{\circ}D$, refleja la dependencia lineal con respecto a la masa, entonces si a este índice se le aplica el logaritmo natural y se grafica contra el punto de fusión, se obtiene un grafo similar a una recta (Tabla 9.10), lo que indica que el punto de fusión podría depender logarítmicamente de la masa. Decimos que podría, ya que el punto de fusión es una de las propiedades fisicoquímicas más caprichosas de las analizadas aquí, y probablemente de la mayoría de las propiedades fisicoquímicas de los alcanos. Un análisis detenido muestra que los alcanos con número de carbono impar, aumentan su punto de fusión mas suavemente que los alcanos con número de carbono par. Varios intentos se han hecho por parte de otros autores, y en este trabajo para generar un índice que describa el comportamiento del punto de fusión, sin embargo, no se ha conseguido tal índice. Lo anterior nos permite asegurar parcialmente que el punto de fusión depende logarítmicamente de la masa y por lo tanto, $\ln ^{\circ}D$ refleja esta tendencia. La influencia de la ramificación es un problema que no se pudo resolver, dada su complejidad.

Algo similar sucede con la tensión superficial, la temperatura crítica y la presión crítica. El índice $^{\circ}D$ establece un alto valor para el coeficiente de correlación lineal para alcanos lineales, sin embargo, cuando se aplica la correlación cambiando el valor de $^{\circ}D$ por $\ln^{\circ}D$ para dichas propiedades r^2 aumenta, aunque muy poco (Tabla 10.22). Debido a la falta de datos es imposible asegurar esto, sin embargo, Needhman *et. al.*, (23) sugieren que efectivamente estas propiedades dependen logaritmicamente de la masa, por lo que esperamos que $\ln^{\circ}D$ describa esto satisfactoriamente, como lo hace con los datos que utilizamos aquí. Para el otro factor (la ramificación) para estas propiedades, tampoco fue posible deducirlo, a pesar de los esfuerzos. La tensión superficial y la temperatura crítica cumplen con la desigualdad 10.1, pero la influencia de la ramificación es más drástica, por lo que no pueden ser correlacionados por $^{\circ}D$, se necesita un índice, que tome en cuenta la ramificación de un modo más drástico, quizá inversamente al cuadrado. Por otro lado, la presión crítica, varía proporcionalmente a la ramificación, es decir el valor de ella aumenta a medida que aumenta la ramificación, se necesita un índice que refleje esto.

11. CONCLUSIONES

Este trabajo demuestra que se pueden obtener relaciones cuantitativas estructura-propiedad a través de la cuantificación del carácter topológico molecular. Para realizar dicha cuantificación se definió un grafo molecular en el contexto de la teoría de grafos, el cual ofrece, una forma de deducir propiedades topológicas moleculares.

Más aún, si cada elemento de un conjunto de propiedades fisicoquímicas es función de una característica topológica molecular, entonces, para las relaciones estructura-propiedad de este conjunto de propiedades fisicoquímicas, no es necesario más que una sola función que cuantifique tal carácter topológico molecular, del cual dependen las propiedades fisicoquímicas de dicho conjunto. Una función de este tipo, se le ha dado el nombre de función invariante.

En este trabajo se encontró una función invariante de relación cuantitativa estructura-propiedad, para un conjunto de propiedades fisicoquímicas de hidrocarburos saturados de uno a diez vértices. Dicha función es la siguiente:

$${}^{\circ}D = \ln \frac{|D(G_A)|}{n-1}$$

donde $|D(G_A)|$ es el determinante de la matriz de distancia por valencia de un grafo molecular de hidrocarburos saturados, y n es el número de vértices de dicho grafo. Esta operación no induce a una relación unívoca, es decir no proporciona un único valor a cada grafo molecular de un conjunto de isómeros, por lo que es necesario imponer una condición extra para que se convierta en una función, es decir una relación uno a uno. Tal condición es la siguiente: de dos o más isómeros con la misma terna,

$$[(X\delta^2), (Y\delta^3), (Z\delta^4)]$$

donde X, Y y Z son el números vértices y los superíndices son el grado de la valencia; sólo se elige un valor de cualquiera de ellos para las relaciones cuantitativas estructura-propiedad fisicoquímica.

Se observó que la función ${}^{\circ}D$ es una FIRL para el siguiente conjunto de propiedades termodinámicas, $P_T = \{S^{\circ}_f, C^{\circ}_p, \Delta H^{\circ}_f, \Delta G^{\circ}_f, \Delta H^{\circ}_v\}$. Esto lo podemos escribir mejor en términos algebraicos:

$$p_i = m_i {}^{\circ}D + b_i \quad 11.1$$

donde $p_i \in P$ y m_i y b_i son constantes que se determinaron a través de la correlación lineal.

Cuando no se impone la restricción citada, entonces se utilizan todos los isómeros, y la correlación disminuye muy poco debido a que las propiedades fisicoquímicas de los isómeros que tienen el mismo valor para la terna $[(X\delta^2), (Y\delta^3), (Z\delta^4)]$, son casi iguales.

El conjunto de propiedades P_T , tiene en común la siguiente característica topológica: cada elemento de P_T varía proporcionalmente con el número de vértices del grafo molecular (número de átomos) e inversamente con la valencia de los vértices (tipo de carbono o ramificación), es decir $p_i \propto v/\delta$ donde v es el número de vértices y δ es la valencia de dicho vértices. Dos propiedades fisicoquímicas, γ y T_c , tienen la misma característica topológica que los miembros de P_T , pero no son descritas satisfactoriamente por $^{\circ}D$.

Se encontró otro grupo de propiedades fisicoquímicas, $P_F = \{V_M, R_M, P_c\}$, especificado por la siguiente característica: Estas varían linealmente con la masa y al parecer varían periódicamente con la ramificación. Para este conjunto de propiedades, la influencia de la masa es cuantificada por $^{\circ}D$, pero esta función no refleja la influencia de la ramificación, en tales propiedades. Por lo que suponemos que este conjunto de propiedades esta determinada por la siguiente relación:

$$p_i = m_i {}^{\circ}D + b_i g(\delta) + c_i \quad 11.2$$

donde, g es una función periódica (por ejemplo, trigonométrica) que depende estrictamente del tipo de la valencia de los vértices y m_i, b_i y c_i son constante que se obtienen de la correlación.

Se encontró además que $^{\circ}D$ da cuenta de la influencia de la masa en el punto de fusión para hidrocarburos saturados de dos a cien vértices. Dicha ecuación, relación de punto fusión-estructura es:

$$p_m = m_i \text{Ln } ^{\circ}D + b_i \quad 11.3$$

Esta ecuación es válida solo para alcanos lineales. Sin embargo, la influencia de la ramificación no fue deducida a pesar de los esfuerzos, ya que no presenta una tendencia simple, por lo que no se puede proponer la forma de la ecuación. Otras propiedades que pueden ser descritas por una ecuación como la 11.3 son, γ, T_b, T_c, P_c . Probablemente, se encuentren que más propiedades fisicoquímicas varían logarítmicamente con el número de vértices, por lo que una función invariante para este tipo de propiedades fisicoquímicas sería:

$$p_i = m_i \text{Ln } + {}^{\circ}D b_i g(\delta) + c_i \quad 11.4$$

donde g es una función que depende estrictamente del tipo de la valencia de los vértices y m , b , y c , son constante que se obtienen de la correlación. En los últimos casos, el reto es entonces, deducir la función g .

Con lo anterior, concluimos que: Las propiedades fisicoquímicas de los hidrocarburos saturados analizadas aquí, y probablemente las demás, pueden clasificarse en grupos, basados estrictamente en el carácter topológico o propiedades invariantes de la geometría molecular que influyen en las mismas. En cualquier caso se puede utilizar la función \mathcal{D} para construir $^{\circ}\mathcal{D}$ relaciones estructura-propiedad.

Por otro lado, por la forma en que está construido, $^{\circ}\mathcal{D}$ es susceptible a ser generalizarla para incluir efectos electrónicos, de tal manera que pueda ser una FIRL para otras familias de compuestos orgánicos.

Por último, este modelo es puramente fenomenológico, es decir, está basado en las tendencias que reflejan las propiedades fisicoquímicas, y por supuesto, en las variables que participan de dicha tendencia, por lo que, este modelo no trata de explicar por qué dichas propiedades fisicoquímicas se comportan con tal tendencia. Para tal propósito, es necesario utilizar otras herramientas, por ejemplo, mecánica estadística.

Esta forma de modelar las relaciones estructura-propiedad, proporciona un método útil para predecir las propiedades fisicoquímicas de compuestos, en este caso particular, de hidrocarburos saturados que aún no han sido medidos experimentalmente o aún no han sido sintetizados. Además, con estas relaciones es posible deducir la forma de una molécula con propiedades fisicoquímicas deseadas, es decir, utilizando las relaciones inversas.

A poet once said, "The whole universe is in a glass a wine."

We will probably never know in what sense he meant that,

For poets do not write to be understood.

But is true that if we look at a glass of wine

Closely enough we see the entire universe.

There are the things of physics:

The twisting liquid which evaporates depending on the wind and whether,

The reflections in the glass, and our imagination adds the atoms.

The glass is a distillation of the the earth's rocks,

And in its composition we see secrets of the universe's age,

And the evolution of stars.

What strange array of chemical are in the wine? How did they come to be?

There are ferments, the enzymes, the substrates, and the products.

There in wine is found the great generalization:

All life is fermentation.

Nobody can discover the chemistry of the wine without discovering as

Louis Pasteur, the cause of much disease.

How vivid is the claret,

pressing its existence into the consciousness that watches it!

If our small minds, for some convenience, divide this glass of wine,

This universe, into parts -physics, biology, geology, astronomy,

Psychology, and so on- remember that nature does not know it!

So let us put it all back together, not forgetting ultimately what it is for.

Let it give us one more final pleasure: drink it and forget it all!

RICHARD FEYMAN

The Feymann Lectures on Physics, Vol. I.

12. RECOMENDACIONES

Para poder proseguir con este trabajo es necesaria una definición formal de la ramificación y la manera con que la misma esta conectada con la simetría. Esto nos ayudaría a mejorar la discriminación de isómeros, a través de la construcción de un conjunto completo de invariantes. Valdría la pena buscar el tipo de álgebra de estos invariantes de grafos moleculares para poder crear un espacio algebraico de las propiedades fisicoquímicas, de tal manera que nos permita simplificar las operaciones que se inducen sobre los grafos moleculares.

Con la construcción de este conjunto completo de invariantes, se podría la eliminar la restricción de $^{\circ}D$, para que sea una función estricta. Además, una definición rigurosa de la ramificación permitiría encontrar, la función g en la relación tentativa 11.2 y generar la función g en la relación propuesta para el punto de fusión. O probablemente, una definición rigurosa de la ramificación nos conduciría a una nueva y auténtica función invariante de relación estructura-propiedad.

Es necesario proseguir con la correlación de propiedades fisicoquímicas de los hidrocarburos saturados, para ver si solamente existen tres grupos de propiedades fisicoquímicas o existen más grupos, esto daría un mayor entendimiento de la influencia de la ramificación en las propiedades fisicoquímicas.

La secuencia lógica, después de conseguir lo anterior, sería extender la definición de $^{\circ}D$ para introducir efectos electrónicos y de esta manera crear funciones invariantes de relación estructura-propiedad para las demás familias de compuestos orgánicos.

13. BIBLIOGRAFIA

1. Slowing, I. Un Texto Básico de Química Orgánica. Primera Parte. Ediciones de los Geógrafos. Guatemala (1999).
2. Eliel, Ernest L. And Wilen, Samuel H. Stereochemistry of Organic Compounds. John Wiley and Sons. USA. (1994).
3. Kettle, Sidney. Symmetry and Structure. John Wiley and Sons. Norwich. (1984).
4. Hirschfelder, J. Curtis, Ch. And Bird R. B. Molecular Theory of Gases and Liquids. John Wiley and Sons. USA. (1966).
5. Rodger, A. And Rodger Mark. Molecular Geometry. Butterworth Heinemann. Oxford, (1995).
6. Levine, Ira N. Química Cuántica. Printice Hall. España. (2001)
7. D. H. Rouvray. Isomer Enumeration Methods. *Chem. Rev.* 3, 355, (1974).
8. Cremer, Dieter. Theoretical Determination of Molecular Structure and Conformation. The Criegee Intermediate. Evidence for Stabilization of Its Syn Form by Alkyl Substituents. *J. Amer. Chem. Soc.* 101, 7199, (1979).
9. Cotton, F. Albert. La teoría de Grupos Aplicada a la Química. Limusa, México (1991).
10. Simons, Jack. And Nichols, Jeff. Quantum Mechanics in Chemistry. Oxford University Press. USA. (1997).
11. Diaz Peña, M. Termodinámica Estadística. Primera Edición. Editorial Alhambra. Madrid (1989).
12. Levine, Ira. Fisicoquímica . Tercera Edición. McGraw Hill. México (1993).
13. Kettle, Sidney. The Symmetry Groups of Two Nonrigid Molecules. *J. Chem. Educ.* 79, 258, (2002).
14. Flurry, R. L. Jr. Isomer Counting for Fluxional Molecules. *J. Chem. Educ.* 61, 663, (1984).
15. Zemansky, M. And Dittman, R. Calor y Termodinámica. Sexta Edición. McGraw Hill. México (1985).
16. Janz, George. Thermodynamic Properties of Organic Compounds. Revised Edition. Replica Reprint. Academic Press. UK. (1967).
17. Rogers, D. W., Mcclafferty, F. J. And Podosenin, A. V. G2(MP2) and G2(MP2,SVP) Calculations of Enthalpies of Hydrogenation, Isomerization and Formation of C₅ hydrocarbons. *J. Phys. Chem. A.* 102, 1209, (1998).
18. Flory, P. J., Orwoll, R. A. And Vrij, A. Statistical Thermodynamics of Chain Molecule Liquids. An Equation of State for Normal Paraffin Hydrocarbons. *J. Amer. Chem. Soc.* 86, 3507, (1964).

19. Draisbach, R. R. *Physical Properties of Chemical Compounds*. American Chemical Society, Washington, D.C. (1969).
20. Weast, R. C. Ed. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 67 th ed. CRC: Boca Raton, FL, 1986-1987.
21. Thomas P. E. Auf der Heyde. *Analyzing Chemical Data in More Than Two Dimensions*. *J. Chem Educ.* 67, 461, (1990).
22. Castellan, Gilbert. *Fisicoquímica*. Segunda Edición. Addison-Wesley Iberoamericana. U. S. A. (1987).
23. Needhman, D., Wei, I. and Seybold, P. *Molecular Modeling of the Physical Properties of the Alkanes*. *J. Amer. Chem. Soc.* 110, 4186, (1988).
24. Brown, R. J. and Brown R. F. *Melting Point and Molecular Symetry*. *J. Chem Educ.* 77, 724, (2000).
25. Broadhurst, Martin. *Extrapolation of the Orthorhombic π -Paraffin Melting Properties to Very Long Chain Lenghs*. *J. Chem Phys.* 36, 2578, (1961).
26. Gavezzoti, A. *Melting Point and Group Symetry*. *J. Chem Soc. Perkins Trans. 2*, 1399, (1995).
27. Bondi, A. *Comments Solid State Phys.* 9, 21, (1978).
28. Bader, R. et al. *Properties of Atoms in Molecules: Atomic Volumes*. *J. Am. Chem Soc.* 109, 7968, (1987).
29. Bondi, A. *Physical Properties of Molecular Cristal, Liquids an Glases*. Jhon Wiley and Son. New York (1968).
30. Farrington Daniels y Robert Alberty. *Fisicoquímica*. Cuarta Edición. Compañía Editorial Continental, S. A. CECSA. México (1979).
31. Meyer, E. and Wyshel, Gary. *The Cross-Sectional Area of the t-butyl Group from Surface Tensión Data*. *J. Chem Educ.* 63, 997, (1986).
32. Hine, Jack. *Structural Effects on Equilibria in Organic Chemistry*. Jhon Wiley and Sons. USA. (1975).
33. Isaacs N. S. *Physical Organic Chemistry*. Belfast Northern Ireland. Longman Group (1987).
34. Li J. Z. and Grant, D. *Relationship Between Physical Properties and Cristal Structures of Chiral Drugs*. *J. Pharm. Sc.* 86, 1073, (1997).
35. Hansch, C., Hoekman, D. And Gao, H. *Comparative QSAR: Towar a Deeper Understanding of Chemicobiological Interactions*. *Chem. Rev.* 96, 1045, (1996).
36. Bodor, N., Gabanyi, Z. and Wong, C. *A New Method for the Estimation of Partition Coefficient*. *J. Am. Chem. Soc.* 101, 3787, (1989).

37. Ruzicka, V. Jr. and Domalski, E. Estimation of the Physical Properties of Organic Liquids as a Function of Temperature Using Group Additivity. I. Hydrocarbon Compound. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 22, 597, (1993).
38. Essam, W. and Fisher, M. Branch and Branching. *Rev. Mod. Phys.* 42, 272, (1970).
39. Karelson, M.; Lobanov, V. and Katritzky, A. Quantum-Chemical Descriptors in QSAR/QSPR Studies. *Chem. Rev.* 96, 1045, (1996).
40. Balaban, A. T. Chemical Applications of Graph Theory. Academic Press. London (1973).
41. Rouvray, D. H. Predicting Chemistry From Topology. *Sci. Am.* 64, 254, (1986).
42. Koca, J.; Kratochvíl, M.; Matyska, L.; Kvasnicka, V. and Pospichal, J. Synthon Model of Organic Chemistry and Synthesis Design. Springer-Verlag, Berlin (1989).
43. Jurs, Peter. Computer Software Applications in Chemistry. Second edition. John Wiley Interscience. New York. (1996).
44. Wiener, H. Structural Determination of Paraffin Boiling Points. *J. Amer. Chem. Soc.* 69, 17, (1947).
45. Mihalic, Z. and Trinajstić, N. A Graph-Theoretical Approach to Structure-Property Relationships. *J. Chem. Educ.* 69, 701, (1992).
46. Randić, M. On Characterization of Molecular Branching. *J. Amer. Chem. Soc.* 97, 6609, (1975).
47. Seybold, P.; May, M. and Bagal, U. Molecular Structure-Property Relationships. *J. Chem Educ.* 64, 575, (1987).
48. Pogliani, Lionello. Molecular Modelling by Linear Combinations of Connectivity Indexes. *J. Phys. Chem.* 99, 925, (1995).
49. Mandelbrot, Benoît. Los Objetos Fractales. Forma, Azar y Dimensión. Quinta edición. Metatemas. Tusquets Editores. Barcelona (2000).
50. Helman, J.; Coniglio, A. and Tsallis, C. Fractons and the Fractal Structure of Proteins. *Phys. Rev. Lett.* 53, 1195, (1984).
51. Anacker, L. and Kopelman, R. Fractal Chemical Kinetics: Simulations and Experiments. *J. Chem Phys.* 81, 6402, (1984).
52. Havlin, S. A. and Stanley, H. Cluster Growth Model for Branched Polymers That Are "Chemically Linear" *Phys. Rev. Lett.* 53, 1228, (1984).
53. Rouvray, D. H. and Pandey, R. The Fractal Nature, Graph Invariants, and Physicochemical Properties of Normal Alkanes. *J. Chem Phys.* 85, 2286, (1986).
54. Randić, M. Chemical Structure, What Is "She"?. *J. Chem Educ.* 69, 713, (1992). Osawa, E.; Shirahama and Matsumoto. *J. Am. Chem. Soc.* 101, 4824, (1979).

55. Halmos, Paul. Teoría Intuitiva de los Conjuntos. Edición corregida. Compañía Editorial Continental, S. A. México (1965).
56. Horvát, Juan. Introducción a la Topología General. Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos. Washington, D. C. (1969).
57. Lang, Serge. Algebra Lineal. Segunda Edición. Fondo Educativo Interamericano. México (1986).
58. Kurosch A. G. Curso de Algebra Superior. Cuarta Edición, Editorial Mir. Moscu (1981).
59. Ciarlet. Introduction á l'analyse numérique matricielle et á l'optimisation. Cinquième tirage. Mason, Paris (1990).
60. Bellman R. Introducción al Análisis Matricial. Primera Edición. Editorial Reverte. Barcelona (1965).
61. De la Peña, Jose Antonio. Algebra Lineal Avanzada. Primera Edición. Fondo de Cultura Económica. México (1996).
62. Tucker, Howard G. Introducción a la Teoría Matemática de las Probabilidades y a la Estadística. Primera Edición. Editorial Vicens-Vives. España (1936).
63. Hansen, P. J. And Jurs, P. C, Chemical Applications of Graph Theory. Part. II. Isomer Enumeration. *J. Chem. Educ.* 65, 661, (1988).

14. ANEXO I

Datos Experimentales de Propiedades Físicas y Termodinámicas de Algunos Hidrocarburos Saturados														
No.	Nombre	No.C	S _f Cal/molK	C ^o _p Cal/molK	ΔH _f KCal/mol	ΔG _f KCal/mol	P _b °C	P _m °C	γ dina/cm	V _M cm ³ /mol	R _M cm ³ /mol	ΔH _f KJ/mol	T _c °C	P _c Atm.
0	1	1	44.5	8.5	-17.8	-12.1	-164.00						32.27	48.20
1	2	2	54.7	12.5	-20.0	-7.6	-88.63	-183.27					96.80	42.01
2	3	3	64.5	17.4	-25.0	-5.8	-42.07	-187.69					152.10	37.47
3	4	4	74.1	23.3	-30.0	-4.0	-0.50	-138.35					134.98	36.00
4	2M3	4	70.4	23.1	-32.1	-5.0	-11.73	-159.60					196.62	33.31
5	5	5	83.5	28.6	-34.9	-2.0	36.07	-129.72	16.00	115.205	25.2656	26.42	187.80	32.90
6	2M4	5	82.1	28.4	-36.5	-3.2	27.85	-159.90	15.00	111.426	25.2923	24.59	160.60	31.57
7	22MM3	5	73.1	28.8	-40.2	-4.1	9.50	-16.55		122.074	25.7243	21.78	234.70	29.92
8	6	6	92.9	34.0	-39.9	0.0	68.74	-95.35	18.42	130.688	29.9066	31.55	224.90	29.95
9	2M5	6	91.0	33.9	-41.5	-1.1	60.27	-153.67	17.38	131.933	29.9459	29.86	231.20	30.83
10	3M5	6	91.5	33.4	-40.9	-0.6	63.28	-118.00	18.12	129.717	29.8016	30.27	216.20	30.67
11	22MM4	6	85.6	33.8	-43.9	-1.9	49.74	-99.87	16.30	132.744	29.9347	27.69	227.10	30.99
12	23MM4	6	87.4	33.3	-42.1	-0.6	57.99	-128.54	17.37	130.240	29.8104	29.12	267.01	27.01
13	7	7	102.2	39.4	-44.8	1.9	98.43	-90.61	20.26	146.540	34.5504	36.55	257.90	27.20
14	2M6	7	100.4	39.3	-46.4	0.8	90.05	-118.28	19.29	147.656	34.5908	34.80	262.40	28.10
15	3M6	7	101.8	39.1	-45.9	1.0	91.85	-119.40	19.79	145.821	34.4597	35.08	267.10	28.60
16	3E5.	7	98.3	39.6	-45.2	2.6	93.48	-118.60	20.44	143.517	34.2827	35.22	247.70	28.40
17	22MM5	7	93.8	39.8	-49.0	0.3	79.20	-123.81	18.02	148.695	34.6166	32.43	264.60	29.20
18	23MM5	7	99.0	38.4	-46.3	1.3	89.78	-119.10	19.96	144.153	34.3237	34.24	247.10	27.40
19	24MM5	7	94.8	40.8	-48.1	0.8	80.50	-119.24	18.15	148.949	34.6192	32.88	263.00	30.00
20	33MM5	7	95.1	39.6	-47.6	1.2	86.06	-134.46	19.59	144.530	34.3323	33.02	258.30	29.75
21	223MMM4	7	91.6	39.0	-48.6	1.2	80.88	-24.91	18.76	145.191	34.3736	32.04	288.00	24.80
22	8	8	111.6	44.8	-49.7	3.9	125.67	-56.79	21.76	162.592	39.1922	41.48	292.00	25.60
23	2M7	8	109.8	44.7	-51.4	2.8	117.65	-109.04	20.60	163.663	39.2316	39.68	290.00	25.60
24	3M7	8	111.2	44.4	-50.8	2.9	118.93	-120.50	21.17	161.832	39.1001	39.83	290.00	25.60
25	4M7	8	109.3	44.7	-50.8	3.5	117.71	-120.95	21.00	162.105	39.1174	39.67	292.00	25.60
26	3E6.	8					118.53		21.51	160.072	38.9441	39.40	279.00	25.60
27	22MM6	8	103.4	45.0	-53.9	2.2	106.84	-121.18	19.60	164.285	39.2525	37.29	293.00	25.60
28	23MM6	8					115.61		20.99	160.395	39.9808	38.79		

No.	Nombre	No.C	S _J	(°p)	ΔH _J	ΔG _J	P _b	P _m	γ	V _M	R _M	ΔH _{0J}	T _c	P _c
29	24MM6	8					109.43	-137.50	20.05	163.093	39.1300	37.76	282.00	25.80
30	25MM6	8					109.10	-91.20	19.73	164.697	39.2596	37.86	279.00	25.00
31	33MM6	8	104.7	45.6	-52.7	3.0	111.97	-126.10	20.63	160.879	39.0087	37.93	290.84	27.20
32	34MM6	8					117.73		21.64	158.814	38.8453	39.02	298.00	27.40
33	23ME5	8					115.65	-114.96	21.52	158.794	38.8362	38.52	295.00	27.40
34	33ME5	8					118.26	-90.87	21.99	157.026	38.7171	37.99	305.00	28.90
35	223MMM5	8					109.84	-112.27	20.67	159.526	38.9249	36.91	294.00	28.20
36	224MMM5	8	101.0	45.0	-53.7	3.0	99.24	-107.38	18.77	165.083	39.2617	35.13	271.15	25.50
37	233MMM5	8					114.76	-100.70	21.56	157.292	38.7617	37.22	303.00	29.00
38	234MMM5	8					113.47	-109.21	21.14	158.852	38.8681	37.61	295.00	27.60
39	2233MMMM4	8					106.47						270.80	24.50
40	9	9	121.0	50.2	-53.7	5.9	150.80	-53.52	22.99	178.713	43.8423	46.44	322.00	22.74
41	2M8	9	119.2	50.1	-56.3	4.8	143.26	-80.40	21.88	179.773	43.8795	44.65	315.00	23.60
42	3M8	9	120.6	49.8	-55.7	4.9	144.18	-107.60	22.34	177.952	43.7296	44.75	318.00	23.70
43	4M8	9	120.1	50.0	-55.8	5.0	142.48	-113.20	22.34	178.150	43.7687	44.75	318.30	23.06
44	3E7.	9	118.8	50.6	-55.2	6.0	143.00	-114.90	22.81	176.410	43.6420	44.81	318.00	23.98
45	4E7.	9	118.3	50.9	-55.2	6.1	141.20		22.81	175.685	43.4907	44.81	318.30	23.98
46	22MM7	9					132.69	-113.00	20.80	180.507	43.9138	42.28	302.00	22.80
47	23MM7	9					140.50	-116.00	22.34	176.653	43.6269	43.79	315.00	23.79
48	24MM7	9					133.50		21.30	179.120	43.7393	42.87	306.00	22.70
49	25MM7	9					136.00	-102.90	21.30	179.371	43.8484	42.87	307.80	22.70
50	26MM7	9					135.21		20.83	180.914	43.9258	42.82	306.00	23.70
51	33MM7	9					137.30		22.01	176.897	43.6870	42.66	314.00	24.19
52	34MM7	9					140.60		22.80	175.349	43.5473	43.84	322.70	24.77
53	35MM7	9					136.00		21.77	177.386	43.6378	42.98	312.30	23.59
54	44MM7	9					135.20		22.01	176.897	43.6022	42.66	317.80	24.18
55	23ME6	9					138.00		22.80	175.445	43.6550	43.84	322.70	24.77
56	24ME6	9					133.80		21.77	177.386	43.6472	42.98	330.30	25.56
57	33ME6	9					140.60		23.22	173.077	43.2680	43.04	327.20	25.66
58	34ME6	9					140.40		23.27	172.844	43.3746	43.95	312.30	23.59
59	223MMM6	9					133.60		21.86	175.878	43.6226	41.91	381.10	25.07
60	224MMM6	9					126.54	-120.00	20.51	179.220	43.7638	40.57	301.00	23.39
61	225MMM6	9					124.08	-105.78	20.04	181.346	43.9356	40.17	296.60	22.41

No.	Nombre	No.C	S _f ^o	C ^o _p	ΔH _f ^o	ΔG _f ^o	P _b	P _m	γ	V _M	R _M	ΔH _f ^o	T _c	P _c
62	233MMM6	9					137.68	-116.80	22.41	173.780	43.4347	42.23	326.10	25.56
63	234MMM5	9					139.00		22.80	173.498	43.3917	42.93	324.20	25.46
64	234MMM6	9					131.34	-127.80	21.27	177.656	43.6474	41.42	309.40	23.49
65	244MMM6	9					130.65	-113.38	21.17	177.187	43.6598	40.84	309.10	23.79
66	334MMM6	9					140.46	-101.20	23.27	172.055	43.3407	42.28	330.60	26.45
67	33EE5	9					146.17	-33.11	23.75	170.185	43.1134	43.36	342.80	26.94
68	223MME5	9					133.83	-99.20	22.38	174.593	43.4571	42.02	322.60	25.96
69	233MME5	9					142.00		23.87	170.093	42.9542	42.55	338.60	26.94
70	234MEM5	9					136.73	-122.20	22.80	173.804	43.4037	42.93	324.20	25.46
71	2233M5	9					140.27	-9.90	23.38	169.495	43.2147	41.00	334.50	27.04
72	2234MMMM5	9					133.02	-121.09	21.98	173.557	43.4359	41.00	319.60	25.66
73	2244MMMM5	9					122.28	-66.54	20.37	178.256	43.8747	38.10	301.60	24.58
74	2334MMMM5	9					141.55	-102.12	23.31	169.928	42.2016	41.75	334.50	26.85
75	10	10	130.4	55.7	-59.6	7.8	174.12							
76	2M9	10	128.5	55.5	-61.2	6.7	167.00							
77	3M9	10	129.9	52.2	-60.7	6.9	167.80							
78	4M9	10	129.5	55.4	-60.7	7.0	165.70							
79	5M9	10	128.2	55.3	-60.7	7.4	165.10							

Los valores experimentales de entropía estándar de formación, S_f^o; la capacidad calorífica a presión constante, C_p^o; el cambio de entalpía estándar de formación, ΔH_f^o, y el cambio de energía libre estándar de formación, ΔG_f^o, se obtuvieron de la referencia (27). Estos se determinaron a 298.15 K y una atmósfera de presión.

Los siguientes datos son tomados de la referencia (41), citamos también las condiciones. Punto de ebullición, P_b, a una atmósfera; temperatura de fusión, T_m; tensión superficial, γ, a 20°C; volumen molar, V_M, a 20°C; refracción molar, R_M, a 20°C; entalpía de vaporización, ΔH_v^o, a 25°C; temperatura crítica, T_c y presión crítica, P_c. Los compuestos de 1 al 4 son gases a 20°C y a una atmósfera. Solo los compuestos que están en fase líquida se utilizan para V_M, R_M, ΔH_f^o, y γ.

La abreviatura utilizada para nombrar los compuestos es sugerida por Kier y Hall (41), y es como sigue, 2=etano, 3=propano, 4=butano, etc., M = metil, E =etil. Así, por ejemplo, el 34ME6 significa, 3-metil-4-etil-hexano.

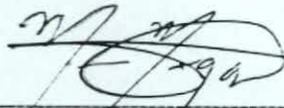
15. ANEXO II.

Valores de Indices Selectos Para Alcanos lineales y Ramificados de uno hasta diez Atomos*.

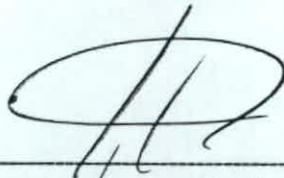
No.	Nombre	No. C	w	P_2	f	$^0\chi$	$^1\chi$	χ^1	T_m	I	Z	J	MTI	H	
1		2	2	1	0	0	2.000	1.000	1.000	2	1.954	2	1.000	4	1.000
2		3	3	4	0	2	2.707	1.414	0.707	2	5.582	3	1.633	16	2.250
3		4	4	10	1	4	3.414	1.914	0.500	2	7.765	5	1.975	38	3.611
4	2M3	4	9	0	6	6	3.577	1.732	0.577	3	6.026	4	2.324	36	3.750
5		5	5	20	2	6	4.121	2.414	0.354	2	12.034	8	2.191	74	5.035
6	2M4	5	18	2	8	8	4.284	2.270	0.408	3	13.613	7	2.540	68	5.222
7	22MM3	5	16	0	12	12	4.500	2.000	0.500	4	5.559	5	3.024	64	5.500
8		6	6	35	3	8	4.828	2.914	0.250	2	14.729	13	2.339	128	6.498
9	2M5	6	32	3	10	10	4.992	2.770	0.289	3	18.114	11	2.627	118	6.708
10	3M5	6	31	4	10	10	4.992	2.808	0.289	3	16.308	12	2.754	114	6.757
11	22MM4	6	28	3	14	14	5.207	2.561	0.354	4	13.968	9	3.169	106	7.083
12	23MM4	6	29	4	12	12	5.155	2.643	0.333	4	9.458	10	2.994	108	6.944
13		7	7	56	4	10	5.536	3.414	0.177	2	19.426	21	2.448	204	7.990
14	2M6	7	52	4	12	12	5.699	3.270	0.204	3	22.811	18	2.678	190	8.212
15	3M6	7	50	5	12	12	5.699	3.308	0.204	3	25.220	19	2.832	182	8.283
16	3E5.	7	48	6	12	12	5.699	3.346	0.204	3	15.200	20	2.992	174	8.354
17	22MM5	7	46	4	16	16	5.914	3.061	0.250	4	18.665	14	3.155	170	8.632
18	23MM5	7	46	6	14	14	5.862	3.181	0.236	4	22.584	17	3.144	168	8.142
19	24MM5	7	48	4	14	14	5.862	3.126	0.236	4	14.155	15	2.953	176	8.444
20	33MM5	7	44	6	16	16	5.914	3.121	0.250	4	17.768	16	3.360	162	8.729
21	223MMM4	7	42	6	18	18	6.077	2.943	0.289	5	16.029	13	3.541	156	8.917
22		8	8	84	5	12	6.243	3.914	0.125	2	22.487	34	2.530	306	9.502
23	2M7	8	79	5	14	14	6.406	3.770	0.144	3	27.679	29	2.716	288	9.731
24	3M7	8	76	6	14	14	6.406	3.808	0.144	3	30.087	31	2.862	276	9.814
25	4M7	8	75	6	14	14	6.406	3.808	0.144	3	24.066	30	2.920	272	9.837
26	3E6.	8	72	7	14	14	6.406	3.846	0.144	3	25.873	32	3.074	260	9.920
27	22MM6	8	71	5	18	18	6.621	3.561	0.177	4	23.532	23	3.112	260	10.176
28	23MM6	8	70	7	16	16	6.569	3.681	0.167	4	27.452	27	3.171	254	10.780
29	24MM6	8	71	6	16	16	6.569	3.664	0.167	4	27.452	26	3.099	258	10.059
30	25MM6	8	74	5	16	16	6.569	3.626	0.167	4	17.217	25	2.928	270	9.966
31	33MM6	8	67	7	18	18	6.621	3.621	0.177	4	26.849	25	3.373	244	10.318
32	34MM6	8	68	8	16	16	6.569	3.719	0.167	4	22.033	29	3.293	246	10.179
33	23ME5	8	67	8	16	16	6.569	3.719	0.167	4	23.237	28	3.355	242	10.201
34	33ME5	8	64	9	18	18	6.621	3.682	0.177	4	19.238	28	3.583	232	10.438
35	223MMM5	8	63	8	20	20	6.784	3.481	0.204	5	23.305	22	3.623	230	10.576
36	224MMM5	8	66	5	20	20	6.784	3.417	0.204	5	20.897	19	3.389	242	10.431
37	233MMM5	8	62	9	20	20	6.784	3.504	0.204	5	24.214	23	3.708	226	10.625
38	234MMM5	8	65	8	18	18	6.732	3.553	0.193	5	18.795	24	3.464	236	10.389
39	2233MMMM4	8	58	9	24	24	7.000	3.250	0.250	6	8.923	17	4.020	214	11.000
40		9	9	120	6	14	6.950	4.414	0.088	2	27.506	55	2.595	438	11.029
41	2M8	9	114	6	16	16	7.113	4.270	0.102	3	35.105	47	2.747	416	11.263
42	3M8	9	110	7	16	16	7.113	4.308	0.102	3	35.105	50	2.877	400	11.354
43	4M8	9	108	7	16	16	7.113	4.308	0.102	3	30.891	49	2.955	392	11.389

44	3E7.	9	104	8	16	7.113	4.346	0.102	3	29.085	52	3.092	376	11.479
45	4E7.	9	102	8	16	7.113	4.346	0.102	3	28.550	51	3.175	368	11.514
46	22MM7	9	104	6	20	7.328	4.061	0.125	4	28.550	37	3.073	380	11.723
47	23MM7	9	102	8	18	7.276	4.181	0.118	4	32.470	44	3.155	370	11.667
48	24MM7	9	102	7	18	7.276	4.164	0.118	4	32.470	41	3.151	370	11.641
49	25MM7	9	104	7	18	7.276	4.164	0.118	4	32.470	43	3.068	378	11.596
50	26MM7	9	108	6	18	7.276	4.126	0.118	4	22.235	40	2.915	394	11.500
51	33MM7	9	98	8	20	7.328	4.121	0.125	4	31.868	41	3.330	356	11.889
52	34MM7	9	98	9	18	7.276	4.217	0.118	4	34.878	46	3.325	354	11.729
53	35MM7	9	100	8	18	7.276	4.202	0.118	4	27.051	45	3.223	362	11.702
54	44MM7	9	96	8	20	7.328	4.121	0.125	4	25.847	39	3.431	348	11.934
55	23ME6	9	96	9	18	7.276	4.219	0.118	4	32.470	45	3.410	346	11.875
56	24ME6	9	98	8	18	7.276	4.202	0.118	4	28.255	44	3.307	354	11.736
57	33ME6	9	92	10	20	7.328	4.182	0.125	4	30.061	44	3.617	332	12.066
58	34ME6	9	94	10	18	7.276	4.257	0.118	4	30.664	48	3.500	338	11.879
59	223MMM6	9	92	9	22	7.492	3.981	0.144	5	28.323	35	3.589	334	12.183
60	224MMM6	9	94	7	22	7.492	3.955	0.144	5	28.323	33	3.467	342	12.085
61	225MMM6	9	98	6	22	7.492	3.917	0.144	5	25.915	32	3.281	358	11.969
62	233MMM6	9	90	10	22	7.492	4.004	0.144	5	29.232	36	3.702	326	12.254
63	234MMM6	9	92	10	20	7.439	4.091	0.136	5	32.242	41	3.576	332	12.066
64	235MMM6	9	96	8	20	7.439	4.037	0.136	5	29.834	37	3.377	348	11.924
65	244MMM6	9	92	8	22	7.492	3.977	0.144	5	29.232	34	3.577	334	12.156
66	334MMM6	9	88	11	22	7.497	4.042	0.144	5	31.640	39	3.802	318	12.325
67	33EE5	9	88	12	20	7.328	4.243	0.125	4	17.418	48	3.429	316	12.208
68	223MME5	9	88	10	22	7.492	4.019	0.144	5	24.109	36	3.793	318	12.299
69	233MME5	9	86	12	22	7.492	4.064	0.144	5	27.426	40	3.919	310	12.356
70	234MEM5	9	90	10	20	7.439	4.091	0.136	5	23.814	39	3.678	324	12.111
71	2233MMMM5	9	82	12	26	7.707	3.811	0.177	6	25.086	30	4.145	298	12.771
72	2234MMMM5	9	86	10	24	7.655	3.854	0.167	6	25.688	31	3.878	312	12.486
73	2244MMMM5	9	88	6	26	7.707	3.707	0.177	6	13.942	24	3.746	322	12.479
74	2334MMMM5	9	84	12	24	7.655	3.887	0.167	6	20.576	33	4.014	304	12.583
75	10	10	165	7	16	7.657	4.914	0.063	2	17.005	89	2.648	604	12.569
76	2M9	10	158	8	18	7.820	4.770	0.072	3	20.526	76	2.773	578	12.806
77	3M9	10	153	8	18	7.820	4.808	0.072	3	20.526	81	2.886	558	12.902
78	4M9	10	150	8	18	7.820	4.808	0.072	3	20.526	79	2.968	546	12.944
79	5M9	10	149	8	18	7.820	4.808	0.072	3	20.526	80	2.998	542	12.956

*Los datos de índices seleccionados para este conjunto de alcanos fueron obtenidos de las referencias 40 y 41.



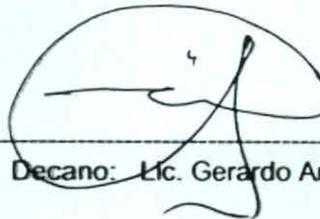
Investigador: Luis Mejía Mazariegos



Asesor: Lic. Igor Slowing Umaña



Director: Dr. Alfredo Gálvez Sinibaldi



Decano: Lic. Gerardo Arroyo