

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

Facultad de Ciencias Exactas

DEPARTAMENTO DE QUIMICA



Biblioteca Central
Fac. Cs. Exactas
U.N.L.P.

**Análisis topológico de la densidad de carga y análisis NBO
en Interacciones Moleculares Débiles.**

Gladis Laura Sosa

Directores

Dr. Eduardo A. Castro

Dra. Alicia Jubert

Trabajo de Tesis presentado para optar al título de Doctor en Ciencias Químicas

-1999-

*A mi padre y a mis hijas,
Verónica, Laura y Helena*



Biblioteca Central
Fac. Cs. Exactas
U.N.L.P.

INDICE

RESUMEN	iii
INTRODUCCION	iv
Capítulo 1: Función de Onda Molecular.	
Métodos de la Mecánica Cuántica	2
1.1 Cálculo de funciones de onda moleculares	3
1.2 Energía de correlación. Métodos Post Hartree-Fock	13
1.3 Elección del conjunto base	16
1.4 Error de superposición del conjunto base. Interacciones débiles.	21
REFERENCIAS	23
Capítulo 2: Análisis Topológico y Análisis NBO.	
2.1 Análisis Topológico de la densidad de carga electrónica	27
2.1.1 Propiedades topológicas de la distribución de carga	28
2.1.2 Significado químico de los puntos críticos. Elementos de una estructura molecular	31
2.1.3 Mecánica de un átomo y de la densidad de carga	35
2.1.4 Propiedades del laplaciano de la densidad de carga	41
2.1.5 Clasificación de interacciones atómicas	46
2.1.6 Mecánica de las interacciones atómicas	47
2.1.7 Propiedades atómicas	50
2.2 Análisis NBO	55
2.2.1 Método. Ortogonalización simétrica de ocupación ponderada	55
2.2.2 Orbitales naturales y análisis poblacional natural	57
2.2.3 Orbitales híbridos naturales y orbitales de enlaces naturales	59

2.2.4 Orbitales moleculares localizados naturales	61
2.2.5 Interacciones hiperconjugativas en el análisis NBO	62
REFERENCIAS	63
Capítulo 3: Interacciones C-H--O	
3.1 Interacciones C-H--O.	66
3.1.1 Cálculos y Resultados.	67
3.1.2 Conclusiones Preliminares	80
3.2 Interacciones C(sp ³)-H--O.	81
3.2.1 Cálculos y resultados	81
3.2.2 Conclusiones	109
REFERENCIAS	110
Capítulo 4: Efecto cooperativo de los enlaces de hidrógeno	
4. Efecto cooperativo de los enlaces de hidrógeno.	113
4.1 Cálculos y resultados	115
4.2 Conclusiones	131
REFERENCIAS	132
Capítulo 5. Efectos estereoelectrónicos en compuestos heterocíclicos	134
5. Efectos estereoelectrónicos	135
5.1 Cálculos y resultados	138
5.2 Conclusiones	165
REFERENCIAS	166
CONCLUSIONES	168

RESUMEN

El presente trabajo se centra en el estudio teórico de las interacciones moleculares débiles. Para ello se utiliza el análisis Topológico de la Densidad de Carga electrónica y paralelamente el análisis de los Orbitales Naturales de Enlaces. El primer método deriva de la “*Teoría de Átomos en Moléculas*” desarrollada por R. F. W. Bader y permite la caracterización de las distintas interacciones atómicas en términos de la estructura física que exhibe una distribución de carga electrónica. En tanto que el análisis de los orbitales naturales de enlaces (*Natural Bond orbitals, NBO*) se basa en el uso de orbitales moleculares localizados. Esta técnica de análisis desarrollada por Weinhold y col., permite la identificación de los enlaces, pares no enlazantes y antienlaces que participan en las interacciones de transferencia de carga electrónica. Con ambos métodos se investigan algunas propiedades de los enlaces de hidrógeno débiles del tipo C-H...O. En particular, se discuten los factores que determinan un comportamiento diferente de la distancia del enlace C-H involucrado en estas interacciones. Posteriormente se examina una propiedad no aditiva o fenómeno de cooperatividad de los enlaces de hidrógenos. Finalmente se analizan los efectos estereoelectrónicos en compuestos heterocíclicos y su influencia sobre las constantes de acoplamiento $^1J(\text{C-H})$.

INTRODUCCION

Sin duda, los complejos procesos biológicos constituyen uno de los mayores interrogantes de la ciencia. La comprensión de los mecanismos que operan en estos procesos abriría un panorama fascinante de desarrollo en el campo de la Biología Molecular. Desafortunadamente el tamaño de estos sistemas moleculares dificulta grandemente su tratamiento teórico. No obstante, el estudio de algunos fenómenos asociados a estos procesos en sistemas moleculares modelo puede ayudar a su dilucidación. En este sentido el trabajo que aquí se presenta puede ser considerado como un aporte modesto al logro de ese objetivo. El mismo está dedicado al estudio de las débiles interacciones moleculares que aparecen con frecuencia en los sistemas biológicos. Como métodos de estudio se utilizan el análisis topológico de la densidad de carga electrónica y el análisis de los orbitales naturales de enlaces.

La existencia de interacciones débiles de enlaces de hidrógeno que involucran a un átomo de carbono como dador ha sido objeto de controversia durante mucho tiempo. Sin embargo, la Teoría de "Átomos en Moléculas" desarrollada por R. F. W. Bader proporciona una herramienta útil para establecer la naturaleza enlazante de estas interacciones. Paralelamente, el análisis de los orbitales naturales de enlaces desarrollado por Weinhold y col. permite estudiar los fenómenos de transferencia de carga que operan en tales interacciones, en términos de los enlaces, pares libres y antienlaces que intervienen en ellas.

Los análisis topológico y NBO, se realizan en todos los casos sobre funciones de onda ab initio. En el capítulo 1, se expone una breve revisión de las diferentes técnicas disponibles para la obtención de estas funciones. El capítulo 2, se divide en dos secciones, en la primera sección se introducen brevemente los principios básicos de la Teoría de Átomos en Moléculas, poniendo mayor énfasis en la clasificación de las interacciones atómicas que esta teoría permite. En la segunda sección se describe la metodología matemática del análisis NBO. Una primera aplicación de estos métodos se muestra en el capítulo 3, en el cual se realiza un estudio sistemático de las interacciones C-H--O. Para continuar en el capítulo 4, con un estudio del efecto cooperativo de los enlaces de hidrógeno múltiples. Finalmente, en el capítulo 5, se investiga la influencia de los efectos estereoelectrónicos sobre las constantes de acoplamiento entre espines nucleares. Debe mencionarse que la numeración de las ecuaciones, tablas, gráficos y referencias son independientes dentro de cada capítulo.

Capítulo 1

Función de Onda Molecular



Biblioteca Central
Fac. Cs. Exactas
U.N.L.P.

METODOS DE LA MECANICA CUANTICA

La mecánica cuántica establece, que la energía y otras propiedades físicas relacionadas a una molécula pueden obtenerse resolviendo la ecuación de Schrödinger:

$$H\Psi = E\Psi. \quad (1.1)$$

Sin embargo, aún para sistemas muy simples, las soluciones exactas de la ecuación (1.1) no son posibles. Los métodos utilizados en el cálculo de estructuras electrónicas, se caracterizan por las diferentes aproximaciones matemáticas usadas en la resolución de esta ecuación. Existen dos clases principales de métodos, los *métodos semiempíricos* que utilizan parámetros obtenidos experimentalmente para simplificar los cálculos y los *métodos ab initio*, que no utilizan tales parámetros y los cálculos se basan solamente en los principios de la mecánica cuántica.

Si bien, ambos métodos no son mutuamente excluyentes en su campo de aplicación, es necesario conocer las limitaciones propias de cada uno para utilizarlos de manera eficiente y tratar de alcanzar la situación ideal: “obtener resultados exactos en el menor tiempo posible”

Los distintos métodos semiempíricos, dependen de la disponibilidad de datos experimentales confiables. Se aplican mejor, a casos que requieren de una interpolación entre cantidades experimentales conocidas. La principal ventaja de los métodos semiempíricos sobre técnicas ab initio más rigurosas, reside en el tiempo de cómputo que ellos requieren. Los cuales pueden ser varios órdenes de magnitud menor, que el que requieren los métodos ab initio. Si bien, la velocidad y la capacidad de cálculo de las modernas computadoras se ha incrementado notablemente durante los últimos años, los métodos ab initio continúan siendo prohibitivos en algunos campos de aplicación de la mecánica cuántica. Por ej., en problemas que involucran a moléculas de gran tamaño, tales como el diseño de drogas o el estudio de las complejas interacciones biológicas, los métodos ab initio demandan tanto tiempo de cómputo, que su empleo resulta imposible. Para abordar este tipo de problemas, generalmente se emplean métodos semiempíricos.

Los métodos ab initio, pueden en principio, aplicarse a cualquier geometría molecular del estado fundamental y de los estados excitados, por otra parte, con los programas modernos de cálculos la calidad de la función de onda puede mejorarse fácilmente con estos métodos. En

contraste con los métodos semiempíricos, en los que la calidad de dicha función es difícil de mejorar en forma sistemática.

Dentro del dominio de los métodos *ab initio* pueden distinguirse dos aproximaciones diferentes. En la aproximación “calibrada”, las ecuaciones completas de los métodos *ab initio* se utilizan sin aproximaciones. Sin embargo, el conjunto base se fija en forma semiempírica mediante cálculos de calibración sobre una variedad de moléculas. El error en una nueva aplicación del método, se estima en base al error promedio que se obtiene al comparar con los datos experimentales obtenidos sobre las moléculas calibradas. Este método es diferente en filosofía del método de aproximación por “convergencia”, en el que se realizan cálculos secuenciales mejorando el conjunto base, hasta alcanzar la convergencia. El error en el cálculo se estima en base a la sensibilidad de los resultados frente a mayores refinamientos del conjunto base. El primer método es usado prácticamente en cálculos de rutina en química computacional, mientras que el método de cálculo de convergencia está limitado a unas pocas moléculas pequeñas y normalmente se efectúan solo cuando se desean probar nuevos métodos desarrollados.

En la siguiente sección se da una breve revisión de algunas técnicas disponibles para cálculos a nivel *ab initio*. Los distintos métodos semiempíricos que no serán considerados aquí, pueden consultarse en la literatura [1-12].

1.1 Cálculo de funciones de onda moleculares.

Muchos esquemas computacionales para la determinación de funciones de onda aproximadas se relacionan de una u otra forma con la aproximación de Hartree-Fock [13-14]. Este modelo es el punto de partida tanto, para técnicas semiempíricas, como para técnicas *ab initio* más refinadas. Siguiendo el modelo de Hartree-Fock, se introduce un determinante de Slater [15] para describir a un producto antisimetrizado de orbitales monoeléctricos. Las ecuaciones de Hartree-Fock se expresan luego como un problema generalizado de autovalores matriciales—Roothan [16] y Hall [17]. Estas ecuaciones se resuelven mediante el método variacional [18].

Consideremos un sistema molecular formado por n electrones y N núcleos. Si suponemos que los núcleos y los electrones son masas puntuales y despreciamos las

interacciones espín-órbita, entonces el hamiltoniano molecular no relativista para este sistema, es:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_a^N \frac{1}{m_a} \nabla_a^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \nabla_i^2 + \sum_{a=1}^{N-1} \sum_{b=a+1}^N \frac{Z_a Z_b e^2}{r_{ab}} - \sum_{i=1}^n \sum_{a=1}^N \frac{Z_a e^2}{r_{ia}} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (1.2)$$

donde a y b se refieren a los núcleos y j e i se refieren a los electrones. El primer término de la ec. (1.2) es el operador de energía cinética de los núcleos; el segundo término es el operador de energía cinética de los electrones, el tercer término representa la repulsión internuclear, siendo r_{ab} la distancia entre los núcleos a y b de números atómicos Z_a y Z_b , el cuarto término representa las atracciones núcleo-electrón, siendo r_{ia} la distancia entre el electrón i y el núcleo a y el último término representa la repulsión interelectrónica, siendo r_{ij} la distancia entre los electrones i y j .

La extrema complejidad de este hamiltoniano determina la necesidad de introducir aproximaciones. Una simplificación importante, se logra al considerar la gran diferencia de masa que existe entre los núcleos y los electrones. Como los electrones se mueven mucho más rápido que los núcleos, durante un ciclo de movimiento electrónico, los núcleos permanecen prácticamente fijos. Esto permite tratar a los movimientos electrónicos y nucleares, como virtualmente independientes unos de otros. La ecuación (1.2), puede entonces reescribirse como:

$$\hat{H} = \hat{H}_e(r_e, r_n) + \hat{H}_n(r_n), \quad (1.3)$$

donde:

$$\hat{H}_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{a=1}^N \frac{Z_a e^2}{r_{ia}} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (1.4)$$

y

$$\hat{H}_n = \sum_{a=1}^{N-1} \sum_{b=a+1}^N \frac{Z_a Z_b e^2}{r_{ab}}. \quad (1.5)$$

El hamiltoniano nuclear \hat{H}_n contiene sólo coordenadas nucleares, mientras que el hamiltoniano electrónico \hat{H}_e contiene a las coordenadas electrónicas como variables y a las coordenadas

nucleares como parámetros fijos. Esta aproximación permite expresar a la función de estado como un producto:

$$\psi(r_e, r_n) = \psi_e(r_e, r_n) \cdot \psi_n(r_n), \quad (1.6)$$

donde ψ_e y ψ_n son soluciones de las siguientes ecuaciones:

$$\hat{H}_e(r_e, r_n) \psi_e(r_e, r_n) = E_e(r_n) \psi_e(r_e, r_n) \quad (1.7)$$

$$[\hat{H}_n(r_n) + E_e(r_n)] \psi_n(r_n) = E_n \psi_n(r_n) \quad (1.8)$$

Las ecuaciones (1.7) y (1.8) describen la aproximación de Born-Oppenheimer [19], que permite separar la función de onda total en una función de onda electrónica y una nuclear. Los dos primeros términos del operador hamiltoniano electrónico, pueden agruparse para definir un hamiltoniano monoeléctrico:

$$\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{a=1}^N \frac{Z_a e^2}{r_{ia}} \quad (1.9)$$

El hamiltoniano electrónico puede reescribirse en la forma:

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^n \hat{H}_i + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{e^2}{r_{ij}}. \quad (1.10)$$

Si el segundo término de la ec. (1.10) pudiera ser ignorado, o si se pudiera expresar como una suma de operadores dependientes de las coordenadas de un solo electrón, el hamiltoniano de dicha ecuación se podría expresar como:

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^n \hat{A}_i, \quad (1.11)$$

donde cada operador dependería solo de las coordenadas del i -ésimo electrón y en este caso la función de onda electrónica podría expresarse como el producto de ciertas funciones $\phi_i(i)$:

$$\psi_e = \prod_{i=1}^n \phi_i(i), \quad (1.12)$$

el índice i entre paréntesis simboliza las coordenadas espaciales y de espín del electrón i . Si bien, la descomposición dada por la ec. (1.11) no es válida debido a que el segundo término de la ec. (1.10) no puede ser reemplazado por una sumatoria sobre un único índice, se puede probar una solución aproximada para ψ_e en forma de producto. Esto es equivalente a un modelo en el cual, el electrón i -ésimo interactúa con el campo promediado de los otros electrones y no con los electrones individuales, como lo indica el término $(1/r_{ij})$.

La función de onda monoeléctronica $\phi_i(i)$ es llamada orbital molecular (OM), y es entonces la función de onda del i -ésimo electrón moviéndose en el campo de los núcleos fijos y en el campo promediado de los electrones restantes.

Los orbitales monoeléctronicos $\phi_i(i)$ se construyen, como combinación lineal de orbitales atómicos (CLOA):

$$\phi_i = \sum_k c'_{ik} \varphi_k, \quad (1.13)$$

donde los orbitales atómicos φ_k son orbitales hidrogenoides, funciones tipo Slater, funciones exponenciales o funciones tipo gaussianas (la forma matemática de estas funciones se considera mas adelante). Los coeficientes c'_{ik} se seleccionan de forma tal que resulten OMs ortonormales:

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (1.14)$$

Sin embargo, la función de onda en la forma de un producto simple (1.12) (llamado producto Hartree) no da cuenta de la indistinguibilidad de los electrones (violaría el principio de exclusión de Pauli [20]). Para superar esta dificultad, Slater [15] propuso construir con los OMs, $\phi_i(i)$, el siguiente determinante:

$$\psi_e = 1/(n!)^{1/2} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \dots & \phi_1(n) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) & \dots & \phi_2(n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_n(1) & \phi_n(2) & \dots & \phi_n(n) \end{vmatrix} = 1/(n!)^{1/2} \det[\phi_i(j)], \quad (1.15)$$

donde todos los elementos de una columna implican el mismo orbital-espín, mientras que los elementos de la misma fila implican el mismo electrón.

Resulta conveniente definir un operador \hat{A} que convierta el simple producto de Hartree de la ec. (1.12) en el producto antisimétrico de la ec. (1.15):

$$\hat{A} \prod_{i=1}^n \phi_i(i) = 1/(n!) \det[\phi_i(j)]. \quad (1.16)$$

El valor de expectación de la energía, para un producto antisimetrizado y normalizado se expresa entonces, mediante:

$$E = (n!) \left\langle \hat{A} \prod_{i=1}^n \phi_i(i) \left| \sum_{i=1}^n \hat{H}_i + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n 1/r_{ij} \right| \prod_{i=1}^n \phi_i(i) \right\rangle \quad (1.17)$$

debido a que todos los términos en el hamiltoniano son operadores lineales, la ecuación (1.17) puede reordenarse como:

$$E = \sum_{i=1}^n (n!) \left\langle \hat{A} \prod_{i=1}^n \phi_i(i) \left| \hat{H}_i \right| \prod_{m=1}^n \phi_m(m) \right\rangle + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{k=i+1}^n (n!) \left\langle \hat{A} \prod_{i=1}^n \phi_i(i) \left| 1/r_{ik} \right| \prod_{m=1}^n \phi_m(m) \right\rangle, \quad (1.18)$$

donde algunos índices fueron renombrados para evitar confusión. En el primer término de esta ecuación, el operador \hat{H}_i afecta solo a las funciones $\phi_i(l)$ que dependen de las coordenadas del electrón l -ésimo y debido a la ortogonalidad de las funciones, la única contribución se obtiene cuando $i = l$. El valor de esta integral monoeléctronica, ε_i , es la energía del l -ésimo orbital:

$$(n!) 1/n! 1^{n-1} \langle \phi_i(l) | \hat{H}_i | \phi_i(l) \rangle = \langle \phi_i(l) | \hat{H}_i | \phi_i(l) \rangle = \varepsilon_i \quad (1.19)$$

Consideremos ahora la integral que involucra al operador de repulsión electrónica del tipo $1/r_{ij}$, el cual afecta sólo a las funciones que dependen de las variables l y k . El valor de esta integral viene dado por: $J_{lk} - K_{lk}$, donde J_{lk} y K_{lk} son las llamadas integrales coulombica y de intercambio dadas por las ecs. (1.20) y (1.21) respectivamente:

$$J_{lk} = \langle \phi_l(l) \phi_k(k) | 1/r_{kl} | \phi_l(l) \phi_k(k) \rangle \quad (1.20)$$

$$K_{lk} = \langle \phi_l(k) \phi_k(l) | 1/r_{lk} | \phi_l(l) \phi_k(k) \rangle. \quad (1.21)$$

Estas integrales se llaman bi-electrónicas porque involucran a las variables de dos electrones. La sustitución de las ecuaciones (1.19), (1.20) y (1.21) en la ec. (1.18) da:

$$E = \sum_{l=1}^n \varepsilon_l + \sum_{l=1}^{n-1} \sum_{k=l+1}^n (J_{lk} - K_{lk}). \quad (1.22)$$

Debido a que en un sistema de capa cerrada, los orbitales están doblemente ocupados podemos escribir:

$$E = \sum_{l=1}^{n/2} 2\varepsilon_l + \sum_{l,k=1}^{n/2} (2J_{lk} - K_{lk}). \quad (1.23)$$

Se trata ahora de encontrar el valor mas bajo posible de la energía, variando los coeficientes lineales c_{lk} con la restricción de que los OMs ϕ_i , permanezcan ortogonales y normalizados. De acuerdo con el principio variacional [18], los coeficientes c_{lk} que minimizan el valor de expectación de la energía dan la mejor función de onda dentro de este modelo. Si adicionamos a la ec. (1.23) la restricción de ortonormalidad multiplicada por los coeficientes de Lagrange, podemos definir una cantidad X :

$$X = \sum_{l=1}^{n/2} 2\varepsilon_l + \sum_{l,k=1}^{n/2} (2J_{lk} - K_{lk}) - 2 \sum_{l,k=1}^{n/2} \lambda_{kl} (\langle \phi_l | \phi_k \rangle - \delta_{lk}), \quad (1.24)$$

donde el término dado entre paréntesis en la última sumatoria representa la restricción de ortonormalidad y los coeficientes λ_{kl} son los multiplicadores de Lagrange. Las manipulaciones algebraicas posteriores se simplifican, si en lugar de utilizar las formas explícitas de las integrales bi-electrónicas se utilizan los operadores coulómicos y de intercambio definidos por las siguientes relaciones:

$$J_l(1)\phi_k(1) = \langle \phi_l(2) | 1/r_{12} | \phi_l(2) \rangle \phi_k(1) \quad (1.25)$$

$$K_l(1)\phi_k(1) = \langle \phi_l(2) | 1/r_{12} | \phi_k(2) \rangle \phi_l(1) \quad (1.26)$$

En los argumentos de los operadores y funciones de estas relaciones, los índices electrónicos fueron reemplazados por 1 y 2 por conveniencia (la única propiedad relevante de estos índices es expresar si ellos son iguales o diferentes).

Tomando ε_l en su forma original, ec. (1.19) y sustituyendo las integrales coulombica y de intercambio por sus correspondientes operadores, podemos reescribir la cantidad X como:

$$\begin{aligned} X = & \sum_{l=1}^{n/2} 2 \langle \phi_l(1) | \hat{H}_l | \phi_l(1) \rangle + \sum_{k,l=1}^{n/2} 2 \langle \phi_k(1) | 2J_l(1) - K_l(1) | \phi_k(1) \rangle \\ & + \sum_{l,k=1}^{n/2} 2\lambda_{kl} \langle \phi_l(1) | \phi_k(1) \rangle - \delta_{lk}. \end{aligned} \quad (1.27)$$

Igualando a cero la variación de X para obtener la energía mínima, se llega a las ecuaciones de Hartree-Fock:

$$\left\{ \hat{H}_1 + \sum_{k=1}^{n/2} (2J_k(1) - K_k(1)) \right\} \phi_l(1) - \sum_{k=1}^{n/2} \lambda_{kl} \phi_k(1) = 0. \quad (1.28)$$

$$\left\{ \hat{H}_1 + \sum_{k=1}^{n/2} (2J_k(1) - K_k(1)) \right\}^* \phi_l^*(1) - \sum_{k=1}^{n/2} \lambda_{kl} \phi_k^*(1) = 0. \quad (1.29)$$

Tomando el complejo conjugado de (1.29) y restando de esta, la ecuación (1.28) se obtiene:

$$\sum_{k=1}^{n/2} (\lambda_{kl}^* - \lambda_{kl}) \phi_k(1) = 0. \quad (1.30)$$

Como los OMs, $\phi_k(1)$ son linealmente independientes, la suma (1.30) sobre todos sus coeficientes debe ser cero, esto es:

$$\lambda_{kl}^* = \lambda_{kl}, \quad (1.31)$$

lo que implica que los multiplicadores lagrangianos son elementos de una matriz hermítica λ . Las ecuaciones (1.28) y (1.29) son por lo tanto equivalentes y basta con considerar solo una de ellas.

Si ahora introducimos el operador de Fock definido como:

$$F(1) = \hat{H}_1 + \sum_{k=1}^{n/2} (2J_k(1) - K_k(1)), \quad (1.32)$$

podemos reescribir la Ec. (1.28) como:

$$F(1)\phi_l(1) = \sum_{k=1}^{n/2} \phi_k(1)\lambda_{kl}, \quad (1.33)$$

y definiendo luego el vector fila:

$$\phi' = [\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_{n/2}], \quad (1.34)$$

podemos escribir:

$$F\phi' = \phi' \lambda \quad (1.35)$$

Si consideramos la expansión (1.12) de los OMs individuales $\phi_l(1)$ en términos de un conjunto fijo de OAs (funciones base), cada OM de la ec. (1.34) puede ser representado por un vector columna c_l :

$$c_l = \begin{vmatrix} c_{1l} \\ c_{2l} \\ \vdots \\ c_{ml} \end{vmatrix} \quad (1.36)$$

En consecuencia:

$$\phi_l = \varphi' c_l = \begin{bmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \dots \\ \varphi_m \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_{1l} \\ c_{2l} \\ \dots \\ c_{ml} \end{bmatrix} = \sum_t \varphi_t c_{tl}, \quad (1.37)$$

ecuación equivalente a la ec. (1.13).

Para una base fija φ , la referencia a las funciones atómicas φ_b se omite y los OMs se representan simplemente por los vectores columna c_l (de coeficientes lineales c_{il}) que forman la matriz C . Si los OMs se expresan mediante la ec. (1.37), entonces el vector ϕ' de la ec. (1.34) se puede escribir como:

$$\phi' = \varphi' C \quad (1.38)$$

y la ecuación de Hartree-Fock (1.32) puede reescribirse como:

$$F \varphi' C = \varphi' C \lambda \quad (1.39)$$

Multiplicando esta última ecuación por el vector columna φ^* e integrando, se obtiene la forma matricial de la ecuación de Hartree-Fock, expresada sobre la base de OAs:

$$\langle \varphi | F | \varphi' \rangle C = \langle \varphi | \varphi' \rangle C \lambda \quad (1.40)$$

lo cual es equivalente al siguiente problema general de autovalores:

$$FC = S C \lambda \quad (1.41)$$

Los elementos de la matriz de Fock, F y de la matriz de solapamiento, S vienen dados por:

$$F_{ij} = \langle \varphi_i | F | \varphi_j \rangle \quad (1.42)$$

$$S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle. \quad (1.43)$$

Existen infinitas matrices C que son soluciones de la ecuación de autovalores de Hartree-Fock, y que satisfacen la condición de ortonormalidad. Por lo tanto estas ecuaciones no determinan OMs únicos. A partir del conjunto de OMs que son soluciones de la ec. (1.38), un nuevo conjunto de OMs puede ser generado mediante una transformación unitaria "U". Estos nuevos OMs dan funciones de onda moleculares equivalentes y el mismo valor de energía. Resulta conveniente elegir entre las muchas posibilidades, una transformación unitaria que diagonalice la matriz λ :

$$U\lambda U^+ = \lambda^{\#} = \epsilon \text{ (diagonal)}, \quad (1.44)$$

donde U^+ es la adjunta de U y $\lambda^{\#}$ es la transformada de λ . El elemento diagonal ϵ_k asociado al orbital transformado, $\phi_k^{\#}$, es la energía del k -ésimo orbital y es igual al valor de la energía del hamiltoniano monoeléctrico para este orbital. Para esta elección particular de orbitales transformados, las ecuaciones de Hartree-Fock tienen la forma de una ecuación de pseudo-autovalores:

$$F \phi_k^{\#} = \epsilon_k \phi_k^{\#} \quad (1.45)$$

y la expresión matricial análoga a la ec. (1.41) es:

$$FC^{\#} = SC^{\#}\epsilon \quad (1.46)$$

donde ϵ es la matriz diagonal de las energías orbitales ϵ_k

En la práctica, la matriz de Fock es desconocida, ya que ella depende de los coeficientes desconocidos que forman la matriz C ($F = F(C)$). Las ecuaciones de Hartree-Fock, deben resolverse mediante un proceso iterativo. Se toma un conjunto de orbitales atómicos y una dada aproximación al conjunto $\{\phi_k\}$ de OMs que forman la matriz inicial, C^i . Se genera una matriz de Fock aproximada $F(C)$. La nueva matriz de autovectores que se obtiene al resolver la

ecuación de Hartree-Fock en general, no es idéntica a C^1 . Sin embargo, usando estos autovectores para la construcción de una nueva matriz de Fock, dentro de un esquema iterativo, la secuencia de matrices C , usualmente convergen.

Una solución para C y ϵ se dice que es *auto-consistente* cuando la matriz C , que se obtiene resolviendo el problema de autovalores de la matriz $F(C)$, es idéntica a la que se utiliza para generar $F(C)$. En este caso los orbitales monoeléctricos son consistentes con la distribución electrónica que ellos mismos generan y el *campo potencial es autoconsistente* (*Self Consistent Field, SCF*).

En teoría, el uso de un conjunto completo de funciones continuas linealmente independientes conduce al mejor valor posible de la energía que se puede obtener dentro de esta aproximación. Esta solución es conocida como *límite de Hartree-Fock*. No obstante, una buena elección de las funciones base puede conducir a valores cercanos al límite de Hartree-Fock con un conjunto base de tamaño finito.

1.2 Energía de correlación. Métodos Post Hartree-Fock

La principal limitación de la teoría de Hartree-Fock surge de suponer que la función de onda polieletrónica puede ser representada con buena aproximación mediante una función producto antisimetrizado. Dentro del modelo intuitivo que subyace a esta aproximación, cada electrón interactúa solo con los núcleos y con la distribución electrónica promedio generada por los otros electrones, no se incluyen explícitamente las interacciones interelectrónicas. Esta falta de correlación electrónica conduce a un valor incorrecto de la energía.

La diferencia de energía entre el mejor resultado posible de Hartree-Fock y la función de onda exacta no relativista se conoce como *energía de correlación*. Esta deficiencia del modelo puede conducir a errores poco significativos en algunos casos, pero puede ser muy importante cuando se intenta describir adecuadamente problemas tales como la formación de enlaces o procesos de disociación.

Desde un punto de vista formal, los métodos diseñados para describir la correlación electrónica van desde implementaciones simples del método variacional a aproximaciones altamente sofisticadas, basadas en avanzadas teorías matemáticas. Veamos algunos de estos métodos.

Pople y Nesbet [22] desarrollaron el método: *Hartree-Fock irrestricto (unrestricted Hartree-Fock, UHF)* para tratar sistemas moleculares de capa abierta. Dentro de este esquema se utilizan funciones OMs espaciales diferentes para los espines α y β , quitando de esta forma, la restricción de capa cerrada de la teoría de *H-F restricto (restricted Hartree-Fock, RHF)*. Se obtiene un par de ecuaciones de autovalores acopladas, del tipo (1.41) que se resuelven dentro de un esquema iterativo. Una función UHF, en general, no es autofunción de los operadores momento angular de espín \hat{S}_z y \hat{S}_z^2 , y las soluciones usualmente están contaminadas por estados de alto espín. A pesar de esta desventaja, el método UHF, a menudo proporciona energías de disociación cualitativamente correctas donde el método RHF falla. El método también describe bien las propiedades químicas asociadas con la polarización de espín.

En principio un método que permite recuperar toda la energía de correlación es el de *interacción de configuraciones (Configuration interaction, CI)* [23]. En este método de gran sencillez conceptual, se toma como referencia una solución de Hartree-Fock para un determinante de Slater ψ_0 de la forma (1.15). Se generan otros determinantes ψ_i , re-asignando los electrones desde los OMs ocupados a los OMs virtuales de ψ_0 . Cada determinante así generado se denomina “función de configuración” o simplemente “configuración”. Luego, la función de onda molecular, se expresa como combinación lineal de estos determinantes ψ_i :

$$\psi = \sum_i c_i \psi_i. \quad (1.47)$$

Aplicando el método variacional se llega a la siguiente ecuación:

$$\det[H_{ij} - ES_{ij}] = 0, \quad (1.48)$$

donde los elementos matriciales H_{ij} y S_{ij} se definen sobre la base del conjunto $\{\psi_i\}$ de funciones de configuración. Físicamente, este proceso proporciona la correlación dinámica de los electrones que no se obtiene con una función de onda monodeterminantal.

Nuevamente, si se utilizara un conjunto infinito de funciones base de OAs para construir los OMs de ψ_0 , y se incluyeran en la suma (1.47) infinitas configuraciones, se obtendría la

configuraciones que contribuyen significativamente a la combinación lineal. En la versión más simple y más importante de este esquema, solo se incluyen las excitaciones simples y dobles, además de la configuración de referencia. Este esquema se conoce como *CI simple y doblemente excitado*, (**SD CI**). El hecho de que las configuraciones simples y doblemente excitadas son las únicas que interactúan directamente con la configuración de referencia (tienen elementos matriciales $\neq 0$) puede justificar esta truncación de una expansión CI, siempre que la función de onda SCF de una buena descripción de orden cero. Lo que frecuentemente se observa en moléculas pequeñas cercanas a sus geometrías de equilibrio. Sin embargo, cuando aumenta el tamaño de la molécula, aumenta el error de un cálculo SD CI, se dice entonces que el método posee *error de consistencia de tamaño*.

Cuando en la suma (1.47) se incluyen todas las configuraciones excitadas posibles, el esquema se conoce como *FCI (full CI)*.

Una manera de reducir el número de configuraciones necesarias, consiste en determinar simultáneamente los orbitales y los coeficientes de las distintas configuraciones. Este método se conoce con el nombre de *Hartree-Fock multiconfiguracional* o **MC-SCF** [25]

Otra forma eficiente de mejorar una expansión CI, es usar varias configuraciones de referencia con un SD CI. El resultado se conoce como **MR SD CI (Multi-reference SD CI)** [24]. Este método permite estimar la importancia de las distintas configuraciones mediante distintas técnicas de extrapolación de energía y de minimización de errores, antes de realizar el cálculo final.

Otros métodos disponibles para tratar problemas de multipartículas a través de formulaciones potencialmente exactas, son los de *CC (coupled cluster)* [25] y *MBPT (many-body perturbation theory)* [26, 27].

Todas estas técnicas, pueden aproximarse a la energía exacta no relativista con cualquier grado de exactitud que se desee, sin embargo, tienen la desventaja de ser extremadamente costosas en tiempo de cálculo y capacidad de computadoras. Un método que mejora significativamente los resultados Hartree-Fock y a un costo moderado, es el que se basa en la teoría de perturbación de Møller-Plesset [28]. En este método, se toma la función de onda Hartree-Fock como función de onda de orden cero y como perturbación, a la diferencia entre el hamiltoniano exacto y el operador de Fock. Resolviendo estas ecuaciones, se pueden obtener correcciones de primer orden, segundo orden, etc., a la función de onda y correcciones

de segundo orden, tercer orden etc., a la energía, designándose en cada caso a estos como métodos MP2, MP3, MP4, etc. respectivamente.

1.3 Elección del conjunto base

En conjunción con la forma asumida de la función de onda polielectrónica, la elección del conjunto base representa uno de los principales parámetros ajustables en los cálculos ab initio. Pero debe reconocerse, que la elección del conjunto base no es una cuestión trivial. El problema es encontrar el balance adecuado entre la calidad y el tiempo de cálculo, ya que ambos factores dependen del número de funciones base.

Consideremos los tipos de funciones que comunmente se emplean en la construcción de orbitales atómicos. Los orbitales gaussianos (*Gaussian-type orbitals*, GTO) expresados en coordenadas esféricas tienen la forma:

$$\chi_{nlm}(r, \theta, \phi; \xi) = Nr^{n-1} \exp(-\xi r^2) Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (1.49)$$

donde N es una constante de normalización, ξ es el llamado exponente orbital e Y_{lm} es un armónico esférico. En coordenadas cartesianas estas funciones tienen la forma:

$$\chi_{pqr}(x, y, z; \xi) = Nx^p y^q z^r \exp(-\xi r^2), \quad (1.50)$$

donde ξ y N tienen el mismo significado. Las distancias se miden con respecto a la posición de la gaussiana en el espacio tridimensional. Se define $L = p + q + r$ (donde p, q y r son enteros positivos o cero) para indicar con $L = 0$ a las funciones del tipo "s", con $L = 1$ a las funciones del tipo "p", con $L = 2$, a las del tipo "d", etc.

Las funciones gaussianas tienen un comportamiento erróneo cerca del origen. Pendiente cero en lugar de una cúspide. Y decaen abruptamente, en lugar de hacerlo exponencialmente a grandes distancias desde el origen. En contraste, los orbitales tipo Slater (*Slater-type orbitals*, STO), constituyen una solución natural del problema de campo central y no poseen estas deficiencias. Son capaces de describir mejor la densidad electrónica, especialmente en la región cercana a los núcleos. Los orbitales STO tienen la forma:

$$\chi_{nlm}(r, \theta, \phi; \xi) = \frac{(2\xi)^{n+1/2}}{(2n)!} r^{n-1} \exp(-\xi r) Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (1.51)$$

donde ξ es el exponente orbital o constante de apantallamiento e Y_{lm} es un armónico esférico.

En la práctica, la expansión de orbitales atómicos en términos de funciones tipo-Slater, se halla restringido a átomos livianos y a moléculas diatómicas. Ya que en moléculas poliatómicas, las integrales multicéntricas son extremadamente difíciles de evaluar. Para superar esta dificultad, Boys [29] propuso expandir los orbitales como combinaciones lineales de funciones gaussianas. Aún cuando se necesita un número mucho mayor de GTOs para obtener el mismo resultado que con STOs, las integrales sobre funciones gaussianas son mucho más fáciles y rápidas de calcular. Esto se debe a que el producto de dos funciones gaussianas centradas en dos puntos diferentes es igual a una sola gaussiana centrada en un tercer punto. Así, todas las integrales de repulsión de dos electrones se reducen a integrales de dos centros.

Sin embargo, otro factor que contribuye sustancialmente al tiempo de cálculo, es el número de integrales de repulsión interelectrónica que deben evaluarse para resolver las ecuaciones SCF. Al nivel Hartree-Fock, éste número aumenta con la cuarta potencia del número de funciones base. En métodos post-Hartree-Fock, el tiempo de cálculo puede variar desde n^5 hasta un imposible $n!$, donde n es el número de funciones base.

Un sistema empleado ampliamente con las funciones GTO es el de *gaussianas contraídas*. En este caso, no todos los coeficientes de las funciones base se varían independientemente, sino que las razones entre ciertas funciones base se fijan a valores predeterminados. Con esto se consigue un ahorro considerable de tiempo, con poca pérdida de precisión [30-32].

Una función *gaussiana contraída* se define mediante:

$$\phi = N \sum_i C_i \chi_i, \quad (1.52)$$

donde $\{\chi_i\}$ es el conjunto de funciones primitivas, los C_i son los coeficientes de contracción y N es una constante de normalización. Generalmente los coeficientes de contracción óptimos se obtienen a partir de cálculos atómicos. El desarrollo de este esquema tuvo su origen fundamentalmente en la observación de que al incluir muchas gaussianas del tipo-s en el

conjunto base, se logra una mejor descripción de la región interna, cercana a los núcleos. Así, como esta región no experimenta grandes cambios cuando se forma la molécula, es posible determinar los coeficientes de contracción al nivel atómico y luego simplemente transferirlos al estado molecular.

La forma de la porción interna de un orbital 2s está determinada por el potencial nuclear y por la restricción de ortogonalidad impuesta por la función 1s. Por ello, estas gaussianas primitivas también tienen coeficientes de contracción en la región interna (exponentes orbitales grandes), que son transferibles entre el átomo libre y la molécula.

La aproximación que se impone al obtener coeficientes de contracción para las gaussianas de las capas internas a partir de cálculos atómicos, es adecuada siempre que los electrones 1s (o del carozo), no participen activamente en el proceso químico que se investiga.

Incluso las funciones p que presentan un nodo en los núcleos, tienen su forma en la capa interna fundamentalmente determinada por el apantallamiento parcial de un orbital 1s. Consecuentemente, los coeficientes de las funciones p (aquellos con exponentes orbitales grandes) cambian muy poco cuando el átomo pasa a formar parte de la molécula. Así, aún cuando los coeficientes de contracción han sido derivados en una amplia variedad de formas, la mayoría se obtienen a partir de cálculos sobre los átomos libres.

Por otra parte, las gaussianas de las capas más externas no deberían contraerse, la flexibilidad que se gana utilizando funciones primitivas compensa el tiempo de cálculo adicional que se requiere [33].

Conjunto base minimal

Un conjunto base minimal, es aquel que contiene una función base por cada orbital atómico parcial o totalmente ocupado en el estado fundamental. Por ej., un conjunto base minimal para la molécula de metano, contiene cuatro funciones 1s, una por cada átomo de hidrógeno y cinco funciones para el átomo de carbono: 1s, 2s, 2p_x, 2p_y y 2p_z.

En los conjuntos de base minimal del tipo STO-NG, propuesto por Pople y col. [34-37], cada orbital atómico se representa por un STO que se expande como una combinación lineal de N GTO. Por ej., en la base STO-3G, cada STO se obtiene por combinación lineal de 3 funciones gaussianas primitivas.

Las mejores bases minimales son las obtenidas por Huzinaga y col. [38–43] conocidas como MINI- i , donde $i = 1, 2, 3$ y 4 . Todas estas bases contienen tres gaussianas en la función $2s$ y un número variable de gaussianas en las funciones contraídas $1s$ y $2p$.

En la actualidad, un conjunto de base mínima se utiliza sólo para discusiones cualitativas sobre la forma de los orbitales moleculares o en sistemas en los que debido al tamaño molecular, los cálculos con bases extendidas son extremadamente costosos.

Conjuntos base de valencia desdoblada

El diseño de un conjunto base, se vuelve un arte en el tratamiento de la región del espacio de valencia, debido a que las funciones más susceptibles de ser alteradas por la formación de las moléculas son las que se extienden en esta región. Se debe tratar de no dañar la flexibilidad del conjunto base en esta crítica región y al mismo tiempo mantener el número total de funciones base, tan pequeño como sea posible.

Una manera de aumentar la flexibilidad del conjunto base consiste en desdoblar los orbitales atómicos de valencia. El resultado se conoce como ***base de valencia desdoblada (split valence, SV)***. Las bases de valencia desdoblada, ***doble y triple zeta (DZ y TZ)***, contienen dos y tres funciones respectivamente, por cada orbital atómico de valencia de un conjunto base minimal.

Conjuntos bases de valencia desdoblada, tales como 4-31G, 5-31G, 6-31G y 4-21G fueron definidos para los elementos de la primera y segunda fila [44–47]. Estos conjuntos base difieren sólo en el número de primitivas utilizadas al expandir las funciones de la capa interna y en las primeras funciones de la capa de valencia ($2s$ y $2p$).

Huzinaga y col., [40–43] desarrollaron las bases de valencia desdoblada conocidas como bases MIDI- i (con $i = 1, 2, 3$ y 4). En estas bases, al igual que las MINI- i , se utilizan tres términos para representar al orbital $2s$.

En las bases extendidas, MAXI- i , se utilizan cuatro gaussianas primitivas junto con siete gaussianas para las funciones $1s$ y $2p$, que pueden desdoblarse de maneras distintas para dar diferentes conjuntos bases [48].

Conjuntos bases con funciones de polarización y funciones difusas

Un conjunto base de valencia desdoblada permite a los orbitales cambiar de tamaño, pero no de forma. Para describir las distorsiones que sufren los orbitales atómicos durante la formación de la molécula, deben adicionarse al conjunto, funciones base de alto momento angular. Estas funciones se denominan de *polarización* debido a que ellas permiten la polarización de los OAs. No hay reglas definitivas para la elección de funciones de polarización. Pople y col., [49, 50] sugieren el uso de los conjuntos 6-31G* (tienen seis gaussianas extra del tipo d no contraídas sobre los átomos pesados) y 6-31G** (idem al anterior, más tres gaussianas del tipo p sobre cada átomo de hidrógeno).

En sistemas, donde los electrones están relativamente lejos de los núcleos como por ej., en moléculas con pares libre, en aniones, en sistemas en estados excitados, o en sistemas con bajos potenciales de ionización, es necesario aumentar las funciones de base con gaussianas que puedan describir a los orbitales expandidos por causa de la carga. Estas funciones (llamadas *funciones difusas*) que pertenecen a la capa de valencia son por lo general orbitales p con exponentes pequeños. Por ej., las bases 3-21+G y 3-21++G poseen un conjunto extra de funciones difusas (s,p) sobre los elementos desde el Li al F y un conjunto extra de funciones s sobre el hidrógeno, respectivamente.

Terminología. Lamentablemente en la literatura, no existe una notación estándar que permita especificar completamente a un conjunto base. Cuando se utilizan funciones contraídas, generalmente el tamaño de la base sin contraer se indica entre paréntesis y el de la base contraída entre corchetes; así una base (9,5)→[3,2] implica una base con nueve gaussianas de tipo s y cinco de tipo p que han sido contraídas para dar 3s y 2p. Un tercer número indicaría la presencia de orbitales tipo d, virtuales o no, en el caso de ser virtuales, la base se dice extendida. Si la molécula de interés contiene átomos de diferentes períodos de la tabla periódica, sus funciones base se separan por una barra. Por ejemplo, para el agua: [4,2,1/2,1] implica una base doble zeta con funciones de polarización; [3,2/2] una base doble zeta y [2,1/1] una base minimal. En algunos casos es necesario dar alguna información adicional acerca del esquema de contracción. La notación debida a Pople y col., resulta un poco más informativa. Por ejemplo, con 6-31G* se representa a una base de valencia desdoblada con

funciones de polarización: (10s,4p,1d)→[3s,2p,1d], es decir, 6 gaussianas se combinan para formar la primera contracción s, otras 3 se combinan para formar la segunda contracción s y la última s es no contraída. Similarmente, tres primitivas se combinan para formar la primera contraída p, mientras que la segunda es no contraída. La presencia de dos asteriscos, indica además funciones de polarización sobre el átomo de hidrógeno.

El símbolo “+” se utiliza para indicar que la base contiene incluye funciones difusas, por ej., la notación 6-31G++G** indica una base que contiene funciones de polarización y difusas tanto sobre los átomos pesados como sobre los de hidrógeno.

1.4 Error de superposición del conjunto base. Interacciones débiles.

A medida que fue avanzándose en el uso de cálculos ab initio para mejorar la exactitud y para abordar problemas tales como las débiles interacciones de Van der Waals o las de enlaces de hidrógeno, se hizo evidente que el uso de un conjunto base incompleto resulta en errores significativos en el cálculo de las curvas de energía potencial.

El llamado *error de superposición del conjunto base (BSSE, basis set superposition error)* se origina por la tendencia que tienen los electrones asociados a un dado átomo, a usar las funciones base de un átomo vecino para disminuir su energía. Por ejemplo, cada fragmento AH y B, puede experimentar dos fuentes de disminución de energía cuando se aproximan el uno al otro para formar el complejo A-H--B, la que corresponde a la formación del enlace mismo y además una disminución extra, artificial que surge como resultado de haber mejorado la descripción de cada fragmento por aumentar el número de funciones base. Como resultado de ello, la energía de interacción resulta sobreestimada. El problema es tanto más dramático cuanto más débil es la interacción que se estudia, ya que en algunos casos el error llega a ser del mismo orden de magnitud que la energía de interacción.

Entre las distintas técnicas propuestas para corregir este error, la más utilizada es la de Boys-Bernardi [52], conocida como método *counterpoise*. En este método la energía de interacción se calcula mediante:

$$\Delta E = E(\text{AH--B})_{\text{AH--B}} - \{E(\text{AH})_{\text{AH--B}} + E(\text{B})_{\text{AH--B}}\} \quad (1.53)$$

donde el subíndice indica en cada caso, que tanto las funciones de AH como las de B son usadas para describir a los fragmentos individuales y al complejo, así por ej., el cálculo de $E(AH)_{AH-B}$ involucra a los orbitales de B (sin sus núcleos y electrones) en adición a los núcleos, electrones y orbitales de AH. Las funciones B utilizadas de esta forma, son llamadas “orbitales fantasmas” debido a la ausencia de los núcleos y de los electrones..

Cuando se ignora este error, se calcula la energía de interacción y la función de onda de cada fragmento incluyendo solo las funciones base asignadas a dicho fragmento:

$$\Delta E = E(AH\cdots B)_{AH-B} - \{E(AH)_{AH} + E(B)_B\} \quad (1.54)$$

El uso de un conjunto base más pequeño para cada fragmento conduce a una energía mas alta y en consecuencia a una mayor energía de los fragmentos combinados. De esta forma se sobreestima la diferencia de energía entre el complejo y los fragmentos aislados.

En la literatura, se encuentran opiniones controvertidas con respecto a la eficacia del método counterpoise para corregir el error de superposición del conjunto base. Algunos autores opinan que este método es un pobre sustituto del empleo de bases extendidas en el cálculo de las energías de interacción. Entre estos, podemos citar a Schwenke y Truhlar [53], quienes calcularon la energía de interacción del dímero $(HF)_2$ usando desde bases minimales hasta bases extendidas y aplicando en cada caso la corrección counterpoise. Ellos encontraron que la fiabilidad de dicha corrección, no aumenta al incrementar el tamaño de la base y concluyeron que el costo extra que el método de corrección requiere, no garantiza la obtención de un resultado más exacto. Frisch y col., llegan a una conclusión similar en un estudio posterior [54].

Otros autores, como Szalewicz y col. señalaron [55] que la energía de interacción SCF puede reproducirse satisfactoriamente cuando bases pequeñas, de calidad DZ con apropiadas funciones de polarización se utilizan en forma conjunta con el método counterpoise. Alberts y col. [56], también proponen el uso de este método para complejos débilmente enlazados como por ejemplo HF/CO y CO₂/N₂CO.

Szczesniak y Scheiner [57] estudiaron el dímero de agua a los niveles SCF y post-HF con una amplia variedad de conjuntos base y encontraron que la energía de interacción presenta un comportamiento errático frente a pequeños cambios en los parámetros de la base,

en tanto que las energías totalmente corregidas por BSSE resultan mucho más uniformes. Además, contrariamente a lo señalado por otros autores [58, 59], ellos llegan a la conclusión de que el método counterpoise no sobreestima el error de superposición del conjunto base [60].

Una revisión más detallada del efecto del error de superposición del conjunto base y de otros efectos secundarios sobre el estudio de interacciones débiles, tales como los enlaces de hidrógeno pueden encontrarse en la referencia [61].

REFERENCIAS

- [1] P. G. Messey, *"Potential energy hypersurfaces"*. Elsevier, Canada (1987).
- [2] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, 40, 2745 (1964).
- [3] R. G. Parr, *J. Chem. Phys.*, 33, 3009 (1962).
- [4] J. A. Pople and G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* 44, 3289 (1966).
- [5] J. Del Bene and H. H. Jaffe, *J. Chem. Phys.*, 49, 1221 (1968).
- [6] R. J. Boyd and M. A. Whitehead, *J. Chem. Soc.* 1969, A 2598.
- [7] J. A. Pople, D. L. Beveridge, and P. A. Dobosh, *J. Chem. Phys.*, 47, 2026 (1967).
- [8] J. A. Pople and D. L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill, New York, 1970.
- [9] M. C. Flanigan, A. Komornicki and J. W. McIver, Jr., *"Ground State Potential Surfaces and Thermochemistry"*, in *Semiempirical Methods of Electronic Structure Calculation*, De. G. A. Segal, Plenum, New York, 1977.
- [10] G. A. Segal, De., *Semiempirical Methods of Electronic Structure Calculation*, Plenum, New York, 1977.
- [11] M. Zerner, *J. Chem. Phys.*, 62, 2788 (1975).
- [12] S. Diner, J. P. Malrieu, F. Jordan, and M. Gilbert, *Theor. Chim. Acta*, 15, 100 (1969).
- [13] A. Pullman and B. Pullman, *Quart. Rev. Biophys.*, 7, 505 (1975).
- [14] D. R. Hartree, *Calculations of Atomic Structures*, Wiley, New York (1957).
- [15] V. Fock, *Z. Phys. Rev.* 61, 126 (1930).
- [16] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 35, 210 (1930).
- [17] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* 23, 69(1951); 32, 179 (1960)

- [23] P. O. Löwdin, *Phys. Rev.* 97, 1509 (1955).
- [24] P. O. Löwdin, *Advan. Chem. Phys.* 2, 207 (1959).
- [25] J. Cizek, *J. Chem. Phys.* 45, 4256 (1966).
- [26] R. J. Bartlett, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 32, 359 (1981).
- [27] H. J. Monkhorst, B. Jeziorski, and F. E. Harris, *Phys. Rev.* A23, 1639 (1981).
- [28] C. Møller and M. S. Plesset, *Phys. Rev.* 46, 618 (1934).
- [29] S. F. Boys, *Proc. R. Soc. (London) Ser. A*, 200, 542 (1950).
- [30] C. M. Reeves and M. C. Harrison, *J. Chem. Phys.* 39, 11 (1963).
- [31] E. M. Clementi and D. R. Davis, *J. Chem. Phys.* 1, 223 (1966).
- [32] R. C. Raffanetti, *J. Chem. Phys.* 58, 4452 (1973).
- [33] S. Wilson, *Theor. Chim. Acta* 57, 53 (1980).
- [34] W. J. Hehre, R. F. Stewart and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 51, 2657 (1969).
- [35] W. J. Hehre, R. Ditchfield, R. F. Stewart and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 52, 2769 (1970).
- [36] M. D. Newton, W. A. Lathan, W. J. Hehre and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 52, 4064 (1970).
- [37] W. J. Hehre, R. Ditchfield and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 53, 932 (1970).
- [38] A. N. Tavouktsoglou and S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.* 72, 1385 (1980).
- [39] H. Tatewaki and S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.* 71, 4339 (1979).
- [40] H. Tatewaki and S. Huzinaga, *J. Comput. Chem.* 1, 205 (1980).
- [41] Y. Sakai, H. Tatewaki and S. Huzinaga, *J. Comput. Chem.* 2, 100 (1981).
- [42] Y. Sakai, H. Tatewaki and S. Huzinaga, *J. Comput. Chem.* 3, 6 (1982).
- [43] H. Tatewaki, Y. Sakai and S. Huzinaga, *J. Comput. Chem.* 2, 278 (1981).
- [44] R. Ditchfield, W. J. Hehre and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 54, 724 (1971).
- [45] W. J. Hehre and W. A. Lathan, *J. Chem. Phys.* 56, 5255 (1972).
- [46] W. J. Hehre, R. Ditchfield and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 56, 2257 (1972).
- [47] P. Pulay, G. Fogarasi, F. Pang and J. E. Boggs, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 2550 (1979).
- [48] H. Tatewaki, *J. Comput. Chem.*, 6, 237 81985).
- [49] P. C. Hariharan and J. A. Pople, *Theoret. Chim. Acta* 28, 213 (1973).
- [50] M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. Defrees, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 77, 3654 (1982).

-
- [51] T. Clark, J. Chandrasekhar, G. Spitznagel and P. Von Rague Schleyer, *J. Comput. Chem.*, 4, 294 (1983).
- [52] S. F. Boys and F. Bernardi, *Mol. Phys.* 19, 553 (1970).
- [53] D. W. Schwenke and D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* 82, 2418 (1985).
- [54] M. Frisch, J. E. del bene, J. S. Binkley and H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.*, 84, 2279 (1986).
- [55] K. Szalewics, S. J. Cole, W. Kolos, and J. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, 84, 2279 (1988).
- [56] I. L. Alberts, N. C. Handy and E. D. Simandiras, *Theor. Chim. Acta* 74, 415 (1988).
- [57] M. M. Szczesniak and S. Scheiner, *J. Chem. Phys.*, 84, 6328 (1986).
- [58] J. R. Collins and G. A. Gallup, *Chem. Phys. Lett.*, 123, 56 (1986).
- [59] J. P. Daudey, P. Claverie, and J. P. Malrieu, *Int. J. Quantum Chem. Commun.*, 8, 1(1974).
- [60] M. M. Szczesniak and S. Scheiner, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 53, 2214 (1988).
- [61] S. Scheiner, *Reviews in Computational Chemistry*, "Calculating the properties of Hydrogen Bonds by *ab initio* Methods", 5, 165 (1990).

Capítulo 2

Análisis Topológico y Análisis NBO

2.1. TOPOLOGIA DE LA DENSIDAD DE CARGA ELECTRONICA

La *Teoría de Átomos en Moléculas* desarrollada por Bader y col. [1], se fundamenta en los rigurosos principios de la mecánica cuántica y hereda de esta, su poder predictivo. Es una teoría en la que no se emplean modelos, ni está sujeta a suposiciones arbitrarias. Ella proporciona el sustento teórico de la hipótesis de estructura molecular, en la que se reconoce a una molécula como a un conjunto de átomos unidos por una red de enlaces.

La definición del átomo topológico se basa en la estructura física que exhibe la distribución de carga electrónica, la cual es una manifestación de las fuerzas que actúan dentro del sistema. Las propiedades atómicas se describen por las mismas ecuaciones de movimiento y teoremas asociados a la mecánica cuántica que se aplican al sistema como un todo.

El estudio de las propiedades topológicas de la densidad de carga $\rho(\mathbf{r})$ se ve facilitado a través del estudio del campo del vector gradiente asociado $\nabla\rho(\mathbf{r})$ [2, 3]. Las propiedades de este campo proporcionan una definición de los elementos de estructura molecular, de estabilidad estructural y permiten delinear los mecanismos de los cambios estructurales[4, 5].

La teoría de estructura molecular identifica el conjunto de interacciones interatómicas presentes en una molécula. Estas interacciones atómicas pueden caracterizarse mediante el estudio de las propiedades del campo escalar derivado de la densidad de carga, su distribución laplaciana $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$. De acuerdo con Morse y Feshbach [6], el laplaciano es una propiedad extremadamente importante de un campo escalar, ya que permite determinar en forma directa las regiones en donde el campo está concentrado. Además, el estudio del laplaciano de la densidad de carga es de particular importancia ya que es el lazo de unión entre la forma de $\rho(\mathbf{r})$ y sus propiedades mecánicas.

La mecánica de la densidad de carga está determinada por el tensor cuántico de estrés [7, 8], una cantidad introducida en la mecánica cuántica por Pauli [9], quién demostró que como una consecuencia de las propiedades del tensor de estrés, el signo del laplaciano de $\rho(\mathbf{r})$ determina las magnitudes relativas de los valores locales de las densidades de energías cinética y potencial. Obteniendo un mapa de aquellas regiones en donde el $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$, las regiones donde la carga electrónica está concentrada, se obtiene un mapa de las regiones donde la densidad de energía potencial contribuye en forma predominante en la disminución de la energía del sistema.

El signo del laplaciano está determinado por el signo y la magnitud relativa de las tres curvaturas locales de $\rho(\mathbf{r})$, autovalores de la matriz hessiana de $\rho(\mathbf{r})$. Así, existe una íntima unión entre las propiedades topológicas de $\rho(\mathbf{r})$ y su laplaciano, y a través de las propiedades del laplaciano se puede establecer una relación entre la forma de la distribución de carga y la mecánica que la gobierna.

2.1.1 Propiedades topológicas de la distribución de carga

El valor local de la distribución de carga, la densidad de carga ρ , para un sistema de N electrones y para una configuración nuclear \mathbf{X} fija, se define como:

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{X}) = N \sum_{\text{espines}} \int \left\{ \prod_{j \neq i} d\mathbf{r}_j \right\} \psi^*(\mathbf{x}, \mathbf{X}) \psi(\mathbf{x}, \mathbf{X}) \quad (2.1)$$

donde ψ es una solución antisimetrizada de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, \mathbf{x} representa el conjunto de coordenadas electrónicas espaciales y de espín y \mathbf{r} las coordenadas espaciales de un electrón.

La densidad $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{X})$, en adelante llamada $\rho(\mathbf{r})$, es una descripción de la distribución de carga de un electrón promediada sobre el movimiento de los electrones restantes.

Si Ψ es aproximada mediante un único determinante de Slater (una suma antisimetrizada de productos de espines-orbitales monoeléctricos ϕ_i), la expresión de la densidad viene dada por la sumatoria sobre los productos de los estados monoeléctricos:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.2)$$

Si la función de estado se determina mas allá de la aproximación monoeléctrica a través de alguna forma de interacción de configuraciones, la expresión correspondiente a la ec. (2.2) se obtiene reemplazando a los espines-orbitales por el conjunto de funciones electrónicas que diagonalizan la matriz densidad monoeléctrica (los llamados orbitales naturales, η_i):

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \lambda_i \eta_i^*(\mathbf{r}) \eta_i(\mathbf{r}) = \sum_i \lambda_i |\eta_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.3)$$

donde los números de ocupación (λ_i) poseen valores entre cero y uno [10].

En la teoría de *Átomos en moléculas*, las propiedades de un sistema se describen sobre la base de una función de distribución en el espacio real, la densidad de carga, y mediante ellas, se obtiene una base para la definición de estructura en ese espacio [1].

Las propiedades topológicas de una distribución de carga electrónica asociada con una configuración nuclear \mathbf{X} , se resumen por el número y tipo de puntos críticos de $\rho(\mathbf{r})$, puntos donde el vector gradiente asociado $\nabla\rho(\mathbf{r})$ se anula [11, 12], (con \mathbf{r}_c se representa al vector posición del punto crítico), $\nabla\rho(\mathbf{r})$ se define como:

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) = \mathbf{i} \frac{\partial\rho(\mathbf{r})}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial\rho(\mathbf{r})}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial\rho(\mathbf{r})}{\partial z} \quad (2.4)$$

Un punto crítico se clasifica en base a su rango y signatura (w, σ). El rango w de un punto crítico en \mathbf{r}_c es igual al número de autovalores no nulos de la matriz Hessiana Λ :

$$\Lambda_{ij} = \left[\frac{\partial^2 \rho}{\partial x_i \partial x_j} \right]_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_c} \quad (2.5)$$

la signatura σ es la suma algebraica de los signos de los autovalores.

Los puntos críticos (w, σ) con $w < 3$ son puntos críticos degenerados. Tales puntos críticos son matemáticamente inestables en el sentido de que ante cualquier perturbación pequeña, como la causada por un desplazamiento de los núcleos, el punto crítico desaparece o se bifurca en un número de puntos críticos estables. Los puntos críticos degenerados se observan sólo en distribuciones de carga para configuraciones \mathbf{X} que forman un conjunto de medida cero del espacio de configuración nuclear del sistema.

Los puntos críticos no degenerados, aquellos de rango $w = 3$, se encuentran en $\rho(\mathbf{r})$ para todos los \mathbf{X} que pertenecen a un subconjunto denso del espacio de configuración nuclear.

Los elementos de estructura se definen en términos de las propiedades de estos puntos críticos [4, 13].

Existen cuatro tipos diferentes de puntos críticos de rango tres: $(3, -3)$, $(3, -1)$, $(3, +3)$ y $(3, +1)$ (en lo que sigue se utilizarán indistintamente los términos autovalores o curvaturas, y autovectores o trayectorias de gradiente).

Punto crítico $(3, -3)$: Las tres curvaturas son negativas y ρ es un máximo local en r_c .

Punto crítico $(3, -1)$: Dos curvaturas son negativas y ρ es un máximo en r_c en el plano definido por los ejes correspondientes. ρ es un mínimo en r_c a lo largo del tercer eje perpendicular a este plano.

Punto crítico $(3, +3)$: Las tres curvaturas son positivas y ρ es un mínimo local en r_c .

Punto crítico $(3, +1)$: Dos curvaturas son positivas y ρ es un mínimo en r_c en el plano definido por los ejes correspondientes. ρ es un máximo en r_c a lo largo del tercer eje perpendicular a este plano.

La función $\nabla\rho(\mathbf{r})$ define un campo de trayectorias o vectores dirigidos en cada punto, a lo largo del gradiente de la densidad de carga. Los vectores o trayectorias de gradiente se originan en puntos críticos con curvatura positiva, y terminan en puntos críticos con curvatura negativa.

Cuando los tres autovalores tienen el mismo signo, $+3$, o -3 , es posible construir un conjunto infinito de tres trayectorias de gradiente mutuamente ortogonales que se originan o terminan respectivamente, en el punto crítico. Así, un punto crítico $(3, +3)$ es un mínimo en la densidad de carga. Esta aumenta a medida que nos movemos en cualquier dirección alejándonos del punto crítico. Un punto crítico $(3, -3)$ es un máximo en $\nabla\rho(\mathbf{r})$. La densidad de carga disminuye a medida que nos movemos en cualquier dirección alejándonos del punto crítico. El conjunto de trayectorias de gradiente que terminan en un punto crítico en $\rho(\mathbf{r})$ definen un espacio de volumen en un sistema molecular.

Dos autovalores del mismo signo, signatura $+1$ ó -1 , generan infinitos conjuntos de pares de trayectorias mutuamente ortogonales que se originan o terminan, respectivamente en el punto crítico y definen una superficie perpendicular al eje definido por la trayectoria de gradiente asociada al autovalor de distinto signo. Si el autovalor de distinto signo es positivo, punto crítico $(3, -1)$, se originan dos trayectorias de gradiente de sentidos opuestos que definen un eje único en el espacio a lo largo del cual $\rho(\mathbf{r})$ aumenta a medida que nos alejamos del

punto crítico. Si el autovalor de distinto signo es negativo, punto crítico (3, +1), $\rho(\mathbf{r})$ disminuye a lo largo del eje definido por este autovalor, a medida que nos alejamos del punto crítico.

2.1.2 Significado químico de los puntos críticos. Elementos de una estructura molecular

Existe una región abierta del espacio que rodea a un punto crítico (3, -3) tal que todas las trayectorias de gradiente que se originan en este espacio, terminan sobre el punto crítico. Así, un punto crítico (3, -3) se comporta como un atractor del campo del vector gradiente, $\nabla\rho$. La mayor región del espacio en la que se verifique esta observación y que además resulte invariante al flujo de $\nabla\rho$ se denomina *cuenca* del atractor.

Como en general, los máximos de la distribución de carga coinciden con las posiciones nucleares [14-17], los núcleos actúan como atractores de la misma. El resultado de esta identificación es tal que el espacio de una distribución de carga molecular es particionado en regiones disjuntas-*las cuencas*-cada una de las cuales contiene un punto atractor o núcleo. Un átomo (libre ó unido) se define entonces como la unión del atractor y su cuenca asociada. Para un átomo aislado, la cuenca cubre enteramente el espacio tridimensional, \mathbb{R}^3 . Para un átomo en una molécula, la cuenca es un subconjunto abierto de \mathbb{R}^3 y los átomos vecinos están separados por superficies interatómicas. La existencia de una superficie interatómica indica la presencia de un punto crítico (3, -1) entre dos núcleos vecinos.

Debido a las propiedades topológicas de un punto crítico (3, -1), estas superficies, $S(\mathbf{r})$, tienen un carácter único: son las únicas superficies continuas y cerradas que satisfacen la condición de flujo cero [2,18]:

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0 \quad \forall \mathbf{r} \in S(\mathbf{r}) \quad (2.6)$$

donde $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ es el vector normal a la superficie S en \mathbf{r} . Esta condición equivale a decir que todas las trayectorias generadas en las cercanías de un dado núcleo, terminan sobre este núcleo y ninguna atraviesa la cuenca de un átomo vecino.

Los pares de caminos de gradiente que se originan en cada punto crítico (3, -1) terminan sobre los núcleos vecinos definiendo una línea a lo largo de la cual, la densidad de carga es

máxima con respecto a cualquier línea vecina, esta línea es llamada *línea de interacción atómica*. Ha sido demostrado [19], que la acumulación de carga a lo largo de esta línea de interacción, es una condición necesaria para asegurar la unión entre dos átomos. También es una condición suficiente cuando las fuerzas entre los núcleos están balanceadas y el sistema posee una energía mínima a la separación internuclear de equilibrio. En este caso la línea de máxima densidad de carga entre los núcleos es llamada *línea de enlace o camino de enlace* y el punto crítico (3, -1) es llamado *punto crítico de enlace*. La red de caminos de enlaces que unen a núcleos vecinos se denomina *grafo molecular*. Ha sido observado que los grafos moleculares que se obtienen de esta forma, coinciden con los que se obtendrían uniendo aquellos pares de átomos que en base a argumentos químicos se consideran enlazados.

El número de caminos de enlaces es igual al número de uniones químicas y no al número supuesto de enlaces por pares de electrones cuando esta descripción asigna enlaces múltiples a pares de átomos enlazados. Como ha sido señalado por Coulson [20], la densidad de un orbital π no está separada espacialmente de la de un orbital σ . Así, todos los enlaces, incluyendo los enlaces múltiples son topológicamente equivalentes y exhiben un único punto crítico (3, -1) con un máximo de ρ en r_c , sobre la superficie atómica. Una propiedad importante de un enlace es su elipticidad que se define como:

$$\varepsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1, \quad (2.7)$$

donde λ_1 y λ_2 son las dos curvaturas negativas de un punto crítico (3, -1). En un enlace con simetría cilíndrica, estas dos curvaturas son de igual magnitud y la elipticidad es cero. Sin embargo, cuando la carga electrónica está acumulada en un determinado plano, a lo largo del camino de enlace (como por ejemplo, en un enlace π), la velocidad de disminución de ρ a lo largo del eje que yace en este plano es menor que a lo largo de un eje perpendicular al mismo y la magnitud de la correspondiente curvatura de ρ es menor. La elipticidad en este caso es mayor que cero.

Los otros dos puntos críticos de rango tres, aparecen como consecuencia de arreglos geométricos particulares de los caminos de enlaces y definen los dos elementos restantes de una estructura molecular-*anillos y cajas*.

Los puntos críticos (3, +1) se localizan en el centro de los anillos formados por tres o más núcleos. El eje único, a lo largo del cual $\rho(\mathbf{r})$ disminuye si nos alejamos del punto crítico es perpendicular al plano del anillo y constituye la línea de frontera a lo largo de la cual, se intersectan las superficies de los fragmentos atómicos que forman el anillo. La superficie asociada a este punto, es el plano del anillo. En este plano, el punto crítico tiene todas las propiedades de un punto (2, +2). Visto en los dos planos perpendiculares al plano del anillo, el punto de ensilladura (3, +1) exhibe las características de un punto crítico (2, 0). Sin embargo, a diferencia de lo que ocurre en un punto crítico (3, -1), las trayectorias de gradiente que se originan en este punto crítico y que terminan en los núcleos vecinos no definen trayectorias de enlaces. Mientras $\rho(\mathbf{r})$ disminuye en la dirección perpendicular a estos dos ejes en los planos mencionados, estos mismos ejes representan líneas de valores mínimos de $\rho(\mathbf{r})$ en el plano perpendicular a los planos designados. Estos ejes son dos de las infinitas trayectorias de gradiente que se originan en el punto de ensilladura (3, +1) y que terminan en uno de los núcleos. Están situadas en la superficie asociada a este punto crítico. Al mismo tiempo, una trayectoria de gradiente está definida por el eje asociado a un punto crítico (3, -1). En el plano perpendicular a este eje, un punto crítico (3, -1) se comporta como un punto crítico (2, -2), un máximo bidimensional en $\rho(\mathbf{r})$, así todas las trayectorias de gradiente que definen la superficie de un punto crítico (3, -1) terminan en el punto de máxima densidad en la superficie. Comenzando desde este punto de máxima densidad, la trayectoria de enlace traza la línea de puntos correspondientes en los que $\rho(\mathbf{r})$ es un máximo local en la sucesión de planos por los que se pasa al alejarse del punto de ensilladura.

Cuando los caminos de enlaces se ordenan de manera tal que encierran el interior de una molécula con superficies de anillos, un punto crítico (3, +3) es encontrado en el interior de la caja resultante. La densidad de carga es un mínimo local en un punto crítico de caja.

El número y tipo de puntos críticos que pueden coexistir en un sistema con un número finito de núcleos, está gobernado por la relación de Poincaré-Hopf. Teniendo en cuenta la asociación dada anteriormente de cada tipo de punto crítico con un elemento de estructura molecular, esta relación establece que:

$$n - b + r - c = 1 \quad (2.8)$$

donde n es el número de núcleos, b es el número de caminos de enlaces (o líneas de interacciones atómicas), r es el número de anillos y c es el número de cajas [11]. La serie de números (n, b, r, c) es llamada *conjunto característico* de la molécula.

Antes de analizar las propiedades mecánicas de la densidad de carga, es necesario señalar que algunas propiedades de un sistema, tales como las energías total, cinética y potencial, están determinadas por la matriz densidad monoeléctronica y no por la densidad de carga, al menos no en forma operacional. La matriz densidad monoeléctronica o matriz densidad de primer orden, $\Gamma^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ se define como:

$$\Gamma^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = N \int d\tau' \psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \psi(\mathbf{x}_1', \mathbf{x}_2', \dots, \mathbf{x}_N'), \quad (2.9)$$

donde la función está normalizada a N , la presencia de los dos índices, el segundo primado, permite distinguir las dos funciones bajo el signo integral y marca la diferencia con respecto a la función densidad. Expresada en función de los orbitales naturales, tenemos:

$$\Gamma^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_i \lambda_i \eta_i^*(\mathbf{r}) \eta_i(\mathbf{r}'). \quad (2.10)$$

Cuando $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$, la ec. (2.10) es idéntica a la ec. (2.3), por lo que $\rho(\mathbf{r})$ es el elemento diagonal de $\Gamma^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$. Si bien las ecuaciones (2.10) y (2.3) son formalmente iguales, la energía cinética puede calcularse sólo a partir de la primera, ya que sólo en este caso se puede insertar al correspondiente operador entre los orbitales naturales y dejar que actúen separadamente sobre η_i ó η_i^* .

El valor promedio de una propiedad que dependa de las coordenadas de dos electrones, puede expresarse en función de los elementos diagonales de la matriz densidad de segundo orden, $\Gamma^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, que se define (asumiendo la sumatoria sobre los espines electrónicos) por:

$$\Gamma^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \{N(N-1)/2\} \int d\tau_3 \int d\tau_4 \dots \int d\tau_N \psi^* \psi \quad (2.11)$$

donde la función está normalizada al número de pares distintos, $N(N-1)/2$, de esta forma, así como el elemento diagonal de $\Gamma^{(1)} = \rho(\mathbf{r})$, da la densidad total de electrones en \mathbf{r} , $\Gamma^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ da

la densidad total de pares en \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2 . La expresión de $\Gamma^{(2)}$ obtenida a partir de una función de onda monodeterminantal, expresada en función de los espines orbitales ϕ_i viene dada por:

$$\Gamma^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 1/2 \sum_i \sum_j \{ \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_j^*(\mathbf{r}_2) \phi_j(\mathbf{r}_2) - \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \phi_i(\mathbf{r}_2) \phi_j^*(\mathbf{r}_2) \phi_j(\mathbf{r}_1) \} \quad (2.12)$$

Una revisión de matrices densidad puede encontrarse en la referencia [10,21].

2.1.3 Mecánica de un átomo y de la densidad de carga

Cuando se impone la ley equivalente a la definición topológica de un átomo, como una restricción variacional sobre el principio de acción estacionaria, se obtiene una definición de las propiedades de un átomo en una molécula [8]. En particular, se obtiene la derivada variacional de la ecuación de movimiento de Heisenberg para el valor promedio de la propiedad A de un átomo Ω :

$$\frac{dA(\Omega)}{dt} = \frac{1}{2} \left\{ (i/\hbar) \langle [\hat{H}, \hat{A}] \rangle_{\Omega} + c.c. \right\} + \int dS [(\partial \mathcal{S} / \partial \alpha) \rho_A - \mathbf{J}_A \cdot \mathbf{n} + c.c.], \quad (2.13)$$

donde $c.c.$ es el complejo conjugado y \mathbf{J}_A es la densidad de corriente para el observable \hat{A} definida como:

$$\mathbf{J}_A = (\hbar / 2mi) \{ \psi^* \nabla (\hat{A} \psi) - (\nabla \psi^*) \hat{A} \psi \}, \quad (2.14)$$

y ρ_A es la densidad efectiva monopartícula para la propiedad A .

$$\rho_A = (N/2) \int d\tau \{ \psi^* \hat{A} + (\hat{A} \psi)^* \psi \}. \quad (2.15)$$

La densidad Lagrangiana multipartícula $L(\psi, \nabla \psi, \dot{\psi}, t)$ y su correspondiente densidad monopartícula $L(r)$, están dadas por:

$$\begin{aligned}
L(\mathbf{r}) &= \int d\tau' L(\psi, \nabla\psi, \dot{\psi}, t) \\
&= \int d\tau' \left\{ (i\hbar/2)(\psi^* \dot{\psi} - \dot{\psi}^* \psi) - (\hbar^2/2m) \sum_i \nabla_i \psi^* \cdot \nabla_i \psi - V\psi^* \psi \right\}. \quad (2.16)
\end{aligned}$$

Cuando ψ satisface la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, la ecuación (2.16) se reduce a:

$$L(\mathbf{r}) = -(\hbar^2/4m)\nabla^2 \rho(\mathbf{r}), \quad (2.17)$$

donde $\rho(\mathbf{r})$ es la densidad de carga. La ecuación de movimiento para $\hat{A}(\Omega)$, derivada desde el principio de acción estacionaria, es única para una región del espacio real Ω cuyo lagrangiano:

$$L(\Omega) = \int_{\Omega} d\mathbf{r} L(\mathbf{r}) = (-\hbar^2/4m) \oint dS(\Omega, \mathbf{r}) \nabla \rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}), \quad (2.18)$$

es nulo como consecuencia del flujo nulo en $\nabla\rho$ en cada punto de la superficie $S(\Omega; \mathbf{r})$ que delimita la región Ω :

$$\nabla \rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0 \quad \forall \mathbf{r} \in S(\Omega, \mathbf{r}). \quad (2.19)$$

La ecuación (2.19) es equivalente a la definición topológica de un átomo como la unión de un atractor y su cuenca [2, 18]. Recordemos que las cuencas de átomos vecinos están separadas por superficies interatómicas y sus núcleos están unidos a través de líneas de interacción atómicas a lo largo de las cuales, la densidad de carga es máxima con respecto a cualquier línea vecina. La red de líneas de interacción define la estructura de un sistema. En general, una dada estructura persiste sobre una región abierta del espacio de configuraciones nucleares [2, 18].

Incorporada en la definición de estructura, está la idea de relacionar las propiedades de una molécula con un conjunto de interacciones de a pares que dominan y caracterizan la mecánica que gobierna a dicha estructura. Las interacciones pueden ser atractivas o repulsivas y la definición de estructura en términos de las interacciones atómicas dominantes es esencial para comprender una u otra situación.

Ha sido demostrado [19], que las interacciones atómicas determinadas por esta definición de estructura molecular caen en dos amplias clases generales, cada una caracterizada por un conjunto particular de propiedades mecánicas.

Las interacciones entre átomos de capa cerrada, como las que se encuentran en los estados repulsivos de los gases nobles, en enlaces iónicos, en enlaces de hidrógeno y en moléculas de Van der Waals están gobernadas por una contracción de la densidad de carga hacia cada uno de los núcleos intervinientes. La mecánica de tales interacciones está dominada por un valor relativamente grande de la energía cinética, particularmente por la componente paralela a la línea de interacción que une a los núcleos. En las interacciones de capa cerrada, las regiones de baja energía potencial están localizadas separadamente dentro de la frontera de cada uno de los átomos o moléculas que intervienen en la interacción.

Las interacciones de carga compartida como en los enlaces covalentes ó polares, están gobernadas por una contracción de la densidad de carga hacia la línea de interacción que une a los núcleos. La mecánica de tales interacciones está gobernada por un valor relativamente grande de la energía potencial en la región internuclear. Esta región de baja energía potencial es contigua sobre las cuencas de ambos átomos. Estas son clasificaciones límites, pero existen interacciones con propiedades intermedias entre estos límites.

Consideremos las relaciones mecanocuánticas que fundamentan la descripción topológica de las interacciones atómicas.

Cuando el operador \hat{A} en la ecuación de movimiento de Heisenberg (ec.2.13) se iguala al momento de un electrón, se obtiene la expresión atómica de la fuerza de Ehrenfest [22] que actúa sobre la cuenca del átomo Ω :

$$\mathbf{F}(\Omega) = \int_{\Omega} d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \{ \psi^* (-\nabla \hat{V}) \psi \} = m \int_{\Omega} d\mathbf{r} (\partial \mathbf{J}(\mathbf{r}) / \partial \mathbf{r}) - \int_{\Omega} dS(\Omega, \mathbf{r}) \vec{\sigma}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}). \quad (2.20)$$

En la ecuación (2.20), \hat{V} es el operador de energía potencial total, \mathbf{J} es la densidad de corriente, y $\vec{\sigma}$ el tensor de estrés, este último puede expresarse en términos de la matriz densidad de primer orden como:

$$\vec{\sigma}(\mathbf{r}) = (\hbar^2 / 4m) \{ (\nabla \nabla + \nabla' \nabla') - (\nabla \nabla' + \nabla' \nabla) \} \Gamma^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Big|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}'}. \quad (2.21)$$

Como la densidad de corriente también puede expresarse en términos de $\Gamma^{(1)}$, la ecuación (2.20) relaciona todas las fuerzas (de uno y dos cuerpos) que actúan sobre la carga electrónica de un átomo, con el gradiente de $\Gamma^{(1)}$.

En un estado estacionario, como el que interesa aquí, la fuerza que actúa sobre cada elemento dS de la superficie de un átomo, está dada por la integral de la fuerza $\vec{\sigma} dS$ ejercida por sus átomos vecinos. Una superficie atómica $S(\Omega)$ en general, está compuesta de un cierto número de superficies interatómicas $S(\Omega, \Omega')$ y por lo tanto la ec. (2.20) puede expresarse como:

$$\mathbf{F}(\Omega) = \int_{\Omega} d\mathbf{r} \nabla \cdot \vec{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{\Omega'=\Omega} \oint dS(\Omega, \Omega'; \mathbf{r}) \vec{\sigma}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}). \quad (2.22)$$

La suma en la ecuación (2.22) abarca a los átomos vecinos al átomo Ω , — a cada átomo unido a Ω por una línea de interacción. Así la ec. (2.22) proporciona la base física para un modelo en el cual, una molécula es vista como un conjunto de átomos interactuantes. Ella aísla, a través de la definición de estructura, al conjunto de interacciones atómicas que determina la fuerza que actúa sobre cada átomo en una molécula para una dada configuración nuclear.

Cuando el operador \hat{A} de la ec. de Heisenberg se iguala al operador del virial, $\mathbf{r} \cdot \mathbf{p}$ de un electrón, se obtiene el teorema del virial para un átomo en una molécula. Para un estado estacionario este teorema viene dado por:

$$\mathcal{V}(\Omega) + 2T(\Omega) = -L(\Omega) = (\hbar^2 / 4m) \int_{\Omega} d\mathbf{r} \nabla^2 \rho(\mathbf{r}), \quad (2.23)$$

donde $\mathcal{V}(\Omega)$ es el virial de las fuerzas que actúan sobre la cuenca y la superficie del átomo, y $T(\Omega)$ es su energía cinética promedio. Como el lagrangiano, $L(\Omega)$, (ec. 2.18) es cero tanto para un átomo en una molécula, como para un sistema aislado, la ec.(2.23) se reduce a la expresión usual del teorema del virial:

$$\mathcal{V}(\Omega) + 2T(\Omega) = 0. \quad (2.24)$$

Esto muestra que un único teorema se aplica, a un átomo en una molécula, a un grupo de átomos unidos en una molécula o a un sistema total aislado. La energía cinética $T(\Omega)$ se define alternativamente como:

$$T(\Omega) = \int_{\Omega} K(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = -(\hbar^2 / 2m) \int_{\Omega} d\mathbf{r} \left\{ \nabla^2 \Gamma^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Big|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}'} \right\}, \quad (2.25)$$

o bien

$$T(\Omega) = \int_{\Omega} G(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = (\hbar^2 / 2m) \int_{\Omega} d\mathbf{r} \left\{ \nabla \cdot \nabla' \Gamma^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Big|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}'} \right\}, \quad (2.26)$$

y el virial $\mathcal{V}(\Omega)$ como:

$$\begin{aligned} \mathcal{V}(\Omega) &= \int_{\Omega} d\mathbf{r} \left\{ -\mathbf{r} \cdot \nabla \cdot \vec{\sigma}(\mathbf{r}) + \nabla \cdot (\mathbf{r} \cdot \vec{\sigma}) \right\} \\ &= \int_{\Omega} d\mathbf{r} \left\{ -\mathbf{r} \cdot \nabla \cdot \vec{\sigma}(\mathbf{r}) \right\} + \oint dS(\mathbf{r}) \mathbf{r} \cdot \vec{\sigma}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (2.27)$$

Los dos términos de la ec. (2.27) determinan, respectivamente, el virial de las fuerzas que actúan sobre la cuenca y sobre la superficie del átomo. Como $\mathcal{V}(\Omega)$ es igual al virial de las fuerzas ejercidas sobre los electrones en un átomo Ω , o en la molécula entera ($\Omega =$ al espacio total del sistema) ella es, por definición, la energía potencial promedio de los electrones en el átomo Ω o en la molécula entera, respectivamente.

El lagrangiano del campo de Schrödinger usado para definir la densidad lagrangiana en la ec. (2.16) permite definir el tensor momento-energía para dicho campo. Las componentes espaciales de este tensor satisfacen un conjunto de ecuaciones de divergencia, que al ser integradas sobre las coordenadas de todos los electrones menos uno, dan la expresión diferencial de la ley de fuerza de Ehrenfest. La fuerza que actúa sobre un elemento de carga electrónica localizada en \mathbf{r} es [5, 23],

$$N \int d\mathbf{r}' \psi^* (-\nabla \hat{V}) \psi = \mathbf{F}(\mathbf{r}, t) = m \partial \mathcal{J}(\mathbf{r}) / \partial \mathbf{x} - \nabla \cdot \vec{\sigma}(\mathbf{r}). \quad (2.28)$$

La integración de la ec. (2.28) sobre una cuenca atómica da directamente la ley de fuerza integrada, ec. (2.20). La densidad de fuerza $\mathbf{F}(\mathbf{r},t)$ es la fuerza instantánea total, ejercida sobre el electrón en la posición \mathbf{r}_i :

$$-\nabla_i \hat{V} = \sum_a Z_a \nabla_i (|\mathbf{r} - \mathbf{X}_a|)^{-1} - \sum_{i \neq j} \nabla_i (|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)^{-1} \quad (2.29)$$

que promediada sobre los movimientos de los electrones restantes da:

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}, t) = \left[\sum_a Z_a \nabla (|\mathbf{r} - \mathbf{X}_a|)^{-1} \right] \rho(\mathbf{r}) - 2 \int d\mathbf{r}' \nabla (|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)^{-1} \Gamma^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \quad (2.30)$$

donde $\Gamma^{(2)}$ es el elemento diagonal de la matriz densidad de segundo orden normalizada a $N(N-1)/2$. La densidad de fuerza $\mathbf{F}(\mathbf{r},t)$ puede interpretarse como la fuerza total ejercida sobre el elemento de carga localizada en \mathbf{r} que obedece la ecuación de movimiento en el espacio tridimensional, ec.(2.28).

Para un estado estacionario, la densidad de fuerza está determinada por la divergencia del tensor de estrés y es igual al gradiente del potencial electrostático $\Phi(\mathbf{r})$ multiplicado por ρ , más una contribución no conservativa que surge del movimiento correlacionado de los electrones [24]:

$$\Phi(\mathbf{r}) = -\sum_a Z_a (|\mathbf{r} - \mathbf{X}_a|)^{-1} + \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') (|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)^{-1} \quad (2.31)$$

El virial de la densidad de fuerza para un estado estacionario, da la expresión local del teorema del virial:

$$(\hbar^2 / 4m) \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) = -\mathbf{r} \nabla \cdot \vec{\sigma}(\mathbf{r}) + \nabla \cdot (\mathbf{r} \cdot \vec{\sigma}(\mathbf{r})) + 2G(\mathbf{r}), \quad (2.32)$$

una expresión que integrada, da término a término, la expresión del teorema del virial atómico ec.(2.23). En virtud de esta correspondencia, la ec. (2.32) puede reescribirse como:

$$-L(\mathbf{r}) = \mathcal{V}(\mathbf{r}) + 2G(\mathbf{r}), \quad (2.33)$$

donde $L(\mathbf{r})$ es la densidad lagrangiana y $G(\mathbf{r})$ es la densidad de energía cinética de la ec.(2.26). Como la integración de $\mathcal{V}(\mathbf{r})$ da \mathcal{V} (energía potencial promedio de los electrones), $\mathcal{V}(\mathbf{r})$ es la densidad de energía potencial electrónica.

En la ec. (2.33), la suma de las contribuciones de las densidades de energía cinética y potencial al teorema del virial, está relacionada a una propiedad de la densidad de carga, su laplaciano $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$.

La densidad de energía cinética $G(\mathbf{r})$ es, por definición, siempre positiva y $\mathcal{V}(\mathbf{r})$ igual a $Tr\tilde{\sigma}(\mathbf{r})$, es siempre negativa. Así el signo del Laplaciano de $\rho(\mathbf{r})$ determina cual de las dos contribuciones al teorema del virial, y por lo tanto a la energía total del sistema, es dominante en una región particular del espacio. En adición, el laplaciano de una función escalar, tiene la propiedad de ser negativo en aquellas regiones en donde dicha función está concentrada. De esta manera, la ec. (2.33) identifica las regiones espaciales de una molécula donde la contribución estabilizante de la energía potencial es dominante y al mismo tiempo identifica a estas regiones como aquellas en las que la carga electrónica está localmente concentrada.

La determinación de las regiones donde un campo escalar está concentrado en todo el espacio tridimensional, no es un problema trivial. La respuesta viene dada por las propiedades del laplaciano de la distribución, en términos de sus tres curvaturas competitivas en cada punto del espacio.

2.1.4 Propiedades del laplaciano de la densidad de carga

En una dimensión, la curvatura de $\rho(\mathbf{r})$ es una medida de la diferencia entre su valor promedio en puntos vecinos a \mathbf{r} y su valor en \mathbf{r} . El análogo tridimensional es el laplaciano de ρ . Un valor negativo para el laplaciano en algún punto significa que la carga electrónica tiende a concentrarse en este punto. Además de cuantificar en sentido absoluto las regiones en donde la carga está concentrada y reducida, el laplaciano de la densidad de carga juega un importante papel teórico en el estudio de la densidad de carga: determina la densidad lagrangiana monopartícula de un sistema mecanocuántico.

Si bien, la integración sobre todo el espacio del laplaciano de cualquier función de buen comportamiento da cero, en el caso de la función ρ este hecho tiene una importante implicación física —la integral de acción como así también, el lagrangiano se anulan para un sistema cuántico aislado. La misma propiedad de ρ es observada para ciertos subsistemas (átomos) de un sistema aislado y es debido a esta propiedad común, que un único principio de acción estacionaria se aplica a toda la molécula y a los átomos dentro de ella.

El laplaciano de ρ determina a través de las magnitudes relativas de sus tres curvaturas, el desequilibrio en las contribuciones de las energías cinética y potencial al virial de un sistema, ec. (2.33). Esta propiedad de relacionar las regiones de concentración y de reducción de carga con regiones en donde dominan la disminución de energía potencial y aumento de la energía cinética respectivamente, lo que constituye la base para la clasificación de las interacciones atómicas.

Distribución laplaciana de átomos

Si bien los máximos en una distribución de carga aparecen sólo en las posiciones nucleares, ello no implica que la contracción de ρ hacia los núcleos sea dominante a todas las distancias desde los núcleos, ni aún en un átomo aislado. En realidad esto no puede ser así, debido a que la integral atómica de $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ debe ser cero. De forma que en adición a las regiones en donde la contracción de ρ a lo largo de la línea radial hacia los núcleos es dominante y $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) > 0$, debe existir una región o regiones donde la magnitud de las curvaturas de ρ perpendiculares a esta línea radial sea dominante, dando valores negativos para el laplaciano de ρ . Así, $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ exhibe nodos esféricos en un átomo y el número de nodos está relacionado a su estructura de capa. Existen pares de regiones, una negativa y una positiva para cada capa cuántica principal, siendo la región más interna, un máximo local.

Propiedades de la fuerza cuántica

Un átomo es un sistema de campo central y por ello la fuerza $\mathbf{F}(\mathbf{r})$ ejercida sobre un elemento de carga tiene dirección radial. Este resultado, como se anticipara sobre la base de la ecuación (2.30), relaciona a $\mathbf{F}(\mathbf{r})$ con el gradiente del operador potencial electrostático. Para

comprender como las contracciones de ρ , particularmente aquella perpendicular a la línea radial, se relacionan para contribuir a esta fuerza, a su virial y a la energía de un átomo, es necesario considerar la expresión cuántica de $\mathbf{F}(\mathbf{r})$, [$\mathbf{F}(\mathbf{r}) = -\nabla \cdot \vec{\sigma}(\mathbf{r})$]. El tensor de estrés de la ec. (2.21) puede escribirse como:

$$\vec{\sigma}(\mathbf{r}) = -(\hbar^2 / m) \left\{ \nabla \nabla' \Gamma^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Big|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}'} \right\} + (\hbar^2 / 4m) \nabla \nabla \rho(\mathbf{r}), \quad (2.34)$$

donde $\nabla \nabla \rho(\mathbf{r})$ es la matriz hessiana de $\rho(\mathbf{r})$. La traza de esta expresión para $\vec{\sigma}(\mathbf{r})$ es:

$$\text{Tr}\{\vec{\sigma}(\mathbf{r})\} = -2G(\mathbf{r}) + (\hbar^2 / 4m) \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) \quad (2.35)$$

y está simplemente relacionada a la densidad de energía cinética y al laplaciano de $\rho(\mathbf{r})$. Así, el tensor de estrés está determinado por los gradientes de la función de estado y las curvaturas de $\rho(\mathbf{r})$. Un tensor de estrés, tiene la dimensión de una densidad de energía, o equivalentemente, la de una fuerza por unidad de área. La relación entre las propiedades de $\vec{\sigma}(\mathbf{r})$ y el papel en la determinación de la fuerza $-\nabla \cdot \vec{\sigma}(\mathbf{r})$ se obtiene escribiendo $\vec{\sigma}$ como:

$$\vec{\sigma}(\mathbf{r}) = \sigma_x(\mathbf{r})\mathbf{i} + \sigma_y(\mathbf{r})\mathbf{j} + \sigma_z(\mathbf{r})\mathbf{k} \quad (2.36)$$

donde: $-\sigma_x dydz$, es la fuerza ejercida sobre el elemento de superficie $dydz$, perpendicular al eje x , con expresiones análogas para σ_y y σ_z . En general cada una de estas fuerzas tiene las dos componentes perpendiculares al elemento de superficie sobre el cual actúan. La fuerza neta que actúa sobre un elemento infinitesimal $dx dy dz$, originada por la diferencia en σ_x sobre la cara $dydz$ y la cara opuesta del elemento es: $dx(-\partial\sigma_x / \partial x) dy dz$ y la fuerza neta, debida a la contribución de las fuerzas que actúan sobre todas las caras del elemento es igual a $-\nabla \cdot \vec{\sigma} dx dy dz$, esto es:

$$\nabla \cdot \vec{\sigma} = \partial\sigma_x / \partial x + \partial\sigma_y / \partial y + \partial\sigma_z / \partial z \quad (2.37)$$

La característica importante de este resultado es que la fuerza neta que actúa sobre un elemento de carga en una dirección puede tener su origen en una cualquiera o en todas las fuerzas que actúan sobre las caras del elemento.

Consideremos un sistema monoelectrónico para el cual, la fuerza es conservativa y puede expresarse en términos de un potencial Φ (ecs. 2.28 y 2.30), por ej., para el átomo de hidrógeno $\Phi = -1/r$ y $\mathbf{F}(\mathbf{r}) = \mathbf{a}_r \rho(\mathbf{r})/r^2$, donde $\mathbf{a}_r = (\mathbf{r}/r)$ (es decir, $\mathbf{F}(\mathbf{r})$ tiene dirección radial). Veamos ahora, la expresión cuántica de esta fuerza electrostática $-\nabla \cdot \tilde{\sigma}(\mathbf{r})$, (ec. (2.28) con $\mathbf{J} = 0$) en función de los gradientes y de las curvaturas de $\rho(\mathbf{r})$. El tensor de estrés para el átomo de hidrógeno en unidades atómicas es:

$$\tilde{\sigma}(\mathbf{r}) = (1/4)\{\nabla\nabla\rho - \nabla\rho\nabla\rho / \rho\} = (\rho / \mathbf{r})\{\mathbf{a}_r \mathbf{a}_r - \tilde{\mathbf{1}}\}, \quad (2.38)$$

donde $\tilde{\mathbf{1}}$, es el vector diádica unidad. La ec.(2.38), muestra que $\tilde{\sigma}$ no tiene componente en la dirección radial, $\mathbf{a}_r \cdot \tilde{\sigma}(\mathbf{r}) = 0$. De forma que si uno considera un punto \mathbf{r} localizado sobre el eje z ($\mathbf{a}_r = \mathbf{k}$), la fuerza ejercida sobre el elemento de superficie, $dx dy$ es cero y solo las fuerzas que actúan sobre la cara paralela a z contribuyen a la fuerza neta sobre el elemento de carga en \mathbf{r} . Así: $[\tilde{\sigma}(0,0,z) = \sigma_x \mathbf{i} + \sigma_y \mathbf{j}]$ y

$$\nabla \tilde{\sigma}(0,0,z) = -(\partial\sigma_x / \partial x) - (\partial\sigma_y / \partial y) = -\mathbf{k}\rho(0,0,z) / z^2 \quad (2.39)$$

Aún cuando la fuerza electrostática está dirigida radialmente y puede expresarse en términos del gradiente de un potencial, su expresión cuántica equivalente está completamente determinada por la presión sobre la densidad de carga que actúa sobre las caras paralelas a la dirección de la fuerza neta.

El virial de la fuerza de la ec. (2.39) da la densidad de energía potencial para el átomo de hidrógeno, el cual a lo largo del eje z es simplemente $-\rho/z$ y $2G$ es igual a $\rho(\mathbf{r})$. La ecuación (2.33) que relaciona al laplaciano con las contribuciones cinética y potencial al virial se vuelve:

$$(1/4)\nabla^2 \rho(0,0,z) = \rho - z(\partial\sigma_x / \partial x) \cdot \mathbf{k} - z(\partial\sigma_y / \partial y) \cdot \mathbf{k} \quad (2.40)$$

El laplaciano de ρ es negativo cuando la curvatura de ρ perpendicular a la línea radial es dominante. En la ec.(2.40) podemos ver que es la misma región del espacio en la que el virial de las fuerzas creadas por la presión sobre ρ , en la cara paralela a la línea radial, ejerce una contribución dominante.

Distribución laplaciana en moléculas

Cuando dos átomos interaccionan, las dos curvaturas negativas y la curvatura positiva de ρ , compiten en la determinación del signo del laplaciano. Esta interacción resulta en la formación de un punto crítico (3,-1). Los autovectores asociados con los dos autovalores negativos, generan el conjunto de trayectorias de $\nabla\rho(\mathbf{r})$ que terminan en el punto crítico (el punto crítico se comporta como un atractor en dos dimensiones) y definen la superficie interatómica. ρ es un máximo local sobre la superficie interatómica en la posición del punto crítico — punto en el cual, las curvaturas negativas alcanzan su máximo valor. El autovector asociado con el único autovalor positivo del hessiano de ρ en \mathbf{r}_c , define el par de trayectorias de $\nabla\rho(\mathbf{r})$ que se originan en el punto crítico y terminan en los núcleos vecinos. ρ es un mínimo en \mathbf{r}_c a lo largo de esta línea de máxima densidad de carga que une a los dos núcleos—la línea de interacción atómica.

Una superficie interatómica puede verse como la cuenca de un atractor bidimensional situada en la posición del punto crítico interatómico. Este atractor se forma como resultado de la interacción entre las cuencas de dos atractores tridimensionales. Las dos curvaturas de ρ en \mathbf{r}_c miden el grado de contracción de ρ en la superficie interatómica, perpendicular a la línea de interacción, hacia este pseudoatractor. La curvatura positiva mide el grado de contracción de ρ paralelo a la línea de interacción desde este pseudo-atractor hacia cada uno de los núcleos vecinos.

Si las curvaturas negativas dominan, la carga electrónica está localmente concentrada en la región del punto crítico (en la región internuclear) y la energía potencial en esta región tiene un valor relativamente grande (su magnitud excede en 2 a la contribución de la energía cinética en esta misma región). La interacción en este caso está dominada por la baja energía potencial resultante de la formación del punto crítico (3,-1), interatómico.

Sí, por otra parte, la curvatura positiva es dominante, ρ se concentra separadamente en cada una de las cuencas atómicas y la interacción está dominada por la contribución positiva relativamente grande de la energía cinética al sistema.

2.1.5 Clasificación de interacciones atómicas

El valor del laplaciano de ρ en \mathbf{r}_c es negativo para interacciones que usualmente se describen como covalentes o polares. La distribución de carga en estas interacciones, está dominada por las curvaturas negativas de ρ . La carga electrónica está concentrada en la región internuclear como resultado de la contracción perpendicular de ρ hacia la línea de interacción o camino de enlace. Esta concentración de carga se refleja en un valor relativamente grande de $\rho(\mathbf{r}_c)$, y en una relación $|\lambda_1|/\lambda_3$ mayor que la unidad. La región del espacio en el cual el laplaciano es negativo, contiene al punto crítico y es contigua sobre las regiones de valencia de ambos átomos. Ellos comparten la densidad electrónica de valencia conduciendo a una única región de energía potencial relativamente baja que se extiende sobre la cuenca de ambos átomos.

El segundo tipo límite de interacción atómica es el que se observa entre sistemas de capa cerrada. Estas interacciones están dominadas por el principio de exclusión de Pauli. $\rho(\mathbf{r}_c)$ toma valores relativamente bajos, la relación $|\lambda_1|/\lambda_3$ es menor que la unidad y el valor de $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ es positivo. El signo del laplaciano en estos casos, está determinado por la curvatura positiva de ρ a lo largo de la línea de interacción, mientras que el principio de exclusión conduce a una reducción de carga en la superficie interatómica. Estas interacciones están dominadas por la contracción de carga desde la superficie interatómica hacia cada uno de los núcleos. El laplaciano de ρ es positivo sobre toda la región de interacción y la contribución de la energía cinética en esta región es mayor que la contribución de la energía potencial.

En la ec.(2.26) se ve que $G(\mathbf{r})$ puede expresarse en función de las tres contribuciones a lo largo de los ejes determinados por los autovectores del hessiano de ρ en \mathbf{r}_c . Por otra parte, los valores relativos de las componentes paralela y perpendicular de la densidad de energía cinética reflejan totalmente los valores de las correspondientes curvaturas de ρ en \mathbf{r}_c .

Para una interacción covalente, $G_{\perp}(\mathbf{r}_c) > G_{\parallel}(\mathbf{r}_c)$, mientras que lo opuesto se observa en las interacciones de capa cerrada. Además, la relación $G(\mathbf{r}_c) / \rho(\mathbf{r}_c)$ (energía cinética por carga electrónica) es menor que la unidad para una interacción covalente y mayor que la unidad en una de capa cerrada. Así, cuando la curvatura positiva de ρ es grande y dominante como resultado de la contracción de ρ hacia los núcleos, la energía cinética por electrón es grande y el valor de su componente paralela excede al valor de la componente perpendicular.

En las interacciones covalentes, la acumulación de carga en la región internuclear conduce a un debilitamiento de los gradientes de ρ y de su curvatura correspondiente a lo largo de la línea de interacción. En este caso la componente paralela de $G(\mathbf{r})$ es menor que su componente perpendicular. La dominancia de esta última componente, de nuevo refleja la dominancia de la contracción perpendicular de ρ hacia el eje de enlace, en las interacciones covalentes. Debido a la concentración de carga y el valor negativo concomitante del laplaciano sobre esta misma región, la energía potencial es dominante, y la energía cinética por electrón es pequeña [25].

En las dos clasificaciones límites consideradas, el punto crítico interatómico está situado relativamente lejos de una superficie nodal del laplaciano y las interacciones se caracterizan por el comportamiento de ρ en \mathbf{r}_c . Sin embargo, en algunas moléculas, el punto crítico se localiza cerca de un plano nodal en $\nabla^2 \rho$. En estos casos, las cuencas atómicas vecinas, en la superficie interatómica exhiben un comportamiento opuesto con respecto al signo del laplaciano de ρ . Estas interacciones presentan propiedades que están comprendidas entre las que corresponden a las covalentes y las que corresponden a las de capa cerrada [19].

2.1.6 Mecánica de las interacciones atómicas

La función laplaciana acoplada al teorema de Hellmann-Feynman permite caracterizar a una distribución de carga como enlazante o antienlazante con respecto a una dada interacción en una molécula. Consideremos, la relación que existe entre las fuerzas que actúan sobre los núcleos y las energías involucradas en una dada interacción.

En la aproximación de núcleos fijos, el virial de las fuerzas ejercidas sobre los electrones en una molécula (energía potencial electrónica) se expresa mediante:

$$-\int \mathbf{r} \cdot \nabla \cdot \tilde{\sigma}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \mathcal{U} = V_{ne} + V_{ee} - \sum_{\alpha} \mathbf{X}_{\alpha} \cdot \int \nabla \hat{v}_{\alpha} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.41)$$

donde \mathbf{X}_{α} es una coordenada de posición nuclear y \hat{v}_{α} es el operador de energía potencial núcleo-electrón. Los términos del segundo miembro de esta ecuación son respectivamente, las energías potencial núcleo-electrón, electrón-electrón y el virial de las fuerzas de Hellmann-Feynman ejercida por los núcleos sobre los electrones. El último término puede expresarse como:

$$-\sum_{\alpha} \mathbf{X}_{\alpha} \cdot \int \nabla \hat{v}_{\alpha} \rho d\mathbf{r} = \sum_{\alpha} \mathbf{X}_{\alpha} \cdot \int \nabla \hat{v}_{\alpha} \rho d\mathbf{r} = V_{nn} + \sum_{\alpha} \mathbf{X}_{\alpha} \cdot \nabla_{\alpha} E \quad (2.42)$$

donde V_{nn} es la energía potencial internuclear y la sumatoria es el negativo del virial de las fuerzas netas que actúan sobre los núcleos. La cantidad E , la energía total de la molécula es la suma de las energías electrónica, E_e y nuclear, E_n , donde:

$$E_e = T + \mathcal{U} \quad \text{y} \quad E_n = -\sum_{\alpha} \mathbf{X}_{\alpha} E \quad (2.43)$$

Como los núcleos están fijos, E_n es puramente potencial y es igual al virial de las fuerzas que actúan sobre los núcleos. Así, $E = T + V$, donde la energía potencial V es:

$$V = V_{en} + V_{ee} V_{nn} = \mathcal{U} - \sum_{\alpha} \mathbf{X}_{\alpha} \cdot \nabla_{\alpha} E \quad (2.44)$$

El teorema del virial puede establecerse en términos de las contribuciones electrónicas a E como:

$$T = -E_e = 1/2 \mathcal{U} \quad (2.45)$$

o en términos de la energía total como:

$$T = -E - \sum_{\alpha} \mathbf{X}_{\alpha} \cdot \nabla_{\alpha} E = \frac{1}{2} \left(V + \sum_{\alpha} \mathbf{X}_{\alpha} \cdot \nabla_{\alpha} E \right) \quad (2.46)$$

Para un átomo aislado, o para una molécula en una configuración de equilibrio, se tiene: $T = E_e = -E$. Sin embargo, en general, para una molécula:

$$T = -E_e > E \text{ ó } T = -E_e < -E, \quad (2.47)$$

dependiendo de que las fuerzas que actúan sobre los núcleos sean repulsivas ($T > |E|$) ó atractivas ($T < |E|$). Así, el hecho de que la integral de la densidad laplaciana sobre todo el espacio, sea nula, asegura el cumplimiento del teorema del virial con respecto a las energías electrónicas, ecs. (2.23) y (2.45), pero no necesariamente con respecto a la energía total.

En la expresión del laplaciano de ρ , ec.(2.33) se compara a $2G(\mathbf{r})$ con las contribuciones a la energía potencial electrónica, \mathcal{U} y no con la energía potencial V . Esta es una distinción importante cuando se trata de establecer si el sistema debe considerarse enlazado o no enlazado. Consideremos por ejemplo, una interacción en la cual, $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ sea predominantemente negativo en la región del enlace y actúen fuerzas netas de atracción sobre los núcleos. En este caso la contribución local a las fuerzas de Hellmann-Feynman ejercidas sobre los electrones, ec. (2.42), resulta mayor que V_{nn} . Por lo tanto, como una consecuencia de la concentración de carga en esta región, la energía potencial total, V , es más negativa que \mathcal{U} (ec. 2.44), $|V| > 2T$ y $|E| > T$. Así, E disminuye con la distancia R hasta que V_{nn} aumenta a un valor tal que se alcanza el equilibrio y $V = \mathcal{U}$. Sin embargo, es la concentración de carga negativa en la región del enlace (resultante de la contracción de ρ perpendicular al camino de enlace) lo que causa que las contribuciones locales de V excedan a la contribución de la energía cinética en $R > R_{eq}$, conduciendo a la creación de fuerzas atractivas y por lo tanto a un enlace químico covalente.

En un sistema donde $\nabla^2\rho$ es predominantemente positivo en la región del enlace, y actúen fuerzas netas de repulsión sobre los núcleos, la contribución local de la energía cinética al virial domina sobre la región internuclear, la carga se reduce en esta región, como consecuencia de la contracción de carga electrónica hacia los núcleos. En esta situación $\nabla^2\rho$ es más negativo en la región del antienlace, V es menos negativo que \mathcal{U} , $2T > |V|$ y la unión es enlazante. En un enlace iónico la transferencia de carga al anión para $R > R_{eq}$ y la polarización de su concentración de carga hacia el catión resulta en una contribución neta atractiva a \mathcal{U} , V excede a \mathcal{U} en magnitud (ec. 2.44) y $2T < |V|$.

Si uno compara la distribución laplaciana para una interacción covalente con la estructura de capa de los átomos separados, el mayor cambio que se observa en esta función es la de creación de una región, en la cual, $\nabla^2\rho < 0$ se extiende sobre la cuenca de ambos átomos. Esta concentración de carga conduce a una disminución local de la energía potencial. Disminución que es mayor que las contribuciones de la energía cinética. En particular, disminuye la componente de la energía cinética paralela al camino de enlace, debido a las correspondientes disminuciones de los gradientes y de las curvaturas de ρ . Las diferentes propiedades de las distribuciones de carga para estados enlazantes y no enlazantes se ve claramente comparando las distribuciones laplacianas de ρ

2.1.7 Propiedades atómicas

Como se expresó anteriormente, la mecánica de un átomo en una molécula se establece a través de la ley de fuerza atómica de Ehrenfest y del virial atómico. El modo de integración que se utiliza para obtener un promedio atómico viene determinado por la definición de un funcional de energía del subsistema, $\mathcal{G}[\Psi, \{\Omega_i\}]$. La definición de este funcional no es arbitraria, sino que está determinada por el requisito de que la definición de un sistema abierto, como el que se obtiene a partir del principio de acción estacionaria, se establezca en términos de una propiedad física del sistema total. Este requisito impone una base monopartícula sobre la definición de un átomo, como el que se expresa en la condición de contorno de flujo cero en $\nabla\rho$ y en la definición de sus propiedades promedio

Se ha demostrado [26, 27] que el principio de acción estacionaria se aplica, tanto a un sistema que se extiende hasta el infinito, como a uno limitado por una superficie de flujo cero en $\nabla\rho(\mathbf{r})$. Si se quiere generalizar el problema, el interrogante que uno debería plantearse es acerca del conjunto de todos los subsistemas posibles a los cuales sea aplicable este principio. Para ello debemos considerar la variación del funcional $\mathcal{G}[\Psi, \{\Omega_i\}]$ definido como:

$$\mathcal{G}[\Psi, \{\Omega_i\}] = \int_{\Omega_1} d\tau_1 \int_{\Omega_2} d\tau_2 \dots \int_{\Omega_N} d\tau_N \left\{ (\hbar^2 / 2m) \sum_i \nabla_i \Psi^* \cdot \nabla_i \Psi + (\hat{V} + \lambda) \Psi^* \Psi \right\} \quad (2.48)$$

donde $\{\Omega_i\}$ representa al conjunto de subespacios, la integración de las coordenadas del electrón i están restringidas a la región Ω_i . Del procedimiento variacional resulta, que la

condición para que se satisfaga el principio de acción estacionaria es, que cada subsistema Ω_i esté limitado por una superficie S_i que satisface una condición de flujo cero de la forma:

$$\nabla_i \rho_i(\mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}_i) = 0 \quad \forall \mathbf{r}_i \in S_i, \quad (2.49)$$

donde:

$$\rho_i(\mathbf{r}_i) = \int_{\Omega_1} \dots \int_{\Omega_2} \dots \int_{\Omega_N} \left(\prod_{j \neq i} d\tau_j \right) \psi^* \psi \quad (2.50)$$

La cantidad $\rho_i(\mathbf{r}_i)$ es la densidad de probabilidad de que un electrón esté en \mathbf{r}_i cuando cada uno de los electrones restantes está en uno de los subsistemas Ω_i . Así, $\rho_i(\mathbf{r}_i)$ en general no describe una distribución de carga físicamente posible y requiere para su evaluación el elemento diagonal de la matriz densidad de N -partículas.

$\rho_i(\mathbf{r}_i)$ tiene significado físico en un sólo caso. Esto ocurre cuando todas las superficies S_j , excepto una, se toman en el infinito. ρ_i se reduce entonces a $(1/N)\rho$, (donde ρ , es la distribución de carga mensurable) y la condición que define los subespacios Ω_i , ec. (2.49), se reduce a la condición de flujo cero en $\nabla\rho$, ec. (2.6). De forma tal que, de todo el conjunto de subsistemas que preservan la equivalencia de sus propiedades variacionales con las del sistema total, una única solución es físicamente posible.

Definición de propiedades atómicas

El promedio atómico de un observable \hat{A} se obtiene mediante la integración de la correspondiente densidad de la propiedad $\rho_A(\mathbf{r})$, ecuación (2.15), sobre la cuenca del átomo:

$$A(\Omega) \equiv \langle \hat{A} \rangle_{\Omega} = \int_{\Omega} d\tau \int d\tau' (N/2) \{ \psi^* \hat{A} \psi + (\hat{A} \psi)^* \psi \} \quad (2.51)$$

esto es:

$$A(\Omega) = \int_{\Omega} d\tau \rho_A(\mathbf{r}) \quad (2.52)$$

La consecuencia más importante de la definición de una propiedad atómica, tal como se expresa en la ec. (2.51) ó (2.52), es que el valor promedio de un observable para el sistema total $\langle \hat{A} \rangle$, es igual a la suma de sus contribuciones atómicas $A(\Omega)$,

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_{\Omega} A(\Omega) \quad (2.53)$$

La ecuación (2.53) es válida tanto para los operadores que dependen de las coordenadas de una partícula como para los que dependen de las coordenadas de dos partículas. Esta ecuación establece que cada átomo contribuye en forma aditiva a la propiedad total del sistema.

Población electrónica: La población electrónica de un átomo en una molécula, $N(\Omega)$ (número promedio de electrones) se obtiene cuando $\hat{A} = 1$. Y en este caso, $\rho_A(\mathbf{r})$ se reduce a la densidad de carga electrónica $\rho(\mathbf{r})$:

$$N(\Omega) = \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}) d\tau \quad (2.54)$$

Carga: La carga neta sobre un átomo $q(\Omega)$, está dada por la diferencia entre su carga nuclear, $Z_{\Omega}e$ y su carga electrónica promedio, $-N(\Omega)e$:

$$q(\Omega) = (Z_{\Omega} - N(\Omega))e \quad (2.55)$$

Cuando \hat{A} se iguala a r_{Ω} (distancia radial núcleo-electrón) o a alguna potencia n de esta distancia, se obtiene el promedio correspondiente sobre la densidad de carga del átomo.

$$r^n(\Omega) = \int_{\Omega} r_{\Omega}^n \rho(\mathbf{r}) d\tau \quad (2.56)$$

El **volumen atómico** $v(\Omega)$ se define como una medida de la región del espacio encerrada por la intersección de sus superficies interatómicas con una envolvente de la densidad de carga de algún valor elegido. Una superficie atómica es la unión de un cierto número de superficies

interatómicas —una por cada vecino, unido a Ω . Si el átomo no está en el interior del sistema, alguna porción de la superficie puede estar infinitamente distante del atractor. Estas porciones abiertas de la superficie atómica, se reemplazan por una envolvente de la densidad de carga, superficie en la cual, $\rho(\mathbf{r})$ tiene un valor constante.

Momentos dipolares atómicos: El primer momento de una distribución de carga atómica, se obtiene promediando el vector \mathbf{r}_Ω (con origen en el núcleo), sobre la densidad de carga del átomo:

$$M(\Omega) = -e \int_{\Omega} \mathbf{r}_\Omega \rho(\mathbf{r}) d\tau \quad (2.57)$$

El primer momento proporciona una medida de la extensión y dirección de la polarización dipolar de la densidad de carga atómica, que se origina cuando el centro de carga negativa se halla desplazado del centro de carga positiva. El momento dipolar de una molécula neutra se expresa como:

$$\mu = e \sum_{\Omega} Z_{\Omega} \mathbf{X}_{\Omega} - e \int_{\Omega} \mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) d\tau, \quad (2.58)$$

donde los vectores de posición electrónicos, \mathbf{r} y nucleares, \mathbf{X}_{Ω} , se miden desde un origen arbitrario común. Ellos se relacionan con el vector posición \mathbf{r}_Ω , (donde el núcleo Ω se toma como origen), mediante $\mathbf{r} = \mathbf{r}_\Omega + \mathbf{X}_{\Omega}$. Usando esta relación en la ec. (2.57) se obtiene:

$$\mu = \sum_{\Omega} q(\Omega) \mathbf{X}_{\Omega} - \sum_{\Omega} M(\Omega) = \mu_c + \mu_a \quad (2.59)$$

De esta forma, el momento dipolar total de una molécula puede ser igualado a una suma de cargas atómicas y primeros momentos. El primer término de la ec. (2.58), μ_c , es la contribución debida a la transferencia de carga interatómica, mientras que el segundo término, μ_a , surge de las polarizaciones atómicas individuales.

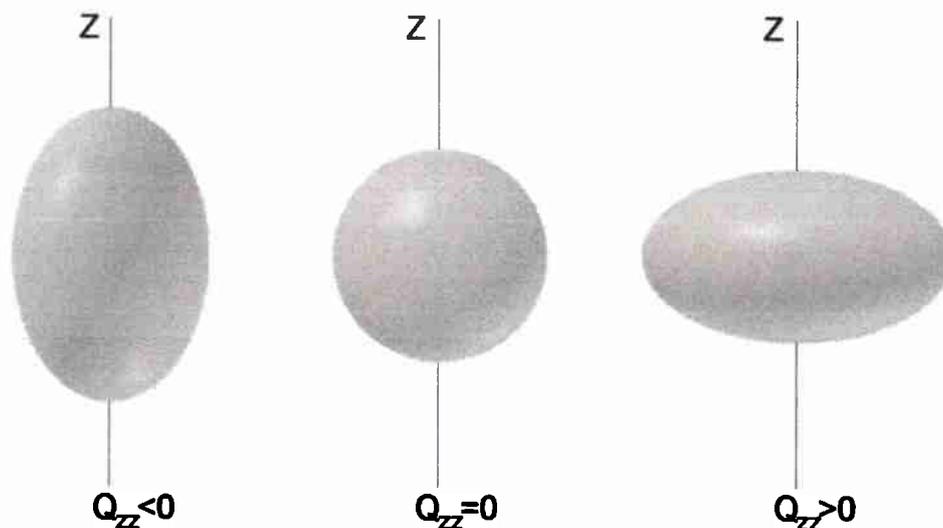
Momento cuadrupolar atómico: Otra polarización atómica importante se mide por la componente axial del momento cuadrupolar. La polarización cuadrupolar de una densidad atómica, medida con respecto al eje z viene dada por:

$$Q_{zz}(\Omega) = -e \int_{\Omega} (3z_{\Omega}^2 - r_{\Omega}^2) \rho(\mathbf{r}) d\tau, \quad (2.60)$$

con definiciones análogas para los ejes x e y.

Con esta definición, el tensor momento cuadrupolar es de mínima traza—la suma de los tres elementos diagonales es cero. Como se trata de una matriz real y simétrica, esta puede diagonalizarse para obtener los tres ejes principales y sus correspondientes momentos de polarización, como se definió anteriormente.

Cada momento es igual a cero para una distribución de carga con simetría esférica mientras que, para una esfera achatada en los polos del eje z o esferoide oblado, $0 < Q_{zz}(\Omega) = -1/2 Q_{xx}(\Omega) = -1/2 Q_{yy}(\Omega)$. Para un átomo con carga electrónica reducida en un plano y concentrada a lo largo de un eje perpendicular al eje z, o esferoide prolado, $Q_{zz}(\Omega) < 0$. Estas situaciones se ilustran en el esquema 1. El momento cuadrupolar es la densidad de carga análoga, a la población π del modelo orbital, sin embargo, el momento físico tiene la ventaja de estar definido aún cuando no exista un plano o eje de simetría como sí se requiere, para la definición de un sistema π .



Esquema 1: Demostración gráfica de la polarización cuadrupolar de una distribución de carga electrónica.

2.2 ANALISIS NBO

El análisis de orbitales naturales de enlaces (*Natural bond orbitals, NBO*) es una técnica que permite obtener orbitales localizados a partir de funciones de onda ab-initio. Tales orbitales, pueden ser identificados con los enlaces, pares libres y antienlaces que forman parte del lenguaje habitual de la química. El método fue desarrollado originalmente por Weinhold y col. [28] para estudiar los efectos de hibridación y covalencia en funciones de onda poliatómicas. En términos simples, puede decirse que los orbitales moleculares deslocalizados que comprenden una función de onda ab-initio, son convertidos en orbitales naturales de enlaces a través de una serie de transformaciones matriciales reversibles.

Es importante señalar, que un análisis NBO no modifica ni impone restricciones sobre la función de onda Ψ . La descomposición de onda Ψ en interacciones energéticas estabilizantes, no viola ningún principio mecanocuántico y los resultados son variacionalmente correctos. Además, los NBOs son esencialmente independientes del conjunto base, convergen cuando Ψ se vuelve más exacta y son transferibles entre moléculas estructuralmente relacionadas, lo que hace del método, un modelo adecuado para tratar sistemas de gran tamaño [29].

El análisis NBO ha sido aplicado para abordar una gran variedad de problemas químicos, particularmente, ha sido utilizado con éxito para estudiar efectos no covalentes intramoleculares asociados al origen de las barreras rotacionales internas y efectos estereoelectrónicos en carbohidratos [30-33]. A continuación se describen brevemente las características generales de las transformaciones NBO. En los próximos capítulos veremos algunas aplicaciones de este método al estudio de las interacciones moleculares.

2.2.1 Método. Ortogonalización simétrica de ocupación ponderada

El primer paso en un análisis NBO, consiste en la transformación de los orbitales atómicos no ortogonales $\{\tilde{\phi}_i\}$, mediante un procedimiento de ortogonalización simétrica de ocupación ponderada:

$$\Gamma = \{\tilde{\phi}_i\} = \{\phi_i\} \quad \langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (2.61a)$$

La matriz de transformación Γ tiene la propiedad matemática de minimizar la ocupación ponderada, desviación cuadrática media entre los ϕ_i ortogonales y los correspondientes $\tilde{\phi}_i$, no ortogonales:

$$\min \left\{ \sum_i w_i \int |\phi_i - \tilde{\phi}_i|^2 d\tau \right\}, \quad (2.61b)$$

con el factor de peso w_i

$$w_i = \langle \tilde{\phi}_i | \Gamma | \tilde{\phi}_i \rangle, \quad (2.61c)$$

tomado como la ocupación de $\tilde{\phi}_i$. La propiedad (2.61a) es una generalización de la propiedad de máxima similitud del procedimiento de ortogonalización simétrica de Löwdin [10] (en el cual, $w_i = 1$, para cada i). En el procedimiento de ocupación ponderada, aquellos orbitales que tienen mayor ocupación son más fuertemente preservados en forma, mientras que los de ocupación despreciable pueden distorsionarse libremente hasta alcanzar la ortogonalidad. Esta propiedad asegura la estabilidad numérica y la convergencia del procedimiento al extender el conjunto base [34].

Para conjuntos de base mínima, los dos métodos conducen a orbitales similares, sin embargo, a medida que aumenta el tamaño de la base, la diferencia entre ambos procedimientos aumenta progresivamente y con ello, aumenta la importancia del papel que representa la ocupación ponderada en asegurar una expansión rápidamente convergente hacia un único conjunto de orbitales, altamente ocupados [34].

Como fuera expresado anteriormente (sección 2.1), los “orbitales naturales” en el sentido clásico de Löwdin, derivan de las propiedades del operador densidad de primer orden. Por definición, estos orbitales son los autovectores de $\hat{\Gamma}$: ($\hat{\Gamma}\phi_i = \gamma_i\phi_i$). Löwdin ha sido el primero en señalar que estos orbitales tienen la propiedad óptima de conducir a una expansión de rápida convergencia de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r}) = \hat{\Gamma}(\mathbf{r}|\mathbf{r}')$.

Cuando se busca una aproximación a $\rho(\mathbf{r})$ utilizando un conjunto base ortonormal finito de n orbitales, $\{\chi_k\}$, con coeficientes de peso w_k :

$$\rho(\mathbf{r}) \cong \sum_{k=1}^n w_k |\chi_k(\mathbf{r})|^2, \quad (2.62)$$

entonces para cada $n = 1, 2, \dots$, la mejor representación posible de $\rho(\mathbf{r})$ se obtiene eligiendo $\chi_i = \phi_i$ y $w_i = \gamma_i$ en el orden $i = 1, 2, \dots, n$. Esta propiedad de máxima ocupación da lugar a representaciones extremadamente compactas de la densidad electrónica y de otras propiedades monoeléctricas (propiedades que dependen de las coordenadas de una sola partícula) y que permiten distinguir a los orbitales naturales de otros conjuntos base.

En sistemas de capa abierta, el operador densidad se separa en las dos componentes de espín, α y β y el análisis se realiza en términos de los NBOs correspondientes a los espines diferentes. En sistemas de capa cerrada, la parte espacial de estos operadores son idénticas y el operador independiente del espín se obtiene sumando sobre las dos componentes α y β .

2.2.2 Orbitales naturales y análisis poblacional natural

Los orbitales naturales localizados se obtienen como autovectores de bloques localizados de la matriz densidad. Estos autovectores satisfacen las propiedades de máxima ocupación en la representación de la densidad electrónica asociada a dicho bloque. Por ejemplo, los autovectores monocéntricos, $\tilde{\phi}_i^{(A)}$ se obtienen por diagonalización del bloque $\Gamma^{(A)}$, (de la matriz densidad) asociado con las funciones base centradas sobre el átomo A . Debido a que los autovectores de cada bloque son ortogonales entre sí, pero no a otros autovectores, $\tilde{\phi}_i^{(B)}$, los orbitales atómicos naturales, OANs, se obtienen por remoción del solapamiento interatómico mediante el procedimiento (2.61). En la práctica, cada bloque atómico se promedia primero sobre las componentes angulares (p_x , p_y , p_z) para preservar la simetría del átomo libre y garantizar la completa invariancia rotacional.

Si las funciones base no están centradas sobre los átomos, por ej., si se emplean funciones centradas en los enlaces, antes de particionar la matriz densidad deben obtenerse los orbitales naturales $\chi_i^{(A)}$ para cada átomo A aislado. Posteriormente, estos orbitales deben ensamblarse para formar el conjunto base con el cual se obtienen los orbitales atómicos naturales, de la manera usual. En la práctica, generalmente se emplean orbitales centrados sobre los átomos, de manera que el particionado de Γ procede directamente.

Resulta útil distinguir a los OANs de los pre-OANs asociados, los cuales difieren sólo en que, en estos últimos se omite el paso final de ortogonalización interatómica. Así, los pre-OANs carecen del “resto ortogonalizado” en las posiciones de los otros núcleos, por lo la forma de estos, se asemeja mas a los orbitales hidrogenoides ó de Hartree-Fock de los átomos aislados. La utilidad de los pre-OANs, reside en el hecho de que posibilitan obtener una estimación de los orbitales atómicos naturales, elementos de la matriz de Fock $\langle \phi_i^{(A)} | \hat{F} | \phi_j^{(B)} \rangle$, en términos de las integrales de solapamiento $\langle \tilde{\phi}_i^{(A)} | \tilde{\phi}_j^{(B)} \rangle$ de los pre-OANs a través de aproximaciones del tipo Mulliken [35] de la forma:

$$\langle \phi_i^{(A)} | \hat{F} | \phi_j^{(B)} \rangle \cong k \langle \tilde{\phi}_i^{(A)} | \tilde{\phi}_j^{(B)} \rangle. \quad (2.63)$$

donde k es una constante de proporcionalidad. La ec. (2.63) nos permite retener el concepto útil de que la *fortaleza de una interacción es proporcional al solapamiento interatómico*. La constante k, ha sido extensamente estudiada por Reed y Scheler [36] para una amplia variedad de átomos de la primera y segunda fila.

Los orbitales atómicos naturales, proporcionan la base para el análisis poblacional natural, el cual corrige muchas de las deficiencias conocidas del análisis poblacional de Mulliken [37]. La población natural del orbital $\phi_i^{(A)}$ correspondiente al átomo A es simplemente el elemento diagonal de la matriz densidad en la base de los OANs:

$$q_i^{(A)} = \langle \phi_i^{(A)} | \hat{\Gamma} | \phi_i^{(A)} \rangle. \quad (2.64)$$

Estas poblaciones satisfacen automáticamente el principio de Pauli ($0 \leq q_i^{(A)} \leq 2$) y dan poblaciones que suman apropiadamente al número total de electrones:

$$q^{(A)} = \sum_i q_i^{(A)} \quad N_{\text{electrones}} = \sum_A^{\text{átomos}} q^{(A)} \quad (2.65)$$

El análisis poblacional natural ha sido aplicado a una amplia variedad de sistemas químicos y se ha encontrado que exhiben un buen acuerdo con otras medidas, tanto teóricas

como experimentales, de distribuciones de carga. Este análisis también permite cuantificar la transferencia de carga que acompaña a la formación de complejos como los de Van der Waals ó de enlaces de hidrógeno.

2.2.3 Orbitales híbridos naturales y orbitales de enlaces naturales

Una vez que se obtienen los orbitales atómicos naturales, un análisis NBO prosigue con la búsqueda de la estructura óptima de Lewis mediante los siguientes pasos:

- Los orbitales naturales de alta ocupación ($>1,999e$) son removidos como orbitales no hibridizados, orbitales internos o del carozo. Estos orbitales serán indicados con K_A .
- Sobre los bloques monocéntricos, $\Gamma^{(A)}$, se buscan los autovectores que corresponden a los pares libres, n_A (aquellos cuya ocupación sea mayor que un valor umbral predeterminado, $\rho = 1,90$). La matriz densidad es así reducida en los autovectores que satisfacen este valor umbral.
- Sobre los bloques bicéntricos, $\Gamma^{(AB)}$, se buscan los vectores de enlaces cuya ocupación también exceda a un dado valor umbral. (La búsqueda puede extenderse a enlaces de tres centros, si no se encuentra un número suficiente de pares de electrones). Cada enlace se descompone en las contribuciones híbridas normalizadas h_A y h_B de cada átomo:

$$\sigma_{AB} = c_A h_A + c_B h_B \quad (2.66a)$$

Los híbridos de cada centro que participan en diferentes enlaces se ortogonalizan simétricamente para remover el solapamiento intra-atómico.

El conjunto de pares de electrones localizados $(K_A)^2(n_A)^2(\sigma_{AB})^2\dots$, encontrados en esta forma, constituye la estructura natural de Lewis que describe al sistema. La exactitud de dicha estructura puede juzgarse, observando el valor de la ocupación total, ρ_{Lewis} , de los orbitales de enlaces ocupados. Generalmente, en moléculas ordinarias, se encuentra que este valor es mayor que el 99,9 % de la densidad electrónica total.

En una transformación NBO general, también se obtienen orbitales que no están ocupados en la estructura formal de Lewis y son los que permiten describir los denominados efectos de no-covalencia. Entre estos orbitales, los más importantes son los antienlaces:

$$\sigma_{AB}^* = c_A h_A - c_B h_B \quad (2.66b)$$

Estos orbitales antienlazantes surgen del mismo conjunto de los orbitales híbridos de la capa de valencia atómica, que se unen para formar las funciones de enlace de la ec. (2.66a).

Los orbitales antienlazantes representan la capacidad no utilizada de la capa de valencia, esto es, porciones espaciales de dicha capa que no se saturan mediante la formación de enlaces covalentes.

En las ecuaciones (2.66a) y (2.66b) los símbolos σ y σ^* se utilizan en sentido genérico para indicar a los orbitales que están llenos y vacíos, respectivamente, en el esquema tradicional de Lewis. Los primeros pueden ser orbitales internos o del carozo, pares libres, o bien enlaces σ o π , mientras que los últimos pueden ser antienlaces σ^* o π^* , ú orbitales de Rydberg de la capa extra de valencia.

Los NBOs, σ_{AB}^* no deben confundirse con los orbitales moleculares virtuales de la teoría SCF-OM. Los orbitales moleculares virtuales no están ocupados y no influyen sobre la función de onda ú otra propiedad observable, en cambio, los σ_{AB}^* , generalmente tienen una ocupación distinta de cero y su contribución provoca cambios en la función de onda y una disminución definida de la energía.

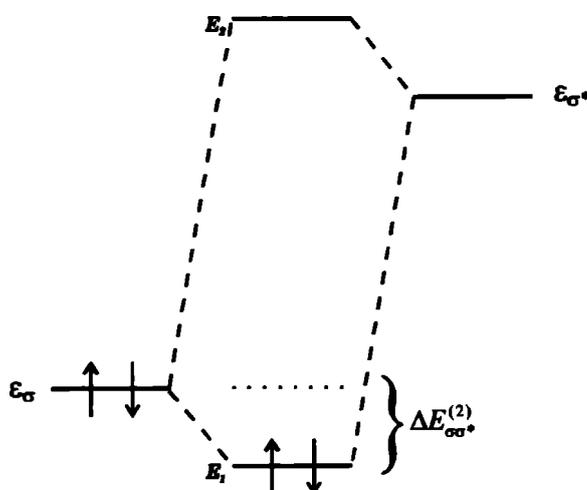


Fig. 2.1 Interacción perturbativa entre un orbital σ lleno y un orbital σ^* vacío.

La energía asociada a los antienlaces puede evaluarse numéricamente, quitando estos orbitales del conjunto base y recalculando la energía total. Esto permite determinar la disminución de la energía variacional asociada y obtener una descomposición de la energía total en sus contribuciones covalentes ($E_{\sigma\sigma} = E_{\text{Lewis}}$) y no covalentes ($E_{\sigma\sigma^*} = E_{\text{no-Lewis}}$):

$$E = E_{\sigma\sigma} + E_{\sigma\sigma^*} \quad (2.67)$$

La contribución no-covalente, $E_{\sigma\sigma^*}$, generalmente es mucho menor que el 1% de las contribuciones $E_{\sigma\sigma}$, lo que refleja la dominancia de la componente tipo-Lewis en el enlazamiento. Las correcciones a la estructura idealizada de Lewis generalmente son tan pequeñas que pueden ser aproximadas por las expresiones perturbativas de segundo orden. En la figura 2.1, se muestra la interacción entre un orbital σ lleno de la estructura formal de Lewis con un orbital antienlazante σ^* . Esta interacción provoca una disminución de la energía de segundo orden, $\Delta E_{\sigma\sigma^*}^{(2)}$, que en la teoría OM-SCF viene dada por:

$$\Delta E_{\sigma\sigma^*}^{(2)} = -2 \frac{\langle \sigma | \hat{F} | \sigma^* \rangle^2}{\epsilon_{\sigma^*} - \epsilon_{\sigma}} \quad (2.68)$$

donde \hat{F} , es el operador de Fock, y ϵ_{σ} y ϵ_{σ^*} son las energías orbitales NBO.

2.2.4 Orbitales moleculares localizados naturales

En la base NBO, la matriz densidad se particiona en un bloque ($\Gamma_{\sigma\sigma}$) asociado con los NBOs altamente ocupados de la estructura natural de Lewis y un bloque ($\Gamma_{\sigma^*\sigma^*}$) asociado con los NBOs remanentes, débilmente ocupados del tipo antienlazante y de Rydberg. Los elementos no diagonales ($\Gamma_{\sigma\sigma^*}$) que conectan a estos estos bloques representan a la mezcla irreducible de orbitales llenos y no-llenos que corresponden a la desviación de la estructura estrictamente localizada de lewis. Mediante una sucesión de rotaciones, 2x2 de Jacobi entre estos dos bloques, los elementos acoplados no diagonales, ($\Gamma_{\sigma\sigma^*}$) se reducen a cero y la matriz densidad es transformada a la forma diagonal por bloques.

En la teoría SCF-OM, estos dos bloques deben corresponder a orbitales moleculares localizados, OMLs, debido a que la traza de la matriz transformada es igual al número de electrones. Estos OMLs naturales están en buen acuerdo [38] con los OMLs obtenidos con otros métodos de localización [39,40], pero con la ventaja de una mayor eficiencia computacional. En el procedimiento de obtención de los OMLs naturales se obtienen simultáneamente un conjunto de OMLs llenos y vacíos que cubren completamente los subespacios ocupado y virtual respectivamente. El procedimiento descrito también puede aplicarse a funciones de onda orrelacionadas mas allá de la aproximación SCF (aunque en estos casos la ocupación generalmente será diferente de cero o de dos). Las expansiones OMLNs han sido utilizadas para comparar la transferibilidad desde una molécula a otra, de los orbitales naturales de enlaces con la de los orbitales moleculares localizados, llegándose a la conclusión de que los orbitales naturales de enlaces son más transferibles que los OMLs [41].

Un orbital molecular localizado ϕ_{AB}^{OML} , asociado al enlace localizado entre A y B puede expresarse en su forma NBO mediante:

$$\phi_{AB}^{OML} \cong \sigma_{AB} + \lambda\sigma_{CD}^* + \dots \quad (2.69)$$

donde, las pequeñas contribuciones de los antienlaces σ_{CD}^* , representan la deslocalización de σ_{AB} , debido a las interacciones no covalentes.

2.2.5 Interacciones hiperconjugativas en el análisis NBO

La discusión precedente pone de manifiesto la importancia que tienen las interacciones no-covalentes o hiperconjugativas en un análisis NBO. Estas interacciones representan las débiles desviaciones de la imagen estrictamente localizada de la estructura de Lewis y que constituyen los efectos no-covalentes. Las interacciones $\sigma \rightarrow \sigma^*$ se manifiestan de diferentes maneras en un análisis NBO a saber: (i) disminución de la energía variacional (y cambios en la geometría); (ii) cambios en las energías perturbativas de segundo orden, ec. (2.68); (iii) cambios en las poblaciones electrónicas; (iv) cambios en las integrales de solapamiento de los pre-OANs asociados; y (v) cambios en el resto deslocalizado de los OMLs. Algunos de estos cambios, son propios de la aproximación SCF, pero otros se observan también en funciones de onda

correlacionadas de cualquier forma o grado de exactitud. En forma conjunta, los mencionados cambios que se observan en los parámetros NBO, proporcionan una descripción detallada de una interacción $\sigma \rightarrow \sigma^*$ específica, que va desde su valor cuantitativo o efecto sobre la geometría molecular optimizada, al origen cualitativo de la forma o expansión de los orbitales asociados.

REFERENCIAS

- [1] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules*. Clarendon Press. Oxford (1990).
- [2] R. F. W. Bader and G. R. Runtz, *Mol. Phys.* 30, 117 (1975); G. R. Runtz, R. F. W. Bader and R. R. Messer, *Can. J. Chem.* 55, 3040 (1977).
- [3] R. F. W. Bader, T. T. Nguyen-Dang, and Y. Tal, *J. Chem. Phys.* 70, 4316 (1979).
- [4] R. F. W. Bader, T. T. Nguyen-Dang, and Y. Tal, *Rep. Prog. Phys.* 44, 893 (1981).
- [5] T. T. Nguyen-Dang, and R. F. W. Bader, *Physica*. 114, 68 (1982).
- [6] P. M. Morse and Feshbach, *Methods of Theoretical Physics*. McGraw-Hill, New York, 1953, part I.
- [7] R. F. W. Bader, *J. Chem. Phys.* 73, 2871 (1980).
- [8] R. F. W. Bader, T. T. Nguyen-Dang, *Adv. Quantum Chem.* 14, 63 (1981).
- [9] W. Pauli, *General Principles of Mechanics* (Springer, Berlin, 1980).
- [10] P. O. Löwdin, *Phys. Rev.* 97, 1474 (1955).
- [11] K. Collard and G. G. Hall, *Int. J. Quantum Chem.* 12, 623 (1977).
- [12] V. H. Smith, J. F. Price and I. Absar, *Israel J. Chem.* 16, 187 (1977).
- [13] R. F. W. Bader, S. G. Anderson y A. J. Duke, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 1389 (1979).
- [14] P. E. Cade, *Trans Am. Am. Crystallogr. Assoc.* 8, 1 (1972).
- [15] R. F. W. Bader and M. E. Stephens, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 7391 (1975).
- [16] V. H. Smith, J. F. Price and I. Absar, *Israel J. Chem.* 16, 187 (1977).
- [17] V. H. Smith, *Phys. Scr.* 15, 147 (1977).
- [18] R. F. W. Bader, T. H. Tang, Y. Tal and F. W. Biegler-König, *J. Am. Chem. Soc.* 104, 946 (1982).
- [19] R. F. W. Bader and H. Essen, *J. Chem. Phys.* 80, 5, (1984).

- [20] C. A. Coulson, N. H. March and S. Almann, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 38, 372 (1952).
- [21] R. McWeeny and B. T. Sutcliffe, *Proc. R. Soc. A* 223, 63 (1969).
- [22] P. Ehrenfest, *Z. Phys.* 45, 455 (1927).
- [23] S. T. Epstein, *J. Chem. Phys.* 63, 3573 (1975).
- [24] R. F. W. Bader and H. Essen, *Local Approximations in Quantum and Solid State Physics*, editado por J. P. Dahl and J. A. Avery (Plenum, New York, 1984).
- [25] R. F. W. bader and H. J. T. Preston, *Theor. Chim. Acta* 17, 384 (1970).
- [26] R. F. W. Bader, W. H. Henneker, and P. E. Cade, *J. Chem. Phys.*, 46, 3341 (1967).
- [27] S. Srebrenik, R. F. Bader, *J. Chem. Phys.* 63, 3945 (1975).
- [28] J. P. Foster, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 7211 (1980).
- [29] J. E. Carpenter, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* 110, 368 (1988).
- [30] A. E. Reed, Ph. D. Thesis, University of Wisconsin, Madison, WI, (1985).
- [31] T. K. Brunck, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 1700 (1979).
- [32] C. T. Corcoran, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* 72, 2866 (1980).
- [33] J. Tyrrell, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *Int. J. Quantum Chem.* 19, 781 (1981).
- [34] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* 83, 735 (1985).
- [35] R. S. Mulliken, *J. Phys. Chem.* 56, 295 (1952).
- [36] A. E. Reed, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 109, 7362 (1987).
- [37] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* 23, 1833 (1955).
- [38] A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.*, 83, 1736 (1985).
- [39] C. Edmiston, K. Ruedenberg, *Rev. Mod. Phys.* 34, 457 (1963).
- [40] J. M. Foster, S. F. Boys, *Rev. Mod. Phys.* 32, 300 (1960).
- [41] F. Weinhold, J. E. Carpenter, *Journal of Molecular Structure* 165, 189 (1988).

Capítulo 3

Interacciones C-H---O.

3.1 INTERACCIONES C-H—O

Las interacciones del tipo C-H—O constituyen un interrogante abierto en la química de los seres vivos, aparecen con frecuencia en estructuras biológicas, pueden influir en la conformación de ciertas moléculas y determinar la estructura terciaria de macromoléculas. En la literatura está bien establecida la importancia de estas interacciones tanto en la definición de la estructura y empaquetamiento de muchos cristales como en la determinación de la arquitectura y función de ciertos sistemas biológicos [1-4].

Durante los últimos años, el número de trabajos que tratan diferentes aspectos de las interacciones C-H—O se ha incrementado notablemente [1-26], no obstante, algunas características no han sido estudiadas aún, en forma sistemática, por ej., generalmente se acepta que una propiedad inherente a los enlaces de hidrógeno A-H—X es la de alargar el enlace covalente normal A-H [3]. Esta aceptación se sustenta fundamentalmente en la observación experimental obtenida por espectroscopía Raman e IR.

Cuando se comparan los espectros vibracionales de los compuestos A-H aislados con la de los complejos A-H—X generalmente se observa que la frecuencia de estiramiento, ν de A-H sufre un desplazamiento sustancial hacia bajas frecuencias y el ancho de banda y la intensidad de ν se incrementan notablemente. Sin embargo, en algunos casos, como por ej., en el sistema cloroformo/acetona se observa, que si bien la amplitud de banda y la intensidad de ν aumentan, no se produce un desplazamiento de la frecuencia [6]. Las mezclas líquidas de acetona y cloroformo no obstante, presentan propiedades físicas tales como, presión de vapor, viscosidad y constante dieléctrica anómalas, típicamente asociadas a las interacciones de enlaces de hidrógeno. Esta situación ha sido caracterizada por Allerhand y Schleyer quienes manifestaron que: *“si bien un desplazamiento espectral de magnitud apreciable constituye una evidencia definitiva de un enlace de hidrógeno, la ausencia de tal desplazamiento, no indica necesariamente la ausencia de un enlace de hidrógeno”* [27].

Por otra parte, en un trabajo previo al desarrollo de esta Tesis, se ha señalado que en algunos sistemas, la formación de un enlace de hidrógeno del tipo C-H—X provoca un alargamiento del enlace C-H, mientras que en otros provoca un acortamiento. Ejemplos de tales comportamientos han sido observados en los sistemas NC-H—OH₂ y H₃C-H—FH [28] respectivamente.

Posteriormente, se encontró que en el sistema molecular $\text{H}_3\text{C-H}\cdots\text{OH}_2$, la interacción C-H...O ejerce sobre la distancia de enlace C-H, un efecto similar al que ejerce la interacción C-H...F [29].

En los estudios topológicos de las interacciones de enlaces de hidrógeno encontrados en la literatura [8, 30-33], no existe ninguna discusión acerca de las diferentes variaciones que pueden inducir las interacciones C-H...X sobre la longitud de enlace C-H. Por ello, ha surgido la inquietud, de aplicar este método para realizar un estudio comparativo de sistemas en los que se observan distintas tendencias, con el propósito de identificar los parámetros que las originan. En el trabajo que se expone a continuación, esta comparación se realiza sobre los sistemas moleculares $\text{NCH}/\text{H}_2\text{O}$ (1) y $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ (2), tomados como complejos modelos en los que el enlace C-H involucrado directamente en las interacciones del tipo C-H...O, se alarga y acorta respectivamente.

3.1.1 Cálculos y resultados

Antes de discutir los resultados obtenidos, es preciso hacer algunas consideraciones acerca del conjunto base elegido en este trabajo y su influencia sobre los resultados topológicos. Vizioli y col. [28] determinaron la longitud de enlace C-H en el sistema 1, empleando funciones de onda del estado fundamental a los niveles: 6-31G**; D95++(d,p); MP2/6-31G(d,p) y MP2/D95++(d,p), y encontraron que la diferencia entre esta distancia de enlace y la del compuesto NCH aislado, es insensible a la calidad de la función de onda.

Recientemente, Turi y Dannenberg [7] realizaron estudios OM a niveles semiempírico y ab-initio, en complejos C-H...P, ellos encontraron un completo acuerdo cualitativo entre los diferentes métodos, obteniendo resultados similares para la energía total, entalpías de interacción semiempíricas, geometrías optimizadas, energías de interacción de enlace de hidrógeno y frecuencias vibracionales.

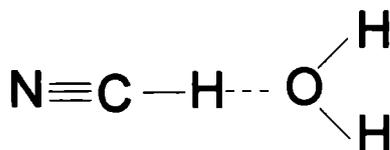
Cioslowski y col. [33] analizaron enlaces de hidrógeno débiles, usando la teoría topológica de "Átomos en Moléculas" [34] y han concluido que las características de las propiedades topológicas calculadas a los niveles STO-3G, STO-3G//DZP y 4-31G no cambiarían al mejorar la calidad del conjunto base.

Bachrach y Col. [35] examinaron el efecto del error de superposición del conjunto base sobre la densidad electrónica y encontraron que las correcciones son pequeñas cuando el conjunto base contiene funciones difusas.

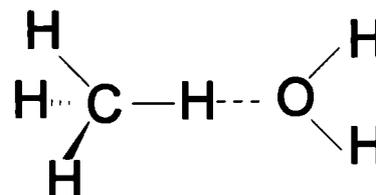
En un estudio realizado por Carroll y Bader [31] se muestra que las densidades de carga calculadas con el conjunto base 6-311++G** son relativamente insensibles al error de superposición del conjunto base. Ellos concluyen, que los cálculos efectuados al nivel RHF/6-311++G**//6-31G** reproduce datos confiables y consistentes, en el estudio de las interacciones de enlaces de hidrógeno.

Teniendo en cuenta estos comentarios tomados de la literatura, se consideró conveniente realizar los cálculos ab-initio, al nivel RHF/6-311++G**//6-31G**. Dichos cálculos fueron efectuados con el programa *Gaussian 92 bajo windows* [36]. Las geometrías se optimizaron con el conjunto base 6-31G** mediante la aproximación de la supermolécula y las correspondientes densidades electrónicas se calcularon con el conjunto base 6-311++G**.

El siguiente esquema muestra el arreglo geométrico de los sistemas estudiados: NCH/H₂O (1) y CH₄/H₂O (2). Con el subíndice "a", se representará de aquí en adelante, al hidrógeno ácido (hidrógeno involucrado en el puente).



Sistema 1



Sistema 2

Las distancias de enlace C-H_a obtenidas en las geometrías de equilibrio fueron: 1,0688 Å° en el sistema 1 (1,0591 Å° en el NCH) y 1,0829 Å° en el sistema 2 (1,0835 Å° en el CH₄). Estos resultados muestran que la interacción C-H...O alarga el enlace C-H_a en el sistema 1 y lo acorta en el sistema 2.

A continuación se examinan las propiedades topológicas locales en ambos sistemas. Los valores calculados de densidad de carga $\rho(r_c)$, laplaciano de la densidad de carga $\nabla^2\rho(r_c)$,

autovalores de la matriz hessiana λ_i , densidad de energía cinética $G(\mathbf{r}_c)$, densidad de energía potencial $V(\mathbf{r}_c)$, y lagrangiano de la densidad de carga $L(\mathbf{r}_c)$, en los puntos críticos de enlace C-H_a y H_a---O se muestran en la tabla 3.1.

Tabla 3.1: Propiedades topológicas locales en los puntos críticos de enlace C-H_a e H_a---O en los sistemas NCH / H₂O (1) y CH₄ / H₂O (2) ^a

	1		2	
	H _a ---O	C-H _a	H _a ---O	C-H _a
$\rho(\mathbf{r}_c)$	0,0181	0,3002	0,0041	0,2883
$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_c)$	0,0581	-1,4127	0,0170	-1,0824
λ_1	-0,0227	-0,8926	-0,0041	-0,7453
λ_2	-0,0208	-0,8924	-0,0038	-0,7453
λ_3	0,1016	0,3724	0,0249	0,4082
$ \lambda_1 / \lambda_3$	0,2234	2,3969	0,1708	1,8258
$G(\mathbf{r}_c)$	0,0148	0,0209	0,0034	0,0447
$V(\mathbf{r}_c)$	-0,0151	-0,3949	-0,0026	-0,3600
$L(\mathbf{r}_c)$	-0,0145	0,3532	-0,0042	0,2706

^aTodas las cantidades están expresadas en u.a. ^b Las propiedades topológicas fueron calculadas con el programa AIMPAC [37].

Nota: 1 u.a. (r) = a₀ = 5,29177.10⁻¹¹ m

1 u.a. (ρ) = ea₀⁻³ = 1,0812.10¹² C m⁻³

1 u.a. (∇²ρ) = ea₀⁻⁵ = 3,8611.10³² C m⁻⁵

El análisis topológico efectuado en los sistemas 1 y 2 en sus geometrías de equilibrio revela la existencia de un punto crítico de enlace (3, -1) en la distribución de la densidad de carga, esto es, dos curvaturas negativas (λ_1 y λ_2) y una positiva λ_3 entre los núcleos del átomo

aceptor (oxígeno) y el átomo de hidrógeno ácido (H_a). En este punto crítico de enlace se originan las dos trayectorias de gradiente que terminan sobre los núcleos vecinos definiendo la línea de interacción atómica (*camino de enlace*), a lo largo de la cual, la densidad es máxima con respecto a cualquier línea vecina. La presencia de este punto crítico de enlace para sistemas que están en sus geometrías de equilibrio, es una condición necesaria y suficiente [38, 39] para asegurar la existencia de un enlace entre ambos núcleos. Las propiedades de ρ en este punto crítico son las que caracterizan a una interacción de capa cerrada. Así, $\rho(\mathbf{r}_c)$ tiene un valor relativamente bajo, la curvatura positiva λ_3 es mayor en valor absoluto que las curvaturas negativas λ_1 y λ_2 , la relación $|\lambda_1|/\lambda_3$ es menor que la unidad y el laplaciano, $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_c)$ es positivo [38]. El signo positivo del laplaciano indica que la densidad de carga se reduce en la superficie interatómica y se acumula en las cuencas atómicas separadas y, a través de la expresión local del teorema del virial, (ec. 2.23) indica que en estas interacciones, la contribución de la componente de energía cinética al virial en la región interatómica es mayor que la componente de energía potencial. La densidad lagrangiana, $L(\mathbf{r}_c) = -(1/4)\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_c)$ que también proporciona una medida de la concentración de carga, es negativa en este punto crítico de enlace, indicando reducción de carga.

Ambos sistemas, 1 y 2 muestran, en el punto crítico del enlace C- H_a , propiedades topológicas características de un enlace covalente, así $\rho(\mathbf{r}_c)$ es relativamente alto, $\nabla^2 \rho < 0$, $L(\mathbf{r}_c) > 0$ y $|\lambda_1|/\lambda_3 > 1$ [38].

Resulta interesante destacar, que si bien las propiedades discutidas, son cualitativamente similares en ambos sistemas, cuantitativamente reflejan la mayor fortaleza del puente de hidrógeno en el sistema 1, nótese por ej., que $\rho(\mathbf{r}_c)$ en $H_a\cdots O$ tiene un valor notablemente mayor en este sistema. La existencia de una relación entre el valor de ρ en el punto crítico de enlace intermolecular y la fortaleza del enlace de hidrógeno ha sido investigada por Carroll y Bader [32] y por Koch y Popelier [8], estos últimos autores encontraron una relación lineal entre la densidad de carga y las energías de interacción (en kJ/mol) calculadas por el método IMPT (Hayes-Stone intermolecular perturbation theory), el ajuste por cuadrados mínimos ha dado la siguiente ecuación:

$$E_{\text{IMPT}} = -995,62 \rho(\mathbf{r}_c) + 1,5919 \quad (3.1)$$

Con el uso de la ecuación (3.1) se ha estimado que la energía de interacción en el sistema 1 es de -16,43 KJ/mol y de -2,49 KJ/mol en el sistema 2, estos resultados guardan un buen acuerdo con las tendencias obtenidas tanto teórica como experimentalmente para enlaces de hidrógeno que involucran a átomos de carbono con diferente hibridación y con distintos sustituyentes [40].

En las figuras 3.1 y 3.2 se muestran los mapas de las trayectorias del vector gradiente de la densidad de carga, $\nabla\rho$, para los sistemas 1 y 2 respectivamente. El plano del dibujo contiene a los núcleos de C, H y O. Los puntos críticos de enlace están representados con un punto lleno. En estas figuras se observan las numerosas trayectorias que se originan en el infinito y terminan sobre los núcleos formando las cuencas atómicas (regiones del espacio bordeadas por superficies interatómicas de flujo cero en $\nabla\rho$). Las cuencas de átomos vecinos están separadas por las trayectorias que terminan en los puntos críticos de enlace. Estas trayectorias representan la intersección de la superficie interatómica con el plano del dibujo.

La superficie interatómica que delimita las cuencas de los átomos de hidrógeno y oxígeno, exhibe una forma plana, como es típico de los enlaces de hidrógeno.

En estas figuras también se observa el par de trayectorias que se originan en los puntos críticos de enlace y terminan sobre los núcleos vecinos formando los caminos de enlaces.

Los mapas de contorno de la distribución laplaciana de la densidad $\nabla^2\rho$ con los caminos de enlaces que unen a los núcleos de C, H y O superpuestos, se muestran en las figuras 3.3 y 3.4, para los sistemas 1 y 2 respectivamente. Las líneas de contorno de color rojo corresponden a valores negativos de $\nabla^2\rho$, mientras que las de color negro corresponden a valores positivos. Los valores de contorno en u.a. son: $\pm 0,002$; $\pm 0,004$; $\pm 0,008$ aumentando en potencias de 10 hasta $\pm 8,0$. Siendo el contorno negativo más interno igual a -8,0 u.a. El examen de estas figuras pone de manifiesto las diferencias topológicas entre las interacciones covalentes y las de capa cerrada, en una interacción covalente (enlace C-H_a), la región de acumulación de carga es continua sobre la cuenca de ambos átomos, el punto crítico de enlace se encuentra en la región de acumulación de carga, mientras que en una interacción de capa cerrada (enlace de hidrógeno H--O) las regiones de concentración de carga están localizadas separadamente dentro de cada átomo y el punto crítico de enlace se localiza en la región de reducción de carga [38].

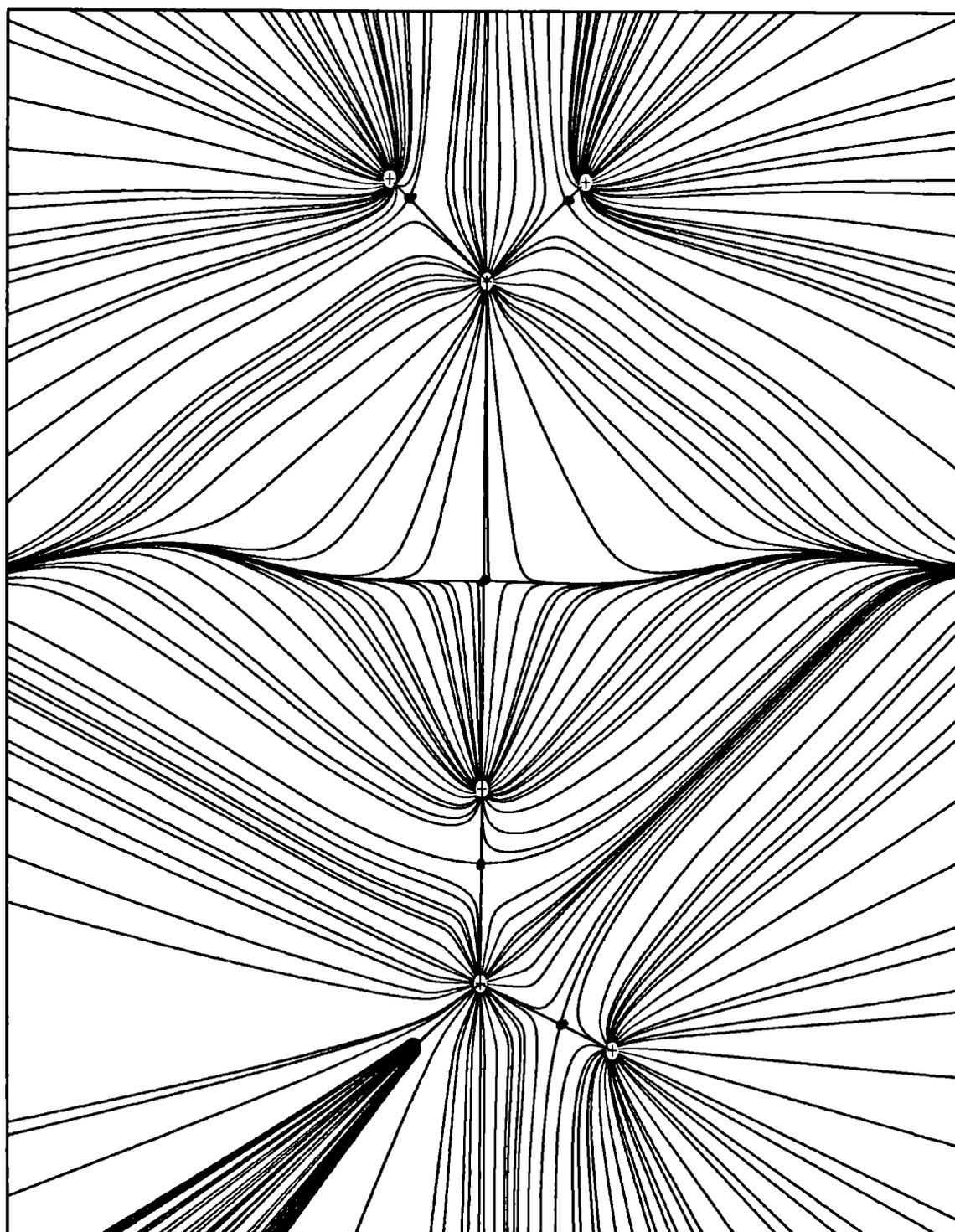


Figura 3.2. Campo del vector gradiente, para el complejo $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ (sistema 2). Los puntos críticos están indicados con un punto lleno.

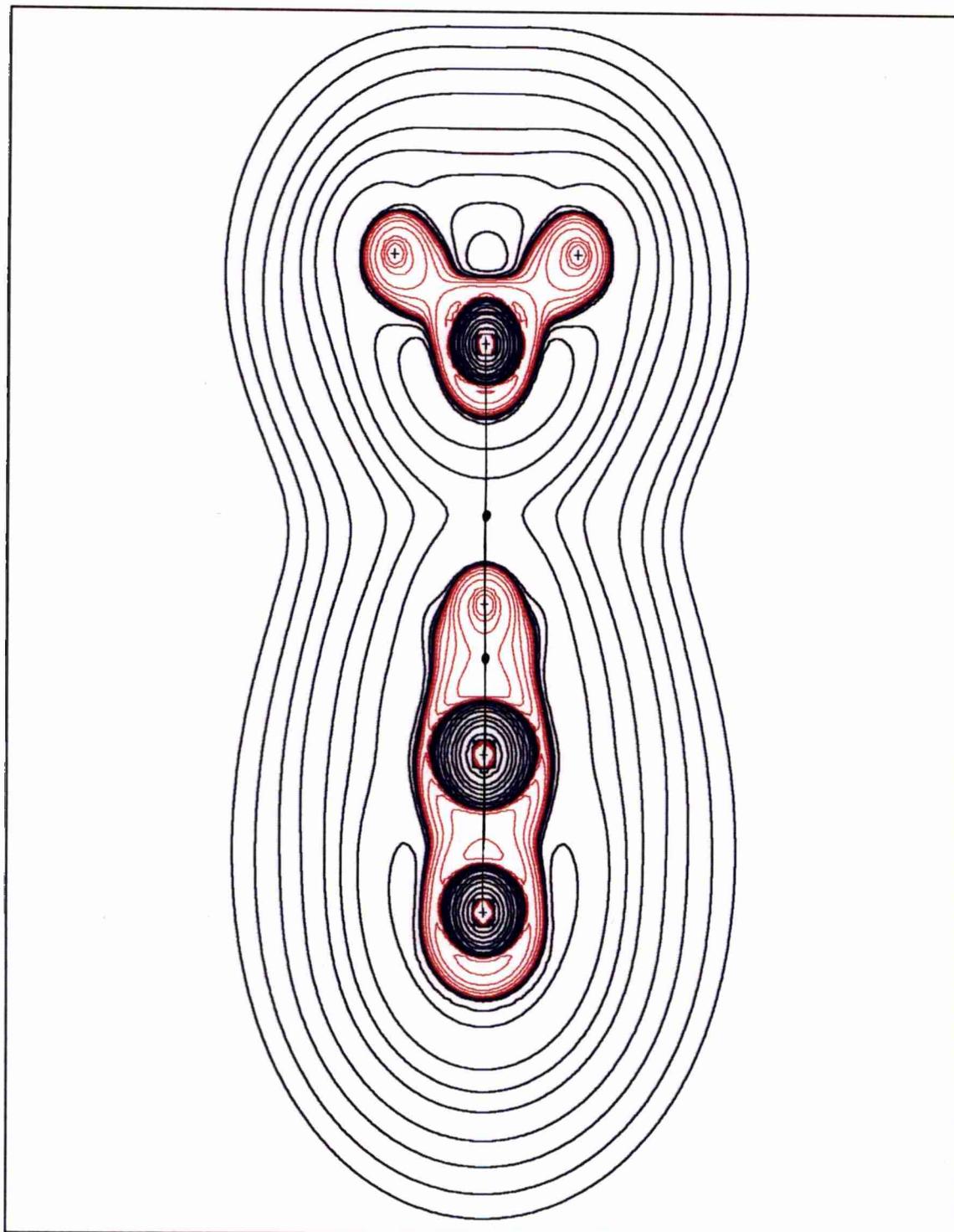


Figura 3.3. Mapa de contornos de $\nabla^2\rho(r_c)$ para el complejo NCH/H₂O (sistema 1). Con los caminos y puntos críticos de enlaces superpuestos. Los contornos de color rojo indican valores negativos del laplaciano, mientras que los de color negro representan a valores positivos del mismo.

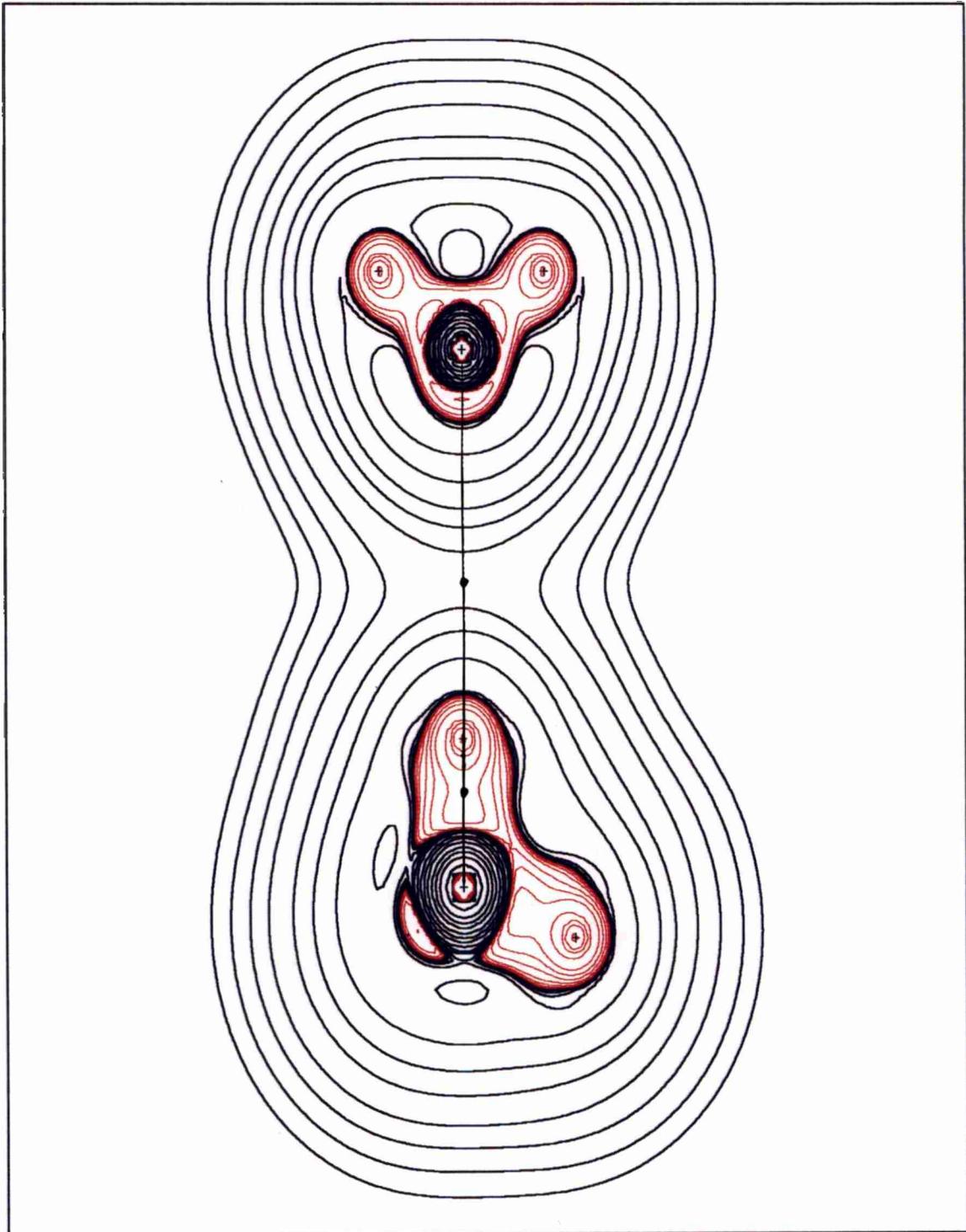


Figura 3.4. Mapa de contornos de $\nabla^2\rho(r_e)$ para el complejo $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ (sistema 2). Con los caminos y puntos críticos de enlaces superpuestos. Los contornos de color rojo indican valores negativos del laplaciano, mientras que los de color negro representan a valores positivos del mismo.

Otro criterio que permite confirmar la presencia de un enlace de hidrógeno, está basado en la mutua penetración del átomo de hidrógeno y del átomo aceptor (oxígeno del agua). A los efectos de estimar esta penetración, se compararon los radios no enlazantes de Van der Waals de estos átomos ($r^o(O)$ y $r^o(H)$) con los correspondientes radios enlazantes ($r(O)$ y $r(H)$). Los resultados se muestran en la tabla 3.2.

Tabla 3.2: Radios de penetración calculados en los sistemas 1 y 2 ^{a,b,c}

	R	r_H	r_O	$ \Delta r_H $	$ \Delta r_O $	$\Sigma \Delta r $
1	3,923	1,420	2,504	0,89	0,82	1,71
2	5,340	2,188	3,151	0,39	0,17	0,56

^a r_H y r_O son los radios enlazantes de los átomos de H y O respectivamente. ^b El valor del radio no enlazante del O: r^o_O es 3,322 a.u. ^c El valor del radio no enlazante del átomo de H: r^o_H , en el compuesto CH_4 es 2,575 u.a., en el compuesto NCH es 2,305 u.a.

La diferencia $|\Delta r|$, se define como el radio no enlazante menos el radio enlazante y $\Sigma |\Delta r| = |\Delta r_H| + |\Delta r_O|$.

El radio no enlazante se define como la distancia desde el núcleo, hasta un dado valor de contorno de densidad. Normalmente, se elige el valor de 0,001 u.a. debido a que este, da tamaños moleculares y diámetros atómicos que están en buen acuerdo con los radios de Van der Waals medidos en fase gaseosa [38-40].

Dentro del contexto de la *Teoría de Átomos en Moléculas* es natural definir al radio enlazante, como la distancia desde un núcleo hasta el punto crítico en cuestión. Así, los radios enlazantes para el hidrógeno y el oxígeno se definen como la distancia desde los núcleos de hidrógeno y oxígeno hasta el punto crítico de enlace localizado entre estos núcleos.

Las cantidades $|\Delta r_H|$ y $|\Delta r_O|$ determinadas por la diferencia entre los radios no enlazantes r^o y los enlazantes r , son una medida del grado de penetración correspondiente a cada átomo, y la suma de ambos radios de penetración indicada por $\Sigma |\Delta r|$ es el grado de penetración total.

Como se observa en la tabla 3.2, tanto el radio de penetración del hidrógeno como el del oxígeno son notablemente mayores en el sistema 1, de ello resulta un grado de penetración

total, aproximadamente tres veces mayor que en el sistema 2. Esto está de acuerdo con el hecho observado [27-29] de que cuanto mayor es el grado de penetración, tanto más fuerte resulta la interacción.

Otra diferencia notable entre los dos sistemas, es que los radios de penetración del hidrógeno y del oxígeno tienen valores muy cercanos en el sistema 1, mientras que en el sistema 2, el radio de penetración del hidrógeno es algo mayor que el doble del correspondiente al oxígeno. Este resultado también pone de manifiesto el hecho de que en el primer sistema, tanto la molécula ácida como la básica pueden interpenetrar mas efectivamente los radios no enlazantes de Van der Waals, permitiendo que se aproximen a una menor distancia intermolecular y formen un enlace más estable.

A continuación se examinan los criterios que caracterizan a las interacciones de enlaces de hidrógeno en base a las *propiedades atómicas promedio*.

Tabla 3.3: Propiedades atómicas promedio para todos los átomos en el dímero NCH/H₂O y en los compuestos NCH y H₂O aislados^a.

		$N(\Omega)$	$q(\Omega)$	$ M(\Omega) $	$Q_{zz}(\Omega)$	$\nu(\Omega)$	$-V(\Omega)$	$-E(\Omega)$
NCH	N	8,354	-1,354	0,800	-0,172	169,97	134,4912	55,1999
	C	4,857	1,143	1,120	-1,176	83,91	84,9499	37,1803
	H	0,790	0,210	0,109	-0,195	38,35	1,0875	0,5210
H ₂ O	O	9,222	-1,222	0,242	-1,033	145,65	184,8020	75,3463
	H	0,389	0,611	0,158	0,031	20,23	0,6731	0,3536
NCH/H ₂ O	N	8,370	-1,370	0,789	-0,207	174,31	134,3888	55,2839
	C	4,978	1,022	1,276	-1,033	92,25	85,2488	37,2886
	H _a	0,664	0,336	0,073	-0,208	27,24	0,9490	0,4571
	O	9,136	-1,136	0,283	-1,207	142,00	183,6721	75,2387
	^b H ₅	0,426	0,574	0,144	-0,017	25,06	0,6648	0,3325

^aTodas las cantidades están expresadas en u.a. ^bLos hidrógenos del agua son idénticos por simetría.

Nota: 1 u. a. (M) = $ea_0 = 8,478 \cdot 10^{-30}$ C m.

1. u. a. (V ; E) = 2.625,5 kJ/mol.

Fueron calculadas las siguientes propiedades atómicas: población electrónica $N(\Omega)$, carga atómica $q(\Omega)$, volumen atómico $\nu(\Omega)$, momento dipolar $M(\Omega)$, energía atómica $E(\Omega)$, energía potencial intraatómica $V(\Omega)$ y momento cuadrupolar atómico $Q_{ZZ}(\Omega)$, los resultados obtenidos para el sistema 1 y los compuestos NCH y H₂O aislados se muestran en la tabla 3.3. Para el sistema 2 y los compuestos CH₄ y H₂O aislados se muestran en la tabla 3.4.

Tabla 3.4: Propiedades atómicas promedio para todos los átomos en el sistema CH₄/H₂O y en los compuestos CH₄ y /H₂O aislados^a.

		$N(\Omega)$	$q(\Omega)$	$ M(\Omega) $	${}^b Q_{ZZ}(\Omega)$	$\nu(\Omega)$	$-V(\Omega)$	$-E(\Omega)$
CH ₄	C	5,856	0,144	0,003	0,024	77,77	89,2164	37,6880
	c H	1,035	-0,035	0,131	-0,251	51,06	1,3105	0,6305
H ₂ O	O	9,222	-1,222	0,242	-1,033	145,65	184,8020	75,3463
	H	0,389	0,611	0,158	0,031	20,23	0,6731	0,3536
CH ₄ /H ₂ O	C	5,867	0,133	0,037	0,055	78,57	89,2479	37,6816
	H _a	0,996	0,004	0,113	-0,284	49,51	1,2792	0,6157
	d H _b	1,045	-0,045	0,133	0,505	51,76	1,3183	0,6339
	O	9,227	-1,227	0,256	-1,077	146,80	184,8302	75,3600
	e H	0,387	0,613	0,158	0,032	20,14	0,6703	0,3521

^aTodas las cantidades están expresadas en u.a. ^bPara el momento cuadrupolar sólo se lista Q_{ZZ} .

^cTodos los hidrógenos del CH₄ son idénticos por simetría. ^dCon H_b se representan a los hidrógenos del grupo metilo que no están involucrados en el puente. ^eLos hidrógenos del agua son idénticos por simetría.

En la tabla 3.5 se comparan los cambios de las propiedades atómicas sobre los átomos de C, H y O involucrados en el enlace de hidrógeno. Estos cambios se expresan como la diferencia entre el valor de una determinada propiedad $X(\Omega)$, en el complejo menos el valor de la misma en el compuesto aislado:

$$\Delta X(\Omega) = X(\Omega)_{\text{complejo}} - X(\Omega)_{\text{compuesto aislado}} \quad (3.2)$$

Tabla 3.5: Cambio de las propiedades atómicas sobre los átomos de C, H_a y O en los complejos NCH/H₂O y CH₄/H₂O^a

Ω	H _a		O		C	
	NCH/H ₂ O	CH ₄ /H ₂ O	NCH/H ₂ O	CH ₄ /H ₂ O	NCH/H ₂ O	CH ₄ /H ₂ O
$\Delta q(\Omega)$	0,126	0,039	0,086	-0,005	-0,121	-0,011
$\Delta v(\Omega)$	-11,11	-1,55	-3,65	1,15	8,34	0,80
$\Delta M(\Omega)$	-0,036	-0,012	0,156	0,034	0,041	0,014
$\Delta E(\Omega)$	0,0639	0,0148	0,1076	-0,0137	-0,1083	0,0064
$\Delta V(\Omega)$	0,1385	0,0313	1,1299	-0,0282	-0,2989	-0,0315
$\Delta Q_{ZZ}(\Omega)$	-0,013	-0,033	-0,174	-0,044	0,143	0,031

^a Todas las cantidades están expresadas en u.a.

Como puede observarse en la tabla 3.5, el hidrógeno del puente pierde carga electrónica ($\Delta q(H) > 0$). Esta pérdida de carga (marcadamente mayor en el sistema 1) proporciona otra medida de la fuerza de interacción y está de acuerdo con los grados de penetración calculados. Esta pérdida de carga es responsable de la disminución de la polarización dipolar y de la desestabilización energética que sufre el átomo de hidrógeno, como se ve reflejado en los cambios del momento dipolar atómico ($\Delta M(H) < 0$), energía atómica ($\Delta E(H) > 0$), y energía potencial intra-atómica ($\Delta V(H) > 0$), (energía potencial de interacción entre la densidad electrónica dentro de la cuenca del átomo de hidrógeno y su propio núcleo).

Al mismo tiempo, se observa que la carga electrónica aumenta sobre el átomo de oxígeno en el sistema 1, y disminuye en 2. Mientras que sobre el átomo de carbono aumenta en ambos sistemas, pero el aumento es más marcado en 1 (prácticamente un orden de magnitud mayor).

Los enlaces de hidrógeno se caracterizan también, por una marcada disminución del volumen del átomo de hidrógeno. En los dos casos estudiados, el volumen de este átomo disminuye, ($\Delta v(H)$ negativo) pero esta disminución es notablemente mayor en 1, (prácticamente un orden de magnitud). Con respecto al oxígeno, merece destacarse que el volumen de este átomo muestra tendencias opuestas en los dos sistemas, disminuye en 1 y aumenta en 2. Estos resultados podrían estar asociados con la mayor estabilidad de 1 y con las

diferentes tendencias que se observan en las longitudes de enlace C-H_a. Sobre el átomo de carbono, se observa que el volumen aumenta en ambos sistemas, pero este aumento es notablemente mayor en 1.

3.1.2 Conclusiones preliminares

En esta sección se ha presentado una detallada y satisfactoria caracterización de las interacciones de enlace de hidrógeno en los sistemas 1 y 2. Esta caracterización se ha obtenido mediante el análisis de las propiedades de la densidad de carga electrónica, sin invocar una densidad de referencia arbitraria, como es usual hacerlo en la interpretación de los experimentos de rayos-x.

Aquí, se muestra que el método puede ser útil para particularizar, sutiles detalles asociados con los puentes de hidrógeno, tales como los cambios diferentes que pueden sufrir las longitudes de enlace C-H, similares a las que tienen lugar en los sistemas 1 y 2.

Es evidente, que en adición al estudio usual de los parámetros atómicos del hidrógeno, es importante analizar también las propiedades topológicas del átomo aceptor que interviene en el enlace de hidrógeno, ya que algunos parámetros son cualitativamente diferentes (tendencias opuestas) en ambos complejos. En este punto, es importante remarcar que tanto el átomo aceptor, como la molécula a la cual pertenece, son idénticos en los dos sistemas estudiados. Las propiedades que muestran estas diferencias son: $\Delta q(O)$, $\Delta v(O)$, $\Delta E(O)$ y $\Delta V(O)$. Aparentemente, las diferencias se originan en el interjuego entre las distintas interacciones que ejercen efectos diferentes sobre cada uno de estos parámetros. En otros parámetros, aunque existe un acuerdo cualitativo en sus tendencias, la comparación de sus magnitudes revela diferencias significativas, como por ej., en $\Delta Q_{zz}(O)$.

Si bien estas observaciones, se refieren solo a dos sistemas modelo, son lo suficientemente interesantes, como para apuntar, que esta puede ser una manera de caracterizar en forma apropiada las tendencias opuestas que muestran las interacciones estudiadas. En la siguiente sección se realiza un estudio sistemático de las interacciones C-H—O en complejos que involucran a un C(sp³) como átomo dador y a un átomo de oxígeno del agua como átomo aceptor. El propósito es, establecer la generalidad de los resultados encontrados en esta sección.

3.2 INTERACCIONES C(sp³)-H-O

En la literatura está bien documentado, el efecto que ejerce el tipo de hibridación sobre la acidez del átomo de carbono en las interacciones C-H--Y [37]. Se conoce, que dicha acidez y por lo tanto, la estabilidad de los enlaces de hidrógeno, aumenta en el orden $sp^3 < sp^2 < sp$.

Sobre esta base, podría argumentarse que las distintas tendencias observadas en los sistemas NCH/H₂O y CH₄/H₂O, con respecto a la distancia de enlace C-H_a, podrían ser un efecto de la hibridación del carbono involucrado en el puente, o bien de la fortaleza de la interacción. Sin embargo, como veremos en el estudio que se expone en esta sección, ninguno de estos dos factores determinan (al menos no, en forma directa) el acortamiento o alargamiento del enlace C-H_a.

En el trabajo que aquí se inicia, se realiza un estudio de las interacciones C(sp³)-H-O en una serie de metanos sustituidos, formando complejos con una molécula de agua. Se utilizan los números 3, 4, 5 y 6 para representar en cada caso a los complejos CH₃F/H₂O, CH₂F₂/H₂O, CHF₃/H₂O y CH₃NO₂/H₂O, respectivamente. Todos ellos se estudian primero desde un punto de vista estructural, energético y topológico, y posteriormente a través de un análisis NBO.

3.2.1 Cálculos y resultados

A. Geometrías y energías de interacción.

Las geometrías fueron obtenidas con el programa "Gaussian 94, bajo windows" [40] al nivel ab-initio RHF/6-31G**, utilizando la aproximación de la supermolécula. Con respecto a la elección de este conjunto base, valen las mismas consideraciones hechas en el trabajo anterior.

En todos los casos, las geometrías fueron optimizadas con la restricción de mantener colineales a los átomos involucrados en el puente. Esta restricción impide otras interacciones que podrían ser más favorables que las interacciones C-H-O y permite realizar un estudio sistemático de estas últimas sobre un C(sp³) influenciado por distintos sustituyentes.

Las energías de interacción correspondientes a las geometrías optimizadas, fueron calculadas al nivel RHF/6-311++G** y el error por superposición del conjunto base fue

corregido mediante el método "counterpoise" de Boys-Bernardi [41] (ver sección 1.4).

En las figuras 3.5a-3.5d pueden verse los arreglos geométricos de los sistemas estudiados.

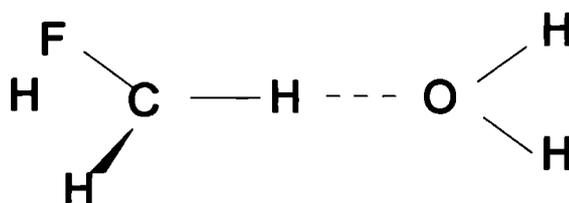


Figura 3.5a. Sistema 3

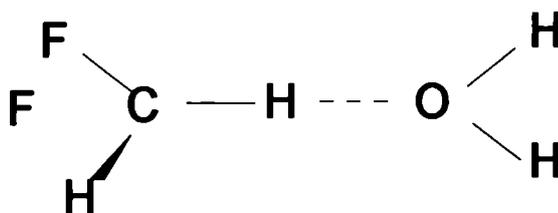


Figura 3.5b. Sistema 4

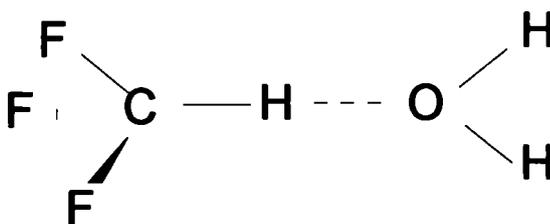


Figura 3.5c. Sistema 5

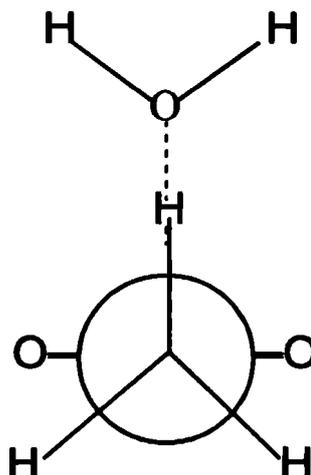


Figura 3.5d. Sistema 6

En tabla 3.6 se muestran los parámetros geométricos que resultan relevantes para la discusión que sigue. También se informan las energías de interacción no corregidas y las corregidas por el error de superposición del conjunto base.

Tabla 3.6: Parámetros geométricos seleccionados y energías de interacción calculadas en los sistemas 3, 4, 5 y 6. Los valores entre paréntesis corresponden a las distancias de enlace C-H_a en los compuestos aislados.

	3	4	5	6
d(C-H _a)	1,0809 (1,0829)	1,0773 (1,0801)	1,0743 (1,0767)	1,0813 (1,0808)
d(H _a --O)	2,5952	2,4316	2,2958	2,3274
^a E _{interacción}	-5,3149	-10,2636	-15,6658	-14,0992
^b E _{BSSE}	-4,4192	-8,9656	-14,6025	-12,3146

^aLas distancias de enlaces están dadas en Å, y las energías en kJ/mol. Los cálculos fueron efectuados al nivel RHF/6-311++G**//6-31G** ^bEnergías corregidas con el método "Counterpoise"[41].

Los resultados informados en la tabla 3.6 muestran que en los compuestos aislados, del tipo CH_{4-n}F_n, la distancia de enlace C-H_a, disminuye progresivamente conforme aumenta el número de sustituyentes del hidrógeno por átomos de flúor. En el CH₃NO₂, dicha distancia es más larga que en 4 y 5 y más corta que en 3. Cuando se forman los complejos, la interacción provoca un acortamiento de esta distancia de enlace en los sistemas 3, 4 y 5 y un alargamiento en el sistema 6. Resulta interesante comparar estos resultados con los que se encuentran en la literatura. Por ejemplo, Steiner [3], determinó por difracción de neutrones las estructuras cristalinas de una serie de α-aminoácidos, encontrando que las interacciones C(sp³)-H--O, presentes en dichas estructuras, alargan el enlace C-H_a, (tal como ocurre en el sistema 6). Estos resultados son contrarios a los que se encuentran aquí para los sistemas 3, 4 y 5. Como vemos, aún en interacciones C-H--O que sólo involucran a carbonos híbridos sp³ se observan tendencias opuestas en la variación de la distancia de enlace C-H_a.

Por otra parte, debe señalarse que en este trabajo también se calcularon los parámetros geométricos en otra serie de sistemas que involucran a carbonos híbridos sp² y sp³, tales como: CH₂=CH₂/H₂O, CFH=CH₂/H₂O, CH₃OH/H₂O y CHCl₃/H₂O. Encontrándose en todos estos casos, que la distancia de enlace C-H_a resulta más corta en los complejos que en los compuestos, CH₂=CH₂, CFH=CH₂, CH₃OH y CHCl₃ aislados.

Esta serie de resultados señalan que no es posible establecer una relación entre el carácter híbrido del carbono involucrado en estas interacciones y el comportamiento opuesto que se observa en las distancias de enlace C-H_a.

Si analizamos las distancias intermoleculares H_a--O, dadas en la tabla 3.6, podemos ver que en todos los casos estudiados, esta distancia resulta menor que la suma de los radios de Van der Waals de los átomos de hidrógeno y de oxígeno (tomados, 1,50 Å para el oxígeno y 1,20 Å para el hidrógeno [42]). Al mismo tiempo, se observa que dicha distancia disminuye a medida que aumenta el número de átomos de flúor en los sistemas 3, 4 y 5. Mientras que en el sistema 6, esta distancia es mayor que en 5 y menor que en 3 y 4.

Cuando se comparan las energías de interacción se observa que la estabilidad de los enlaces de hidrógeno aumenta en el orden 3<4<6<5. Esto es, en el mismo orden en que disminuye la distancia intermolecular H_a--O. Este resultado es consistente con el hecho observado de que cuanto menor es la distancia intermolecular mayor es la fortaleza de la interacción.

Lo más interesante de destacar, es que los sistemas 5 y 6 si bien tienen energías de interacción comparables (difieren en sólo 2 kJ/mol) muestran tendencias opuestas en las variaciones de las distancias de enlace C-H_a. Sobre esta base podemos decir que el acortamiento ó alargamiento de la distancia de enlace C-H_a tampoco está relacionado en forma directa con la fortaleza de la interacción.

En este punto es preciso señalar que el objetivo central de este estudio no ha sido el cálculo riguroso de las energías de interacción. Por otra parte, debido a que los resultados obtenidos guardan un buen acuerdo cualitativo con lo informado por otros autores para los sistemas 3, 4 y 5 [43], podemos considerar que cálculos a un mayor nivel de teoría no modificarían las conclusiones que aquí se extraen. Veremos a continuación, una caracterización topológica de las interacciones C-H--O en los sistemas 3, 4, 5 y 6.

B. Análisis topológico

Propiedades locales. Las densidades electrónicas se calcularon al nivel 6-311++G** con el programa "Gaussian 94 bajo Windows" [40]. Para el análisis topológico y el cálculo de las propiedades atómicas promedio se utilizó el programa AIMPAC [37].

El análisis topológico revela la presencia de un punto crítico de enlace (3, -1) entre los átomos de hidrógeno ácido y de oxígeno aceptor, en todos los casos estudiados. Por lo que podemos considerar que la interacción entre éstos núcleos, es de naturaleza enlazante [35].

En las figuras 3.6-3.9 se muestran las trayectorias de $\nabla\rho$, para los sistemas 3, 4, 5 y 6 respectivamente. En el plano del dibujo yacen los núcleos de C, H_a y O. Como puede verse, estas figuras muestran una topología correcta del campo del vector gradiente en todos los casos analizados. Así, un par de trayectorias, se originan en el punto crítico del enlace H_a--O y terminan sobre los núcleos de H_a y de O definiendo el camino de enlace. Las cuencas atómicas están formadas por las numerosas trayectorias que nacen en las vecindades de los núcleos, terminando sobre ellos. Al mismo tiempo podemos ver que las cuencas de dos átomos vecinos están separadas por las trayectorias que terminan en el punto crítico de enlace y definen la superficie interatómica. Además, como es típico de los enlaces de hidrógeno, en estas gráficas también se observa la forma comparativamente plana de la superficie que delimita las cuencas de los átomos involucrados en el puente.

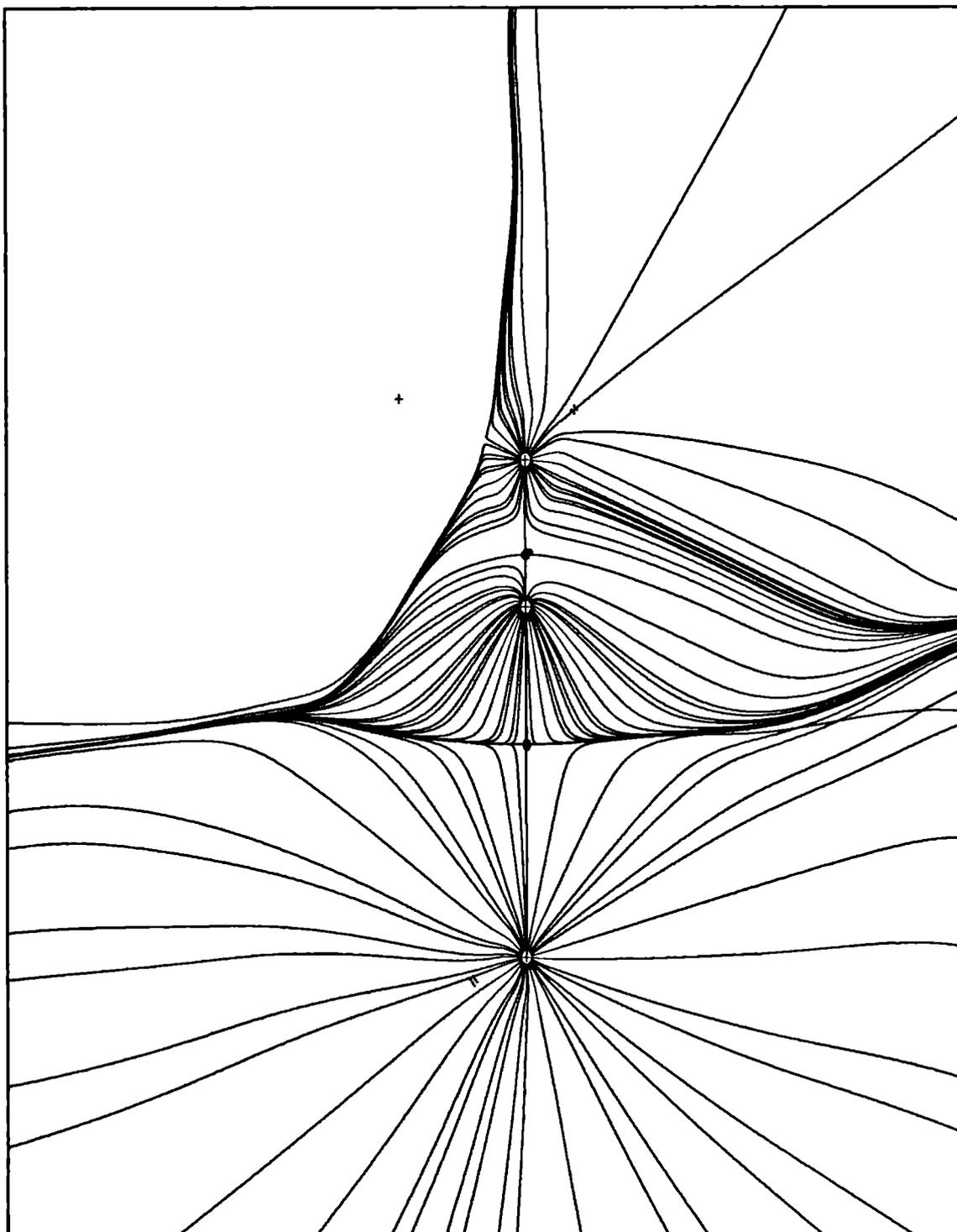


Figura 3.6. Trayectorias del campo del vector gradiente de la densidad de carga para el complejo CH_3F/H_2O (sistema 3). En el plano del dibujo, yacen los átomos de C, H_a y O. Los puntos llenos representan a los puntos críticos de enlace.

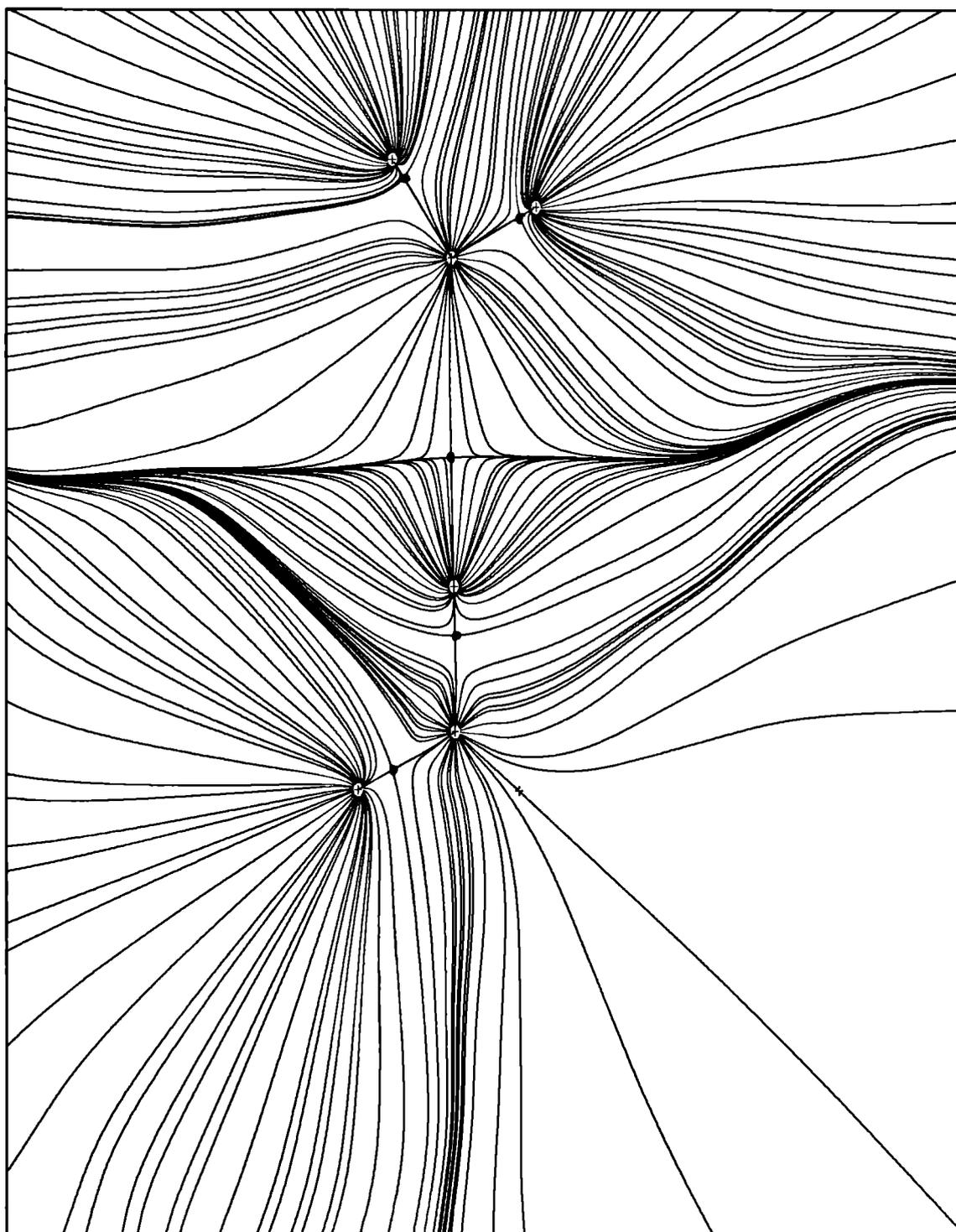


Figura 3.7. Trayectorias del campo del vector gradiente de la densidad de carga para el complejo CH_2F_2/H_2O (sistema 4). En el plano del dibujo, yacen los átomos de C, H_a y O. Los puntos llenos representan a los puntos críticos de enlace.

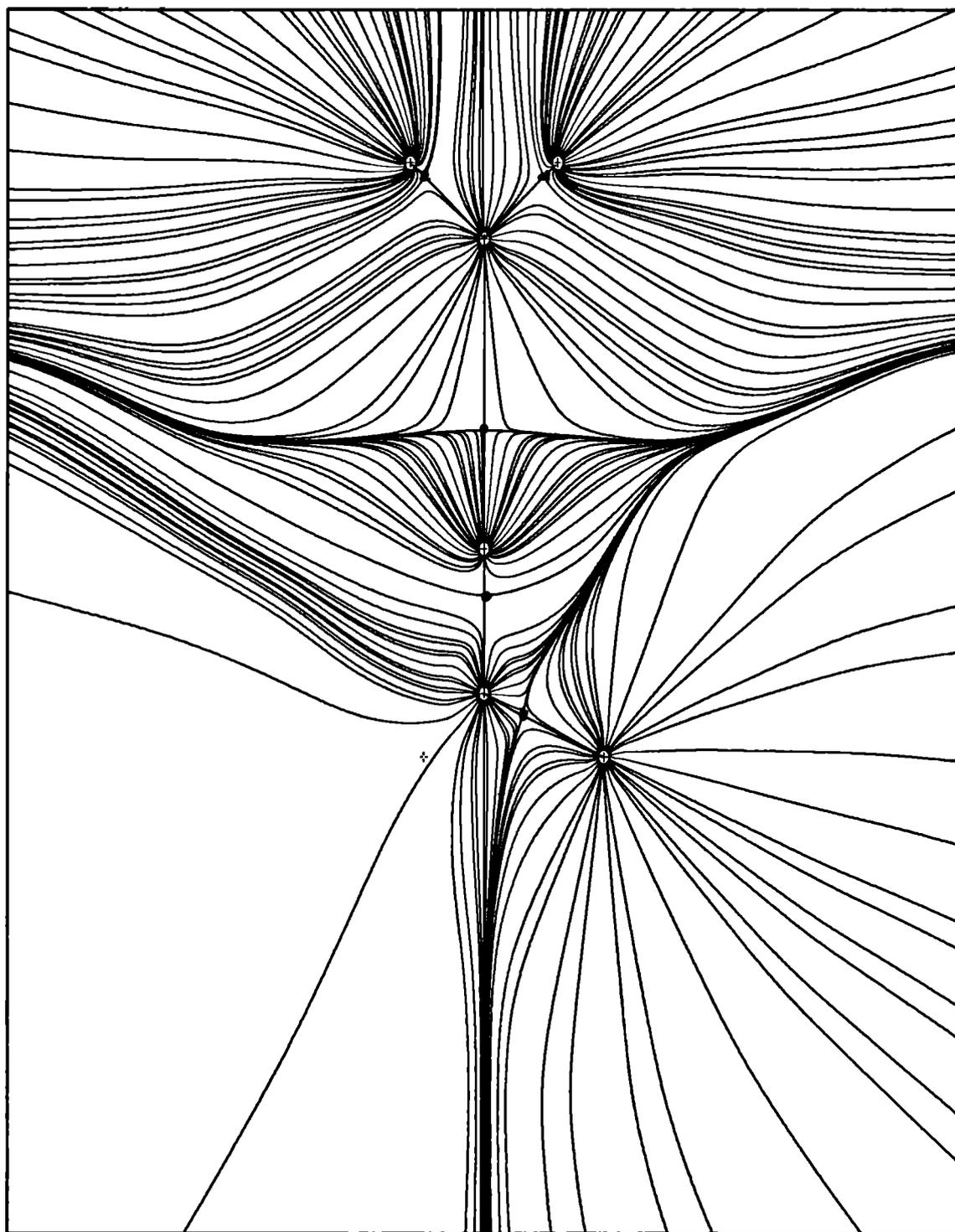


Figura 3.8. Trayectorias del campo del vector gradiente de la densidad de carga para el complejo CHF_3/H_2O (sistema 5). En el plano del dibujo, yacen los átomos de C, H_a y O. con un punto llenos se indican los puntos críticos de enlaces.

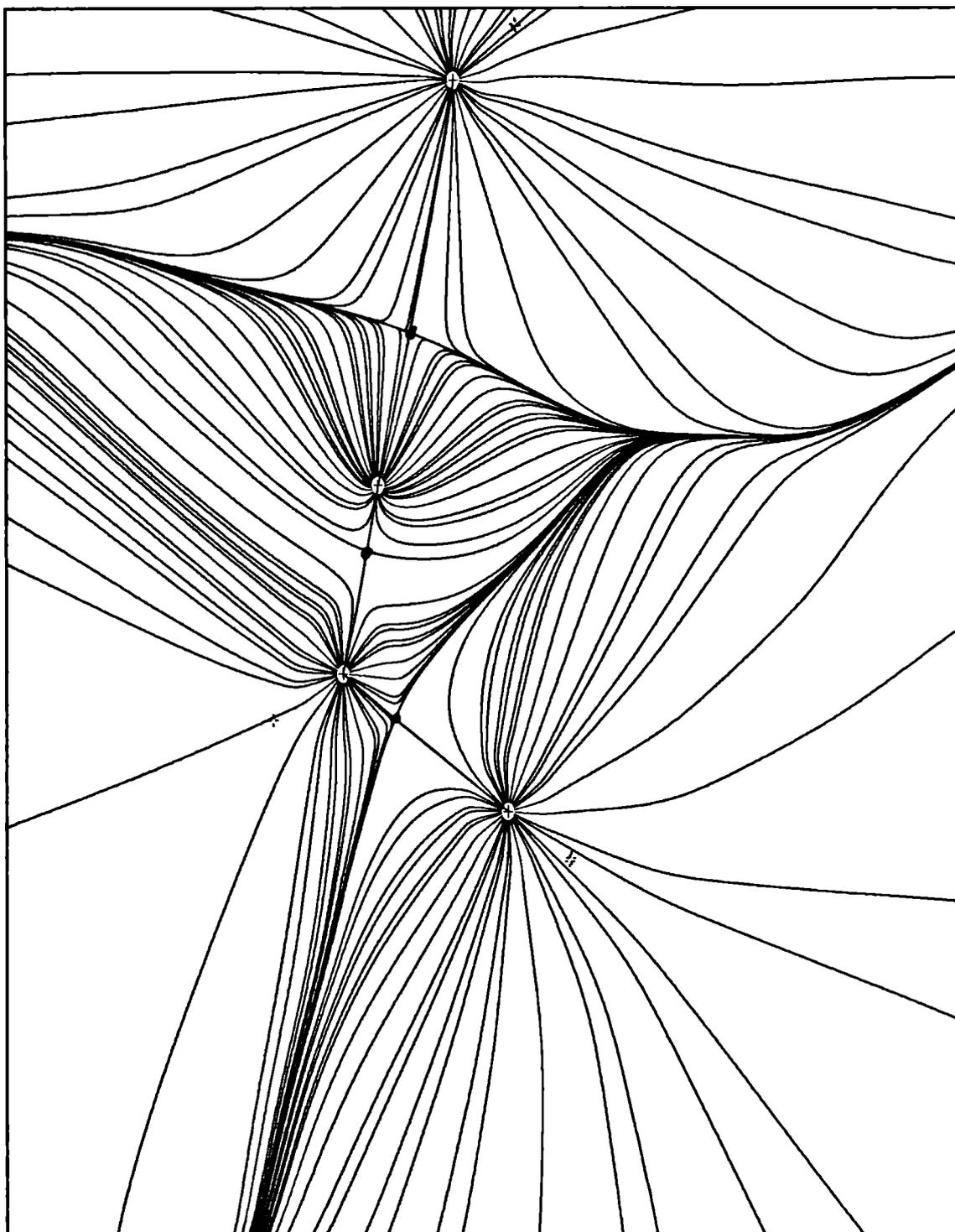


Figura 3.9. Trayectorias del campo del vector gradiente de la densidad de carga para el complejo CH₃NO₂/H₂O (sistema 7). En el plano del dibujo, yacen los átomos de C, H_a y O. Con un punto lleno se indican los puntos críticos de enlaces.

Las propiedades topológicas locales, calculadas en el punto crítico de enlace, H_a--O y en el punto crítico de enlace C-H_a se muestran en la tabla 3.7. Los valores informados corresponden a la densidad de carga electrónica $\rho(\mathbf{r}_c)$, laplaciano de la densidad $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$, autovalores de la matriz hessiana de ρ , λ_i , densidad de energía cinética, $G(\mathbf{r}_c)$, densidad de energía potencial $V(\mathbf{r}_c)$, y densidad lagrangiana $L(\mathbf{r}_c)$. Los resultados encerrados entre paréntesis fueron obtenidos en los compuestos aislados.

Tabla 3.7: Análisis de los puntos críticos en los enlaces C-H_a e H_a--O en los complejos 3, 4 y 5 y 6^{a,b,c}

	3		4		5		6	
	C-H _a	H _a --O						
$\rho(\mathbf{r}_c)$	0,3003 (0,2966)	0,0063	0,3159 (0,3113)	0,0087	0,3264 (0,3221)	0,0113	0,2943 (0,2919)	0,0113
$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	-1,1501 (-1,1233)	0,0221	-1,2747 (-1,2358)	0,0315	-1,3749 (-1,3248)	0,0440	-1,1093 (-1,0866)	0,0407
λ_1	-0,8352	-0,0062	-0,9180	-0,0091	-0,9819	-0,0129	-0,8085	-0,0123
λ_2	-0,7911	-0,0055	-0,8940	-0,0082	-0,9818	-0,0116	-0,7861	-0,0116
λ_3	0,4762	0,0338	0,5372	0,0488	0,5888	0,0685	0,4853	0,0646
$ \lambda_1 / \lambda_3 $	1,7539	0,1834	1,7089	0,1865	1,6676	0,1883	1,6660	0,1904
$G(\mathbf{r}_c)$	0,0321	0,0048	0,0242	0,0067	0,0190	0,0092	0,0326	0,0087
$V(\mathbf{r}_c)$	-0,3518	-0,0041	-0,3671	-0,0056	-0,3818	-0,0074	-0,3425	-0,0072
$L(\mathbf{r}_c)$	0,2875	-0,0055	0,3187	-0,0079	0,3437	-0,0110	0,2773	-0,0102

^a Propiedades calculadas con una función de onda obtenida al nivel 6-311++G**. Entre paréntesis se dan los valores correspondientes a los compuestos aislados. ^b Las propiedades topológicas están expresadas en u. a.

^c Ver texto para la explicación de los símbolos.

En todos los casos analizados se observa que el punto crítico del enlace H_a--O, presenta todas las características que definen a una interacción de capa cerrada. Así, los valores de $\rho(\mathbf{r}_c)$ son relativamente bajos y el laplaciano de la densidad de carga $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)>0$. La relación $|\lambda_1|/|\lambda_3|$

es menor que la unidad. Las densidades de energía cinética y potencial son aproximadamente del mismo orden de magnitud, y la densidad lagrangiana $L(r_c) < 0$.

Como podemos ver en la tabla 3.7, la densidad en el punto crítico H_a--O, aumenta en el mismo orden en que disminuye la distancia intermolecular en los sistemas 3, 4 y 5. En el sistema 6 la densidad es similar a la del sistema 5, mientras que el laplaciano es ligeramente menor.

Debemos señalar que, tanto los valores de densidad $\rho(r_c)$ como los del laplaciano $\nabla^2\rho(r_c)$ calculados en el punto crítico de enlace H_a--O, están dentro del rango encontrado por otros autores [30-33].

Con respecto a las propiedades del punto crítico de enlace C-H_a, como puede verse en la tabla 3.7, estas son las que corresponden a una interacción de tipo covalente. Así, la densidad en el punto crítico, $\rho(r_c)$ tiene un valor relativamente grande, el laplaciano $\nabla^2\rho(r_c) < 0$, la relación $|\lambda_1|/\lambda_3$ es mayor que la unidad, la densidad de energía potencial es (en valor absoluto) aproximadamente un orden de magnitud mayor que la de energía cinética y la densidad lagrangiana $L(r_c) > 0$.

La densidad en el punto crítico de enlace C-H_a aumenta, tanto en los compuestos aislados como en los complejos, al aumentar n en la serie CH_{4-n}F_n/H₂O, este resultado es consistente con el acortamiento de este enlace. Los valores del laplaciano, $\nabla^2\rho(r_c)$ aumentan en este mismo orden, lo que refleja una mayor acumulación de carga en este punto crítico de enlace a medida que aumenta el número de átomos de flúor.

En el CH₃NO₂, vemos que tanto la densidad, $\rho(r_c)$ como el laplaciano $\nabla^2\rho(r_c)$ en el punto crítico de enlace C-H_a, son menores que en los compuestos fluorados y aumentan al formarse el complejo. Resultado notable si se tiene en cuenta que la distancia de enlace C-H_a aumenta en el complejo, no obstante dicho aumento es menor que en los otros sistemas.

Los mapas de contorno de, $\nabla^2\rho$ con los caminos de enlaces que unen a los núcleos de C, H y O superpuestos, se muestran en las figuras 3.10-3.13 para los sistemas 3, 4, 5 y 6 respectivamente. Las líneas de contorno de color rojo corresponden a valores negativos de $\nabla^2\rho$, (zonas de acumulación de carga), mientras que las de color negro corresponden a valores positivos de $\nabla^2\rho$ (zonas de reducción de carga). Como puede verse en estas figuras los puntos críticos de enlaces H_a--O se localizan en zonas de reducción de carga, mientras que los puntos críticos de enlaces C-H_a, se localizan en zonas de acumulación de carga.

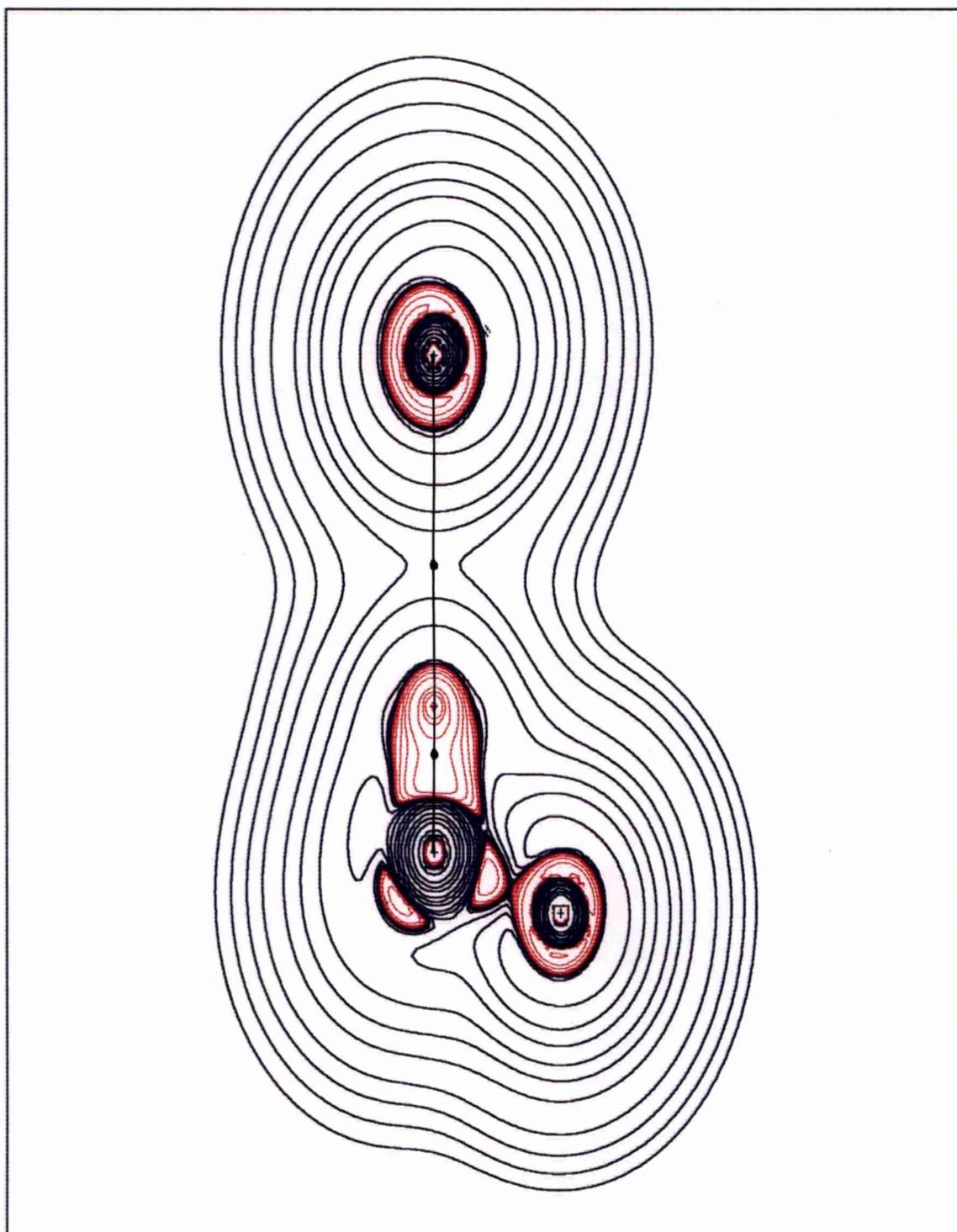


Figura 3.10. Mapa de contornos del laplaciano $\nabla^2 \rho(r_c)$ para el complejo $\text{CH}_3\text{F}/\text{H}_2\text{O}$ (sistema 3). En el plano del dibujo, yacen los átomos de C, H, y O. Las líneas de contorno de color rojo representan a valores negativos del laplaciano, mientras que las de color negro representan a valores positivos del mismo.

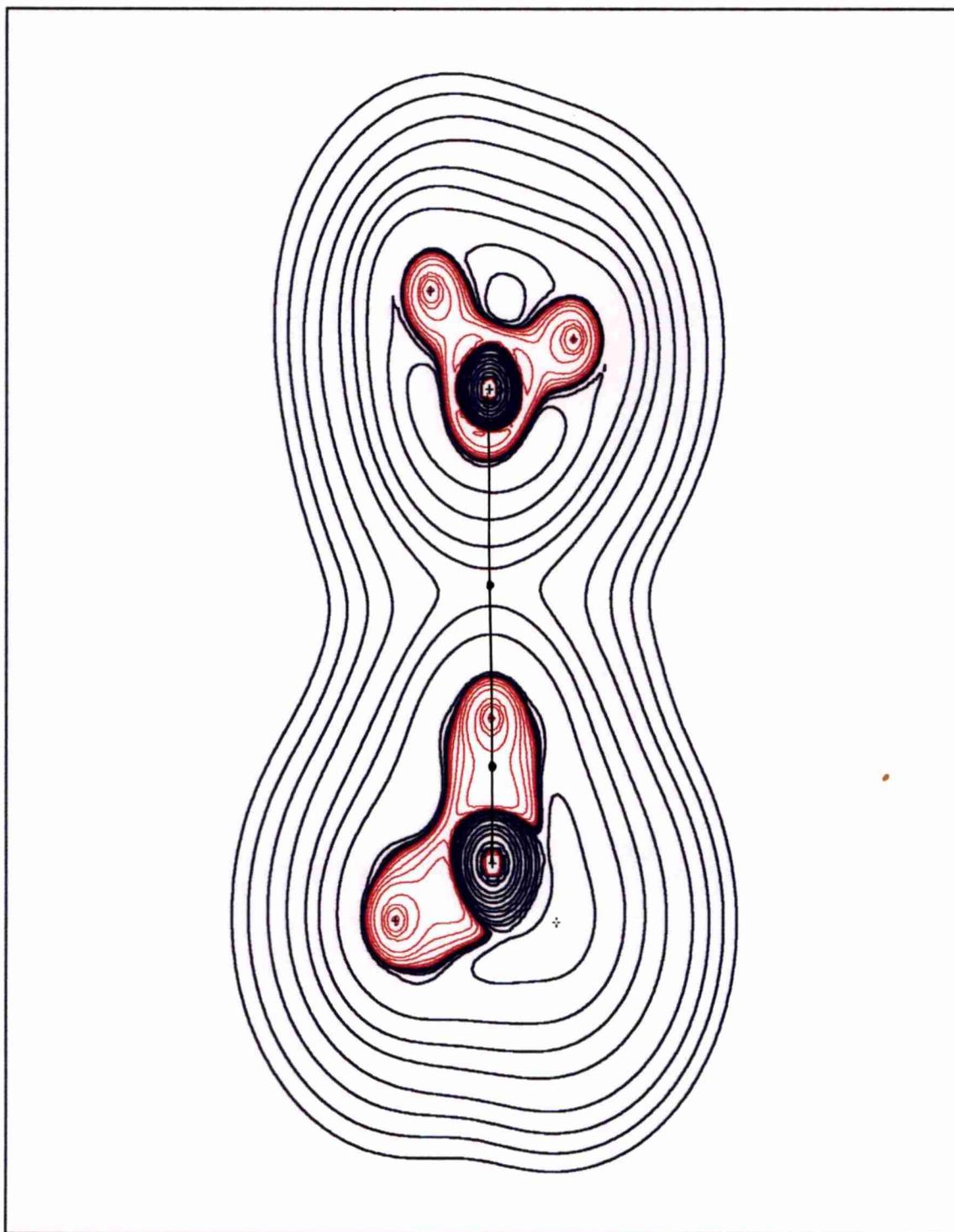


Figura 3.11. Mapa de contornos del laplaciano $\nabla^2\rho(r_c)$ para el complejo $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{H}_2\text{O}$ (sistema 4). En el plano del dibujo, yacen los átomos de C, H_a y O. Las líneas de contorno de color rojo representan a valores negativos del laplaciano, mientras que las de color negro representan a valores positivos del mismo.

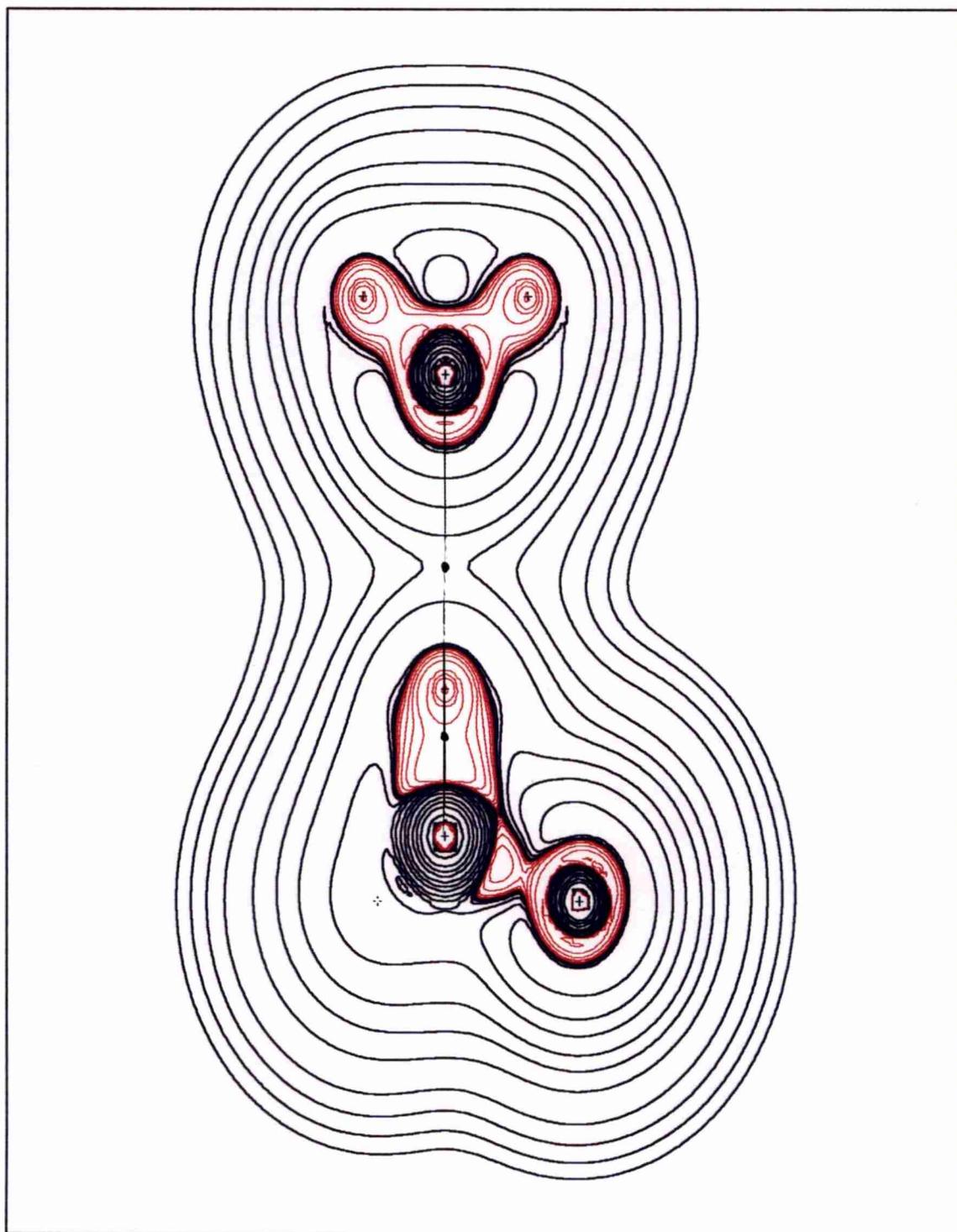


Figura 3.12. Mapa de contornos del laplaciano $\nabla^2\rho(r_c)$ para el complejo CHF₃/H₂O (sistema 5). En el plano del dibujo, yacen los átomos de C, H_a y O. Las líneas de contorno de color rojo representan a valores negativos del laplaciano, mientras que las de color negro representan a valores positivos del mismo.

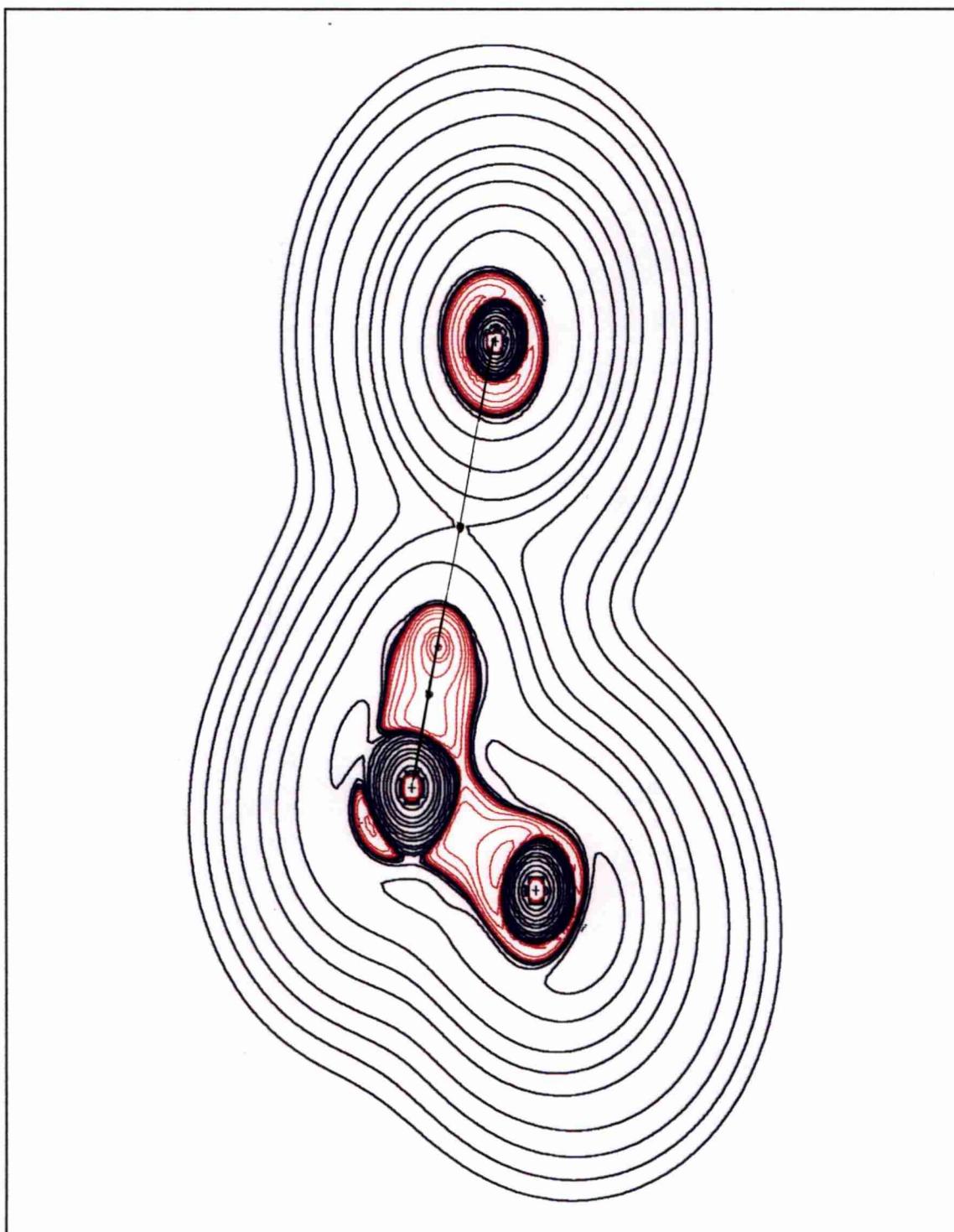


Figura 3.13. Mapa de contornos del laplaciano $\nabla^2\rho(r_e)$ para el complejo $\text{CH}_3\text{NO}_2/\text{H}_2\text{O}$ (sistema 6). En el plano del dibujo, yacen los átomos de C, H_a y O. Las líneas de contorno de color rojo representan a valores negativos del laplaciano, mientras que las de color negro representan a valores positivos del mismo.

Propiedades atómicas promedio

Examinaremos ahora los cambios que operan en las propiedades atómicas promedio como resultado de las interacciones C-H...O, en los sistemas 3, 4, 5 y 6.

Fueron calculadas las siguientes propiedades atómicas: población electrónica $N(\Omega)$, energía atómica $E(\Omega)$, energía potencial intraatómica $V_{\Omega}(\Omega)$, momento dipolar $M(\Omega)$, y volumen $\nu(\Omega)$. En la tabla 3.8 se muestran los cambios (ver ec. 3.2) en las propiedades atómicas promedio sobre los átomos de hidrógeno (H_a), dador (C) y aceptor (O).

Tabla 3.8: Cambios en las propiedades atómicas promedio sobre los átomos de H_a , C y O en los sistemas 3, 4, 5 y 6.*

	Ω	3	4	5	6
$\Delta N(\Omega)$	H_a	-0,047	-0,055	-0,065	-0,064
	C	0,024	0,040	0,054	0,030
	O	0,012	0,018	0,024	0,020
$\Delta E(\Omega)$	H_a	0,0172	0,0205	0,0259	0,0243
	C	-0,0124	-0,0266	-0,0420	-0,0145
	O	-0,0143	-0,0180	-0,0245	-0,0216
$\Delta V(\Omega)$	H_a	0,0371	0,0444	0,0559	-0,0458
	C	-0,0875	-0,1583	-0,2170	-0,0999
	O	-0,0629	-0,0976	-0,1370	-0,1184
$\Delta M (\Omega)$	H_a	-0,022	-0,025	-0,026	-0,027
	C	0,000	0,014	0,068	0,012
	O	0,016	0,019	0,024	0,032
$\Delta \nu(\Omega)$	H_a	-3,559	-4,844	-6,816	-6,558
	C	1,073	1,336	1,344	1,437
	O	0,200	-0,809	-1,837	-2,111

*Las propiedades fueron calculadas con una función de onda obtenida al nivel 6-311++G**. Todas las cantidades están expresadas en u. a.

Puede verse que en todos los casos, se verifican los criterios ya establecidos como característicos de un enlace de hidrógeno [30-33], así, sobre el átomo de hidrógeno se observa: pérdida de carga electrónica (que se refleja en una disminución de la población electrónica, $\Delta N < 0$), desestabilización energética ($\Delta E > 0$), disminución del volumen atómico ($\Delta V < 0$) y disminución de la polarización dipolar ($|\Delta M| < 0$).

Es importante notar que la pérdida de carga electrónica, la desestabilización energética y la disminución del volumen sobre el hidrógeno, aumentan en el mismo orden en que aumenta la energía de interacción, esto es, en el orden: 3<4<6<5. En cambio, la disminución del momento dipolar atómico es ligeramente mayor sobre el sistema 6. Al mismo tiempo, en el sistema 6 se observa que la energía potencial núcleo-electrón $V(H)$ resulta más negativa en el compuesto aislado que en el complejo.

Con respecto al átomo de carbono, se observa que en todos los casos éste gana carga electrónica, ($\Delta N > 0$) y su volumen aumenta. Mientras que la polarización dipolar aumenta en los sistemas 4, 5 y 6 y no varía en el sistema 3. Al mismo tiempo, se observa que las energías atómica y potencial intraatómica resultan más negativas en los complejos que en los compuestos aislados, $\Delta E < 0$ y $\Delta V < 0$, esto indica que el átomo de carbono desde un punto de vista energético, se estabiliza en los complejos.

Si analizamos los resultados obtenidos para el átomo aceptor (oxígeno del agua), vemos que en todos los casos, la carga electrónica y la polarización dipolar aumentan ($\Delta N > 0$ y $|\Delta M| < 0$). Al mismo tiempo, se encuentra que las energías atómicas e intraatómicas, en todos los casos, resultan más negativas en los complejos que en los compuestos aislados, $\Delta E < 0$ y $\Delta V < 0$. En cuanto a su volumen atómico, se observa un aumento en el sistema 3 y una disminución en los otros casos, siendo ésta disminución, máxima en el sistema 6.

Debido al aumento de carga electrónica observada tanto sobre el átomo de carbono como sobre el átomo de oxígeno, podemos postular que estas interacciones C-H...O son netamente atractivas del tipo, C^{δ-}-H^{δ+}...O^{δ-}

Finalmente, debemos señalar que los resultados expuestos hasta aquí, no permiten atribuir el acortamiento o alargamiento del enlace C-H_a a la fuerza de la interacción ni a la hibridación del átomo de carbono. Por otra parte, si bien a través del análisis topológico se ha logrado una buena caracterización de las interacciones estudiadas, los cambios observados en las propiedades atómicas promedio no muestran las tendencias opuestas que se esperaba en

base a los resultados obtenidos en el trabajo anterior. Debido a ello, se decidió continuar este estudio a través de un análisis de los orbitales naturales de enlace (NBO). Este método pareció adecuado, por cuanto ha sido empleado con éxito para estudiar fenómenos de transferencia de carga que se manifiestan fundamentalmente en determinados parámetros geométricos tales como las longitudes o los ángulos de enlaces.

C. Análisis NBO

El análisis de los orbitales naturales de enlaces se realizó con el programa "Gaussian 94 bajo windows", al nivel RHF/6-311++G** [40]. Las geometrías fueron optimizadas al nivel 6-31G**.

Tabla 3.9: Análisis NBO: poblaciones electrónicas de los orbitales antienlazantes σ^*_{CH} , de los orbitales correspondientes a los pares no enlazantes de los átomos de flúor y energías de estos orbitales en los compuestos CH₃F, CH₂F₂, CHF₃ y CH₃NO₂ aislados^a.

	CH ₃ F	CH ₂ F ₂	CHF ₃	CH ₃ NO ₂
^b σ^*_{CHa}	0,01328	0,02708	0,04104	0,00316
$E_{\sigma^*_{CHa}}$	0,61653	0,57497	0,53887	0,59760
^c σ^*_{CHb}	0,01328	0,02708	-	0,00421 ^d
$E_{\sigma^*_{CHb}}$	0,61653	0,61653	-	0,61238
n_{1F}	1,99592	1,99484 ^e	1,99369 ^f	-
E_{1F}	-1,35484	-1,39790	-1,43859	-
n_{2F}	1,97866	1,97720 ^e	1,96575 ^f	-
E_{2F}	-0,62605	-0,66229	-0,69074	-
n_{3F}	1,97866	1,95962 ^e	1,95644 ^f	-
E_{3F}	-0,62605	-0,65533	-0,68753	-

^a Los cálculos fueron efectuados al nivel 6-311++G**//6-31G**. Las cantidades están expresadas en u.a.

^b σ^*_{CHa} corresponde al antienlace C-H involucrado en el enlace de hidrógeno y ^c σ^*_{CHb} corresponde a los otros antienlaces C-H. ^d Los dos hidrógenos son iguales por simetría. ^eF y F' son iguales por simetría. ^fF, F' y F'' son iguales por simetría

En la tabla 3.9 se muestran los resultados del análisis NBO sobre los compuestos CH₃F, CH₂F₂, CHF₃ y CH₃NO₂ y los correspondientes a los complejos ácido/H₂O y H₂O aislada se muestran en la tabla 3.10. Los resultados informados corresponden a las poblaciones de los antienlaces (indicadas mediante σ^*_{CH}), y las poblaciones (n_F) y energías de los orbitales correspondientes a los pares no enlazantes del flúor. Para el di- y trifluorometano, los resultados corresponden a sólo uno de los átomos de flúor, ya que los otros son equivalentes a éste por simetría. También debe señalarse que en todos los casos, con H_a se representa al hidrógeno que interviene en la interacción C-H-O, y con H_o se representa a los otros hidrógenos.

Tabla 3.10: Análisis NBO: poblaciones electrónicas de los orbitales antienlazantes $\sigma^*_{CH_a}$, $\sigma^*_{CH_o}$, de los pares no enlazantes del oxígeno y del flúor, y energías de estos orbitales en los complejos CH₃F/H₂O, CH₂F₂/H₂O, CHF₃/H₂O, CH₃NO₂/H₂O y en el agua aislada^a.

	H ₂ O	CH ₃ F/H ₂ O	CH ₂ F ₂ /H ₂ O	CHF ₃ /H ₂ O	CH ₃ NO ₂ /H ₂ O
$\sigma^*_{CH_a}$	-	0,01345	0,02592	0,03820	0,00601
$E_{\sigma^*_{CH_a}}$		0,64988	0,61903	0,59971	0,63939
$\sigma^*_{CH_o}$	-	0,01301 ^b	0,02652	-	0,00423 ^c
$E_{\sigma^*_{CH_o}}$		0,62324	0,58329		0,62413
n_{1O}	1,99798	1,99777	1,99762	1,99733	1,99761
E_{1O}	-0,90165	-0,87913	-0,81382	-0,53355	-0,75661
n_{2O}	1,99718	1,99570	1,99513	1,99507	1,99420
E_{2O}	-0,50752	-0,54900	-0,62892	-0,92484	-0,69825
n_{1F}	-	1,99599	1,99500 ^c	1,99395 ^d	-
E_{1F}		-1,34820	-1,38735	-1,42320	
n_{2F}	-	1,98015	1,97874 ^c	1,96780 ^d	-
E_{2F}		-0,61842	-0,65010	-0,67310	
n_{3F}	-	1,97921	1,96074 ^c	1,95754 ^d	-
E_{3F}		-0,61809	-0,64294	-0,66973	

^a Los cálculos fueron efectuados al nivel 6-311++G**//6-31G**, las cantidades están expresadas en u.a.

^b Los dos hidrógenos son iguales por simetría ° F y F' son iguales por simetría. ^d F, F' y F'' son iguales por simetría. ^c Los dos hidrógenos son iguales por simetría.

En la tabla 3.11 se informan las energías de interacciones orbitales derivadas del análisis perturbativo de segundo orden. Estas energías proporcionan una medida de la estabilización que se consigue a través de una interacción particular de transferencia de carga. En la tabla 3.11 también se informan entre paréntesis, las energías de interacción intramoleculares observadas en los compuestos aislados.

En las figuras 3.14-3.17 se muestran los diagramas energéticos para los sistemas CH₃F/H₂O, CH₂F₂/H₂O, CHF₃/H₂O y CH₃NO₂/H₂O respectivamente. En estos diagramas, se comparan las energías y poblaciones de los diferentes orbitales de los compuestos aislados con las energías y poblaciones de estos mismos orbitales en los complejos.

Tabla 3.11: Análisis NBO: energías perturbativas de segundo orden entre los orbitales dador y aceptor, en los complejos CH₃F/H₂O, CH₂F₂/H₂O, CHF₃/H₂O y CH₃NO₂/H₂O, entre paréntesis se dan los valores correspondientes a los compuestos aislados: CH₃F, CH₂F₂, CHF₃ y CH₃NO₂^a.

E ⁽²⁾ $\pi \rightarrow \sigma^*$	CH ₃ F/H ₂ O	CH ₂ F ₂ /H ₂ O	CHF ₃ /H ₂ O	CH ₃ NO ₂ /H ₂ O
$\pi_{1O} \rightarrow \sigma^*_{CH_a}$	0,12	0,23	-	0,21
$\pi_{2O} \rightarrow \sigma^*_{CH_a}$	1,19	1,95	2,83	2,65
$\pi_{2F} \rightarrow \sigma^*_{CH_a}$	8,27 (-)	6,69 ^d (7,24)	8,44 ^e (9,59)	-
$\pi_{2F} \rightarrow \sigma^*_{CH_o}$	2,21 ^b (6,71)	6,94 ^d (7,24)	-	-
$\pi_{3F} \rightarrow \sigma^*_{CH_a}$	(-) (8,94)	1,54 ^d (1,88)	-	-
$\pi_{3F} \rightarrow \sigma^*_{CH_o}$	6,54 ^c (2,24)	1,97 ^d (1,88)	-	-

^a Los cálculos fueron efectuados al nivel 6-311++G**//6-31G**, las cantidades están expresadas kcal/mol.

^{b,c} Igual energía de interacción con el otro antienlace C-H ^d F y F' son iguales por simetría. ^e F, F' y F'' son iguales por simetría. Debe señalarse, que en los compuestos CH₃F y CH₂F₂ aislados, como así también en sus respectivos complejos, sólo dos de los tres pares no enlazantes del flúor intervienen en interacciones del tipo $\pi_F \rightarrow \sigma^*_{CH}$, mientras que en el CHF₃ y en el CHF₃/H₂O interviene sólo uno de ellos.

Cuando se comparan los resultados obtenidos en los compuestos aislados, informados en la tabla 3.9, se observa que las poblaciones electrónicas de los orbitales antienlazantes σ^*_{CH} , aumentan a medida que aumenta n en la serie $CH_{4-n}F_n$. Las energías de estos orbitales descienden y al mismo tiempo se observa que las poblaciones electrónicas de los tres pares no enlazantes de los átomos de flúor disminuyen. En la tabla 3.11 puede verse que estos pares no enlazantes están involucrados en fuertes interacciones intramoleculares de transferencia de carga del tipo, $n_F \rightarrow \sigma^*_{CH}$.

En el CH_3NO_2 aislado, los tres enlaces C-H no son equivalentes. El enlace C-H que se encuentra en un plano perpendicular al grupo nitro difiere de los otros dos enlaces metílicos C-H. Así, tanto la población electrónica como la energía del antienlace $\sigma^*_{CH_a}$ son menores que las que corresponden a los antienlaces $\sigma^*_{CH_b}$. Por otra parte, debido a la ausencia de interacciones intramoleculares fuertes como las citadas anteriormente, las poblaciones electrónicas de los orbitales antienlazantes σ^*_{CH} en el CH_3NO_2 , son un orden de magnitud menor, que en los compuestos fluorados.

Los hechos más significativos se encuentran cuando se analizan los cambios que ocurren durante la formación de los diferentes complejos. La comparación de los resultados de las tablas 3.9 y 3.10 con los de la tabla 3.11, permite hacer los siguientes comentarios:

En el CH_3F , como puede verse en la tabla 3.9, los tres antienlaces σ^*_{CH} son equivalentes, poseen iguales poblaciones electrónicas y energías orbitales. Sin embargo, cuando se forma el complejo CH_3F/H_2O , se observa que la población electrónica del antienlace $\sigma^*_{CH_a}$, aumenta en una cantidad prácticamente despreciable (0.00017e), su energía orbital asciende y la energía de interacción intramolecular $n_F \rightarrow \sigma^*_{CH_a}$ disminuye en 0.67 Kcal/mol (ver tabla 3.11). Mientras que sobre los otros dos antienlaces $\sigma^*_{CH_b}$, la población electrónica disminuye en una cantidad ligeramente mayor (0.00027e), sus energías orbitales ascienden y la energía de interacción intramolecular $n_F \rightarrow \sigma^*_{CH_b}$, muestra menor variación (0.20 Kcal/mol). Con respecto a los pares no enlazantes del oxígeno de la base (agua), como puede verse, puede verse en la tabla que la población electrónica del par n_{1O} , disminuye en el complejo y su energía orbital resulta menos negativa. Sobre el otro par no enlazante, n_{2O} , la población electrónica también disminuye aunque en mayor medida que en el anterior, mientras que la energía orbital resulta más negativa. Debe señalarse que este par no enlazante es el que interviene principalmente en la interacción intermolecular de transferencia de carga: $n_{2O} \rightarrow \sigma^*_{CH_a}$

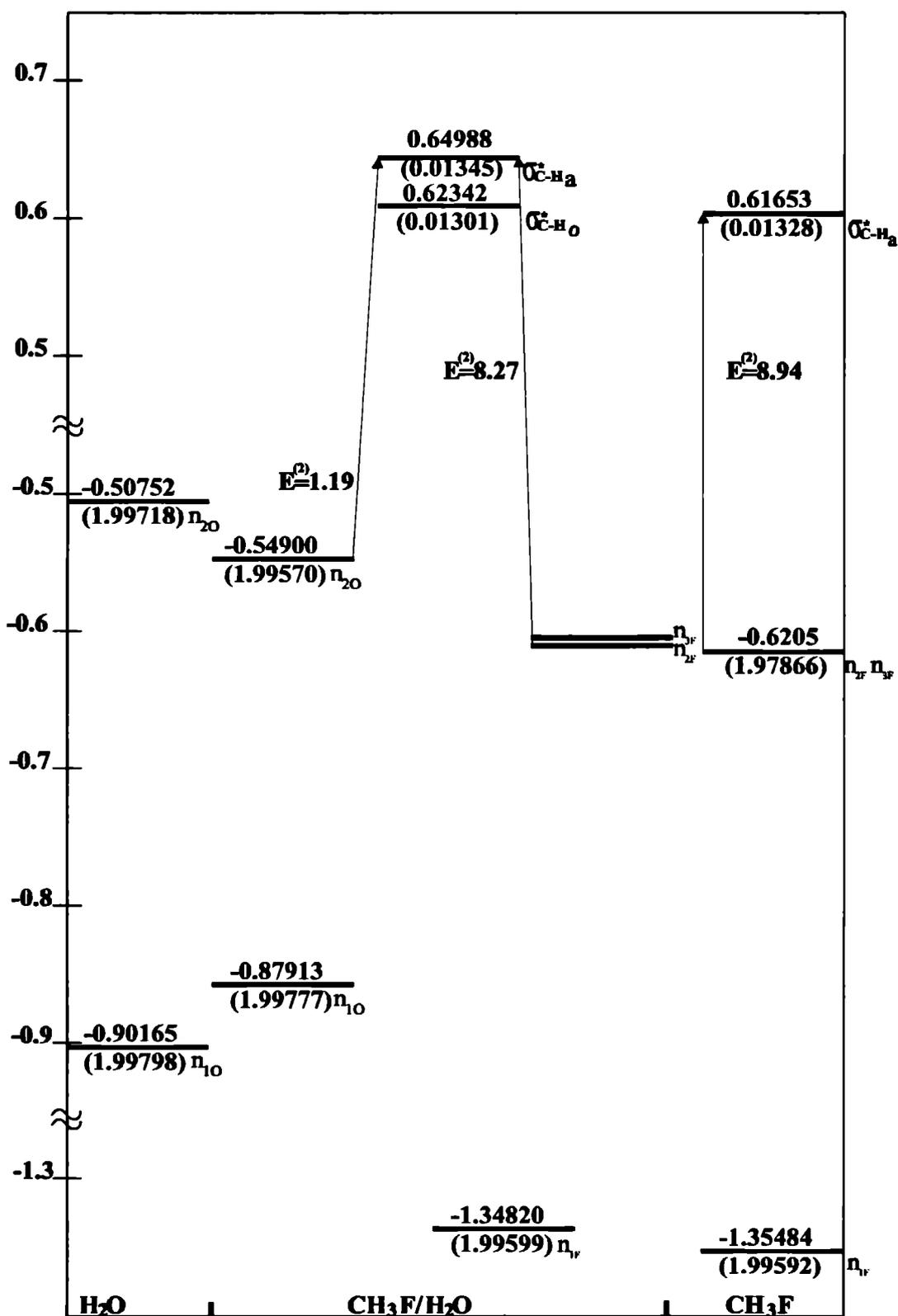


Figura 3.14: Diagrama de energía para el sistema CH₃F/H₂O (3). A la izquierda del diagrama se muestran las energías y poblaciones de los orbitales en el agua aislada, en el centro la del complejo y a la derecha, la del CH₃F. Entre paréntesis se indican las poblaciones electrónicas.

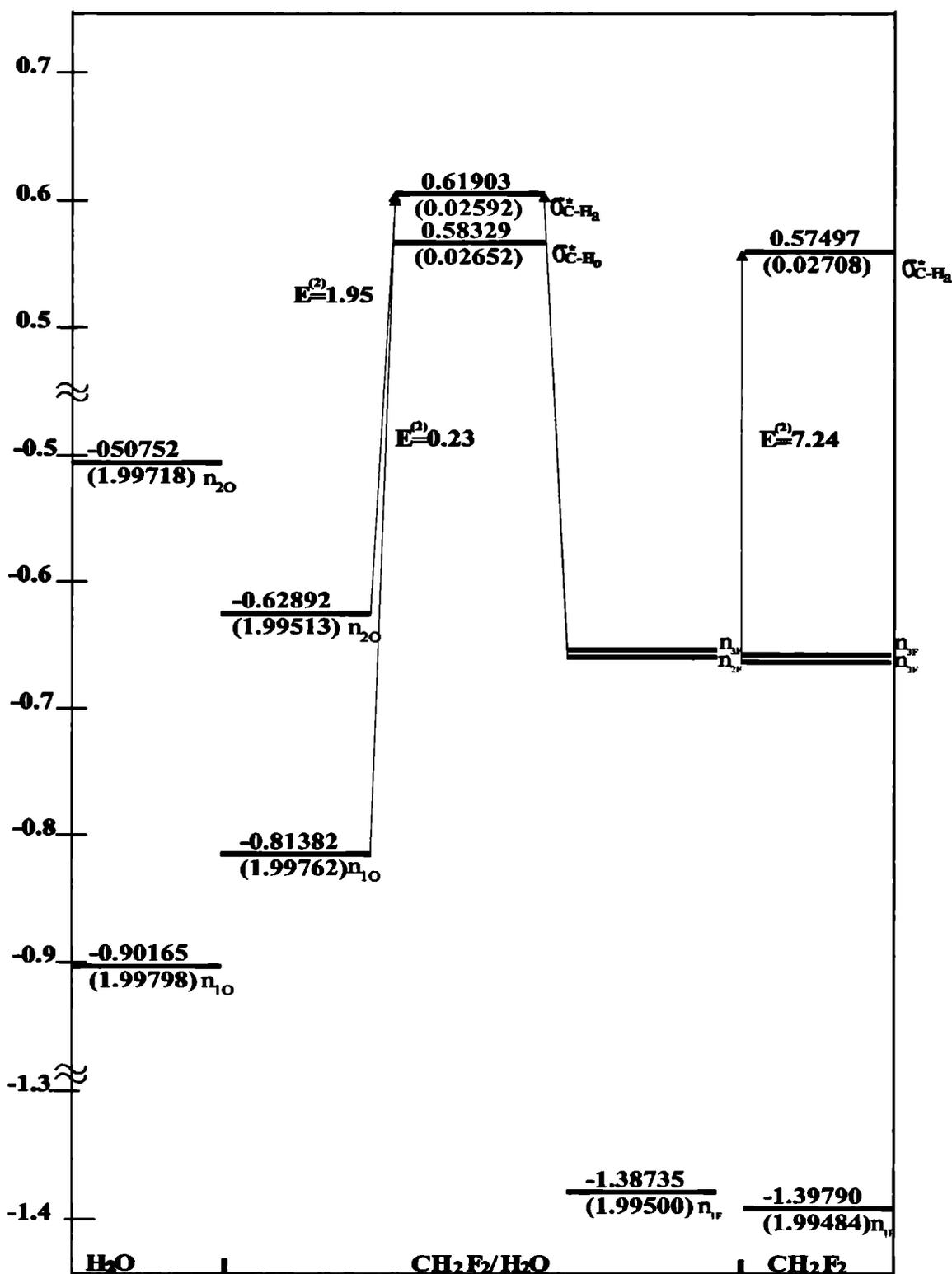


Figura 3.15: Diagrama de energía para el sistema CH₂F₂/H₂O (4). A la izquierda del diagrama se muestran las energías y poblaciones de los orbitales en el agua aislada, en el centro la del complejo y a la derecha, la del CH₂F₂. Entre paréntesis se indican las poblaciones electrónicas.

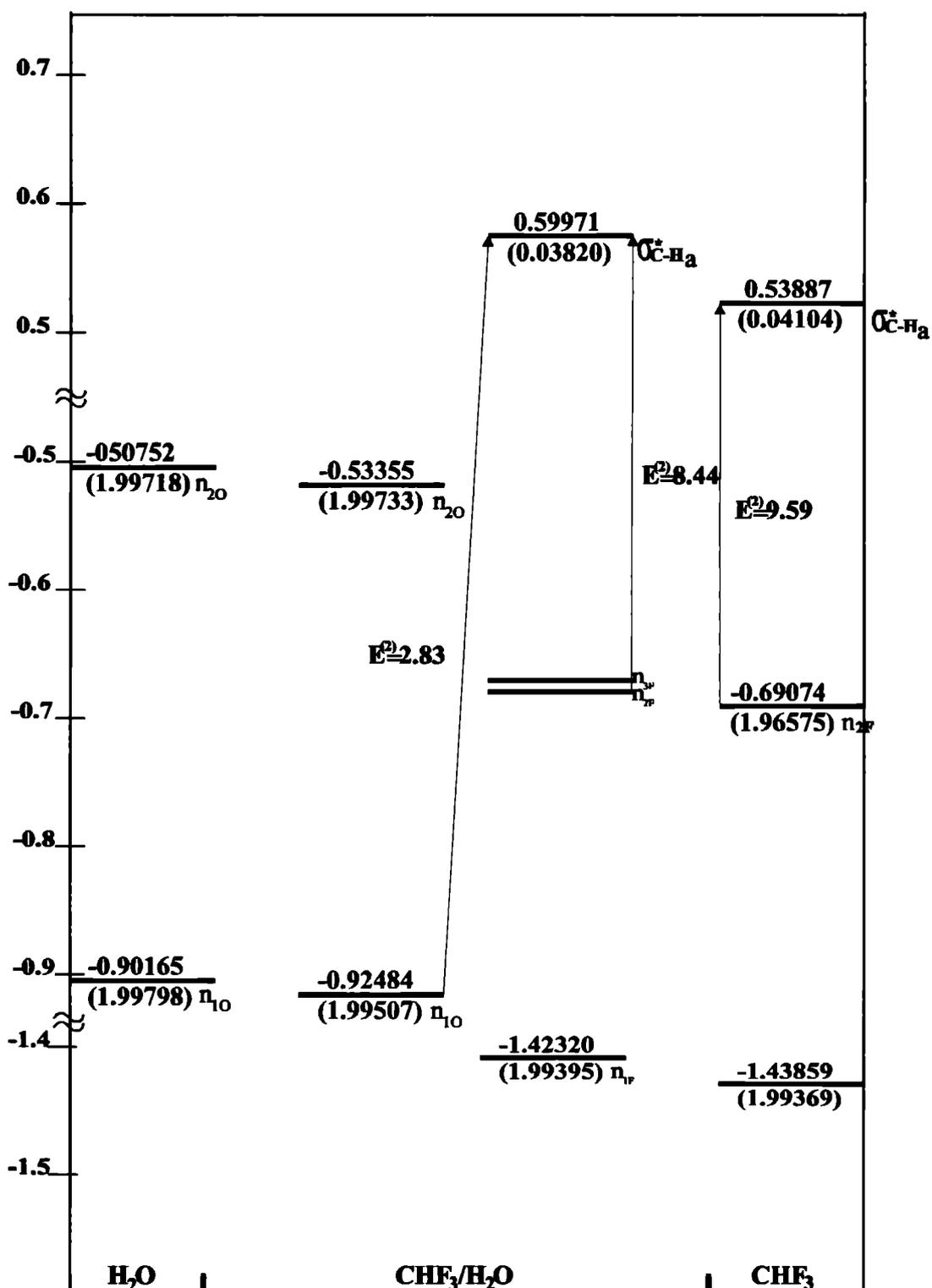


Figura 3.16: Diagrama de energía para el sistema CHF₃/H₂O (5). A la izquierda del diagrama se muestran las energías y poblaciones de los orbitales en el agua aislada, en el centro la del complejo y a la derecha, la del CHF₃. Entre paréntesis se indican las poblaciones electrónicas.

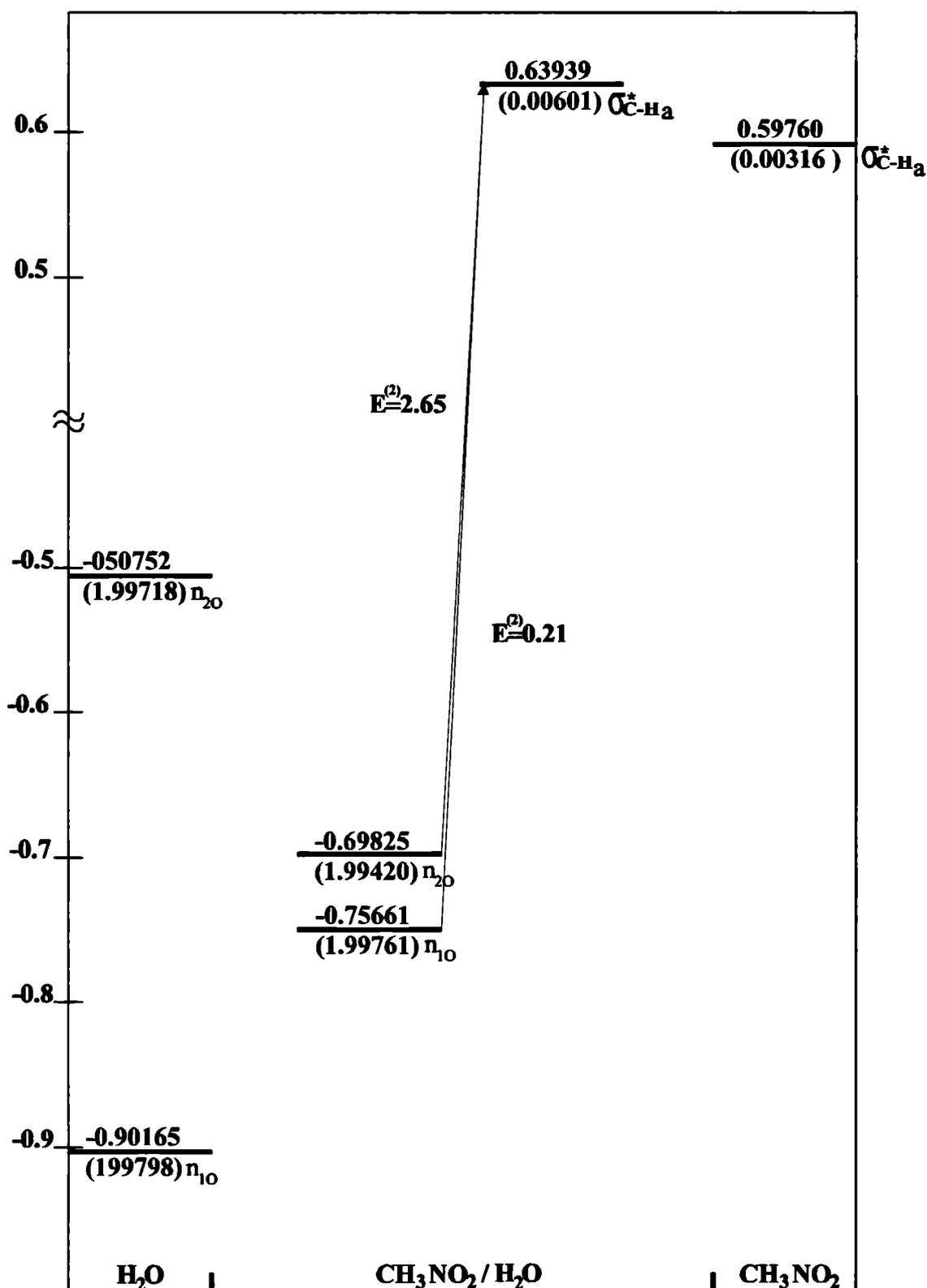


Figura 3.17: Diagrama de energía para el sistema NO₂CH₃/H₂O (6). A la izquierda del diagrama se muestran las energías y poblaciones de los orbitales en el agua aislada, en el centro la del complejo y a la derecha, la del CH₃NO₂. Entre paréntesis se indican las poblaciones electrónicas.

Cuando se forma el complejo CH₂F₂/H₂O también se observan diferencias entre los dos antienlaces σ^*_{CH} , (equivalentes en el compuesto CH₂F₂ aislado), así la población electrónica del antienlace $\sigma^*_{CH_a}$ disminuye en 0,00116e y la energía de interacción intramolecular total (suma de todas las interacciones $n_F \rightarrow \sigma^*_{CH}$) disminuye en 1,78 Kcal/mol, mientras que sobre el otro antienlace $\sigma^*_{CH_b}$ se observan disminuciones menores, de 0,00056e y 0,42 Kcal/mol, respectivamente. Sobre los pares no enlazantes del oxígeno se encuentran resultados similares a los observados en el CH₃F/H₂O. La población electrónica del par no enlazante n_{1O} disminuye y su energía orbital resulta menos negativa, mientras que sobre el par no enlazante, n_{2O} si bien la población electrónica también disminuye, su energía orbital resulta más negativa. La energía total de interacción intermolecular $n_O \rightarrow \sigma^*_{CH_a}$ en este complejo es de 2,18 Kcal/mol.

En el complejo CF₃H/H₂O la población electrónica en el antienlace $\sigma^*_{CH_a}$ disminuye en 0,00284e y la energía orbital de este antienlace desciende. Mientras que la energía de interacción intramolecular total disminuye en 3.45 Kcal/mol (igual que en el CF₃H aislado, como puede observarse en la tabla 3.11, el único par no enlazante de cada átomo de flúor que interactúa con este antienlace es el designado como n_{2F}).

En cuanto a los resultados encontrados para el CH₃NO₂/H₂O, lo más interesante de destacar es que la población electrónica del antienlace $\sigma^*_{CH_a}$ aumenta notablemente en el complejo, prácticamente al doble del valor obtenido para el nitrometano aislado, mientras que la energía de interacción intermolecular total $n_O \rightarrow \sigma^*_{CH_a}$ (2,86 Kcal/mol) es de magnitud comparable a la que se observa en el CH₃F/H₂O (2,83 kcal/mol).

Resulta de interés comparar finalmente, los resultados obtenidos sobre estas interacciones débiles ó moderadamente débiles con los que se obtienen del análisis NBO sobre una interacción fuerte. En un trabajo de Carroll y Bader [31], fueron estudiadas una serie de interacciones del tipo: Base--HF. De acuerdo con estos autores, la interacción más fuerte encontrada en esta serie, es la del complejo H₃N--HF, para el cual la energía de disociación, calculada al nivel 6-311++G** y corregida por el error de superposición del conjunto base, resulta igual a 46,2 kJ/mol. Este valor es por lejos, mucho mayor que los obtenidos aquí (los valores informados en la tabla 3.6 varían desde 4,4 a 14,6 kJ/mol). Por lo que pareció adecuado tomar este complejo para realizar un estudio comparativo.

En la tabla 3.12, se muestran las distancias de enlaces C-H_a y las propiedades topológicas locales, en los puntos críticos de enlace F-H, N--H calculadas en el complejo y entre paréntesis

se muestran los valores obtenidos para los compuestos NH₃ y HF aislados. Debe señalarse que estos resultados guardan un completo acuerdo con lo informado por Carroll y Bader [31].

Tabla 3.12: Distancias de enlaces seleccionadas y propiedades topológicas locales en los puntos críticos de enlace F-H_a e H_a--N para el complejo FH--NH₃.

Enlace	FH--NH ₃	
	F-H _a	H _a --N
d(Å)	0,9183 (0,9006)	1,8373
$\rho(r_c)$	0,3584 (0,3922)	0,0343 -
$\nabla^2\rho(r)$	-3,1552 (-3,3639)	0,1336
λ_1	-2,6433	-0,0519
λ_2	-2,6433	-0,0519
λ_3	2,1313	0,2172
$ \lambda_1 / \lambda_3 $	1,2402	0,2390

* Los cálculos fueron efectuados al nivel 6-311++G**//6-31G**, las cantidades están expresadas en u.a.

Como puede verse en esta tabla, el enlace covalente normal F-H_a es 0,0077 Å más largo en el complejo que en el F-H aislado. Este resultado es consistente con las propiedades topológicas calculadas en el punto crítico de enlace F-H_a, así la densidad, $\rho(r_c)$ disminuye (de 0,3922 u.a. a 0,3584 u.a.) en el complejo y el laplaciano $\nabla^2\rho(r_c)$ resulta menos negativo (varía desde -3,3639 u.a. en el compuesto aislado a -3,1552 u.a. en el complejo). También en este caso, tal como se observara en el sistema 6, la formación de este complejo, provoca una

reducción de carga electrónica alrededor de este enlace. Por otra parte, la fortaleza del enlace de hidrógeno, se ve reflejada tanto en la distancia intermolecular N--H_a, mucho menor que en los complejos estudiados anteriormente, como en las propiedades topológicas en el punto crítico de enlace H_a--N, que resultan significativamente mayores.

En la tabla 3.13 se informan los resultados del análisis NBO sobre el complejo H₃N/HF y los compuestos H₃N y HF aislados. En dicha tabla, se indican las poblaciones electrónicas y las energías orbitales correspondientes al par no enlazante del nitrógeno y al orbital antienlazante σ^*_{FH} . También se informa la energía perturbativa de segundo orden para la interacción intermolecular $n_N \rightarrow \sigma^*_{FH}$.

Tabla 3.13 Poblaciones electrónicas y energías orbitales correspondientes al par no enlazante del nitrógeno y al orbital antienlazante σ^*_{FH} para el complejo H₃N/HF, y para los compuestos H₃N y HF aislados^{a, b}

	H ₃ N	H ₃ N/HF	HF
σ^*_{FH}	-	0,03100	0,00000
$E_{\sigma^*_{FH}}$		0,76400	0,74134
n_{1N}	1,99728	1,96695	-
E_{1N}	-0,50572	-0,55662	
${}^cE^{(2)} n_N \rightarrow \sigma^*_{FH}$	-	22,57	-

^aLos cálculos fueron efectuados al nivel 6-311**G**//6-31G**. Las poblaciones electrónicas y las energías orbitales están expresadas en u.a.

^bEnergía perturbativa de segundo orden correspondiente a la interacción intermolecular del PL del N con el antienlace σ^*_{FH} (en Kcal/mol).

Como puede verse, en este complejo la energía de interacción intermolecular es notablemente mayor que en los casos estudiados anteriormente (22,6 kcal/mol). Esta interacción de transferencia de carga, provoca un aumento notable de la población electrónica del antienlace H-F, (de 0,0000 a 0,03100e). Al mismo tiempo, la población electrónica del par

no enlazante del nitrógeno disminuye en 0,03033e. Esto sugiere que prácticamente toda la carga que pierde el par no enlazante del nitrógeno de la base se transfiere al antienlace del ácido (σ^*_{FH}).

3.2.2 CONCLUSIONES

El estudio realizado en este capítulo permite extraer las siguientes conclusiones. El análisis topológico de la densidad de carga electrónica, ha mostrado que en todos los sistemas estudiados, se verifican los criterios necesarios para confirmar la existencia de una interacción del tipo enlace de hidrógeno. Al mismo tiempo ha quedado demostrada la potencialidad del método para establecer la naturaleza de una dada interacción.

También es preciso señalar que en este estudio, no se han encontrado evidencias de que el acortamiento ó el alargamiento del enlace covalente C-H_a, en las interacciones C-H_a--O dependa de la hibridación del átomo de carbono o de la fortaleza de la interacción.

A través del análisis NBO, se ha visto que en los fluormetanos ocurren fuertes interacciones intramoleculares del tipo $n_F \rightarrow \sigma^*_{CH_a}$. Estas interacciones producen una transferencia de carga al orbital antienlazante $\sigma^*_{CH_a}$ que se manifiesta en un aumento de la población electrónica de este orbital. Cuando se forman los complejos, se produce además una transferencia de carga desde el par no enlazante del oxígeno de la base (H₂O) al antienlace, debido a la interacción intermolecular $n_O \rightarrow \sigma^*_{CH_a}$ y al mismo tiempo se observa una disminución significativa de las interacciones intramoleculares. Aparentemente, ambos efectos intra e intermoleculares compiten. De esta forma, aún cuando los dos tipos de interacciones producen una transferencia de carga al orbital antienlazante $\sigma^*_{CH_a}$, ello no siempre se traduce en un aumento de la población del antienlace. Debido a que la disminución de la interacción intramolecular (mucho más fuerte) provoca también una disminución más importante de la población electrónica. El efecto neto, cuando operan ambas interacciones en los sistemas CH₂F₂/H₂O y CF₃H/H₂O es una disminución de la población electrónica del antienlace $\sigma^*_{CH_a}$ que va acompañada de un acortamiento del enlace C-H_a. En el CH₃F/H₂O la variación de la población electrónica del antienlace $\sigma^*_{CH_a}$ es prácticamente despreciable y se observa un

acortamiento del enlace C-H_a.

En cambio, en el sistema CH₃NO₂/H₂O, no se observan efectos competitivos de interacciones intra e intermoleculares y la transferencia de carga desde el par no enlazante del oxígeno al antienlace $\sigma^*_{\text{CH}_a}$ provoca un aumento notable de la población electrónica del antienlace que de igual forma que en las "bandas de Bohlmann" [44] debilitan y alargan el enlace C-H_a. Este resultado es comparable a lo que se observa en el sistema, H₃N--HF. En este caso, la transferencia de carga desde el par no enlazante del nitrógeno al antienlace σ^*_{FH} también provoca un aumento notable de la población electrónica del antienlace que debilita y alarga el enlace H_a-F. Esta podría ser la razón del alargamiento del enlace covalente X-H observado en la mayoría de los puentes de hidrógeno caracterizados como fuertes desde un punto de vista energético. En cambio, en los puentes de hidrógeno débiles o moderadamente débiles del tipo C-H_a--O, en los cuales, el enlace C-H_a es extremadamente sensible al entorno electrónico del mismo, la interacción intermolecular es significativamente menor y en algunos casos compite con las intramoleculares, dando lugar a acortamientos o alargamientos del enlace C-H_a.

REFERENCIAS

- [1] J. Bernstein, M. D. Cohen and L. Leiserowitz, *The Structural Chemistry of Quinones. In the Chemistry of the Quinoid Coumpounds*, S. Patai; Part. 1 37-110 New York: Interscience (1974).
- [2] G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 179-180 (1989).
- [3] T. Steiner, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1315 (1995).
- [4] T. Steiner and W. Saenger, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 10146 (1992).
- [5] A. S. N. Murthy and C. N. Rao, *Appl. Spectrosc. Rev.*, 2, 69 (1968).
- [6] R. D. Green, *Hydrogen bonding by C-H groups*, MacMillan, London, (1973).
- [7] L. Turi, and J. J. Dannenberg, *J. Phys. Chem.*, 97, 7899 (1993).
- [8] U. Koch, and P. L. A. Popelier, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 9747 (1995).
- [9] G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.*, 24, 290 (1991).
- [10] C. B. Aaberoy and K. R. Sneldon, *Chem. Soc. Rev.*, 22, 397(1993).

- [11] G. R. Desiraju, S. Kashino, M. M. Cooms, and J. Glusker, *Acta Crystallog.*, Sect. B49, 880 (1993).
- [12] M. M. Szczesniak, G. Chalasinski, S. M. Cybulski and P. Cieplak, *J. Chem. Phys.*, 98, 3078 (1993).
- [13] T. Steiner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 2341 (1994).
- [14] G. A. Jeffrey and W. Saenger, *Hydrogen Bonding in biological Structures*, Springer, Berlin (1991).
- [15] T. Steiner, and W. Saenger, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 4540 (1993).
- [16] P. A. Block, M. D. Marshall, L. G. Pedersen, and R. E. Miller, *J. Am. Phys. Chem.*, 96, 7321 (1992).
- [17] S. Tsuzuki, T. Uchamaru, K. Tanabe, and T. Hirano, *J. Phys. Chem. Soc.*, 97, 1346 (1993).
- [18] C. H. Reynolds, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 7903 (1990).
- [19] Z. Mielke, and A. Andrews, *J. Phys. Chem.*, 94, 3519 (1990).
- [20] H. S. Gutowski, T. S. Germann, J. D. Augspurger, and C. E. Dykstra, *J. Chem. Phys.*, 96, 5808 (1992).
- [21] C. E. Dykstra, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 7540 (1990).
- [22] J. P. Gluster, *Mol. Cryst. Liq. Sci. Technol.*, Sect. A, 211, 75 (1992).
- [23] A. V. Afonin, M. V. Sigalov, S. E. Korustova, L. A. Aliev, Y. A. Vashchenko, and B. A. Trofimov, *Mag. Reson. Chem.*, 28, 580 (1990).
- [24] J. Cioslowski, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 5177 (1993).
- [25] J. E. McMurry, T. Lectka, *Acc. Chem. Res.*, 25, 47 (1992).
- [26] P. Buzek, R. Schleyer, and S. Sieber, *Chem. Unserer Zeit.*, 26, 116 (1992); Auffinger, P. May, S. L. and Westhof, E. *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 1181 (1996). J. mestres, M. Durán, J. Bertrán, *Theor. Chim. Acta*, 88, 325 (1994).
- [27] A. Allerhand and von P. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 1715 (1963).
- [28] C. Vizioli, M. C. Ruíz de Azúa, C. G. Giribet, and R. H. Contreras, L. Turi, and J. J. Dannenberg, I. D. Rae, and J. A. Weigold, M. Malagoli, R. Zanasi, and P. Lazzaretti, *J. Phys. Chem.*, 98, 8858 (1994).
- [29] A. Afonin, C. Vizioli, M. C. Ruíz de Azúa, and R. H. Contreras, *Bull. Acad. Sci., Rusia, Div. Chem. Sci.*, 45 (6) 1362 (1996).

- [30] P. L. A. Popelier, and R. F. W. Bader, *Chem. Phys. Lett.* 189, 542 (1992).
- [31] M. T. Carroll, and R. F. W. Bader, *Mol. Phys.*, 65, 695 (1988).
- [32] M. T. Carroll, C. Chang and R. F. W. Bader, *Mol. Phys.* 63, 387 (1988).
- [33] J. Cioslowski, S. T. Mixon, and W. D. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 1083 (1991).
- [34] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Oxford Science Publications, Clarendon Press, London (1990).
- [35] S. M. Bachrach and A. Straitwieser, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 2283 (1984).
- [36] Gaussian 92, Revision C, M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Hill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1992.
- [37] F. W. Klieger-Konig, R. F. W. Bader, and T. H. Tang, *J. Comput. Chem.* 3, 317 (1982).
- [38] R. F. W. Bader, and H. Essén, *H. J. Chem. Phys.*, 80, 1943 (1984).
- [39] G. R. Runtz, R. F. W. Bader and R. Messer, *Can. J. Chem.*, 55, 3040 (1977).
- [40] a) Gaussian 94, (Revision D.1) M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, P.M.W. Gill, G.B. Johnson, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, T.A. Keith, G.A. Peterson, J.A. Montgomery, K. Raghavachari, M.A. Al-Laham, V.G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, J.B. Foresman, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C.Y. Peng, P.Y. Ayala, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, E.S. Replogle, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, J.S. Binkley, D.J. Defrees, J. Baker, J.J.P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995. b) NBO Versión 3.1, E.D. Glendening, A. E. Reed, J. A. Carpenter, and F. Weinhold.
- [41] S. F. Boys and F. Bernardi, *Mol. Phys.* 19, 553 (1970).
- [42] a) A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, 64, 441 (1964). b) A. Y. Kitaigorodsky, "Molecular Crystals and Molecules"; Academic Press: London, 1973.
- [43] J. J. Novoa, F. Mota, *Chem. Phys. Lett.*, 266, 23-30, (1997).
- [44] F. Bohlmann, *Chem. Ber.*, 91, 2157 (1958).

Capítulo 4

*Efecto Cooperativo de los enlaces
de hidrógeno.*

4. EFECTO COOPERATIVO DE LOS ENLACES DE HIDRÓGENO

El denominado efecto cooperativo, es una propiedad particularmente importante de los enlaces de hidrógeno múltiples. El concepto de cooperatividad, tiene su origen en el hecho observado de que la energía total de interacción de una red de n enlaces de hidrógeno interconectados, es mayor que la suma de las energías de los n enlaces aislados. En este sentido se trata de una propiedad no aditiva, en la que los grupos funcionales incrementan mutuamente su polarización fortaleciendo cada enlace individual. Se estima que el incremento de energía debido a este efecto es de aproximadamente el 20% [1].

En los sistemas biológicos se observan con frecuencia, redes de enlaces de hidrógeno intramoleculares del tipo C-H--O o C-H--N. Se acepta que el fenómeno de cooperatividad que se manifiesta en tales enlaces múltiples, influye en una amplia variedad de fenómenos, tales como el reconocimiento de una molécula por su receptor, respuesta autoinmune y en la estructura y estabilidad de las macromoléculas [2-12]. El estudio de este fenómeno es de particular interés, debido a que puede ayudar a dilucidar los mecanismos que operan en los complejos procesos biológicos.

Un ejemplo modelo de una interacción C(sp³)-H--O influenciada por un nitrógeno en posición α , se encuentra en el complejo formado por la metilamina y agua.

En la metilamina, en su conformación escalonada de mínima energía (figura 4.1), pueden distinguirse tanto geométrica como topológicamente dos tipos de hidrógenos, el orientado antiperiplanar (app) al par no enlazante del nitrógeno y los dos hidrógenos metílicos restantes, orientados en posición gauche o sin-clinal (sc) a dicho par. Estas diferencias geométricas y topológicas también se manifiestan en las interacciones C-H_{app}--O y C-H_{sc}--O que se observan en las dos conformaciones posibles del complejo NH₂CH₃/H₂O.

El origen de tales diferencias, surge al realizar un análisis NBO sobre estos dos conformeros. Se encuentra que la interacción de transferencia de carga entre el par no enlazante del N y el antienlace $\sigma^*_{\text{C-H}_{\text{app}}}$ provoca una distribución de carga sobre el enlace C-H_{app} que lo hace menos susceptible a la formación de un enlace de hidrógeno.

En este trabajo se investiga, posteriormente, el efecto que ejerce sobre la interacción C-H_{app}--O, un enlace de hidrógeno del tipo O-H--N producido al aproximar una segunda molécula de agua a la metilamina.

El análisis a través de las energías orbitales, poblaciones electrónicas y energías de interacción entre orbitales dadores y aceptores que brinda un estudio NBO, pone de manifiesto la manera en que las distintas interacciones de transferencia de carga determinan los cambios que se producen sobre el primer enlace de hidrógeno provocando un fortalecimiento de este enlace.

4.1 Cálculos y resultados

Los cálculos se realizaron a nivel ab initio, RHF/6-311++G**//6-31G**, con el programa *Gaussian 94 bajo window* [13]. Las geometrías se optimizaron con el conjunto base 6-31G**. Para las densidades electrónicas y el análisis de los orbitales naturales de enlaces (NBO) [14], se empleó el conjunto base 6-311++G**

Se discutirán en primer término, los resultados obtenidos sobre la metilamina aislada. En la tabla 4.1, se informan las distancias de enlace y las propiedades topológicas locales calculadas para este compuesto. Las propiedades que se informan son: los autovalores λ_i , densidad $\rho(r_c)$, laplaciano $\nabla^2\rho(r_c)$, lagrangiano $L(r_c)$ y las densidades de energías, potencial $V(r_c)$ y cinética $G(r_c)$, determinadas en los puntos críticos de enlaces C-H_{app} y C-H_{sc} (ver figura 4.1). Estas propiedades fueron calculadas con el paquete de programas AIMPAC [15].

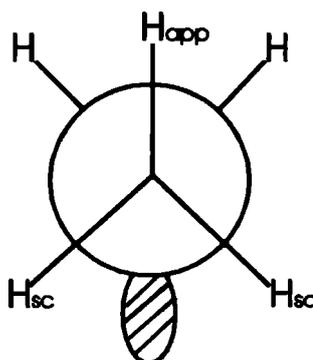


Figura 4.1. Conformación de mínima energía en la metilamina, NH₂CH₃.

Tabla 4.1: Distancias de enlaces C-H y propiedades topológicas locales calculadas en los puntos críticos de enlace C-H_{app} y C-H_{ac} de la metilamina (CH₃NH₂).

	C-H _{app}	C-H _{ac}
d(C-H)	1,0915	1,0845
$\rho(\mathbf{r}_c)$	0,2839	0,2886
$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$	-1,0300	-1,0638
λ_1	-0,7261	-0,7510
λ_2	-0,7005	-0,7266
λ_3	0,3966	0,4138
$G(\mathbf{r}_c)$	0,0425	0,0408
$V(\mathbf{r}_c)$	-0,3425	-0,3477
$L(\mathbf{r}_c)$	0,2575	0,2660

*Las distancias de enlaces están expresadas en Å° y las propiedades topológicas en u.a.

Como puede verse en la tabla 4.1 y en concordancia con los resultados que se encuentran en la literatura [16-19], el enlace C-H antiperiplanar (C-H_{app}) al par no enlazante del nitrógeno es 0,007 Å más largo que los enlaces C-H sin-clinales (C-H_{ac}). De acuerdo con las observaciones originales de Bohlmann [20], este resultado es general para enlaces C-H antiperiplanares a un par no enlazante de un nitrógeno vecino. Estos enlaces presentan frecuencias de estiramiento características en espectroscopía IR (“las bandas de Bohlmann”) que señalan que son más largos y débiles que los hidrógenos en posición sin-clinal. En la literatura se acepta que ello se debe a una interacción hiperconjugativa entre el par libre del N y el antienlace $\sigma^*_{\text{C-H}_{app}}$.

Por otra parte, si se comparan las propiedades topológicas observadas sobre los puntos críticos de enlaces C-H puede verse que ellas reflejan la menor acumulación de carga electrónica y la menor estabilidad del enlace C-H_{app}. En el punto crítico de este enlace los valores de λ_i , de densidad $\rho(\mathbf{r}_c)$, laplaciano $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$, lagrangiano $L(\mathbf{r}_c)$ y densidad de energía

potencial $V(r_c)$ son ligeramente menores que en el punto crítico del enlace C-H_{ac}. Mientras que el valor de la densidad de energía cinética $G(r_c)$ es ligeramente mayor. Así, la menor estabilidad del enlace C-H_{app} aparentemente determina la menor susceptibilidad de este enlace para participar en una interacción de enlace de hidrógeno.

Cuando se aproxima una molécula de agua a la metilamina, puede hacerlo en la dirección del H_{app} ó en la dirección del H_{ac} dando origen, como puede verse en la figura 4.2, a dos conformaciones posibles del complejo NH₂CH₃/H₂O. Las diferencias geométricas y topológicas observadas en los enlaces C-H_{app} y C-H_{ac} de la metilamina aislada, también se manifiestan en las interacciones C-H_{app}--O y C-H_{ac}--O en las que intervienen estos enlaces.

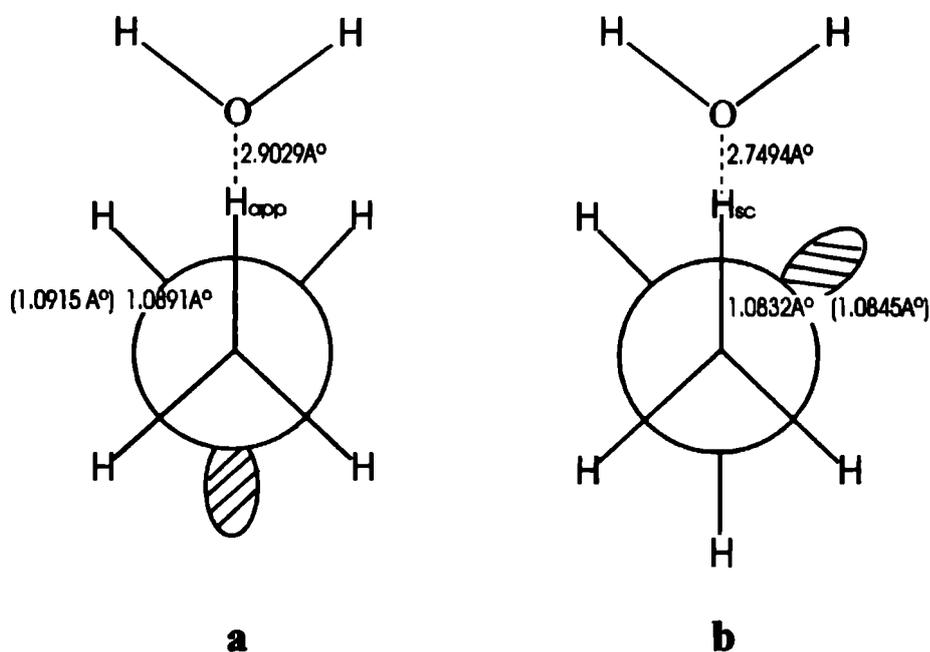


Figura 4.2. (a) el enlace C-H se encuentra en posición antiperiplanar respecto del PL del N, (b) el enlace C-H se encuentra en posición sin-clinal al PL. Los valores informados entre paréntesis corresponden a la metilamina aislada.

En la tabla 4.2 se informan las distancias de enlaces y las propiedades topológicas locales calculadas en los puntos críticos de enlace C-H_{app}, C-H_{ac}, H_{app}--O e H_{ac}--O. La observación de los resultados presentados en esta tabla, permite extraer los siguientes comentarios. En ambas

conformaciones, el enlace C-H involucrado en la interacción se acorta (el enlace C-H_{app} se acorta en 0,0024 Å, mientras que el enlace C-H_{ac} se acorta en 0,0013 Å). Este acortamiento del enlace va acompañado de un aumento de la densidad, del laplaciano, de la densidad lagrangiana y la densidad de energía potencial, y de una disminución de la densidad de energía cinética. Siendo estas variaciones ligeramente mayores sobre el punto crítico del enlace C-H_{app}.

Tabla 4.2: Distancias de enlaces y propiedades topológicas locales calculadas en los puntos críticos de enlace C-H y H-O sobre las dos conformaciones del complejo NH₂CH₃/H₂O (fig. 4.2a y 4.2b)^a

	C-H _{app} --O		C-H _{ac} --O	
	H _{app} --O	C-H _{app}	H _{ac} --O	C-H _{ac}
d(Å)	2,9029	1,0891	2,7494	1,0832
$\rho(r_c)$	0,0040	0,28750	0,0055	0,2910
$\nabla^2\rho(r_c)$	0,0134	-1,0516	0,0166	-1,0782
λ_1	-0,0035	-0,7457	-0,0048	-0,7645
λ_2	-0,0034	-0,7204	-0,0047	-0,7397
λ_3	0,0202	0,4144	0,0261	0,4260
$ \lambda_1 /\lambda_3$	0,1733	1,7995	0,1839	1,7946
$G(r_c)$	0,0029	0,0405	0,0037	0,0396
$V(r_c)$	-0,0024	-0,3439	-0,0033	-0,3487
$L(r_c)$	-0,0033	0,2629	-0,0041	0,2696

^aLas distancias de enlaces están expresadas en Å y las propiedades topológicas en u.a.

Si se comparan las distancias intermoleculares de equilibrio, puede verse que esta es notablemente más corta en la interacción C-H_{ac}--O. Así, el acercamiento del oxígeno del agua a la metilamina en la dirección del H_{ac}, permite que estos núcleos se aproximen a una menor distancia intermolecular (0,16 Å menor) que cuando dicho átomo se aproxima en la dirección del H_{app} dando lugar a una interacción más favorable.

La existencia de una interacción de capa cerrada se ve confirmada en las topologías correctas del campo del vector gradiente, $\nabla\rho$ y en los mapas de contorno de la distribución laplaciana $\nabla^2\rho$.

En las figuras 4.3 y 4.4 se muestran las trayectorias del campo del vector gradiente para las interacciones C-H_{app}--O y C-H_{ec}--O, respectivamente. Como se observa en estas figuras, existe un punto crítico de enlace (dos autovalores negativos: λ_1 y λ_2 y un autovalor positivo λ_3) entre los núcleos de H y de O, condición necesaria para que exista una interacción enlazante entre ellos [21]. Los mapas de contorno de la distribución laplaciana $\nabla^2\rho$, que se muestran en las figuras 4.5 y 4.6 y al mismo tiempo, las propiedades topológicas informadas en la tabla 4.2, permiten caracterizar a este punto crítico de enlace como al de una interacción de capa cerrada [21]. Así, en este punto crítico, $\rho(\mathbf{r}_c)$ tiene un valor bajo, el laplaciano $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ es positivo; la densidad lagrangiana $L(\mathbf{r}_c) < 0$; la relación $|\lambda_1|/\lambda_3 < 1$ y la densidad de energía potencial $V(\mathbf{r}_c)$ es menor que la densidad de energía cinética. En los mapas de contorno del laplaciano, este punto crítico de enlace se localiza en una zona de reducción de carga electrónica. Esto nos permite concluir que se verifica una interacción del tipo enlace de hidrógeno en las dos conformaciones del complejo NH₂CH₃/H₂O. No obstante, debe señalarse que se trata de interacciones muy débiles, como se deduce de los valores muy bajos de la densidad y del laplaciano (los resultados son comparables a los que se encontraron en el complejo formado por metano y agua (tabla 3.1)).

Cuando se comparan las propiedades topológicas locales en los puntos críticos de enlaces C-H, se encuentra (tabla 4.2) que dichas propiedades, típicas de un enlace covalente, (un valor alto de $\rho(\mathbf{r}_c)$; laplaciano negativo, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c) < 0$; $V(\mathbf{r}_c) > G(\mathbf{r}_c)$ y una relación $|\lambda_1|/\lambda_3 > 1$) son ligeramente mayores en el punto crítico del enlace C-H que interviene en la interacción C-H_{ec}--O. Estos resultados son consistentes con las tendencias observadas en las distancias de enlaces, así, sobre el enlace C-H más corto, se encuentran propiedades topológicas que indican mayor acumulación de carga electrónica.

En los mapas de contorno del laplaciano, los puntos críticos de los enlaces C-H se localizan en zonas de concentración de carga electrónica, como puede verse en las figuras 4.5 y 4.6.

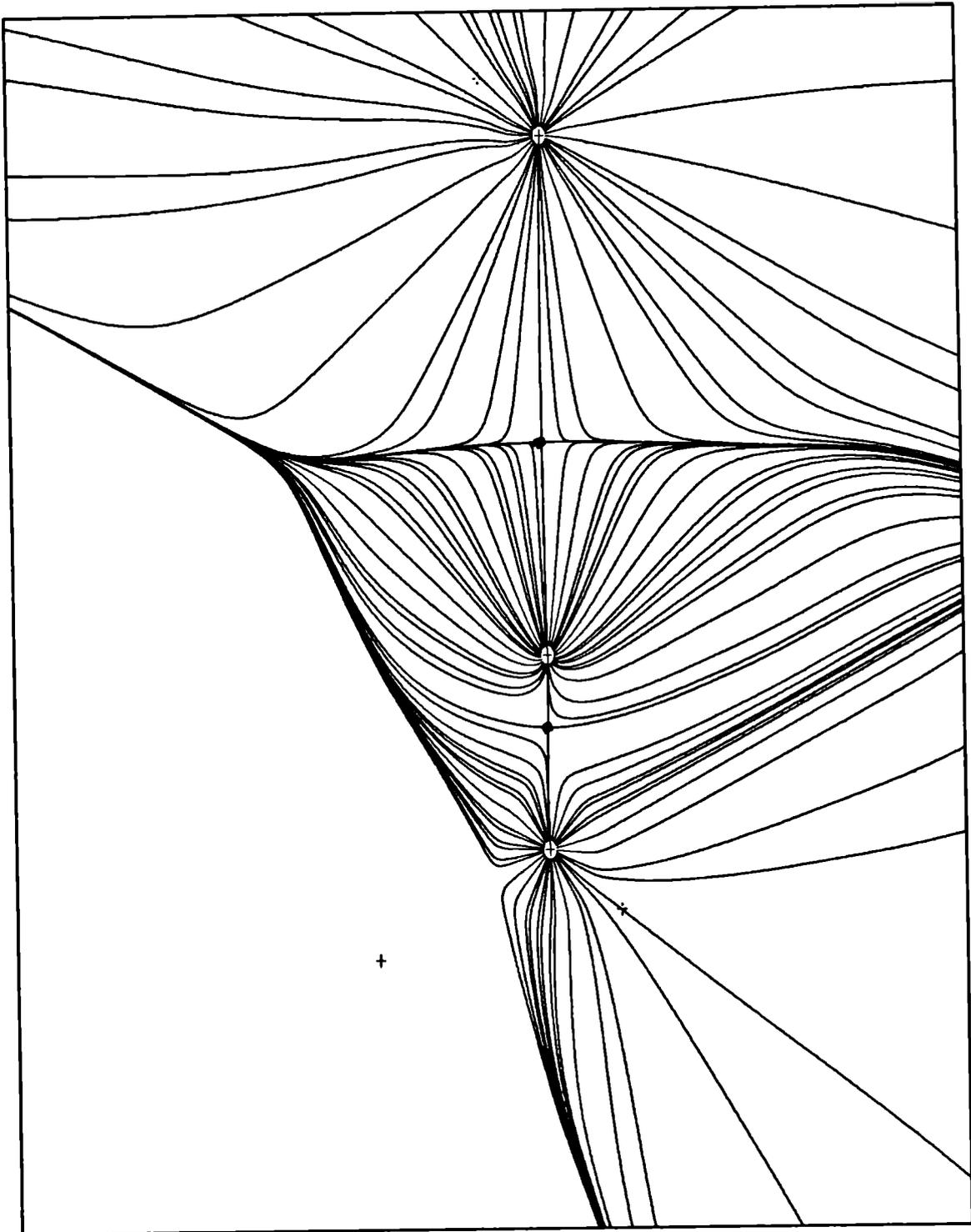


Figura 4.3: Campo del vector gradiente, para el conformero (a) del complejo $\text{NH}_2\text{CH}_3/\text{H}_2\text{O}$ (figura 4.2).
Interacción $\text{C-H}_{\text{app}}-\text{O}$. Los puntos críticos están indicados con un punto lleno.

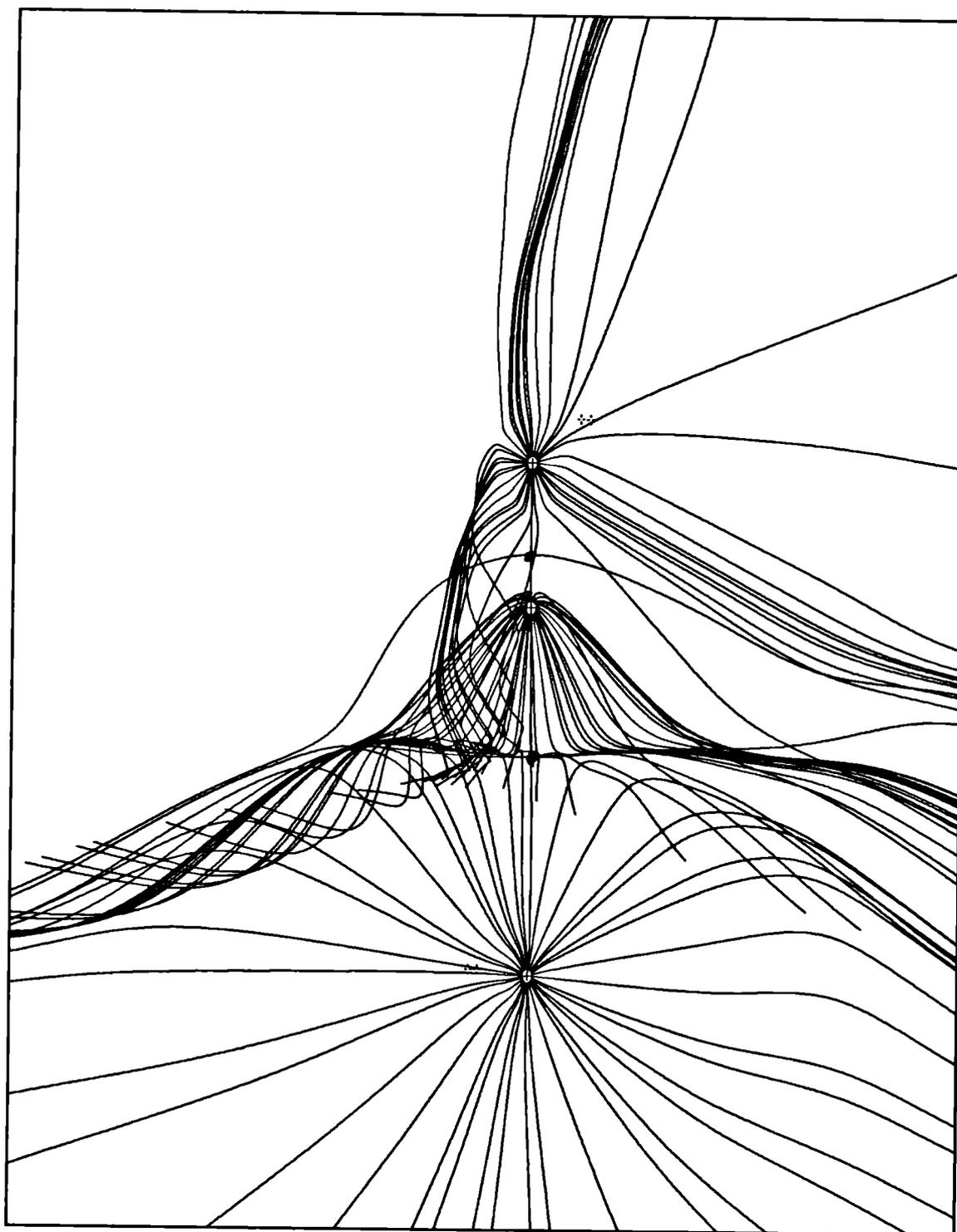


Figura 4.4: Campo del vector gradiente, para el conformero (b) del complejo $\text{NH}_2\text{CH}_3/\text{H}_2\text{O}$ (figura 4.2). (Interacción $\text{C-H}_{\text{ac}}-\text{O}$). Los puntos críticos están indicados con un punto lleno.

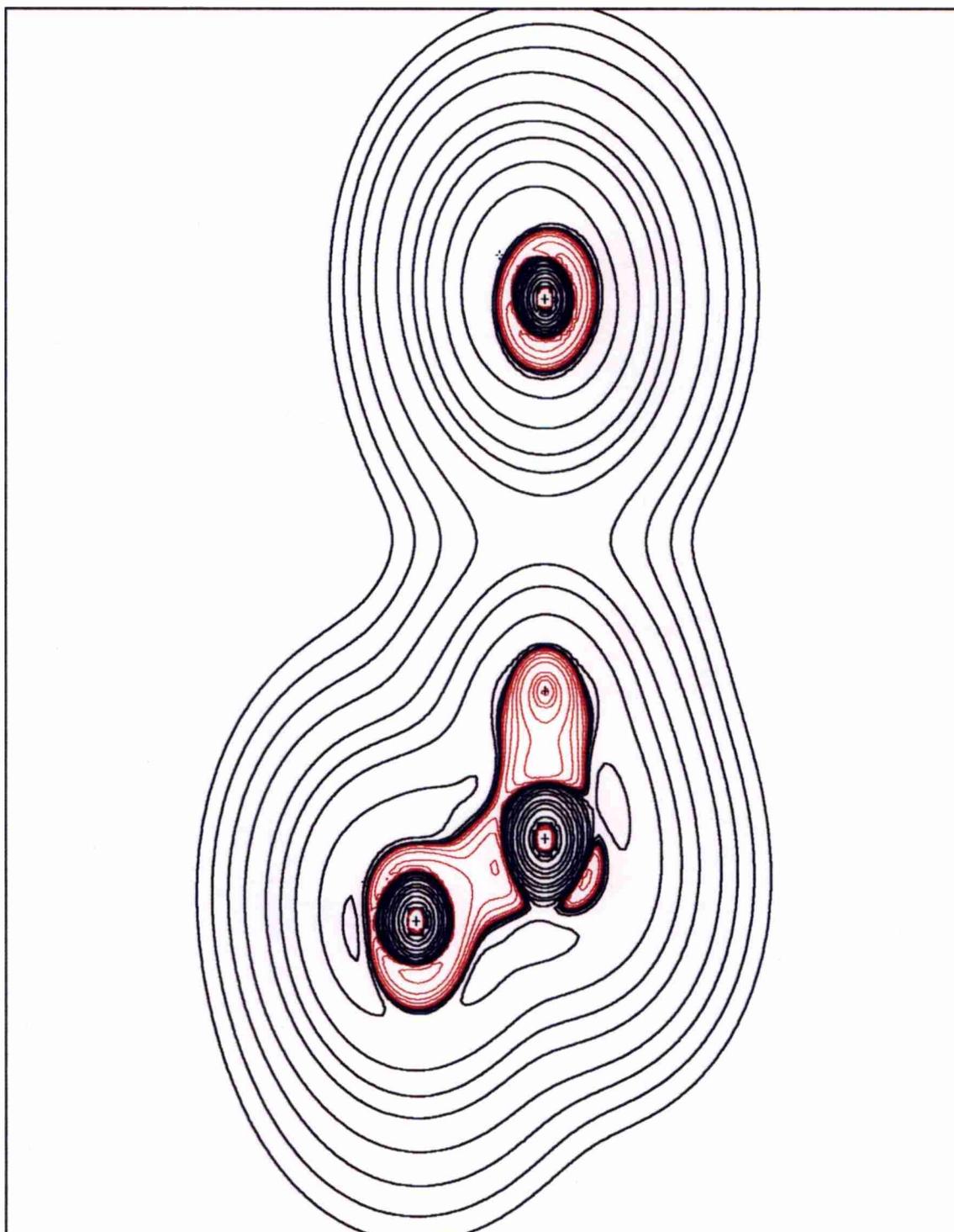


Figura 4.5. Mapa de contornos de $\nabla^2\rho(r_c)$ para el conformero (a) del complejo $\text{NH}_2\text{CH}_3/\text{H}_2\text{O}$ (figura 4.2). (Interacción $\text{C-H}_{\text{wp}}-\text{O}$). Con los caminos y puntos críticos de enlaces superpuestos. Los contornos de color rojo indican valores negativos del laplaciano, mientras que los de color negro representan a valores positivos del mismo.

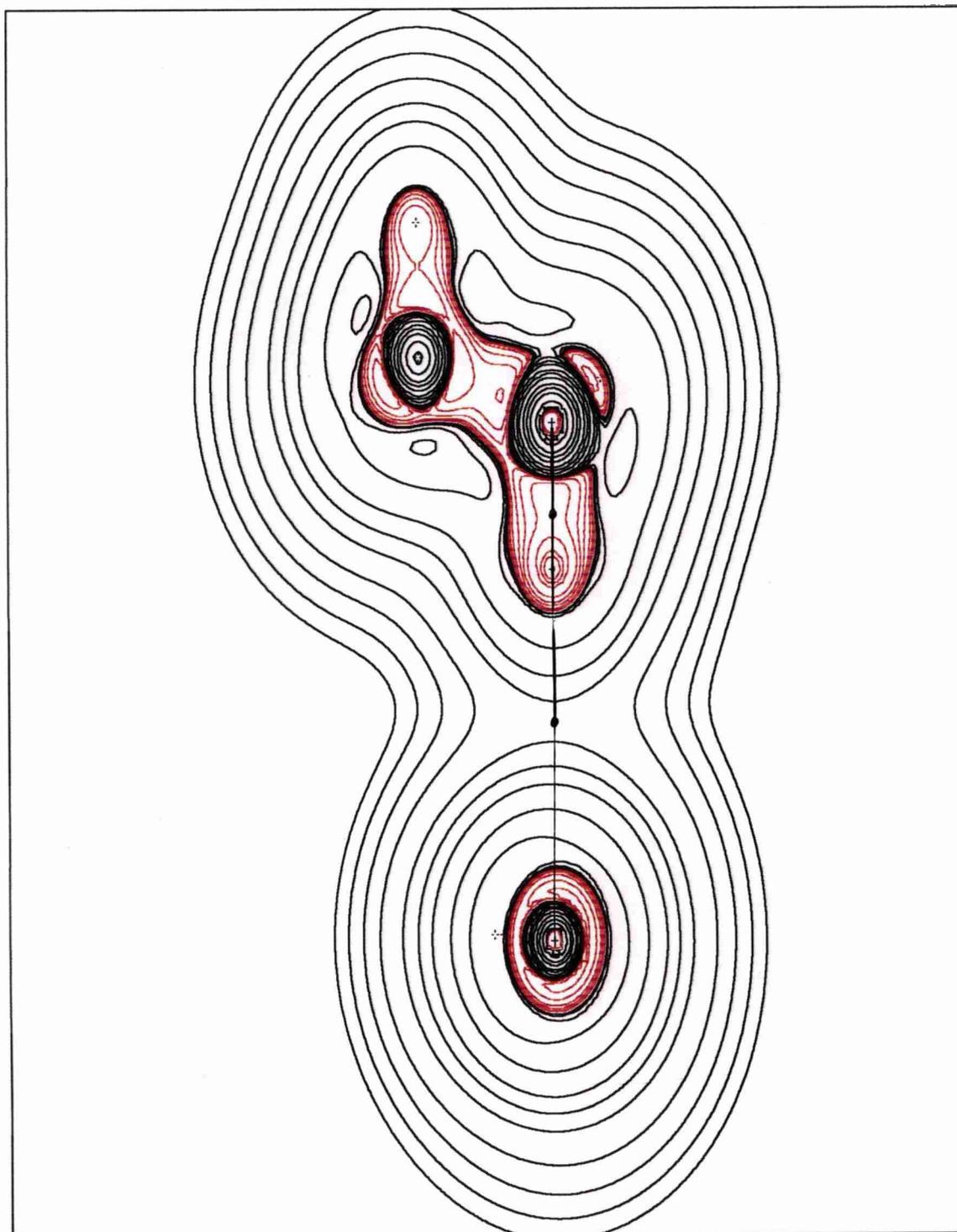


Figura 4.6. Mapa de contornos de $\nabla^2\rho(r_c)$ para el conformero (b) del complejo $\text{NH}_2\text{CH}_3/\text{H}_2\text{O}$ (figura 4.2). (interacción $\text{C-H}_{\text{ac}}-\text{O}$). Con los caminos y puntos críticos de enlaces superpuestos. Los contornos de color rojo indican valores negativos del laplaciano, mientras que los de color negro representan a valores positivos del mismo.

Se consideran a continuación las propiedades atómicas promedio. En las tablas 4.3 y 4.4 se informan los cambios en estas propiedades sobre los átomos de C, H y O en las interacciones C-H_{app}--O y C-H_{ac}--O, respectivamente. Estos cambios se expresan como la diferencia entre el valor de la propiedad calculada en el complejo y el valor de dicha propiedad calculada en la metilamina aislada.

Tabla 4.3: Cambios en las propiedades atómicas promedio calculadas sobre los átomos de C, H y O que intervienen en la interacción C-H_{app}--O (ver figura 4.2a)^a.

C-H _{app} --O			
Ω	C	H _{app}	O
$\Delta N(\Omega)$	0,015	-0,034	0,004
$\Delta E(\Omega)$	-0,0055	0,0113	-0,0066
$\Delta V(\Omega)$	-0,0516	0,0249	-0,0232
$\Delta M (\Omega)$	0,007	-0,020	0,014
$\Delta \nu(\Omega)$	1,059	-1,355	1,089

^aLos cálculos se efectuaron al nivel RHF/6-311++G**//6-31G**. Los valores se expresan en u.a.

Los resultados que se informan en las tablas 4.3 y 4.4 muestran que en los dos casos se verifican los criterios que permiten confirmar la existencia de una interacción de enlace de hidrógeno [22-23]. Estos criterios, como se visto en el capítulo anterior, se basan en los cambios que se observan en las propiedades promedio del átomo de hidrógeno. Resumiendo, sobre los átomos de hidrógeno H_{app} y H_{ac}, se observa pérdida de carga electrónica, (como se ve reflejada en la disminución de la población electrónica, $\Delta N < 0$), desestabilización energética ($\Delta E > 0$), disminución del volumen atómico ($\Delta \nu < 0$) y disminución de la polarización dipolar ($\Delta |M| < 0$).

Con respecto a los átomos de carbono y de oxígeno, como puede verse en las tablas 4.3 y 4.4 se encuentran tendencias similares en las dos conformaciones analizadas (figuras 4.2a y 4.2b). Así, como resultado de las interacciones C-H_{app}--O y C-H_{ac}--O, sobre estos átomos se observa: un aumento de la carga electrónica, del momento dipolar y del volumen atómico. Al mismo tiempo, las energías atómica e intra-atómica resultan más negativas en los complejos que en la metilamina aislada.

Tabla 4.4: Cambios en las propiedades atómicas promedio calculadas en los átomos de C, H y O que intervienen en la interacción C-H_{ac}--O^a (ver figura 4.2b).

C-H _{ac} --O			
Ω	C	H _{ac}	O
ΔN(Ω)	0,011	-0,022	-0,003
ΔE(Ω)	-0,0041	0,0064	-0,0066
ΔV(Ω)	-0,0381	0,0152	-0,0219
ΔM(Ω)	0,002	-0,020	0,010
Δν(Ω)	0,220	-1,298	0,1044

^aLos cálculos se efectuaron al nivel RHF/6-311++G**//6-31G**. Los valores se expresan en u.a.

Estos resultados sugieren que la desestabilización de los átomos de hidrógeno durante la formación de los complejos, son balanceadas por la estabilización de los átomos de oxígeno y de carbono, conduciendo a una interacción netamente atractiva del tipo C^{δ-}-H^{δ+}--O^{δ-}

Finalmente, es interesante destacar que los cambios observados en estas propiedades sobre los átomos dador (C) y aceptor (O) como así también el átomo de hidrógeno resultan mayores sobre la interacción C-H_{app}--O.

Veremos ahora el efecto que produce sobre la interacción C-H_{app}--O, una segunda interacción del tipo O-H--N que ocurre al acercar una molécula de agua al sistema NH₂CH₃/H₂O. En la figura 4.7 se muestra el arreglo geométrico del complejo formado. Como puede verse en esta figura, el mismo sistema molecular (la metilamina) actúa simultáneamente

puede verse en esta figura, el mismo sistema molecular (la metilamina) actúa simultáneamente como ácido y como base. El carbono del grupo metilo es el dador de protones para una molécula de agua, mientras que el N del grupo amino actúa como aceptor para una segunda molécula de agua. Se tiene así, un modelo simple en el que se verifica la ocurrencia de dos interacciones de enlaces de hidrógeno y que nos permitirá el estudio de las características de los enlaces de hidrógeno múltiples.

En primer lugar debemos señalar, que previamente al análisis a través de los orbitales naturales de enlaces, la existencia de las interacciones $H_{app}-O$ y $H--N$ fueron confirmadas mediante un análisis topológico. En la figura 4.8 se muestra un mapa de contornos del laplaciano, $\nabla^2\rho$, para el complejo $H_2O/NH_2CH_3/H_2O$. Sobre este mapa de contornos se trazaron los caminos de enlaces intermoleculares. Los puntos críticos de enlaces $H_{app}-O$ y $H--N$ están indicados con un punto lleno.

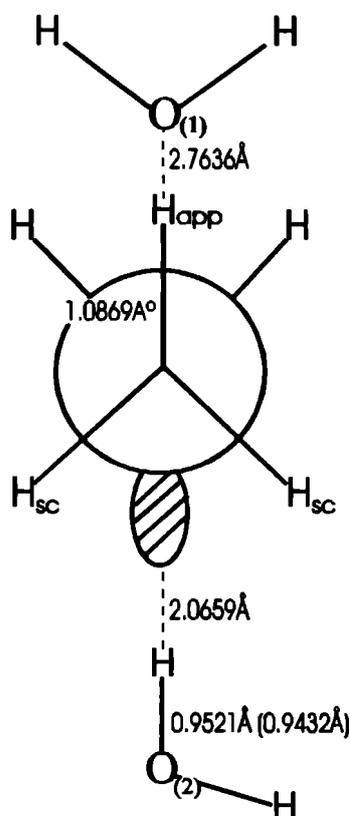


Figura 4.7. Arreglo geométrico del complejo $H_2O/NH_2CH_3/H_2O$. Con $O(x)$, donde $x = 1$ o 2 , se indica a los oxígenos de la primera y segunda molécula de agua respectivamente. La distancia de enlace $O-H$ en el agua aislada se indica entre paréntesis.

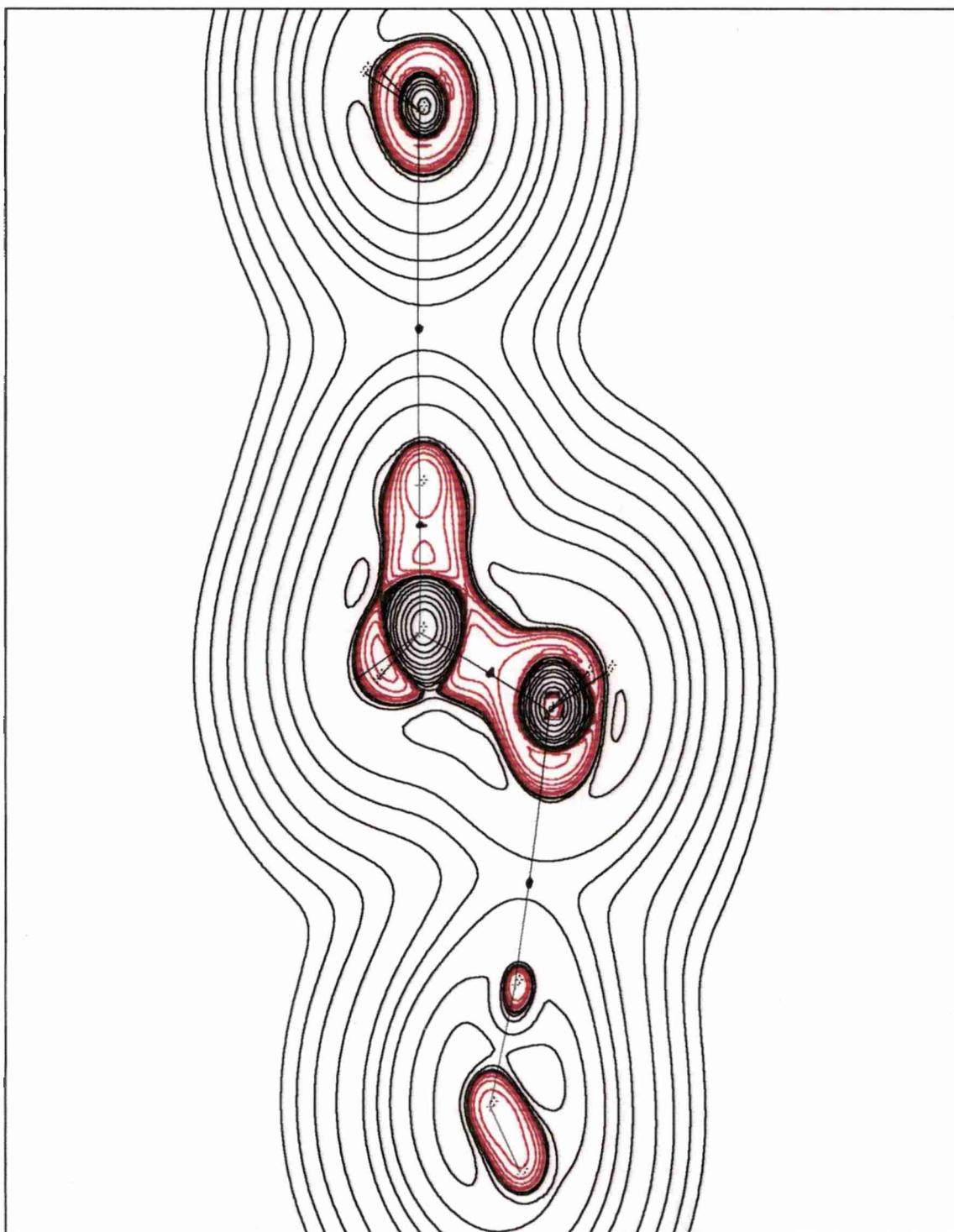


Figura 4.8. Mapa de contornos de $\nabla^2\rho(r_c)$ para el complejo $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_2\text{CH}_3/\text{H}_2\text{O}$. Con los caminos y puntos críticos de enlaces superpuestos. Los contornos de color rojo indican valores negativos del laplaciano, mientras que los de color negro representan a valores positivos del mismo.

En la tabla 4.5 se muestran los resultados del análisis NBO obtenidos sobre los compuestos H_2O y NH_2CH_3 aislados y sobre los complejos $\text{CH}_3\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O}$ y $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_2\text{CH}_3/\text{H}_2\text{O}$. Se informan las poblaciones electrónicas y energías orbitales de los antienlaces $\sigma^*_{\text{C-Happ}}$, $\sigma^*_{\text{O(2)-H}}$, y de los orbitales correspondientes a los pares no enlazantes de los átomos de nitrógeno y de oxígeno. En la tabla 4.6 se muestran las energías de interacción perturbativas de segundo orden entre los orbitales dadores y aceptores de carga electrónica. Debe señalarse que aquí se mantiene la notación H_{ec} (ver fig. 4.7) para indicar a los hidrógenos ubicados en posición gauche respecto del par no enlazante del nitrógeno.

En la metilamina aislada, se observa una fuerte interacción intramolecular $n_{\text{N}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C-Happ}}$ (10,45 kcal/mol) de transferencia de carga desde el orbital dador, el par no enlazante del nitrógeno, al orbital aceptor, el antienlace $\sigma^*_{\text{C-Happ}}$, mientras que la energía de interacción $n_{\text{N}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C-Hec}}$ con el antienlace $\sigma^*_{\text{C-Hec}}$ es marcadamente menor (2,24 kcal/mol), por otra parte la población electrónica del antienlace $\sigma^*_{\text{C-Happ}}$ es 0,01114e mayor que la del antienlace $\sigma^*_{\text{C-Hec}}$.

Cuando se forma el complejo con una molécula de agua se observa una interacción intermolecular entre los pares no enlazantes del oxígeno y el antienlace $\sigma^*_{\text{C-Happ}}$ con una energía total de 0,48 kcal/mol y al mismo tiempo las energías de las interacciones $n_{\text{N}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C-Happ}}$ y $n_{\text{N}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C-Hec}}$ disminuyen en 0,75 y 0,06 kcal/mol respectivamente. Ambas interacciones, intra e intermoleculares transfieren carga electrónica al orbital antienlazante $\sigma^*_{\text{C-Happ}}$. No obstante, en el complejo, la población electrónica de este orbital es menor en 0,00156e. Evidentemente la disminución de la energía de interacción intramolecular, $n_{\text{N}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C-Happ}}$, influye sobre la población electrónica de este antienlace y determina una disminución de la misma. Al mismo tiempo la población electrónica del par no enlazante del nitrógeno resulta mayor que en la metilamina aislada.

Los resultados más significativos se encuentran al comparar los complejos formados con una y dos moléculas de agua. En la figura 4.9 se muestra el diagrama energético, en el que se comparan las energías y poblaciones electrónicas de los diferentes orbitales en la metilamina y en el agua aislados y en el complejo $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_2\text{CH}_3/\text{H}_2\text{O}$.

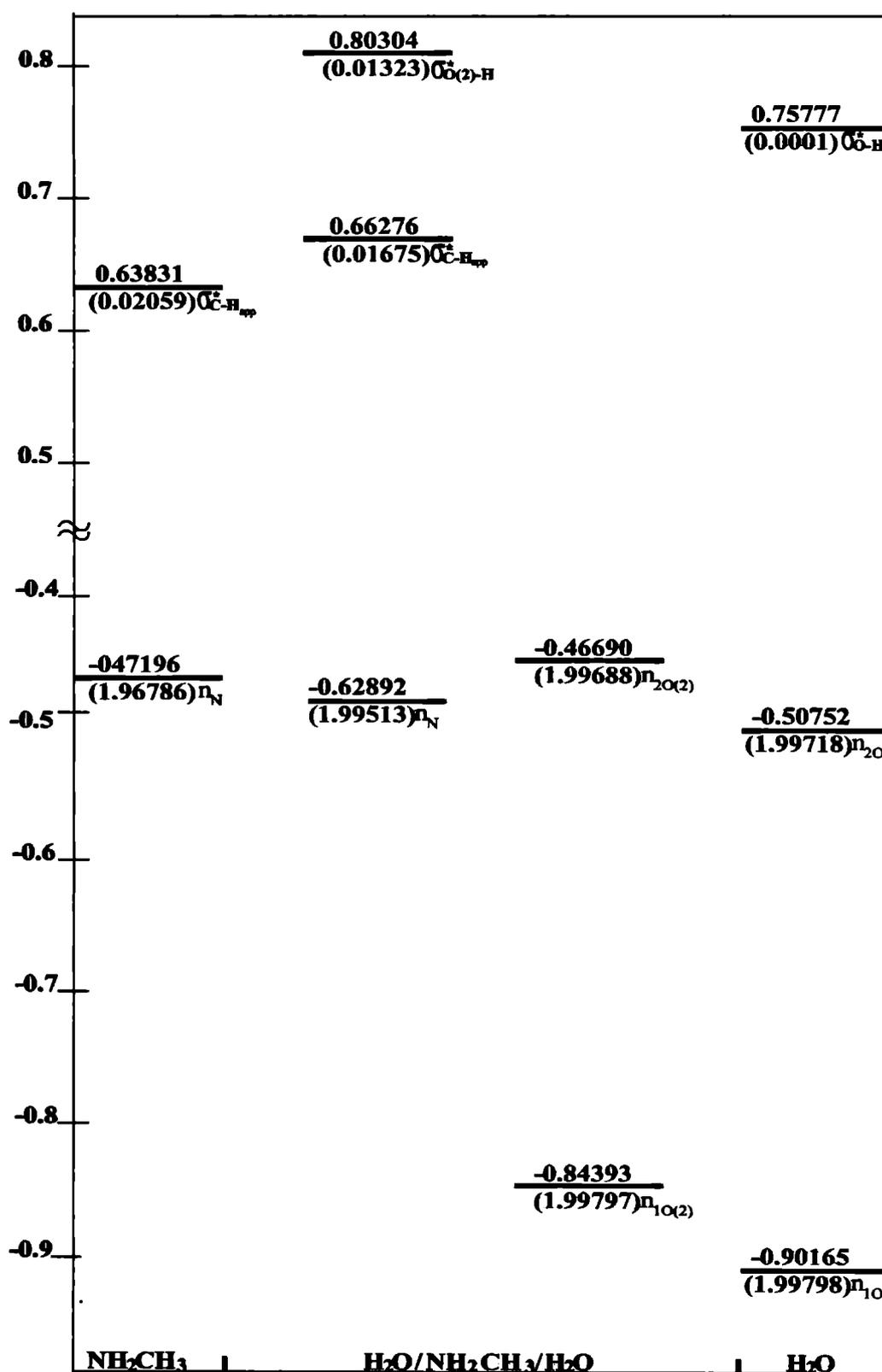


Figura 4.9: Diagrama de energía. A la izquierda del diagrama se muestran las energías y poblaciones de los orbitales en la metiamina aislada, en el centro la del complejo y a la derecha, la del H₂O. Entre paréntesis se indican las poblaciones electrónicas.

Como se expresó anteriormente, la existencia de las interacciones C-H_{app}--O y O-H--N en el complejo H₂O/NH₂CH₃/H₂O fueron confirmadas mediante el análisis topológico. En la geometría optimizada de este complejo se observa, que al aproximarse la segunda molécula de agua, la distancia intermolecular de equilibrio C-H_{app}--O(1) disminuye en 0,1393 Å. Al mismo tiempo la densidad $\rho(r_c)$ en el punto crítico del enlace intermolecular aumenta a 0,0053 u.a. y el laplaciano, $\nabla^2\rho$ a 0,0168 u.a. De acuerdo con Carroll y Bader [22] estos resultados reflejan un fortalecimiento del enlace de hidrógeno C-H_{app}--O.

Tabla 4.5: Poblaciones electrónicas, y energías de los orbitales correspondientes a los PL de los átomos de N y O; y poblaciones electrónicas y energías de los orbitales antienlazantes $\sigma^*_{C-H_{app}}$, $\sigma^*_{C-H_{ac}}$ y $\sigma^*_{H-O(2)}$ ^{a,b}, en los compuestos H₂O y NH₂CH₃ aislados y en los complejos NH₂CH₃/H₂O y H₂O/NH₂CH₃/H₂O.

	H ₂ O y NH ₂ CH ₃	NH ₂ CH ₃ /H ₂ O	H ₂ O/NH ₂ CH ₃ /H ₂ O
n _{1O(1)}	1,99798	1,99777	1,99776
E _{1O(1)}	-0,90165	-0,88480	-0,88153
n _{2O(1)}	1,99718	1,99654	1,99627
E _{2O(1)}	-0,50752	-0,53483	-0,54765
n _N	1,96786	1,97059	1,96167
E _N	-0,47196	-0,46824	-0,49787
$\sigma^*_{O(2)-H}$	0,00001		0,01323
E $\sigma^*_{O(2)-H}$	0,75777		0,80304
$\sigma^*_{C-H_{app}}$	0,02059	0,01903	0,01675
E $\sigma^*_{C-H_{app}}$	0,63831	0,66664	0,66276
$\sigma^*_{C-H_{ac}}$	0,00945 ^c	0,00929 ^c	0,00854
E $\sigma^*_{C-H_{ac}}$	0,65221	0,65916	0,64870

^a Los cálculos fueron efectuados al nivel RHF/6-311++G**//6-31G**, las cantidades están expresadas en u.a.

^b En la figura 2 se muestra la numeración de los átomos de O.

^c Los enlaces C-H_{ac} son iguales por simetría

En el complejo con dos moléculas de agua, el análisis NBO muestra que la población electrónica del orbital correspondiente al par no enlazante del nitrógeno disminuye en 0,00619e, respecto de la metilamina aislada, en tanto que la disminución de la energía de interacción intramolecular $n_{N \rightarrow \sigma^*_{C-H_{app}}}$ es más acentuada que en el complejo formado con una sola molécula de agua.

El par no enlazante del nitrógeno está involucrado ahora en una interacción intermolecular $n_{N \rightarrow \sigma^*_{O(2)-H}}$ con la segunda molécula de agua de magnitud similar a la energía de interacción intramolecular anteriormente citada ($n_{N \rightarrow \sigma^*_{C-H_{app}}}$).

Tabla 4.6: Energías perturbativas de segundo orden entre los orbitales dadores y aceptores en los complejos NH_2CH_3/H_2O y $H_2O/NH_2CH_3/H_2O^a$

	NH_2CH_3	NH_2CH_3/H_2O	$H_2O/NH_2CH_3/H_2O$
$n_{1O(1) \rightarrow \sigma^*_{C-H_{app}}}$	-	0,11	0,14
$n_{2O(1) \rightarrow \sigma^*_{C-H_{app}}}$		0,37	0,62
$n_{N \rightarrow \sigma^*_{H-O(2)}}$			8,46
$n_{N \rightarrow \sigma^*_{C-H_{app}}}$	10,45	9,70	8,45
$n_{N \rightarrow \sigma^*_{C-H_{ac}(6)}}$	2,24	2,18	1,97
$n_{N \rightarrow \sigma^*_{C-H_{ac}(7)}}$	2,24	2,18	2,02

^a Las energías están expresadas en kcal/mol.

4.2 CONCLUSIONES

En la metilamina aislada se observa una fuerte interacción intramolecular $n_{N \rightarrow \sigma^*_{C-H_{app}}}$ que produce una transferencia de carga al orbital antienlazante $\sigma^*_{C-H_{app}}$ observable en el valor de la población electrónica de este orbital respecto del antienlace $\sigma^*_{C-H_{ac}}$ que lo vuelve menos susceptible para la formación de un enlace de hidrógeno.

Cuando se aproxima una segunda molécula de agua, el par no enlazante del nitrógeno aparece involucrado en una nueva interacción intermolecular de transferencia de carga, con el antienlace $\sigma^*_{O(2)-H}$; esta interacción es de magnitud similar a la interacción intramolecular $n_N \rightarrow \sigma^*_{CH_{app}}$ la cual ha disminuido su valor respecto a la metilamina aislada. Como resultado de ello, la energía de interacción $n_{O(1)} \rightarrow \sigma^*_{CH_{app}}$ aunque pequeña, como usualmente se observa en interacciones de hidrógeno débiles del tipo $C(sp^3)-H \cdots O$, duplica su valor. Puede decirse entonces que del juego de interacciones intra e intermoleculares en las que interviene el átomo de N α al C-H ácido, se produce un acercamiento entre los átomos involucrados en el primer enlace de hidrógeno y un aumento de la densidad en el punto crítico de enlace H \cdots O indicando de acuerdo a la relación encontrada por Popelier y Bader (entre la densidad en el punto crítico y la energía del enlace de hidrógeno), [23] un fortalecimiento de este enlace.

REFERENCIAS

- [1] T. Steiner, *Cryst. Rev.* Vol. 6, 1-57 (1996).
- [2] G. A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*; Springer: Berlin (1991).
- [3] L. Schäfer, S. Q. Newton, M. Cao, A. Peeters, C. Van Alsenoy, K. Wolinski, F. A. Momany, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 272 (1993).
- [4] H. Guo, M. Karplus, *J. Phys. Chem.*, 98, 7104 (1994).
- [5] M. C. Shivaglal, S. Singh, *J. Quantum Chem.*, 44, 679 (1992).
- [6] P. L. Privalov, G. I. Makhatadze, *J. Mol. Biol.* 232, 660 (1993).
- [7] R. G. Zabankov,
- [8] Z. S. Derewenda, L. Lee and U. Derewenda, *The Occurrence of C-H \cdots O Hydrogen Bond in Proteins*. *J. Mol. Biol.* 252, 248 (1995).
- [9] J. Donohue, *Selected Topics in Hydrogen Bonding. In Structural Chemistry and Molecular Biology*, edited by A. Rich and N. Davidson, pp 443-465. San Francisco: Freeman. (1968).
- [10] B. W. Gung, Z. Zhu, *Tetrahedron Lett.*, 37, 2189, 1996

- [11] R. D. Green, *Hydrogen bonding by C-H groups*, MacMillan, London, (1973).
- [12] L. Turi, and J. J. Dannenberg, *J. Phys. Chem.*, 97, 7899 (1993). U. Koch, and P. L. A. Popelier, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 9747 (1995).
- [13] Gaussian 94, (Revision D.1) M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, P.M.W. Gill, G.B. Johnson, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, T.A. Keith, G.A. Peterson, J.A. Montgomery, K. Raghavachari, M.A. Al-Laham, V.G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, J.B. Foresman, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C.Y. Peng, P.Y. Ayala, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, E.S. Replogle, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, J.S. Binkley, D.J. Defrees, J. Baker, J.J.P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, (1995).
- [14] NBO Versión 3.1, E. D. Glendening, A. E. Reed, J. A. Carpenter, and F. Weinhold. G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.*, 24, 290 (1991).
- [15] F. W. Klieger-Konig, R. F. W. Bader, and T. H. Tang, *J. Comput. Chem.* 3, 317 (1982).
- [16] W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople; *Ab Initio Molecular Orbital Theory*; Wiley: New York, (1986).
- [17] P. J. Krueger, J. Jan, H. J. Wieser, *Mol. Struct.*, 5, 375 (1970).
- [18] F. Bernardi, H. B. Schlegel, S. Wolfe, *J. Mol. Struct.*, 35, 149 (1976).
- [19] D. C. McKean, *Chem. Soc. Rev.*, 7, 399 (1978).
- [20] F. Bohlmann, *Chem. Ber.*, 91, 2157
- [21] R. F. W. Bader, and H. Essén, *H. J. Chem. Phys.*, 80, 1943 (1984).
- [22] M. T. Carroll, and R. F. W. Bader, *Mol. Phys.*, 65, 695 (1988).
- [23] P. A. Popelier, R. F. W. Bader, *Chem. Phys. Soc.*, 113, 542 (1992).

Capítulo 5

Efectos Estereoelectrónicos en Compuestos Heterocíclicos

5. EFECTOS ESTEREOELECTRONICOS

En la literatura existen marcadas evidencias, tanto teóricas como experimentales, de que algunas interacciones electrónicas son fuertemente dependientes de la orientación espacial que adoptan los pares electrónicos pertenecientes a un enlace o a un par no enlazante. Esta observación, ha sido fundamental para el desarrollo de muchas áreas de la química y ha sido también el origen del concepto de *efectos estereoelectrónicos* [1].

Este concepto abarca a numerosos términos, tales como el efecto de Edward-Lemieux, o anomérico, exoanomérico, hiperconjugativo, arreglo W, etc. [2, 3], los cuales se utilizan para explicar el efecto orientacional de los pares electrónicos (enlazantes o no enlazantes) sobre alguna propiedad específica de una estructura molecular.

Actualmente se acepta que los efectos estereoelectrónicos influyen de manera notable, tanto en la estructura como en la reactividad química [4-12].

El acoplamiento entre espines nucleares es una propiedad extremadamente sensible al entorno electrónico de los núcleos acoplados. Esta característica hace de la espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN), una de las mejores técnicas disponibles para el estudio de distintos aspectos de un sistema químico. Algunos resultados obtenidos mediante la aplicación de esta técnica son considerados, como una manifestación de los efectos estereoelectrónicos. Por ejemplo, en el ciclohexano las constantes de acoplamiento $^1J(\text{C-H})$ determinadas experimentalmente a bajas temperaturas, muestran que el enlace C-H axial presenta una constante de acoplamiento menor (en aproximadamente 4 Hz) que el enlace C-H ecuatorial [13], (en la literatura los pares de protones, no equivalentes magnéticamente se conocen como hidrógenos diastereotrópicos). Por otra parte cálculos teóricos realizados por Wiberg y col., [14] muestran que en el ciclohexano, el enlace C-H axial es más largo que el enlace C-H ecuatorial. Estos resultados son explicados por Cieplak [15] diciendo que los enlaces C-H axiales se debilitan y alargan como consecuencia de las interacciones hiperconjugativas del tipo $\sigma_{\text{C-H}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C-H}}$ entre enlaces C-H antiperiplanares (app), como se muestra en la figura 5.1.

Otro ejemplo de la influencia de los efectos estereoelectrónicos sobre las constantes de acoplamiento $J(\text{C-H})$, se encuentra en los pares anoméricos de la D-glucosa. Como puede verse en la figura 5.2 el anómero α de la D-glucosa contiene un hidrógeno ecuatorial sobre el

carbono anomérico (carbono adyacente al oxígeno), mientras que el anómero β contiene un hidrógeno axial. En 1969 Perlin y Casu [16] informaron que las constantes de acoplamiento a un enlace $^1J(\text{C-H})$ sobre el centro anomérico de pares de glicósidos difieren en aproximadamente 10 Hz.

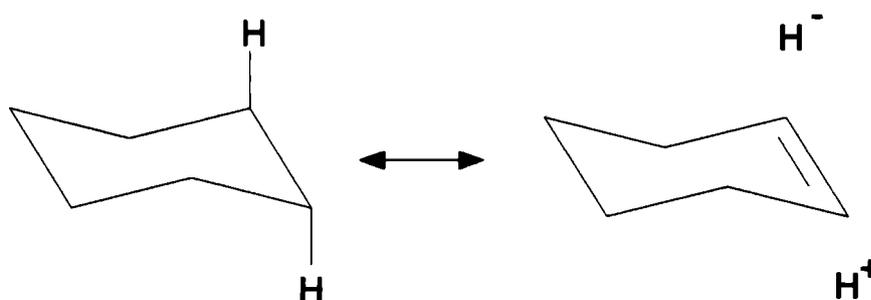


Figura 5.1: Interacción hiperconjugativa entre los enlaces C-H app, en el ciclohexano.

En la D-glucosa el acoplamiento $^1J(\text{C-H})$ más alto se observa en el anómero α . Por otra parte ha sido demostrado por cálculos [17] que el enlace C-H en el anómero α es más corto (enlace ecuatorial) que en el anómero β (enlace axial). Estos resultados también se atribuyen a las interacciones hiperconjugativas que tiene lugar entre los pares no enlazantes del oxígeno y el enlace C-H app. Para describir esta influencia de los efectos estereoelectrónicos sobre las constantes de acoplamiento Wolfe y col. [17], proponen el término “efecto Perlin”

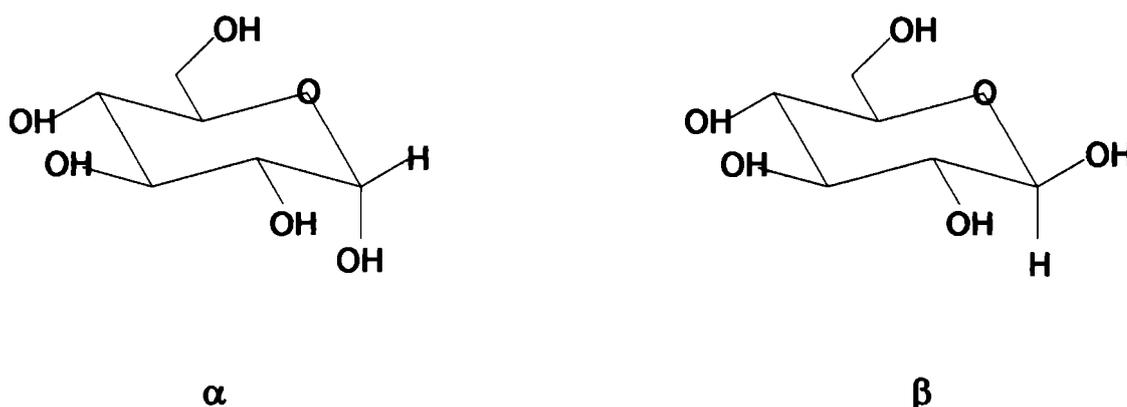


Figura 5.2: Anómeros α y β de la D-glucosa

Utilizando la Teoría de “Orbitales Moleculares Perturbados”, Wolfe y Col. [17], investigaron el efecto Perlin sobre una serie de 22 estructuras moleculares conteniendo elementos de la primera y segunda fila. Algunas de estas estructuras fueron tomadas como compuestos modelo de anillos heterocíclicos de seis eslabones.

En este estudio, Wolfe y col. [17] encontraron que en los pares de hidrógenos diastereotrópicos, adyacentes a un átomo de azufre, se produce una inversión en las distancias de enlace C-H. Así, contrariamente a lo que se observa en compuestos oxigenados, los enlaces C-H axiales (app a los pares no enlazantes del heteroátomo) son más cortos que los enlaces C-H ecuatoriales y al mismo tiempo presentan una mayor constante de acoplamiento. Este comportamiento anómalo se debe, según estos autores, a que en el caso del azufre las interacciones $\sigma_{C-S} \rightarrow \sigma^*_{C-H_{ax}}$ son más favorables que las interacciones $n_S \rightarrow \sigma^*_{C-H_{eq}}$. Estas interacciones más fuertes, debilitan y alargan el enlace C-H ecuatorial y conducen a un menor valor de J. Así, independientemente de que el heteroátomo sea oxígeno o azufre, en el trabajo de Wolfe, se encuentra que los enlaces más cortos y más fuertes son los que presentan una constante de acoplamiento mayor. Debido a ello, y al hecho de que en la literatura se acepta que la constante de acoplamiento se correlaciona con el mayor carácter “s” de un enlace [18], Wolfe y col. [17] atribuyen el efecto Perlin fundamentalmente a la fortaleza del enlace C-H.

Sin embargo, en un trabajo posterior de Juaristi y col. [19] se encuentra que en el 1,3-ditiano los pares de hidrógenos axial/ecuatorial sobre los carbonos (2, 4 y 6) adyacentes al S, (figura 5.5) muestran una tendencia similar en cuanto a distancias de enlaces que el 1,3-dioxano (figura 5.4) (los enlaces axiales son ligeramente más largos que los enlaces ecuatoriales). No obstante la anomalía observada en el 1,3-ditiano (llamada por estos autores “*efecto Perlin inverso*”) consiste en que los enlaces más largos son los que presentan un mayor acoplamiento.

Así, estos resultados contradictorios señalan que el problema del origen del efecto Perlin no está totalmente resuelto. Debido a ello, en este trabajo se propone realizar un estudio de los heterocíclicos: hexahidro-1,3-pirimidina, 1,3-dioxano y 1,3-ditiano mediante un análisis topológico y un análisis NBO. Como se ha mostrado en capítulos previos, el análisis topológico puede proporcionar valiosa información sobre el entorno electrónico de un núcleo, mientras que la descomposición NBO pone de manifiesto las distintas interacciones hiperconjugativas que ocurren entre orbitales dadores y aceptores de pares electrónicos.

5.1 Cálculos y resultados

Todas las geometrías fueron totalmente optimizadas al nivel *ab initio* RHF/6-31G**. La función densidad y el análisis NBO [20] se realizaron al nivel MP2/6-311++G**, con el programa *Gaussian 94 bajo Windows* [21]. Para el cálculo de las propiedades topológicas se utilizó el programa AIMPAC [22]. Es importante notar que los parámetros geométricos obtenidos en los tres casos que se analizan, guardan un completo acuerdo con los resultados informados por Juaristi y Col. [19]. Por otra parte, debemos señalar que estos autores examinaron los resultados sobre el 1,3-ditiano a distintos niveles de teoría utilizando diferentes conjuntos base. Encontrando que las tendencias cualitativas en las distancias de enlace C-H, se mantienen en todos los niveles de teoría empleados.

Hexahidro-1,3-pirimidina. Como puede verse en las figuras 5.3, en la hexahidro-1,3-pirimidina pueden distinguirse tres isómeros conformacionales, los cuales se diferencian por la posición espacial que ocupan los enlaces N-H.

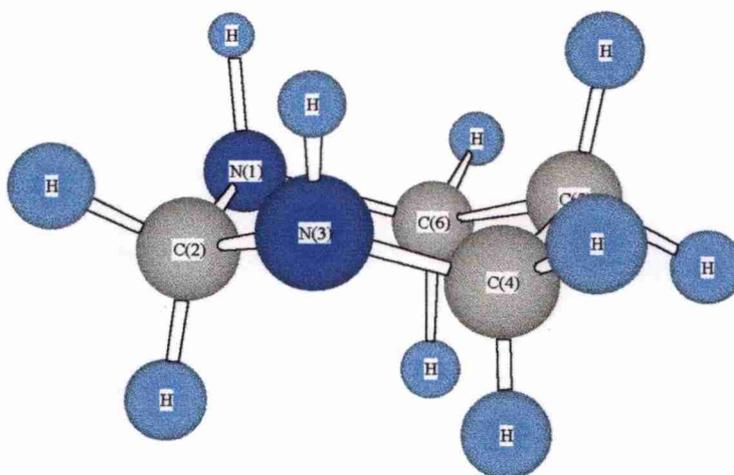


Figura 5.3a: Hexahidro-1,3-pirimidina, conformación N(1)-Haxial/N(3)-Haxial.

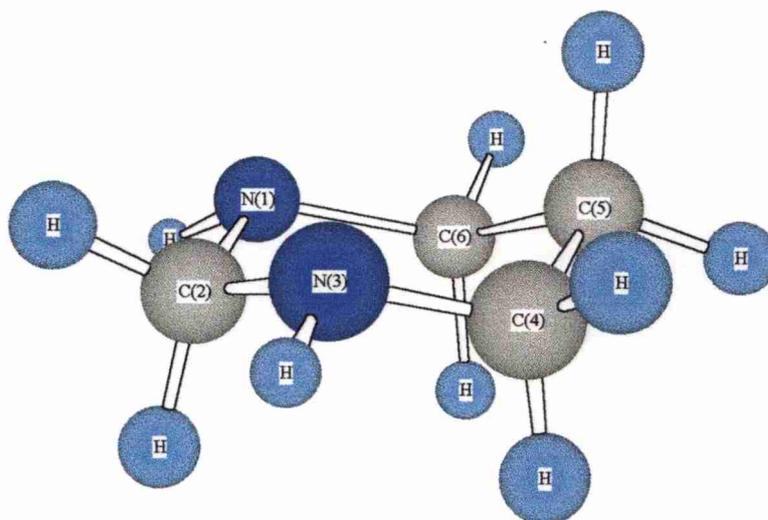


Figura 5.3b: Hexahidro-1,3-pirimidina, conformación N(1)-Ecuatorial/N(3)-Ecuatorial.

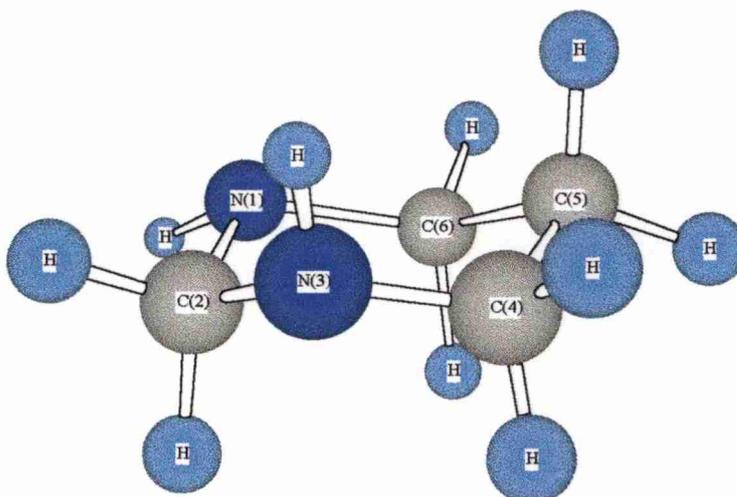


Figura 5.3c: Conformación N(1)-Ecuatorial/N(3)-Haxial de la hexahidro-1,3-pirimidina.

En la forma más estable ($E_{MP2} = -267,2056$ hartree), los dos enlaces N-H ocupan la posición axial (fig. 5.3a), mientras que en la de menor estabilidad ($E_{MP2} = -267,2013$ hartree) ambos enlaces ocupan la posición ecuatorial (figura 5.3b). Finalmente en la de estabilidad intermedia, un enlace N-H es axial y el otro ecuatorial (figura 5.3c). Las energías obtenidas al

nivel MP2/6-311++G**//RHF/6-31G** para las formas axial/axial y ecuatorial/ecuatorial, están en buen acuerdo cualitativo con las obtenidas por Salzner [23] al nivel RHF/6-31G**. Según este autor, la mayor estabilidad de la forma axial/axial, se debe a que en dicha forma los pares libres de los átomos de nitrógeno se ubican en posición antiperiplanar a los enlaces C-N. Mientras que en la forma ecuatorial/ecuatorial, los pares libres se ubican en posición antiperiplanar a los hidrógenos axiales adyacentes, y debido a que las interacciones hiperconjugativas $n_N \rightarrow \sigma^*_{C-N}$ son más fuertes que las interacciones $n_N \rightarrow \sigma^*_{C-H_{ax}}$, contribuyen a estabilizar preferentemente la forma axial/axial. Sin embargo, como aquí interesan en particular las interacciones $n_N \rightarrow \sigma^*_{C-H_{ax}}$ se elige la conformación ecuatorial/ecuatorial para el análisis que se expone a continuación.

Tabla 5.1: Distancias de enlaces y propiedades topológicas locales en los puntos críticos de enlaces (3,-1) calculadas sobre la forma ecuatorial/ecuatorial de la hexahidro-1,3-pirimidina.^{a,b}

	d(Å)	$\rho(r_c)$	$\nabla^2 \rho(r_c)$	ϵ
C(2)-H _{ax}	1,1028	0,2818	-1,0132	0,0209
^c C(2)-H _{ec}	1,0842	0,2952	-1,1141	0,0068
C(4,6)-H _{ax}	1,0964	0,2821	-1,0152	0,0292
^d C(4,6)-H _{ec}	1,0850	0,2902	-1,0747	0,0263
C(5)-H _{ax}	1,0848	0,2874	-1,0471	0,0009
C(5)-H _{ec}	1,0868	0,2836	-1,0274	0,0013
C(2)-N(1,3)	1,4462	0,2846	-0,9360	0,0745

^a Las propiedades fueron calculadas al nivel MP2/6-311++G**//RHF/6-31G**. ^b Las propiedades topológicas están expresadas en u.a.

^c Los subíndices “ax” y “ec” indican un enlace C-H axial y uno ecuatorial, respectivamente. ^d Los C(4) y C(6) y los N(1) y N(3) son equivalente por simetría y se indican como C(4,6) y N(1,3), respectivamente..

En la tabla 5.1 se dan las distancias de enlaces y las propiedades topológicas locales: densidad $\rho(\mathbf{r}_c)$, laplaciano $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$, y elipticidad ϵ , calculadas en los puntos críticos de enlace sobre la conformación ecuatorial/ecuatorial de la hexahidro-1,3-pirimidina (figura 5.3b). Estos resultados muestran que el enlace C-H axial sobre el carbono adyacente a los dos átomos de nitrógeno, C(2), es notablemente más largo que el enlace C-H ecuatorial ($\Delta d = 0,0186 \text{ \AA}$). La misma tendencia se observa sobre los enlaces C(4,6)-H_{ax}/C(4,6)-H_{ec} adyacentes a un sólo átomo de nitrógeno, aunque la diferencia es menos pronunciada ($\Delta d = 0,0147 \text{ \AA}$). Sobre el C(5) en cambio, se observa una tendencia opuesta. En este caso, el enlace C(5)-H_{ax} resulta ligeramente más corto (1,0848 Å) que el enlace C(5)-H_{ec} (1,0868 Å), no obstante, $\Delta d = 0,002 \text{ \AA}$ es un orden de magnitud menor que en los casos anteriores.

Consideremos ahora las propiedades topológicas locales calculadas en los puntos críticos de enlace. Antes recordemos, que el laplaciano de la densidad de carga, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$, da una medida de la acumulación ó reducción de carga electrónica en una dada región del espacio. De esta forma, un valor alto y negativo del laplaciano en una determinada región, significa que en dicha región hay mayor concentración de carga electrónica [24]. En la tabla 5.1, puede verse que, los valores más altos de densidad y de laplaciano más negativo se encuentran, en cada caso, sobre los enlaces más cortos. Esto indica que alrededor de estos enlaces hay mayor acumulación de carga. Así, la densidad en el punto crítico de enlace C(2)-H_{ec} es 0,0134 u.a. mayor que en el enlace C(2)-H_{ax}, mientras que el laplaciano es 0,1009 u.a. más negativo en el primero.

Sobre los enlaces C(4,6)-H_{ec}/C(4,6)-H_{ax} se encuentran resultados similares, pero con diferencias menos notables (0,0081 u.a. en $\rho(\mathbf{r}_c)$ y 0,0595 u.a. en $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$). Mientras que las diferencias en $\rho(\mathbf{r}_c)$ y $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ sobre los enlaces C(5)-H son 0,0038 u.a. y 0,0197 u.a., respectivamente. También en este caso la mayor densidad y el laplaciano más negativo se encuentran para el enlace más corto, que en este caso es el C-H axial.

También es interesante notar que los enlaces C(2)-N(1,3) son marcadamente más cortos (1,4462 Å) que los enlaces C(4,6)-N(1,3) (1,4525 Å). Al mismo tiempo, como podemos ver en la tabla 5.1, la mayor densidad (0,2846 u.a. vs 0,2759 u.a.) y el laplaciano más negativo (-0,9360 vs -0,8444) se encuentran en los puntos críticos de los enlaces C(2)-N(1,3).

Debe destacarse además que los distintos enlaces C-N, exhiben elipticidades notablemente diferentes. La elipticidad de un enlace, definida por la relación $\epsilon = \lambda_1/\lambda_2 - 1$, donde $|\lambda_1| > |\lambda_2|$ (curvaturas perpendiculares al camino de enlace), proporciona una medida

del grado de carácter π de un enlace o en términos más generales, una medida del grado de acumulación de carga electrónica en un plano determinado.

Ha sido demostrado [25], que cuando un enlace posee simetría cilíndrica, las dos curvaturas negativas de ρ en el punto crítico de enlace son de igual magnitud. Sin embargo, si la carga electrónica está preferencialmente acumulada en un dado plano, a lo largo del camino de enlace (como ocurre por ej., en un enlace π) entonces, las velocidades de disminución de ρ a lo largo de los ejes perpendiculares a la trayectoria de enlace son diferentes. En este caso, las magnitudes de las curvaturas negativas pierden simetría y la elipticidad es mayor que cero. En un estudio realizado por Bader y col. [25], se encontró que la elipticidad del enlace C-C que es igual a cero en el etano, alcanza un valor de 0,45 en el etileno, reflejando claramente el carácter π de este enlace. Como puede verse en la tabla 5.1, las elipticidades de los enlaces C-N alcanzan valores mucho menores, sin embargo es importante destacar que la elipticidad de los enlaces C(2)-N(1,3) es significativamente mayor (0,0745) que sobre los enlaces C(4,6)-N(1,3) (0,0243). Esto puede explicarse en función de las interacciones hiperconjugativas postuladas para este compuesto. De acuerdo con el esquema que se muestra en la figura 5.4 los pares no enlazantes del N, se deslocalizan parcialmente sobre los enlaces C-N, provocando un aumento del carácter π de estos enlaces. Este aumento es mayor sobre los enlaces C(2)-N(1,3), por estar el C(2) adyacente a dos átomos de nitrógeno.

Al mismo tiempo como se observa en la tabla 5.1, la elipticidad del enlace C(2)-H axial es notablemente mayor que la del enlace C(2)-H ecuatorial y la explicación también se encuentra considerando la interacción hiperconjugativa esquematizada en la figura 5.4. La deslocalización del par electrónico del enlace axial provoca un desbalance de las curvaturas negativas que determinan la contracción de ρ hacia r_c , λ_1 y λ_2 . Dando como resultado un enlace con menor simetría cilíndrica y como consecuencia, de mayor elipticidad. También es necesario señalar que el hecho de que la elipticidad de los enlaces C-H ecuatoriales sea distinta de cero, se debe a que el entorno electrónico de estos enlaces también se ve afectado por otras interacciones hiperconjugativas, aunque en un grado mucho menor que los enlaces C-H axiales.

Sobre los enlaces C(5)-H en cambio, la mayor elipticidad se encuentra en el punto crítico del enlace ecuatorial (0,0013 vs 0,0009). Aparentemente este resultado podría deberse a una interacción hiperconjugativa entre el enlace N-H y el enlace antiperiplanar C(5)-H_{ec} que

debilita y alarga el enlace ecuatorial, y al mismo tiempo provoca una mayor deslocalización del par electrónico correspondiente a este enlace.

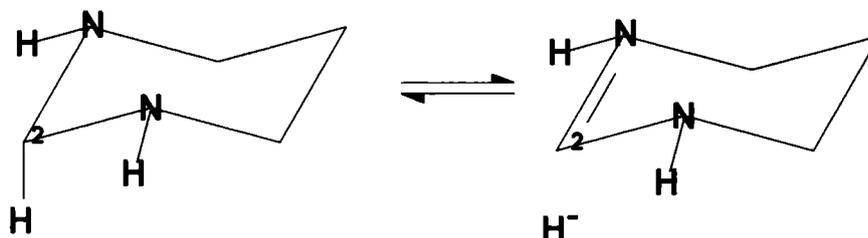


Fig. 5.4: Interacción hiperconjugativa: $n_N \rightarrow \sigma^*_{C(2)-H_{ax}}$ en la conformación ecuatorial/ecuatorial de la hexahidro-1,3-pirimidina.

Analicemos ahora las propiedades promedio obtenidas por integración sobre las distintas cuencas atómicas (Ω). Los valores informados en la tabla 5.2 corresponden a carga atómica $q(\Omega)$, población electrónica $N(\Omega)$, energía atómica $E(\Omega)$ y energía potencial nuclear-electrónica o intra-atómica $V(\Omega)$ (energía potencial de un dado núcleo y los electrones dentro de su propia cuenca).

En la tabla 5.2, se observa que la carga sobre los átomos de nitrógeno es negativa ($q(N) = -1,243e$ y $N(N) = 8,243e$), mientras que sobre los carbonos adyacentes, la carga atómica es positiva, encontrándose el valor positivo más alto sobre el C(2).

El C(5), por otra parte, presenta propiedades atómicas similares al átomo de C en el metano (ver tabla 3.4). Sobre esta base, podemos tomar a dicho átomo como referencia, para ver como varían las propiedades atómicas sobre los otros C bajo la influencia del heteroátomo. Esto nos permite decir que sobre los C(2, 4 y 6) se observa pérdida de carga electrónica. Esta pérdida relativa de carga provoca la desestabilización energética de los C(2, 4 y 6) como se ve reflejado en los valores de las energías atómica y potencial intra-atómica ($-E = 37,2209$ u.a.; $-V = 85,9495$ u.a.), los cuales resultan menos negativos que sobre el C(5) ($-E = 37,7473$ u.a.; $-V = 89,3644$ u.a.).

Tabla 5.2: Propiedades atómicas promedio calculadas sobre los distintos átomos para la forma ecuatorial/ecuatorial de la hexahidro-1,3-pirimidina (figura 5.3b).^{a,b}

	$q(\Omega)$	$N(\Omega)$	$-E(\Omega)$	$-V(\Omega)$
C(2)	1.010	4,990	37,2209	85,9495
^c C(4,6)	0,567	5,433	37,4825	87,6844
C(5)	0,155	5,845	37,7473	89,3644
^c N(1,3)	-1,243	8,243	55,0358	134,6998
^d H _{ax} -C(2)	-0,097	1,097	0,6690	1,3702
H _{ec} -C(2)	-0,032	1,032	0,6521	1,3298
H _{ax} -C(4,6)	-0,086	1,086	0,6632	1,3613
H _{ec} -C(4,6)	-0,046	1,046	0,6522	1,3353
H _{ax} -C(5)	-0,032	1,032	0,6412	1,3183
H _{ec} -C(5)	-0,065	1,065	0,6523	1,3438

^aLas propiedades atómicas fueron calculadas al nivel MP2/6-311++G**//RHF/6-31G**.

^bLa propiedades están expresadas en u.a.

^cLos C(4) y C(6) y los N(1) y N(3) son equivalente por simetría y se indican como C(4,6) y N(1,3), respectivamente. ^dLa notación H_{ax}-C(2) se utiliza para indicar que la propiedad corresponde al Haxial sobre el C(2), ídem en los otros casos.

En cuanto a los átomos de hidrógeno, también en este caso podemos tomar al átomo de hidrógeno del metano, como referencia (tabla 3.4, $q = -0,035e$), para ver como varían respecto de él, las distintas propiedades atómicas calculadas para los átomos de hidrógeno. Sobre los hidrógenos del C(2), se encuentra así, ganancia de carga electrónica. En mayor grado sobre el hidrógeno axial. Por otra parte, las energías E y V , sobre el hidrógeno axial son ligeramente más negativas que sobre el hidrógeno ecuatorial.

La misma tendencia se observa para los hidrógenos unidos a los C(4 y 6). Contrariamente, sobre los hidrógenos unidos al C(5), se encuentra que la carga negativa sobre el hidrógeno axial es ligeramente menor que la del hidrógeno ecuatorial y las energías E y V son menos negativas. Así, de acuerdo con estos resultados el hidrógeno axial sobre los C(2, 4

y 6) es relativamente más estable que el hidrógeno ecuatorial, mientras que lo contrario sucede sobre el C(5), es decir, en este caso el hidrógeno axial resulta menos estable.

En este punto es preciso señalar, que las cargas atómicas pueden variar considerablemente según la técnica que se emplee para obtenerlas. Debido a ello, los resultados obtenidos aquí fueron examinados con otros métodos de análisis poblacional, encontrándose las mismas tendencias cualitativas. Esto, sumado al hecho de que aquí se comparan las cargas en forma relativa, permite suponer que las interpretaciones que se hacen en base a los resultados de la topología de la densidad de carga, no variarán sustancialmente con otros métodos (Una revisión detallada del problema de las cargas atómicas puede encontrarse en la referencia [26]).

Analicemos finalmente los resultados del análisis NBO para este compuesto. En la tabla 5.3a se muestran las poblaciones electrónicas y las energías de los orbitales antienlazantes. Las principales interacciones de transferencia de carga entre los orbitales dadores y aceptores se muestran en las tablas 5.3b-5.3d.

Tabla 5.3a: Poblaciones electrónicas y energías de los orbitales antienlazantes obtenidas por el método NBO sobre la hexahidro-1,3-pirimidina (ver figura 5.3b).

Antienlace	Población	Energía
$\sigma^*_{C(2)\text{-Hax}}$	0,04328	0,61838
$\sigma^*_{C(2)\text{-Hec}}$	0,01348	0,67299
$\sigma^*_{C(4,6)\text{-Hax}}$	0,02910	0,63719
$\sigma^*_{C(4,6)\text{-Hec}}$	0,01199	0,67618
$\sigma^*_{C(5)\text{-Hax}}$	0,01367	0,67432
$\sigma^*_{C(5)\text{-Hec}}$	0,00779	0,67008
$\sigma^*_{C(4,6)\text{-N(1,3)}}$	0,01261	0,64599
$\sigma^*_{C(2)\text{-N(1,3)}}$	0,01715	0,65056

^aEl análisis NBO, se realizó al nivel MP2/6-311++G**//RHF/6-31G**.

^bLos resultados se expresan en u.a.

^cLos C(4) y C(6) y los N(1) y N(3) son equivalente por simetría y se indican como C(4,6) y N(1,3), respectivamente.

El análisis de la tabla 5.3a, muestra que las poblaciones electrónicas de los orbitales antienlazantes $\sigma^*_{C(2)-H_{ax}}$ y $\sigma^*_{C(2)-H_{ec}}$ difieren significativamente ($\Delta\sigma^*=0,03080e$), siendo mayor sobre el antienlace $\sigma^*_{C(2)-H_{ax}}$. La energía orbital de este último antienlace, por otra parte resulta menos positiva, siendo la diferencia entre ambas 0,05461 u.a.

La explicación para estos resultados se encuentra considerando las distintas interacciones en las que intervienen estos orbitales.

Como puede verse en la tabla 5.3b el par no enlazante de cada nitrógeno está involucrado en una fuerte interacción de transferencia de carga (10,77 kcal/mol) con el orbital antienlazante $\sigma^*_{C(2)-H_{ax}}$ antiperiplanar. Mientras que la energía de interacción con el antienlace $\sigma^*_{C(2)-H_{ec}}$, es marcadamente menor (2,09 kcal/mol).

En la tabla 5.3b también se observa una interacción entre el enlace C-N y el antienlace $\sigma^*_{C(2)-H_{ec}}$ antiperiplanar. Aunque notablemente más débil (1,40 kcal/mol), que la interacción $n_N \rightarrow \sigma^*_{C(2)-H_{ax}}$, lo que debe atribuirse a la menor capacidad dadora del enlace C-N comparada con la del par no enlazante del nitrógeno.

En definitiva, si consideramos todas las interacciones de transferencia de carga al antienlace $\sigma^*_{C(2)-H_{ax}}$ podemos ver que esta es notablemente mayor (21,54 Kcal/mol) que la transferencia total de carga, al antienlace $\sigma^*_{C(2)-H_{ec}}$ (6,98 kcal/mol) y esto explica la notable diferencia en población electrónica que exhiben estos antienlaces.

Tabla 5.3b: Principales interacciones de transferencia de carga entre los orbitales dadores y los orbitales aceptores $\sigma^*_{C(2)-H_{ax}}$ y $\sigma^*_{C(2)-H_{ec}}$. Las energías están expresadas en kcal/mol.

$E^{(2)}$ (dador \rightarrow aceptor)	$\sigma^*_{C(2)-H_{ax}}$	$\sigma^*_{C(2)-H_{ec}}$
$n_{N(1)} \rightarrow \sigma^*_{C(2)-H}$	10,77	2,09
$n_{N(3)} \rightarrow \sigma^*_{C(2)-H}$	10,77	2,09
$\sigma_{C(6)-N(1)} \rightarrow \sigma^*_{C(2)-H}$		1,40
$\sigma_{C(4)-N(3)} \rightarrow \sigma^*_{C(2)-H}$		1,40

*El análisis NBO, se realizó al nivel MP2/6-311++G**//RHF/6-31G**.

Sobre los antienlaces $\sigma^*_{C(4,6)\text{-Hax}}$ y $\sigma^*_{C(4,6)\text{-Hec}}$ se observan tendencias similares. En la tabla 5.3c, se resumen las principales interacciones que involucran a estos orbitales. Análogamente a lo que se encuentra sobre el C(2), las interacciones de transferencia de carga al antienlace $\sigma^*_{C(4,6)\text{-Hax}}$ son más favorables que las de transferencia al antienlace $\sigma^*_{C(4,6)\text{-Hec}}$, lo que se traduce en una mayor población electrónica del antienlace $\sigma^*_{C(4,6)\text{-Hax}}$. Lo mismo puede decirse cuando se comparan las energías de estos orbitales. Se observa así, que la energía del orbital antienlazante $\sigma^*_{C(4,6)\text{-Hax}}$ es menos positiva que la del orbital $\sigma^*_{C(4,6)\text{-Hec}}$, debido a ello, la diferencia de energía entre este antienlace y el par no enlazante del N es menor y la interacción es por lo tanto más favorable. También resulta interesante destacar que la energía correspondiente a la interacción $n_N \rightarrow \sigma^*_{C(4,6)\text{-Hax}}$ es ligeramente mayor (11,08 kcal/mol) que la que corresponde a la interacción $n_N \rightarrow \sigma^*_{C(2)\text{-Hax}}$ (10,77 kcal/mol). Este hecho puede explicarse teniendo en cuenta que la repulsión entre los pares no enlazantes de los átomos de nitrógeno provoca una disminución del solapamiento entre estos orbitales y el orbital antienlazante $\sigma^*_{C(2)\text{-Hax}}$, conduciendo a una menor energía de interacción.

Tabla 5.3c: Principales interacciones de transferencia de carga entre los orbitales dadores y los orbitales aceptores: $\sigma^*_{C(4,6)\text{-Hax}}$ y $\sigma^*_{C(4,6)\text{-Hec}}$. Las energías están expresadas en kcal/mol.

$E^{(2)}$ (dador \rightarrow aceptor)	$\sigma^*_{C(4,6)\text{-Hax}}$	$\sigma^*_{C(4,6)\text{-Hec}}$
$n_{N(3,1)} \rightarrow \sigma^*_{C(4,6)\text{-H}}$	11,08	2,01
$\sigma_{C(5)\text{-Hax}} \rightarrow \sigma^*_{C(4,6)\text{-H}}$	3,52	
$\sigma_{N(1)\text{-C(2)}} \Rightarrow \sigma^*_{C(4,6)\text{-H}}$		1,48

*El análisis NBO, se realizó al nivel MP2/6-311++G**//RHF/6-31G**.

Las principales interacciones de transferencia de carga que involucran a los antienlaces $\sigma^*_{C(5)\text{-Hec}}$ y $\sigma^*_{C(5)\text{-Hax}}$, son dadas en la tabla 5.3d. En la tabla 5.3a, se observa que la población del antienlace $\sigma^*_{C(5)\text{-Hax}}$, es sólo ligeramente mayor que la del antienlace $\sigma^*_{C(5)\text{-Hec}}$, sin embargo, contrariamente a lo que se vio sobre los antienlaces discutidos anteriormente, la energía orbital

del antienlace $\sigma^*_{C(5)\text{-Hax}}$ resulta más positiva que la del antienlace $\sigma^*_{C(5)\text{-Hec}}$. Por otra parte, la interacción $\sigma_{C(4)\text{-Hax}} \rightarrow \sigma^*_{C(5)\text{-Hax}}$ es mucho más débil (3,31 kcal/mol) que la interacción $n_N \rightarrow \sigma^*_{C\text{-Hax}}$, aunque más favorable que la interacción $\sigma_{C(4)\text{-N(3)}} \rightarrow \sigma^*_{C(2)\text{-Hec}}$. Estos resultados permiten explicar la diferencia mucho menor que se observa en las distancias de enlace C(5)-H.

Tabla 5.3d: Principales interacciones de transferencia de carga entre los orbitales dadores y los orbitales aceptores: $\sigma^*_{C(5)\text{-Hax}}$ y $\sigma^*_{C(5)\text{-Hec}}$. Las energías están expresadas en kcal/mol.

$E^{(2)}$ (dador \rightarrow aceptor)	$\sigma^*_{C(5)\text{-Hax}}$	$\sigma^*_{C(5)\text{-Hec}}$
$\sigma_{C(4)\text{-Hax}} \rightarrow \sigma^*_{C(5)\text{-H}}$	3,31	-
$\sigma_{N(1)\text{-C(6)}} \rightarrow \sigma^*_{C(5)\text{-H}}$		1,50
$\sigma_{C(6)\text{-Hax}} \rightarrow \sigma^*_{C(5)\text{-H}}$	3,31	
$\sigma_{N(3)\text{-C(4)}} \rightarrow \sigma^*_{C(5)\text{-H}}$		1,50

*El análisis NBO, se realizó al nivel MP2/6-311++G**//RHF/6-31G**.

Como vemos, los resultados obtenidos sobre la hexahidro-1,3-pirimidina permiten confirmar la ocurrencia de distintas interacciones hiperconjugativas. La importancia de las mismas disminuye en el orden: $n_N \rightarrow \sigma^*_{C\text{-Happ}} > \sigma_{C\text{-H}} \rightarrow \sigma^*_{C\text{-Happ}} > \sigma_{C\text{-N}} \rightarrow \sigma^*_{C\text{-Happ}}$.

Estas interacciones, como puede deducirse a través de la topología, provocan cambios notables en el entorno electrónico de los orbitales involucrados. Los mayores cambios se observan sobre el C anomérico adyacente a dos N, lo que sugiere un cierto grado de aditividad de estas interacciones. En el otro extremo, los cambios menores se observan sobre el C(5) adyacente a dos átomos de C.

Ha sido demostrado [27-28], que las interacciones del tipo 2orbitales-2electrones como lo son las interacciones hiperconjugativas, son estabilizantes. Esto explica el hecho de que los hidrógenos axiales sobre los C(2, 4 y 6), aunque más largos, sean energéticamente más estables que los hidrógenos ecuatoriales. En cambio en los hidrógenos del C(5), sobre el cual operan interacciones del tipo $\sigma_{C\text{-H}} \rightarrow \sigma^*_{C\text{-Happ}}$ mucho más débiles, no se observan diferencias marcadas en los parámetros geométricos ni en las propiedades topológicas.

1,3-Dioxano. Los resultados informados en la tabla 5.4 corresponden a las distancias de enlaces y propiedades topológicas determinadas en el 1,3-dioxano (figura 5.5). En la última columna se indican las constantes de acoplamiento experimentales $^1J(\text{C-H})$, tomadas de la referencia [19].

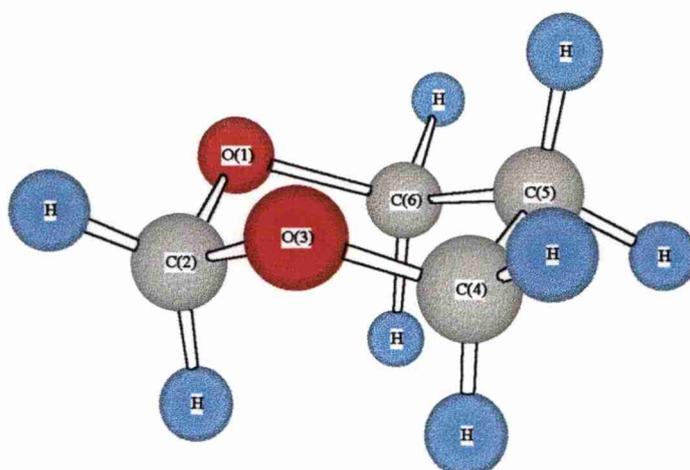


Figura 5.5 : 1,3-dioxano

Tabla 5.4: Distancias de enlaces y propiedades topológicas locales en los puntos críticos de enlaces estimados en el 1,3-dioxano^{a,b}.

	$d(\text{Å})$	$\rho(r_c)$	$\nabla^2 \rho(r_c)$	ϵ	$^1J(\text{C-H})^\#$
C(2)-H _{ax}	1,0935	0,2945	-1,1034	0,0359	158,6
C(2)-H _{ec}	1,0788	0,3062	-1,1985	0,0270	167,5
^c C(4,6)-H _{ax}	1,0915	0,2889	-1,0637	0,0438	143,6
C(4,6)-H _{ec}	1,0818	0,2966	-1,1222	0,0395	145,0
C(5)-H _{ax}	1,0853	0,2865	-1,0413	0,0012	128,9
C(5)-H _{ec}	1,0868	0,2830	-1,0219	0,0017	128,9
^d C(2)-O(1,3)	1,3844	0,2757	-0,1940	0,1813	
C(4,6)-O(3,1)	1,4045	0,2581	-0,0798	0,0106	

^a Propiedades calculadas al nivel MP2/6-311++G**//RHF/6-31G**.

^b Las propiedades están expresadas en u.a. ^c Los subíndices “ax” y “ec” se refieren a un enlace axial y a uno ecuatorial, respectivamente. ^d Los C(4) y C(6) y los O(1) y O(3) son equivalente por simetría y se indican como C(4,6) y O(1,3), respectivamente. [#] Los valores de J tomados de la ref. [19] están expresados en Hz.

En la tabla 5.4, puede verse que en el 1,3-dioxano se observan las mismas tendencias que las encontradas en la hexahidro-1,3-pirimidina. Tanto en las distancias de enlaces, como en las propiedades topológicas.

Así, sobre el C(2) se observa que el enlace C-H axial es 0,0147 Å más largo que el enlace C-H ecuatorial, la densidad es 0,0117 u. a. menor y el laplaciano es 0,0951 u.a. menos negativo. Al mismo tiempo se observa que la elipticidad de este enlace es mayor que la del enlace ecuatorial, lo que permite anticipar que los pares no enlazantes de los átomos de oxígeno, se deslocalizan principalmente sobre el enlace C-H axial.

Sobre los hidrógenos de los C(4,6) se observan las mismas tendencias, siendo las diferencias en distancia, densidad y laplaciano: $\Delta d = 0,0132 \text{ \AA}$; $\Delta\rho(\mathbf{r}_e) = 0,0077 \text{ u.a.}$ y $\Delta\nabla^2\rho(\mathbf{r}_e) = 0,0585 \text{ u.a.}$, respectivamente. La elipticidad también en este caso, es mayor para el hidrógeno axial.

En cambio sobre los hidrógenos del C(5), todas las propiedades muestran una tendencia opuesta. La distancia de enlace C-H axial en este caso resulta más corta que la distancia de enlace C-H ecuatorial ($\Delta d = 0,0015 \text{ \AA}$). Las diferencias en densidad y laplaciano son $\Delta\rho(\mathbf{r}_e) = 0,0035 \text{ u.a.}$ y $\Delta\nabla^2\rho(\mathbf{r}_e) = 0,0194 \text{ u.a.}$, encontrándose el valor más alto de densidad y el laplaciano más negativo, sobre el enlace axial. Por otra parte, contrariamente a lo observado sobre los otros pares de hidrógenos, la elipticidad del enlace axial, resulta ligeramente menor que la del enlace ecuatorial.

Vemos también en la tabla 5.4 que los enlaces C(2)-O(1,3) son notablemente más cortos (1,3844 Å) que los enlaces C(4,6)-O(1,3) (1,4045 Å). Así, en el punto crítico del primer enlace se observa mayor acumulación de carga electrónica, como se ve reflejado en los valores marcadamente mayores de la densidad y del laplaciano, ($\rho(\mathbf{r}_e) = 0,2757 \text{ u.a.}$ vs 0,2581 u.a.), ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}_e) = -1,1985 \text{ u.a.}$ vs -0,0798 u.a.).

Por otra parte, la elipticidad de los enlaces C(2)-O(1,3), es notablemente mayor (un orden de magnitud) que la de los enlaces C(4,6)-O(1,3), (0,1813 vs 0,0106). También aquí, de igual forma que en la hexahidro-1,3-pirimidina, este resultado puede interpretarse como una manifestación de las interacciones hiperconjugativas entre los pares no enlazantes de los oxígenos con el enlace antiperiplanar, el C-H axial. Así, la deslocalización que se consigue a través de estas interacciones provoca un aumento del carácter π de los enlaces C-O, y explica los valores observados de elipticidades.

Consideremos ahora las propiedades atómicas promedio. En la tabla 5.5 se informan las siguientes propiedades: carga atómica $q(\Omega)$, población electrónica $N(\Omega)$, energía total atómica $E(\Omega)$ y energía potencial intra-atómica $V(\Omega)$.

Tabla 5.5: Propiedades atómicas promedio obtenidas en el 1,3-dioxano.^{a,b}

	$q(\Omega)$	$N(\Omega)$	$-E(\Omega)$	$-V(\Omega)$
C(2)	1,321	4,679	36,9726	84,4400
C(4,6)	0,680	5,320	37,3887	87,1095
C(5)	0,134	5,866	37,7728	89,4679
O(1,3)	-1,283	9,283	75,6116	185,4888
H _{ax} -C(2)	-0,046	1,046	0,6570	1,3397
H _{ec} -C(2)	0,017	0,983	0,6370	1,2951
H _{ax} -C(4,6)	-0,055	1,055	0,6550	1,3415
H _{ec} -C(4,6)	-0,014	1,014	0,6427	1,3134
H _{ax} -C(5)	-0,032	1,032	0,6407	1,3182
H _{ec} -C(5)	-0,050	1,050	0,6437	1,3289

^aLas propiedades atómicas fueron calculadas al nivel MP2/6-311++G**//RHF/6-31G**.

^bLa propiedades están expresadas en u.a.

^cLos C(4) y C(6) y los O(1) y O(3) son equivalentes por simetría y se indican como C(4,6) y O(1,3), respectivamente. ^dLa notación H_{ax}-C(2) se utiliza para indicar que la propiedad corresponde al H axial sobre el C(2), idem en los otros casos.

Como podemos ver en la tabla 5.5, el valor más alto de carga positiva, se observa sobre el C(2) adyacente a los dos átomos de oxígeno, y al mismo tiempo sobre este C, se encuentran los valores menos negativos de las energías atómica e intra-atómica. Sobre el C(5), en cambio la carga positiva es menor y los valores de las energías atómica e intra-atómica son más negativos. Estas observaciones señalan que la elevada electronegatividad del oxígeno provoca

la disminución de la población electrónica de los átomos de carbonos adyacentes y como consecuencia de ello, la desestabilización energética de los mismos.

Si se analizan los resultados obtenidos sobre los átomos de hidrógeno, podemos ver que las poblaciones electrónicas sobre los hidrógenos axiales unidos a los C(2, 4 y 6) son mayores que sobre los hidrógenos ecuatoriales. En cambio, sobre el C(5), la población electrónica del hidrógeno axial es menor que la del hidrógeno ecuatorial.

Por otra parte, las cargas sobre los hidrógenos unidos al C(2) tienen signos opuestos (es negativa sobre el hidrógeno axial y positiva sobre el hidrógeno ecuatorial), mientras que en todos los otros casos, tanto los hidrógenos axiales como los ecuatoriales tienen carga negativa. La carga negativa es mayor para los hidrógenos axiales unidos a los C(4 y 6) y es menor para el hidrógeno axial unido al C(5). Al mismo tiempo, si comparamos las energías atómicas e intra-atómicas podemos ver que los valores más negativos se encuentran sobre los hidrógenos axiales de los C(2, 4 y 6) y sobre el hidrógeno ecuatorial del C(5). Vemos así, que tanto para los átomos de hidrógeno como para los de carbono, los valores más altos de poblaciones electrónicas se corresponden con los valores más negativos de energías atómicas e intra-atómicas y por lo tanto con la mayor estabilidad energética.

A continuación se analizan los resultados NBO para el 1,3-dioxano. En la tabla 5.6a se informan las poblaciones electrónicas y las energías de los orbitales antienlazantes. Las principales interacciones de transferencia de carga entre los orbitales dadores y aceptores se muestran en las tablas 5.6b-5.6d.

Como puede verse en la tabla 5.6a, la población del antienlace $\sigma^*_{C(2)\text{-Hax}}$ es 0,01802e mayor que la del antienlace $\sigma^*_{C(2)\text{-Hec}}$. Mientras que la del antienlace $\sigma^*_{C(4,6)\text{-Hax}}$ es 0,01064e mayor que la del antienlace $\sigma^*_{C(4,6)\text{-Hec}}$. Al mismo tiempo, es importante notar que las energías de los orbitales antienlazantes $\sigma^*_{C(2)\text{-Hax}}$ y $\sigma^*_{C(4,6)\text{-Hax}}$ son menos positiva que la de los orbitales $\sigma^*_{C(2)\text{-Hec}}$ y $\sigma^*_{C(4,6)\text{-Hec}}$. Las diferencias de energías entre los primeros orbitales y la de los pares no enlazantes del oxígeno son por lo tanto menores, lo que favorece las interacciones hiperconjugativas entre estos orbitales.

Sobre el C(5) la población del antienlace $\sigma^*_{C(5)\text{-Hax}}$ es sólo ligeramente mayor que la del antienlace $\sigma^*_{C(5)\text{-Hec}}$, mientras que la energía orbital resulta ligeramente más positiva sobre el primer antienlace.

Veamos como pueden explicarse estos resultados en términos de las energías perturbativas de segundo orden que se muestran en las tablas 5.6b-5.6d.

Tabla 5.6a: Poblaciones electrónicas y energías de los orbitales antienlazantes obtenidas por el método NBO sobre el 1,3-dioxano.

Antienlace	Población	Energía
$\sigma^*_{C(2)-H_{ax}}$	0,03608	0,61385
$\sigma^*_{C(2)-H_{ec}}$	0,01806	0,66316
$\sigma^*_{C(4,6)-H_{ax}}$	0,02417	0,62772
$\sigma^*_{C(4,6)-H_{ec}}$	0,01353	0,66482
$\sigma^*_{C(5)-H_{ax}}$	0,01319	0,64985
$\sigma^*_{C(5)-H_{ec}}$	0,00804	0,64929
$\sigma^*_{C(4,6)-O(1,3)}$	0,01525	0,59102
$\sigma^*_{C(2)-O(1,3)}$	0,03343	0,61331

*El análisis NBO, se realizó al nivel MP2/6-311++G**//RHF/6-31G**.

^bLos resultados se expresan en u.a.

Como puede verse en la tabla 5.6b, si se consideran todas las interacciones que involucran a los antienlaces $\sigma^*_{C(2)-H_{ax}}$ y $\sigma^*_{C(2)-H_{ec}}$ se encuentra que la energía total de transferencia de carga (suma de todas las energías, $E^{(2)}$) al antienlace $\sigma^*_{C(2)-H_{ax}}$ resulta notablemente mayor (19,16 kcal/mol), que al antienlace $\sigma^*_{C(2)-H_{ec}}$ (10,58 kcal/mol). Esto muestra que el par no enlazante del oxígeno se deslocaliza principalmente sobre el enlace antiperiplanar a dicho par, el enlace C(2)-H_{ax}. Así, estas interacciones provocan un mayor aumento de la población electrónica del antienlace $\sigma^*_{C(2)-H_{ax}}$ y debilitan y alargan al enlace C(2)-H_{ax}. Esto permite explicar las marcadas diferencias observadas en las distancias de enlaces C(2)-H_{ax}/ C(2)-H_{ec}.

Tabla 5.6b: Principales interacciones de transferencia de carga entre los orbitales dadores y los orbitales aceptores: $\sigma^*_{C(2)\text{-Hax}}$ y $\sigma^*_{C(2)\text{-Hec}}$. Las energías están expresadas en kcal/mol.

$E^{(2)}$ (dador→aceptor)	$\sigma^*_{C(2)\text{-Hax}}$	$\sigma^*_{C(2)\text{-Hec}}$
$n_{1O1} \rightarrow \sigma^*_{C(2)\text{-H}}$	1,60	4,25
$n_{2O1} \rightarrow \sigma^*_{C(2)\text{-H}}$	7,98	
$n_{1O3} \rightarrow \sigma^*_{C(2)\text{-H}}$	1,60	4,25
$n_{2O3} \rightarrow \sigma^*_{C(2)\text{-H}}$	7,98	
$\sigma_{C(6)\text{-O}(1)} \rightarrow \sigma^*_{C(2)\text{-H}}$		1,04
$\sigma_{C(4)\text{-O}(3)} \rightarrow \sigma^*_{C(2)\text{-H}}$		1,04

*El análisis NBO, se realizó al nivel MP2/6-311++G**//RHF/6-31G**.

Sobre los antienlaces $\sigma^*_{C(4,6)\text{-Hax}}$ y $\sigma^*_{C(4,6)\text{-Hec}}$ se observan tendencias similares. En la tabla 5.6c, se resumen las principales interacciones que involucran a estos orbitales. También en este caso, como puede verse en dicha tabla, si se consideran todas las interacciones que involucran a los antienlaces $\sigma^*_{C(4,6)\text{-Hax}}$ y $\sigma^*_{C(4,6)\text{-Hec}}$ se encuentra que la energía total de transferencia de carga al antienlace $\sigma^*_{C(4,6)\text{-Hax}}$ resulta mayor (13,28 kcal/mol), que al antienlace $\sigma^*_{C(4,6)\text{-Hec}}$ (7,61 kcal/mol), lo que se traduce en una mayor población electrónica del antienlace $\sigma^*_{C(4,6)\text{-Hax}}$ y en el debilitamiento y alargamiento del enlace C(4,6)-H_{ax}.

Resulta también de interés destacar que en el 1,3-dioxano (igual que en la hexahidro-1,3-pirimidina) se encuentra que la energía correspondiente a la interacción $n_O \rightarrow \sigma^*_{C(4,6)\text{-Hax}}$ es ligeramente mayor (8,52 kcal/mol) que la que corresponde a la interacción $n_O \rightarrow \sigma^*_{C(2)\text{-Hax}}$ (7,98 kcal/mol). Como se expresó anteriormente, esto podría ser consecuencia de la repulsión entre los pares no enlazantes (app) de los átomos de oxígeno, que provocan una disminución del solapamiento entre estos orbitales y el orbital $\sigma^*_{C(2)\text{-Hax}}$ dando como resultado una menor energía de interacción.

Tabla 5.6c: Principales interacciones de transferencia de carga entre los orbitales dadores y los orbitales aceptores: $\sigma^*_{C(4,6)\text{-Hax}}$ y $\sigma^*_{C(4,6)\text{-Hec}}$. Las energías están expresadas en kcal/mol.

$E^{(2)}$ (dador→aceptor)	$^a\sigma^*_{C(6)\text{-Hax}}$	$\sigma^*_{C(6)\text{-Hec}}$
$n_{1O(1)} \rightarrow \sigma^*_{C(6)\text{-H}}$	1,40	3,91
$n_{2O(1)} \rightarrow \sigma^*_{C(6)\text{-H}}$	8,52	
$\sigma_{C(5)\text{-Hax}} \rightarrow \sigma^*_{C(6)\text{-H}}$	3,36	
$\sigma_{O(1)\text{-C}(2)} \rightarrow \sigma^*_{C(6)\text{-H}}$		1,09
$\sigma_{C(4)\text{-C}(5)} \rightarrow \sigma^*_{C(6)\text{-H}}$		2,04
$\sigma_{C(5)\text{-Hax}} \rightarrow \sigma^*_{C(6)\text{-H}}$		0,57

$^a\sigma^*_{C(4)\text{-H}}$ y $\sigma^*_{C(6)\text{-H}}$ son equivalentes por simetría, por lo que se indica sólo uno de ellos.

Tabla 5.6d: Principales interacciones de transferencia de carga entre los orbitales dadores y los orbitales aceptores: $\sigma^*_{C(5)\text{-Hax}}$ y $\sigma^*_{C(5)\text{-Hec}}$. Las energías están expresadas en kcal/mol.

$E^{(2)}$ (dador→aceptor)	$\sigma^*_{C(5)\text{-Hax}}$	$\sigma^*_{C(5)\text{-Hec}}$
$n_{O(1)} \rightarrow \sigma^*_{C(5)\text{-H}}$		0,76
$n_{O(3)} \rightarrow \sigma^*_{C(5)\text{-H}}$		0,76
$\sigma_{C(6)\text{-Hax}} \rightarrow \sigma^*_{C(5)\text{-H}}$	3,20	
$\sigma_{C(4)\text{-Hax}} \rightarrow \sigma^*_{C(5)\text{-H}}$	3,20	
$\sigma_{C(4)\text{-O}(3)} \rightarrow \sigma^*_{C(5)\text{-H}}$		1,22
$\sigma_{C(6)\text{-O}(1)} \rightarrow \sigma^*_{C(5)\text{-H}}$		1,22

Consideremos finalmente las principales interacciones de transferencia de carga que involucran a los antienlaces $\sigma^*_{C(5)\text{-Hax}}$ y $\sigma^*_{C(5)\text{-Hec}}$. Las energías correspondientes a estas interacciones son dadas en la tabla 5.6d. En esta tabla se observa que las principales interacciones en las que participa el antienlace $\sigma^*_{C(5)\text{-Hax}}$ involucran a un enlace C-H como dador. Además debe destacarse que si bien la transferencia total de carga al antienlace $\sigma^*_{C(5)\text{-Hax}}$ es mayor (6,40 kcal/mol) que al antienlace $\sigma^*_{C(5)\text{-Hec}}$ (3,96 kcal/mol), la diferencia entre estas

energías totales es marcadamente menor que las que se encontraron anteriormente sobre los antienlaces $\sigma^*_{C(2)-H}$ y $\sigma^*_{C(4,6)-H}$. Así, la población electrónica del antienlace $\sigma^*_{C(5)-H_{ax}}$ es sólo ligeramente mayor que la del antienlace $\sigma^*_{C(5)-H_{ec}}$, y al mismo tiempo, las distancias de enlaces C(5)-H_{ax}/C(5)-H_{ec} muestran poca diferencia (ver tabla 5.4). En la tabla 5.6d también se observan dos interacciones muy débiles (0,76 kcal/mol) entre los pares no enlazantes, seudoecuatoriales del oxígeno y el enlace C(5)-H_{ec}, las llamadas interacciones β -oxígeno [29] (ver figura 5.6).

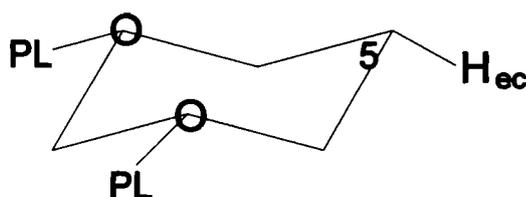


Figura 5.6: Orbitales que intervienen en las interacciones β -oxígeno ($n_O \rightarrow \sigma^*_{C-H_{ec}}$).

De acuerdo con los valores de $^1J(C-H)$ determinados experimentalmente por Juaristi y col. [19], en el 1,3-dioxano, sobre los hidrógenos distereotrópicos de los C(2, 4 y 6), los valores más altos de J se corresponden con los enlaces más cortos, (*efecto Perlin normal*). Aquí, observamos además una correspondencia con los valores más altos de la densidad y del laplaciano en los puntos críticos de enlace, (enlaces C-H ecuatoriales). Por otra parte, las elipticidades de enlaces, y las propiedades atómicas promedio, permiten anticipar claramente la existencia de interacciones hiperconjugativas que pudieron ser confirmadas posteriormente mediante el análisis NBO. A través de este análisis, pudo verse que las interacciones hiperconjugativas dominantes del tipo $n_O \rightarrow \sigma^*_{C-H_{ax}}$ alargan y debilitan los enlaces C-H axiales conduciendo a valores menores de J.

En cambio, los hidrógenos del C(5) que no muestran diferencias marcadas en las distancias de enlaces ni en las propiedades topológicas, presentan valores similares de J. Esta atenuación del efecto Perlin que también se observa en derivados dimetilados del 1,3-dioxano [30], son atribuidas por Anderson y col. [29], a las interacciones β -oxígeno. El análisis NBO muestra que la interacción $\sigma_{C(6)-O(1)} \rightarrow \sigma^*_{C(5)-H_{ec}}$ es más favorable (1,22 kcal/mol) que las interacciones β -oxígeno, por lo que debe contribuir en mayor medida a la atenuación del efecto Perlin.

1,3-Ditiano. En la tabla 5.7 se dan los resultados del análisis topológico y las distancias de enlace obtenidas sobre el 1,3-ditiano (figura 5.7). En la última columna de esta tabla se muestran las constantes de acoplamiento $^1J(\text{C-H})$ determinadas experimentalmente por Juaristi y col. [19].

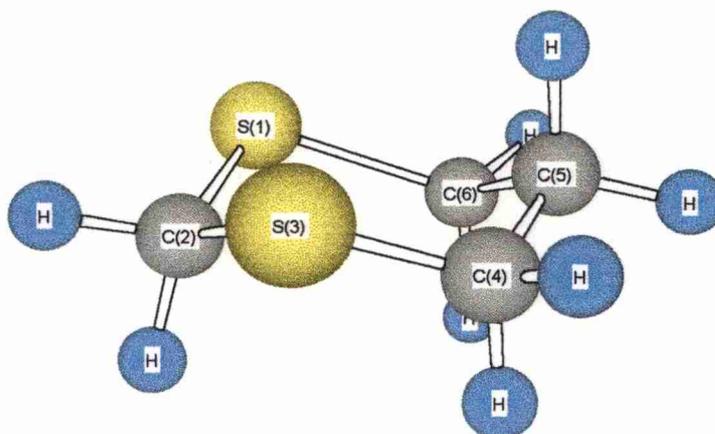


Figura 5.7: 1,3-Ditiano

Tabla 5.7: Distancias de enlaces y propiedades topológicas locales en los puntos críticos de enlaces estimados en el 1,3-ditiano^{a,b}

	$d(\text{Å})$	$\rho(\mathbf{r}_c)$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$	ε	$^1J(\text{C-H})^c$
C(2)-H _{ax}	1,0828	0,2912	-1,0661	0,0159	154,2
C(2)-H _{ec}	1,0813	0,2913	-1,0716	0,0048	146,2
C(4,6)-H _{ax}	1,0857	0,2877	-1,0457	0,0136	137,3
C(4,6)-H _{ec}	1,0833	0,2892	-1,0583	0,0066	132,9
C(5)-H _{ax}	1,0844	0,2887	-1,0573	0,0053	130,2
C(5)-H _{ec}	1,0884	0,2839	-1,0255	0,0048	127,4
C(2)-S(1,3)	1,8100	0,1909	-0,3769	0,1007	
C(4,6)-S(3,1)	1,8170	0,1886	-0,3636	0,0903	

^a Propiedades calculadas al nivel MP2/6-311++G**//RHF/6-31G**. ^b Las propiedades están expresadas en u.a.

^c Los subíndices “ax” y “ec” se refieren a un enlace axial y a uno ecuatorial, respectivamente. ^d Los C(4) y C(6) y los S(1) y S(3) son equivalente por simetría y se indican como C(4,6) y S(1,3), respectivamente. ^e Valores tomados de la referencia [19], se expresan en Hz.

En la tabla 5.7 puede verse que, contrariamente a lo que se observa en el 1,3-dioxano, los valores más altos de J en el 1,3-ditiano se encuentran para los enlaces axiales sobre todos los pares de hidrógenos distereotrópicos (*efecto Perlin inverso*).

Como se mencionó en la introducción, para Wolfe y col. [17], esta inversión relativa de los valores de J en compuestos con oxígeno y azufre se origina en una inversión de las longitudes de enlaces C-H. Según estos autores, en los compuestos con azufre, las interacciones hiperconjugativas dominantes $\sigma_{C-S} \rightarrow \sigma^*_{C-H_{ec}}$ alargan y debilitan a los enlaces ecuatoriales, conduciendo a un menor valor de J . Sin embargo, como ha sido señalado por Juaristi y col. [19], en el 1,3-ditiano todos los enlaces C-H ecuatoriales, son antiperiplanares a los enlaces C-S. De forma que, si las interacciones $\sigma_{C-S} \rightarrow \sigma^*_{C-H_{ec}}$ fuesen más favorables que las interacciones $n_S \rightarrow \sigma^*_{C-H_{ax}}$, la inversión en las distancias de enlaces deberían encontrarse sobre todos los pares de hidrógenos distereotrópicos.

Como puede verse en la tabla 5.7 y en concordancia con los resultados informados por Juaristi y col. [19], la inversión en las distancias de enlace C-H se encuentra solamente sobre el C(5). En este caso el enlace axial es más corto que el ecuatorial. Sobre los otros C en cambio, los enlaces axiales son ligeramente más largos que los ecuatoriales. Estos resultados, que por otra parte, son similares a los que se encontraron en el 1,3-dioxano (ver tabla 5.4), muestran que la inversión en los valores de J en el 1,3-ditiano, no se originan en una inversión de las distancias de enlaces C-H. Al mismo tiempo muestran, que el estudio del efecto Perlin anómalo no puede limitarse a una discusión de las longitudes de enlaces. Debido a ello a continuación se expone un estudio del 1,3-ditiano a través de los análisis topológico y NBO.

Analicemos en primer término, las propiedades topológicas locales calculadas sobre los puntos críticos de enlace.

En la tabla 5.7, puede verse que las densidades, $\rho(r_c)$ en los puntos críticos de los enlaces C(2)-H_{ax} y C(2)-H_{ec} tienen valores similares, mientras que el laplaciano $\nabla^2\rho(r_c)$ es ligeramente mayor sobre el último enlace.

Sobre los enlaces C(4,6)-H se observan las mismas tendencias, encontrándose los valores más altos de densidad y de laplaciano sobre el punto crítico del enlace ecuatorial.

Sobre el C(5) en cambio, los valores ligeramente más altos de densidad y del laplaciano se encuentran sobre el punto crítico del enlace axial. Estos resultados muestran que en todos los casos, los enlaces más cortos exhiben mayor acumulación de carga electrónica.

Si consideramos las elipticidades de enlaces, podemos ver que los valores más altos se encuentran en los puntos críticos de los enlaces C-H_{ax} en todos los casos, aunque la diferencia que se observa sobre los hidrógenos del C(5) es poco significativa.

En la tabla 5.7, también podemos ver que los enlaces C(2)-S(1,3), ligeramente más cortos que los enlaces C(4,6)-S(1,3), presentan un valor ligeramente mayor de la densidad y del laplaciano. Resulta interesante destacar además que las elipticidades de estos enlaces exhiben tendencias muy similares a las encontradas en el 1,3-dioxano, aunque con diferencias menos marcadas. Así, las elipticidades de los enlaces C(2)-S(1,3) y C(4,6)-S(1,3) alcanzan valores de 0,1007 y 0,0903, respectivamente.

Estos resultados sugieren, que de igual forma que en los dos compuestos analizados anteriormente, también en el 1,3-ditiano, los pares no enlazantes de los átomos de azufre se deslocalizan principalmente sobre los enlaces C-H_{ax} antiperiplanares.

Tabla 5.8: Propiedades atómicas promedio sobre los distintos átomos del 1,3-ditiano.^{a,b}

	$q(\Omega)$	$N(\Omega)$	$-E(\Omega)$	$-V(\Omega)$
C(2)	-0,131	6,131	37,7647	89,9997
C(4,6)	0,005	5,995	37,7441	89,6797
C(5)	0,171	5,829	37,7115	89,2630
S(1,3)	0,016	15,984	397,6265	948,3925
H _{ax} -C(2)	0,013	0,987	0,6248	1,2808
H _{ec} -C(2)	0,035	0,965	0,6132	1,2609
H _{ax} -C(4,6)	-0,024	1,024	0,6311	1,2965
H _{ec} -C(4,6)	-0,005	1,005	0,6387	1,3117
H _{ax} -C(5)	-0,024	1,024	0,6381	1,3117
H _{ec} -C(5)	-0,049	1,049	0,6477	1,3308

^aLas propiedades atómicas fueron calculadas al nivel MP2/6-311++G**//RHF/6-31G**.

^bLa propiedades están expresadas en u.a.

^cLos C(4) y C(6) y los S(1) y S(3) son equivalentes por simetría y se indican como C(4,6) y S(1,3), respectivamente. ^dLa notación H_{ax}-C(2) se utiliza para indicar que la propiedad corresponde al H axial sobre el C(2), idem en los otros casos.

Consideremos ahora los resultados del cálculo de las propiedades atómicas promedio. En la tabla 5.8 se informan las siguientes propiedades: carga atómica $q(\Omega)$, población electrónica $N(\Omega)$, energía total atómica $E(\Omega)$ y energía potencial intra-atómica $V(\Omega)$.

Si comparamos los resultados de la tabla 5.8 con los de la tabla 5.5 obtenidos para el 1,3-dioxano, podemos citar algunas diferencias significativas entre ambos sistemas. Así, contrariamente a lo que se observa sobre el oxígeno en el 1,3-dioxano, debido a la menor electronegatividad, la carga sobre el átomo de azufre es positiva en el 1,3-ditiano. La carga sobre el C(2) en cambio, es negativa ($q = -0,131e$), mientras que en el 1,3-dioxano la carga sobre este átomo es positiva. Por otra parte, si bien, las cargas sobre los C(4 y 6) en los dos compuestos son positivas, en el 1,3-ditiano son notablemente menores ($0,005e$) que en el 1,3-dioxano ($0,680e$). También es útil señalar que sobre el C(5) del 1,3-ditiano, se encuentra el valor más alto de carga positiva ($q = 0,171e$).

Con respecto a las energías atómica y potencial intra-atómica estimadas sobre los átomos de carbono, puede verse que los valores más altos (negativos) se obtienen sobre el C(2), mientras que los más bajos se obtienen sobre el C(5). De acuerdo con estos resultados, la estabilidad de los átomos de carbono en el 1,3-ditiano, contrariamente a lo que se encuentra en el 1,3-dioxano, disminuye en el orden $C(2) > C(4,6) > C(5)$.

Si comparamos las propiedades estimadas sobre los átomos de H, podemos ver que la carga atómica sobre los hidrógenos unidos al C(2) es positiva, encontrándose el valor más alto sobre el hidrógeno ecuatorial, mientras que en el 1,3-dioxano la carga sobre el hidrógeno axial del C(2) es negativa y positiva sobre el hidrógeno ecuatorial. Sobre los hidrógenos restantes se encuentra que las cargas son de igual signo que en el 1,3-dioxano, aunque diferentes en valor absoluto. No, obstante es interesante destacar que al comparar los valores relativos de las energías atómicas y potencial intra-atómicas para los distintos pares de hidrógenos distereotrópicos, se encuentran tendencias similares en ambos compuestos. Esto es, en ambos compuestos, sobre los hidrógenos axiales de los C(2, 4 y 6) se encuentran valores de energías más altos (más negativos) que sobre los hidrógenos ecuatoriales. Mientras que sobre el C(5), las energías resultan más negativas sobre el hidrógeno ecuatorial. Estos resultados señalan que sobre los C(2,4 y 6) los hidrógenos axiales son energéticamente más estables que los ecuatoriales, mientras que sobre el C(5), el hidrógeno más estable desde un punto de vista energético, es el hidrógeno ecuatorial.

Sin embargo, debe señalarse que al comparar los valores de energías, no ya sobre los distintos pares, sino sobre todos los átomos de hidrógeno, se encuentra que en el 1,3-ditiano, los valores más negativos de energías se encuentran sobre el hidrógeno ecuatorial del C(5), mientras que el 1,3-dioxano, se encuentran sobre el hidrógeno axial del C(2).

Veamos como pueden interpretarse estos resultados mediante el análisis NBO para el 1,3-ditiano. En la tabla 5.9a, se muestran las poblaciones electrónicas y energías de los orbitales antienlazantes relevantes para la discusión que sigue.

Tabla 5.9a: Poblaciones electrónicas y energías de los orbitales antienlazantes obtenidas por el método NBO sobre el 1,3-ditiano ^{a,b,c}

Antienlace	Población	Energías orbitales
$\sigma^*_{C(2)\text{-Hax}}$	0,03006	0,62794
$\sigma^*_{C(2)\text{-Hec}}$	0,01085	0,64437
$\sigma^*_{C(4,6)\text{-Hax}}$	0,02159	0,63422
$\sigma^*_{C(4,6)\text{-Hec}}$	0,00964	0,65146
$\sigma^*_{C(5)\text{-Hax}}$	0,01364	0,65421
$\sigma^*_{C(5)\text{-Hec}}$	0,01490	0,64160
$\sigma^*_{C(2)\text{-X}(1,3)}$	0,02882	0,37353
^c $\sigma^*_{C(4,6)\text{-X}(1,3)}$	0,01711	0,38191

^aEl análisis NBO, se realizó al nivel MP2/6-311++G**//RHF/6-31G**. ^bLos resultados se expresan en u.a. ^cLos C(4) y C(6) y los S(1) y S(3) son equivalente por simetría y se indican como C(4,6) y S(1,3), respectivamente.

La observación de los resultados presentados en la tabla 5.9a, permite hacer los siguientes comentarios. En primer lugar, es importante notar que la población del antienlace $\sigma^*_{C(2)\text{-Hax}}$ es significativamente mayor (0,03006e) que la del antienlace $\sigma^*_{C(2)\text{-Hec}}$ (0,01085e), y al

mismo tiempo, la energía orbital del primero es ligeramente menos positiva (0,62794 u.a. vs 0,64437 u.a.), que la del segundo.

Resultados similares se encuentran sobre los antienlaces $\sigma^*_{C(4,6)\text{-Hax}}$ y $\sigma^*_{C(4,6)\text{-Hee}}$, siendo las poblaciones y energías orbitales: 0,02159e; 0,63422 u.a. y 0,00964e; 0,65146 u.a. respectivamente. En cambio, sobre el C(5) se encuentran tendencias opuestas, tanto en poblaciones electrónicas como en energías orbitales. La población del antienlace $\sigma^*_{C(5)\text{-Hax}}$ es ligeramente menor (0,01364e) que la del antienlace $\sigma^*_{C(5)\text{-Hee}}$ (0,01490e) y su energía orbital es más positiva.

Resulta interesante tratar de interpretar los resultados comentados anteriormente en función de las energías perturbativas de segundo orden que brinda el análisis NBO. En las tablas 5.9b y 5.9d se muestran las principales interacciones de transferencia de carga que involucran a los antienlaces $\sigma^*_{C\text{-H}}$.

Tabla 5.9b: Principales interacciones de transferencia de carga entre los orbitales dadores y los orbitales aceptores: $\sigma^*_{C(2)\text{-Hax}}$ y $\sigma^*_{C(2)\text{-Hee}}$. Las energías están expresadas en kcal/mol.

$E^{(2)}$ (dador→aceptor)	$\sigma^*_{C(2)\text{-Hax}}$	$\sigma^*_{C(2)\text{-Hee}}$
$n_{1S1} \rightarrow \sigma^*_{C(2)\text{-H}}$	0,86	0,80
$n_{2S1} \rightarrow \sigma^*_{C(2)\text{-H}}$	5,83	
$n_{1S3} \rightarrow \sigma^*_{C(2)\text{-H}}$	0,86	0,80
$n_{2S3} \rightarrow \sigma^*_{C(2)\text{-H}}$	5,83	
$\sigma_{C(6)\text{-S}(1)} \rightarrow \sigma^*_{C(2)\text{-H}}$		1,62
$\sigma_{C(4)\text{-S}(3)} \rightarrow \sigma^*_{C(2)\text{-H}}$		1,62

En la tabla 5.9b, puede verse que en contra de lo manifestado por Wolfe y col. [17], sobre el 1,3-ditiano, tal como se observara en el 1,3-dioxano, la interacción entre el par no enlazante del hetroátomo con el enlace antiperiplanar C-H_{ax}: $n_S \rightarrow \sigma^*_{C\text{-Hax}}$ resulta más favorable (5,83 kcal/mol) que la interacción $\sigma_{C\text{-S}} \rightarrow \sigma^*_{C\text{-Hee}}$ (1,62 kcal/mol). Al mismo tiempo,

si se consideran todas las interacciones de transferencia de carga al antienlace $\sigma^*_{C(2)-H_{ax}}$, se encuentra que el valor total (suma de todas las energías de interacción) es marcadamente mayor (13,38 kcal/mol) que al antienlace $\sigma^*_{C(2)-H_{ec}}$ (4,84 kcal/mol).

Tabla 5.9c: Principales interacciones de transferencia de carga entre los orbitales dadores y los orbitales aceptores $\sigma^*_{C(4,6)-H_{ax}}$ y $\sigma^*_{C(4,6)-H_{ec}}$. Las energías están expresadas en kcal/mol^a

$E^{(2)}$ (dador→aceptor)	$\sigma^*_{C(4,6)-H_{ax}}$	$\sigma^*_{C(4,6)-H_{ec}}$
$\pi_{1S1} \rightarrow \sigma^*_{C(6)-H}$	0,90	0,88
$\pi_{2S1} \rightarrow \sigma^*_{C(6)-H}$	5,72	
$\sigma_{C(5)-H_{ax}} \rightarrow \sigma^*_{C(6)-H}$	3,45	
$\sigma_{C(4)-C(5)} \rightarrow \sigma^*_{C(6)-H}$		1,67
$\sigma_{S(1)-C(2)} \rightarrow \sigma^*_{C(6)-H}$		1,41

^a $\sigma^*_{C(4)-H}$ y $\sigma^*_{C(6)-H}$ son equivalentes por simetría, por lo que se muestra sólo uno de ellos.

Tabla 5.9d: Principales interacciones de transferencia de carga entre los orbitales dadores y los orbitales aceptores $\sigma^*_{C(5)-H_{ax}}$ y $\sigma^*_{C(5)-H_{ec}}$. Las energías están expresadas en kcal/mol.

$E^{(2)}$ (dador→aceptor)	$\sigma^*_{C(5)-H_{ax}}$	$\sigma^*_{C(5)-H_{ec}}$
$\sigma_{C(6)-H_{ax}} \rightarrow \sigma^*_{C(5)-H}$	3,33	-
$\sigma_{C(4)-H_{ax}} \rightarrow \sigma^*_{C(5)-H}$	3,33	
$\sigma_{O(1)-C(6)} \rightarrow \sigma^*_{C(5)-H}$		2,52
$\sigma_{O(3)-C(4)} \rightarrow \sigma^*_{C(5)-H}$		2,52

Sobre los antienlaces $\sigma^*_{C(4,6)-H_{ax}}$ y $\sigma^*_{C(4,6)-H_{ec}}$, como puede verse en la tabla 5.9c, se encuentran resultados similares. En este caso la energía total de las interacciones de

transferencia de carga a los antienlaces $\sigma^*_{C(4,6)\text{-Hax}}$ y $\sigma^*_{C(4,6)\text{-Hee}}$ son de 10,07 kcal/mol, y 3,96 kcal/mol, respectivamente. En cambio, los resultados de la tabla 5.9d, indican una diferencia mucho menor entre las energías totales de transferencia de carga a los antienlaces $\sigma^*_{C(5)\text{-Hax}}$ (6,66 kcal/mol) y $\sigma^*_{C(5)\text{-Hee}}$ (5,04 kcal/mol).

Los hechos comentados permiten explicar las notables diferencias en poblaciones electrónicas encontradas sobre los antienlaces $\sigma^*_{C(2,4,6)\text{-Hax}}$ y $\sigma^*_{C(2,4,6)\text{-Hee}}$, al mismo tiempo, permiten explicar las tendencias encontradas en los parámetros geométricos. Las interacciones dominantes, $n_S \rightarrow \sigma^*_{C\text{-Hax}}$ en el 1,3-ditiano de igual modo que en el 1,3-dioxano debilitan y alargan los enlaces C(2, 4 y 6)-H axiales. Como ha sido señalado en un trabajo reciente de Tesis Doctoral [31], la dominancia de esta interacción hiperconjugativa en el 1,3-ditiano, puede comprenderse teniendo en cuenta que si bien el azufre es menos electronegativo que el oxígeno, sus pares electrónicos son más polarizables.

Tabla 5.9e: Interacciones de transferencia de carga entre los orbitales dadores $\sigma_{C\text{-Hee}}$ y los orbitales aceptores $\sigma^*_{C\text{-X}}$. Las energías están expresadas en kcal/mol.

	X = O	X = S
$\sigma_{C(2)\text{-Hee}} \rightarrow \sigma^*_{C(4,6)\text{-X}(1,3)}$	4,18	1,45
$\sigma_{C(4,6)\text{-Hee}} \rightarrow \sigma^*_{C(2)\text{-X}(1,3)}$	3,58	1,63
$\sigma_{C(5)\text{-Hee}} \rightarrow \sigma^*_{C(4,6)\text{-X}(3,1)}$	4,27	6,13

El análisis NBO también pone de manifiesto la ocurrencia de interacciones de transferencia de carga que involucran a los enlaces C-Hee, como dadores, y los antienlaces $\sigma^*_{C\text{-X}}$, como aceptores de pares electrónicos. Las energías perturbativas de segundo orden correspondientes a estas interacciones se muestran en la tabla 5.9e para el 1,3-dioxano y el 1,3-ditiano. Como puede verse en esta tabla, las energías de las interacciones de transferencia de carga a los antienlaces $\sigma^*_{C(4,6)\text{-X}(1,3)}$ tienen magnitudes comparables en el 1,3-dioxano. En

cambio, en el 1,3-ditiano, se encuentra que la interacción $\sigma_{C(5)-H_{ec}} \rightarrow \sigma^*_{C(4,6)-S(3,1)}$ es marcadamente más fuerte que las otras dos. Esta interacción permitiría explicar el hecho de que en el 1,3-ditiano, si bien las diferencias relativas en las distancias de enlaces C-H_{ax}/C-H_{ec} son mucho menores que en el 1,3-dioxano, sobre los hidrógenos del C(5) la diferencia es ligeramente mayor (0,0040 Å) que sobre los pares de hidrógenos unidos al C(2) (0,0015 Å) o a los C(4 y 6) (0,0024 Å).

Finalmente, debe señalarse, que los resultados de la tabla 5.9e, indican que los distintos enlaces C-H_{ec} en el 1,3-dioxano tienen capacidades similares para actuar como dadores de pares electrónicos en estas interacciones hiperconjugativas, mientras que en el 1,3-ditiano, dicha capacidad depende en mayor medida del entorno electrónico de estos enlaces.

5.2 CONCLUSIONES

El análisis NBO, revela que en los tres casos estudiados se observan fuertes interacciones de transferencia de carga del tipo $n_X \rightarrow \sigma^*_{C-H_{ax}}$. Estas interacciones dominantes alargan y debilitan a los enlaces C-H axiales, como se ve reflejado en los valores de densidad, $\rho(r_c)$ y del laplaciano $\nabla^2 \rho(r_c)$ que resultan menores en los puntos críticos de estos enlaces. Al mismo tiempo, como ha podido deducirse a través de las elipticidades de enlaces, los pares no enlazantes de los heteroátomos se deslocalizan principalmente sobre los enlaces C-H axiales.

Estos hechos señalan que en contra de las hipótesis de Wolfe y col. [17], y en marcada concordancia con lo señalado por Juaristi y col. [19], en el 1,3-ditiano, los enlaces C-H axiales son más largos que los enlaces C-H ecuatoriales y son también los que presentan un valor más alto de las constantes de acoplamiento a un enlace $^1J(C-H)$ (ver también referencia [31]).

El origen de este comportamiento anómalo de las constantes de acoplamiento en el 1,3-ditiano, podría explicarse teniendo en cuenta los efectos que las distintas interacciones hiperconjugativas ejercen sobre el entorno electrónico de los núcleos acoplados. Como se ve reflejado en el análisis de las propiedades atómicas promedio, el entorno electrónico de los núcleos de C e H son marcadamente diferentes en el 1,3-ditiano.

A la luz de estas observaciones, podemos decir que las distintas interacciones estabilizantes 2electrones-2orbitales, como lo son las interacciones hiperconjugativas, pueden producir un alargamiento del enlace y no obstante conducir a un mayor valor de J .

REFERENCIAS

- [1] E. J. Corey, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 2301 (1953).
- [2] a) J. T. Edward, *Chem. Ind.*, 1102 (1955). b) R. V. Lemieux, N. Chü, *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 31N (1958).
- [3] J. R. G. Thatcher, Ed.; “*The Anomeric Effect and Associated Stereoelectronic Effects*”; ACS Symposium Series 539; American Chemical Society: Washington, D.C. (1993).
- [4] W. A. Szarek, D. Horton, Eds, “*The anomeric Effect: Origin and consequences*”; ACS Symposium series Nº 87, Washington, D. C. (1979).
- [5] K. Taira, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 60, 1903 (1987).
- [6] S. A. Bizzozero, H. Dutler, *Bioorg. Chem.*, 10, 46 (1981).
- [7] C. B. Post, M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 1317 (1986).
- [8] M. W. Makinen, J. M. Kukuyama, *J. Biol. Chem.*, 257, 24 (1982).
- [9] J. W. Storer, T. Uchimara, K. Kanabe, M. Uebajasi, S. Nishikawa, K. Taira, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 5216 (1991).
- [10] K. P. Ninibar, D. M. Stauffer, P. A. Kolodzies, S. A. Benner, *J. Am Chem.*, 105, 5886 (1983).
- [11] H. Dugas, *Bioorganic Chemistry: A Chemical Approach to Enzyme Action*, 2nd edn, Springer- Verlag, New York, 1989.
- [12] K. Taira, T. Fanni, D. G. Gorenstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 1521 (1984).
- [13] C. Altona, Ph. D. Thesis, University of Leiden, (1964).
- [14] K. B. Wiberg, V.A. Walters, W. P. Dailey, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 4860 (1985).
- [15] A. S. Cieplak, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 4540 (1981). A. S. Cieplak, B. D. Tait, C. R. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 8447 (1989).

- [16] A. S. Perlin, B. Casu, *Tetrahedron Lett*, 2921 (1969).
- [17] S. Wolfe, B. M. Pinto, V. Varma and R. Y. N. Leung, *Can. J. Chem.*, 68, 1051 (1990).
- [18] J. Kowalewski, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 11, 1 (1977).
- [19] E. Juaristi, G. Cuevas and A. Vela, *J. Am. Chem. Soc.* 116, 13, 5796 (1994).
- [20] NBO Versión 3.1, E. D. Glendening, A. E. Reed, J. A. Carpenter, and F. Weinhold.
- [21] Gaussian 94, (Revision D.1) M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, P.M.W. Gill, G.B. Johnson, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, T.A. Keith, G.A. Peterson, J.A. Montgomery, K. Raghavachari, M.A. Al-Laham, V.G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, J.B. Foresman, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C.Y. Peng, P.Y. Ayala, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, E.S. Replogle, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, J.S. Binkley, D.J. Defrees, J. Baker, J.J.P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.
- [22] F. W. Klieger-Konig, R. F. W. Bader, and T. H. Tang, *J. Comput. Chem.* 3, 317 (1982).
- [23] U. Salzner, *J. Org. Chem.*, 60, 986 (1995).
- [24] R. F. W. Bader, and H. Essén, *H. J. Chem. Phys.*, 80, 1943 (1984).
- [25] R. F. W. Bader, T. S. Slee, D. Cremer, and E. Kraka, *J. Am. Chem. Soc.* 105, 5061 (1983).
- [26] O. G. Stradella, Tesis Doctoral presentada en la UNL P, pag. 151 (1989).
- [27] S. Wolfe, M. H. Whangbo, D. Mitchell, *Carbohydr. Res.*, 69, (1979).
- [28] L. Radom, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 2371 (1972).
- [29] J. E. Anderson, A. J. Bloodworth, J. Cai, A. G. Davies, N. A. Tallant, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1689 (1992).
- [30] K. Bock, L. Wiebe, *Acta Chem. Scand.*, 27, 2676 (1973).
- [31] N. M. Peruchena Tesis Doctoral presentada en la UNLP, cap. 4 (1997).

CONCLUSIONES

En este trabajo se ha demostrado que el análisis topológico permite obtener una detallada y satisfactoria caracterización de las interacciones de enlaces de hidrógeno. Dicha caracterización se obtuvo mediante el análisis de las propiedades de la densidad de carga electrónica, sin la necesidad de invocar una densidad de referencia arbitraria como es usual hacerlo en la interpretación de datos experimentales. Por otra parte, la técnica NBO de localización de orbitales, ha permitido identificar en forma explícita, los enlaces, pares no enlazantes y antienlaces que participan en las interacciones hiperconjugativas. Al mismo tiempo esta técnica ha puesto de relieve la importancia de los fenómenos de transferencia de carga intra e intermoleculares en la determinación de ciertas propiedades, como por ejemplo, los cambios diferentes que pueden sufrir las longitudes de enlaces C-H en las interacciones débiles del tipo C-H--O o el efecto cooperativo que se manifiesta en los enlaces de hidrógeno múltiples. Finalmente, se ha mostrado, que estos métodos permiten interpretar los resultados obtenidos mediante otras técnicas de análisis. Se ha discutido la influencia de los efectos estereoelectrónicos sobre los parámetros obtenidos por espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear, encontrándose que dichos efectos juegan un papel importante en la determinación de la constante de acoplamiento entre espines nucleares



Gladis Laura Gosa



Dr. Eduardo A. Castro
Director



Dra. Alicia Jubert
Director

Agradecimientos:

- A la Universidad Nacional del Nordeste por el apoyo económico para la realización de este trabajo.
- Deseo agradecer especialmente al Dr. Rubén H. Contreras, quien me ha brindado su ayuda desinteresadamente, motivado sólo por su apasionado y contagiante entusiasmo por el trabajo y la búsqueda de respuestas.
- A mis Directores: Dres. Eduardo A. Castro y Alicia Jubert, por el apoyo brindado durante el desarrollo de este trabajo.
- A la Dra. Nélide Peruchena, por su permanente apoyo y guía, y por compartir tan gratos momentos.
- A mis amigas y compañeras de trabajo: Noemi, Rosana y Susana.
- A mi querida Familia por todo el cariño y la ayuda que me han brindado:
 - Mis hermanos: (especialmente a Lilián, quién se ha encargado de encuadernar esta Tesis), Richard, y Oscar.
 - Mi padre, y Demesia.
 - Mis hijas, Verónica, Laura y Helena.
- Al Sr. Humberto R. Seniquel, por la ayuda técnica brindada.

Gracias

—Ella está en el horizonte—. Me acerco dos pasos, ella se aleja dos pasos. Camino diez pasos y el horizonte se corre diez pasos más allá. Por mucho que yo camine, nunca la alcanzaré.

¿Para que sirve la utopía? Para eso sirve: para caminar.

-Eduardo Galeano-