

INTERACCIONES NO COVALENTES ENLAZADAS POR HALÓGENOS HIPERVALENTES - Química Teórica y Computacional

Darío J. R. Duarte* y Nélida M. Peruchena*

*Laboratorio de Estructura Molecular y Propiedades – Dpto. de Química – Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura – Universidad Nacional del Nordeste. Avenida Libertad 5460 – Corrientes (3400) E-mail: arabeshai@yahoo.com.ar

Introducción. Las interacciones no covalentes como los enlaces de halógenos, EXs, actualmente juegan un papel clave en la química supramolecular, la ingeniería cristalina y la ciencia de nuevos materiales. En trabajos previos, a través del análisis topológico de la función $L(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4}\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, logramos explicar muchas de las características geométricas y energéticas que presentan los EXs. Por otra parte, recientemente Weizhou Wang demostró que los átomos de halógeno Cl, Br y I cuando están unidos a tres átomos de F, son capaces de formar complejos estables con bases de Lewis nitrogenadas y oxigenadas. En este contexto cabe preguntarse ¿La distribución electrónica alrededor de un átomo de halógeno hipervalente es comparable a la de un halógeno monovalente? ¿Los fundamentos físicos que explican la fortaleza y direccionalidad de los EXs convencionales son los mismos para estos casos? Con objeto de dar respuesta a estas cuestiones se llevo a cabo un estudio teórico en el marco de la Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (QTAIM), de los complejos $F_nX\cdots CO$ ($n = 1, 3, 5$ y $X = Cl, Br, I$).

Método de cálculo. Los cálculos de estructura electrónica se realizaron con el programa Gaussian03 al nivel MP2/6-311++G(2d,2p). El análisis topológico de la densidad electrónica, $\rho(\mathbf{r})$, y su función $L(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4}\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, se realizó con los programas AIM2000 y AIMAll sobre las funciones de onda obtenidas al nivel B3LYP/6-311G(d,p).

Resultados. Los parámetros geométricos calculados, revelan que las distancias interatómicas $X\cdots C$ son más cortas que la suma de los radios de van der Waals correspondientes, lo cual indica que la nube electrónica de la base (CO) penetra en la nube electrónica del átomo de halógeno X y viceversa. Los ángulos de enlace $F-X\cdots C$ son cercanos a los 180° en los complejos $FX\cdots CO$ y $F_3X\cdots CO$, lo cual es característico de los EXs convencionales. Sin embargo, el ángulo $F-X\cdots C$ en los complejos $F_5X\cdots CO$ varía entre 150 y 170° . La estabilidad de los complejos, para un determinado halógeno puente, se incrementa en el sentido $F_5X\cdots CO < F_3X\cdots CO < FX\cdots CO$. El análisis topológico de $\rho(\mathbf{r})$ muestra que existe una línea de interacción atómica de máxima densidad electrónica que conecta el átomo de halógeno puente X con el átomo de C de la base de Lewis (CO), lo cual confirma que estos átomos están unidos químicamente. La función $L(\mathbf{r})$ es una función que identifica las regiones de una molécula donde la carga electrónica está concentrada y donde está diluida. Por otra parte, el momento cuadrupolar atómico, $Q_{zz}(\Omega)$, es una medida de la desviación de la densidad electrónica de la simetría esférica. El análisis conjunto de estas dos propiedades nos muestra claramente que el átomo de halógeno X en los complejos $FX\cdots CO$ y $F_3X\cdots CO$, tiene una depresión de carga electrónica en la dirección de la interacción $X\cdots C$ (σ -hole). Sin embargo, en los complejos $F_5X\cdots CO$ sobre el átomo de halógeno X, en la misma posición, existe una superficie de acumulación de densidad electrónica.

Conclusión. El análisis topológico de la densidad electrónica y de su función Laplaciana muestra que en las interacciones $F_3X\cdots CO$ ($X = Cl, Br, I$) el halógeno X posee el “ σ -hole” similar a los EXs convencionales, mientras que en los complejos $F_5X\cdots CO$ ($X = Cl, Br, I$) no se observa tal depresión de la densidad electrónica.