



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

**Máster Universitario en Investigación Química y
Química Industrial**

José Manuel Oval Villar

*Estudio computacional del comportamiento como
ácidos de Lewis de los haluros de Boro*

**Directores: Carlos Platas Iglesias
David Esteban Gómez**

Facultad de Ciencias. Departamento de Química

Centro de Investigaciones Científicas Avanzadas

Curso: 2017/2018 – Convocatoria: julio

Memoria del Trabajo de Fin de Máster del Máster Universitario en Investigación Química y Química Industrial presentada por D. **José Manuel Oval Villar** en la Facultad de Ciencias de la Universidade da Coruña.

Julio, 2018



Dr. D. CARLOS PLATAS IGLESIAS y **Dr. D. DAVID ESTEBAN GÓMEZ**, Profesores Titulares de Universidad, pertenecientes al Departamento de Química (Área de Química Inorgánica) de la Facultad de Ciencias de la Universidade da Coruña,

CERTIFICAN:

Que el trabajo descrito en la presente memoria, titulado "**Estudio computacional del comportamiento como ácidos de Lewis de los haluros de Boro**", fue realizado bajo su dirección por **D. José Manuel Oval Villar** en el Laboratorio 4.3 del Centro de Investigaciones Científicas Avanzadas (CICA).

Considerando que constituye un *Trabajo Fin de Máster*, autorizan su presentación dentro del Máster Universitario en Investigación Química y Química Industrial.

Y para que así conste, y surta los efectos oportunos, firman el presente certificado en A Coruña a 5 de julio de dos mil dieciocho.

Dr. D. Carlos Platas Iglesias

Dr. D. David Esteban Gómez

Abreviaturas

ADF: *Amsterdam Density Functional*

AIM: *Atoms in Molecules*

CASSCF: *Complete Active Space Self-Consistent Field*

cp: *critical point*

DFT: *Density Functional Theory*

ELF: *Electronic Location Function*

GGE: *Generalized Gradient Approximation*

HF: Hartree-Fock

HOMO: *Highest occupied molecular orbital*

L: Ligando

LUMO: *Lowest unoccupied molecular orbital*

MP2: Método Perturbativo de 2º orden

OMs: Orbitales Moleculares

Pto. Ebull.: Punto Ebullición

SCF: *Self Consistent Field*

STO: *Slater-Type Orbitals*

X: Halógeno

Abstract

In this work we present a detailed computational study that aims to shed light on the anti-trend properties of the different boron halides in terms of their Lewis acidities ($\text{BF}_3 < \text{BCl}_3 < \text{BBr}_3$). This trend in Lewis acidity is contrary to that expected considering the electronegativity of the halogen atoms. For this purpose we conducted a detailed investigation using density functional theory (DFT) calculations at the M062X/aug-cc-pVQZ level. The geometries and vibrational frequencies of the BX_3 species and their adducts formed with NH_3 were obtained and compared with the available experimental data. Subsequently, we carried out an energy analysis to gain information on the different energy contributions that lead to the observed trend. Finally, we performed a molecular orbital analysis. This study indicated that the increasing Lewis acidity on descending the halogens group is related to the stronger B-N bonds formed as the LUMO of the BX_3 fragment approaches the energy of the HOMO of NH_3 .

Resumen

En este trabajo se presenta un estudio computacional detallado que tiene como objetivo arrojar luz sobre la sorprendente tendencia en acidez de Lewis de los haluros de boro ($\text{BF}_3 < \text{BCl}_3 < \text{BBr}_3$). Esta tendencia en acidez de Lewis es contraria a la esperada considerando la electronegatividad de los halógenos. Para este propósito se realizó una investigación minuciosa empleando la Teoría del Funcional de Densidad (DFT), con cálculos realizados al nivel M062X/aug-cc-pVQZ. Las geometrías moleculares y frecuencias vibracionales de las especies BX_3 y sus aductos con NH_3 fueron calculadas y comparadas con los valores experimentales. A continuación se realizó un análisis energético para evaluar como afectan las diferentes contribuciones energéticas a la tendencia observada. Finalmente se realizó un análisis de orbitales moleculares. Este estudio indicó que el aumento de la acidez de Lewis al descender en el grupo de los halógenos está relacionado con una mayor fortaleza de los enlaces B-N formados a medida que desciende la energía del LUMO del fragmento BX_3 y ésta se aproxima a la del HOMO del NH_3 .

Índice

Abreviaturas	4
Abstract	5
Resumen	6
1. INTRODUCCIÓN	8
1.1 Compuestos Boro-Halógeno	9
1.1.1. Subhaluros de boro.	9
1.1.2. Fluoroboratos	10
1.1.3. Trihaluros de boro	11
1.2. Métodos Teóricos Aplicados a la Química: Química Computacional.....	16
1.2.1. Mecánica Molecular	17
1.2.2. Métodos de Estructura Electrónica.....	19
1.2.3. Modelos Químicos.....	21
1.2.4. Los Métodos de Hartree-Fock (HF) y del Funcional de Densidad (DFT).....	26
2. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS	29
3. PROCEDIMIENTO COMPUTACIONAL	33
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	35
5. CONCLUSIONES	49
6. BIBLIOGRAFÍA	51

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Compuestos Boro-Halógeno

Los compuestos boro-halógeno, o haluros de boro, se pueden clasificar en tres categorías principales atendiendo a la relación estequiométrica boro:halógeno presente en su fórmula:

- **Subhaluros de boro** (relaciones 1:1, 1:2): Entre ellos se pueden encontrar desde estructuras dímeras simples (B_2X_4) hasta sistemas estructuralmente complejos tipo clúster B_nX_n como los perhaloboranos, de los que hasta la fecha sólo han sido preparados algunos en cantidades relativamente pequeñas.
- **Haloboratos** ($[BX_4]^-$) (relación 1:4): Aniones tetraédricos presentes en diferentes sales, algunas de las cuales son importantes debido a un uso comercial relativamente extendido, como es el caso de los fluoroboratos.
- **Trihaluros de boro** (BX_3) (relación 1:3): Es la categoría más estudiada e investigada. Fueron los primeros derivados de esta familia de compuestos que fueron descubiertos y completamente caracterizados.

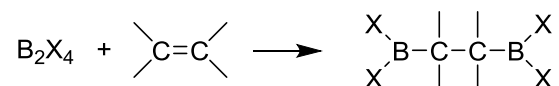
1.1.1. Subhaluros de boro.

Los haluros de boro más simples como BCl, BBr y BI son inestables y altamente reactivos. Los radicales inestables de dihaluro de boro (BX_2) han sido estudiados espectroscópicamente, y se conocen los tetrahaluros de diboro (B_2X_4) de flúor, cloro, bromo y yodo.

El estudio de los subhaluros de boro se ha visto limitado por las dificultades técnicas en la preparación de cantidades adecuadas de los mismos para su análisis. Los derivados de fluoruro y bromuro se preparan generalmente a partir del tetracloruro, el cual se obtiene en el laboratorio haciendo pasar BCl_3 a través de una descarga eléctrica, o más eficientemente, mediante el uso de una descarga de radiofrecuencia en presencia de mercurio. Existen diferentes métodos para la preparación de B_2F_4 y B_2Br_4 a partir de B_2Cl_4 , sin embargo el derivado de yodo se prepara a partir de BI_3 por reacción de descarga de radiofrecuencia.

Estos compuestos son estructuralmente análogos a los boranos poliédricos, si bien, muestran diferencias significativas en cuanto a su reactividad y otras propiedades. Así por ejemplo, mientras los hidruros de boro poliédricos son líquidos incoloros o sólidos blancos, los perhaloboranos poliédricos son intensamente coloreados, presentando tonalidades que van desde el amarillo al morado y negro.

Las reacciones de los subhaluros de boro, particularmente B_2Cl_4 , con compuestos orgánicos y organometálicos han sido estudiadas en detalle. Se conocen una gran variedad de reacciones entre las que destacan las adiciones a alquenos, muy similares a la hidroborcación:



Así mismo, experimentan reacciones complejas de pirolisis que dan lugar a interesantes subhaluros de mayor peso molecular con relaciones boro: halógeno 1:1, siendo el tetracloruro de tetraboro (B_4Cl_4) de geometría tetraédrica, el derivado poliédrico más simple. Existen un gran número de perhaloboranos poliédricos, siendo los más estudiados aquellos que responden a las fórmulas B_nCl_n ($n = 8-12$) y B_nBr_n ($n = 7-10$). Si bien las estructuras de todos los clústeres de tipo B_nX_n aún no se han determinado, lo que sí está claro es que la mayoría de ellos no se ajustan a la regla de recuento de electrones empleada para hidruros de boro poliédricos y otros sistemas de clúster inorgánicos. Debido a esto, la química de los subhaluros de boro sigue siendo un área de gran interés actualmente en la investigación académica.^[1]

1.1.2. Fluoroboratos

Las sales derivadas de este anión reciben también el nombre de tetrafluoroboratos, si bien esta es una terminología menos utilizada. Los fluoroboratos y el ácido fluorobórico han sido estudiados ampliamente debido a sus usos comerciales como fundentes y en baños de chapado de metales. El ácido fluorobórico, HF_4 , no existe como tal, pero puede estabilizarse como par iónico solvatado en solución acuosa. Las soluciones disponibles comercialmente contienen aproximadamente el 48% HF_4 expresado como $H_3O^+ BF_4^- \cdot 4H_2O$. Otros nombres usados con menos frecuencia para este reactivo son ácido hidrofborobórico, ácido hidroboro-fluórico y ácido tetrafluorobórico. En su estructura, el anión fluoroborato presenta un átomo de boro tetraédrico, con enlaces B-F casi equidistantes, y ángulos F-B-F cercanos a los 109° teóricamente. Se trata de un ácido fuerte con un valor de pK_a de -4,9 (-4,3 para el ácido nítrico).

El ácido fluorobórico se obtiene comercialmente por reacción de ácido fluorhídrico (70%) con ácido bórico. Las disoluciones de fluoroborato deben ser tratadas como el ácido fluorhídrico y manejadas en envases resistentes a la corrosión compuestos de polietileno, polipropileno, o caucho de tipo neopreno. El uso principal de ácido fluorobórico es como un

intermedio en la preparación de sales de fluoroborato. También se usa en galvanoplastia de aluminio y en operaciones de limpieza de metales.

Los fluoroboratos metálicos se producen a partir de ácido fluorobórico y diferentes sales metálicas, o por reacción de las mismas con ácido bórico y ácido fluorhídrico. Los fluoroboratos de metales alcalinos e iones amonio tienden a cristalizar como hidratos y son solubles en agua, a excepción de los de potasio, rubidio, y cesio. El uso principal de estos compuestos es como fluidos de alta temperatura. Los fluoroboratos de metales de transición, metales pesados y otros metales no son tan conocidos, ni están bien caracterizados. Por lo general, se preparan a partir de ácido fluorobórico y un sal apropiada, y se venden como soluciones acuosas al 40-50%. Algunos fluoroboratos de metales tales como estaño, plomo, cobre y níquel se preparan por electrólisis de ácido fluorobórico y su principal aplicación es su uso como disoluciones de chapado o como catalizadores.

1.1.3. Trihaluros de boro

Los trihaluros de boro han sido estudiados amplia y profusamente desde su descubrimiento y caracterización. En ella han estado involucrados algunos de los químicos más importantes del siglo XIX (**Tabla 1.1**). También se los conoce como trihaloboranos, si bien la denominación trihaluro de boro es la que se emplea con mayor frecuencia.

Tabla 1.1. Cronología del descubrimiento de los haluros de boro.

Haluro	Descubridor(es)	Año
BF ₃	Davy, Gay-Lussac, Thérnard	1809
BCl ₃	Berzelius	1824
BBr ₃	Poggiale	1846
BI ₃	Moissan	1891

Desde el punto de vista estructural, los trihaluros de boro se pueden describir como moléculas trigonales planas con ángulos de enlace boro-halógeno de 120°. Su estructura se justifica fácilmente suponiendo el uso de híbridos sp^2 en la formación de los enlaces σ boro-halógeno. Esta situación deja un orbital $2p_z$ vacante sobre el átomo de boro, el cual está dirigido en el eje perpendicular al plano de la molécula, una característica común a otros compuestos de boro y que condiciona en gran parte su química.

En la **Tabla 1.2** se recogen algunas propiedades físicas de los trihaluros de boro, además de los valores de sus longitudes y energías de enlace B-X. Se puede apreciar que las propiedades varían de forma gradual al descender en el grupo de los halógenos, presentándose en forma gaseosa (trifluoruro de boro), como líquidos (tricloruro y tribromuro de boro) o como sólido (triioduro de boro), de acuerdo con un aumento de las fuerzas de Van der Waals a medida que aumenta el peso molecular de los compuestos. Todos ellos son incoloros, si bien el bromuro y el yoduro adquieren color cuando se exponen a la luz, aparentemente como resultado de la liberación fotolítica de los correspondientes halógenos.^[1]

Tabla 1.2. Propiedades físicas de los trihaluros de boro (X = halógeno).

Haluro	Pto. Fusión (°C)	Pto. Ebull. (°C)	B-X (Å)	B-X (kJ mol ⁻¹)
BF ₃	-127,1	-99,9	1,30	646
BCl ₃	-107	12,5	1,75	444
BBr ₃	-46	91,3	1,87	368
BI ₃	-49,9	210	2,10	267

Comparando el valor de las distancias de enlace con los observados en otros sistemas que presentan enlace B-X, es fácil comprobar que estas son inferiores a lo que cabría esperar para un enlace sencillo B-X en todos los casos. Por otro lado, los valores de las energías de enlace son ligeramente mayores de lo esperado para un enlace sencillo, lo que ha dado lugar a una interpretación del enlace en la que se propone la existencia de cierta contribución π en la unión B-X, que implicaría al orbital $2p_z$ del átomo de boro y a orbitales np de no enlace llenos de los diferentes halógenos.

1.1.3.1. Obtención y usos

El **trifluoruro de boro** se prepara comercialmente por reacción del ácido fluorosulfónico (HSO₃F) con ácido bórico en ácido sulfúrico, seguido de una etapa de purificación mediante destilación fraccionada. Puede ser preparado también por reacción de fluorita (CaF₂) con ácido bórico, o su equivalente bórax (Na₂B₄O₇·10H₂O) en ácido sulfúrico, o bien mediante un proceso en dos etapas en el que se hace reaccionar al bórax primero con ácido fluorhídrico y posteriormente con ácido sulfúrico. A escala de laboratorio existen diferentes métodos preparativos que permiten obtenerlos en alta pureza como la descomposición térmica del fluoroborato de bencenodiazoniol. El trifluoruro de boro se emplea como catalizador ácido de Lewis en la producción a gran escala de compuestos

orgánicos, particularmente en reacciones de Friedel-Craft, y como agente de curado de resinas epoxi. La destilación del eterato de dimetilo de trifluoruro de boro se utiliza comercialmente para la separación de los isótopos ^{10}B y ^{11}B y la posterior producción de compuestos de boro isotópicamente enriquecidos.

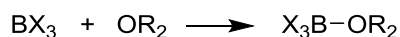
El **tricloruro de boro** se prepara comercialmente por cloración del carburo de boro, o bien como método alternativo, por cloración directa de ácido bórico o de un borato de sodio en presencia de carbono. A escala de laboratorio, uno de los procedimientos más habituales para su obtención es la reacción de intercambio de halógeno por reacción de cloruro de aluminio con trifluoruro de boro o con una sal metálica de fluoroborato.

El **tribromuro de boro** se prepara comercialmente en cantidades relativamente pequeñas por bromación de carburo de boro, si bien su uso comercial es muy limitado. A escala de laboratorio suele prepararse por reacción de bromuro de aluminio con trifluoruro de boro o con una sal metálica de fluoroborato.

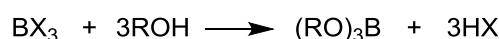
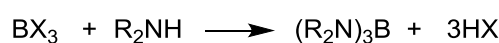
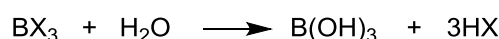
El **triioduro de boro** no posee interés a nivel comercial. Puede prepararse en pequeñas cantidades por reacción de boro o de un tetrahidrobtorato metálico con yodo.

1.1.3.2.Reactividad

Los cuatro trihaluros de boro son bastante reactivos y experimentan reacciones similares con una gran variedad de productos químicos. La mayoría de las reacciones están asociadas al fuerte carácter como ácidos de Lewis que presentan estos compuestos, de forma que frente éteres y otras bases de Lewis basadas en N, S, P y As, dan lugar a complejos según la reacción:

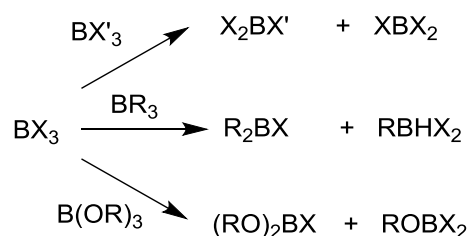


Si la base de Lewis que forma el aducto contiene hidrógenos ácidos, como es el caso de H_2O , NH_3 , PH_3 , AsH_3 , R_2NH , RNH_2 y alcoholes inferiores, la reacción anterior evoluciona para producir los correspondientes haluros de hidrógeno:



Cabe destacar que los aductos iniciales formados con trifluoruro de boro son mucho más estables frente a la protonólisis que los aductos derivados del resto de trihaluros. Así, una vez formados las reacciones no evolucionan, y en caso de hacerlo, éstas transcurren muy lentamente. A modo de ejemplo, a partir de trifluoruro de boro en presencia de agua es posible llegar a aislar dos hidratos distintos y estables a 20 °C, lo cual es un indicativo de su menor reactividad. Esta resistencia a la hidrólisis y su marcado carácter como ácido de Lewis, permiten su uso como catalizador en un amplio número de reacciones orgánicas. El resto de trihaluros poseen un mayor carácter ácido y reaccionan de forma rápida e incluso violentamente a temperatura ambiente.

Las reacciones de intercambio son muy comunes entre los haluros de boro y derivados con sustituyentes alquilo o arilo, otros haluros, grupos alcoxi y ariloxi o diborano:



La reducción de los trihaluros de boro a boro elemental, puede lograrse calentándolos en presencia de metales alcalinos, alcalinotérreos o hidrógeno. En las condiciones adecuadas, estas reducciones pueden llegar a producir diborano (B_2H_6) o incluso diferentes subhaluros de boro. En presencia de hidruros metálicos reaccionan para dar lugar a diborano, y en presencia de amoníaco y metano a alta temperatura es posible llegar a preparar los correspondientes nitruro y carburo de boro.

1.1.3.3. Concepto de ácido base de Lewis y orbitales de frontera para fluoruro de boro

La acidez de los haluros de boro BX_3 ($\text{B} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ o I) representa un ejemplo de libro de texto en el que deben introducirse los principios de enlace químico para racionalizar las tendencias experimentales. Estas moléculas planas trigonales son ácidos de Lewis típicos debido a la presencia de un orbital p vacío perpendicular al plano molecular. En contra de lo que dicta la intuición, la acidez de Lewis de los haluros de boro aumenta al descender en el grupo de los halógenos ($\text{BF}_3 < \text{BCl}_3 < \text{BBr}_3 < \text{BI}_3$), en una secuencia que es opuesta a la predicha sobre la base de sus electronegatividades. Algunos libros racionalizan este efecto asociándolo a la existencia de un carácter parcial π en los enlaces B-X . La reacción de éstas especies para formar aductos con bases de Lewis conlleva un cambio de la estereoquímica en

el átomo central de boro, el cual pasa de una geometría plana trigonal a tetraédrica y tiene como consecuencia la desaparición de la contribución π en los enlaces B-X. El aducto trifluoruro de boro-amoniaco, $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$, es un ejemplo típico de complejo ácido-base de Lewis. Antes de su interacción, la molécula de BF_3 es plana trigonal, con los enlaces B-F altamente polarizados en virtud de la gran diferencia en electronegatividad existente entre los átomos de flúor y boro, con un orbital LUMO vacío que tiene una gran contribución del orbital $2p_z$ del boro. La molécula de amoniaco es piramidal trigonal, y sus electrones de no enlace se encuentran alojados su orbital HOMO situado sobre el átomo de nitrógeno. Los orbitales frontera de ambas moléculas, representados en la **Figura 1.1.** junto con sus energías cualitativas, son los que están involucrados en la formación del aducto. La fuerza motriz para la formación del mismo es la estabilización de los electrones en el orbital dador HOMO. Si analizamos la estructura de aducto $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$, es posible comprobar que los enlaces B-F se desplazan respecto a su posición inicial plana trigonal, separándose del amoniaco y generando un entorno tetraédrico para el átomo de boro.^[2]

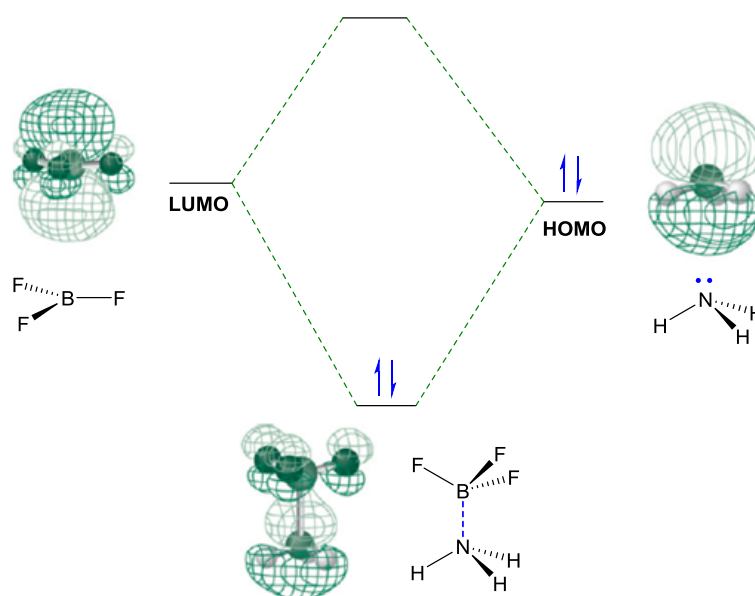


Fig.1.1. Esquema que representa los orbitales moleculares HOMO del NH_3 , LUMO del BF_3 y el resultado de su combinación en la formación del aducto $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$.

1.2. Métodos Teóricos Aplicados a la Química: Química Computacional^[3]

Los modelos son la forma que tiene la ciencia para intentar reproducir por medio de algoritmos un determinado fenómeno de interés. Estas representaciones han de ser lo más sencillas posible al tiempo que cumplen con su objetivo. Para que un modelo sea aceptado tiene que ser razonablemente robusto y mantener su calidad predictiva en determinadas circunstancias. Por ejemplo, el “átomo” puede verse como un intento de explicar un concepto abstracto por medio de las matemáticas, y a su vez intentar entender algo que no conocemos de manera exacta porque no lo percibimos a simple vista. A pesar de que los modelos utilizados son meras aproximaciones, han sido fundamentales para el desarrollo de todas las ramas de la química conocidas hasta el momento, al igual que las surgidas de la interrelación con otras ciencias.

Los modelos en la ciencia son de vital importancia, aun no siendo estos confiables al 100%, o al saber que estos serán descartados al aparecer uno nuevo con mejor capacidad para describir el fenómeno en cuestión. A menudo estos modelos se descartan al aparecer otro mejor que explique la realidad en condiciones especiales o con más exactitud. A la hora de describir la estructura electrónica, la Química Computacional es la aproximación por excelencia y por ello es una herramienta imprescindible para la investigación en el ámbito de la química.

La Química Computacional se podría decir que es el resultado del trabajo de muchos grandes hombres y mujeres de ciencia en diferentes campos como la física teórica, la termodinámica, la química y las matemáticas, entre otras. Su combinación ha permitido trasladar hasta el laboratorio las grandes ideas de las mentes privilegiadas que crearon la visión submacroscópica y que prevalecen aún hoy en día. Por medio de esta amalgama el químico puede hacer predicciones bastante buenas y ahorrar tiempo en el laboratorio.

En definitiva, lo que se busca es llegar a lo macro partiendo de unas ideas básicas, es decir, imitando la naturaleza se busca usar el mismo esquema constructivista para entender la realidad. El objetivo es llegar a predecir con cierta certeza el comportamiento químico a partir de las leyes básicas de la mecánica cuántica.

La química computacional ha revolucionado muchos aspectos de cómo se investiga hoy en día, y todo ello debido al incremento exponencial del poder de cálculo de los ordenadores. Este nuevo enfoque de la química ha tenido impactos tanto a nivel académico como a nivel aplicado y práctico o a escala industrial.

La versatilidad de la química computacional permite al investigador hacer simulaciones pre-sintéticas y simulaciones clasificatorias o de catalogación, lo cual implica un ahorro de reactivos y de tiempo asociado a ensayos de prueba y error. Todo esto está en armonía con las nuevas tendencias de hoy en día relacionadas con la química verde y la reducción del impacto ambiental de la investigación.

Pero el aspecto más versátil de la Química Computacional está relacionado con el estudio de especies de vida media corta (por ejemplo, intermedios estables, estados excitados o estados de transición), sustancias que son muy peligrosas para la salud, o compuestos muy costosos o difíciles de conseguir. Es la nueva cara de la química con un potencial de posibilidades inmenso.

El impacto de estos nuevos enfoques teóricos en el campo de la química se ha visto evidenciado por el reconocimiento con el premio Nobel de Química otorgado a Walter Kohn y a John A. Pople en 1998. Kohn formuló su *Teoría del Funcional de Densidad* (DFT), mientras que Pople fue galardonado con el premio por su contribución al desarrollo de *Métodos Computacionales en Química Cuántica*, al crear paquetes informáticos basados en la Teoría Cuántica Clásica y en la Teoría del Funcional de Densidad.

La química computacional se puede clasificar en dos grandes grupos que se dedican a estudiar las moléculas y su reactividad: la *Teoría de la Estructura Electrónica* y la *Mecánica Molecular*. Ambas áreas ofrecen las mismas posibilidades básicas desde el punto de vista de los cálculos que permiten realizar, entre los que cabe destacar:

- Cálculos energéticos y de superficies de energías potencial.
- Optimizaciones para encontrar mínimos de energía potencial.
- Cálculos de frecuencias que permiten encontrar los mínimos de energías óptimos de una determinada estructura.

1.2.1. Mecánica Molecular

En mecánica molecular se emplean conceptos y principios de la física clásica para la elucidación de las estructuras moleculares y las propiedades de los sistemas de interés. Cada método usado en mecánica molecular tiene un campo de fuerza asociado y característico. Los elementos a destacar en dichos campos de fuerza son:

- Las ecuaciones que definen el gradiente de energía potencial con respecto a cada uno de los átomos que constituyen la molécula (campo de fuerza).

- El entorno químico específico de cada átomo en la molécula (“tipo de átomo”), lo que distingue un átomo dado en un entorno con un tipo de carga de otro átomo del mismo elemento pero con un entorno electrónico circundante diferente (por ejemplo un átomo de boro tetraédrico de uno trigonal plano, o un átomo de hidrogeno en un grupo alcohol de un átomo de hidrogeno en un grupo metilo).
- Las ecuaciones o parámetros que ajustan los modelos teóricos a los datos experimentales. Estos parámetros relacionan parámetros estructurales como ángulos de enlace y distancias atómicas con la energía y las constantes de fuerza específicas para cada átomo en la molécula.

Si bien se han propuesto una gran cantidad de campos de fuerza que presentan diferentes niveles de sofisticación, una expresión general de un campo de fuerza común viene dada por la ecuación:^[4,5]

$$E = \sum_{\text{enlaces}} K_r (r - r_{eq})^2 + \sum_{\text{ángulos}} K_\theta (\theta - \theta_{eq})^2 + \sum_{\text{dihédricos}} \frac{V_n}{2} [1 + \cos(n\phi - \gamma)] + \sum_{i < j} \left[\frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{\epsilon r_{ij}} \right] \quad [1]$$

Tal y como se observa en la Ecuación [1], las tensiones y flexiones de enlace se representan por potenciales armónicos, donde r_{eq} y θ_{eq} son las distancias y ángulos en la situación de equilibrio. La energía de torsión se representa generalmente mediante una función coseno, siendo ϕ el ángulo diedro y γ la fase; V_n determina la altura de la barrera de energía potencial y n es la multiplicidad, es decir, el número de mínimos o máximos entre 0 y 2π . El último término describe las interacciones entre átomos no enlazados, que incluye las interacciones repulsivas de Van der Waals expresadas mediante un potencial 12-6 de Lennard-Jones y las interacciones coulombianas.

La metodología para los cálculos computacionales en mecánica molecular no está basada en las distribuciones electrónicas a nivel molecular, como en los cálculos de estructura electrónica, sino en las posiciones de los núcleos atómicos. Las interacciones electrónicas se incluyen por tanto de manera indirecta en los cálculos de mecánica molecular, pero no es el centro neurálgico del método. Este conjunto de simplificaciones hace que los cálculos en mecánica molecular sean menos costosos que los métodos basados en la densidad electrónica. Esta ventaja permite que la mecánica molecular sea aplicable a la bioquímica computacional o a la biología computacional, que ha de manejar sistemas constituidos por miles de átomos.

Pero la mecánica molecular al estar basada en modelos clásicos presenta algunas limitaciones como:

- Los campos de fuerza usados en cada simulación sólo son efectivos para el sistema molecular en cuestión y quizás sistemas relacionados, pero no son de aplicabilidad general, lo que implica volver a parametrizar el modelo para nuevos sistemas en el futuro.
- Debido a la propia naturaleza del método, éste está limitado a la hora de describir los fenómenos que ocurren a nivel electrónico en el átomo, por ejemplo, cálculos de estados excitados y reacciones donde ocurre la ruptura de enlaces químicos.

1.2.2. Métodos de Estructura Electrónica

Es un conjunto de técnicas que utilizan la mecánica cuántica en vez de la mecánica clásica, como en el caso de las técnicas de mecánica molecular, para realizar los cálculos. Los métodos de estructura electrónica siempre intentan resolver la ecuación de Schrödinger como primer paso antes de calcular otras propiedades:

$$H\Psi = E\Psi \quad [2]$$

Los métodos de estructura electrónica se diferencian en las diferentes aproximaciones que usan para la resolución de la ecuación de onda, ante la imposibilidad para resolverla de manera exacta cuando el sistema presenta más de un electrón. La primera de estas aproximaciones es la aproximación de Born-Oppenheimer, que separa los movimientos electrónicos y nucleares teniendo en cuenta sus muy diferentes masas. Incluso en el caso de los átomos más ligeros como el hidrógeno, la masa del núcleo es unas ~1800 veces mayor que la del electrón. En consecuencia, los núcleos se desplazan muy despacio en comparación con los electrones. El Hamiltoniano electrónico de un sistema de N electrones y M núcleos puede expresarse en unidades atómicas, despreciando el término de energía cinética de los núcleos de la siguiente forma:^[5]

$$H_{BO} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{\alpha}^M \sum_i^N \frac{Z_A}{|r_i - R_A|} + \sum_i^N \sum_{j < i}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_A^M \sum_{B < A}^M \frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|} \quad [3]$$

El primer término describe la energía cinética de los electrones, mientras que los tres términos restantes tienen en cuenta la atracción núcleos-electrones, las repulsiones electrón-electrón y las repulsiones internucleares, respectivamente. El Hamiltoniano molecular de N electrones puede usarse en la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para

describir el movimiento de los electrones en el campo generado por núcleos que ocupan posiciones fijas mediante la expresión:

$$\hat{H}_{BO}\Psi^{elec}(x_1, x_2, \dots, x_N; R_A, R_B, \dots, R_M) = E\Psi^{elec}(x_1, x_2, \dots, x_N; R_A, R_B, \dots, R_M) \quad [4]$$

Donde $\Psi^{elec}(x_i; R_j)$ es la función de onda electrónica, que depende de las posiciones de los núcleos, y E es la energía del sistema. En consecuencia, la aproximación de Born-Oppenheimer lleva al concepto de curva de energía potencial. La teoría del orbital molecular expresa ψ como una combinación de un conjunto de orbitales moleculares normalizados y ortogonales ψ_1, ψ_2, \dots . Puesto que $\psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$ debe ser antisimétrica, es decir, debe cambiar de signo si dos partículas idénticas se intercambian, la función puede expresarse mediante un determinante de Slater de forma:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \psi_2(x_1) & \dots & \psi_N(x_1) \\ \psi_1(x_2) & \psi_2(x_2) & \dots & \psi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(x_N) & \psi_2(x_N) & \dots & \psi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad [5]$$

El determinante se construye representando todas las posibles asignaciones del electrón i a todas las funciones mono-electrónicas de cada fila.

Atendiendo a las aproximaciones utilizadas, los métodos de estructura electrónica se pueden clasificar en tres grandes grupos:

- Métodos semiempíricos: Este tipo de aproximación utiliza datos experimentales combinados con mecánica cuántica para intentar resolver de forma aproximada la ecuación de Schrödinger. Debido a esto, este tipo de cálculo simplifica el proceso de resolver la ecuación de onda, pero a su vez esta clase de método está limitado por la parametrizaciones introducidas al utilizar datos experimentales específicos para ciertos sistemas.
- *Métodos Ab Initio*: Los métodos *ab initio* intentan resolver la ecuación de onda basándose únicamente en modelos teóricos de la mecánica cuántica y algunas constantes físicas fundamentales sin utilizar parametrización ni datos experimentales.
- Métodos del Funcional de Densidad (DFT): Están basados en la densidad electrónica, que se describe mediante un funcional (una función de una función).

Los diferentes métodos basados en DFT difieren en la forma de describir la densidad electrónica del sistema.

1.2.3. Modelos Químicos

Un buen modelo teórico en química computacional debería poder aplicarse sin importar el tamaño del sistema que se quiera simular o el sistema bajo estudio, con la limitación lógica de la capacidad de cálculo de la que se dispone. En consecuencia, de manera ideal, un método debe ser por un lado, eficiente en el uso de los recursos computacionales, y por el otro, debe describir bien cualquier sistema sin importar el tamaño del mismo. De igual modo, todo modelo debe ser flexible a la hora de aplicarse a cualquier combinación de electrones, núcleos, elementos, átomos y moléculas. Así, sólo hay que preocuparse por especificar la estructura de interés, y el modelo se encarga de brindar la solución aproximada a la ecuación de Schrödinger. Por tanto, no es necesario introducir ningún tipo de parametrización adicional ni datos específicos para cada sistema.

Un buen modelo debe estar basado en principios lo suficientemente generales, de forma que no esté basado en supuestos especiales limitados a un número reducido de sistemas que no se ajusten adecuadamente a cambios de entornos y no quede invalidado por su falta de alcance. En otras palabras, el uso de algoritmos especiales para un determinado tipo de moléculas no es lo más recomendado en química computacional.

Como una forma de asegurar la fiabilidad de un modelo teórico, los resultados de sus simulaciones deben probarse en diferentes sistemas químicos comparando los resultados con los datos experimentales. Cuando la fiabilidad del modelo en cuestión esté probada comparando sus resultados con los parámetros experimentales existentes, se puede hacer uso del mismo para estudiar sistemas cuyos datos no se conozcan.

En el argot de la Química Computacional, un modelo químico está constituido por dos componentes: a) un modelo matemático que intenta resolver de manera aproximada la ecuación de onda (el método); b) un conjunto base, es decir, un conjunto de funciones que tienen cierto parecido con los orbitales atómicos que se emplean para describir los electrones del sistema. La **Tabla 1.3** recoge algunos de los métodos más utilizados en la actualidad. Obviamente cuanto más preciso es un método mayor costo computacional se requiere para llevar a cabo los cálculos, lo que implica que los métodos más precisos suelen aplicarse a sistemas relativamente pequeños.

Tabla 1.3. Métodos más comunes empleados en la química computacional.

HF	Método de Hartree-Fock (HF): Este es un método que usa cálculo iterativo para intentar resolver la Ecuación de Schrödinger
B3LYP	Es quizás el modelo más ampliamente empleado en el marco de la teoría del funcional de densidad. B3 es una función propuesta por Becke que usa 3 parámetros para mezclar la correlación de intercambio exacta de Hartree-Fock y LYP es la función de correlación de Lee Yang y Parr.
MP2	Modelo perturbativo de segundo orden de Møller-Plesset
CASSCF	“ <i>Complete active space self-consistent field</i> ”. Los orbitales del sistema se dividen en tres grupos: Los orbitales inactivos, que se consideran doblemente ocupados, los orbitales activos, que construyen el espacio activo descrito por varios determinantes de Slater, y los orbitales virtuales, que están vacíos.
QCISD(T)	Interacción de configuración cuadrática (sustituciones simples, dobles o triples)

El segundo componente importante del modelo químico es el conjunto base, que se puede definir como la combinación lineal de un subconjunto de funciones menores monoeléctricas llamadas funciones base, cuyo objetivo es describir lo mejor posible los orbitales del sistema. Las llamadas funciones bases no intentan emular literalmente a los orbitales atómicos, pero tienen algún parecido, estando centradas en los núcleos del sistema de interés.

Los orbitales moleculares se pueden definir de la siguiente forma:

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \chi_{\mu} \quad [6]$$

En este caso los coeficientes c_i se conocen como coeficientes de expansión del orbital molecular y las funciones base $\chi_1 \cdots \chi_N$ tienen que estar normalizadas. La notación que aquí adoptamos utiliza caracteres latinos para definir funciones que describen orbitales moleculares y las funciones bases se denotan por medio de caracteres griegos. La letra χ_{μ} se utiliza para denotar una función base arbitraria y del mismo modo φ_i se refiere a un orbital

molecular arbitrario. Los programas *ab initio* de estructura electrónica como *Gaussian* y otros utilizan funciones atómicas de tipo gaussiano para definir funciones base, si bien algunos paquetes de cálculo computacional emplean orbitales de tipo Slater (por ejemplo el paquete ADF, Amsterdam Density Functional).^[6] Las funciones gaussianas se definen de acuerdo a la siguiente fórmula general:

$$g(\alpha, \vec{r}) = cx^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \quad [7]$$

El carácter, α es una constante que da la dimensión (extensión radial) de la función. En la función gaussiana el término $e^{-\alpha r^2}$ es multiplicado por potencias de las variables cartesianas x , y , z , y una constante de normalización de manera que la integral en todo el espacio sea la unidad:

$$\int_{\text{espacio}} g^2 = 1 \quad [8]$$

Como se puede ver, la constante c depende del valor de α y de los valores de l , m y n . En la ecuación [3] x , y y z son las coordenadas electrónicas cartesianas y l , m y n son campos de números enteros mayores o iguales a cero. Estos parámetros son distintos de los parámetros cuánticos m , n , l , aunque estos parámetros están relacionados con la geometría espacial de la funciones bases, tal y como se recoge en la **Tabla 1.4**.

Como se puede comprobar, la suma de $l+n+m$ es igual a los números cuánticos de momento angular que caracterizan las funciones del tipo s , p , d ,... A modo de ejemplo, a continuación se presentan algunas funciones gaussianas características de los tipos s , p_y y d_{xy} :

$$g_s(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha r^2} \quad [9]$$

$$g_y(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3}\right)^{1/4} y e^{-\alpha r^2} \quad [10]$$

$$g_{xy}(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3}\right)^{1/4} xy e^{-\alpha r^2} \quad [11]$$

Tabla 1.4. Simetría de las funciones base en función de los valores de l , n y m en la ecuación [7].

l	m	n	$l+n+m$	orbital
0	0	0	0	s
1	0	0	1	p_x
0	1	0	1	p_y
0	0	1	1	p_z
2	0	0	2	d_x^2
0	2	0	2	d_y^2
0	0	0	2	d_z^2
1	1	0	2	d_{xy}
1	0	1	2	d_{xz}
0	1	1	2	d_{yz}

Puede observarse como la función s no presenta dependencia de x , y o z , debido a su simetría esférica, mientras que las funciones p_y y d_{xy} dependen de y , o bien de x e y , respectivamente.

Es posible utilizar combinaciones lineales de funciones gaussianas para formar las funciones base, las cuales llamaremos funciones gaussianas contraídas, que pueden definirse como:

$$\chi_\mu = \sum_p d_{\mu p} g_p \quad [12]$$

En esta ecuación, $d_{\mu p}$ es una constante predefinida (para un conjunto base específico) a la que llamaremos coeficiente de contracción y p es la cantidad de funciones gaussianas primitivas que constituyen la función base. Una función base compuesta de una única gaussiana se denomina no-contraída. Todas las expresiones anteriores llevan a la siguiente ecuación para los orbitales moleculares:

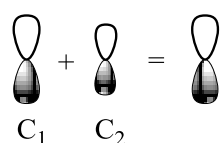
$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \chi_\mu = \sum_{\mu} c_{\mu i} (\sum_p d_{\mu p} g_p) \quad [13]$$

Un conjunto base mínimo contiene el menor número de funciones base que se necesita para describir adecuadamente los átomos de interés. Un conjunto base mínimo modela los átomos de H y C de la forma siguiente:

H: $1s$

C: $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$

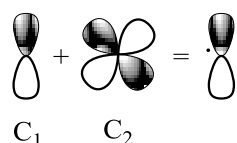
Los conjuntos base mínimos usan orbitales atómicos de tamaño constante. Un ejemplo de conjunto base mínimo (pero no el conjunto base más sencillo posible) es el conjunto base STO-3G. Éste usa tres funciones gaussianas primitivas como función base, como indica código 3G en su nombre. STO se refiere a orbitales de tipo Slater (*Slater-Type Orbitals*), de modo que el conjunto base STO-3G aproxima los orbitales de Slater con tres funciones gaussianas.



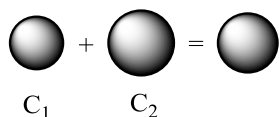
Los orbitales de tipo Slater simulan con más exactitud los sistemas moleculares pero su mayor complejidad a la hora de usarlos hacen que las funciones gaussianas sean más utilizadas al día de hoy. Una forma con la que se puede construir un conjunto base mayor es aumentar el número de funciones base por átomo. Un ejemplo son los conjuntos base de valencia doble (doble- ξ), que incrementan el tamaño de la base generando orbitales similares a los que se usan normalmente pero con tamaño distinto. Por ejemplo, el átomo de carbono se puede describir de la siguiente forma:

C: $1s, 2s, 2s', 2p_x, 2p_x', 2p_y, 2p_y', 2p_z, 2p_z'$

Las funciones con o sin prima son distintas en tamaño, ya que poseen diferentes exponentes α (véase la ecuación [7]). Como ejemplo de conjunto base del tipo *valencia doble* tenemos el 6-31G. De igual forma, los conjuntos base de calidad triple- ξ usan tres funciones de tamaños distintos para cada clase de orbital atómico.



Los conjuntos base polarizados añaden una o más funciones con momento angular mayor del requerido para la representación de cada átomo. Debido a esto un conjunto base polarizado agrega una función d a un carbono o una función f a un metal de transición, y en otras circunstancias, añade una función p a un átomo de hidrógeno. Por medio de los conjuntos bases polarizados, de alguna manera, se puede cambiar la geometría de los orbitales (polarizar). Un ejemplo de esto es el conjunto base 6-31G(d) (ó 6-31G*), que agrega una función d a los átomos pesados. Otro ejemplo es el conjunto base 6-31G(d,p) (ó 6-31G**) que adiciona funciones p a los átomos de H adicionales a las funciones d añadidas a los átomos pesados (entiéndanse como átomos pesados aquellos distintos al H y el He).



Existen funciones cuyo objetivo es suavizar el decaimiento de las funciones tipo s y p llamadas *funciones difusas*, las cuales permiten que los orbitales ocupen una región mucho más grande del espacio (la función decae de manera más tenue al aumentar la distancia al núcleo). El uso de funciones de difusas es muy frecuente en sistemas donde los electrones están muy lejos del núcleo, tales como: moléculas cargadas, especies en estado excitado, sistemas con potenciales de ionización bajos, modelización de la acidez absoluta, etc... Hay que resaltar que el conjunto base 6-31+G(d) es idéntico al 6-31G(d), pero agregando funciones difusas en los átomos pesados. El conjunto base 6-31++G(d) adiciona funciones difusas también a los hidrógenos.

1.2.4. Los Métodos de Hartree-Fock (HF) y del Funcional de Densidad (DFT)

Como bien se ha mencionado anteriormente, un orbital molecular puede ser descrito mediante esta expresión.

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \chi_{\mu} = \sum_{\mu} c_{\mu i} (\sum_p d_{\mu p} g_p) \quad [14]$$

Donde g_p simboliza la función gaussiana primitiva, $d_{\mu p}$ es una constante fija para un conjunto base específico y $c_{\mu i}$ representa los coeficientes de expansión del orbital molecular. La cuestión que se plantea ahora es cómo se calcula este conjunto de coeficientes. La *teoría de Hartree-Fock* usa el Principio Variacional para solventar este problema. El Principio Variacional dice que para el estado fundamental de una función normalizada antisimétrica de las coordenadas electrónicas (la cual se representa como Ξ), la magnitud esperada de la energía será siempre mayor que el correspondiente a la función de onda exacta:

$$E(\Xi) > E(\psi), \quad \Xi \neq \psi \quad [15]$$

Es decir, la energía de la función de onda exacta sirve como un mínimo para la energía calculada para cualquier otra función antisimétrica normalizada. De este modo, el siguiente paso es encontrar el conjunto de coeficientes que minimicen la energía de la función de onda resultante. Este tipo de problema no se puede resolver de manera analítica, sino que es necesario el uso de un método interactivo o *Método del Campo Autoconsistente (Self Consistent Field, SCF)*. Cuando se llega a la convergencia, la energía resultante es un mínimo y los orbitales generan un campo que produce los mismos orbitales, de acuerdo con el adjetivo autoconsistente. La solución produce un conjunto de orbitales ocupados y desocupados, donde el número de orbitales es igual al número de las funciones base usadas.

Dentro del marco teórico de Hartree-Fock, la energía se describe mediante la siguiente expresión:

$$E_{\text{HF}} = V + \langle hP \rangle + \frac{1}{2} \langle PJ(P) \rangle - \frac{1}{2} \langle PK(P) \rangle \quad [16]$$

donde: V es la energía de repulsión electrónica, P es la matriz de densidad, $\langle hP \rangle$ simboliza la energía (cinética y potencial) del electrón, $\frac{1}{2} \langle PJ(P) \rangle$ es la repulsión coulombiana de los electrones y $\frac{1}{2} \langle PK(P) \rangle$ describe la energía de intercambio que resulta de las interacciones cuánticas de los electrones.

Los modelos de cálculo de tipo DFT tienen sus orígenes en las investigaciones sobre Mecánica Cuántica de los años 20, sobretodo del modelo de Thomas-Fermi-Dirac, y de las investigaciones fundamentales realizadas por Slater en los años 50 sobre Mecánica Cuántica. El modelo matemático DFT se fundamenta en la estrategia de describir la correlación electrónica mediante el uso de funcionales genéricos de la densidad electrónica. Un funcional es una función, es decir el concepto de funcional es una función, por consiguiente, un funcional es una función de una función. El modelo DFT surgió como resultado del teorema de Hohenberg-Kohn, el cual demostró la existencia de un único funcional que determina la energía del estado basal y la densidad de manera exacta. Por desgracia, el teorema no proporciona la forma final de dicho funcional.

Los modelos de tipo DFT son, como se ha dicho e anteriormente, un tipo de métodos de estructura electrónica semejante en muchos aspectos, a los métodos *ab initio*. El costo computacional del método DFT (cálculos DFT) es similar al requerido por los métodos de Hartree-Fock que es, desde el punto de vista computacional, el método más simple de los métodos *ab initio*.

Los cálculos DFT son muy usados porque incluyen los efectos de la correlación electrónica, es decir, el hecho de que los electrones en un sistema molecular interactúan entre si desde el punto de vista electrostático. En los cálculos Hartree-Fock se tiene en cuenta este efecto de forma promediada (es decir, cada electrón “ve” e interactúa con una densidad electrónica promedio), sin embargo los métodos que incluyen la correlación electrónica tienen en cuenta las interacciones instantáneas de pares de electrones con espín opuesto. Esta estimación hace que los resultados calculados con la teoría Hartree-Fock sean menos exactos para alguna clase de sistemas. En vista de esto, los métodos DFT pueden brindar las ventajas de algunos de los métodos *ab initio* computacionalmente más costosos, pero con un costo computacional parecido al del método Hartree-Fock.

El modelo computacional DFT utiliza una expresión más amplia de la energía que la teoría de Hartree-Fock. En esta se incluyen los funcionales de correlación e intercambio, que puede incluir términos que tomen en cuenta la energía de intercambio y la correlación electrónica que no se consideran en la teoría Hartree-Fock:

$$E_{DFT} = V + \langle hP \rangle + \frac{1}{2} \langle PJ(P) \rangle + E_x[P] + E_c[P] \quad [17]$$

En esta expresión $E_x[P]$ representa el funcional de intercambio, y $E_c[P]$ el funcional de correlación. Los funcionales de correlación describen las interacciones entre electrones de espín diferente, los funcionales de intercambio describen las interacciones entre electrones con el mismo espín.

El modelo de Hartree-Fock, en esencia, es un caso especial de la teoría del funcional de densidad en el que el término $E_x[P]$ queda descrito por la integral de intercambio $-\frac{1}{2}\langle PK(P) \rangle$ y $E_c[P] = 0$. Los funcionales que se usan por lo general en la teoría del funcional de densidad son integrales de alguna función de la densidad y en algunos casos del gradiente de densidad.

$$E_x[P] = \int f(\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r), \nabla \rho_\alpha(r), \nabla \rho_\beta(r)) dr \quad [18]$$

Donde α y β representan los electrones con espín hacia arriba y hacia abajo. Los funcionales locales dependen únicamente de la densidad electrónica ρ , mientras que los funcionales corregidos para el gradiente dependen tanto de ρ como de su gradiente $\nabla\rho$. Los funcionales híbridos formulados por Becke pueden describirse de la siguiente forma:

$$E_{\text{híbrido}}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad [19]$$

Donde c_{HF} y c_{DFT} equivalen a constantes, E_{HF}^X es el término de intercambio, como se describe en la teoría de HF, y E_{DFT}^X es el funcional de correlación e intercambio propio del método DFT.

2. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

El enlace químico es uno de los temas clave que se introduce a los estudiantes de química de grado en los primeros pasos de su formación. En esta etapa inicial, es una práctica común introducir explicaciones cualitativas simples para racionalizar las tendencias periódicas en las propiedades químicas de moléculas relacionadas. Sin embargo, estas asociaciones cualitativas no deberían entrar en conflicto con los marcos teóricos rigurosos que se requieren para lograr una comprensión más detallada de los enlaces químicos que se introducen en etapas posteriores. Por ejemplo, uno de los objetivos de los cursos generales sobre química inorgánica es proporcionar a los estudiantes una comprensión cualitativa de las tendencias observadas en la tabla periódica. Con estos fundamentos, los estudiantes pueden racionalizar cómo las distancias de enlace, las energías de disociación de los enlaces y las propiedades relacionadas, como el comportamiento ácido-base, cambian en un período o grupo determinado.^[7]

Tal y como se comentó en la introducción, la acidez de los haluros de boro BX_3 ($B = F, Cl, Br$ o I) representa un ejemplo de libro de texto en el que deben introducirse los principios de enlace químico para racionalizar las tendencias experimentales. Estas moléculas planas trigonales son ácidos de Lewis típicos debido a la presencia de un orbital p vacío perpendicular al plano molecular. Al contrario de lo que cabría esperar, la acidez de Lewis de los haluros de boro aumenta al descender el grupo de los halógenos ($BF_3 < BCl_3 < BBr_3$), en una secuencia que es opuesta a la predicha sobre la base de las electronegatividades de los halógenos. La mayor parte de los libros de texto racionalizan este efecto haciendo referencia a la existencia de cierto carácter π en los enlaces B-X. La reacción de estos haluros con una base de Lewis da como resultado un cambio de la esteoquímica del centro de boro, que pasa de una geometría trigonal plana a otra tetraédrica, de modo que la contribución π a los enlaces B-X desaparece. Por lo tanto, se puede considerar que la formación del aducto $BX_3 \cdot L$ tiene lugar en dos pasos:^[8] 1) la deformación de la molécula plana BX_3 a una estructura piramidal, que debería ser mayor para BF_3 como resultado de una superposición π más favorable; 2) la formación del aducto $X_3B \cdot L$. Cabe destacar que muchos libros de texto recomendados en la enseñanza de la química inorgánica no proporcionan ninguna racionalización de esta tendencia, lo que probablemente refleja que la justificación no es sencilla.

Los diferentes autores hacen hincapié en el hecho de que las distancias de enlace determinadas experimentalmente para los trihaluros de boro son más cortas que los valores calculados usando los radios covalentes para un enlace simple entre el boro y los halógenos.

Se sugiere que estos valores son el resultado de la existencia de una retro-donación electrónica en la que los electrones no-enlazantes de los halógenos interactúan con el orbital $2p_z$ vacante del boro. Como consecuencia, la acidez de Lewis de los trihaluros sigue una tendencia opuesta al orden esperado desde el punto de vista de las electronegatividades relativas de los halógenos ($\text{BI}_3 > \text{BBr}_3 > \text{BCl}_3 > \text{BF}_3$). El trifluoruro de boro sería el ácido de Lewis más débil frente a moléculas con pares electrónicos de no enlace como las aminas, aunque el flúor sea sustituyente halógeno más electronegativo de la secuencia. Esta situación se atribuye a que el flúor proporciona el enlace π más eficaz con el orbital $2p_z$ del boro, disminuyendo la eficacia de la retrodonación a medida que aumenta el tamaño del halógeno. De esta forma se racionalizan los datos observados experimentalmente (longitudes de enlace inesperadamente cortas) y el orden de acidez de Lewis para todos los trihaluros.^[1]

House interpreta la afinidad de los trihaluros hacia moléculas dadoras de electrones siguiendo un razonamiento similar, poniendo como ejemplo los resultados obtenidos al analizar el comportamiento de los trihaluros frente a la piridina.^[9] De nuevo, la tendencia experimental de la acidez $\text{BBr}_3 > \text{BCl}_3 > \text{BF}_3$ se interpreta apoyándose en la existencia de cierto carácter de doble enlace (componente π) asociado a la donación de densidad electrónica desde los orbitales p llenos situados sobre los átomos de halógeno hacia el orbital p vacío en el boro. En este caso, se sugiere además que el acortamiento de enlace B-F se explica como resultado de la contribución de las estructuras de resonancia recogidas en la **Figura 2.1.**, donde existe algún grado de doble enlace.

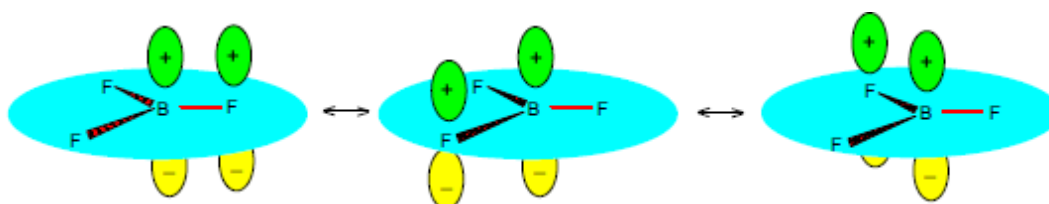


Figura 2.1. Formas resonantes que explican la formación de enlace π B-F en el trifluoruro de boro.^[10]

Rodgers presenta de nuevo valores de distancias de enlace B-X más cortas de lo que cabría esperarse, y consecuentemente valores de energías de enlace B-X más altas, haciendo hincapié en que la energía de enlace B-F (646 kJ/mol) es la más alta conocida para un enlace simple.^[10] De nuevo como posible justificación, sugiere la existencia de alguna interacción π

entre los orbitales no hibridados $2p_z$ del boro y los orbitales p llenos de igual simetría de los haluros.

Atkins indica que tanto el orden de acidez de Lewis de los haluros de boro como las volatilidades y otras propiedades de estas especies, siguen la tendencia $\text{BF}_3 < \text{BCl}_3 \leq \text{BBr}_3$ contraria al orden de electronegatividad de los halógenos.^[11] De nuevo, este autor apunta como posible justificación a estos hechos la existencia de una componente π en el enlace de B-X que "eliminaría la deficiencia de electrones" entre los átomos de halógeno y el átomo de boro.

Diferentes estudios computacionales abordaron el problema de la tendencia de estabilidad en la acidez de Lewis de los haluros de boro. En particular, un estudio teórico publicado por Frenking^[12] explica que la mayor acidez de Lewis del BCl_3 con respecto al BF_3 está relacionada con una interacción covalente potenciada y mejorada que estaría asociada a una situación energética más estable para el orbital LUMO en la molécula de BCl_3 . Sin embargo, esta justificación directa no ha sido citada hasta la fecha en los libros de texto de química inorgánica de uso más habitual.

El presente *trabajo de fin de máster* tiene un doble objetivo:

- 1.- Proporcionar una justificación rigurosa para las tendencias en la acidez de Lewis de los haluros de boro que podría introducirse fácilmente en cursos de química inorgánica de grado.
- 2.- Presentar un estudio de química computacional que pueda ser introducido en un curso de postgrado.

El experimento involucra la optimización de las estructuras de las especies BX_3 ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ e I) y los correspondientes aductos formados con NH_3 , el análisis de las frecuencias vibracionales de estas especies y de las diferentes contribuciones de energía involucradas en la formación de los aductos y un análisis de orbitales moleculares. Las funciones de onda se analizarán también en el marco de la teoría de Átomos en Moléculas (AIM) de Bader,^[13] y los resultados obtenidos se compararán de manera sistemática con los datos experimentales.

3. PROCEDIMIENTO COMPUTACIONAL

El estudio presentado en este trabajo consta de cuatro partes:

- 1.- Optimizaciones de las geometrías y cálculos de frecuencia con el paquete de programas Gaussian09.^[14]
- 2.- Cálculos las entalpías de reacción para la formación de aductos ácido-base, y comparación con los datos experimentales disponibles.
- 3.- Análisis de los resultados en el marco de la teoría de los átomos en moléculas de Bader (AIM)^[13] empleando el programa Multiwfn 3.2.^[15]
- 4.- Inspección de los orbitales moleculares relevantes de los aductos y las especies que interactúan para racionalizar las tendencias de energía calculadas, empleando el programa GaussView^[16] para visualizar las geometrías moleculares, frecuencias de vibración y los orbitales moleculares.

Las estructuras de las moléculas BX_3 ($X = F, Cl$ o Br) se optimizaron en el marco de la Teoría de Funcionales de Densidad, en particular empleando el funcional M062X desarrollado por Truhlar para proporcionar energías mejoradas.^[17] Este funcional pertenece a la familia de los funcionales híbridos que emplean la aproximación meta-GGA (*Generalized gradient approximation*). La aproximación meta-GGA incluye la segunda derivada de la densidad electrónica (el Laplaciano), en contra de los que ocurre para los funcionales GGA, que incluyen sólo la densidad electrónica y su primera derivada. El carácter híbrido del funcional M062X implica además la inclusión de una cierta proporción del término de intercambio de HF (un 54% en este caso).

Todos los cálculos realizados en este trabajo emplearon el conjunto base aug-cc-pVQZ propuesto por Dunning.^[18-20] Este conjunto base incluye funciones de polarización (indicadas por la “p” de su nombre) y funciones difusas (indicadas por el prefijo “aug”) en su definición, y tiene calidad de cuádruple- ξ (QZ). Los conjuntos base de Dunning se diseñaron de forma que presentan un carácter convergente que permiten la extrapolación al límite de conjunto base infinito.^[21]

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Geometrías moleculares y frecuencias vibracionales

Las geometrías optimizadas de las moléculas BX_3 conducen a las moléculas trigonales planas esperadas, que presentan ángulos $X-B-X = 120^\circ$, y las distancias de enlace B-X dadas en la **Tabla 4.1**. Todas las distancias B-X calculadas muestran un excelente acuerdo con los datos experimentales medidos en la fase gaseosa, mediante difracción de electrones o espectroscopia microondas. Posteriormente, se calcularon las segundas derivadas analíticas de la función con respecto a las posiciones nucleares, para obtener frecuencias vibratorias y las correcciones de energía de punto cero. La ausencia de frecuencias imaginarias confirma que las geometrías calculadas corresponden a los mínimos de energía en la superficie de energía potencial. Las frecuencias vibratorias computadas están en excelente acuerdo con los datos experimentales, con desviaciones típicamente $< 25 \text{ cm}^{-1}$.

Tabla 4.1. Distancias B-X y frecuencias vibracionales experimentales y calculadas (al nivel M062X/aug-cc-pVQZ) para las moléculas BX_3 (X = F, Cl o Br).^a

		BF_3	BCl_3	BBr_3
B-X / pm	Calc.	130,8	174,0	189,9
	Exp.	131,3 ^b	174,2 ^c	189,3 ^d
ν_1 / cm^{-1} (A_1')	Calc.	911	480	285
	Exp.	888	473	277
ν_2 / cm^{-1} (A_2'')	Calc.	695	451	384
	Exp.	720	455	383
ν_3 / cm^{-1} (E')	Calc.	1486	959	822
	Exp.	1505	956	826
ν_4 / cm^{-1} (E'')	Calc.	483	252	154
	Exp.	482	249	141

^a La frecuencias vibracionales experimentales se tomaron de las referencias [22,23] ^b Referencia [24]. ^c Ref. [25]. ^d Ref. [26].

El análisis de los modos normales de vibración usando la simetría de grupos es sencillo. La inspección de la tabla de caracteres para el grupo puntual de simetría D_{3h} (**Figura 4.1.**) muestra que la vibración de tensión simétrica $\nu_1 (A_1')$ es IR inactiva, mientras que las vibraciones de flexión en el plano (ν_4) y fuera del plano (ν_2), así como el modo de estiramiento antisimétrico (ν_3), son activos en IR. La visualización de los desplazamientos nucleares asociados a los diferentes modos de vibración se puede lograr con el programa GaussView, y se recogen en la **Figura 4.1.**

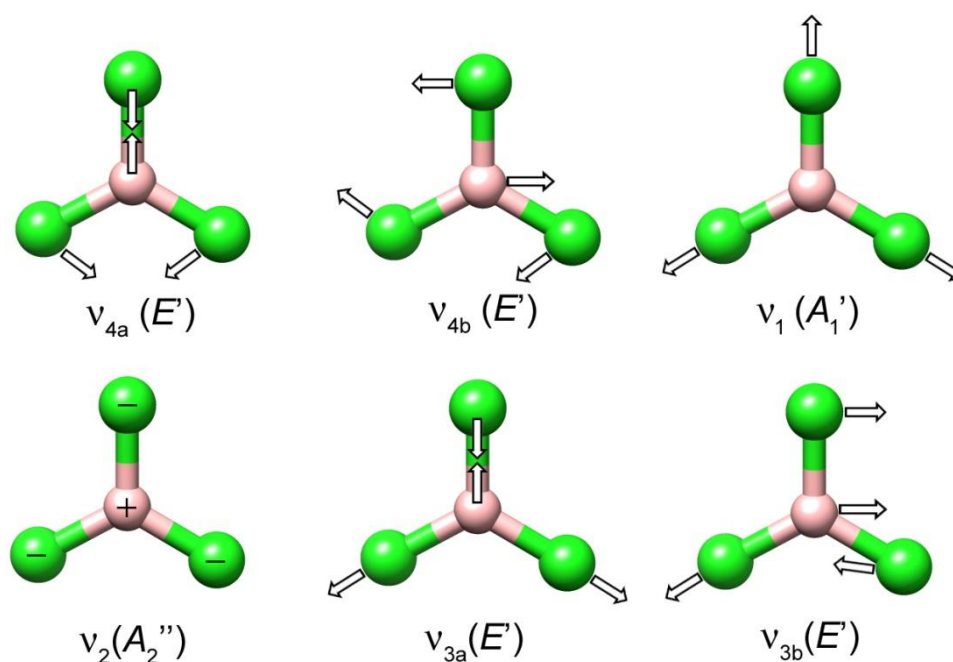


Figura 4.1. Representación de los movimientos nucleares correspondientes a los modos vibracionales de las moléculas trigonales planas BX_3 .

Las geometrías moleculares de los aductos X_3B-NH_3 ($X = F, Cl$ o Br) se optimizaron posteriormente utilizando el mismo procedimiento computacional descrito anteriormente. Las distancias de enlace B-N y los ángulos X-B-X obtenidos mediante DFT se recogen en la **Tabla 4.2**. Las geometrías optimizadas presentan una simetría C_{3v} con los átomos de halógeno y los átomos de hidrógeno de NH_3 en una disposición alternada. Las distancias calculadas para los enlaces B-N son algo más largas que los valores experimentales obtenidos a partir de las mediciones de rayos X en estado sólido. Puede observarse como las distancias de enlace B-N disminuyen al descender en el grupo de los halógenos, lo que sugiere el aumento de la estabilidad del aducto que implica el orden de acidez de Lewis descrita en la bibliografía. Los ángulos X-B-X son bastante parecidos en los tres aductos ($114,4-113,4^\circ$), indicando que el fragmento BX_3 adopta la geometría piramidal esperada. El análisis de frecuencia posterior se utiliza para confirmar la naturaleza de las estructuras optimizadas como puntos estacionarios. Las frecuencias de tensión $\nu(B-N)$ aumentan al descender en el grupo de los halógenos, confirmando el aumento de la fortaleza de los enlaces B-N evidenciada en las correspondientes distancias de enlace.

Con objeto de analizar posteriormente las energías de interacción responsables de la estabilidad de los aductos X_3B-NH_3 se optimizó la molécula de NH_3 al mismo nivel de cálculo. La geometría optimizada la estructura piramidal esperada (C_{3v}) con distancias N-H de 101,1 pm y ángulos H-N-H de 107,2°. Estos valores presentan un acuerdo excelente con los experimentales obtenidos mediante difracción de electrones en fase gas (101,5 pm y 106,6°, respectivamente).^[27]

Tabla 4.2. Distancias B-X, ángulos X-B-X y vibraciones de tensión del enlace B-N obtenidos mediante cálculos DFT (M062X/aug-cc-pVQZ) para los aductos X_3B-NH_3 y comparación con los correspondientes valores experimentales publicados en la bibliografía.^[28-30]

		F_3B-NH_3	Cl_3B-NH_3	Br_3B-NH_3
B-N / pm	Calc.	167,7	161,1	160,1
	Exp.	159,3	1,579	-
X-B-X / °	Calc.	114,4	113,5	113,4
$\nu(B-N) / cm^{-1}$	Calc.	693,1	800,0	816,2
	Exp.	-	760	-

4.2. Análisis de los aductos X_3B-NH_3 empleando el modelo de átomos en moléculas

La topología de la densidad electrónica $\rho(r)$ proporciona una herramienta muy útil para el estudio de la estructura molecular, los conceptos de átomos, enlaces y estructura, aportando además la base para una teoría de estabilidad estructural. Cada característica topológica de $\rho(r)$, ya sea un máximo, un mínimo, o una meseta, tiene asociado un punto crítico (abreviado a *cp*), un punto denotado por la coordenada r_c donde $\nabla\rho(r_c)=0$. Tales puntos son evidentes en los mapas de relieve de la densidad de electrones que se presentan en las **Figuras 4.2.** y **4.3.** para dos planos de la molécula de diborano. En ellos la densidad electrónica está dominada por las posiciones de los núcleos de boro. Los mapas bidimensionales ilustran las trayectorias trazadas por $\nabla\rho(r)$, los vectores de gradiente de la densidad. El mapa de contorno está superpuesto con las trayectorias de $\nabla\rho(r_c)$ asociadas con los puntos críticos que definen los caminos de enlace y la intersección de las superficies interatómicas con el plano del diagrama.

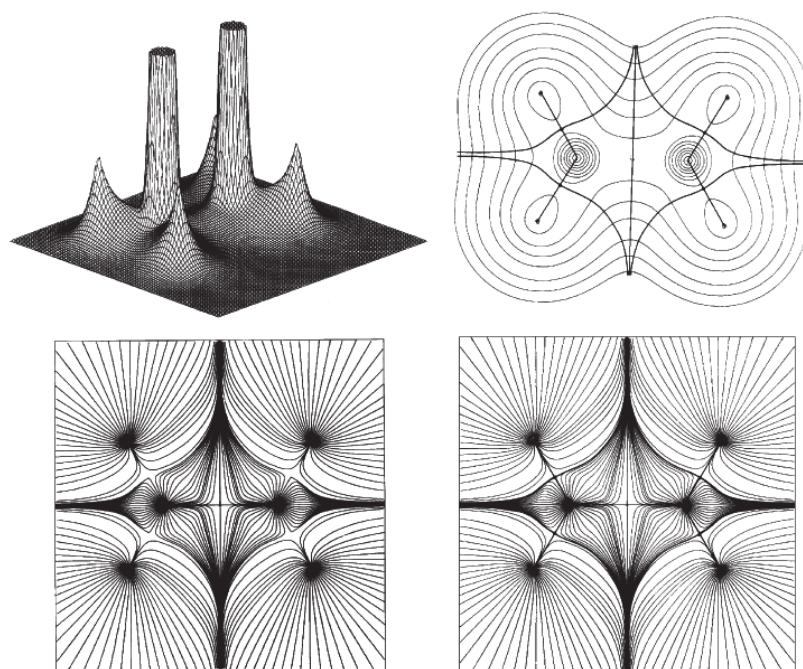


Fig. 4.1. Mapas de relieve y contorno de la densidad de electrones para diborano en el plano de los átomos de hidrógeno terminales. Las figuras ha sido tomada de la referencia.^[31]

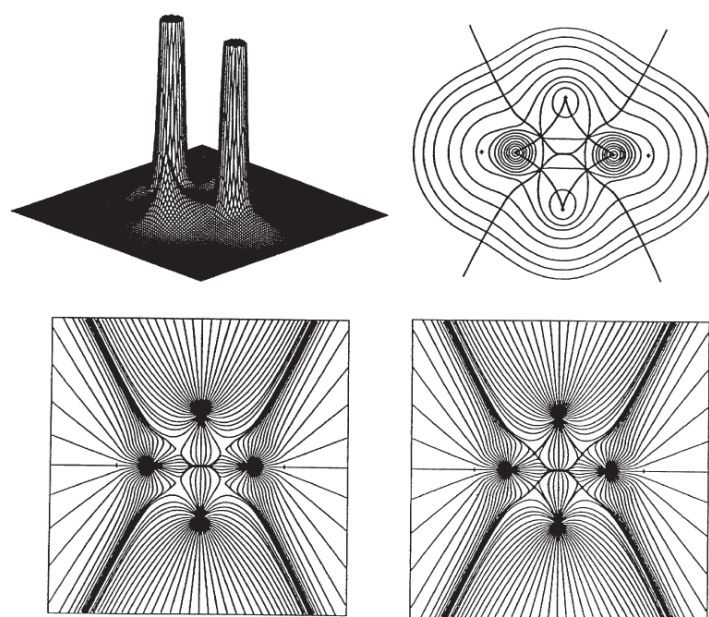


Fig. 4.2. Mapas de relieve y contorno de la densidad de electrones para diborano para el plano de los átomos de hidrógeno puente en diborano. Este plano contiene el anillo central de la molécula. La figura ha sido tomada de la referencia.^[31]

El comportamiento de la densidad electrónica en la inmediaciones de cp se obtiene a través de una expansión de la serie Taylor de $\rho(\mathbf{r})$ en torno a r_c , conservando sólo los términos

de segundo orden. La curvatura de la densidad electrónica en el cp viene dada por su segunda derivada, que será positiva en un mínimo y negativa en un máximo. Los diferentes tipos de cp se denotan mediante dos números (ω, σ) , donde el rango del punto crítico ω es el número de sus curvaturas distintas de cero. El comportamiento topológico de $\rho(r)$ es tal que se observan sistemáticamente cps con $\omega = 3$. Un punto crítico con $\omega < 3$ implica que está degenerado, y es por tanto inestable. En tal caso, un pequeño cambio en $\rho(r)$ causado por un desplazamiento nuclear hace que desaparezca o se bifurque en una cantidad de cps no degenerados, es decir, estables, con $\omega = 3$. La signatura del punto crítico σ es igual a la suma de los valores algebraicos de las curvaturas del cp . Así, solo se pueden encontrar cuatro tipos de puntos críticos de rango 3:

- (3, -3): Todas las curvaturas de $\rho(r)$ en el cp son negativas, y $\rho(r)$ es un máximo local en r_c . Esta situación ocurre en la posición de los núcleos atómicos, y es la característica dominante de $\rho(r)$.
- (3, -1): Dos curvaturas son negativas y $\rho(r)$ es un máximo en r_c en el plano definido por los dos ejes asociados. La tercera curvatura es positiva y $\rho(r)$ es un mínimo en r_c a lo largo del eje perpendicular a este plano. Un punto crítico (3, -1) tiene la importante propiedad de acumular densidad electrónica en el punto crítico en el plano perpendicular al eje internuclear.
- (3, +1): Dos curvaturas son positivas y $\rho(r)$ es un mínimo en r_c en el plano definido por los dos ejes asociados. La tercera curvatura es negativa y $\rho(r)$ es un máximo en r_c a lo largo del eje perpendicular a este plano. Ocurren en el interior de un anillo de átomos enlazados como el definido por los dos átomos de B y los dos hidrógenos puente del diborano (**Figura 4.2.**).
- (3, +3): Todas las curvaturas son positivas y $\rho(r)$ es un mínimo local en r_c , tal y como ocurriría en una caja tridimensional.

La **Tabla 4.3.** presenta los valores de la densidad electrónica en los puntos críticos (ρ_{BCP}) de enlace (3,-1) de los haluros BX_3 , así como su Laplaciano $\nabla^2\rho_{BCP}$ y la función de localización electrónica (ELF). Puede observarse como la densidad electrónica en los puntos críticos disminuye a medida que se desciende en el grupo de los halógenos, lo que puede interpretarse como una constatación de una fortaleza decreciente de los enlaces B-X. Los valores obtenidos pueden también interpretarse como el resultado de una menor eficacia del

solapamiento de los orbitales del boro y el halógeno al descender en el grupo de los halógenos, debido al aumento del tamaño de los mismos. El valor del Laplaciano de la densidad electrónica es claramente positivo en el caso del BF_3 , tomando valores negativos para el BCl_3 y BBr_3 . Esto puede asociarse a una mayor componente covalente de los enlaces B-X a medida que se descende en el grupo de los halógenos. Los valores de ELF pueden tomar valores entre 0 y 1, y es una medida del grado de localización de los electrones en una región dada. Cuanto mayor sea el valor de ELF mayor será el grado de localización, indicando una naturaleza más covalente del enlace. Por tanto, los valores de ELF indican un aumento del carácter covalente de los enlaces al descender en el grupo.^[32]

Tabla 4.3. Distancias, densidades electrónicas en los puntos críticos (ρ_{BCP}), Laplacianos de la densidad electrónica ($\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$) y funciones de localización electrónica (ELF) obtenidos para los haluros de boro BX_3 y sus aductos $\text{X}_3\text{B-NH}_3$ mediante cálculos DFT (M062X/aug-cc-pVQZ).^[a]

	BF_3	BCl_3	BBr_3	$\text{F}_3\text{B-NH}_3$	$\text{Cl}_3\text{B-NH}_3$	$\text{Br}_3\text{B-NH}_3$
B-X / pm	130,8	174,0	189,9	136,5	183,1	199,8
B-N / pm				167,7	161,1	160,1
ρ_{BCP} (B-X)	0,220	0,158	0,142	0,188	0,132	0,119
ρ_{BCP} (B-N)				0,111	0,132	0,136
$\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$ (B-X)	1,296	-0,041	-0,279	0,984	-0,092	-0,232
$\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$ (B-N)				0,152	0,212	0,223
ELF (B-X)	0,177	0,428	0,681	0,171	0,457	0,772
ELF (B-N)				0,243	0,262	0,264

[a] Todos los valores en unidades atómicas excepto las distancias de enlace.

El análisis de la topología de la densidad electrónica de los aductos $\text{X}_3\text{B-NH}_3$ proporciona información interesante. Por ejemplo, las distancias B-X siguen el patrón observado para las especies BX_3 , pero son significativamente más largas. Esto puede asociarse al debilitamiento de los enlaces B-X asociado al debilitamiento de la contribución π , efecto que también se traduce en menores valores de ρ_{BCP} . Los valores del Laplaciano de la densidad electrónica y de ELF no cambian demasiado al formarse los aductos, sugiriendo una naturaleza similar de los enlaces B-X. Los enlaces B-N de los aductos presentan valores crecientes de ρ_{BCP} al descender en el grupo, en línea con una fortaleza creciente de los enlaces. Tal y como cabía esperar, los enlaces B-N se caracterizan por poseer valores positivos de $\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$, de acuerdo con una naturaleza predominantemente covalente.

4.3. Energías de Interacción

La **Tabla 4.4.** presenta los valores de las energías de disociación de los aductos X_3B-NH_3 obtenidos mediante cálculos DFT. Las energías de disociación D_e se obtuvieron como las diferencias en energía entre los aductos X_3B-NH_3 y los correspondientes ácidos y base de Lewis en sus geometrías de equilibrio. Las energías de disociación D_0 incluyen además las correcciones para las energías vibracionales de punto cero, que se obtuvieron mediante los correspondientes análisis de frecuencia. Los valores de D_0 corresponden de hecho con las entalpías de reacción a 0 K. La inclusión de las contribuciones térmicas proporciona los valores de las entalpías de disociación de los aductos a 298 K (ΔH_{298}).

Tabla 4.4. Valores calculados obtenidos para las energías de interacción a 0 K (ΔE_{int}), energías de deformación (ΔE_{def}), energías de disociación (D_e), valores corregidos ZPE (D_0) y entalpías de disociación a 298 K (ΔH_{298}).^a

	F ₃ B-NH ₃	Cl ₃ B-NH ₃	Br ₃ B-NH ₃
$-\Delta E_{int}$	46,5	51,7	52,7
ΔE_{def}	23,5	23,7	21,7
D_e	23,0	28,0	31,0
D_0	19,5	23,9	26,8
ΔH_{298}	20,7	25,1	30,2

^a Todos los valores están expresados en kcal mol⁻¹. Las entalpías de disociación fueron calculadas a 298,15 K sumando las correcciones térmicas y de energías de punto cero a los valores de D_e . Los valores de ΔE_{int} , D_e , D_0 y ΔH_{298} incluyen las correcciones para las energías de superposición del conjunto base (BSSE), obtenidas por el método “*counterpoise*” (0,29, 0,21 and 0,31 kcal mol⁻¹ para los aductos de BF₃, BCl₃ y BBr₃, respectivamente).

Los valores de D_e , D_0 y ΔH_{298} aumentan al descender en el grupo de los halógenos (F₃B-NH₃ < Cl₃B-NH₃ < Br₃B-NH₃), tendencia que concuerda con la secuencia experimental observada de la acidez de Lewis de los haluros de boro. Cabe destacar, que la entalpía de disociación calculada para el aducto Cl₃B-NH₃ (25,1 kcal mol⁻¹) muestra un acuerdo excelente con el valor experimental de 24,0 kcal mol⁻¹,^[33] dato que contribuye a reforzar la confianza del resultado del análisis. Los valores de ΔH_{298} obtenidos en nuestro estudio muestran también un acuerdo excelente con los obtenidos empleando cálculos de interacción de configuración QCISD(T)/aug-cc-pVQZ.^[34]

Una vez confirmado que nuestros cálculos reproducen adecuadamente la tendencia experimental en cuanto a las energías de disociación de los aductos, nos propusimos realizar

un análisis energético más detallado. Para ello se calcularon las energías de deformación (ΔE_{def}), que se definen como la energía requerida para promover los fragmentos NH_3 y BX_3 desde sus geometrías de equilibrio a las geometrías encontradas en los aductos $\text{X}_3\text{B-NH}_3$. Los valores de ΔE_{def} calculados están dominados por la energía requerida para la deformación de la molécula plana BX_3 a la estructura piramidal encontrada en los aductos (> 98.8%), ya que el fragmento NH_3 sufre pocos cambios estructurales en la formación del aducto. Los valores de ΔE_{def} calculados para los tres sistemas son muy similares, siendo sólo ligeramente menores para $\text{Br}_3\text{B-NH}_3$. Las energías de interacción (ΔE_{int}) se pueden calcular posteriormente utilizando la siguiente relación:

$$-D_e = \Delta E_{\text{def}} + \Delta E_{\text{int}} \quad [20]$$

Los valores de $-\Delta E_{\text{int}}$ siguen la tendencia $\text{Br}_3\text{B-NH}_3 > \text{Cl}_3\text{B-NH}_3 > \text{F}_3\text{B-NH}_3$, lo que indica que la acidez de Lewis de los haluros de boro aumenta al descender el grupo de halógenos. Este análisis también descarta que la diferencia en la acidez de Lewis esté determinada por la energía requerida para deformar la molécula plana de BX_3 a una estructura piramidal, particularmente en el caso de BF_3 y BCl_3 . En consecuencia, la secuencia de acidez de Lewis del $\text{BBr}_3 > \text{BCl}_3 > \text{BF}_3$ está relacionada con las propiedades intrínsecas de estas moléculas, y no puede justificarse sobre la base de una mayor energía de deformación asociada al proceso de deformación de la estructura trigonal plana a otra piramidal en la molécula de BF_3 .

4.4. Análisis de orbitales moleculares

Del estudio presentado en las secciones anteriores se desprende que la mayor acidez de Lewis del BBr_3 con respecto a los trihaluros más ligeros se debe principalmente a la mayor fortaleza del enlace formado entre el ácido y la base de Lewis. Los aductos $\text{X}_3\text{B-NH}_3$ constituyen ejemplos clásicos de aductos ácido-base de Lewis en los que se forma un enlace covalente dativo, ya que el par de electrones de enlace es formalmente proporcionado por la base. Por este motivo, nos decidimos a realizar un estudio basado en los orbitales moleculares, buscando racionalizar la tendencia en acidez de Lewis de estas especies. Para ello, comenzamos inspeccionando los orbitales moleculares de las especies BX_3 tanto en su forma trigonal plana, que corresponde a la geometría de equilibrio, como en su forma piramidal que adoptan en los aductos $\text{X}_3\text{B-NH}_3$. A modo de ejemplo, la **Figura 4.3.** recoge

los orbitales moleculares de la especie BF_3 en ambas geometrías, mientras que la **Figura 4.4.** presenta vistas de los orbitales moleculares más relevantes.

La inspección de los orbitales moleculares y sus energías asociadas permite comprobar que la mayor parte de los orbitales no cambian apreciablemente ni su forma ni su energía al pasar de la estructura trigonal plana a la piramidal. El efecto más importante es la estabilización del orbital antienlazante $a_2''^*$, que surge de la combinación de los orbitales p_z ocupados de los átomos de F y el orbital p_z vacante del B. Este orbital equivale al orbital a_1^* en la forma piramidal, estabilizándose 0,0767 hartree (2,09 eV). Es interesante destacar también que el orbital $a_2''^*$ no es el LUMO de la molécula trigonal plana, ya que el orbital $a_1'^*$ posee una energía ligeramente menor. Este orbital corresponde a la combinación antienlazante de los orbitales p_y de los átomos de F y el orbital $2s$ del B. El orbital enlazante resultante de la combinación de los orbitales p_z del B y los átomos de F ($a_2''^b$). Éste se desestabiliza ligeramente (0,5 eV) cuando la molécula adquiere una estructura piramidal, lo que sugiere que la interacción π se debilita sólo ligeramente.

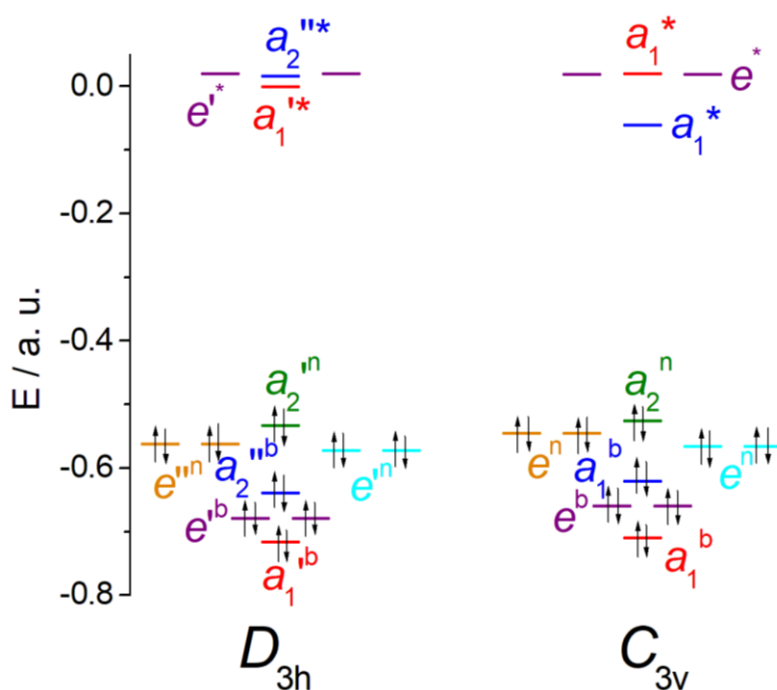


Fig. 4.3. Diagrama parcial de orbitales moleculares obtenido para el BF_3 en su forma trigonal plana (D_{3h}) y piramidal (C_{3v}). Las energías de los orbitales se proporcionan en unidades atómicas. Las etiquetas b, n y * indican orbitales de enlace, no-enlace y antienlace, respectivamente.

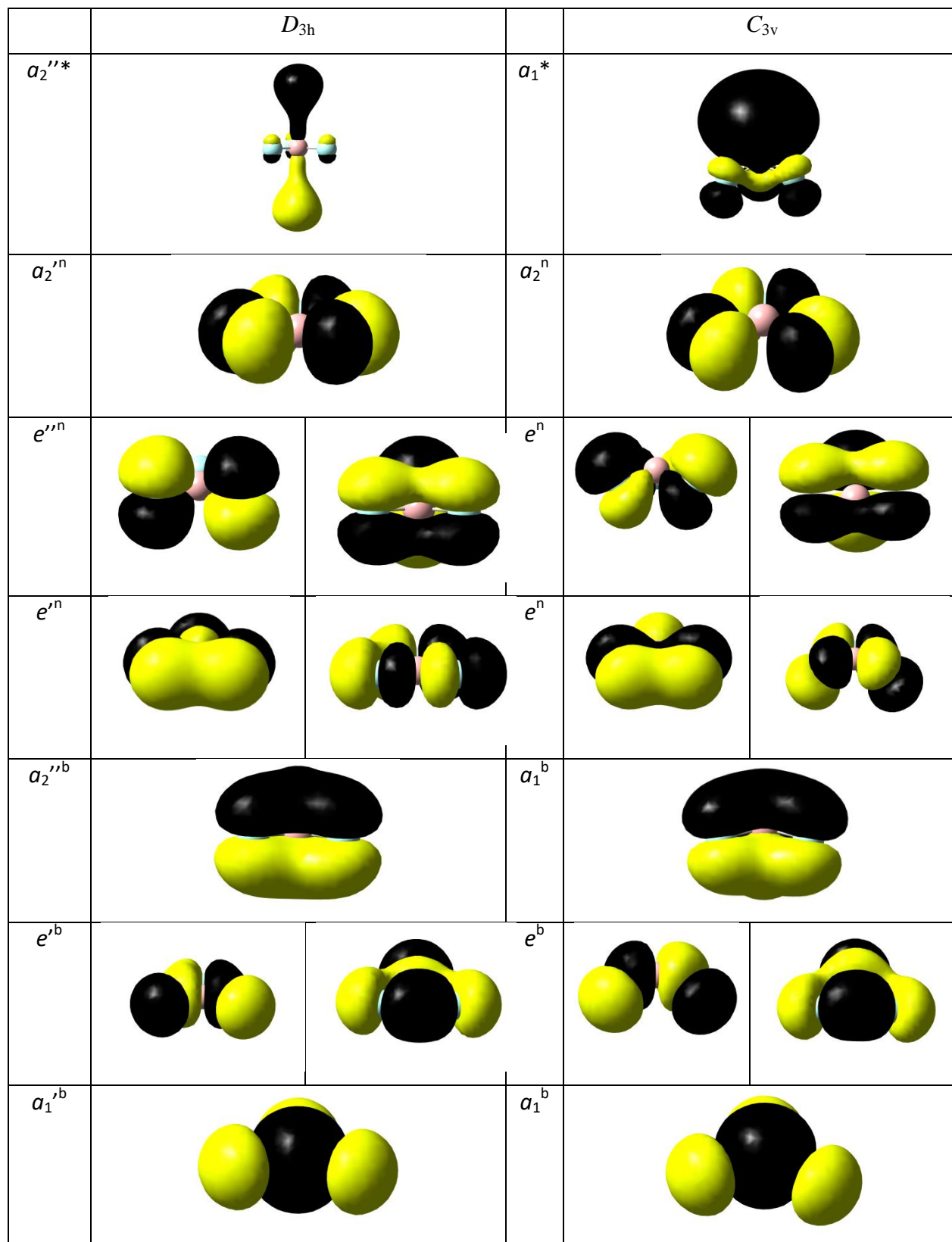


Fig. 4.4. Vista de los orbitales moleculares calculados para el BF_3 en su forma trigonal plana (D_{3h}) y piramidal (C_{3v}). Los orbitales se presentan en orden creciente de energía de abajo arriba.

La inspección de los OMs de la **Figura 4.4.** muestra que el orbital $a_2''^*$ presenta una contribución dominante del orbital $2p_z$ del B, mientras que el LUMO en la forma piramidal (a_1^*) está claramente dirigido a lo largo de la dirección en que debe aproximarse la base de Lewis. Los correspondientes orbitales de enlace $a_2''^b$ y a_1^b tienen una forma muy similar, lo que de nuevo sugiere que existe una contribución π significativa incluso en la forma piramidal.

Los orbitales moleculares calculados para los haluros BCl_3 y BBr_3 en sus formas piramidales tienen formas muy similares a las presentados para el análogo de BF_3 . Sin embargo, las energías de los orbitales varían considerablemente, tal y como se recoge en la **Figura 4.5.** La figura muestra que el conjunto de orbitales enlazantes y no enlazantes aumenta en energía a medida que el halógeno se hace más pesado, tal y como cabe esperar por el hecho de que estos orbitales contienen una contribución dominante de orbitales p del halógeno. En consecuencia, la energía de los orbitales debe aumentar a medida que aumenta el número cuántico n de los orbitales p de valencia ($n = 2, 3$ y 4 para F, Cl y Br, respectivamente).

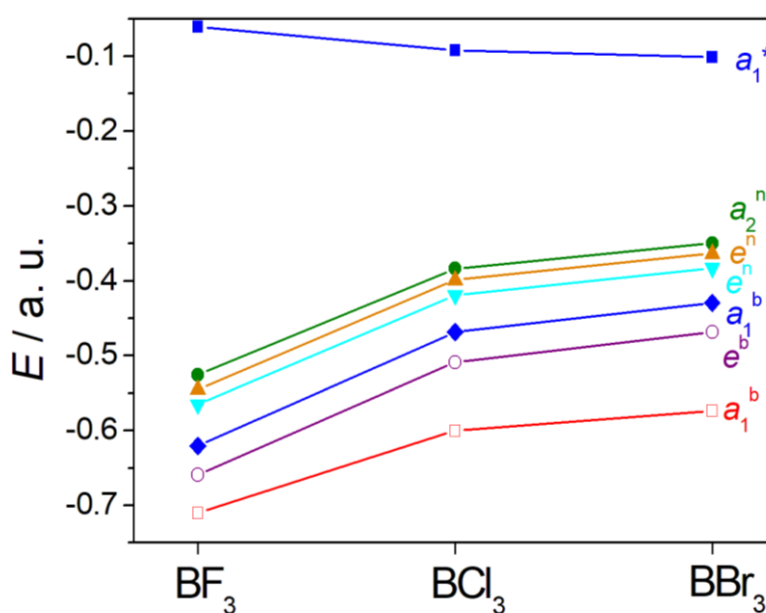


Fig. 4.5. Energías de los OMs de los haluros de boro en su forma piramidal (C_{3v}). Para permitir su fácil comparación, los códigos de simetría y de color son los mismos que los empleados en las Figuras 4.2 y 4.1.

Otro efecto relevante que ocurre al descender en el grupo de los halógenos es la estabilización del LUMO a_1^* , que puede justificarse por una menor contribución π al enlace

B-X a medida que se desciende en el grupo. Esto hace que el orbital enlazante a_1^b tenga un menor carácter enlazante (mayor energía) y el antienlazante un menor carácter de antienlace.

Una vez analizados los OMs de los haluros de boro en su forma piramidal se procedió a la inspección de los OMs de los aductos. Como ejemplos representativos, la **Figura 4.6.** muestra los diagramas de OMs simplificados de los aductos formados por BF_3 y BBr_3 a partir de los OMs de los correspondientes fragmentos, junto con las vistas de los orbitales de enlace a_1 . La combinación del LUMO del haluro (a_1) y el HOMO del amoníaco (a_1^n) genera una pareja de orbitales de enlace y antienlace (a_1^b y a_1^*), de forma que en los aductos el OM de enlace a_1^b constituye el HOMO. En el caso del $\text{F}_3\text{B-NH}_3$, los orbitales a_2^n y e^n se desestabilizan considerablemente con respecto a su situación en la molécula de BF_3 , para la cual tienen valores de energía ligeramente inferiores. Puesto que estos orbitales moleculares están formados por combinaciones de los orbitales p de no-enlace del halógeno, esta desestabilización puede atribuirse a la repulsión electrostática entre dichos pares de no enlace $2p$ del F y el par de no enlace del fragmento NH_3 . Por su parte, esta desestabilización es mucho menor en el caso del BBr_3 , lo que puede atribuirse por un lado a la menor carga parcial negativa del Br con respecto al F, y por el otro a que las distancias B-Br son más largas que las B-F. La mayor repulsión evidenciada para el BF_3 es de esperar que contribuya a una menor estabilidad del aducto.

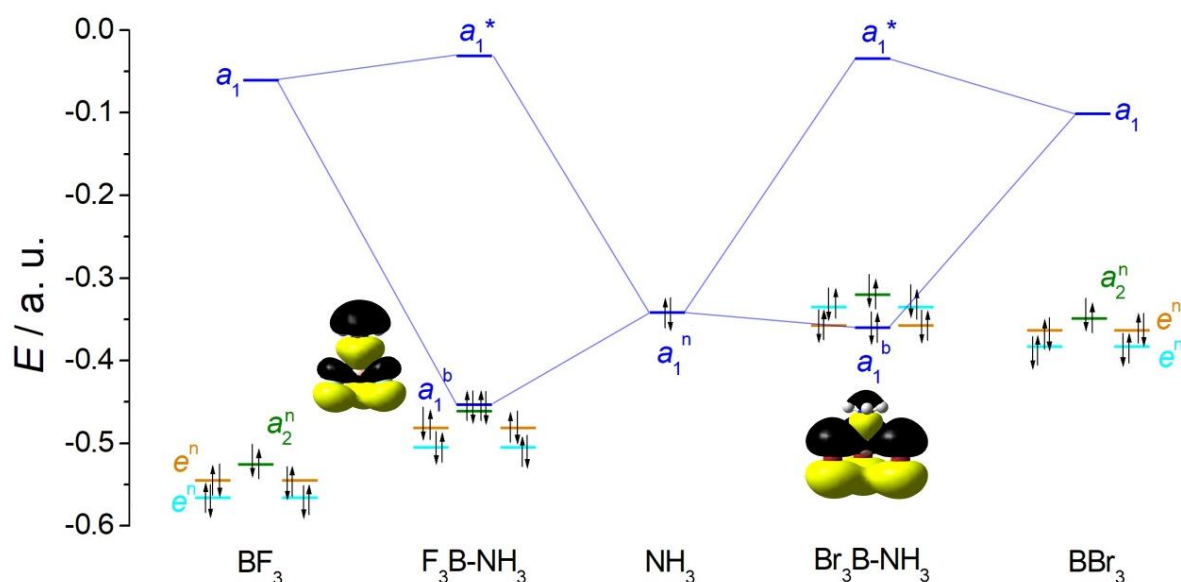


Fig. 4.6. Diagramas de OMs parciales de los aductos $\text{F}_3\text{B-NH}_3$ y $\text{Br}_3\text{B-NH}_3$ a partir de los orbitales de los correspondientes fragmentos.

Los diagramas de OMs de F_3B-NH_3 y Br_3B-NH_3 muestran también que en el caso del Br_3B-NH_3 , los orbitales a_1 de los fragmentos BBr_3 y del NH_3 que se combinan poseen una energía más parecida, lo que es de esperar que origine un enlace B-N más fuerte para este aducto. La inspección de los OMs a_1^b de los aductos muestra que en el caso de F_3B-NH_3 este orbital presenta una contribución relativamente elevada del fragmento BF_3 (45% de acuerdo con el análisis de población de Mulliken). En el caso del aducto Br_3B-NH_3 , la contribución del fragmento BBr_3 es en todo caso mucho mayor (90%), lo que está de acuerdo con una mayor contribución covalente al enlace.

En conclusión, nuestro análisis indica que la tendencia de acidez de Lewis de los haluros de B tiene que ver con dos factores principales:

1.- La mayor fortaleza del carácter covalente del enlace B-N al descender en el grupo de los halógenos debido a la menor diferencia energética entre el orbital a_1^* del fragmento BX_3 y el orbital HOMO a_1^n del fragmento NH_3 .

2.- La menor repulsión entre el par de no enlace del NH_3 y los pares de no enlace p de los halógenos al aumentar el peso de éstos.

Por otra lado, este estudio descarta que la tendencia en acidez de Lewis se deba a diferencias significativas en las energías requeridas para que las especies BX_3 adopten una estructura piramidal.

5. CONCLUSIONES

El estudio computacional realizado a lo largo de este trabajo de fin de máster ha tenido como objetivo proporcionar una justificación rigurosa, pero empleando conceptos familiares para el químico, de la tendencia de acidez de Lewis de los haluros de boro. Para ello se comenzó con la optimización de las geometrías y el análisis de las frecuencias vibracionales de las diferentes geometrías obtenidas. Se prosiguió con un análisis de las diferentes contribuciones energéticas a la estabilidad de los aductos X_3B-NH_3 , seguido de un análisis basado en los OMs. A partir de nuestro estudio se pueden establecer las siguientes conclusiones:

- 1) Los cálculos DFT realizados al nivel M062X/aug-cc-pVQZ proporcionan geometrías moleculares y frecuencias vibracionales de las especies BX_3 y sus aductos con NH_3 , en buen acuerdo con los datos experimentales disponibles.
- 2) El estudio de las contribuciones energéticas a las estabilidades de los aductos X_3B-NH_3 descartan que la secuencia de acidez de Lewis esté relacionada con las energías requeridas para deformar la especie BX_3 de una estructura trigonal plana a otra piramidal. Es interesante destacar que muchos libros de texto emplean este argumento para justificar la tendencia de acidez de Lewis de los haluros de B.
- 3) El aumento de la acidez de Lewis de las especies BX_3 siguiendo la secuencia $BF_3 < BCl_3 < BBr_3$ se debe en gran medida a la mayor fortaleza del enlace B-X al descender en el grupo de los halógenos debido al descenso de la energía del orbital a_1^* del fragmento BX_3 , que se aproxima al orbital a_1^n del NH_3 . Esta justificación ha sido propuesta anteriormente por Frenking,^[12] que en su artículo de 2012 recoge literalmente: *Thus, the higher Lewis acid strength of BCl_3 than that of BF_3 in complexes X_3B-NH_3 arises from stronger covalent interactions in Cl_3B-NH_3 which come from the lower lying LUMO of BCl_3 .* Desafortunadamente, esta explicación no ha sido recogida hasta el momento por los libros de texto más importantes en la química inorgánica.
- 4) Nuestro estudio sugiere además la existencia de un factor adicional a considerar, y que está relacionado con la mayor o menor repulsión existente entre los pares electrónicos de no enlace del halógeno del trihaluro y el par de no enlace de la base de Lewis, que aumenta cuanto mayor es la electronegatividad del halógeno y menores las distancias de enlace B-X.

6. BIBLIOGRAFÍA

-
- [1] R. B. King, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Second edition, Wiley, Chichester, **2005**, pp.438-440.
- [2] G. L. Miessler, P. J. Fischer, D. A. Tarr, *Inorganic Chemistry*, Fifth edition, Pearson, **2014**, pp.184-185.
- [3] J. B. Foresman, A. E. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Second Edition, Gaussian Inc. Pittsburg, PA, **1996**.
- [4] K. Vanommeslaeghe, O. Guvench, A. D. Jr. MacKerell, *Curr. Pharm. Des.*, **2014**, *20*, 3281.
- [5] F. Neese, *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, *253*, 526.
- [6] G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler, *Chemistry with ADF, J. Comput. Chem.*, **2001**, *22*, 931.
- [7] J. E. Huheey, A. K. Keiter, R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, Fourth Edition, Pearson, **1993**, pp. 164-166.
- [8] C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Química Inorgánica, Segunda edición*, Pearson, Madrid, **2006** pp.307-313
- [9] J. E. House, K. A. House, K. A.; *Descriptive Inorganic Chemistry Third Edition*, Academic Press-Elsevier, London, **2016**, pp.141-142.
- [10] G. E. Rodgers, *Descriptive inorganic, Coordination, and solid-state chemistry*, Brooks/Cole Press, Belmont, CA., **2012**, pp. 386-387.
- [11] P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, F. A. Armstrong, *Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry*, Fifth Edition, Oxford University Press, Oxford, **2010**, pp. 327, 330.
- [12] F. Bessac, G. Frenking, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7990-7994.
- [13] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules – A Quantum Theory*; Oxford University Press: Oxford, **1990**.
- [14] Gaussian 09, Revision E.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J.

-
- W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.
- [15] T. Lu, F. Chen, A. Multiwfn, A Multifunctional Wavefunction Analyzer. *J. Comput. Chem.* **2012**, *33*, 580-592.
- [16] GaussView, versión 5.0.8, Gaussian, Inc. Wallingford CT, **2016**.
- [17] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.*, **2008**, *120*, 215.
- [18] T. H. Jr. Dunning, *J. Chem. Phys.*, **1989**, *90*, 1007.
- [19] D. E. Woon, T. H. Jr Dunning, *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 1358.
- [20] A. K. Wilson, D. E. Woon, K. A. Peterson, T. H. Jr Dunning, *J. Chem. Phys.*, **1999**, *110*, 7667.
- [21] A. Roca-Sabio, M. Regueiro-Figueroa, D. Esteban-Gómez, A. de Blas, M. Rodríguez-Blas, C. Platas-Iglesias, *Comput. Theor. Chem.*, **2012**, *999*, 93.
- [22] D. C. McKean, *J. Chem. Phys.* **1956**, *24* (5) 1002.
- [23] O. Brieux de Mandirola, *Spectrochim. Acta A*, **1967**, *23*, 767.
- [24] K. Kuchitsu, S. J. Konaka, *J. Chem. Phys.*, **1966**, *45*, 4343.
- [25] S. Konaka, Y. Murata, K. Kuchitsu, Y. Morino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1966**, *39*, 1134.
- [26] S. Konaka, T. Ito, Y. Morino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1966**, *39*, 1146.
- [27] A. Almendinger, O. Bastiansen, *Acta Chem. Scand.*, **1955**, *9*, 815.
- [28] A. G. Avent, R. B. Hitchcock, M. F. Lappert, D.-S. Liu, G. Mignani, C. Richard, E. Roche, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1995**, 855.
- [29] R. L. Hunt, B. S. Ault, *Spectrosc. Int. J.*, **1982**, *1*, 31.
- [30] E. I. Davydova, T. N. Sevastianova, A. V. Suvorov, A. Y. Timoshkin, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2031.
- [31] R. F. W. Bader, S. G. Anderson, A. J. Duke, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 1389.
- [32] A. D. Beck, K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.*, **1990**, *92*, 5397.
- [33] M. D. Allendorf, C. F. Melius, T. H. Osterheld, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1996**, *410*, 459.
- [34] J. A. Plumley, J. D. Evanseck, *J. Phys. Chem. A*, **2009**, *113*, 5985.