



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Esta tesis doctoral contiene un índice que enlaza a cada uno de los capítulos de la misma.

Existen asimismo botones de retorno al índice al principio y final de cada uno de los capítulos.

[Ir directamente al índice](#)

Para una correcta visualización del texto es necesaria la versión de [Adobe Acrobat Reader 7.0](#) o posteriores

Aquesta tesi doctoral conté un índex que enllaça a cadascun dels capítols. Existeixen així mateix botons de retorn a l'índex al principi i final de cadascun dels capítols .

[Anar directament a l'índex](#)

Per a una correcta visualització del text és necessària la versió d' [Adobe Acrobat Reader 7.0](#) o posteriors.

UNIVERSIDAD DE ALICANTE
FACULTAD DE CIENCIAS

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Contribución Teórica a la Interpretación
de la Catalisis de Friedel-Crafts

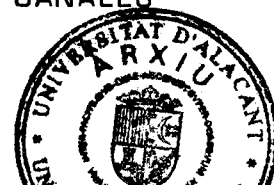
FACULTAD DE CIENCIAS-BIBLIOTECA	
UNIVERSIDAD DE ALICANTE	
N.º REGISTRO	<u>1154</u>
FECHA	<u>26-6-81</u> DPTO. _____
GDU.	_____
SIGNATURA	<u>TESIS - TB</u>



R. 1154

Memoria que para optar al Grado
de Doctor en Ciencias presenta
FRANCISCO MORA CANALES

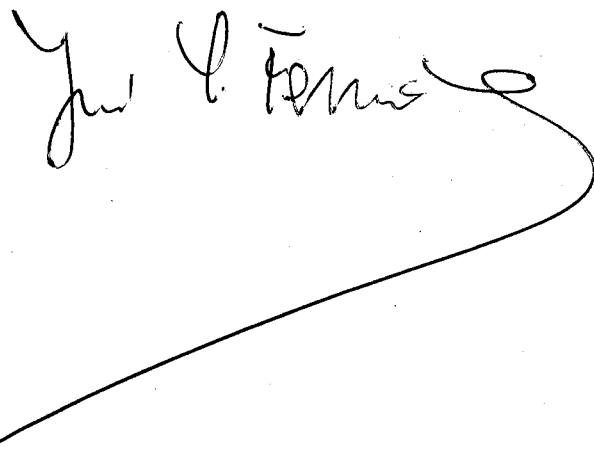
ALICANTE, JUNIO 1981



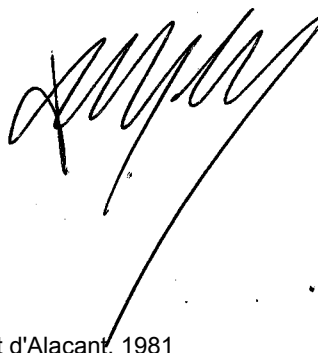
D. JOSE IGNACIO FERNANDEZ ALONSO, Catedrático de Química-Física de la Universidad Autónoma de Madrid y D. ESTANISLAO SILLA SANJOS, Profesor Adjunto al Departamento de Química-Física de la Universidad de Valencia,

CERTIFICAN:

Que la presente Memoria ha sido realizada bajo nuestra dirección por el Licenciado en Ciencias Químicas D. FRANCISCO MORA CANALES, y constituye su Tesis para optar al grado de Doctor.



y para que así conste, firmamos el presente certificado en Alicante a quince de Mayo de mil novecientos ochenta y uno.





Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

INDICE

	pag.
1. INTRODUCCION	1
1.1. Estudios experimentales	2
1.1.1. Aspectos generales	3
1.1.2. Formación de complejos catalizador-reactivo	7
1.1.3. Intermediatos σ y π	9
1.1.4. El BF_3 como catalizador	14
1.2. Estudios teóricos	15
1.2.1. Sustituciones electrofílicas en compuestos aromáticos	18
1.2.2. Estructura electrónica de los catalizadores	20
1.2.3. Estructura electrónica de los X-R	24
1.2.4. Estructura de los complejos BF_3 -XR	28
1.2.5. Interpretación del efecto catalítico del BF_3	33
1.3. Objetivos del presente trabajo	46
2. METODO DE CALCULO	48
2.1. Cálculo de la energía	48
2.1.1. Método del campo autocohérente	49
2.1.2. Ecuaciones de Roothan	53
2.1.3. Métodos ab initio	55
2.1.3.1. Diferentes bases	57
2.1.3.1.1. Bases STO	58
2.1.3.1.2. Bases G1F	59
2.1.4. Métodos semiempíricos	60
2.1.4.1. Método CNDO	62
2.1.4.2. Método INDO	65
2.1.4.3. Método MNDO	66
2.1.4.4. Método MINDO	66
2.2. Métodos de optimización de energía	69
2.2.1. Métodos de búsqueda directa	69
2.2.2. Métodos de gradiente	71

	pag.
2.3. Programas utilizados	73
2.3.1. Programa GAUSSIAN 70	74
2.3.2. Programa MINDO/3	74
2.3.3. Programa GEOMO	75
3. RESULTADOS Y DISCUSION	78
3.1. Resultados CNDO/2	78
3.1.1. Estructuras $\text{BF}_3\text{-FH}$	78
3.1.2. Estructuras de los complejos $\text{BF}_3\text{-FR}$	83
3.2. Resultados MINDO/3	92
3.2.1. Complejos $\text{BF}_3\text{-FH}$	92
3.2.2. Complejos $\text{BF}_3\text{-FCH}_3$	97
3.2.3. Complejos $\text{BF}_3\text{-FCH}_2\text{CH}_3$	109
3.2.4. Complejos $\text{BF}_3\text{-FCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	109
3.2.5. Complejos $\text{BF}_3\text{-FCH}(\text{CH}_3)_2$	126
3.3. Resultados ab initio	133
3.3.1. Complejos $\text{BF}_3\text{-FH}$	134
3.3.2. Complejos $\text{BF}_3\text{-FCH}_3$	136
3.4. Discusión de resultados	138
3.4.1. Comparación de los resultados MINDO/3 con estudios experimentales	139
3.4.2. Comparación de los resultados MINDO/3 con otros estudios teóricos	142
4. CONCLUSIONES	145
5. BIBLIOGRAFIA	147



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

1. INTRODUCCION

La alquilación de compuestos aromáticos con haluros de alquilo, ha sido intensamente estudiada desde el trabajo original de Friedel-Crafts (1), pero hasta la fecha no se ha llegado a un acuerdo general sobre el mecanismo de reacción. Aunque es fácil producir alquil-bencenos mediante ataque electrofílico del benceno con haluros de alquilo, dicha reacción viene acompañada de abundantes y diversos fenómenos que dificultan su interpretación.

En los dos primeros apartados de que consta este capítulo, se presentan los estudios experimentales y teóricos que, sobre el tema en que estamos interesados, se han publicado hasta la fecha, para pasar a un tercer apartado, en el que se enumeran los objetivos que se pretenden alcanzar con la realización del presente trabajo.

1.1.- ESTUDIOS EXPERIMENTALES.

Aunque la alquilación de aromáticos puede efectuarse con muchos otros reactivos (2), el más conveniente de los procedimientos es el que utiliza haluros de alquilo. De entre éstos, los fluoruros de alquilo son los más reactivos, no obstante, su sólo presencia no basta para iniciar la reacción, sino que es necesaria la existencia de un catalizador del tipo ácido de Lewis, siendo el trifluoruro de boro el catalizador más adecuado para las alquilaciones con fluoruro de alquilo (3).

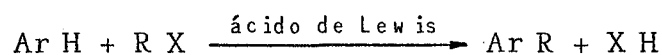
En este apartado se mostrarán los distintos trabajos experimentales que sobre las reacciones de alquilación con haluros de alquilo han llegado a nosotros, haciendo especial énfasis en aquellos que utilicen como agentes electrofílicos los fluoruros de alquilo y como catalizador el trifluoruro de boro.

Para sistematizar la gran masa de estos trabajos lo dividiremos en cuatro subapartados: en el 1º de éstos, se resumen los aspectos generales de la catálisis Friedel-Crafts; en el 2º, se exponen los com-

plejos catalizador-reactivo propuestos por diferentes investigadores; en el 3º, se presentan los intermediatos σ y π , que se han sugerido para interpretar los diferentes hechos que acompañan a estas reacciones, y, finalmente, en el 4º, se focalizará la atención en los trabajos experimentales de reacciones de alquilación que utilicen como catalizador la especie BF_3 .

1.1.1.- Aspectos generales.

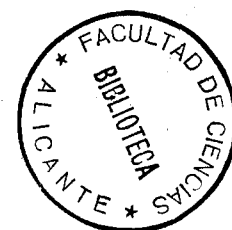
La alquilación de compuestos aromáticos con haluros de alquilo transcurre de acuerdo con la siguiente ecuación general:



por tanto, por cada grupo alquílico entrante se forma uno equivalente de haluro de hidrógeno que, según parece, favorece la reacción de alquilación.

Los haluros de alquilo se usan en muchas síntesis orgánicas sin que, en general, ocurran cambios en la estructura de la cadena del grupo alquílico; sin embargo, en alquilaciones de aromáticos con haluros de alquilo, especialmente del propil al hexil, se observan varias formas de isomerización en los grupos alquílicos introducidos.

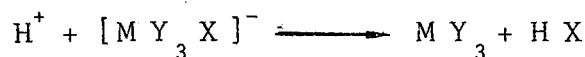
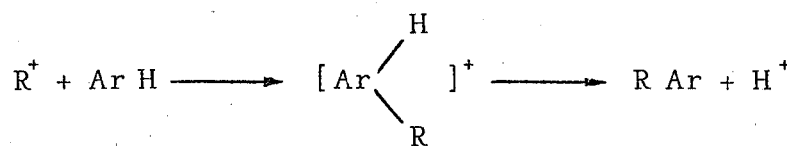
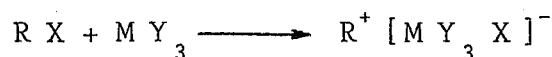
Un fenómeno a resaltar en las reacciones de alquilación de Friedel-Crafts con haluros de alquilo es la inversión de la reactividad de los diferentes halógenos, puesto que son los fluoruros de alquilo los compuestos más reactivos y los ioduros de alquilo los más lentos en reaccionar (4,5). Además, el halógeno del haluro metálico que actúa como catalizador también afecta al desarrollo de la reacción, especialmente



si el haluro metálico tiene un halógeno diferente del haluro de alquilo; en tales casos, el haluro de hidrógeno formado en la alquilación es una mezcla que depende de la proporción de halógeno en los dos haluros empleados; o sea, si la reacción comienza con una mol de haluro de alquilo RX , en presencia de una mol de haluro de aluminio AlY_3 , obtendremos (6,7):



De manera análoga, cuando se usa bromuro de alquilo con bromo marcado ($Br^{82}R$) en presencia de bromuro de aluminio normal ($AlBr_3^{80}$), se forma una mezcla de bromuro de hidrógeno normal (HBr^{80}) y bromuro de hidrógeno marcado (HBr^{82}). Esta observación tendría una base firme con la suposición de un mecanismo iónico para la alquilación: la primera etapa de tal reacción sería la formación de un ión alquil-carbonio,



La suposición de un mecanismo iónico explicaría también que en la alquilación Friedel-Crafts una disminución de la tendencia a la ionización es indicativa de una reactividad más baja de los haluros de alquilo. No obstante en base a los resultados de los experimentos más recientes se puede concluir que es dudoso que pueda explicarse todo el tópico de la alquilación de compuestos aromáticos por haluros de alquilo bajo la influencia de ácidos de Lewis, por un sólo mecanismo. Posiblemente las anteriores ecuaciones ex-

presan el mecanismo de alquilación bajo condiciones límites.

Hoy, parece haber un acuerdo general en que muchos de los catalizadores utilizados en las reacciones de alquilación Friedel-Crafts (especialmente aquéllos formados con aluminio metálico o haluros de aluminio) operan a través de la formación de compuestos complejos, en los que pueden ir incluidos el hidrocarburo aromático y, también, el haluro de alquilo, pero su estructura no parece tan simple como en principio se pensó (8,9).

Se pueden encontrar en la bibliografía numerosos ejemplos de compuestos complejos formulados por investigadores que estudiaron algunas de las reacciones que componen la amplia gama de las mismas, que se conoce con el nombre de alquilación Friedel-Crafts. Así, Turova-Pollak (10) habla de complejos formados por virutas de aluminio, hidrocarburos aromáticos y bromuros de alquilo, pero no dan detalles sobre la estructura o constitución de los mismos. Ray (11) postula que el efecto del cloruro mercurico sobre la activación de las virutas de aluminio puede ser el resultado de la formación de un complejo entre el compuesto aromático, el cloruro de aluminio y el cloruro mercurico, y propone la siguiente reacción:



La simple formulación de Meerwein (12), $[\text{R}^+][\text{AlX}_4]^-$, no siempre concuerda con los resultados de la electrolisis, puesto que de disoluciones de haluros de aluminio en haluros de alquilo se separa en el cátodo aluminio metálico. Lebedek (13,14) propone el siguiente compuesto complejo: $[\text{AlCl}_2\text{nRX}]^+[\text{AlCl}_4]^-$; donde el número de moles de haluro de alquilo introducidos está indicado por n y éstos dependen de la concentración de la disolución.

Si se disuelve bromuro de aluminio en bromuro de etilo, se observa que la disolución presenta un espectro ultravioleta esencialmente distinto del compuesto puro, siendo especialmente llamativa la rapidez con que aumenta la absorción en disoluciones de baja concentración. Ahora bien, el aumento en la conductividad de tales disoluciones es casi insignificante y, por tanto, dicha disolución no contendrá concentraciones altas de cualesquiera de los complejos iónicos tales como $[AlBr_2EtBr]^+ [AlBr_4]^-$, o $[Et]^+ [AlBr_4]^-$ (14). Así pues, todo parece indicar que la primera etapa de la reacción, no es tanto la formación de un ión alquil-carbonio, como la de un complejo entre el catalizador y el haluro de alquilo.

En cuanto a la segunda etapa, es decir, el ataque al núcleo bencénico, se han descrito varios complejos como posibles intermediarios de esta reacción. Todos ellos son resultado de asociaciones entre compuestos aromáticos y haluros de aluminio (14), pero los más interesantes son los que contienen haluro de hidrógeno (15, 16). Son precisamente de este tipo los primeros complejos σ aislados, sólo que, en este caso, el trifluoruro de boro sustituyó al haluro de aluminio y el haluro de hidrógeno introducido era el fluoruro de hidrógeno. Estos complejos pueden desdoblarse en los compuestos de partida pero, si se usa fluoruro de deuterio, el desdoblamiento sigue un curso diferente obteniéndose también aromáticos deuterados. Si el fluoruro de hidrógeno se reemplaza por fluoruros de alquilo a bajas temperaturas, se forman de nuevo complejos σ y en la ruptura subsiguiente aparecen los correspondientes alquil-bencenos.

Por consiguiente, de los datos experimentales puede concluirse que las reacciones de alquilación catalizadas por ácidos de Lewis (del tipo $AlCl_3$, BF_3 , etc), tienen lugar en dos etapas, cada una de las cuales transcurre con un intermedio complejo.

1.1.2.- Formación de complejos catalizador-reactivo.

Una vez resumidas las reacciones de alquilación de aromáticos catalizadas por haluros metálicos en su aspecto experimental, nos centraremos en el primer estadio de la reacción.

En esta primera etapa, como ya se ha mencionado, se forma un complejo del tipo haluro de alquilo-haluro metálico. Nos proponemos ahora revisar la información existente sobre los complejos en los que el haluro contiene un átomo de flúor y el catalizador es el trifluoruro de boro.

En los primeros estudios se admitía un mecanismo de reacción puramente iónico. Así, Burwell y Archer (17) no consiguieron alquilar hidrocarburos aromáticos con bromuro o cloruro de ciclohexano utilizando $B F_3$ como catalizador , sin embargo, encontraron que el benceno se alquilaba con el fluoruro de ciclohexano en las mismas condiciones, por lo que dedujeron que el $B F_4^-$ formado en este caso, debería ser mucho más estable que el $B F_3 Cl^-$ o el $B F_3 Br^-$. Brown y col. (18), en sus experimentos con $Ga Cl_3$, $Al Cl_3$, $Al Br_3$, $Al I_3$, acomplejados con haluros de metilo y etilo llegaron a la conclusión de que, en estos casos, sólo se forma un complejo haluro metálico-haluro de alquilo polar en lugar de iones carbonio, mientras que, suponen la formación de ión carbonio diferente para los haluros de alquilo terciarios que se ionizan fácilmente. En experimentos con haluros de alquilo asimétricos, que tienen el halógeno sobre un átomo de carbono ópticamente activo, se ha observado que la alquilación está precedida de una racemización parcial (19). Estos resultados vienen a corroborar el hecho de que un mecanismo de tipo iónico no tiene validez general y, por consiguiente, sólo representaría casos límites en los que las condiciones ionizantes del medio fueran fuertes y los iones carbonio produci

dos muy estables.

Olah y Khun (3) estudiaron la reacción de alquila_ ción de alquil-bencenos con fluoruros de alquilo, encontrando que los fluo_ ruros de metilo, etilo, isopropilo, t-butilo y ciclohexilo, en presencia de $B F_3$ formaban complejos $B F_3 - F R$ a bajas temperaturas (entre $-50^{\circ} C$ y $-110^{\circ} C$). Saturando los fluoruros de alquilo con $B F_3$ obtuvieron comple_ jos 1 : 1 M (calculados a partir de las cantidades de $B F_3$ absorbidas. En la tabla 1, se dan los puntos de fusión (o puntos de descomposición) de los complejos aislados y sus conductividades en estado fundido.

Tabla 1.

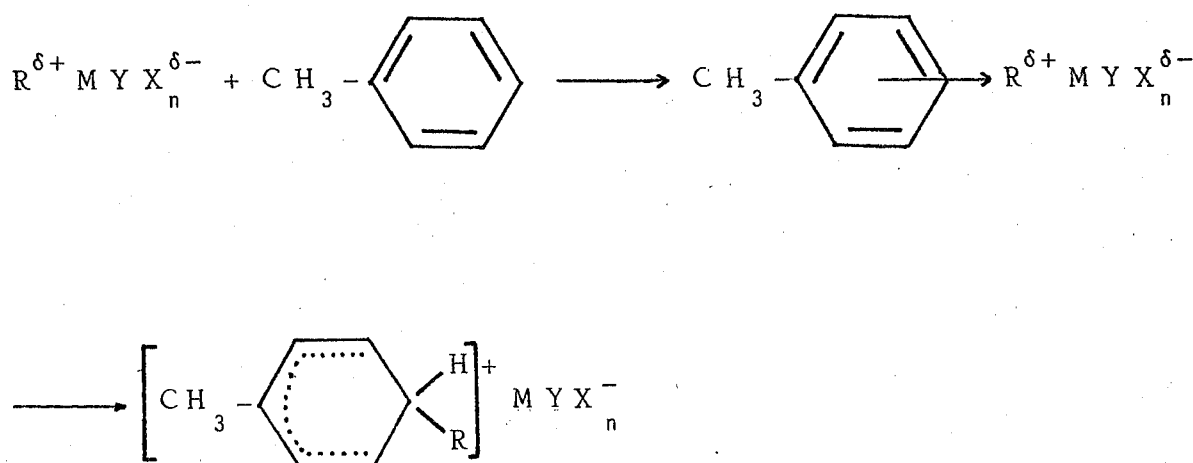
R en $R^+ B F_4^-$	P. f. ($^{\circ}C$)	k ($10^{-2} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	Color
met	-110	0,0002	-
et	-105	0,0005	-
n-prop	-95	0,4	amarillo
i-prop	-95	0,4	amarillo
t-but	-80	0,4	amarillo
c-hex	-54 a -52	0,5	amarillo

Puede observarse que las conductividades específicas de los fluoroboratos de metilo y etilo son unas mil veces menores que las de los fluoroboratos de propilo y butilo, lo que, según estos autores, se debe a que los primeros tienen un enlace ligeramente polar, mientras que los segundos tienen un carácter iónico mucho más dissociado, ganando por tanto una gran posibilidad de estabilización. Cuando a los complejos aisla_ dos se les permite reaccionar a bajas temperaturas con alquil-bencenos, dan los correspondientes derivados con buenos rendimientos. Por último,

y de acuerdo con Brown, Olah y col. establecieron dos categorías en las que se podían agrupar estos complejos intermedios: complejos de adición 1 : 1, que contienen un enlace covalente polar (los complejos con metilo y etilo) y complejos de carácter iónico (los de propilo y t-butilo).

1.1.3.- Intermedios σ y π .

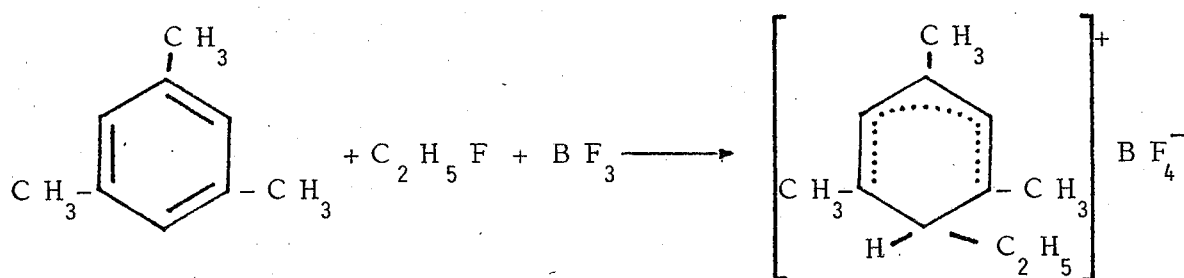
Nelson y Brown (21), hablan de que en la sustitución aromática el reactivo electrofílico interactúa con los electrones π del aromático para formar un complejo π , que después se redispone a un complejo σ ; después, son Olah y Kuhn los que dicen que el grupo entrante ataca al centro de mayor densidad electrónica y forma un complejo π localizado. El mecanismo de reacción para la alquilación de compuestos aromáticos, catalizada por haluros metálicos, puede escribirse como sigue:



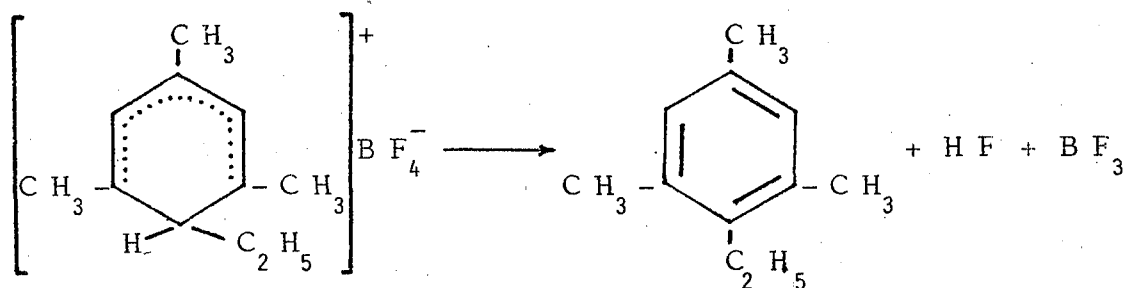
Utilizando como agente electrofílico el sistema $H F + B F_3$, se ha demostrado en un buen número de reacciones electrofílicas, que la velocidad de las reacciones de sustitución es función de la basicidad del hidrocarburo aromático (23). Como la basicidad está relacionada con la estabi-

lidad del complejo σ , es evidente que el estado de transición debe presentar una estructura muy próxima a la del complejo σ .

Olah y Kuhn (24), han presentado pruebas claras de la formación del complejo σ como un intermediato importante en la alquilación aromática. Aislaron un complejo σ haciendo pasar una mol de fluoruro de boro a través de una mezcla de una mol de un aromático, el mesitileno, y una mol de fluoruro de etilo:



complejo, que al ser calentado, proporcionaba el compuesto aromático etilado con un alto rendimiento,



En la tabla 1.2, se presenta una relación de derivados metilados del benceno, las estabilidades de los complejos σ y π y las velocidades relativas al benceno, de una serie de reacciones electrofílicas. Puede observarse, que para la bromación y cloración no catalizadas, las velocidades de reacción siguen un paralelismo con las estabilidades relativas del complejo σ , mientras que para agentes electrofílicos más fuertes guardan un

Tabla 1.2.- Velocidades relativas de sustitución aromática y estabildades relativas de los complejos σ y π .

Benceno	E.r.d.c. σ .	E.r.d.c. π .	Bromación	Cloración	B.c.	N.	A.c.
	1	1,0	1	1	1,0	1,0	1,0
Metil	790	1,5	605	340	3,6	1,6	3,2
1,2-Dimetil	7.900	1,8	5.300	2.030	3,9	1,7	4,2
1,3-Dimétil	1.000.000	2,0	514.000	180.000	5,6	1,6	4,6
1,4-Dimetil	3.200	1,6	2.500	2.000	4,3	1,9	4,3
1,2,3-1rimetil	2.000.000	2,4	1.670.000				
1,2,4-1rimetil	2.000.000	2,2	1.520.000				
1,3,5-1rimetil	630.000.000	2,6	189.000.000	30.000.000	15,9	2,7	5,2
1,2,3,4-1etrametil	20.000.000	2,6	11.000.000				
1,2,3,5-1etrametil	2.000.000.000	2,7	420.000.000				
1,2,4,5-1etrametil	10.000.000	2,8	2.830.000	1.580.000			
Pentametil	2.000.000.000		810.000.000	134.000.000			

E.r.d.c. σ = Estabilidad relativa del complejo.

B.c. = Bromación catalizada.

N. = Nitración.

A.c. = Aclilación catalizada.

paralelismo con las estabilidades del complejo π , lo que sugiere que en algunas reacciones el estado de transición presenta una estructura más parecida al complejo π que al σ .

En la tabla 1.3 aparecen los resultados de una típica reacción de Friedel-Crafts. Puede verse que a medida que disminuye el carácter electrofílico del atacante, aumenta la selectividad del sustrato, mientras que la selectividad de posición no evoluciona paralelamente. Esto ha sido interpretado por Olah, sugiriendo un mecanismo con diferentes barreras para la formación sucesiva, primero, del complejo π que determina la selectividad del sustrato y, posteriormente, del complejo σ , que determina la selectividad de posición.

Los datos cinéticos que se obtienen en la alquilación Friedel-Crafts de compuestos aromáticos, vienen enmascarados por los abundantes procesos de isomerización y reordenación de la cadena alquilada que la acompaña.

Allen y Yats, a partir de distintos diagramas de distribución de los diferentes isómeros, han deducido las distribuciones iniciales de éstos para las reacciones de metilación, etilación, isopropilación y t-butilación del tolueno (25).

Estos resultados se encuentran recogidos en la tabla 1.4, donde, además, figuran, en las dos últimas columnas, las entropías de activación y velocidades relativas encontradas por Choi y Brown para los tres primeros procesos realizados en presencia de Ga Br_3 como catalizador (26). Se han intentado dar distintas interpretaciones de los datos de la tabla 1.4 a partir de la estructura iónica o de complejo polar de la adición entre el haluro de alquilo y el ácido de Lewis. Las reacciones de t-butilación e isopro

Tabla 1.3.- Bencilación del benceno y tolueno con $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$ a 30° , catalizada con Cl_4 .

$\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$	$\frac{k_{\text{tol}}}{k_{\text{ben}}}$	% de isómero metildifenilmetano			
		Orto	Meta	Para	$\frac{1}{2} \text{orto}$ para
p- NO_2	2,5	59,6	6,2	34,2	0,87
o-F	4,8	39,3	7,8	52,9	0,37
m-F	4,6	37,7	7,8	54,5	0,35
p-F	8,7	43,0	6,5	50,5	0,43
o-Cl	4,6	38,8	7,2	54,0	0,36
m-Cl	6,4	43,1	6,5	50,4	0,43
p-Cl	6,2	40,1	5,0	54,9	0,37
H	6,3	40,5	4,3	55,2	0,37
o- CH_3	19,1	24,6	3,4	72,0	0,17
m- CH_3	7,8	41,3	2,5	56,2	0,37
p- CH_3	29,0	31,4	2,1	66,5	0,24
2,4,6- $(\text{CH}_3)_3$	39,1	15,9	3,0	81,1	0,10
o- CH_3O	60,3	23,2	1,3	75,5	0,15
m- CH_3O	13,2	47,5	2,3	50,2	0,47
p- CH_3O	97,0	28,6	1,5	59,9	0,20
2,4,6- $(\text{CH}_3\text{O})_3$	136,0	18,3	1,1	80,6	0,11
3,5- $(\text{CH}_3)_2$					

pilación son mucho más rápidas que las de metilación y etilación. Esto se ha interpretado por un cambio de mecanismos que implica en la isopropilación y t-butilación iones carbonio, mientras que, en los otros dos procesos, compuestos polares; sin embargo, el que la entropía de activación sea parecida para todos, parece oponerse a este hecho. Allen y Yats interpretan sus resultados como si la polarización del agente electrofílico fuera completa o casi completa.

Tabla 1.4

Alquilación	%p-	%m-	%o-	ΔS^\ddagger	V.r.
metilación	26	14	60	-20,0	1,0
etilación	34	18	48	-21,5	13,7
isopropilación	36,5	21,5	42	-19,3	20.000,0
t-butilación	93	7	0		

p = para, m = meta, o = orto, V.r. = velocidad relativa.

1.1.4.- El B F₃ como catalizador.

Entre todos los catalizadores del tipo de ácido de Lewis que se utilizan en las reacciones Friedel-Crafts, uno de los más importantes es el B F₃, que como hemos visto, es el que más frecuentemente se ha utilizado en investigaciones de laboratorio. Este ácido de Lewis, al estar formado por elementos de la primera fila del sistema periódico, es electrónicamente el más sencillo y el que mejor se presta para realizar estudios teóricos.

Disoluciones de fluoruro de boro en ácidos protónicos fuertes tales como el fluoruro de hidrógeno, ácido sulfúrico y ácido fosfórico, son catalizadores Friedel-Crafts muy activos, pero el que parece ser

el más fuerte de ellos es el trifluoruro de boro en exceso de fluoruro de hidrógeno.

Al discutir las estructuras de los compuestos de adición del haluro de alquilo con los ácidos de Lewis, ya se ha mencionado el estudio de Olah (20), referente a la serie de los haluros de alquilo con el $B F_3$; así mismo, muchos de los estudios cinéticos a los que hemos aludido para discutir el papel de los intermediatos σ y π en el mecanismo de la reacción de alquilación Friedel-Crafts, utilizaban como catalizador el $B F_3$.

Siguiendo el estudio de las estabilidades relativas de los complejos formados por el $B F_3$ y distintos haluros de alquilo, Olah ha tratado también las estabilidades relativas de los complejos σ formados con diferentes hidrocarburos aromáticos. Así pues, es con el $B F_3$ con el que se dispone del conjunto de datos más completo, tanto para las estabilidades de los complejos formados entre los haluros de alquilo y el ácido de Lewis, como para los complejos formados por éstos y el sustrato aromático.

1.2.- ESTUDIOS TEORICOS.

Los métodos mecanocuánticos permiten obtener una abundante información sobre las propiedades estructurales de las moléculas. El objetivo fundamental de la química es, y lo fué siempre, la interpretación de la estructura de las moléculas y de las reacciones químicas en que éstas participan. Este debe ser también el objetivo fundamental de la química cuántica, la rama de la ciencia que se ocupa de la aplicación de la mecánica cuántica a los problemas químicos. Se ha de confesar sin embargo, que existe un notable desfase entre los logros de la mecánica cuántica

en el dominio estructural y en el campo de la reactividad.

La problemática de la reactividad química gira en torno a las transformaciones que sufren las sustancias en el curso de una reacción química. Su objetivo consiste en precisar, en primer lugar, las etapas principales de dicha transformación, cuya secuencia constituye el mecanismo de la reacción. Como señala Daudel (27), difícilmente se puede llegar a una certeza en lo que se refiere a un mecanismo, pudiéndose demostrar que un mecanismo es falso, pero no que es cierto. Un mecanismo satisfactorio será el más sencillo posible que sea compatible con todos los datos experimentales que se tengan. Una vez determinadas las etapas de la reacción debe precisarse qué es lo que sucede en cada una de ellas, cómo se reorganizan los núcleos y la densidad electrónica para comprender porqué una de las etapas de la reacción es más rápida que la etapa correspondiente de otra reacción similar. Es aquí, precisamente, donde la química cuántica juega un papel principal. En efecto, la química cuántica tiene como meta estimar las constantes de velocidad de las distintas etapas de una reacción, y poner al descubierto la influencia que tienen los distintos factores sobre estas velocidades. La química cuántica, de este modo, permite hacer predicciones sobre la reactividad de una sustancia y establecer relaciones entre la reactividad y la estructura de las moléculas.

Existen, esencialmente, dos grandes teorías sobre las velocidades de reacción. La primera está basada en la teoría de colisiones ; la segunda, que tiene por base la hipótesis del estado de transición, se presta mejor a las aplicaciones de la mecánica ondulatoria. El presente estudio se ha realizado en el marco de esta segunda teoría.

La teoría de velocidades absolutas de Eyring, es la más adecuada para la aplicación de la metodología cuántica. Según ésta, la



constante de velocidad k , viene dada por la expresión (28) :

$$k = \frac{\chi T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_B} \exp \left[- \frac{\Delta \epsilon^\ddagger}{\chi T} \right]$$

donde la χ , es la constante de Boltzmann, Q^\ddagger , la función de partición del complejo activado, Q_A y Q_B las funciones de partición de los reactivos suponiendo la reacción bimolecular, y $\Delta \epsilon^\ddagger$, la barrera de energía potencial, es decir, la diferencia de energía entre el complejo activado y los reactivos calculadas en sus estados fundamentales. Esta expresión nos permite calcular la constante de velocidad a partir de magnitudes moleculares que pueden obtenerse mediante cálculos teóricos realizados con la metodología cuántica. Para poder usar la expresión escrita anteriormente, además de calcular la diferencia de energía entre el estado de transición y los reactivos, se deben evaluar sus funciones de partición. Esto supone un conocimiento, con cierta precisión, de la superficie de potencial en el entorno de los estados estacionarios antes mencionados. Por regla general, alcanzar este conocimiento es enormemente laborioso, por lo que, para estudiar teóricamente la reactividad química, lo que se hace es calcular constantes de velocidades relativas en vez de absolutas para un grupo de reacciones similares y, así, poder suponerse razonablemente, que la relación de las funciones de partición permanece constante en toda la serie de reacciones, con lo que sólo se tiene que realizar el cálculo de la variación de energía al pasar de los reactivos al estado de transición. Puede demostrarse que la condición impuesta de constancia en la relación de las funciones de partición, implica en términos termodinámicos, el haber considerado la entropía de activación como constante en toda la serie de reacciones similares.

En este apartado, vamos a referirnos a los estudios teóricos de sustituciones electrofílicas en compuestos aromáticos, para pasar a tratar ya más concretamente las reacciones de sustitución electrofí-

lica catalizadas por el trifluoruro de boro. Este ácido de Lewis es, hasta el presente, el único que se ha utilizado en los cálculos teóricos, debido a su simplicidad electrónica y a que los átomos que lo constituyen pertenecen a la primera fila del sistema periódico, y por tanto, son los que mejor parametrizados se encuentran en los métodos semiempíricos; al mismo tiempo, las bases más contraídas en los métodos ab initio, se han mostrado eficaces para realizar cálculos en los que intervienen elementos de esta primera fila.

1.2.1.- Sustituciones electrofílicas en compuestos aromáticos.

Las sustituciones electrofílicas aromáticas son, de entre las reacciones orgánicas, probablemente, las más estudiadas tanto experimental como teóricamente, habiendo despertado de nuevo en los últimos años un gran interés por su interpretación.

El estudio teórico de estas reacciones puede efectuarse de dos formas diferentes.

La primera de ellas, se basa en datos obtenidos en cálculos teóricos de los valores y funciones propios de los reactivos, a partir de los cuales se definen una serie de índices de reactividad que, mediante teoría de perturbaciones pueden relacionarse con la variación de energía en las primeras fases de la reacción (29). A estos índices se les denomina índices estáticos, y, sin duda, el más conocido y a la vez el más utilizado es el índice de carga, que puede calcularse a partir del análisis de poblaciones de Mulliken (30).

Dentro de la aproximación del método de Huckel (31)

para el que fué originalmente definido, podemos ver que, al colocar un electrón en el orbital molecular ψ_i , se tendrá:

$$1 = \int |\psi_i|^2 d\tau = \int \left(\sum_r c_{ri}^* \phi_r^* \right) \left(\sum_s c_{si} \phi_s \right) d\tau$$

$$= \sum_r \sum_s c_{ri}^* c_{si} S_{rs}$$

En la aproximación de Huckel, $\sum_r |c_{ri}|^2 = 1$,

de modo que $|c_{ri}|^2$, da la probabilidad de encontrar el electrón sobre el centro r (32). La densidad electrónica total sobre este centro, será:

$$q_r = \sum_{i=1}^o c_{ri}^2 n_i$$

siendo n_i , el número de ocupación del orbital molecular. La carga efectiva sobre el centro r, se obtiene restando el valor q_r del número de electrones aportados por dicho átomo al sistema deslocalizado. Cuanto mayor sea la carga positiva neta sobre un centro, mayor será la probabilidad de un ataque nucleofílico sobre dicho centro, mientras que, cuanto más negativa sea, más fácilmente se producirá un ataque electrofílico.

En los últimos tiempos, estos índices que sólo toman en cuenta la interacción entre el reactivo atacante y el centro atacado, tienden a ser sustituidos por el cálculo, mediante teoría de perturbaciones, de interacciones más generales entre ambos reactivos. El más conocido de ellos, es el de potenciales electrofílicos desarrollado por el grupo de Pisa (33).

Una deficiencia lógica de los índices estáticos es que no toman en cuenta explícitamente el estado de transición de la reacción (34).

Este es el fundamento del método dinámico, que se basa en el cálculo, mediante modelos adecuados, de energías o magnitudes directamente relacionadas, deducidas para un complejo activado o un intermediato próximos al estado de transición (35). El desarrollo de los ordenadores electrónicos en los últimos años, ha permitido un notable avance en la investigación de la estructura de estos intermediatos (36-44). Un tema que recientemente ha ido ganando interés es el estudio teórico de la influencia de la solvatación, tanto en la estabilidad relativa de las diferentes estructuras como en el mecanismo de las reacciones. La gran energía de solvatación de los iones en disolución hace pensar que el disolvente debe jugar un papel importante, tanto en el calor de reacción como en el mecanismo de la misma (45). Esto se hace más evidente si consideramos que, en la inmensa mayoría de los casos, se ha utilizado un protón aislado como modelo de reactivo electrofílico.

1.2.2.- Estructura electrónica de los catalizadores.

En nuestro estudio centramos la atención en los catalizadores del tipo $M X_3$, sobre cuyas estructuras electrónicas el trabajo teórico realizado es relativamente pequeño. Se han llevado a cabo una serie de cálculos semiempíricos (46-50) y ab initio (51-59), sobre el $B F_3$ y el $Al Cl_3$.

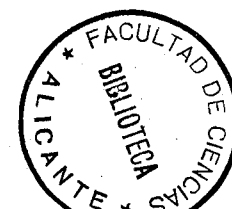
So y Richards (59), mediante un cálculo ab initio con una base STO-3G, establecieron para el $Al Cl_3$ la geometría plana como la más estable, realizando una serie de cálculos para valores distintos del ángulo θ (ángulo formado por un enlace Al-Cl y el plano que correspondería a una molécula de $Al Cl_3$ plana), manteniendo fijas las longitudes de enlace en sus valores experimentales de 2,06 Å. La curva de

energía potencial obtenida de este modo, daba para la geometría de equilibrio la correspondiente a un ángulo $\theta = 0$, o sea, plana, con un ángulo Cl-Al-Cl de 120° . Establecida la planaridad, optimizaron la longitud de enlace Al-Cl de manera análoga, realizando cálculos para varias longitudes de enlace alrededor del valor experimental y, al determinar la longitud de enlace de equilibrio por ajuste parabólico, encontraron un valor de $2,13 \text{ \AA}$, que concuerda bien con el observado de $2,06 \text{ \AA}$.

En el análisis de poblaciones electrónicas, los autores hacen notar lo interesante de poseer el AlCl_3 una estructura iónica con cargas de $+0,78$ y $-0,26$ sobre los átomos de Al y Cl respectivamente, atribuyéndola principalmente a una transferencia de carga del orbital $3s$ del Al al $3p$ del Cl, señalando además, la gran cantidad de densidad electrónica transferida desde el orbital $3s$ al $3p$ en el átomo del metal.

El trabajo teórico más completo publicado sobre el BF_3 es el debido a Armstrong y Perkins (52), en el que establecen la geometría plana como la más estable, y hacen un interesante estudio comparativo entre las formas piramidal y localizada, tratando de establecer la importancia de la energía de reorganización plana-piramidal como factor que afecta a las propiedades de aceptor del BF_3 .

Utilizan para el cálculo ab initio el esquema computacional Poliatom con exponentes fijos y dos conjuntos base distintos. Encuentran para la energía de enlace molecular, es decir, la diferencia entre la energía de la molécula y la de sus átomos constituyentes, el valor $322,8 \text{ kcal/mol}$, que corregida con la contribución debida a la correlación electrónica, que establecen en $40,72 \text{ kcal/mol}$ por cada nuevo enlace formado, se convierte en 445 kcal/mol , cercana a los valores experimentales más recientes ($460,5$ y $459,5 \text{ kcal/mol}$).

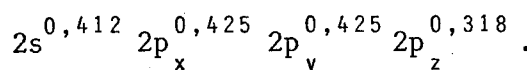


Estiman como nivel de energia más interesante el orbital enlazante más alto, que es de tipo σ y que está constituido por una combinación lineal de los tres orbitales p del flúor que están en el plano molecular y son ortogonales al eje B-F. Este orbital está situado a $-18,24$ eV en la escala absoluta de energias y, si se invoca el teorema de Koopman, se relaciona con la medida del potencial de ionización, $15,97$ eV.

En cuanto al primer orbital virtual, observan que es del tipo π y está compuesto principalmente del nivel atómico $2p_z$ del boro. La afinidad electrónica de la molécula (la energia de este orbital) es, $+4,5$ eV.

Al revisar la población electrónica de solapamiento del trifluoruro de boro, se ve claramente que hay un marcado flujo de electrones desde el átomo de boro a los de flúor que produce una carga neta positiva de $1,419$ unidades sobre el boro. Esta resulta de la transferencia de $0,579$ electrones σ desde el boro a cada flúor y un flujo total de $0,318$ electrones π en la dirección contraria.

Si se asignan dos electrones al orbital $1s$ del boro, la configuración del segundo nivel cuántico de este átomo es,



Aunque los orbitales $2p_x$ y $2p_y$ del boro están igualmente ocupados, la configuración de este elemento está lejos del orbital híbrido patrón sp^2 , que se supone generalmente para los componentes trigonales del boro.

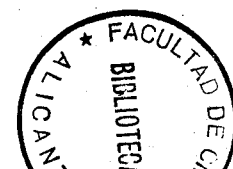
Una inspección de los componentes de los órdenes de enlace revelan que las interacciones flúor-boro conducen a enlaces fuertes,

mientras que los componentes flúor-flúor son, por el contrario, ligeramente antienlazantes.

Otro aspecto interesante del trabajo de Armstrong y Perkins es el estudio del proceso de reorganización global que implica una transformación de la estructura plana trigonal a una estructura piramidal, en la que las distancias interatómicas crecen y los ángulos F-B-F decrecen. La energía neta asociada a este proceso incorpora dos términos: los cambios en la energía π de los enlaces B-F y la energía σ de los mismos.

Aunque es obvio que el cambio en la energía π conduce a una situación de más baja estabilidad, la dirección del cambio en la energía σ no es tan clara y no puede fijarse experimentalmente, debido a que en el enlace B-F, la componente σ no puede dissociarse de la contribución π ; no obstante, pueden realizarse cálculos teóricos para ambas energías, la de reorganización global y la del enlace π (vertical) o energía de localización, que es lo que hacen los autores del trabajo que comentamos. En el cálculo de la energía vertical, los electrones π están artificialmente restringidos a los átomos de flúor y, por tanto, no toman parte en el enlace. El aumento en energía de este modelo localizado, proporciona directamente la energía de reorganización vertical. Cálculos posteriores sobre modelos localizados y no localizados, en los que se varían gradualmente las longitudes y ángulos de enlace, dan un análisis completo del proceso de reorganización y revelan qué factores son los más importantes en el mismo.

Los resultados muestran que la forma piramidal del $B F_3$ es 34,2 kcal / mol menos estable que la forma plana y que el modelo localizado plano es 50,4 kcal / mol menos estable también que la forma plana. Puesto que la energía de localización es mayor que la de reorganización, está claro que el alargamiento y plegamiento de los enlaces σ es un



factor que ayuda a estabilizar la forma piramidal y compensa parcialmente la pérdida de energía π en la reorganización. La energía recuperada de este modo es 16,2 kcal / mol.

Resumiendo, parece que las contribuciones energéticas importantes en la reorganización del trifluoruro de boro son, primero, la pérdida de energía de enlace π y segundo, la ganancia de energía σ de las nuevas interacciones $\sigma-\pi$.

1.2.3.- Estructura electrónica de los X-R.

Se pueden encontrar numerosos trabajos teóricos sobre los fluoruros de alquilo en la bibliografía, tanto semiempíricos (60-66) como ab initio (69-71). De entre los últimos, el más reciente y, quizás, el más completo y perfeccionado es el debido a W. L. Jorgensen y M. E. Cournoyer (71), que realizan un estudio sobre las especies fluoruro de hidrógeno a fluoruro de t-butilo y sus derivados protonados, utilizando un método ab initio con las bases, mínima STO-3G y extendida 4-31G. Los autores están interesados en el estudio de las afinidades protónicas, así como en las energías de disociación del ión carbonio-H F para la serie mencionada.

Las moléculas tratadas en este trabajo son: H-F, $\text{CH}_3\text{-F}$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{F}$, $(\text{CH}_3)_2\text{-CH-F}$ y $(\text{CH}_3)_3\text{-C-F}$ y los correspondientes derivados protonados. Las geometrías para el H-F y $\text{CH}_3\text{-F}$, las toman de un trabajo de Pople y col. (69), en el que aparecen optimizadas al nivel STO-3G. Los restantes fluoruros de alquilo los manejan usando una combinación de ángulos y distancias standard (60), y optimizando la geometría con el conjunto base STO-3G. Siguen un procedimiento típico de optimización secuencial de variables usando un programa de mínimos cuadra

dos, obteniendo convergencia en dos o tres ciclos generalmente, y dando unos valores para las distancias y ángulos de enlace con una precisión de $\pm 0,01 \text{ \AA}$ y $\pm 1^\circ$, respectivamente.

Los parámetros utilizados para las moléculas en las que estamos interesados, aparecen contrastadas con las experimentales en la tabla 1.5.

Tabla 1.5. Geometrias calculada y experimental para fluoruros de alquilo.

Molécula	Parámetro	STO-3G	Experimental
H-F	r (F-H)	0,956	0,917
CH ₃ -F	r (C-F)	1,387	1,384
CH ₃ -CH ₂ -F	r (C-F)	1,387	1,375
	r (C-C)	1,550	1,540
	< C C F	110,7	-
(CH ₃) ₂ -CH-F	r (C-F)	1,39	1,43

longitudes en Armstrongs y ángulos en grados.

En conjunto, la concordancia es muy buena, en especial las longitudes de enlace C-F. Puede comprobarse que las longitudes de enlace C-F típicas recomendadas por Pople y Gordon (60), son demasiado cortas; puede verse además, que el valor standard para un enlace sp^3 C-F, debería ser corregido de $1,36 \text{ \AA}$ (60) a $1,38 \text{ \AA}$. Puesto que las geometrias determinadas con la base mínima eran razonables, los autores no realizaron ultteriores optimizaciones con la base extendida 4-31G, sino que llevaron a cabo un sólo cálculo 4-31G con la geometria final STO-3G para cada molécula, computando las energias totales que aparecen en la tabla 1.6.

Por otra parte, una tercera tabla, la 1.7, propor-

ciona una lista de los potenciales de ionización calculados a partir del teorema de Koopman, así como los momentos dipolares de los citados fluoruros.

Tabla 1.6. Energias totales calculadas (u.a.).

Molécula	STO-3G (opt)	4-31G
H-F	-98,57285	-99,88613
CH ₃ -F	-137,16906	-138,85686
CH ₃ -CH ₂ -F	-176,08141	-178,09073
(CH ₃) ₂ -CH-F	-214,33694	-216,82730

Los bajos potenciales de ionización determinados usando la base STO-3G, fueron significativamente mejorados usando la base extendida; sin embargo, para ambas aproximaciones teóricas, el orden de los potenciales de ionización es correcto y los valores relativos razonables.

Tabla 1.7. Potenciales de ionización y momentos dipolares.

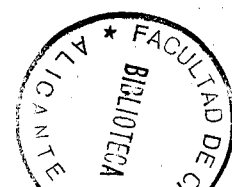
Molécula	STO-3G	4-31G	Experimental
Potenciales de ionización (eV)			
H-F	12,62	16,99	16,0
CH ₃ -F	11,38	14,26	12,5
CH ₃ -CH ₂ -F	10,86	13,42	12,0
(CH ₃) ₂ -CH-F	10,54	12,82	11,1
Momentos dipolares (D)			
H-F	1,28	2,29	1,82
CH ₃ -F	1,16	2,50	1,85
CH ₃ -CH ₂ -F	1,21	2,46	1,94
(CH ₃) ₂ -CH-F	1,24	2,40	-

Los resultados 4-31G se obtienen a partir de las geometrias optimizadas STO-3G.

Los momentos dipolares calculados con la base STO-3G son demasiado pequeños, mientras que se vuelve a hacer aparente la tendencia de los cálculos 4-31G a sobreestimar la polaridad de las moléculas. No obstante, ambas aproximaciones reproducen el interesante hecho de que los momentos dipolares de los fluoruros de alquilo son relativamente insensibles a las variaciones en el grupo alquilo.

De los trabajos semiempíricos publicados en relación a las moléculas que nos ocupan, mencionaremos los debidos a Dewar y colaboradores (64,65,68) por la evidente relación de los mismos con nuestro trabajo, ya que son cálculos realizados con los métodos MINDO/3 y MNDO.

En la presentación del nuevo método semiempírico basado en la aproximación NDDO, que llamaron MNDO (67), los autores incluían un apartado en el que comparaban el nuevo método con el inmediato anterior MINDO/3, en el que explicaban, de una manera general, las ventajas del MNDO sobre el MINDO/3 en base, principalmente a consideraciones teóricas que potencian la opción NDDO frente a la INDO como aproximación base; asimismo, anunciaban la aparición de futuros artículos en los que se darían resultados MNDO para un gran número de moléculas. En efecto, poco tiempo después, aparece el referido artículo (68) con los cálculos prometidos. En él y en el capítulo dedicado a resultados y discusión, al referirse a los calores de formación dice textualmente que " para los compuestos de C, H y F solamente, MINDO/3 es ligeramente superior, probablemente como resultado del uso de enlaces en vez de parámetros atómicos ". En la referencia al resto de las magnitudes calculadas e incluidas en dicho capítulo, la mejora que supone el MNDO respecto al MINDO/3 se expresa globalmente mediante errores promedio, con sólo alusiones a aquellas moléculas para las que el MNDO falla, pero menos que el MINDO/3 o da mejores resultados que éste. No obstante, basta echar una ojeada a las tablas de resultados para comprobar que, al menos para las



moléculas en que estamos interesados, es decir, los fluoruros de alquilo, las diferencias entre los métodos MNDO y MINDO/3 son mínimas y, por tanto, estamos tan cerca de los valores experimentales usando un método como el otro.

1.2.4.- Estructura de los complejos $\text{BF}_3 - \text{XR}$.

Al contrario de lo indicado en los apartados anteriores respecto a los haluros metálicos y a los haluros de alquilo, es muy pequeña la aportación de la química teórica al estudio de los complejos entre estos dos tipos de compuestos, a pesar del gran interés que presentan desde el punto de vista de la reactividad orgánica, y del gran esfuerzo experimental realizado para estudiarlos que hemos citado en el apartado 1.1.2.

A nuestro conocimiento, sólo ha sido publicado un trabajo (58) en el que se utiliza el sistema $\text{BF}_3 - \text{HF}$ como modelo para estudiar este tipo de interacciones.

En efecto, Silla et al. consideran de interés una investigación teórica de este sistema químico, puesto que la descripción de las relaciones energéticas entre especies separadas y aducto, así como la de los cambios en la distribución electrónica debidos a la formación del enlace dativo entre ácido y base de Lewis, constituyen la etapa preliminar hacia una interpretación de la sustitución aromática catalizada de Friedel-Crafts. Así pues, presentan los resultados de investigaciones no empíricas SCF MO, sobre geometrias nucleares, energias y distribuciones electrónicas de las especies F^- , HF, BF_3 , BF_4^- y HBF_4 . Emplean dos conjuntos base diferentes de OA : una base mínima, donde cada OA se representa por tres gaussianas

[conjunto base STO-3G (72)] y una base más extensa, 4-31G, con un do-
ble carácter ζ (55,73).

Las optimizaciones de geometrias con STO-3G para las especies HF, BF_3 y BF_4^- , confirmaron lo que otros autores habian encontrado usando la misma base (tabla 1.8.). Para la determinación de la mejor geometria del aducto BF_3 -HF con la base STO-3G impusieron de entrada la restricción de conservar el H en el plano $\text{F}_a\text{B F}_b$ (ver figura 1.1), considerando el plano $\text{F}_a\text{B F}_d\text{H}$ como plano de simetria y, realizaron la optimización de los ocho parámetros restantes iterativamente hasta alcanzar auto-consistencia.

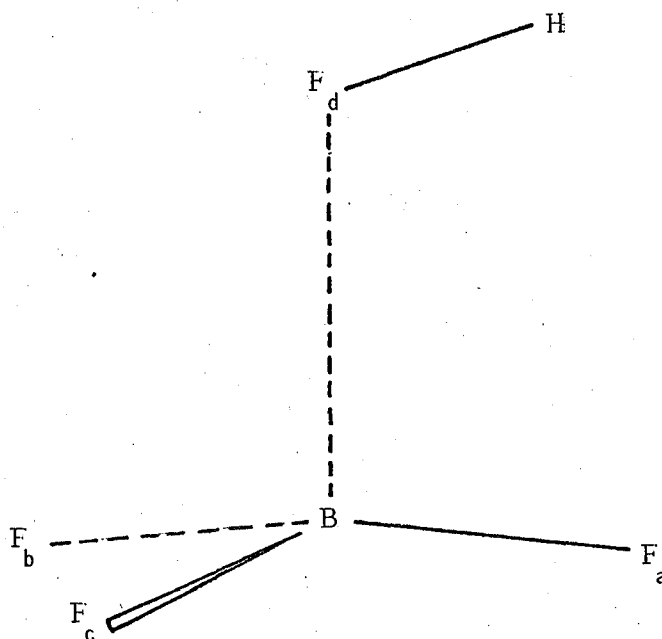


Figura 1.1.- Aducto BF_3 - F H.

Finalmente, eliminaron la restricción inicial y verificaron que la estructura geométrica así obtenida, correspondia a un mínimo. Los resultados aparecen en la tabla 1.8.

Tabla 1.8.- Geometrías, energías y cargas atómicas totales STO-3G.

Geometria	Energia (u.a)	Carga (e)
F^-	-97,6133	$q_F = -10$
HF	$r_{FH} = 0,956$ -98,5728	$q_H = -q_F = 0,1920$
BF_3	$r_{BF} = 1,31$ -318,6619	$q_B = 0,6513$ $q_F = 0,2171$
BF_4^-	$r_{BF} = 1,39$ -416,6143	$q_B = 0,4899$ $q_F = -0,3725$
HBF_4	$r_{BFa} = 1,33$ $r_{BFb} = r_{BFc} = 1,32$ $r_{BFd} = 1,83$ $r_{FdH} = 0,95$ $\alpha_1 = 94$ $\alpha_2 = \alpha_3 = 97$ $\beta = 109$ $\gamma_1 = 119$ $\gamma_2 = 120$	$q_H = 0,2822$ $q_{Fd} = -0,1391$ $q_B = 0,6267$ $q_{Fa} = -0,2653$ $q_{fb} = q_{Fc} = -0,2522$

Longitudes de enlace Å y ángulos en grados.

De los resultados de la tabla 1.8., parece evidente que el HBF_3 es un aducto con una energía de estabilización relativamente baja y moderados cambios en la geometría interna de los dos componentes que lo forman.

En particular, en el BF_3 sólo hay un pequeño desplazamiento de la coplanaridad (el átomo de boro está desplazado $0,14 \text{ Å}$ del plano $FaFbFc$) y un pequeño incremento de $0,01$ a $0,02 \text{ Å}$ en las longitudes de los enlaces B-F.



En la búsqueda de la mejor geometría para el BF_3 y BF_4^- con la base 4-31G, impusieron la simetría D_{3h} y T_d respectivamente, mientras que para el HBF_4 se limitaron a optimizar los parámetros más importantes. Tomando en consideración los cálculos realizados con la base STO-3G, supusieron que la formación del aducto no alteraba la geometría interna de los componentes, excepción hecha de la coplanaridad de los átomos del BF_3 ; consecuentemente, minimizaron la energía respecto a la distancia r_{BFd} y los ángulos β y α ($\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3$) (fig. 1.1.). Los resultados aparecen en la tabla 1.9.

Tabla 1.9.- Geometrías, energías y cargas atómicas totales 4-31G.

Geometría		Energía (u.a.)	Carga (e)
F^-		-99,2478	$q_{\text{F}} = -1,0$
HF	$r_{\text{FH}} = 0,922$	-99,8873	$q_{\text{H}} = -q_{\text{F}} = 0,4792$
BF_3	$r_{\text{BF}} = 1,33$	-322,7863	$q_{\text{B}} = 1,3219$ $q_{\text{F}} = -0,5890$
BF_4^-	$r_{\text{BF}} = 1,42$	-422,2392	$q_{\text{B}} = 1,3562$ $q_{\text{F}} = -0,5890$
HBF_4	$r_{\text{BFd}} = 2,12$ $\beta = 126$ $\alpha = 94$	-422,6891	$q_{\text{H}} = 0,5152$ $q_{\text{Fd}} = -0,4632$ $q_{\text{B}} = 1,3504$ $q_{\text{Fa}} = -0,4755$ $q_{\text{Fb}} = q_{\text{Fc}} = -0,4635$

Longitudes de enlace en Å y ángulos en grados.

Con la base de doble carácter ξ , encontraron valores mayores para las longitudes de enlace, tanto en BF_3 como en BF_4^- . El va-

lor experimental para el BF_3 [1,31 Å (74)] muestra una menor concordancia con el resultado STO-3G, mientras que para el ión BF_4^- , la distancia B-F, hallada con la base 4-31G, es prácticamente la misma que el valor medio encontrado en una serie de sales alcalinas [1,42 (75)]. En ambos casos, las longitudes de enlace aparecen más cercanas a la realidad que las obtenidas mediante el método CNDO/2 (47) [1,45 Å para BF_3 y 1,50 Å para BF_4^-].

La distribución electrónica 4-31G para la molécula BF_3 , se corresponde bastante bien con la encontrada por Armstrong y Perkins (52), que usaron un conjunto base GTO distinto. El análisis de población electrónica para el boro ($1s^2 2s^{0,43} 2p_x^{0,47} 2p_y^{0,47} 2p_z^{0,32}$) puede citarse como ejemplo de concordancia entre los dos conjuntos de resultados. Por tanto, las conclusiones de la ref. (52) sobre la entidad y dirección de las transferencias de carga σ y π quedan así confirmadas. En las funciones de onda STO-3G, la tendencia de distribución y transferencia de carga es similar aunque los valores numéricos son algo distintos.

En el ión BF_4^- , el mayor poder electrofílico del F respecto al B se hace evidente en ambas funciones de onda; mientras que con la base STO-3G, la existencia de una unidad negativa de carga en el BF_4^- respecto al BF_3 produce una disminución en la carga positiva del boro al pasar del BF_3 al BF_4^- , con la base 4-31G, la carga positiva del boro se hace más grande en BF_4^- que en BF_3 . Este es otro ejemplo de la tendencia ampliamente reconocida de la base 4-31G a dar mayores enlaces dipolares que la STO-3G (76).

1.2.5.- Interpretación del efecto catalítico del BF_3 .

Como hemos señalado en el apartado anterior, del efecto catalítico del BF_3 puede darse una primera interpretación, basándose en los datos obtenidos para la estructura electrónica del sistema $\text{BF}_3\text{-HF}$ y, concretamente, en los cambios en la distribución electrónica y en la diferencia de energía necesaria para la rotura heterolítica del enlace H-F, debidos a la formación del enlace dativo.

De todos modos, el problema puede examinarse con más detalle, estudiando las variaciones habidas en la coordenada de reacción de la sustancia aromática en presencia y en ausencia del BF_3 .

Este es el camino seguido por Silla et al. (77) para estudiar teóricamente la reacción de intercambio de H en benceno, inducido por el HF, así como para obtener información sobre el papel de los catalizadores en la reacción Friedel-Crafts, examinando las diferencias en el mecanismo de adición y sustracción del protón al C_6H_6 por el HF en ausencia o presencia del BF_3 . Centran la investigación en la porción del camino de reacción cercana a la cima de la barrera que separa reactivos y productos, y buscan un mínimo en la superficie de potencial para establecer si el intermedio geométrico se corresponde con un intermedio σ estable. El efecto catalítico del BF_3 , lo miden por la bajada que éste produce en la altura de la barrera de reacción.

Todos los cálculos están realizados en el formalismo SCF MOLCAO, usando el conjunto base mínimo STO-3G (78).

La identificación de las características reales de un mecanismo de reacción es una dura tarea, incluso si se realiza a un bajo

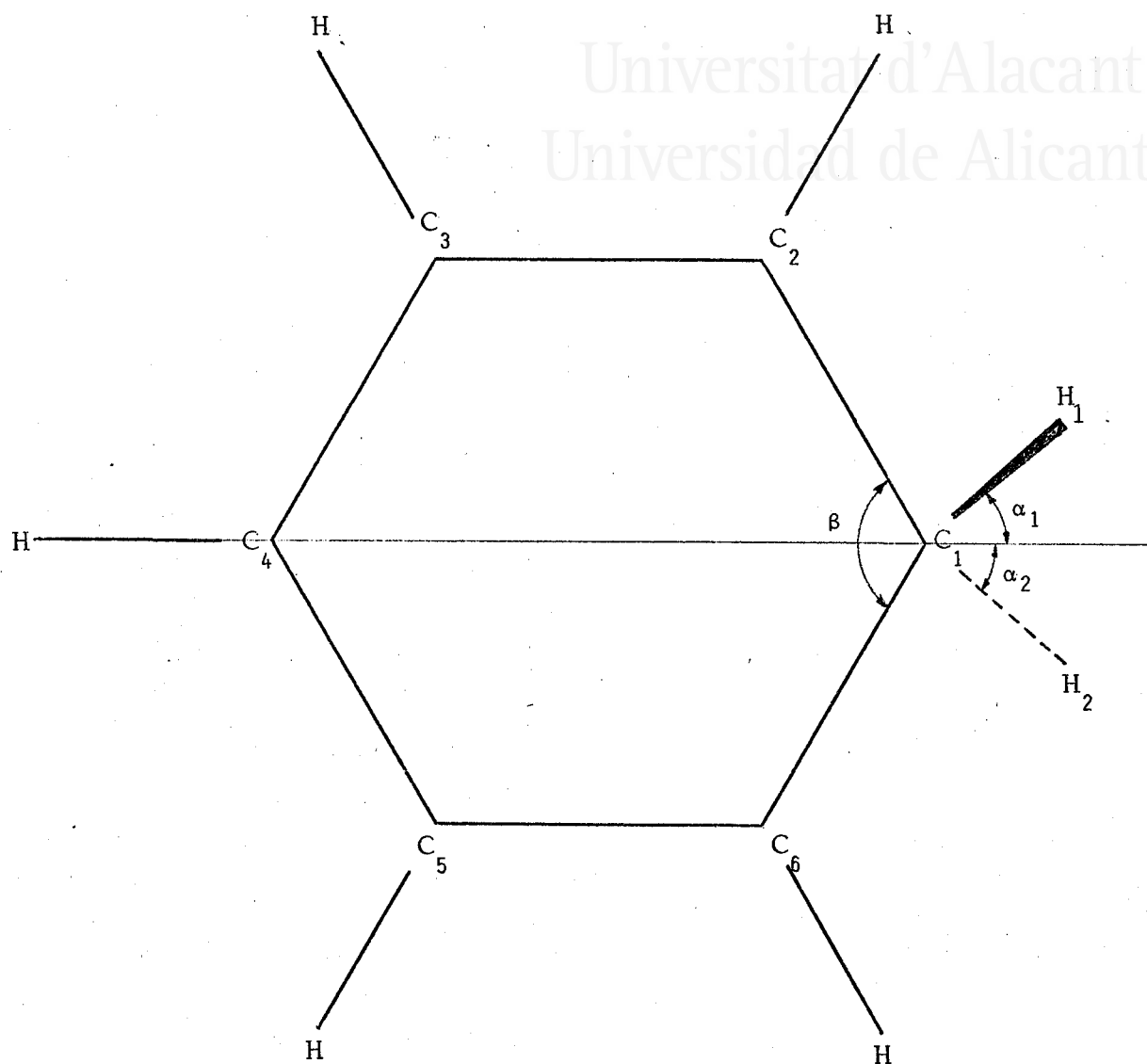
nivel de precisión. En el caso que nos ocupa, al tener un modelo compuesto sólo de una molécula de sustrato y una de reactivo, la primera etapa en esta identificación consistiría en calcular porciones significativas en la superficie de energía potencial, descritas por 36 grados internos de libertad en el caso del $C_6H_6 + HF$, y, 48, cuando se toma en cuenta también el BF_3 . Se hace necesaria una simplificación, y los autores recurren a un conjunto de aproximaciones, incrementando en cada etapa el número de grados de libertad explícitamente tomados en consideración.

La primera y más drástica aproximación (Aprox. I) reduce la dimensionalidad del problema a dos. Consiste en considerar la conformación molecular del sistema cercana a la cima de la barrera que separa reactivos y productos, que se representa por el aducto $C_6H_7 \cdot X$, donde X es F o BF_4 . A este nivel de aproximación, Silla et al. toman de un trabajo de W.J. Herhe y J.A. Pople (79) la geometría del $C_6H_7^+$, mientras que la geometría del BF_4^- la extraen de su trabajo precedente (58). El $C_6H_7^+$ tiene una simetría C_{2v} con cinco grupos CH que conservan la conformación que tenían en el benceno, y un grupo CH_2 perpendicular al anillo con un ángulo $H_1C_1H_2$ ($\alpha = \alpha_1 + \alpha_2$) de $105,3^\circ$ y una distancia C_1-H de $1,106 \text{ \AA}$ (fig. 1.2)

Manteniendo rígida la geometría de los dos componentes, exploran la capa de energía potencial correspondiente a los movimientos de X en el plano perpendicular al anillo que contiene al grupo CH_2 .

En la figura 1.3, puede verse el mapa de energía potencial para el caso $X=F$.

La restricción de mantener inalterada la simetría C_{2v} de la porción C_6H_7 puede ser aceptable. Los mínimos importantes en las direccio-



-Figura 1.2.- Atomos numerados y coordenadas en la porción C_6H_7 de los complejos C_6H_7X . Se han mantenido constantes en todos los cálculos, los siguientes parámetros: $R_{C_1C_2} = 1,47$ A, $R_{C_2C_3} = R_{C_3C_4} = 1,40$ A, $R_{C_2H} = 1,094$ A, $R_{C_3H} = R_{C_4H} = 1,08$ A, $\beta = 110,9^\circ$, $HC_2C_3 = 118,3^\circ$, $HC_3C_4 = HC_4C_3 = 120^\circ$.

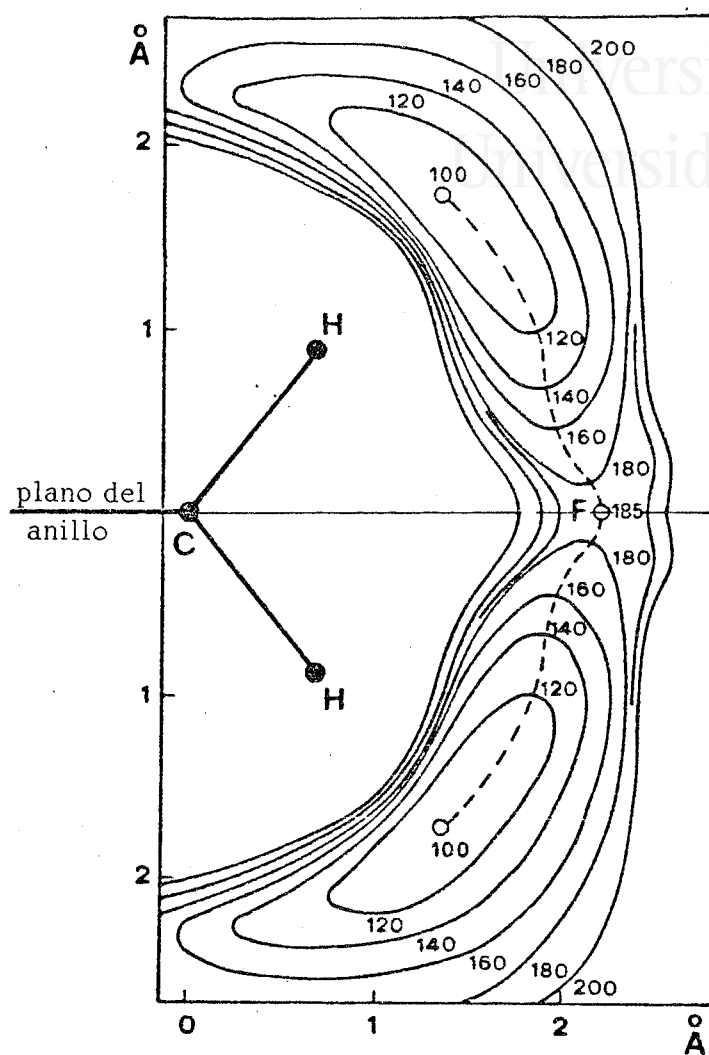


Figura 1.3.- Mapa de energía total para el desplazamiento del F en el complejo C H F. El mapa está referido al plano de simetría ortogonal al anillo y se obtuvo manteniendo rígida la geometría de la porción C H . Las curvas de energía están dadas en Kcal/mol respecto a un cero que corresponde a la energía de los reactivos separados (C H y HF). La coordenada de reacción está dada por la línea de puntos.

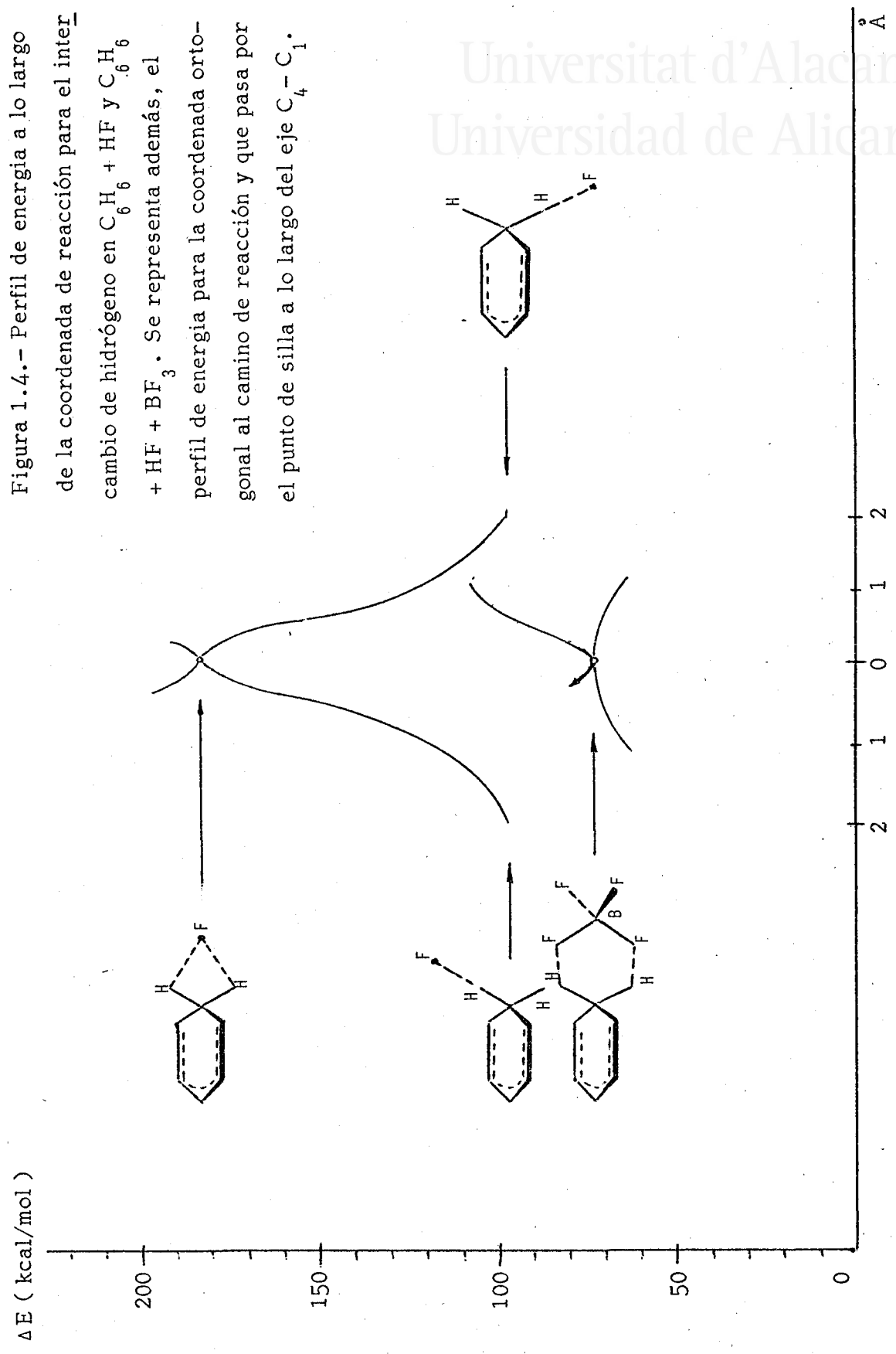
nes de los dos enlaces C-H (fig. 1.3) son evidentemente afectados por las restricciones impuestas ; sin embargo, es interesante señalar que no hay un mínimo relativo en correspondencia con la localización del F en el eje de simetría del complejo C_6H_7F a lo largo del camino de energía mínima. De la figura 1.3, por tanto, se puede obtener una definición provisional de un trozo de la coordenada de reacción (línea de puntos en dicha figura). Los perfiles de energía a lo largo de esta porción de la coordenada de reacción, así como a lo largo de la coordenada ortogonal que pasa por el punto de silla y va en la dirección del eje C_1-C_4 , pueden verse en la figura 1.4.

Al aplicar la misma aproximación al caso $X = BF_4$, deben añadirse otros tres grados de libertad correspondientes a las rotaciones del BF_4 alrededor de su centro de gravedad. Consideran dos conformaciones diferentes como las mejores candidatos para el intermedio de reacción: en la primera (I), el enlace lo soporta un sólo átomo de flúor, mientras que en la segunda (II), hay dos enlaces separados correspondientes a dos acoplamientos H-F diferentes. El resultado es que el camino de reacción conduce a la conformación II, y que la conformación I es menos estable en toda la región del espacio correspondiente al intermedio de reacción (fig.1.5). Como puede observarse en la figura 1.3, no hay barrera de energía para la descomposición del complejo a lo largo de la coordenada de reacción, pero el perfil de energía es decididamente más plano que en el caso del C_6H_7F .

De los valores de las energías para los reactivos e intermedios, dados en las tablas 1.10 y 1.11, se puede medir el efecto que el BF_3 tiene en la disminución de la altura de la barrera para la reacción de intercambio de hidrógeno.



Figura 1.4.- Perfil de energía a lo largo de la coordenada de reacción para el intercambio de hidrógeno en $C_6H_6 + HF$ y $C_6H_6 + HF + BF_3$. Se representa además, el perfil de energía para la coordenada ortogonal al camino de reacción y que pasa por el punto de silla a lo largo del eje $C_4 - C_1$.



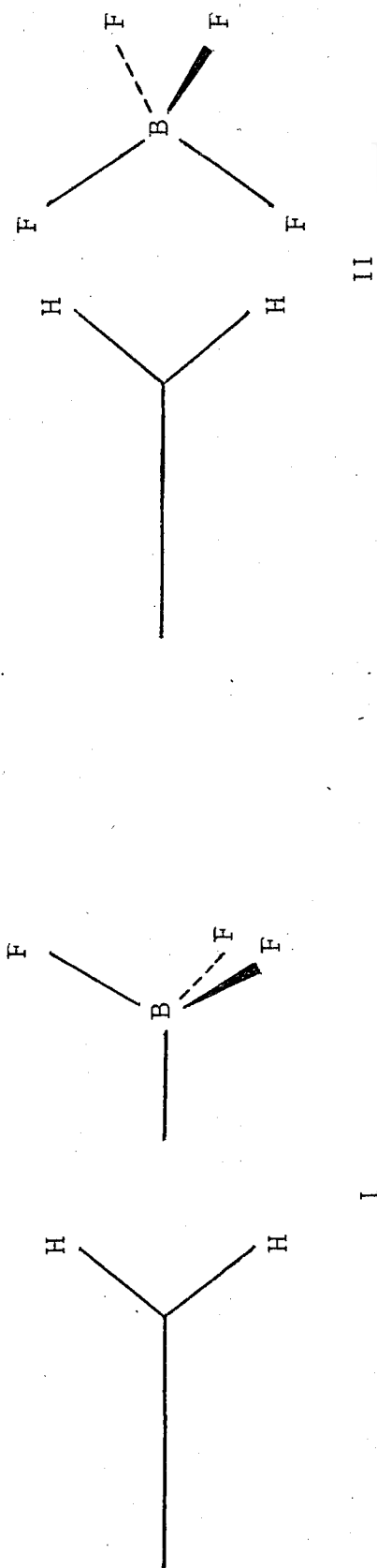


Figura 1.5.- Conformaciones mas probables para el caso $X = \text{BF}_4^-$. En la conformación I, el enlace lo soporta un solo átomo de fluor, mientras que en la conformación II, hay dos acoplamientos H-F diferentes.



En el primer caso, la diferencia de energia entre los reactivos separados y el estado de transición es de 185,0 kcal / mol

$$[E(C_6H_7F) - E(C_6H_6) - (HF)]$$

y, en el segundo, 75,0 kcal / mol

$$[E(C_6H_7BF_4) - E(C_6H_6) - E(HBF_4)].$$

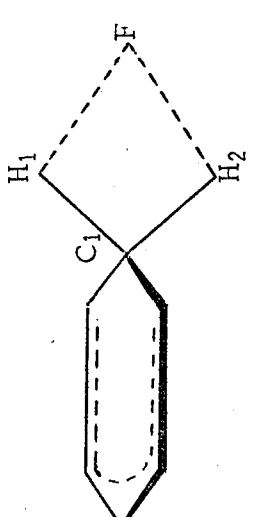
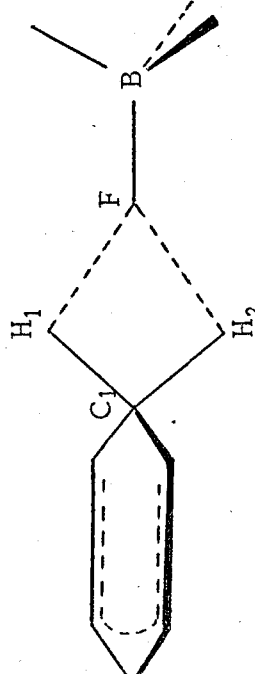
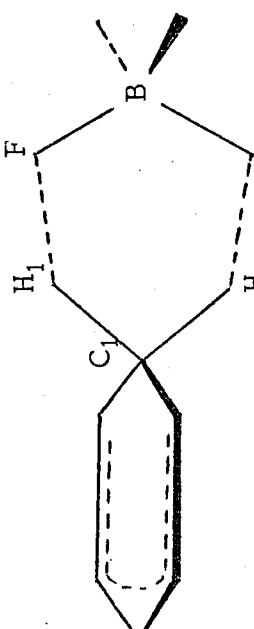
Tabla 1.10. Geometrías y energías STO-3G de las especies separadas.

	Geometria	Energia
F^-		-97,6133
HF	$r_{HF} = 0,956$	-98,5728
BF_3	$r_{BF} = 1,31$	-318,6619
BF_4^-	$r_{BF} = 1,39$	-416,6143
HBF_4	(ver aptdo. 1.2.4.)	-417,2557
C_6H_6	$r_{CC} = 1,40$	-227,8901
	$r_{CH} = 1,08$	

Longitudes en Å y energias en Hartrees.

La aproximación II proporciona una descripción algo más refinada, en la que consideran un subespacio de tres dimensiones al incluir también las distancias R_{CH_1} , R_{CH_2} y los ángulos α_1 y α_2 , entre los parámetros a variar. Calculando un mapa como el de la figura 1.3. (con optimización de los otros cuatro parámetros para cada posición de F), los autores señalan que se confirma la inexistencia de barrera de energia para la descomposición del C_6H_7F . La geometría del estado de transición (que aparece en la tabla 1.11) cambia bastante respecto de los cálculos previos y su energia es rebajada a 123,2 kcal / mol por encima de la de los reactivos separados. El perfil de energia a lo largo de la coordenada de reacción es mucho más agudo que en la aproximación previa.

Tabla 1.11.-Energias^a y geometrias^b de las especies C₆H₇X en las diferentes aproximaciones.

	Aprox. I	Aprox. II
	r C ₁ H ₁ 1,106 r C ₁ H ₂ 1,106 H ₁ C ₁ H ₂ 105,3 r HF 1,764 r CF 2,20 E -326,1681	1,40 1,40 64 1,176 2,10 -326,2665
	r C ₁ H ₁ 1,106 r C ₁ H ₂ 1,106 H ₁ C ₁ H ₂ 105,3 r HF 2,011 r BF 1,390 r CB 3,870 E -644,9785	1,110 1,110 92 1,832 ^c 1,420 ^c 3,830 -644,9821
	r C ₁ H ₁ 1,106 r C ₁ H ₂ 1,106 H ₁ C ₁ H ₂ 105,3 r HF 1,498 r BF 1,390 r CB 2,950 E -645,0263	1,240 1,240 84 1,272 ^c 1,450 ^c 2,980 -645,0617

a, Hartrees; b, longitudes de enlace en A y ángulos en grados; c, la optimización concierne solo a los enlaces BF directamente implicados en la formación del complejo.

Una investigación similar para el sistema $C_6H_7BF_4$, conduce a resultados análogos: no hay barrera de energía para la descomposición del estado de transición, aún cuando sean optimizados separadamente los parámetros RCH_1 , RCH_2 , α_1 , α_2 , a lo largo del camino de reacción. En esta aproximación, la altura de la barrera de reacción decrece 55,7 kcal/mol (conformación II). El efecto catalítico está representado por una diferencia de 67,5 kcal/mol en las alturas relativas de las dos barreras.

El paso inmediato en la serie de aproximaciones subsiguientes, deben implicar una relajación en la geometría interna de la parte BF_4 . Si en $C_6H_7BF_4$ se optimizan también las distancias B-F para los dos átomos de flúor implicados en el enlace, sólo se encuentra una mejora en la energía al rebajar la altura de la barrera, 52,8 kcal/mol.

La figura 1.6 es una representación gráfica de los cambios en las barreras de energía para ir de la aproximación I a la aproximación II.

Una tercera etapa en la serie de sucesivas aproximaciones implica una relajación en la geometría interna del anillo. Los cambios en las alturas de las barreras debidos a dicha relajación son modestos. A partir de los cálculos sobre el benceno con geometría distorsionada, los autores estiman que variaciones en β (el parámetro más importante no optimizado en los cálculos precedentes), pueden producir disminuciones de sólo unas pocas kcal/mol en la altura de la barrera. Así, por ejemplo, al pasar del benceno regular a una molécula de benceno distorsionada con un ángulo $\beta = 110,9^\circ$ y $\alpha_1 = 52,65^\circ$, hay un aumento de la energía interna de 45,5 kcal/mol, de la que sólo una décima parte se debe al cambio en β ; por tanto, es razonable suponer que la optimización de este ángulo producirá cambios de sólo una fracción de esta energía.

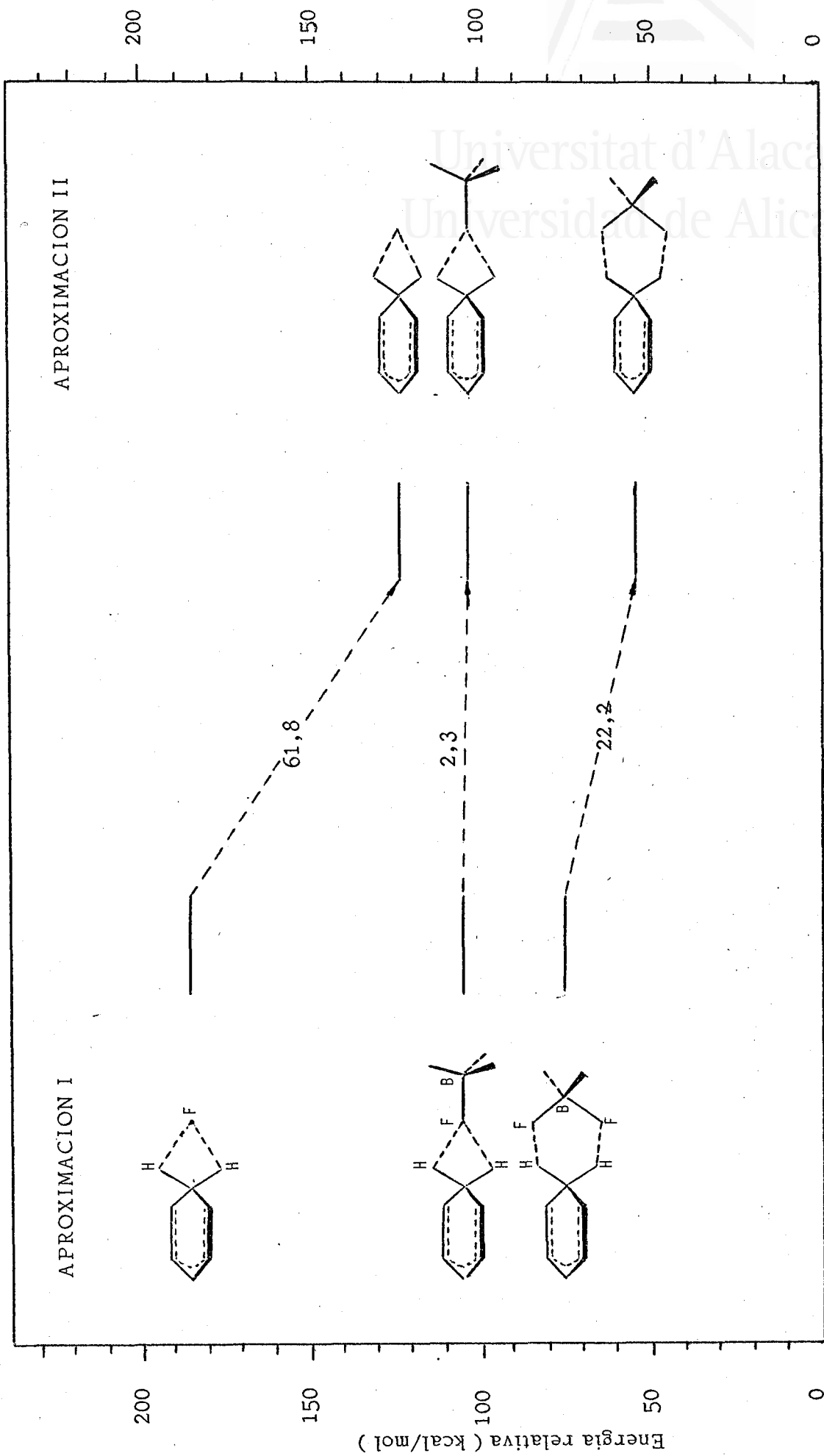


Figura 1.6.- Comparación de las barreras de energía para las dos aproximaciones empleadas.

En resumen, la barrera de energia para el intercambio de hidrógeno en benceno inducido por H F , resulta ser del orden de 120 kcal / mol, y el efecto catalítico del B F_3 en la disminución de esta barrera es del orden de 70 kcal / mol.

Tales valores están referidos a la aproximación STO-3G SCF, sujetos por tanto, a las limitaciones propias de este tipo de cálculos.

El error más grande se debe al uso de un conjunto base mínimo en los cálculos SCF. Si se toman como prueba los cálculos sobre la rotura heterolítica del enlace H-F en H F y H B F_4 , realizados paralelamente con los conjuntos base STO-3G y $4-31\text{G}$ (58), se encuentra que la base mínima sobreestima mucho la energia requerida en este proceso. En el caso que nos ocupa, no hay una disociación completa en fragmentos a separación infinita y los errores, presumiblemente, serán de menor entidad.

Silla y col. confirman la mayor efectividad del H B F_4 sobre el H F en la relajación de un protón evidenciada en (58), analizando la distribución de cargas de los intermedios $\text{C}_6\text{H}_7\text{F}$ y $\text{C}_6\text{H}_7\text{B F}_4$ (conformación II). En el primero, la distancia H-F es relativamente corta, la carga neta sobre F es de sólo -0,196 e (-0,192 e en H F) y los enlaces todavía conservan un notable carácter covalente (la población de solapamiento para cada enlace H-F es -0,212 e). El $\text{C}_6\text{H}_7\text{B F}_4$ está caracterizado por la existencia de un anillo de seis miembros que implica dos interacciones H-F separadas, cuya disposición estérica reduce la compresión del grupo C H_2 . El carácter covalente del enlace H-F es menor que en el caso precedente (la población de solapamiento es -0,174 e) y la carga sobre el B F_4 es -0,524 e.

Los autores concentraron su atención sobre las regiones



de las hipersuperficies de energia correspondientes a los estados de transición, pero señalan que, aunque tal investigación es suficiente para establecer el efecto del catalizador, podría ser de interés añadir algunos otros detalles sobre los estadios de la reacción que preceden al complejo intermedio.

El camino de reacción en la aproximación II presenta mayor pendiente que el dado en la figura 1.3. En efecto, la existencia de un intermedio C_6H_7F que tiene una interacción apreciable con dos hidrógenos está restringida a una región muy estrecha y, pequeños desplazamientos de F del eje C_2 (incluso menores de $0,1 \text{ \AA}$) conducen a estructuras correspondientes a un benceno distorsionado, perturbado por una molécula de H F no demasiado estirada respecto a la molécula libre (RHF está en el rango de $1,05$ a $1,03 \text{ \AA}$).

El acercamiento del H F desde el infinito, da lugar a pequeñas interacciones atractivas en una región grande. La mayor energia de estabilización parece tener lugar cuando el H-F apunta al centro del anillo, pero no hay gran diferencia con otros acercamientos. La información aportada es suficiente para mostrar que los cálculos presentes y la evidencia experimental concuerdan en apoyar un mecanismo que es característico para la existencia de un complejo σ (22). El único hecho que no corresponde al esquema generalmente aceptado, es la ausencia de una barrera estabilizadora del complejo intermedio.

Para la reacción en presencia de BF_3 , también el intermedio tiene una estructura que corresponde claramente a un complejo σ . La información que los autores poseen sobre el estadio que precede a la reacción les permite afirmar que es suficiente para establecer la inexistencia de una barrera en el camino de reacción inmediatamente anterior a la formación

del complejo. La región del espacio donde ambos hidrógenos están directamente implicados en la interacción parece ser más grande que en el caso del C_6H_7F , y al avanzar a lo largo de la coordenada de reacción hay una rotación del BF_4 que, por tanto, permanece unido a un sólo átomo de hidrógeno. No se realizaron posteriores investigaciones relacionadas con las primeras etapas de acercamiento del BF_4 al benceno. Probablemente (58), los aductos π -enlazados tendrán una energía de estabilización algo más grande que en el caso del HF . Sobre este tópico se debe recordar que no hay acuerdo general (21,80,81) en lo que se refiere al problema de si el HBF_4 puede existir como un ácido libre en fluoruro de hidrógeno anhidro.

1.3. OBJETIVOS DEL PRESENTE TRABAJO.

Al referirnos a los estudios experimentales sobre la alquilación Friedel-Crafts catalizada por el BF_3 , ha aparecido como punto central de discusión el carácter iónico o de compuesto polar del complejo formado por el haluro de alquilo y el catalizador. Este problema ha sido abordado desde tres puntos de vista diferentes: el estudio directo de las características del complejo, la interpretación de la isomerización alquímica que tiene lugar en dicho complejo y, finalmente, a partir de los datos cinéticos en la alquilación de los compuestos aromáticos.

Contrasta el enorme esfuerzo experimental y el gran número de interrogantes suscitados con el escaso trabajo teórico sobre este tema. En realidad, sólo hay un estudio teórico publicado sobre el complejo que se forma sobre el BF_3 y el HF . En el presente trabajo, nos proponemos estudiar la naturaleza de los complejos formados entre el BF_3 y la serie $R-F$ ($R = H, CH_3, CH_3-CH_2, CH_3-CH_2-CH_2$ y $(CH_3)_2-CH$). Al mismo tiempo, esperamos que la clarificación de la naturaleza de estos complejos nos

permitirá dar una primera interpretación de los complicados procesos que acompañan a la alquilación Friedel-Crafts, que son causantes de enorme dispersión de interpretaciones a la hora de proponer un mecanismo coherente para estas reacciones.

Nos proponemos obtener los parámetros moleculares de las estructuras correspondientes al mínimo de energía sin ningún tipo de restricciones, lo que, dada la talla de la mayoría de los sistemas a estudiar, sólo es posible realizar esta tarea completa utilizando un método semiempírico. Después de una primera exploración con diferentes métodos semiempíricos, se ha optado por el MINDO/3 debido a la fiabilidad de los resultados que suministra. A partir de las geometrías optimizadas por dicho método, realizaremos también cálculos ab initio con la base STO/3G y además, optimizaremos con dicha base las geometrías de los primeros miembros de la serie antes mencionada. Confiamos en que este estudio comparativo nos permitirá señalar los límites de validez de los resultados obtenidos.



2. METODO DE CALCULO.

Al ser el objetivo del trabajo la obtención de los parámetros moleculares de las estructuras de los complejos de haluros de alquilo con el trifluoruro de boro correspondientes al mínimo de energía, este capítulo se ocupará exclusivamente de los medios de que se dispone para la consecución del mismo. En un primer apartado se habla de las diferentes aproximaciones llevadas a cabo para encontrar una expresión de la energía susceptible de ser evaluada. La descripción de los métodos de optimización de energía más usados aparece en el segundo apartado, pasando en el tercero a exponer sucintamente los tres programas de que se han hecho uso a lo largo del trabajo.

2.1. CALCULO DE LA ENERGIA.

El cálculo de la energía de los estados estacionarios de un sistema molecular exige la resolución de la ecuación de Schroedinger independiente del tiempo,

$$H^{\text{total}} \psi_i = E_i \psi_i \quad [2.1]$$

Considerando un hamiltoniano no relativista para un sistema de N partículas en la representación de Schroedinger, tendremos un operador diferencial de 3N variables cuya resolución es inviable para $N > 3$,

por lo que hay que recurrir a sucesivas aproximaciones que reduzcan las dificultades inherentes a este tipo de cálculos y conduzcan a soluciones lo más cercanas posibles a las verdaderas.

La aproximación de Born–Oppenheimer (82) permite expresar la energía total del sistema como la suma de la energía electrónica y de la energía nuclear, al considerar el movimiento de los electrones en el campo de los núcleos fijos. Hay, por tanto, un problema puramente electrónico por cada conjunto de posiciones nucleares. Es éste un procedimiento razonable puesto que las masas de los núcleos son varios cientos de veces mayores que las masas de los electrones, por lo que aquéllos se mueven mucho más lentamente y podemos suponer que los electrones se reajustan a las nuevas posiciones nucleares tan rápidamente que, en cualquier instante, su movimiento transcurre como si los núcleos hubieran permanecido en reposo en las posiciones que ocupaban en ese mismo instante. En términos más cuantitativos, la aproximación de Born–Oppenheimer separa de H^{total} la energía cinética nuclear y considera solamente la parte del hamiltoniano que depende de las posiciones pero no de los momentos de los núcleos. Este es el operador hamiltoniano electrónico H^{el} ,

$$H^{el} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_p \nabla_p^2 - \sum_A \sum_p \frac{e^2 Z_A}{r_{Ap}} + \sum_{p < q} \frac{e^2}{r_{pq}} \quad [2.2]$$

donde p y q hacen referencia a los electrones y A , a los núcleos. El tercer término, correspondiente a la repulsión interelectrónica, es el que imposibilita la exacta solución de la ecuación. Así pues, se tiene que recurrir a nuevas aproximaciones.

2.1.1.1.–Método del campo autocoherente.

La aproximación generalmente utilizada es el denominado

modelo de Hartree-Fock (83,84) o del campo autocoherente (SCF), en el que se considera que cada electrón se mueve en el campo de potencial efectivo debido a los núcleos y a los demás electrones, con lo que el hamiltoniano se puede escribir como una suma de hamiltonianos monoeléctricos. En cuanto a la función de onda Ψ , se utiliza la denominada aproximación de orbitales moleculares, según la cual, la función de onda Ψ para un sistema de capas cerradas se expresa como un producto antisimetrizado de funciones monoeléctricas llamadas spin-orbitales ($\psi_i \sigma_i$) (producto que puede escribirse en la forma de un determinante de Slater). La parte espacial de un spin-orbital (ψ_i) recibe el nombre de orbital molecular (MO).

El principal inconveniente del método de Hartree-Fock SCF, radica en el desprecio de la correlación electrónica inherente a la aproximación orbital.

Si Ψ es la función de onda para un sistema con una estructura de capas cerradas formado por $2n$ electrones, la energía vendrá dada por

$$\epsilon = \frac{\int \Psi H^{el} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \quad [2.3]$$

donde $d\tau$ es un elemento de volumen.

La expresión final para la energía electrónica es

$$\epsilon = 2 \sum_i^n H_{ii} + \sum_i^n \sum_j^n (2 J_{ij} - K_{ij}) \quad [2.4]$$

fórmula que reduce la integración multieletrónica al conjunto de integrales de tres y seis dimensiones H_{ii} , J_{ij} y K_{ij} , cuyas formas explícitas son:

$$H_{ii} = \int \psi_i^* (1) H_1^c \psi_i (1) d \tau_1 \quad [2.5]$$

donde H_1^c , es un término monoeléctrico del hamiltoniano que corresponde al movimiento del electrón 1 en el campo de los núcleos. H_{ii} , es la energía del electrón 1 en el orbital ψ_i si sólo estuviera sometido al campo descrito.

$$J_{ij} = \int \psi_i^* (1) \psi_i (1) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_j (2) \psi_j^* (2) d \tau_1 d \tau_2 \quad [2.6]$$

es la integral de Coulomb, que representa las distribuciones de carga $\psi_i^* \psi_i$ y $\psi_j^* \psi_j$.

$$K_{ij} = \int \psi_i^* (1) \psi_j (1) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_j^* (2) \psi_i (2) d \tau_1 d \tau_2 \quad [2.7]$$

es la integral de intercambio, que aparece con signo negativo y reduce la energía de interacción entre electrones con spines paralelos en diferentes orbitales ψ_i y ψ_j . Es un resultado del principio de antisimetría y refleja la energía de estabilización debida a la correlación parcial de electrones con spines paralelos.

De acuerdo con el principio variacional, se trata ahora de determinar el conjunto de orbitales moleculares ψ_i , que hacen mínima la energía del sistema. El problema matemático central es pues, la determinación de los orbitales que proporcionan un valor estacionario de $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$ con Ψ , como función de onda orbital multieletrónica. Además, imponemos la restricción de que los orbitales deben permanecer ortogonales, es decir, se ha de cumplir que:

$$S_{ij} = \int \psi_i (1) \psi_j (1) d \tau_1 = \delta_{ij} \quad [2.8]$$

Si este punto estacionario corresponde en efecto a un

mínimo de energía, la función de onda correspondiente, Ψ , es una solución autoconsistente para el estado fundamental electrónico.

En la manipulación matemática de problemas variacionales con restricciones, se usa el método de los multiplicadores indeterminados de Lagrange. Este implica la minimización de la función

$$G = \epsilon - 2 \sum_i \sum_j \epsilon_{ij} S_{ij}$$

$$= 2 \sum_i H_{ii} + \sum_i \sum_j (2 J_{ij} - K_{ij}) - 2 \sum_i \sum_j \epsilon_{ij} S_{ij} \quad [2.9]$$

donde los ϵ_{ij} , son constantes indeterminadas.

Un punto estacionario de la función G es aquél para el que la variación de primer orden en G , δG , es cero, $\delta G = 0$. Esto conduce directamente a las ecuaciones diferenciales

$$[H^c + \sum_j (2 J_{ij} - K_{ij})] \psi_i = \sum_j \epsilon_{ij} \psi_j \quad i = 1, 2, \dots, n \quad [2.10]$$

que son n ecuaciones de onda monoeléctricas para los orbitales $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$. La cantidad entre corchetes es conocida como operador hamiltoniano de Fock, F , y las ecuaciones de onda pueden escribirse en la forma

$$F \psi_i = \sum_j \epsilon_{ij} \psi_j \quad i = 1, 2, \dots, n \quad [2.11]$$

Ecuaciones que, mediante una transformación unitaria que diagonaliza la matriz ϵ_{ij} , pierden la indeterminación que originan los parámetros ϵ_{ij} y fijan los orbitales unívocamente, con lo cual, adquieren la forma análoga a un problema de valores propios típico:

$$F \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad i = 1, 2, \dots, n \quad [2.12]$$

Sistema de ecuaciones diferenciales no lineales, denominado de Hartree-Fock, que se resuelve mediante un proceso iterativo a partir de unas funciones, ψ_i , de partida. Los orbitales así obtenidos se dice que son autoconsistentes con el potencial generado por ellos mismos, de ahí el nombre del método.

2.1.2.- Ecuaciones de Roothan.

El método de Hartree-Fock proporciona la mejor aproximación posible a la solución de la ecuación de Schroedinger en la aproximación orbital. En la práctica, la resolución de estas ecuaciones es irrealizable en la mayoría de los casos, por lo que hay que recurrir a una nueva aproximación. El método de Roothan (85) permite encontrar una solución analítica aceptable para las funciones de onda, eligiendo como funciones de prueba funciones lineales dependientes de parámetros que se ajustan por el principio de variaciones:

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad [2.13]$$

donde ϕ_{μ} , constituye el conjunto de funciones atómicas reales que se toman como funciones de base. Este método tiene además la ventaja de ayudar a la interpretación de los resultados, puesto que frecuentemente la naturaleza de los problemas químicos relaciona las propiedades de las moléculas con las de los átomos de que están formadas.

El requerimiento de que los orbitales moleculares sean ortonormales exige en la aproximación LCAO que

$$\sum_{\mu\nu} c_{\mu i}^* c_{\nu j} S_{\mu\nu} = \delta_{ij} \quad [2.14]$$

donde $S_{\mu\nu}$, es la integral de solapamiento para funciones atómicas ϕ_{μ} y ϕ_{ν} ,

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}(1) \phi_{\nu}(1) d\tau_1 \quad [2.15]$$

La energia electrónica total puede ahora expresarse en términos de integrales sobre orbitales atómicos, sin más que sustituir la expansión lineal [2.13] en las integrales de orbitales moleculares, que conduce a la expresión:

$$\epsilon = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu}^c + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\nu\sigma)]$$

donde

$$H_{\mu\nu}^c = \int \phi_{\mu}(1) H^c \phi_{\nu}(1) d\tau_1 \quad [2.17]$$

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \iint \phi_{\mu}(1) \phi_{\nu}(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_{\lambda}(2) \phi_{\sigma}(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad [2.18]$$

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i^o c_{\mu i}^* c_{\nu i} \quad [2.19]$$

El paso inmediato es encontrar los valores óptimos para los coeficientes $c_{\mu i}$ que conduzcan a un conjunto de orbitales moleculares LCAO SCF. Esto se lleva a cabo mediante un proceso similar al seguido en la deducción de las ecuaciones de Hartree-Fock que conduce a las ecuaciones de Roothan. Ecuaciones que ahora son algebraicas y no diferenciales:

$$\sum_{\nu} (F_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}) c_{\nu i} = 0 \quad \nu = 1, 2, \dots, n \quad [2.20]$$

donde $F_{\mu\nu}$, son los elementos de matriz del operador de Hartree-Fock que

tienen la forma

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu | \lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\lambda | \nu\sigma)] \quad [2.21]$$

Las ecuaciones de Roothan tambien se resuelven de forma iterativa.

Para sistemas de capa abierta el método que acabamos de describir tiene que ser modificado. En general, hay que tomar combinaciones lineales de determinantes de Slater; la forma del hamiltoniano efectivo es distinta (86) y el concepto de orbital molecular pierde mucha claridad. Se han propuesto dos métodos principales para tratar sistemas de capa abierta: el método de Hartree-Fock restringido (87) y el no restringido (88). Este último es superior, puesto que engloba al primero como caso particular.

En resumen, el cálculo de la energia mediante el método de Hartree-Fock conlleva tres etapas:

- a) selección de los orbitales atómicos de base,
- b) cálculo de las integrales mono y bielectrónicas,
- c) resolución de las ecuaciones SCF.

Según el modo de calcular las integrales contenidas en los elementos de matriz $F_{\mu\nu}$, los diferentes métodos se pueden clasificar en dos grandes grupos: métodos ab initio y métodos semiempíricos.

2.1.3.- Métodos ab initio.

En los métodos ab initio, todas las integrales monoeléctricas y bielectrónicas se calculan exactamente sin realizar simplificación alguna. Suponiendo que se pudiera tomar un conjunto completo de or-



bitales base (sería una base infinita), el valor que se obtendría para la energía constituye el denominado límite de Hartree-Fock. Sería la mejor aproximación a la energía que se podría realizar con este método. Evidentemente ésto no es posible en la práctica y hay que trabajar con un conjunto limitado de orbitales atómicos.

De todas maneras, aún suponiendo que llegáramos a alcanzar el límite de Hartree-Fock, todavía existiría una cierta diferencia con la energía experimental. Esto es debido, por un lado, al hecho de haber utilizado un hamiltoniano no relativista; y, por otro, a haber tomado la función de onda del sistema como un producto antisimetrizado de funciones monoeléctricas, con lo que no se tiene en cuenta la correlación electrónica. Aunque muy a menudo se toma como energía de correlación la diferencia de energía entre el límite de Hartree-Fock y el valor experimental, la verdadera energía de correlación debería ser la diferencia entre el límite de Hartree-Fock y el valor obtenido al resolver exactamente la ecuación de Schroedinger no relativista (89).

El error cometido, si no se tiene en cuenta la correlación electrónica, puede tener una gran importancia cuando se calculan diferencias de energía; por lo que se han propuesto diferentes métodos para tener en cuenta dicho efecto. El más utilizado es el método de interacción de configuraciones, IC, en el que la función de onda del sistema se expresa como una combinación lineal de funciones de onda correspondientes a diferentes configuraciones electrónicas. Ultimamente, se han desarrollado programas ab initio que introducen la energía de correlación por otros métodos tales como el IEPA (Independent Electron Pair Approximation) y el CEPA (Coupled Electron Pair Approximation) (90).

Los métodos ab initio se utilizan cada vez más gracias al

aumento de la velocidad de cálculo de los modernos ordenadores; no obstante, el estudio de muchos problemas de interés químico mediante dichos métodos sigue siendo prohibitivo, en especial, si se usa una base extensa de funciones. Para reducir el volumen de cálculo a límites razonables hay que recurrir a los métodos semiempíricos.

2.1.3.1.- Diferentes bases.

El paso previo al inicio del proceso SCF, es el cálculo de las integrales mono y bielectrónicas para el que ha de elegirse la base de orbitales con la que se va a realizar el mismo. La elección se lleva a cabo atendiendo dos aspectos principales: el tipo o forma algebraica de las funciones y el número de las mismas (91-94).

Los dos tipos más importantes de funciones utilizadas en la actualidad, son:

orbitales tipo Slater, S1O (Slater Type Orbital) (95) y funciones gaussianas, G1F (Gaussian Type Function) (96).

Las funciones S1O, tienen la forma

$$\chi = A_n r^{(n-1)} e^{-\zeta r} Y_l^m(\theta, \phi) \quad [2.22]$$

donde A_n , es una constante de normalización; y $Y_l^m(\theta, \phi)$, son los armónicos esféricos; y n, l, m , son los números cuánticos principal, azimutal y magnético, respectivamente. Estas funciones no presentan nodos, con lo que se facilita el cálculo de las integrales mono y bielectrónicas. Sin embargo, permanece una seria dificultad en el cálculo de las integrales policéntricas, del tipo

$$\langle \chi_i \chi_j | 1 / r_{12} | \chi_l \chi_m \rangle \quad [2.23]$$

Las funciones G1F, tienen la forma

$$\chi = r^n e^{-\alpha r^2} Y_l^m(\theta, \phi) \quad [2.24]$$

con ellas, se facilita el cálculo de las integrales policéntricas [2.23].

Según el número de orbitales que forman la base, se pueden distinguir (97) :

Base de valencia, formada por los orbitales atómicos de la capa de valencia de todos los átomos del sistema.

Base mínima, formada por los orbitales atómicos de la capa de valencia y de las capas internas de todos los átomos del sistema.

Base extendida, que incluye, además de los orbitales atómicos de la base mínima, otros orbitales atómicos de las capas externas a la de valencia.

Cada uno de los orbitales atómicos puede venir representado por una o varias funciones S1O o G1F.

2.1.3.1.1.- Bases S1O.

Pueden ser:

Base mínima: cada orbital atómico ocupado en los átomos aislados se representa por una función S1O.

Base doble zeta: se toma una combinación lineal de dos funciones S1O con distinto exponente para representar cada orbital atómico ocupado.

Se pueden construir bases S1O mayores expresando cada

orbital atómico como combinación lineal de varias funciones S1O.

2.1.3.1.2.- Bases G1F.

Pueden ser:

Base mínima (S1O-NG): mantiene la estructura de la base mínima S1O, pero cada orbital atómico ocupado en los átomos aislados se representa expandiendo una función S1O mediante N funciones G1F. Los valores de los exponentes de las G1F y de los coeficientes de la expansión se determinan por mínimos cuadrados, intentando reproducir ciertos datos experimentales de un amplio grupo de moléculas.

Base 'split valence': se representan los orbitales atómicos de 'core', por una base mínima, y los de valencia se hacen más flexibles representándolos con dos funciones. Por ejemplo, las bases N-31G del programa GAUSSIAN 70 son de este tipo: N, indica el número de gaussianas para la base mínima S1O-NG con la que se construyen los orbitales atómicos de 'core' y, 31G, indica que los orbitales de valencia se representan por dos funciones, una interna con tres G1F y una externa con una G1F.

Evidentemente, cuantas más funciones tomemos para formar la base, más nos aproximaremos al llamado límite de Hartree-Fock. Pero, por otra parte, el número de integrales a evaluar crece tremendamente con el tamaño de la base, y otro tanto ocurre con la dimensión de la matriz a diagonalizar. Sin embargo, debido a que las funciones G1F representan peor que las funciones S1O la forma de los orbitales atómicos, al utilizar una base G1F, debe procurarse que sea bastante amplia si queremos que los resultados sean precisos. Este compromiso se cumple con la técnica de contracción de gaussianas, que consiste en representar cada orbital atómico con una com-

binación lineal de grupos, contracciones, de funciones G1F. En el proceso SCF, los coeficientes que afectan a cada función dentro de una contracción se consideran constantes, variándose sólo los coeficientes que atañen a cada una de las contracciones. También es habitual en las bases G1F introducir funciones de mayor número cuántico l , que el del orbital atómico que se representa.

2.1.4.- Métodos semiempíricos.

La dificultad principal de los métodos ab initio reside en el elevado número de integrales que hay que calcular, que es proporcional a la cuarta potencia del número de orbitales de base. Los métodos semiempíricos (97-101) tratan de reducir al máximo el número de integrales a calcular, y para conseguirlo, desprecian algunas integrales que tienen valores muy pequeños e igualan otras a parámetros que se determinan de manera que el método reproduzca lo mejor posible los resultados experimentales (de ahí el nombre semiempírico con que se designan estos métodos). Precisamente uno de los aspectos poco satisfactorios de estos métodos estriba en la necesidad de parametrizaciones diferentes para reproducir los valores de distintos observables, por lo que, en cada caso hay que escoger el método más adecuado. De todas maneras, a pesar de todas sus limitaciones, los métodos semiempíricos son de una gran utilidad para el estudio de muchos problemas químicos.

La gran mayoría de los métodos semiempíricos utilizan, en mayor o menor grado, la aproximación ZDO (102) (Zero Differential Overlap). Dicha aproximación establece la siguiente simplificación en el cálculo de las integrales bielectrónicas:

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = (\mu\mu|\lambda\lambda) \delta_{\mu\nu} \delta_{\lambda\sigma} \quad [2.25]$$

Simplificación que es muy útil puesto que elimina un gran número de integrales bielectrónicas, en particular, anula todas las integrales de tres y cuatro centros.

En este punto, es interesante hacer algunas consideraciones a cerca de las invariancias espacial y de hibridación. Puede demostrarse que la solución exacta de las ecuaciones de Roothan es invariante respecto a transformaciones de los orbitales atómicos de base. En particular, si la transformación mezcla orbitales equivalentes del mismo átomo, se habla de invariancia espacial, mientras que, si los orbitales no son equivalentes se habla de invariancia de hibridación. Al introducir aproximaciones en las ecuaciones de Roothan, se exige la conservación de las invariancias de hibridación y espacial o, cuando menos, de ésta última, pues de no permanecer la invariancia espacial, los resultados dependerían de la elección de los ejes coordenados, lo cual es evidentemente absurdo.

Los primeros métodos semiempíricos consideraban únicamente los electrones π para el estudio de moléculas conjugadas planas. Dentro de esta aproximación, el problema de la conservación de la invariancia no se presenta, ya que el sistema de electrones π impone una dirección preferente en el espacio. El primero de los métodos π -electrónicos es debido a Hückel (HMO) (31) y, se basa mucho más en la intuición química que en justificaciones matemáticas, de forma que ni siquiera especifica la forma del hamiltoniano. El método de Pariser y Parr (103), completado por Pople (104) (método PPP), parte ya de las ecuaciones de Roothan aunque introduciendo drásticas simplificaciones basadas en la aproximación ZDO. A pesar de su sencillez, el método de Pariser y Parr ha sido aplicado satisfactoriamente al

estudio de un gran número de problemas químicos, lo que se explica por una acertada elección de los parámetros utilizados.

Los métodos semiempíricos que tienen en cuenta todos los electrones de valencia (AVE) tardaron bastante en aparecer debido a que para los electrones σ es más difícil justificar las aproximaciones y seleccionar parámetros adecuados. Además, el volumen de cálculo es muy superior y necesitaban por tanto ordenadores más potentes. En 1963, Hoffmann (105) propuso el primero de tales métodos, que es una extensión del método de Hückel y que, como éste, se movía dentro del modelo de partículas independientes. Se le denomina Extended Hückel, EH, y en él se toma la función de onda como producto Hartree de orbitales moleculares construidos con una base de valencia según el método LCAO, y sigue sin considerarse la forma explícita del hamiltoniano, calculándose las integrales coulombianas como aproximación de los potenciales de ionización, y el resto de los elementos de la matriz hamiltoniana en función de los elementos diagonales y de las integrales de solapamiento entre los orbitales atómicos. Pople y Santry (106), propusieron un método parecido al de Hoffmann pero utilizando una base de orbitales híbridos.

Ya dentro del modelo SCF, se han desarrollado distintos métodos AVE semiempíricos, de entre los cuales los más utilizados son el CNDO, el INDO y el MINDO.

2.1.4.1.- Método CNDO.

En 1965, Pople y col. (107) estudiaron exhaustivamente el problema de la invariancia en relación con la aproximación ZDO. Encon-

traron que dicha aproximación requiere la introducción de nuevas simplificaciones importantes para conservar la invariancia de hibridación y la invariancia espacial. Propusieron dos métodos que conservan la invariancia: el CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap) y el NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap).

Las aproximaciones fundamentales del método CNDO son:

a) toma, tanto en las ecuaciones de Roothan, como en la normalización de los orbitales moleculares

$$S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} \quad [2.26]$$

b) aproximación ZDO para todas las integrales bielectrónicas (ec. 2.25)

c) reduce las integrales bielectrónicas bicéntricas a un sólo parámetro que depende de los dos centros y no de los orbitales. Esta condición debe imponerse para mantener la invariancia de rotación. Así, si ϕ_{μ} , es cualquier orbital atómico de A y ϕ_{λ} , es cualquier orbital atómico de B:

$$(\mu\mu|\lambda\lambda) = \gamma_{AB} \quad [2.27]$$

d) la interacción entre los orbitales de A y el 'core' de B se expresa en función de un único parámetro, V_{AB} :

$$\langle \phi_{\mu} | V_B | \phi_{\nu} \rangle = \delta_{\mu\nu} V_{AB} \quad [2.28]$$

donde $-V_B$, es el potencial creado por el núcleo y las capas internas del átomo B.



e) los elementos no diagonales de la matriz $H_{\mu\nu}$ se consideraran proporcionales a la integral de recubrimiento correspondiente. Si ϕ_{μ} , es un orbital de A y ϕ_{ν} , es un orbital de B:

$$H_{\mu\nu} = \beta_{AB}^0 S_{\mu\nu} \quad [2.29]$$

A partir de estas aproximaciones puede deducirse para la energia total del sistema, la expresi3n:

$$E_{total} = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}) + \sum_{A < B} Z_A Z_B R_{AB}^{-1} \quad [2.30]$$

donde $P_{\mu\nu}$, son los elementos de la matriz densidad (ec. 2.19). Es interesante se1alaz que todos los t3rminos de esta expresi3n dependen de uno o de dos 3tomos , por lo que puede obtenerse una partici3n de la energia en contribuciones monoat3micas y biat3micas:

$$E_{total} = \sum_A E_A + \sum_{A < B} E_{AB} \quad [2.31]$$

Para calcular la energia mediante el m3todo CNDO es necesario determinar previamente el valor de los par3metros que intervienen en las ecuaciones. Pople y Segal propusieron dos procedimientos de parametrizaci3n diferentes que dieron lugar a las dos versiones del m3todo conocidas por CNDO / 1 (108) y CNDO / 2 (109). En la versi3n CNDO / 2, se corrigen algunas deficiencias de la parametrizaci3n inicial que daban lugar a distancias de equilibrio demasiado peque1as y a energias de disociaci3n demasiado grandes, siendo esta versi3n la m3s utilizada en la mayoria de los casos pr3cticos.

Con el fin de satisfacer las condiciones de invariancia, el

método CNDO, como acabamos de ver, establece que muchas integrales dependan únicamente del par de átomos que se consideran y no del tipo de orbital. Esto implica la equivalencia de los orbitales 2s y 2p de un mismo átomo, que es una condición muy drástica en los sistemas aromáticos. Para paliar este inconveniente, Del Bene y Jaffé (110) propusieron una nueva versión que se conoce como CNDO / S y que ha sido muy utilizado en espectroscopia.

En cuanto al método NDDO (107), se diferencia principalmente del CNDO en que conserva las integrales del tipo $(\mu_A \nu_A | \lambda_B \sigma_B)$, con lo que tiene en cuenta las interacciones dipolo-dipolo. Es decir, el método NDDO considera la aproximación ZDO sólo para orbitales atómicos de átomos distintos.

2.1.4.2.-Método INDO.

El método CNDO, al despreciar todas las integrales bielectrónicas de intercambio, no tiene en cuenta la diferente interacción que existe entre dos electrones según que sus spines sean paralelos o antiparalelos, por lo que, asigna la misma energía a todos los estados que pertenecen a la misma configuración, lo que limita de manera importante la aplicabilidad del método en espectroscopia.

El método INDO (111) (Intermediate Neglect of Differential Overlap) trata de eliminar esta limitación mediante la conservación de las integrales bielectrónicas monocéntricas del tipo $(\mu \nu | \mu \nu)$, donde ϕ_μ y ϕ_ν , son dos orbitales atómicos pertenecientes al mismo átomo. Debe su nombre a que es una aproximación intermedia entre los métodos CNDO y NDDO. El método INDO

es muy parecido al CNDO, pero da resultados superiores en los casos en que la distribución de spin juega un papel importante.

2.1.4.3.- Método MNDO.

Recientemente, Dewar y Thiel (112) propusieron el método MNDO que es una modificación del método NDDO, desarrollando un procedimiento para estimar las integrales bicéntricas de repulsión electrónica y las atracciones bicéntricas σ -core-electrón, que el método NDDO retiene. La filosofía del método estriba pues, en la mayor justificación teórica de la aproximación NDDO que la hace superior a otras aproximaciones.

El método MNDO mejora los resultados de otros métodos semiempíricos, sobre todo en áreas donde el fallo de éstos era ostensible. Por ejemplo, el MNDO proporciona calores de formación de moléculas no saturadas o de moléculas que contienen átomos adyacentes con pares de electrones no compartidos, que están en concordancia con los valores experimentales.

Por otra parte, al aumentar el volumen de cálculo, el tiempo requerido para el mismo es mayor: aproximadamente un 20% mayor que el que se necesita para el MINDO / 3.

2.1.4.4.- Método MINDO.

Como indica su nombre, el método MINDO (Modified INDO) es una modificación del método INDO y, como él, conserva las invariancias de hibridación y espacial. De todas maneras, la filosofía del MINDO es dis-

tinta a la de los métodos CNDO e INDO. Estos últimos están parametrizados para que reproduzcan lo mejor posible los resultados de los métodos ab initio en moléculas pequeñas, mientras que la parametrización del método MINDO trata de reproducir ciertas magnitudes experimentales. El problema reside en encontrar los parámetros adecuados para que el método permita el cálculo del mayor número de propiedades moleculares en el mayor número posible de moléculas. Así, por ejemplo, en la versión MINDO / 1 (113), no era posible reproducir simultáneamente los calores de atomización y las geometrias moleculares y, por otra parte, no daba correctamente el valor relativo de las energias para los isómeros rotacionales de algunos compuestos. La versión MINDO / 2 (114, 115) permitía ya calcular los calores de atomización y las longitudes y ángulos de enlace en buen acuerdo con los resultados experimentales, aunque seguía presentando algunos fallos sistemáticos, especialmente en el cálculo de las longitudes de los enlaces C-H y O-H. Para corregir estos fallos, se utilizó el método de Oleari para el cálculo de las integrales monocéntricas (116), y se realizó una nueva parametrización (117), en la que los exponentes de los orbitales de Slater se tratan como parámetros a los que se asignan valores distintos para los orbitales 2s y 2p ; estos exponentes intervienen únicamente en el cálculo de las integrales de recubrimiento. De esta manera, se obtuvo el denominado MINDO / 2', que posteriormente se modificó ligeramente para dar la actual versión MINDO / 3 (118). Mediante el método MINDO / 3, se pueden calcular, satisfactoriamente, calores de atomización, geometrias moleculares, momentos dipolares, potenciales de ionización y constantes de fuerza.

Las aproximaciones realizadas para los métodos MINDO e INDO, como hemos visto, son las mismas que hemos indicado para el CNDO, excepción hecha de la conservación de las integrales bielectrónicas monocéntricas del tipo $(\mu \nu | \mu \nu)$, que el CNDO despreciaba. Las diferencias radicaban en la parametrización. Mencionemos brevemente cómo se parametriza

el método MINDO:

a) los términos $U_{\mu\mu}$ que aparecen en los elementos de matriz $F_{\mu\mu}$ del operador de Fock, se determinan a partir de datos experimentales del átomo aislado,

b) las integrales de recubrimiento $S_{\mu\nu}$ se calculan, como en los métodos CNDO e INDO, a partir de las expresiones de los orbitales atómicos de Slater

c) los términos γ_{AB} se calculan mediante una expresión en la que intervienen los parámetros de Slater-Condon

d) los términos V_{AB} se calculan mediante la misma expresión que se utiliza para los métodos CNDO /2 e INDO, o sea:

$$V_{AB} = Z_B \gamma_{AB} \quad [2.32]$$

calculandose γ_{AB} como se ha indicado en el apartado c),

e) los términos β_{AB}^0 se calculan mediante una expresión en la que interviene un parámetro B distinto para cada par de átomos diferentes. Dicho parámetro se determina por mínimos cuadrados a partir de datos experimentales,

f) la energía de repulsión entre los "cores" se calcula mediante una expresión en la que aparece otro parámetro, α , distinto para cada par de átomos diferentes y que, asimismo, se determina por mínimos cuadrados.

Señalemos finalmente, que la energía total del sistema viene dada por:

$$E_{total} = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}) + \sum_{A < B} CR_{AB} \quad [2.33]$$

donde CR_{AB} , es la repulsión entre los "cores" de los átomos A y B que se

determina tal como hemos indicado en f).

2.2.- METODOS DE OPTIMIZACION DE ENERGIA.

El problema a considerar (119) es el de encontrar un mínimo local de una función de n variables $F(q)$, donde $q' = (q_1, q_2, \dots, q_n)$; y con la (\cdot) se indica el traspuesto. Si F es una función diferenciable, entonces en el mínimo se cumplirá que $gF = 0$, donde gF es el gradiente de F . Los métodos para lograr este objetivo son iterativos, generándose sucesivamente aproximaciones al mínimo q^1, q^2, \dots (el superíndice señala el número de iteración). La casi totalidad de los métodos se basan en la iteración

$$q^{n+1} = q^n + \alpha^n s^n \quad [2.34]$$

donde s^n , es una corrección de q^n de forma que q^{n+1} sea el mínimo para ciertas funciones sencillas, y α^n , es un parámetro que se elige de modo tal que $F^{n+1} \leq F^n$. Puede imaginarse entonces q^n como un punto en un espacio n-dimensional y s^n como una dirección de búsqueda que sale de q^n , siendo q^{n+1} el punto óptimo a lo largo de esta dirección. Los distintos métodos de minimización vendrán caracterizados por la forma en que se construye el vector de búsqueda s . Pueden clasificarse en dos grandes grupos:

- Métodos de búsqueda directa.
- Métodos de gradiente.

2.2.1.- Métodos de búsqueda directa.

Pertenecen a este grupo todos aquellos métodos que eva-

lúan sólo la función y no sus derivadas.

Hasta fecha reciente, el método de minimización normalmente empleado en la determinación de geometrías de equilibrio, era el denominado método de iteración axial. Consiste en minimizar la energía sucesivamente respecto a cada una de las coordenadas del sistema, repitiéndose el proceso hasta alcanzar la convergencia. Este método suele oscilar mucho y en ocasiones no llega a converger.

Un procedimiento de búsqueda directa más eficaz es el propuesto por Nelder y Mead (120), en el que la función se evalúa en un conjunto base o "simplex" de $n+1$ puntos que, geoméricamente se corresponden con los $n+1$ vértices de un poliedro regular mínimo en un espacio de n dimensiones, cuyas caras son triángulos equiláteros. El método Simplex parte de una geometría inicial representada por un punto A en el espacio n -dimensional, siendo n el número de parámetros a optimizar. Con centro en A se construye una esfera de radio r , dentro de la cual se inscribe un poliedro mínimo. Se calcula la energía correspondiente a cada uno de los $n+1$ vértices del poliedro, y se busca el punto B de mayor energía, que lógicamente será el más alejado del mínimo, y se reemplaza por el punto C que resulta de invertir B respecto al centroide de los demás vértices del poliedro. De esta manera se obtiene un nuevo poliedro desplazado del anterior en la dirección requerida. Se calcula la energía correspondiente a C y se repite el proceso anterior, tantas cuantas veces sean necesarias para que el punto correspondiente al mínimo se halle en el interior del poliedro. Entonces puede reducirse el tamaño del poliedro y continuar la búsqueda, hasta conseguir que el mínimo se encuentre dentro de un poliedro lo suficientemente pequeño para que el error cometido al identificar el mínimo con el centro sea despreciable. Este método ha sido utilizado por Dewar (100) para el cálculo de geometrías de equilibrio

con MINDO / 2.

Existen tambien otros métodos que tratan de construir explícitamente direcciones conjugadas, como el método de Smith (121). Un desarrollo más reciente se debe a Stewart, que modificó el método de Davidon para aproximar las derivadas por diferencias (122).

2.2.2.- Métodos de gradiente.

Se caracterizan por generar los puntos q^n en la dirección del gradiente y requieren, por consiguiente, el cálculo de las primeras derivadas parciales de F respecto a los parámetros que se desean optimizar. La fórmula de recurrencia utilizada para obtener la sucesión de puntos q^n , es:

$$q^{n+1} = q^n - \alpha_n A^n g^n \quad [2.35]$$

donde la determinación de la constante α_n y de la matriz A^n , en cada iteración, depende del método utilizado y g^n es el vector gradiente calculado en q^n . La matriz A^n describe la métrica local de la superficie F (q) en el punto q^n (de ahí el nombre de 'métrica variable' con que tambien se conocen estos métodos). Todos ellos se basan en el conocido algoritmo de Newton-Raphson, dado por la ecuación [2.35] haciendo $\alpha_n = 1$ y $A^n = (G^n)^{-1}$, siendo G^n , el hessiano (matriz de segundas derivadas) calculado en q^n . Los elementos de la matriz G^n vienen dados por:

$$G_{ij}^n = \partial^2 F(q^n) / \partial q_i \partial q_j \quad [2.36]$$

La utilización directa del algoritmo de Newton-Raphson es

impracticable debido al elevado coste de ordenador que supone el cálculo del hessiano en cada iteración. Para reducir el volumen de cálculo, Pulay (123) propuso una simplificación bastante drástica que consiste en considerar que el valor inicial del hessiano, G^0 , se mantiene constante para todas las iteraciones. Este método parece poco eficiente si no se conoce de antemano una buena aproximación al mínimo.

Un modo mucho mejor de evitar el cálculo de las segundas derivadas, es la utilización de los métodos quasi-newtonianos. En éstos, se parte de una matriz definida positiva arbitraria A^0 (generalmente la matriz unidad), y, en cada iteración, se calcula la correspondiente matriz A^n mediante una fórmula de recurrencia. El primero de los métodos quasi-newtonianos se debe a Davidon (124) y a Fletcher y Powell (125), que establecieron el algoritmo que lleva su nombre (DFP) para el cálculo de A^n . Por otro lado, dichos autores proponen calcular α_n , en cada iteración, como el valor que hace mínimo $F(q^{n+1})$ en la semirecta que parte de q^n según la dirección del vector de búsqueda $-A^n g^n$. El principal inconveniente del método radica en que estas minimizaciones lineales implican el uso de fórmulas de interpolación que elevan bastante el tiempo de cálculo.

Recientemente, se han propuesto (126-128) métodos más rápidos que evitan la realización de minimizaciones lineales, mediante la utilización de nuevas fórmulas de recurrencia para el cálculo de A^n . El método de Murtagh y Sargent (126) emplea la fórmula de recurrencia:

$$A^n = A^{n-1} + z^n z^{n\dagger} / c_n \quad [2.37]$$

donde

$$z^n = -A^{n-1} [g^n - (1 - \alpha_{n-1}) g^{n-1}], \text{ y} \quad [2.38]$$



$$c_n = (g^n - g^{n-1})^\dagger z^n \quad [2.39]$$

En cada iteración debe comprobarse que A^n sea una matriz definida positiva, y si no lo fuera, se hace nuevamente igual a la matriz unidad. El método de Murtagh y Sargent es cuadráticamente convergente para un α_n arbitrario. Normalmente se toma $\alpha_n = 1$, a menos que la energía aumente en una iteración, en cuyo caso el valor de α_n se reduce a la mitad, y el proceso se continúa hasta lograr que disminuya la energía; raramente, en la práctica, ocurre este aumento de la energía. El método de Rinaldi (128) es muy parecido al de Murtagh y Sargent.

Como se ha señalado, los métodos de métrica variable requieren el cálculo del gradiente, o sea, de las derivadas de la energía respecto a las coordenadas del sistema. En la aproximación LCAO MO, dicho cálculo puede realizarse analíticamente, apareciendo integrales en las que intervienen orbitales atómicos con un número cuántico l superior al de los orbitales que se utilizan en el cálculo de la energía. Por esta razón, la optimización de geometrías mediante métodos ab initio (123, 129) requiere un elevado tiempo de ordenador. En cambio, con los métodos semiempíricos la minimización es rápida debido al reducido número de integrales que se deben calcular (130-132).

2.3.- PROGRAMAS UTILIZADOS.

En este apartado nos proponemos exponer algunas características de los programas GAUSSIAN 70 (133), MINDO / 3 (134), y GEOMO (135), que han sido utilizados en el presente estudio.

2.3.1.- Programa GAUSSIAN 70.

Está constituido por una serie de programas que permiten realizar cálculos ab initio de orbitales moleculares por el método SCF en moléculas orgánicas. La máxima capacidad del GAUSSIAN 70 está en 35 átomos que deben pertenecer a las tres primeras filas del sistema periódico, 70 orbitales atómicos de base y 240 gaussianas. Se pueden utilizar bases G1F mínimas, STO-NG, "split valence", N-31G, y bases generales dadas por el usuario. El número máximo de gaussianas por orbital es seis y pueden realizarse cálculos para capa cerrada (85) y para capa abierta (133).

2.3.2.- Programa MINDO / 3.

Utiliza el método semiempírico del mismo nombre (118) para el cálculo de la energía y tiene incorporado el algoritmo de minimización de Davidon-Fletcher-Powell (124, 125) que, como vimos anteriormente, realizan minimizaciones lineales para el cálculo de α_n en cada iteración. El cálculo se da por terminado cuando la variación de la norma de q entre una iteración y la precedente, la norma del gradiente o la variación de la energía entre dos iteraciones sucesivas es inferior, cualquiera de ellas, a un cierto número ϵ prefijado que en este caso se ha tomado igual a 10^{-4} . El cálculo del gradiente lo resuelve este programa determinando las derivadas de la energía respecto a las coordenadas mediante diferencias finitas.

Pueden tratarse moléculas orgánicas con un máximo de 50 átomos y 50 orbitales de valencia. Están parametrizados totalmente H, B, C, N, O y F, mientras que lo están sólo respecto al H y C, los elementos Si, P, S y Cl. Para capa abierta, el programa utiliza la aproximación "half electron" (137).

2.3.3.- Programa GEOMO.

La versión del programa GEOMO (135) que hemos utilizado, permite la optimización de geometrías mediante los métodos semiempíricos CNDO / 2 , INDO, MINDO / 2 y MINDO / 3. La minimización de la energía puede efectuarse indistintamente con los métodos propuestos por Murtagh y Sargent (126), Fletcher (127) o Rinaldi (128), ninguno de los cuales requiere la realización de minimizaciones lineales. En este trabajo se ha empleado el método de Rinaldi tomando como criterio de convergencia que el cuadrado de la norma del gradiente dividido por el número de componentes del mismo, sea inferior a 10^{-6} .

La característica más destacada de este programa es que calcula las derivadas parciales de la energía mediante el procedimiento analítico propuesto por Rinaldi y Rivail (131) para métodos semiempíricos que utilizan la aproximación ZDO.

En dichos métodos es posible obtener una partición de la energía en contribuciones monoatómicas y diatómicas:

$$E = \sum_A E_A + \sum_{A < B} E_{AB} \quad [2.40]$$

por lo que las componentes del gradiente serán,

$$g_i = \frac{\partial E}{\partial q_i} = \sum_{A < B} \frac{\partial E_{AB}}{\partial q_i} \quad [2.41]$$

y la minimización de la energía equivale a resolver el sistema de ecuaciones :

$$\sum_{A < B} \frac{\partial E_{AB}}{\partial q_i} = 0 \quad [2.42]$$

Los términos E_{AB} , dependen de los elementos $P_{\mu\nu}$ de la matriz densidad y de las integrales bicéntricas, $\beta_{\mu\nu}$ (integrales de resonancia) y $(\lambda\mu|\nu\sigma)$ (integrales coulombianas y de intercambio). Teniendo en cuenta que la matriz densidad ha sido obtenida mediante un cálculo variacional, puede demostrarse que las derivadas de $P_{\mu\nu}$ respecto a las coordenadas, son nulas. Así pues, el cálculo del gradiente se reduce al de las derivadas de las integrales bicéntricas. Rinaldi y Rivail proponen realizar este cálculo mediante un cambio de ejes coordenados tal como se indica a continuación.

A partir de las coordenadas q_i pueden calcularse las distancias R_{AB} y los cosenos directores \vec{R}_{AB} . Mediante un cambio de los ejes de referencia para los orbitales, las integrales bicéntricas pueden expresarse en función de los cosenos directores y de integrales que sólo dependen de la distancia R_{AB} . En efecto: sea \mathcal{T} , la matriz que transforma los orbitales $\mu, \nu, \lambda, \sigma$, en otros orbitales $\alpha, \beta, \gamma, \delta$, definidos respecto a un nuevo sistema de ejes ortogonales, una de cuyas direcciones coincide con la recta que une los centros A y B. Entonces, las integrales bicéntricas pueden expresarse en la forma

$$\beta_{\mu\nu} = \sum_{\alpha\beta} \mathcal{T}_{\mu\alpha} \mathcal{T}_{\nu\beta} \beta_{\alpha\beta} \quad [2.43]$$

$$(\lambda\mu|\nu\sigma) = \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \mathcal{T}_{\mu\alpha} \mathcal{T}_{\nu\beta} \mathcal{T}_{\lambda\gamma} \mathcal{T}_{\sigma\delta} (\gamma\alpha|\beta\delta) \quad [2.44]$$

extendiéndose las sumas a todos los orbitales de los átomos A y B y que corresponden a los orbitales μ, ν, λ y σ .

Las integrales $\beta_{\alpha\beta}$ y $(\gamma\alpha|\beta\delta)$ sólo dependen de R_{AB} y los elementos de la matriz \mathcal{T} se expresan simplemente a partir de los cosenos directores, siendo independientes de R_{AB} . Por consiguiente, las derivadas de las integrales bicéntricas respecto a las coordenadas de los átomos pueden calcular-

se a partir de las derivadas respecto a los ángulos de los elementos de la matriz $\mathbf{1}$ y de las derivadas respecto a la distancia interatómica de las integrales $\beta_{\alpha\beta}$ y $(\gamma\alpha|\beta\delta)$. Estas derivadas pueden calcularse de forma analítica, obteniéndose expresiones más sencillas que si se calcula el gradiente a partir de las derivadas de los orbitales atómicos.

3. RESULTADOS Y DISCUSION.

En los tres primeros apartados de este capítulo se presentan los resultados obtenidos con los tres métodos principales utilizados (CNDO / 2, MINDO / 3 y ab initio STO-3G), así como la discusión de los mismos. En el cuarto y último apartado, finalmente se hace un estudio comparativo de los diferentes resultados a fin de poner de manifiesto el sentido químico de los mismos.

3.1.- RESULTADOS CNDO/2.

Presentaremos en primer lugar los resultados obtenidos para el complejo $\text{BF}_3 - \text{FH}$ y después los hallados para los complejos $\text{BF}_3 - \text{FR}$, con R = metilo, etilo, n-propilo e isopropilo.

3.1.1.- Estructuras $\text{BF}_3 - \text{FH}$.

Tomando diferentes geometrías de partida se han obtenido dos estructuras finales para este complejo, una cerrada representada en la figura 3.1 y otra abierta que puede verse en la figura 3.2. Puede comprobarse que el mínimo absoluto de energía corresponde a la estructura cerrada que es más estable que la abierta en 25,1 kcal / mol, siendo el calor





Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

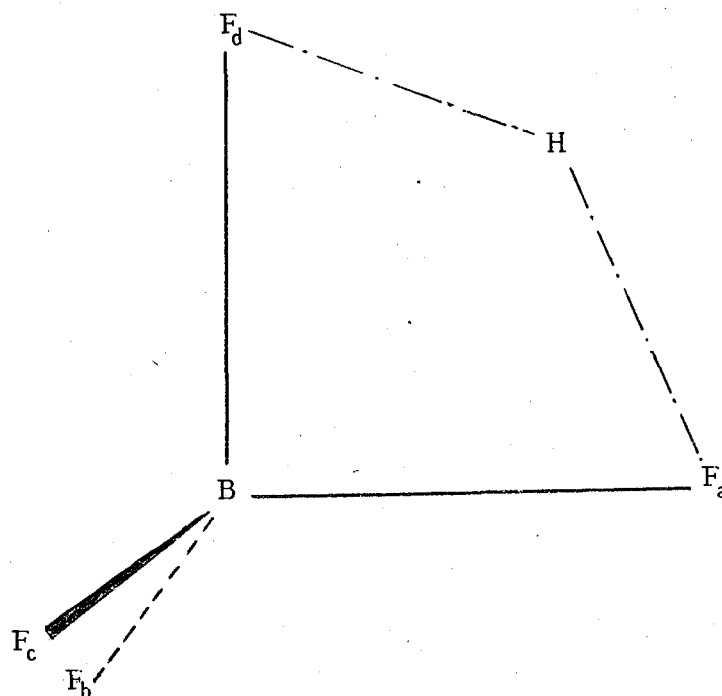
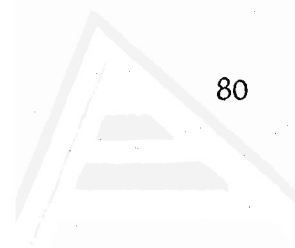


Figura 3.1.- Estructura 'cerrada' CNDO/2
del $\text{BF}_3 - \text{FH}$.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

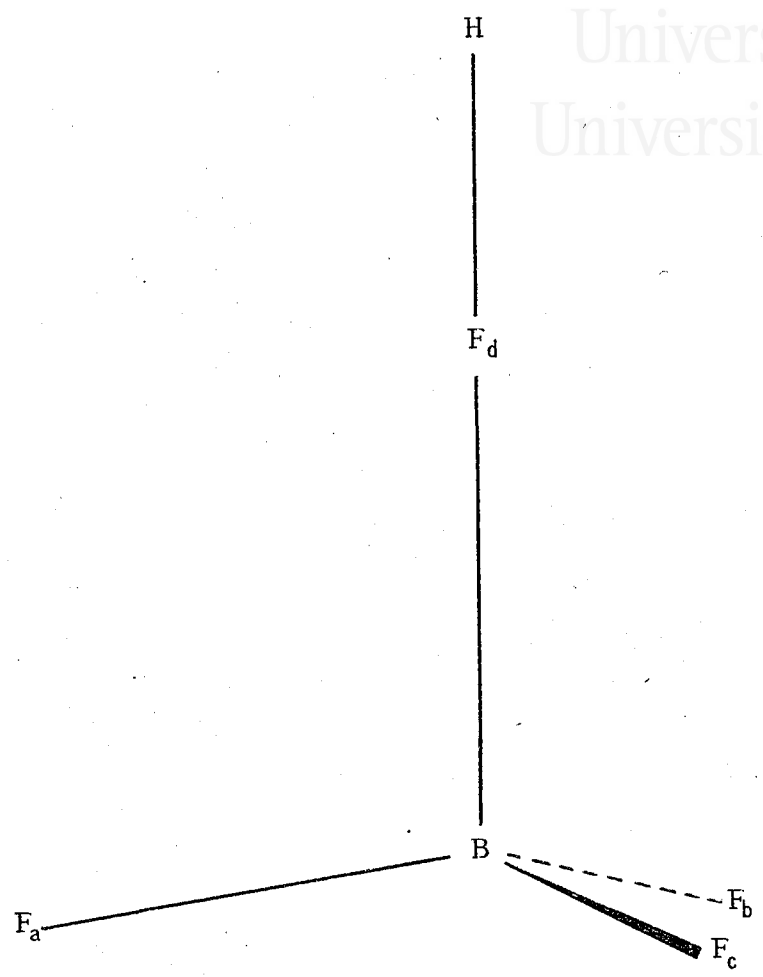


Figura 3.2.- Estructura `abierta` CNDO/2
del BF₃- FH.

de formación del complejo, 97,7 kcal / mol. Se ha de señalar que partiendo de la estructura abierta obtenida con el cálculo ab initio comentado en el capítulo anterior (58), el sistema evoluciona espontáneamente hacia la estructura cerrada, de manera que sólo pudo obtenerse la estructura abierta partiendo de valores del ángulo BF_3H próximos a 180° .

En la tabla 3.1, se presenta la distribución de cargas para las estructuras cerrada y abierta del complejo y la de los dos componentes de que está formado. En la tabla 3.2, se dan las longitudes y ángulos de enlace para las mismas especies.

Tabla 3.1.- Distribución de cargas CNDO / 2 (e^-).

Especie	B	F _a	F _b	F _c	F _d	H
H F	-	-	-	-	-0,23	0,23
B F ₃	0,72	-0,24	-0,24	-0,24	-	-
B F ₃ -F H (c)	0,67	-0,28	-0,27	-0,27	-0,28	0,45
B F ₃ -F H (a)	0,67	-0,30	-0,30	-0,30	-0,13	0,36

(c) = cerrada (a) = abierta

En lo que a la distribución de cargas se refiere, puede observarse que el hidrógeno pasa de $+0,23 e^-$ en el H F, a $+0,45 e^-$ en la estructura cerrada y a $+0,36 e^-$ en la abierta, aumentando su carácter electrofílico en ambos casos pero de forma más pronunciada en la cerrada, en la que prácticamente la dobla. Por otra parte, la disminución de carga positiva del boro, al pasar del B F₃ al complejo, es de $+0,05 e^-$ para las dos estructuras de éste.

Del análisis de la distribución de carga y las distancias se deduce claramente que la gran estabilidad de la estructura cíclica

es debida a la formación de un fuerte puente de hidrógeno entre dos átomos de flúor. Es bien sabido que las moléculas de HF se asocian dando puentes de hidrógeno muy intensos; en consecuencia, la estructura cíclica corresponde a una tendencia natural del flúor. Sin embargo, dado que el CNDO / 2 exagera el calor de formación de los puentes de hidrógeno, no puede afirmarse con seguridad que esta estructura cíclica sea más estable que la estructura abierta.

Tabla 3.2.- Geometrias CNDO / 2.

Especie	Longitudes (Å)	Angulos (grados)
HF	$r_{\text{H-F}} = 1,00$	
BF_3	$r_{\text{B-F}} = 1,45$	$\text{FBF} = 120,0$
$\text{BF}_3\text{-FH (c)}$	$r_{\text{H-F}} = 1,18$	$\text{BF}_d\text{H} = 69,2$
	$r_{\text{BF}_d} = 1,55$	$\text{F}_a\text{BF}_d = 88,2$
	$r_{\text{BF}_a} = 1,55$	$\text{F}_b\text{BF}_d = \text{F}_c\text{BF}_d = 111,8$
	$r_{\text{BF}_b} = r_{\text{BF}_c} = 1,47$	
$\text{BF}_3\text{-FH (a)}$	$r_{\text{H-F}} = 1,01$	$\text{BF}_d\text{H} = 180,0$
	$r_{\text{BF}_d} = 1,62$	$\text{F}_a\text{BF}_d = \text{F}_b\text{BF}_b = \text{F}_c\text{BF}_d$
	$r_{\text{BF}_a} = r_{\text{BF}_b} = r_{\text{BF}_c} = 1,47$	$= 100,7$

(c), = cerrada ; (a) = abierta.

Al comentar los resultados obtenidos sobre el complejo $\text{BF}_3\text{-FH}$ por un método ab initio en el apartado 1.2.4, ya se señaló que se había obtenido una estructura de tipo abierta, sin embargo, la optimización llevada a cabo estaba sometida a fuertes restricciones, de modo que no podía asegurarse que tal estructura fuera la única. En los apartados siguientes intentaremos esclarecer este punto.

3.1.2.- Estructuras de los complejos $\text{BF}_3\text{-FR}$.

En las figuras 3.3 a 3.9, se presentan dos estructuras para el $\text{BF}_3\text{-FCH}_3$, dos para el $\text{BF}_3\text{-F-CH}_2\text{-CH}_3$, otras dos para el $\text{BF}_3\text{-F-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$, y una para el $\text{BF}_3\text{-F-CH-(CH}_3)_2$, obtenidas a partir de diferentes geometrías de partida.

Hagamos unos comentarios generales referidos a todos los casos: las distancias B-F de la formación del complejo aparecen como muy elevadas, superiores a $1,9 \text{ \AA}$, excepción hecha de la correspondiente al $\text{BF}_3\text{-F-CH}_3$ (abierta) que es de $1,61 \text{ \AA}$. Otro detalle inquietante a señalar es que, en casi todos los casos, la distancia entre el átomo de boro y el de flúor es superior a la distancia entre el B y otros átomos del haluro de alquilo, por lo que parece que se enlaza más favorablemente con éstos que con el flúor. Evidentemente, esto no corresponde al papel químico que se asigna siempre al ácido de Lewis, BF_3 , en el que el enlace de tipo dativo tendrá lugar entre un par libre del átomo de flúor y el hueco electrónico del boro. Para ilustrar los aspectos que acabamos de comentar, analicemos con más detenimiento el primero de los ejemplos presentados, es decir, el complejo formado entre el BF_3 y el F-CH_3 .

De este complejo, como ya hemos dicho, se obtuvieron dos estructuras, que por paralelismo con las obtenidas para el $\text{BF}_3\text{-FH}$, llamaremos abierta y cerrada (figs. 3.3 y 3.4). La estructura abierta presenta una analogía casi completa con el caso de la estructura abierta del $\text{BF}_3\text{-FH}$ (fig. 3.2), habiéndose alargado las distancias B-F del BF_3 y perdido la planaridad. También la distancia B-F de formación del complejo presenta un valor análogo, y la transferencia de carga de tipo dativo entre el flúor y el boro es muy parecida.





Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

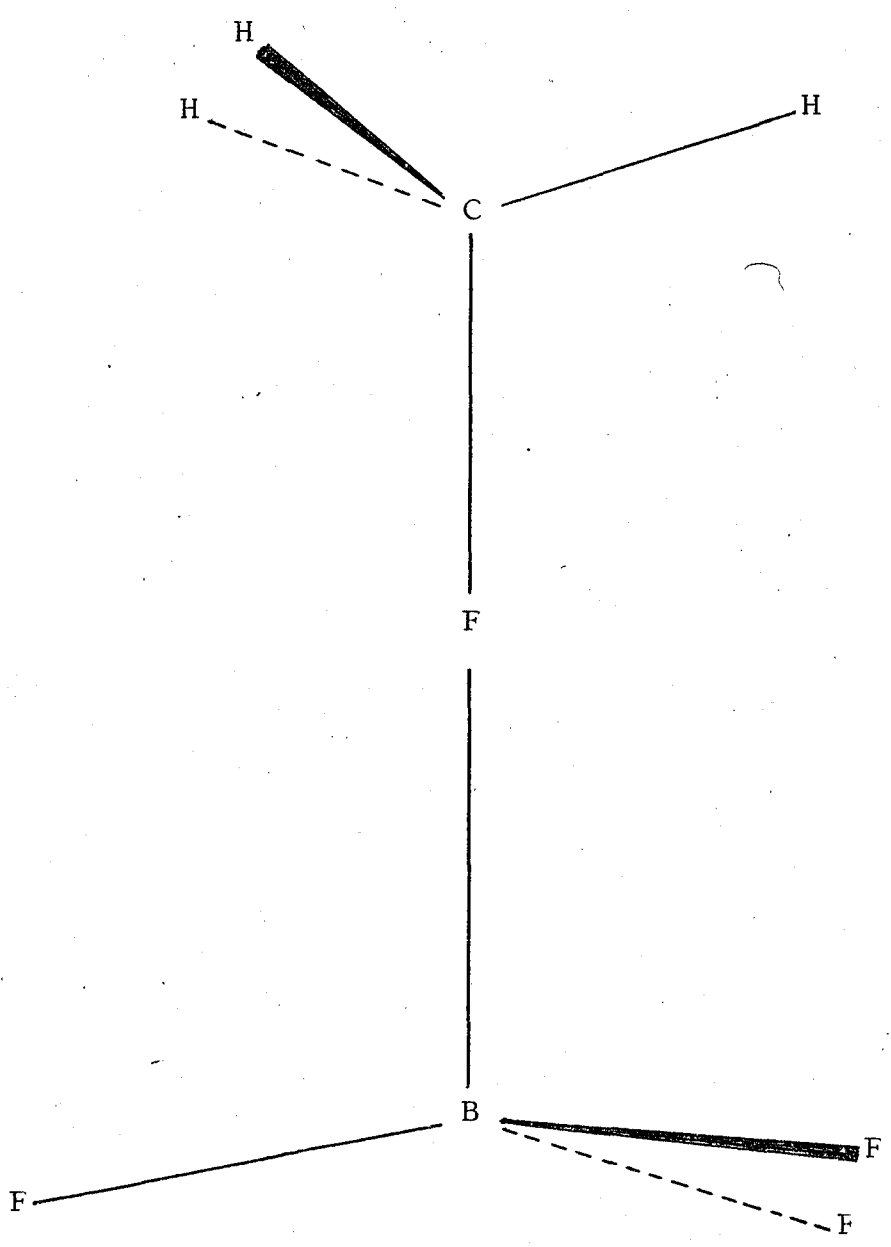


Figura 3.3.- Estructura abierta CNDO/2
del $\text{BF}_3\text{-FCH}_3$.

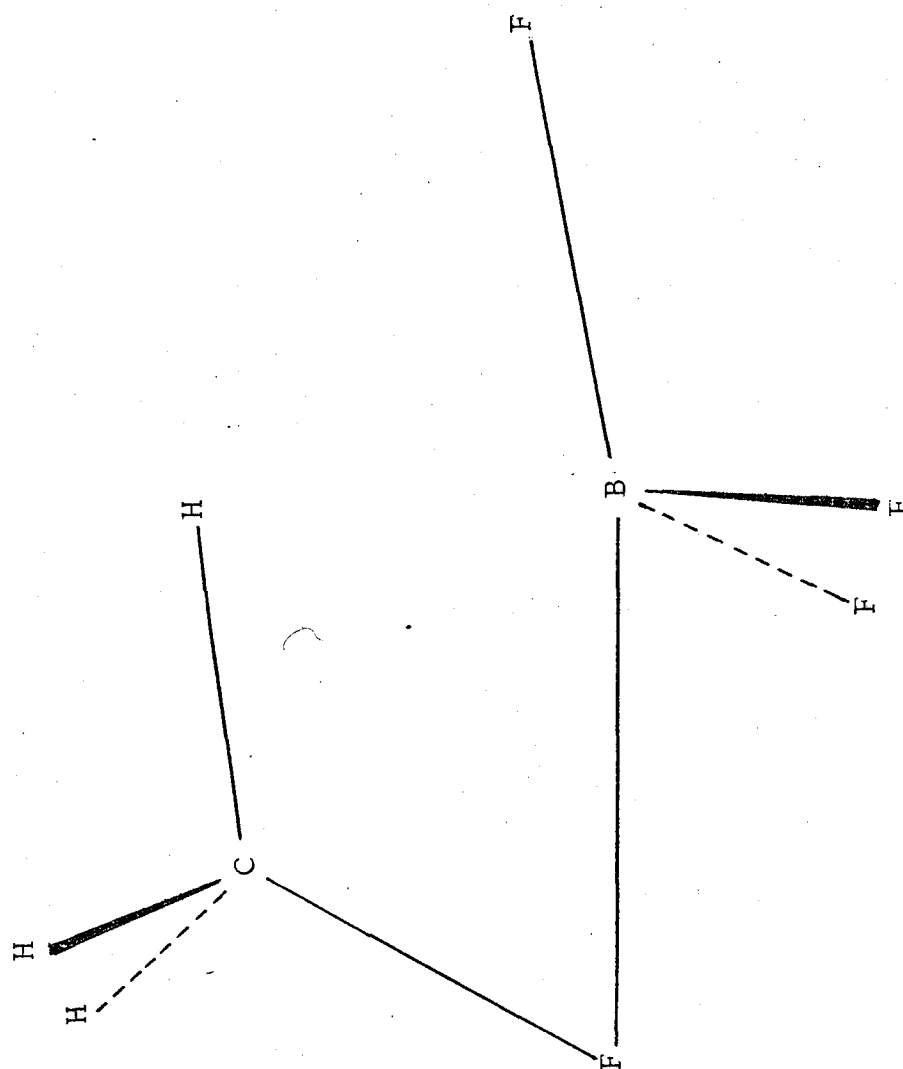


Figura 3.4.- Estructura `cerrada` CNDO/2
del $\text{BF}_3 - \text{FCH}_3$.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

En cuanto a la estructura cerrada (fig. 3.4), la primera observación notable es que, a pesar de que la distancia entre el B y el F del haluro ha aumentado en $0,3 \text{ \AA}$ (tabla 3.3), la energía de la forma cíclica es $71,0 \text{ kcal / mol}$ más estable que la de la abierta. Esto es debido a que la distancia del átomo de boro al de carbono es de $1,74 \text{ \AA}$ y la del B al átomo de hidrógeno más próximo, de $1,66 \text{ \AA}$, lo que indica que el boro se une más fuertemente a los átomos de carbono e hidrógeno, que al de flúor (ver tabla 3.3). Esta situación se presenta en todas las otras estructuras aún en mayor grado y es totalmente ajena a la intuición química. Nos parece debida a la mala parametrización del método CNDO / 2 para el átomo de boro con relación a los átomos de carbono, hidrógeno y flúor.

Por esta razón nos hemos visto obligados a abandonar este método y elegir otro.

Tabla 3.3.- Distancias CNDO / 2 para los complejos $\text{BF}_3\text{-F-CH}_3$ (A)

	Abierta	Cerrada
$r_{\text{B-Fd}}$	1,61	1,90
$r_{\text{B-Fa}}$	1,47	1,51
$r_{\text{B-Fb}} = r_{\text{B-Fc}}$	1,47	1,49
$r_{\text{B-C}}$	1,96	1,74
$r_{\text{B-H1}}$		1,66
$r_{\text{C-H1}}$	1,12	1,18
$r_{\text{C-H2}} = r_{\text{C-H3}}$	1,12	1,12
$r_{\text{Fa-H1}}$		1,90



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

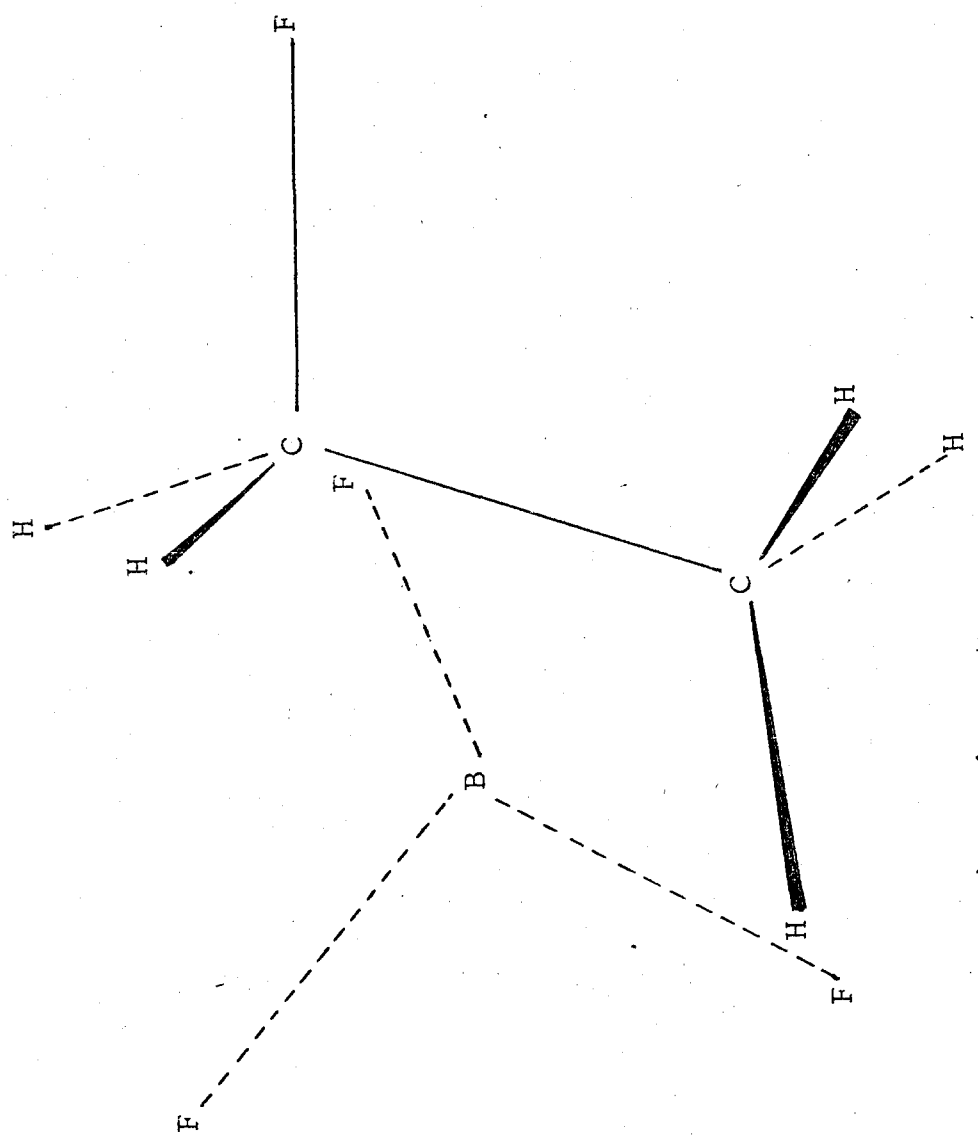


Figura 3.5.- Estructura abierta CNDO/2
del $BF_3-FCH_2-CH_3$.



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

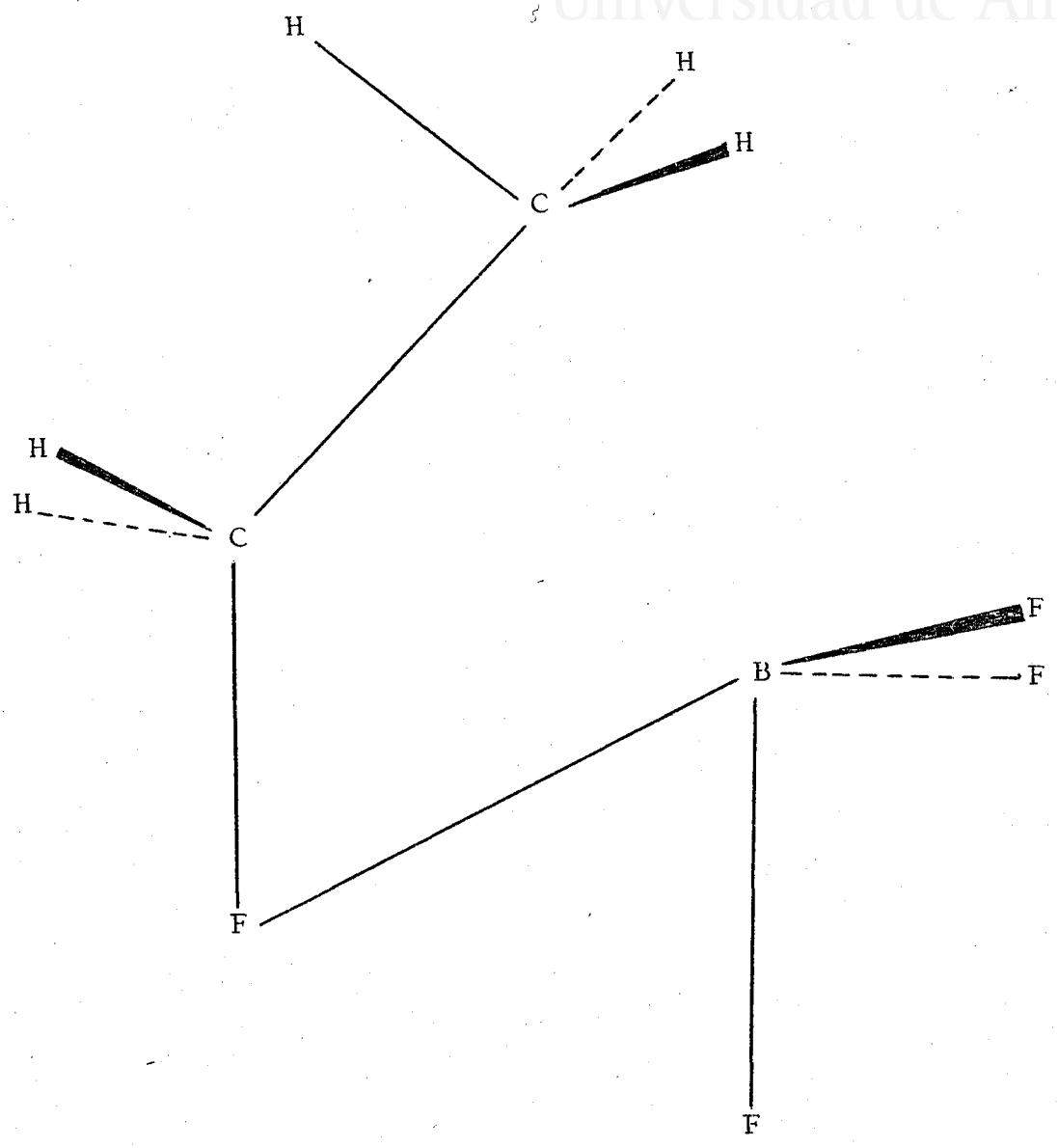


Figura 3.6.- Estructura `cerrada` CNDO/2
 del $BF_3 - FCH_2 - CH_3$.



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

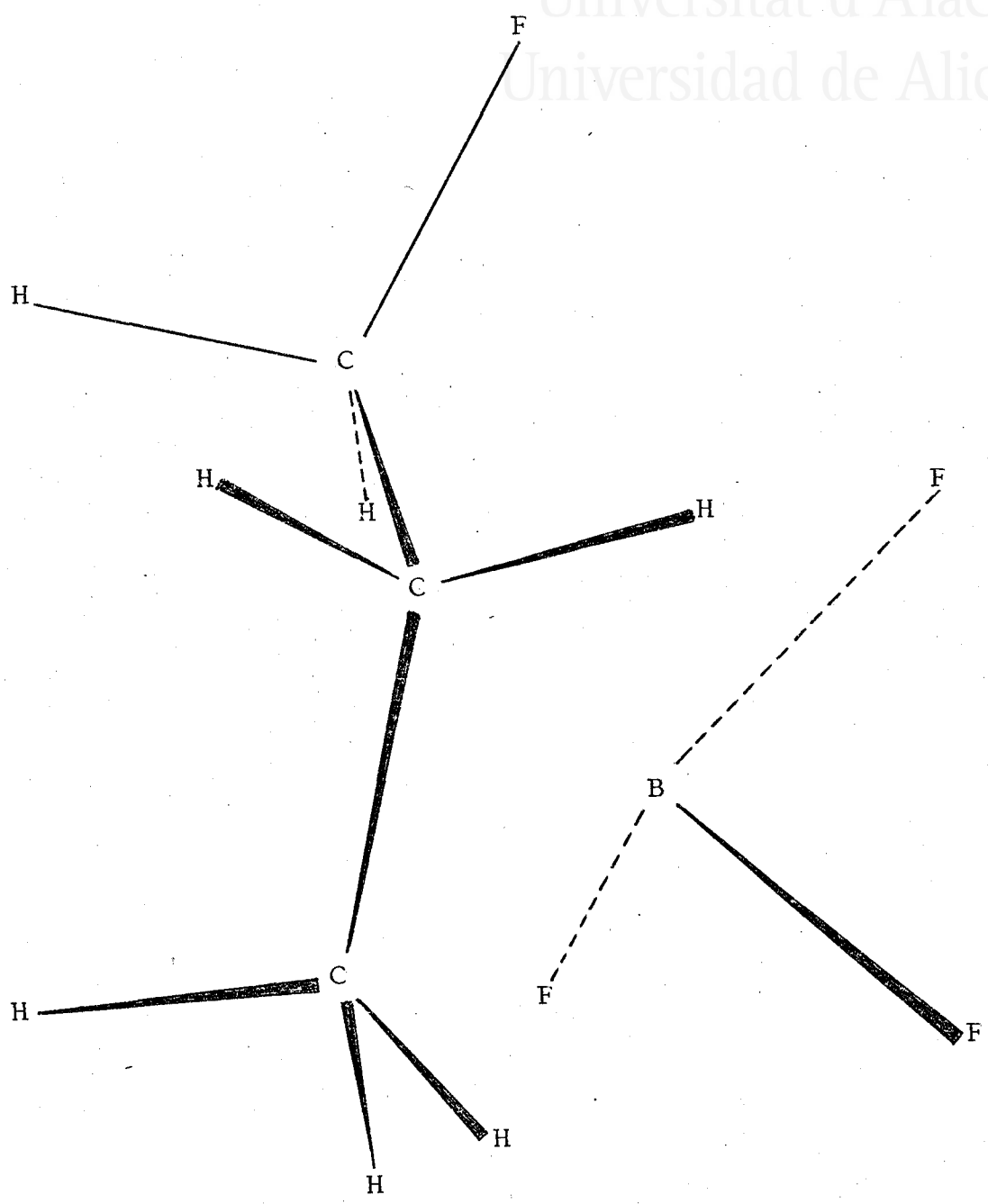


Figura 3.7.- Estructura `abierta` CNDO/2
 del $BF_3-FCH_2-CH_2-CH_3$.





Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

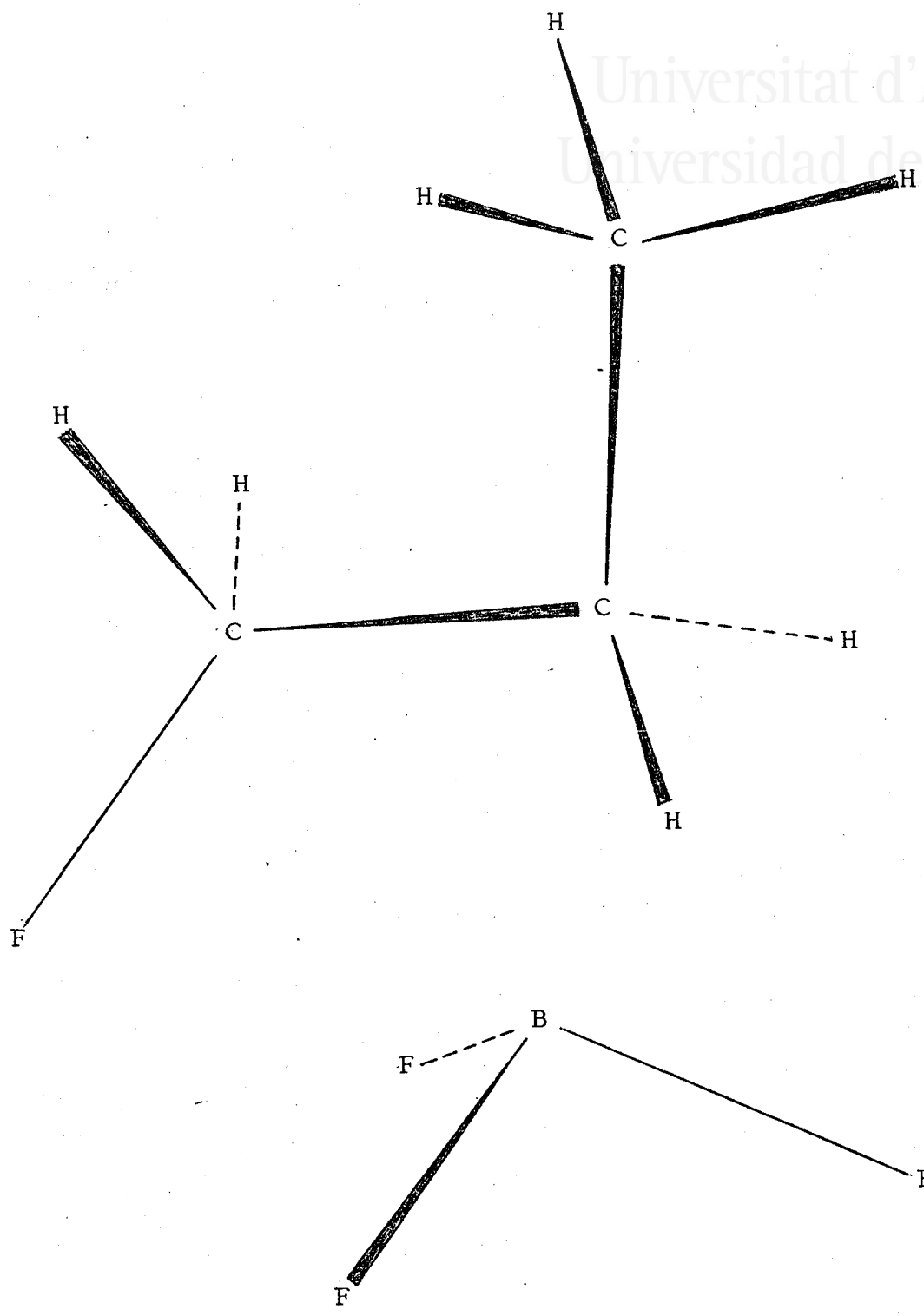
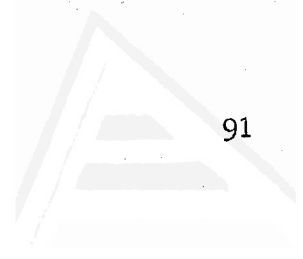


Figura 3.8.- Estructura 'cerrada' CNDO/2
 del $\text{BF}_3\text{-FCH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

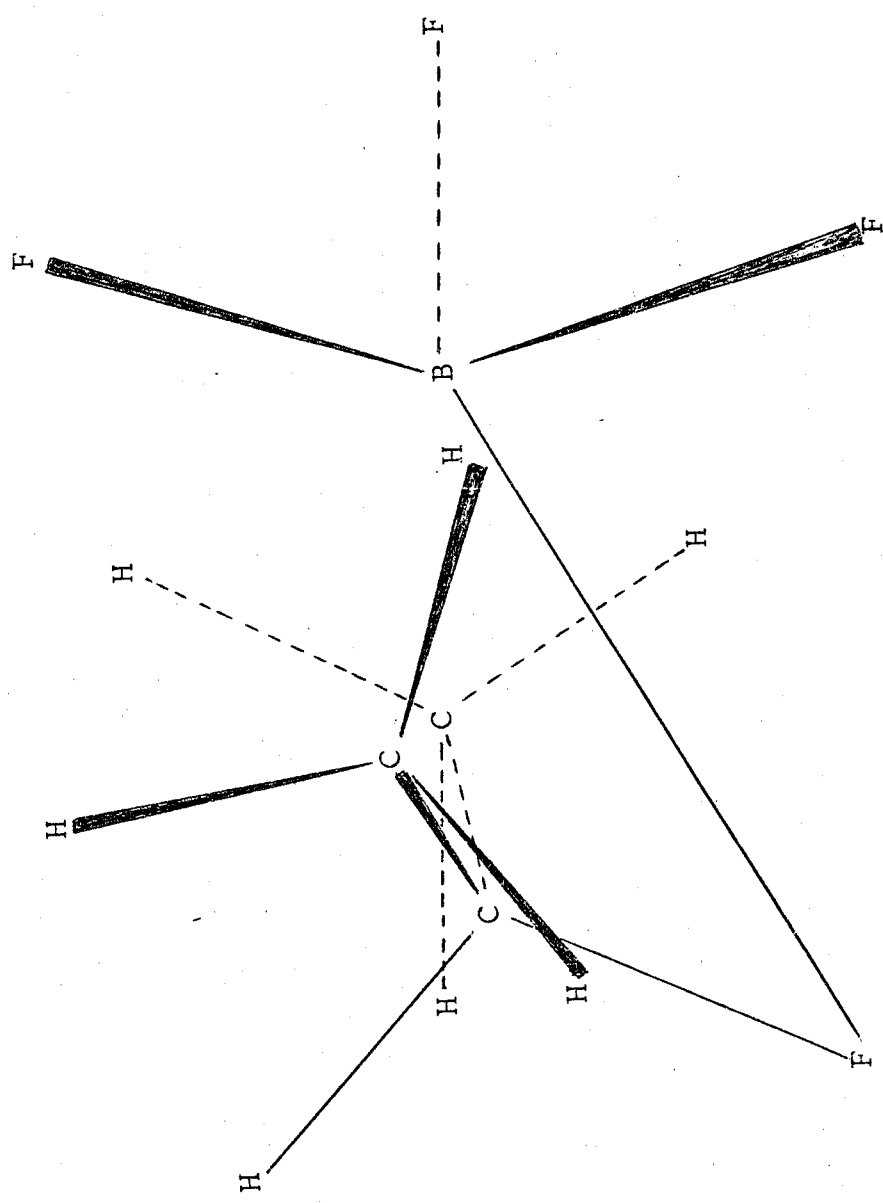


Figura 3.9.- Estructura CNDO/2 del $BF_3 \cdot FCH(CH_3)_2$.

3.2.- RESULTADOS MINDO/3

En este apartado presentamos los resultados obtenidos para los distintos complejos utilizando el método semiempírico MINDO/3. Junto a las geometrías que para estos aductos aporta el método, se darán las energías mínimas correspondientes, así como tablas con las distribuciones de carga de los mismos; aspectos estos, que nos permitirán después intentar explicar los efectos que sobre la reactividad tiene la formación de tales aductos. Los datos se muestran secuencialmente, agrupando los resultados obtenidos para los complejos formados por el BF_3 , con cada uno de los fluoruros considerados (desde el HF hasta los fluoruros de propilo).

3.2.1.- Complejos BF_3 -FH.

Se han obtenido dos estructuras distintas para este caso, que corresponden a dos mínimos de energía: uno secundario, que como en el apartado 3.1.2., denominamos de estructura abierta (fig. 3.10) y otro principal o de estructura cerrada (fig. 3.11).

En la tabla 3.4, se muestra la geometría del aducto de estructura abierta en la que, como en todas las demás tablas que han de proporcionar las sucesivas geometrías, la primera columna indica el número de orden del átomo cuyo símbolo aparece en la segunda columna. Los valores de las distancias y ángulos de enlace se muestran en las dos siguientes columnas, mientras que en la tercera se dan los ángulos diedros entre el átomo correspondiente a la fila que se lee y los átomos cuyos números de orden aparecen en la última columna.

La estructura abierta (fig. 3.10), presenta una buena



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

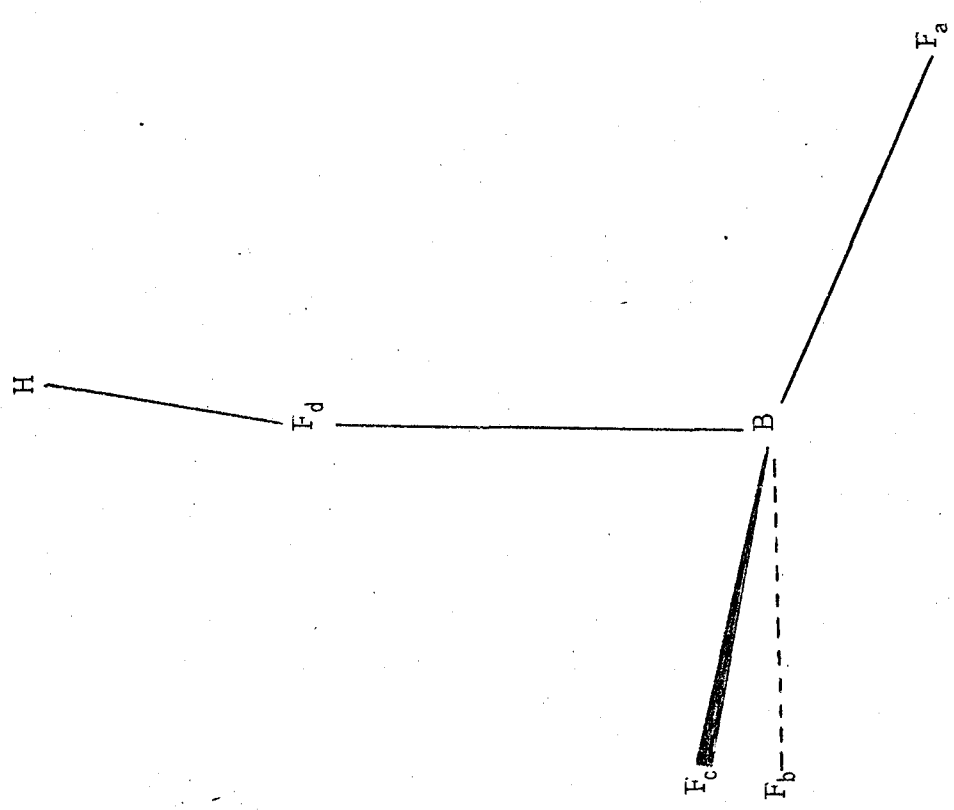


Figura 3.10.- Estructura abierta MINDO/3
del $\text{BF}_3\text{-FH}$.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

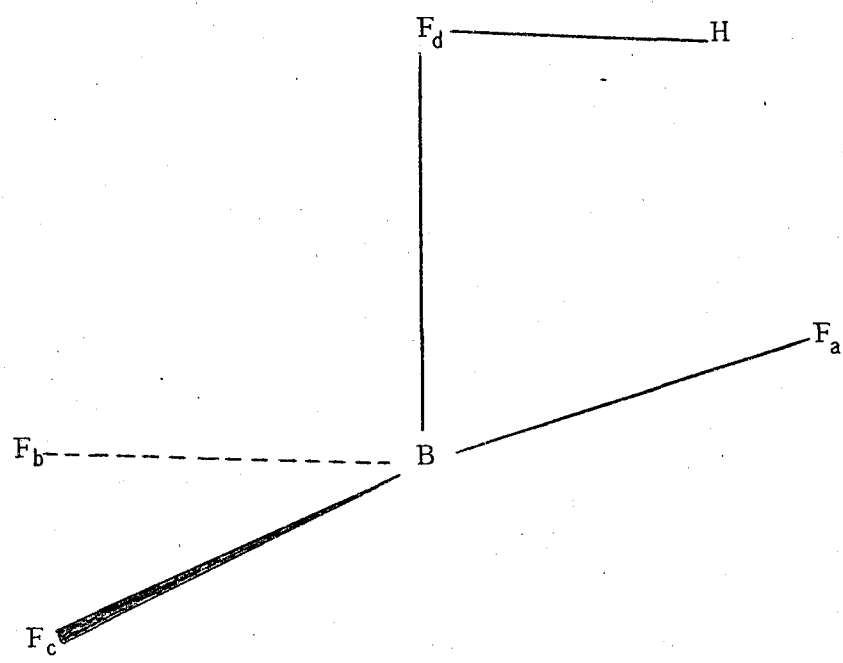


Figura 3.11.- Estructura `cerrada` MINDO/3
del $\text{BF}_3\text{-FH}$.

Tabla 3.4.- Geometria MINDO/3 de la estructura 'abierta' del $\text{BF}_3\text{-FH}$.

Nº	E.	L. e.	A. e.	A. d.	Ref.
1	H				
2	F _d	0,92			1
3	B	1,43	171,5		2 1
4	F _a	1,32	113,4	0,3	3 2 1
5	F _b	1,32	84,5	-119,4	3 2 1
6	F _c	1,32	83,4	119,8	3 3 3

Nº, número de orden; E., elemento; L. e., longitud de enlace; A. e., ángulo de enlace; A. d., ángulo diedro; Ref., referencia.

Tabla 3.5.- Geometria MINDO/3 de la estructura 'cerrada' del $\text{BF}_3\text{-FH}$.

Nº	E.	L. e.	A. e.	A. d.	Ref.
1	H				
2	F _d	1,02			1
3	B	1,41	88,3		2 1
4	F _a	1,41	72,5	0,0	3 2 1
5	F _b	1,32	115,9	-110,8	3 2 4
6	F _c	1,32	116,0	110,6	3 2 4



Tabla 3.6.- Cargas atómicas netas MINDO/3 de las estructuras BF_3 - FH.

Atomo	Cargas atómicas netas MINDO/3	
	Abierta	Cerrada
H	0,28	0,55
F _d	-0,23	-0,53
B	1,38	1,41
F _a	-0,48	-0,53
F _b	-0,47	-0,45
F _c	-0,47	-0,45

concordancia con los resultados de Silla y colaboradores, comentados en el apartado 1.2.4.; pero es la aparición de la estructura cerrada, más estable, la que hace particularmente notable a este complejo (fig. 3.11, tabla 3.5). Como vimos anteriormente, el método CNDO/2 ya aportaba dos estructuras que eran mínimos de energía para este complejo, pero las condiciones de aparición de la estructura abierta eran mucho más radicales, ya que, ésta se obtenía sólo si el punto de partida para el ángulo BF_dH estaba próximo a 180° . En el presente caso, después de partir de varias geometrías de prueba, se puede afirmar que si el mencionado ángulo es próximo a 90° se llega a la estructura cerrada, mientras que para valores más altos el resultado es la abierta. Por otra parte, la tendencia a cerrar en un ciclo estas estructuras con la formación de un puente de hidrógeno entre dos átomos de fluor, es general y aparece en todos los casos tratados.

La energía de la estructura cíclica es unas 10 Kcal/mol más baja que la de la estructura abierta; estabilización que parece deberse a la gran tendencia de los átomos de fluor a formar puentes de hidrógeno. Dicho puente no es lineal debido a las tensiones del anillo: en efecto, ensayando una entrada con el ángulo BF_dH igual a 70° (que alinearía al átomo de hidrógeno con los dos de fluor), se encuentra una energía mayor.

En la tabla 3.6, se muestran las distribuciones de carga para los átomos implicados en el aducto para ambas estructuras, pudiéndose apreciar el aumento de carga positiva (y por tanto del carácter electrofílico) del hidrógeno al pasar de la estructura abierta a la cerrada, así como la estructura típica del puente de hidrógeno entre los átomos de fluor 2 y 4.

3.2.2.- Complejos $\text{BF}_3\text{-FCH}_3$

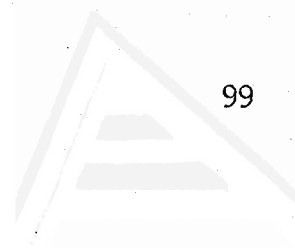
En este caso se han encontrado cuatro estructuras diferen-

tes correspondientes a otros tantos mínimos de energía. La mas inestable de las mismas es la que, por analogía con los casos precedentes, llamamos de estructura 'abierta', que presenta un ángulo BFC de casi 180° (fig. 3.12) y cuya geometría aparece en la tabla 3.7.

Disminuyendo el valor del ángulo BFC en la geometría de prueba, se llega a la estructura 'cerrada' (fig. 3.13), en la que se ha formado un anillo pentagonal al alargarse un enlace C-H y colocarse éste a una distancia de enlace del fluor mas cercano (ver tabla 3.8).

La diferencia de energía de una estructura a otra es de 15 Kcal/mol. De nuevo, la causa estabilizadora de la estructura cerrada es la gran avidez de los átomos de fluor por los de hidrogeno. Precisamente este hecho fué el que nos indujo a pensar que si el sistema pudiera formar de alguna manera un puente de hidrogeno entre dos átomos de fluor, aumentaría la estabilización del mismo. En efecto, colocando el hidrógeno de forma que fuera compartido por dos átomos de fluor, de modo similar a como ocurría en el caso del $\text{BF}_3\text{-FH}$, y llevando a cabo las optimizaciones correspondientes, se encuentran dos nuevas estructuras mucho mas estables que las anteriores (figs. 3.14 y 3.15; tablas 3.9 y 3.10). Las geometrías de partida pueden observarse en la fig. 3.16, donde se ha señalado con un circulo la situación del átomo de hidrógeno.

La estructura, que denominaremos 'asimétrica con migración protónica' (fig. 3.14), es unas 56 Kcal/mol mas estable que la estructura cerrada, haciendose evidente la importancia de la formación del puente de hidrógeno entre átomos de fluor en la estabilización de la energía. Este efecto se ve confirmado en la estructura que llamaremos 'simétrica con migración protónica' que resulta ser unas 9Kcal/mol mas estable que la asimétrica y, por tanto, es la mas estable de las encontradas



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

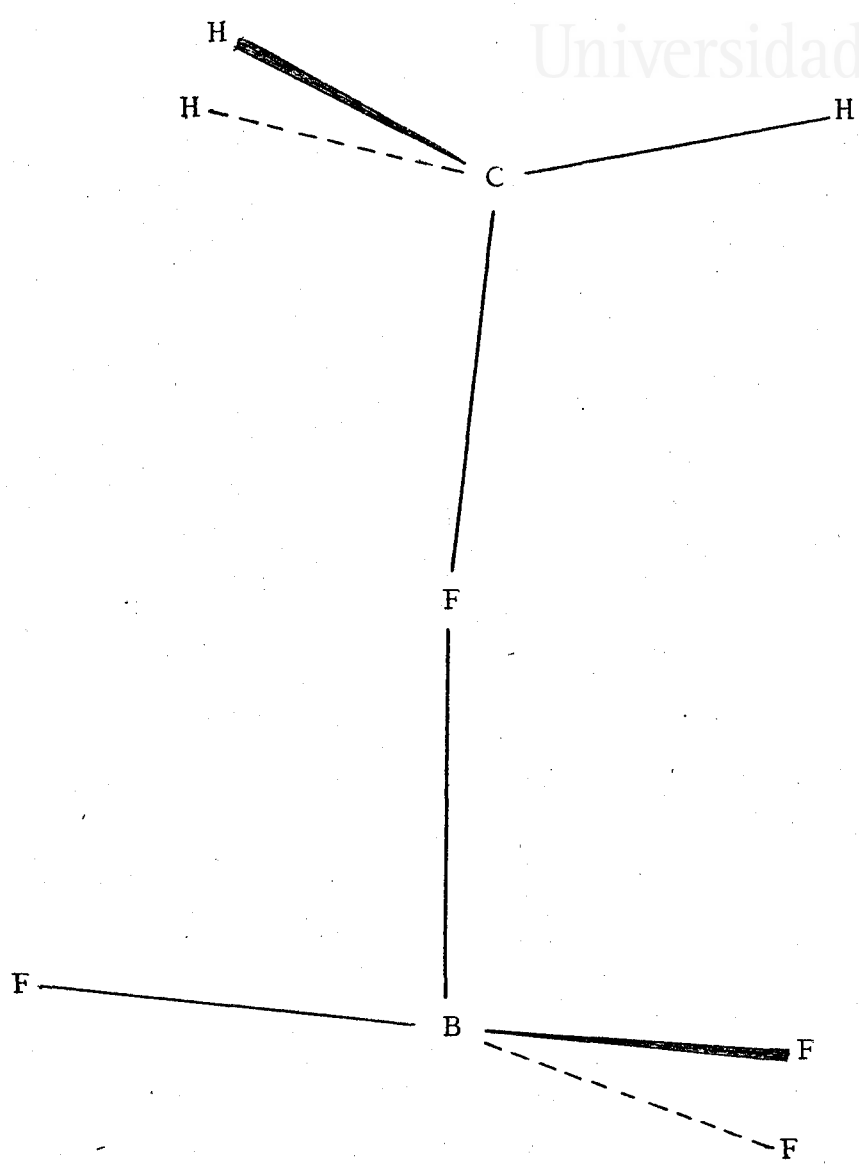


Figura 3.12.- Estructura 'abierta' MINDO/3
 del $\text{BF}_3 - \text{FCH}_3$.

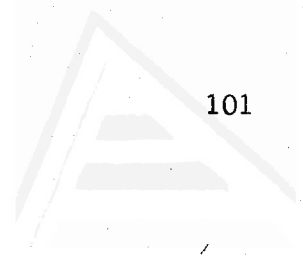
Tabla 3.7.- Geometria MINDO/3 de la estructura abierta del $\text{BF}_3 \cdot \text{FCH}_3$.

Nº	E.	L. e.	A. e.	A. e.	Ref.
1	F				1
2	C	1,38			2 1
3	H	1,10	106,7		2 1 3
4	H	1,10	107,5	-119,9	2 1 3
5	H	1,10	107,4	120,1	2 1 3
6	B	1,41	179,5	-6,4	1 2 3
7	F	1,32	83,8	180,0	6 1 2
8	F	1,32	101,2	119,1	6 1 7
9	F	1,32	99,2	-120,8	6 1 7

Nº, número de orden; E., elemento; L.e., longitud de enlace; A.e., ángulo de enlace;

A.d., ángulo diedro; Ref., referencia.

Distancias en Å y ángulos en grados.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

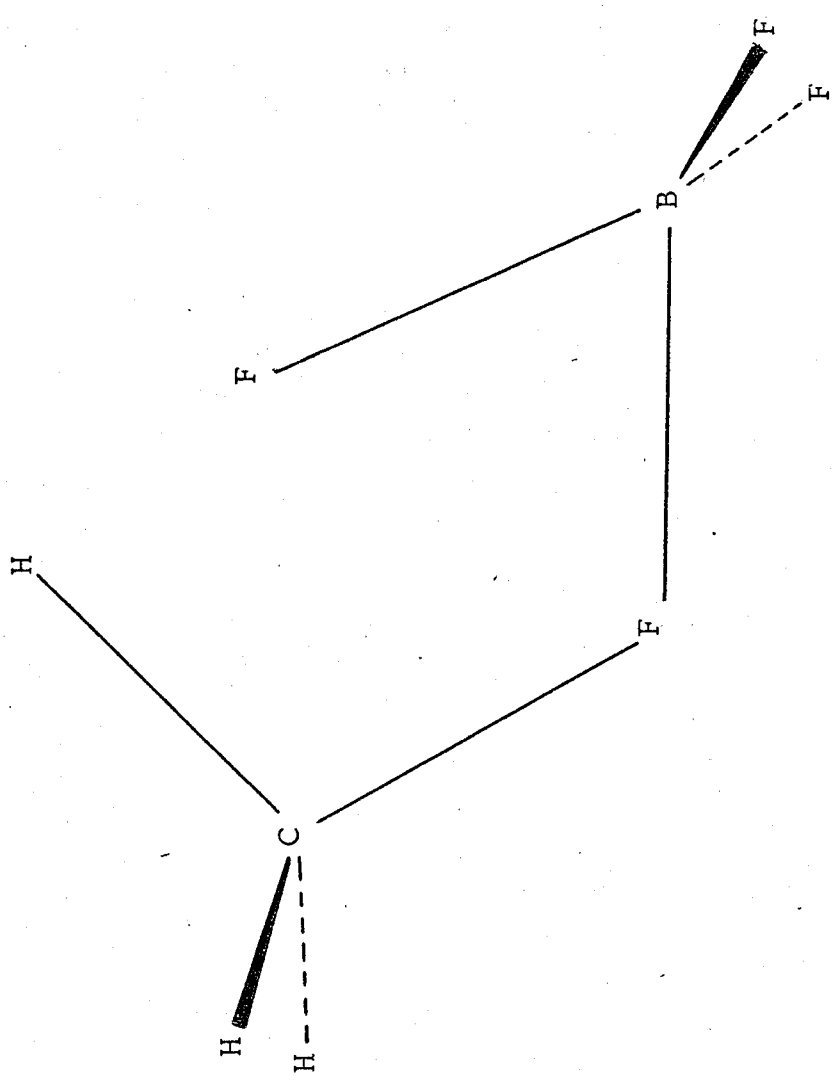


Figura 3.13.- Estructura `cerrada` MINDO/3
del $BF_3 - FCH_3$.

Tabla 3.8.- Geometria MINDO/3 de la estructura cerrada del $\text{BF}_3 - \text{FCH}_3$.

Nº	E.	L. e.	A. e.	A. d.	Ref.
1	B				
2	F	1,42			1
3	C	1,37	120,4		2 1
4	H	1,24	105,3	0,0	3 2 1
5	F	1,42	64,9	0,0	1 2 3
6	F	1,31	106,1	108,0	1 2 3
7	F	1,31	106,1	-108,2	1 2 3
8	H	1,11	114,8	-118,3	3 2 1
9	H	1,11	114,8	117,8	3 2 1

Nº, número de orden; E., elemento; L.e., longitud de enlace; A.e., ángulo de enlace;

A.d., ángulo diedro; Ref., referencia.

Distancias en Å y ángulos en grados.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

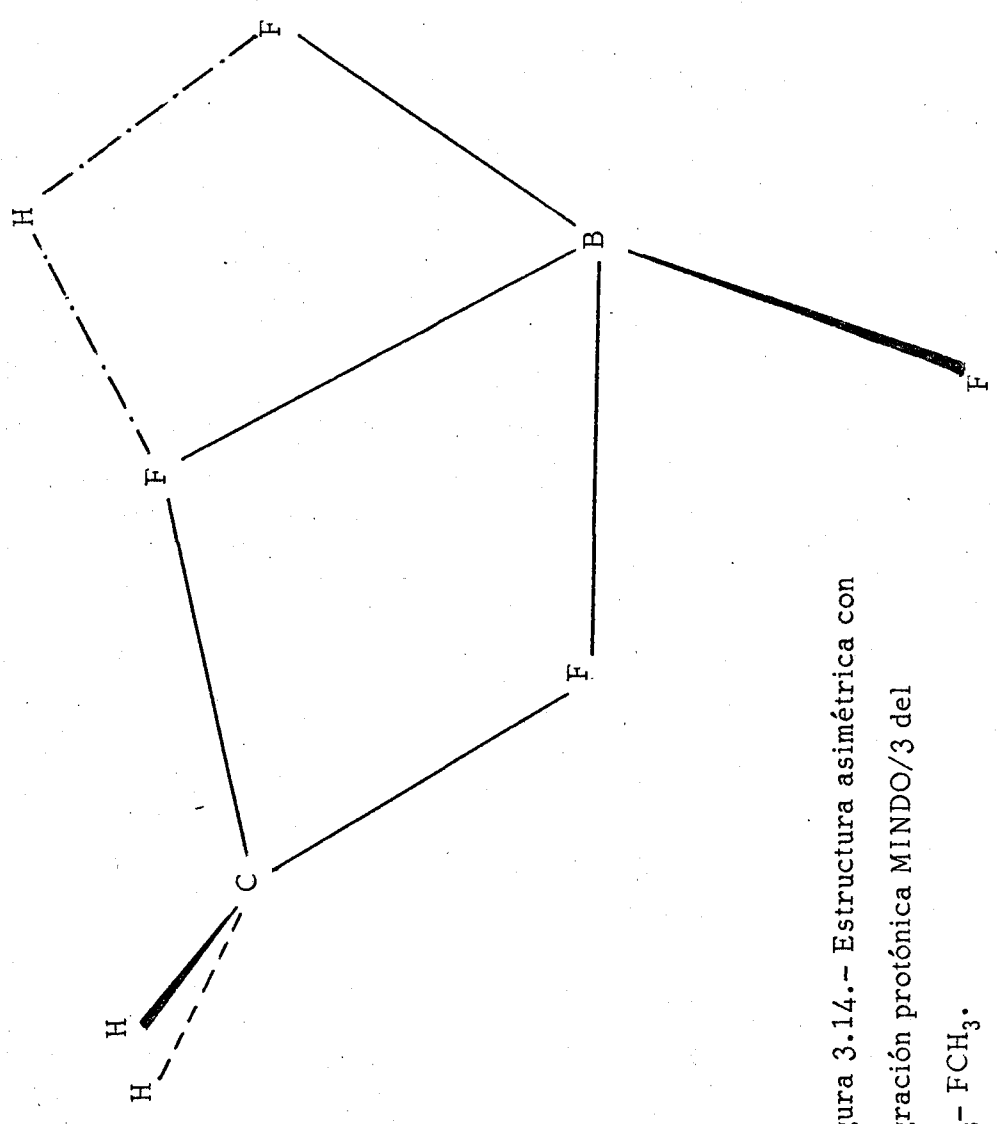


Figura 3.14.- Estructura asimétrica con migración protónica MINDO/3 del $\text{BF}_3\text{-FCH}_3$.



Tabla 3.9.- Geometria MINDO/3 de la estructura asimétrica con migración protónica del $\text{BF}_3\text{-FCH}_3$.

Nº	E.	L. e.	A. e.	A. d.	Ref.
1	B				
2	F	1,45			1
3	C	1,33	121,7		2 1
4	F	1,62	60,7	0,0	3 2 1
5	F	1,28	71,4	173,3	1 2 3
6	F	1,37	123,7	-6,2	1 2 3
7	H	1,09	88,1	183,2	4 1 2
8	H	1,10	121,2	-107,0	3 2 1
9	H	1,10	121,7	111,4	3 2 1

Nº, número de orden; E., elemento; L. e., longitud de enlace; A. e., ángulo de enlace;

A. d., ángulo diedro; Ref., referencia.

Distancias en Å y ángulos en grados.

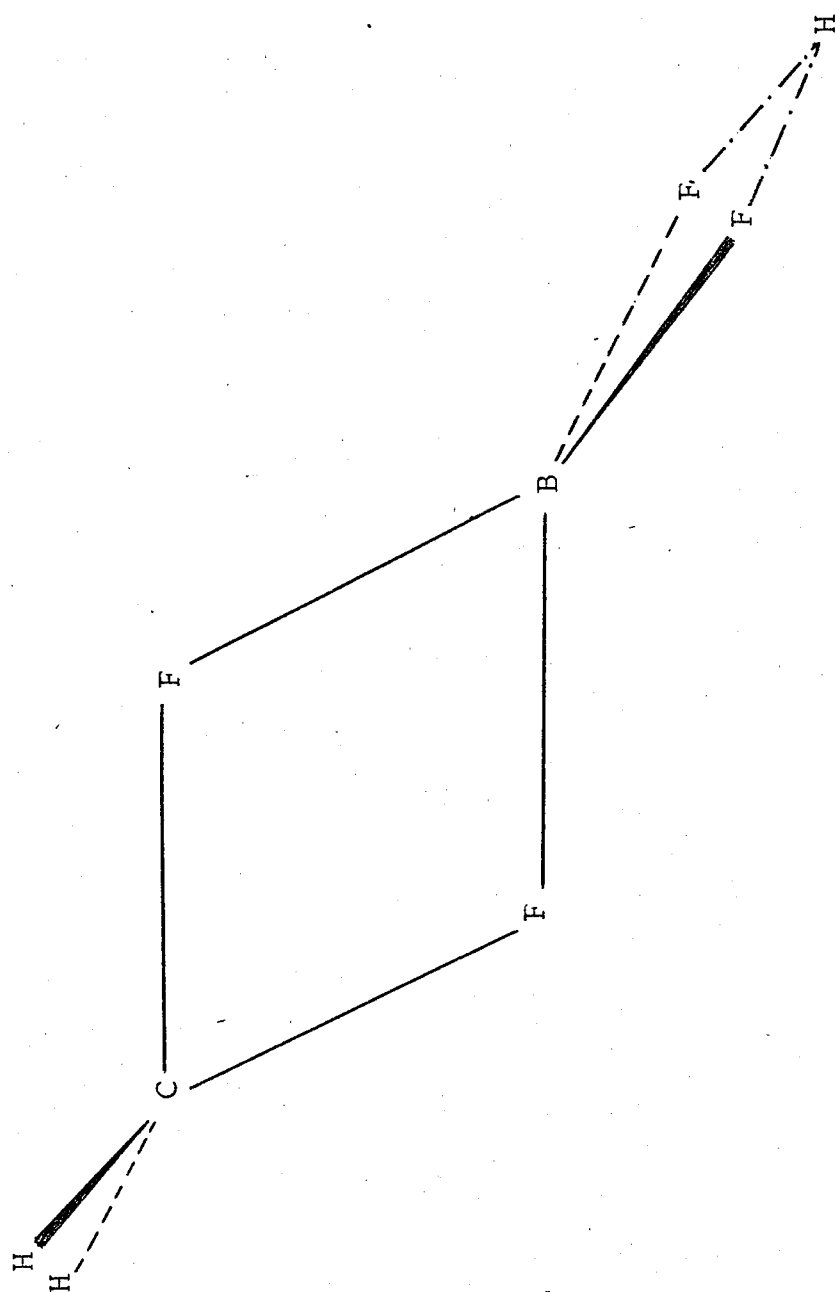


Figura 3.15.- Estructura simétrica con migración
protónica del $\text{BF}_3\text{-FCH}_3$.

Tabla 3. 10.- Geometria MINDO/3 de la estructura simétrica con migración protonica del $\text{BF}_3\text{-FCH}_3$.

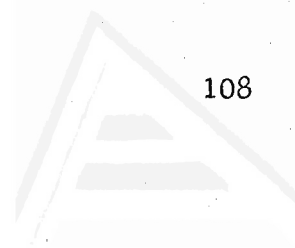
Nº	E.	L. e.	A. e.	A. d.	Ref.
1	B				
2	F	1,42			1
3	C	1,35	115,7		2 1
4	F	1,42	62,5	0,0	3 2 1
5	F	1,38	133,0	-125,1	1 2 3
6	F	1,38	133,0	125,1	1 2 3
7	H	1,70	148,3	180,0	1 2 3
8	H	1,10	119,2	111,2	3 2 1
9	H	1,10	119,2	-111,2	3 2 1

Nº, número de orden; E., elemento; L.e., longitud de enlace; A.e., ángulo de enlace; A.d., ángulo diedro; Ref., referencia.
 Distancias en A y ángulos en grados.

Tabla 3.11.- Cargas atómicas netas MINDO/3 de las estructuras BF₃-FCH₃.

Atomo	Abierta	Cerrada	A. c. m. p. ^a	S. c. m. p. ^b
B	1,40	1,13	0,47	0,49
F	-0,23	-0,29	-0,11	-0,24
C	0,39	0,52	0,56	0,66
F	-0,48	-0,24	-0,26	-0,24
F	-0,49	-0,53	-0,45	-0,48
F	-0,49	-0,53	-0,41	-0,48
H	-0,03	0,12	0,39	0,50
H	-0,03	-0,09	-0,10	-0,10
H	-0,03	-0,09	-0,09	-0,10

^aA. c. m. p., Asimétrica con migración protónica.^bS) c. m. p., Simétrica con migración protónica.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

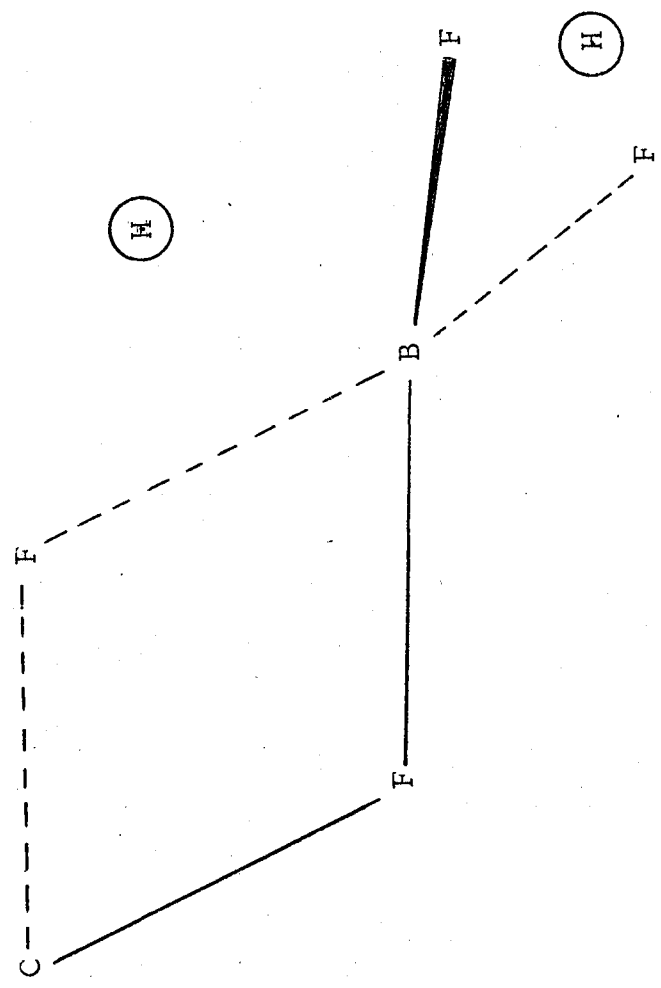


Figura 3.16.- Ubicación inicial del átomo de hidrógeno en las estructuras con migración protónica.

para este aducto.

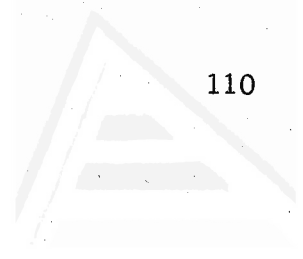
3.2.3.- Complejos $\text{BF}_3\text{-FCH}_2\text{-CH}_3$.

Para el caso del complejo formado por el BF_3 y el fluoruro de etilo sólo se han encontrado las estructuras correspondientes a la migración de un átomo de hidrógeno, que se separa del átomo de carbono al que estaba unido y se sitúa entre dos átomos de fluor para formar un puente con ellos. La energía de la estructura simétrica con migración protónica es unas 15 Kcal/mol mas estable que la asimétrica con migración protónica (figs. 3.17 y 3.18).

En las tablas 3.12, 3.13 y 3.14, se muestran las geometrías y cargas atómicas netas para las estructuras correspondientes a los dos mínimos de energía obtenidos. Cabe señalar la similitud de estas estructuras con las correspondientes del $\text{BF}_3\text{-FCH}_3$ en la parte común a ambos aductos; hecho éste, que veremos se repite al estudiar los complejos con fluoruro de propilo. En ambos casos el ciclo pentagonal es prácticamente simétrico y el carácter electrofílico de los dos carbonos implicados en él, es similar.

3.2.4.- Complejos $\text{BF}_3\text{-FCH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$.

Al igual que en el caso anterior, tampoco se han encontrado las estructuras tipo abierta y cerrada, para el complejo formado por el trifluoruro de boro y el fluoruro de n-propilo; sólo las estructuras con migración protónica aparecen como mínimos de energía. El desplazamien-



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

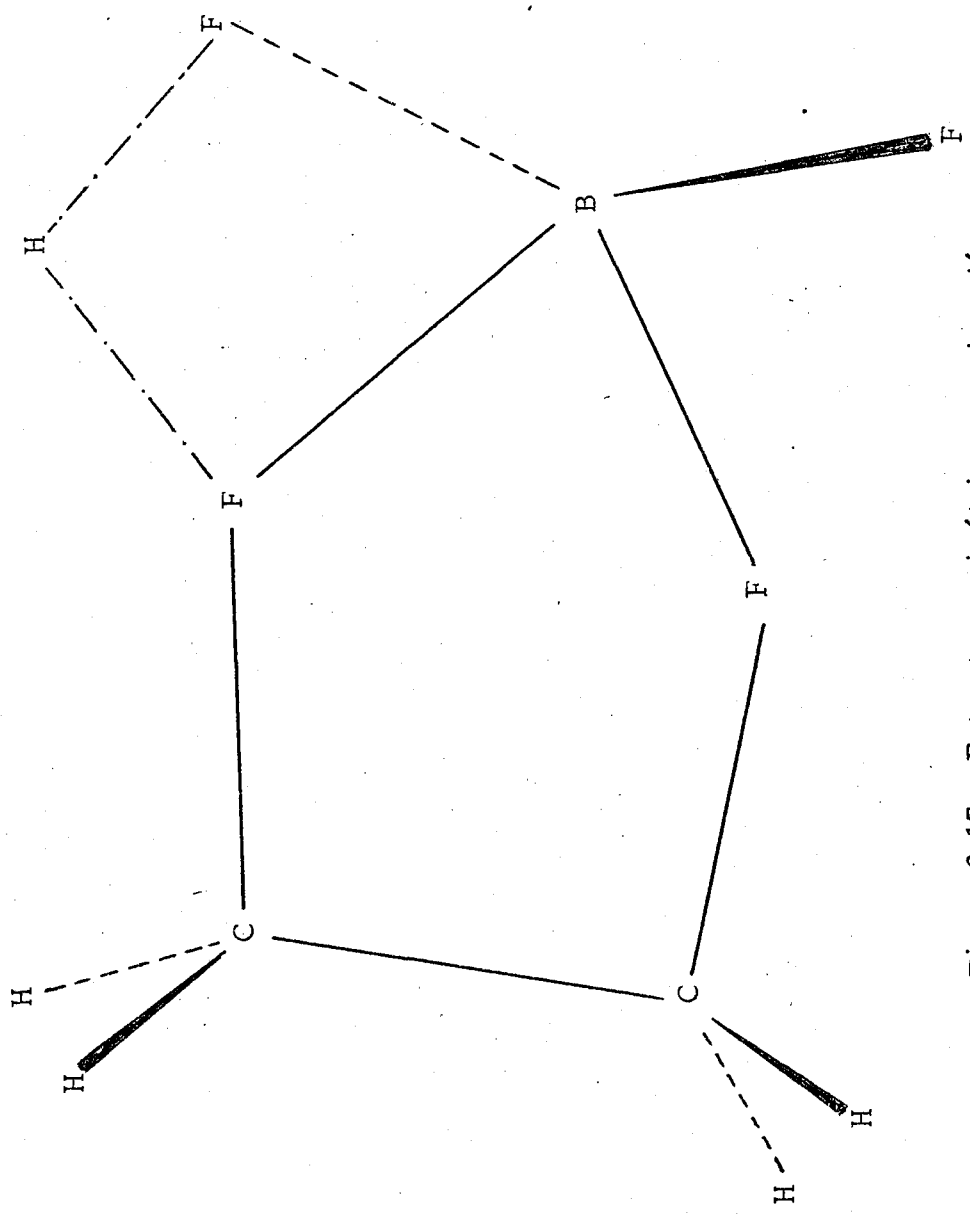


Figura 3.17.- Estructura asimétrica con migración
protónica del $BF_3-CH_2-CH_3$.



Tabla 3.12.- Geometria MINDO/3 de la estructura asimétrica con migración protónica del $\text{BF}_3\text{-FCH}_2\text{CH}_3$.

Nº	E.	L. e.	A. e.	A. d.	Ref.
1	B				
2	F	1,42			1
3	C	1,39	143,1		2 1
4	C	1,44	92,5	0,0	3 2 1
5	H	2,41	115,1	14,4	4 3 2
6	F	1,53	74,4	-5,4	1 2 3
7	F	1,28	76,7	153,2	1 2 3
8	F	1,38	136,6	-33,2	1 2 3
9	H	1,11	111,6	119,3	3 2 1
10	H	1,10	109,0	-121,4	3 2 1
11	H	1,11	118,5	-107,3	4 3 2
12	H	1,11	118,7	119,3	4 3 2

Nº, número de orden; E., elemento; L.e., longitud de enlace; A.e., ángulo de enlace; A.d., ángulo diedro; Ref., referencia.
Distancias en A y ángulos en grados.



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

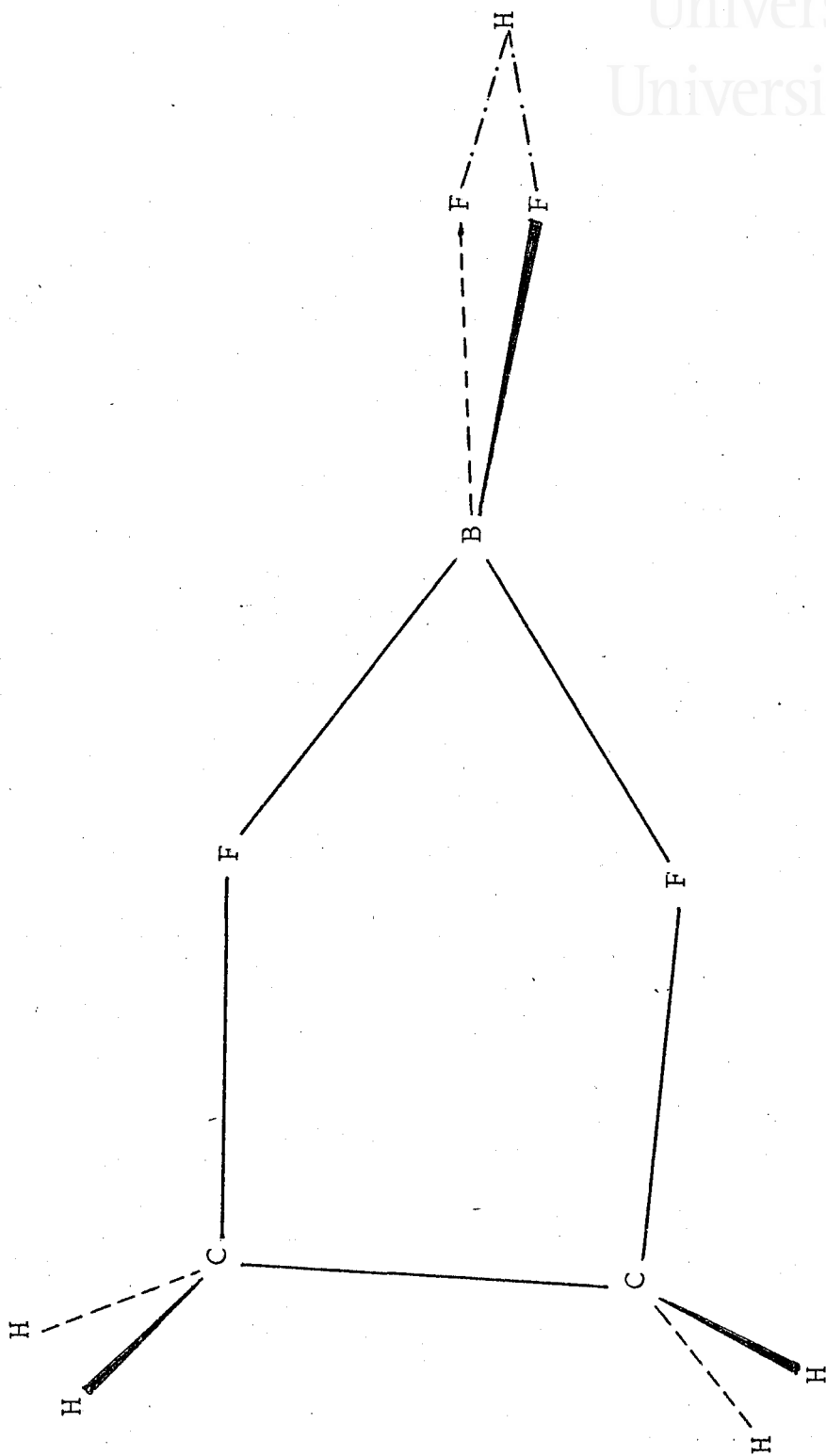


Figura 3.18.- Estructura simétrica con migración
 protónica del BF_3 - FCH_2 - CH_3 .

Tabla 3.13.- Geometria MINDO/3 de la estructura simétrica con migración protónica del $\text{BF}_3\text{-FCH}_2\text{-CH}_3$.

Nº	E.	L. e.	A. e.	A. d.	Ref.
1	B				
2	F	1,38			1
3	C	1,35	115,7		2 1
4	C	1,44	92,3	0,0	3 2 1
5	F	1,38	69,4	0,0	1 2 3
6	F	1,39	131,2	-127,8	1 2 3
7	F	1,39	131,2	127,8	1 2 3
8	H	1,71	145,0	180,0	1 2 3
9	H	1,11	108,8	121,2	3 2 1
10	H	1,11	108,8	-121,2	3 2 1
11	H	1,11	118,4	113,0	4 3 2
12	H	1,11	118,4	-113,0	4 3 2

Nº, número de orden; E., elemento; L.e., longitud de enlace; A. e., ángulo de enlace; A.d., ángulo diedro; Ref., referencia.

Distancias en Å y ángulos en grados.

Tabla 3.14.- Cargas atómicas netas MINDO/3 de las estructuras $\text{BF}_3\text{-C}_2\text{H}_5$.

Atomo	A.c.m.p. ^a	S.c.m.p. ^b
B	0,53	0,59
F	-0,13	-0,22
C	0,20	0,25
C	0,26	0,25
F	-0,24	-0,22
F	-0,46	-0,50
F	-0,41	-0,50
H	0,40	0,51
H	-0,03	-0,04
H	-0,02	-0,04
H	-0,04	-0,04
H	-0,05	-0,04

^aA.c.m.p.= Asimétrica con migración protónica

^bS.c.m.p.= Simétrica con migración protónica.

to del átomo de hidrógeno desde el átomo de carbono al que estaba unido se produce espontáneamente en el caso de la estructura asimétrica (figs. 3.19 y 3.20).

Como ya adelantamos en el apartado precedente, se repite el ciclo pentagonal al ser el carbono dos del fluoruro el átomo del que se separa el hidrógeno para formar el puente; esto hace que estas estructuras y las correspondientes al $\text{BF}_3\text{-FCH}_2\text{-CH}_3$ sean prácticamente superponibles sin más que sustituir en estas últimas un átomo de hidrógeno por un grupo metilo.

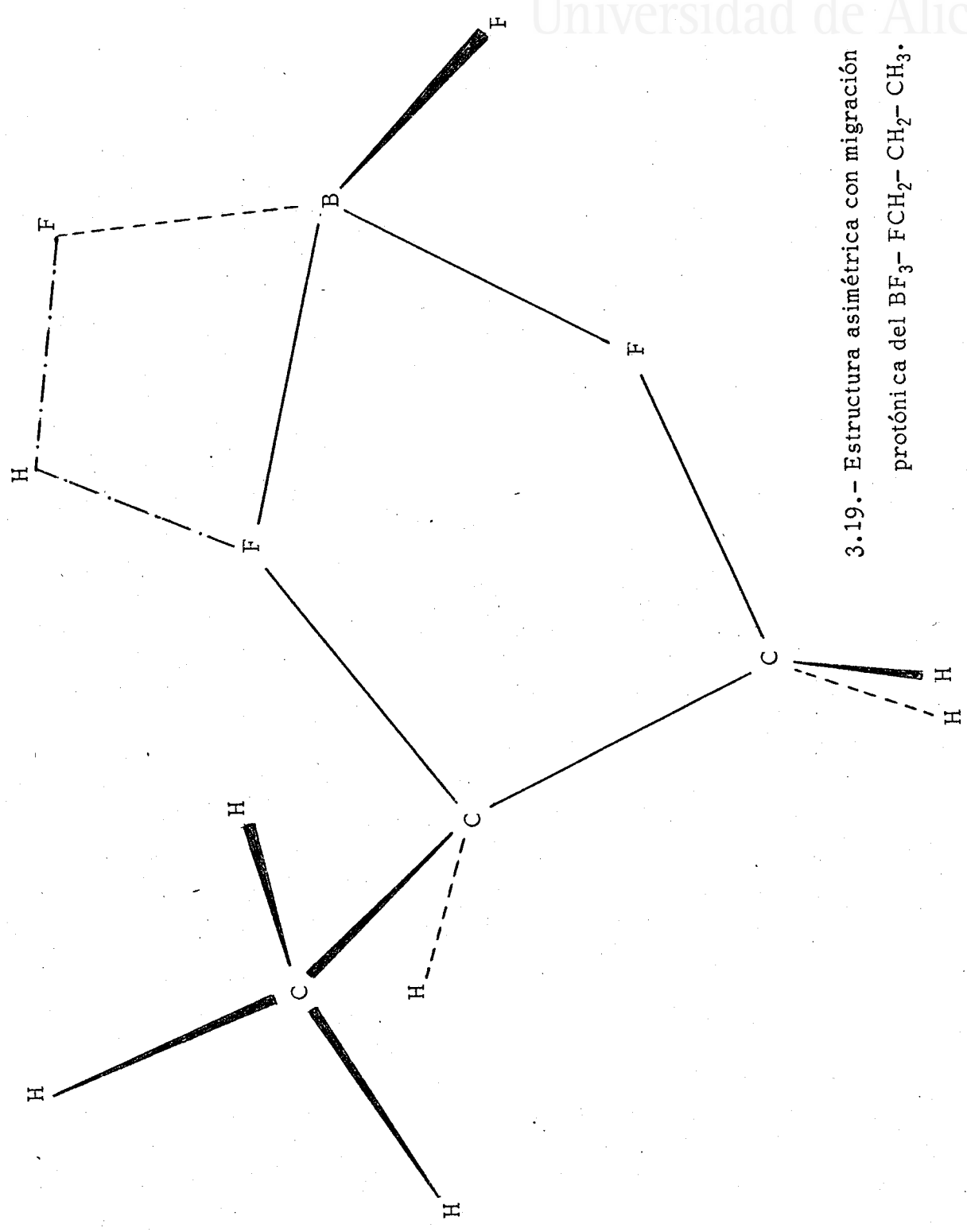
La estructura simétrica con migración protónica es de nuevo más estable que la asimétrica en unas 15 Kcal/mol.

En las tablas 3.15, 3.16 y 3.17 pueden verse los resultados obtenidos para las geometrías y las distribuciones atómicas de carga. Señalaremos, una vez más, la similitud entre estas estructuras y las inmediatas anteriores, en lo que a distribución de carga se refiere, para los átomos que forman el anillo pentagonal básico.

Para mostrar con detalle el proceso seguido por el programa GEOMO hasta alcanzar la disposición geométrica final de los átomos que forman el aducto, presentamos secuencialmente algunas etapas intermedias en la obtención de la estructura asimétrica con migración protónica, que esperamos den una visualización gráfica del sistema operativo del mismo. En las gráficas 3.21, 3.22, 3.23, 3.24, 3.25 y 3.19, están representadas las estructuras correspondientes a cada 50 iteraciones, así como anotadas las energías de cada etapa. Se parte de las estructuras conocidas de las especies separadas, situando el átomo de fluor a una distancia de enlace del de boro del BF_3 (fig. 3.21).



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



3.19.- Estructura asimétrica con migración
protónica del $\text{BF}_3\text{-FCH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$.

Tabla 3. 15.- Geometria MINDO/3 de la estructura a. c. m. p.^a del $\text{BF}_3\text{-FCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

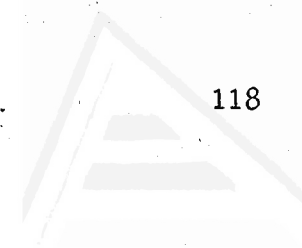
Nº	E.	L.e.	A.e.	A.d.	Ref.
1	B				
2	F	1,42			1
3	C	1,39	141,0		2 1
4	C	1,46	94,4	-3,9	3 2 1
5	H	2,42	110,0	22,4	4 3 2
6	F	1,52	75,2	-7,1	1 2 3
7	F	1,28	76,2	143,5	1 2 3
8	F	1,38	133,4	-45,2	1 2 3
9	H	1,11	112,6	117,2	4 3 2
10	H	1,11	112,1	116,7	3 2 1
11	H	1,11	108,1	-125,1	3 2 1
12	C	1,48	126,0	-101,5	4 3 2
13	H	1,11	112,7	171,4	12 4 3
14	H	1,11	112,6	-69,4	12 4 3
15	H	1,11	113,4	50,9	12 4 3

Nº, número de orden; E., elemento; L.e., longitud de enlace; A.e., ángulo de enlace; A.d., ángulo diedro; Ref., referencia.

^a Distancias en A y ángulos en grados.

^a A. c. m. p. = Asimétrica con migración protónica.





Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

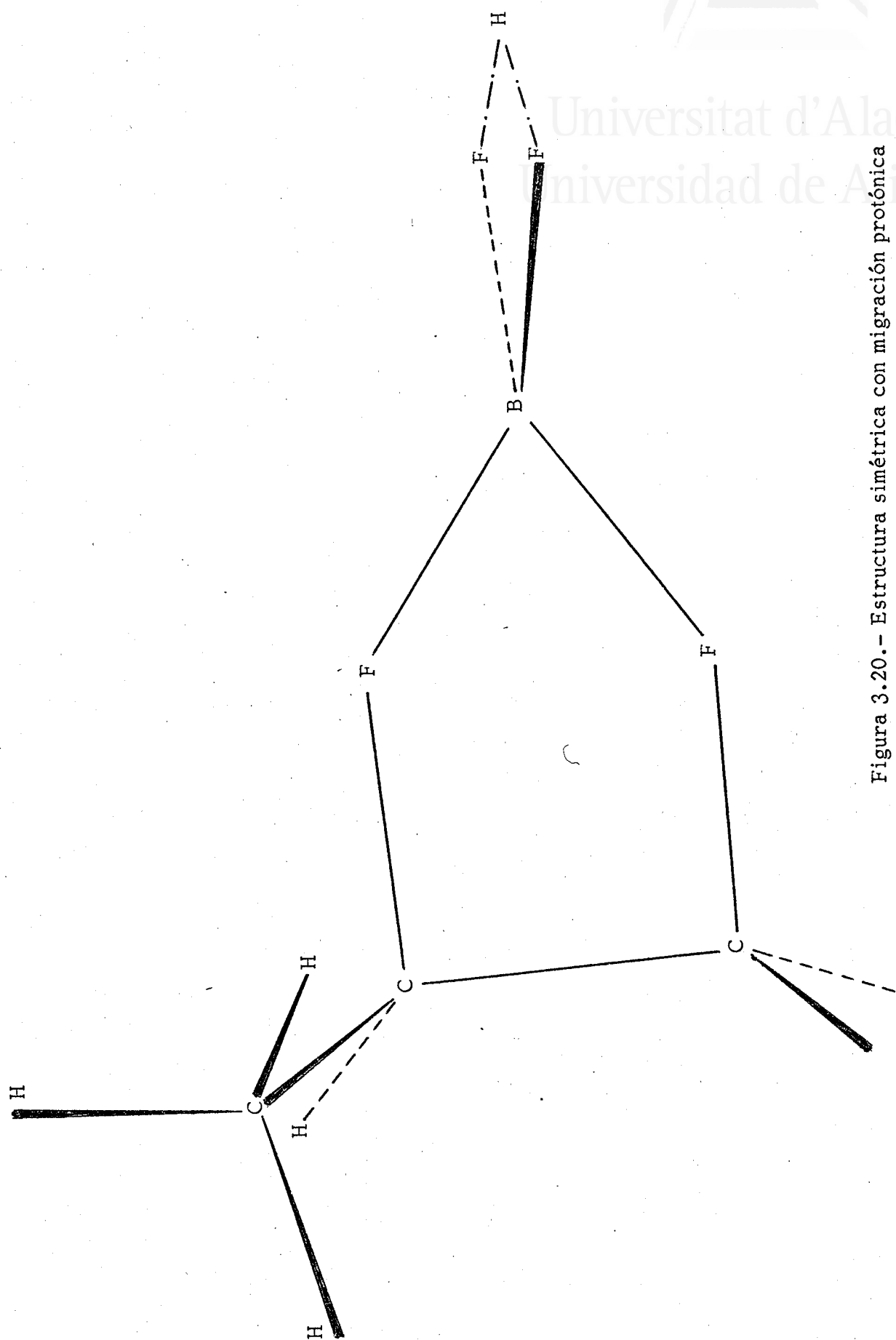


Figura 3.20.- Estructura simétrica con migración protónica del $\text{BF}_3\text{-FCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ y del $\text{BF}_3\text{-FCH(CH}_3)_2$.

Tabla 3.16.- Geometria MINDO/3 de la estructura s.c.m.p.^a del $\text{BF}_3-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

Nº	E.	L.e.	A.e.	A.d.	Ref.
1	B				
2	F	1,38			1
3	C	1,40	143,5		2 1
4	C	1,47	92,8	-0,4	3 2 1
5	F	1,38	69,2	-1,1	1 2 3
6	F	1,39	131,0	-128,7	1 2 3
7	F	1,39	131,3	127,2	1 2 3
8	H	1,71	144,9	179,4	1 2 3
9	H	1,12	111,8	107,1	4 3 2
10	H	1,11	111,0	120,0	3 2 1
11	H	1,11	111,0	-120,0	3 2 1
12	C	1,49	126,6	-111,0	4 3 2
13	H	1,11	109,5	180,0	12 4 3
14	H	1,11	109,5	60,0	12 4 3
15	H	1,11	109,5	-60,0	12 4 3

Nº, número de orden; E., elemento; L.e., longitud de enlace; A.e., ángulo de enlace; A.d., ángulo diedro; Ref., referencia.
^a S.c.m.p. = simétrica con migración protónica.

Tabla 3.17.- Cargas atómicas netas MINDO/3 de las estructuras $\text{BF}_3\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

Atomo	A.c.m.p. ^a	S.c.m.p. ^b
B	0,53	0,58
F	-0,13	-0,21
C	0,20	0,25
C	0,26	0,24
H	0,41	0,50
F	-0,26	-0,25
F	-0,47	-0,50
F	-0,42	-0,50
H	-0,06	-0,05
H	-0,04	-0,04
H	-0,03	-0,05
C	0,03	0,04
H	-0,01	0,00
H	-0,02	0,01
H	0,00	-0,02

^a A. c. m. p. = Asimétrica con migración protonica.

^b S. c. m. p. = Simétrica con migración protonica.

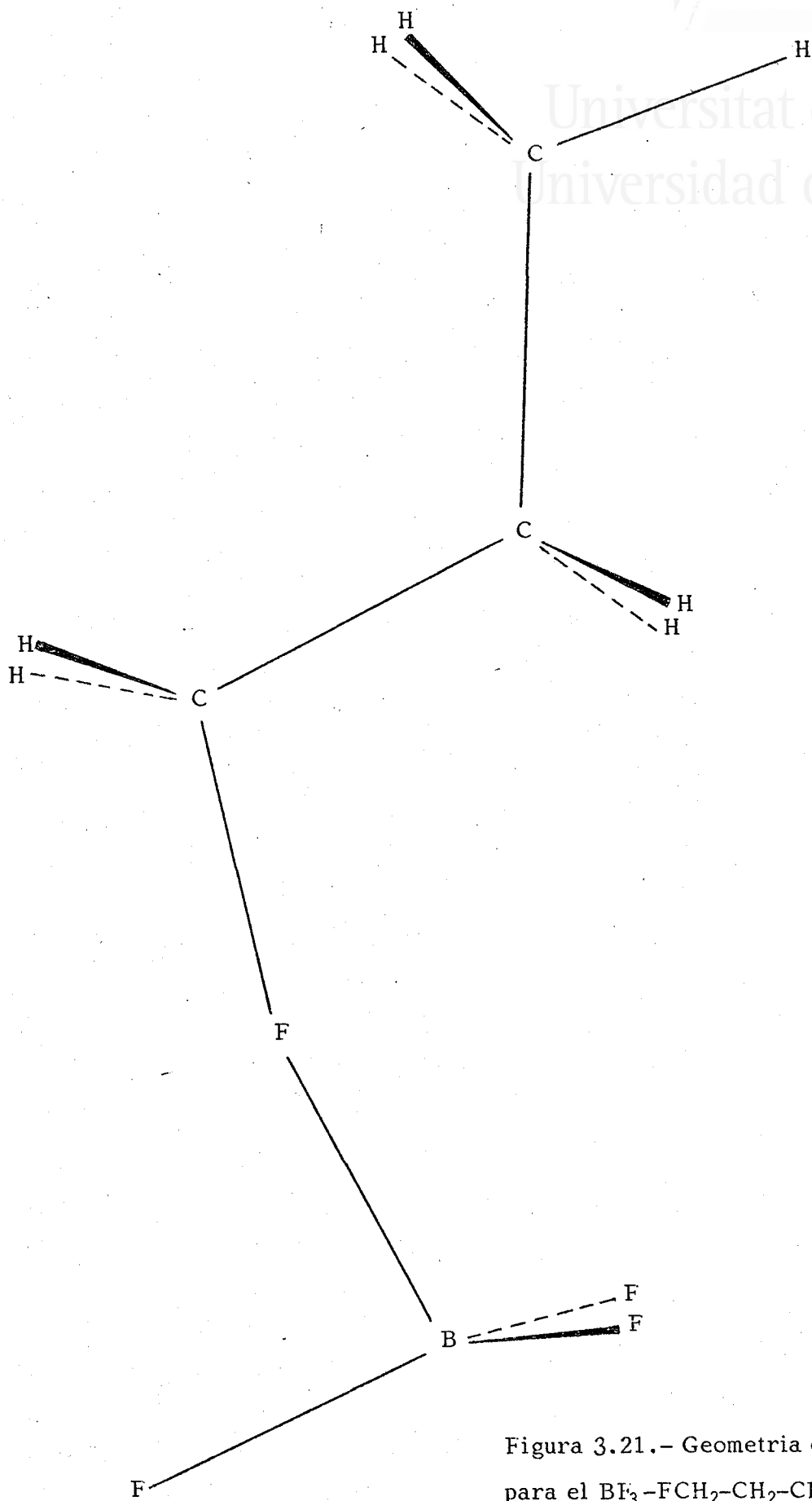


Figura 3.21.- Geometria de partida para el $\text{BF}_3\text{-FCH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$.

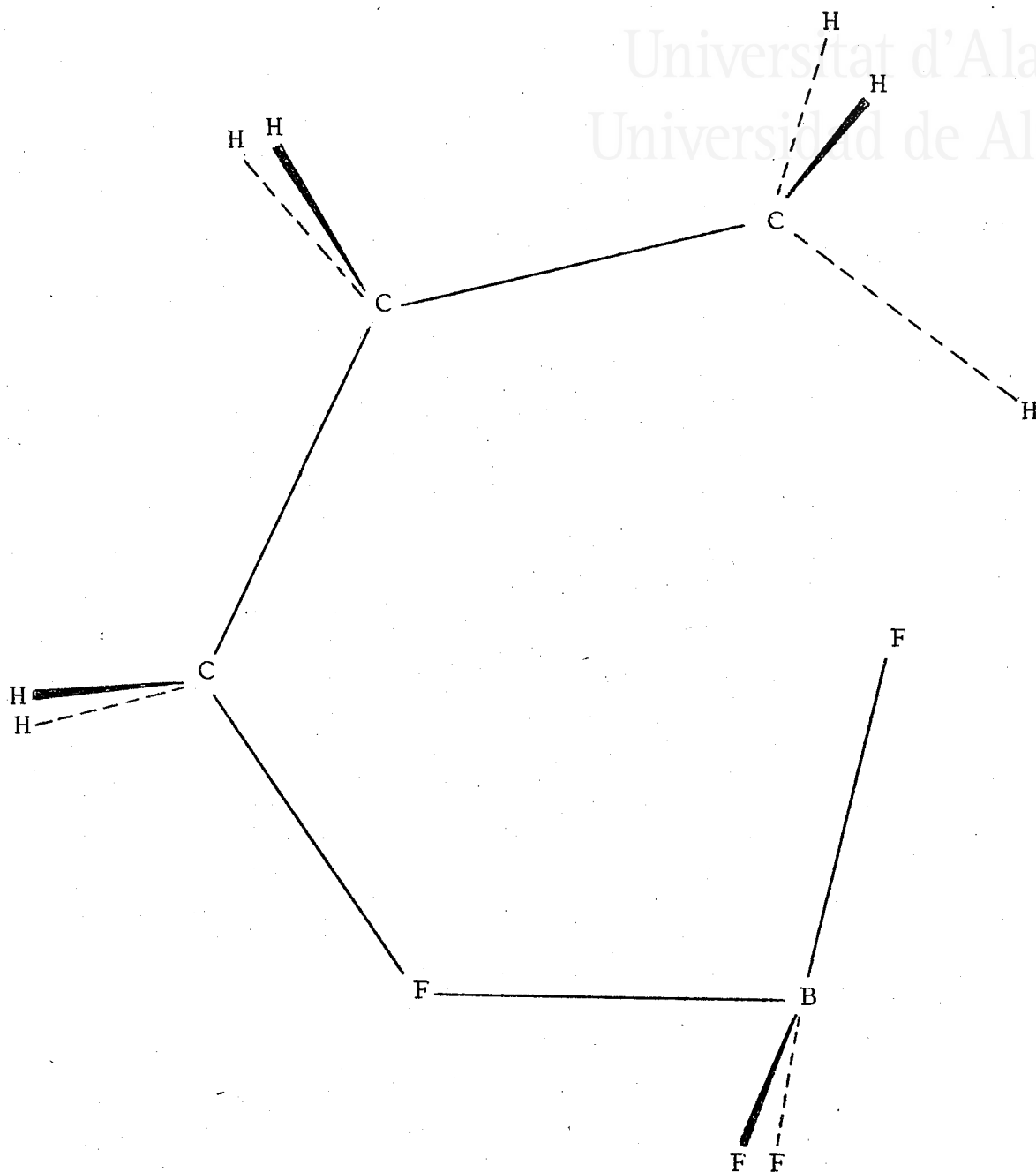


Figura 3.22.- Estructura del $\text{BF}_3\text{-FCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.
1^a etapa; $E_t = -2473,355 \text{ eV}$.

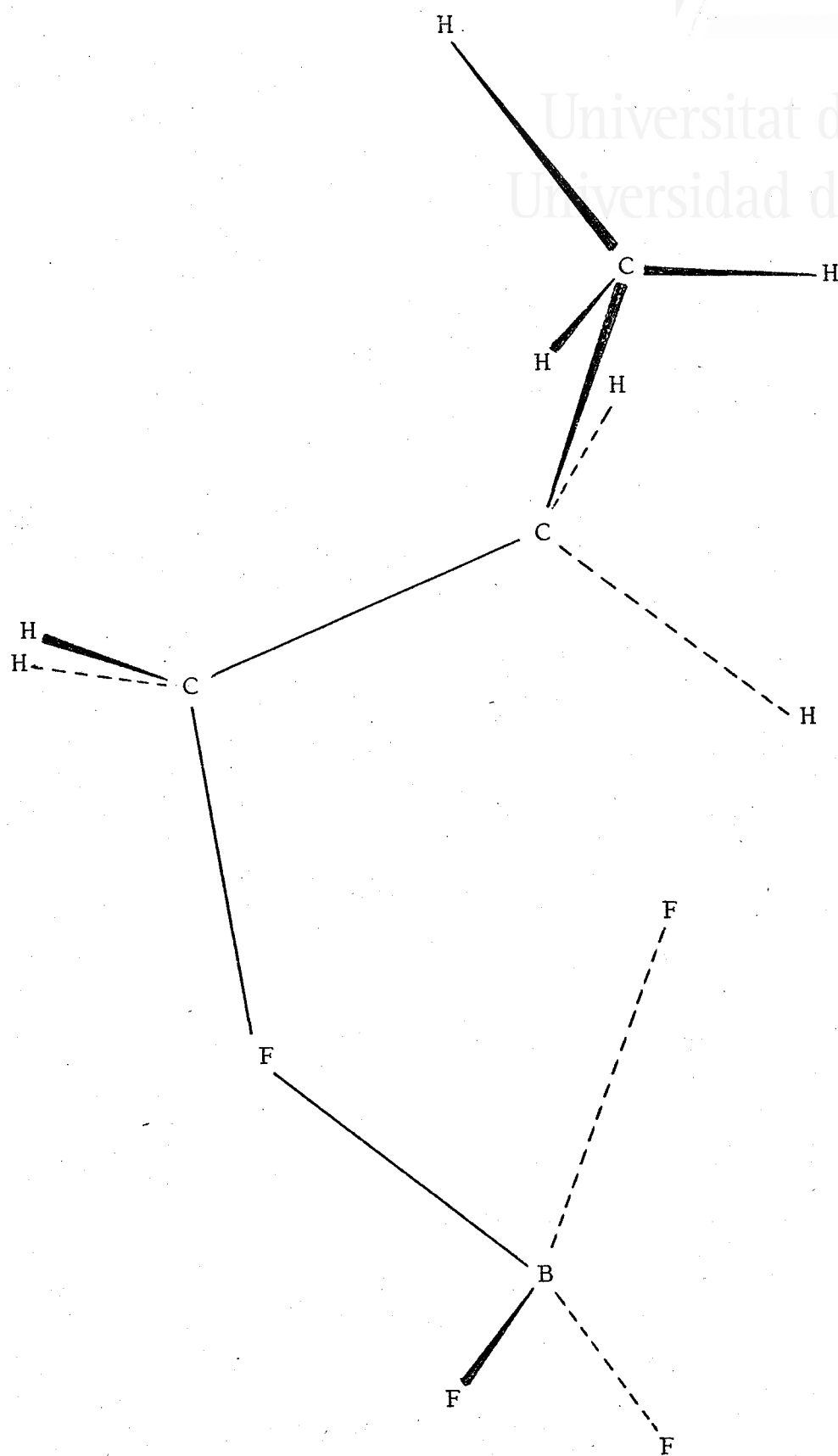


Figura 3.23.- Estructura del $\text{BF}_3\text{-FCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.
2ª etapa; $E_t = -2473, 729 \text{ eV}$.

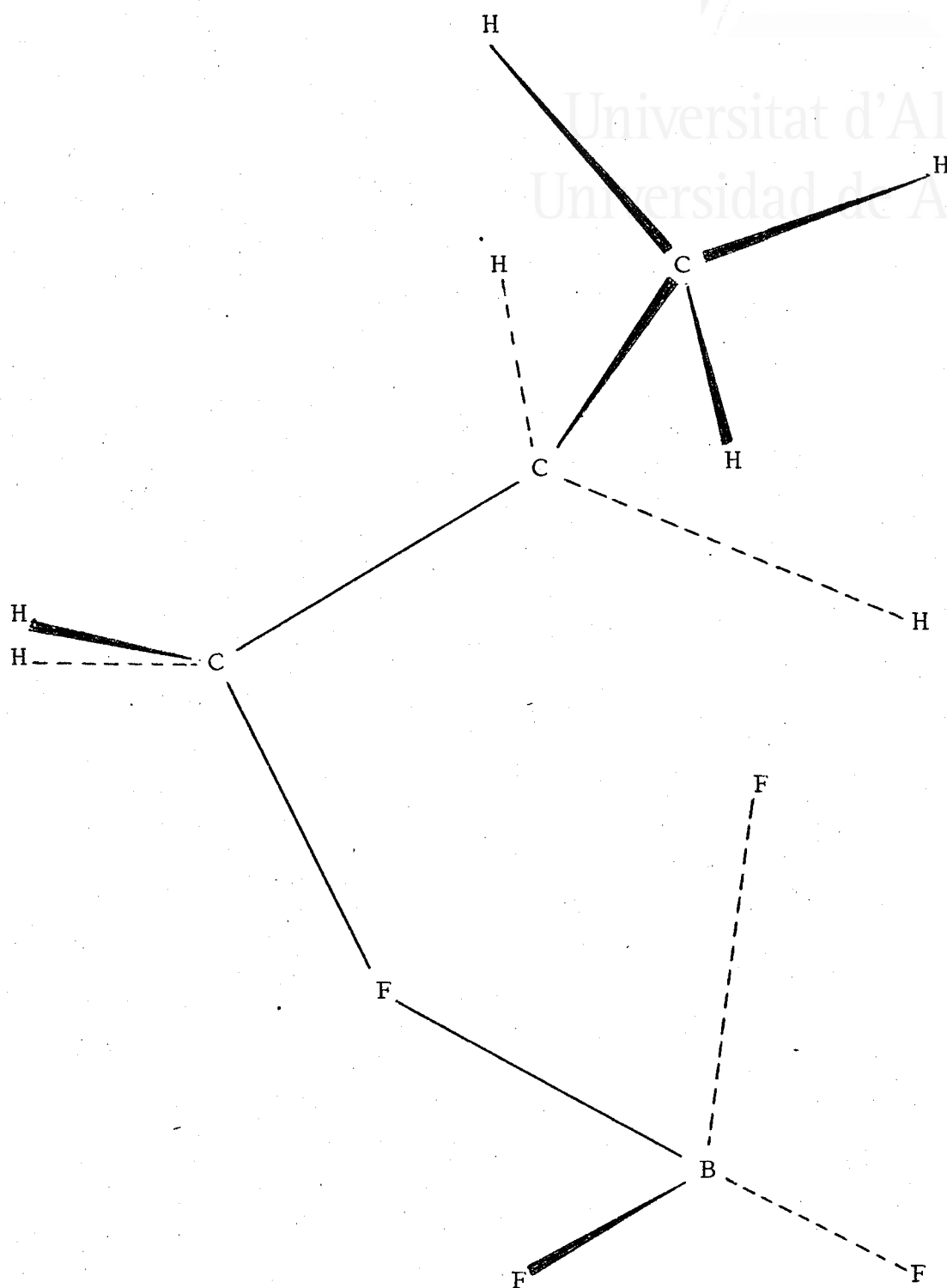


Figura 3.24.- Estructura del $\text{BF}_3\text{-FCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

3^a etapa; $E_t = -2473,865 \text{ eV}$.

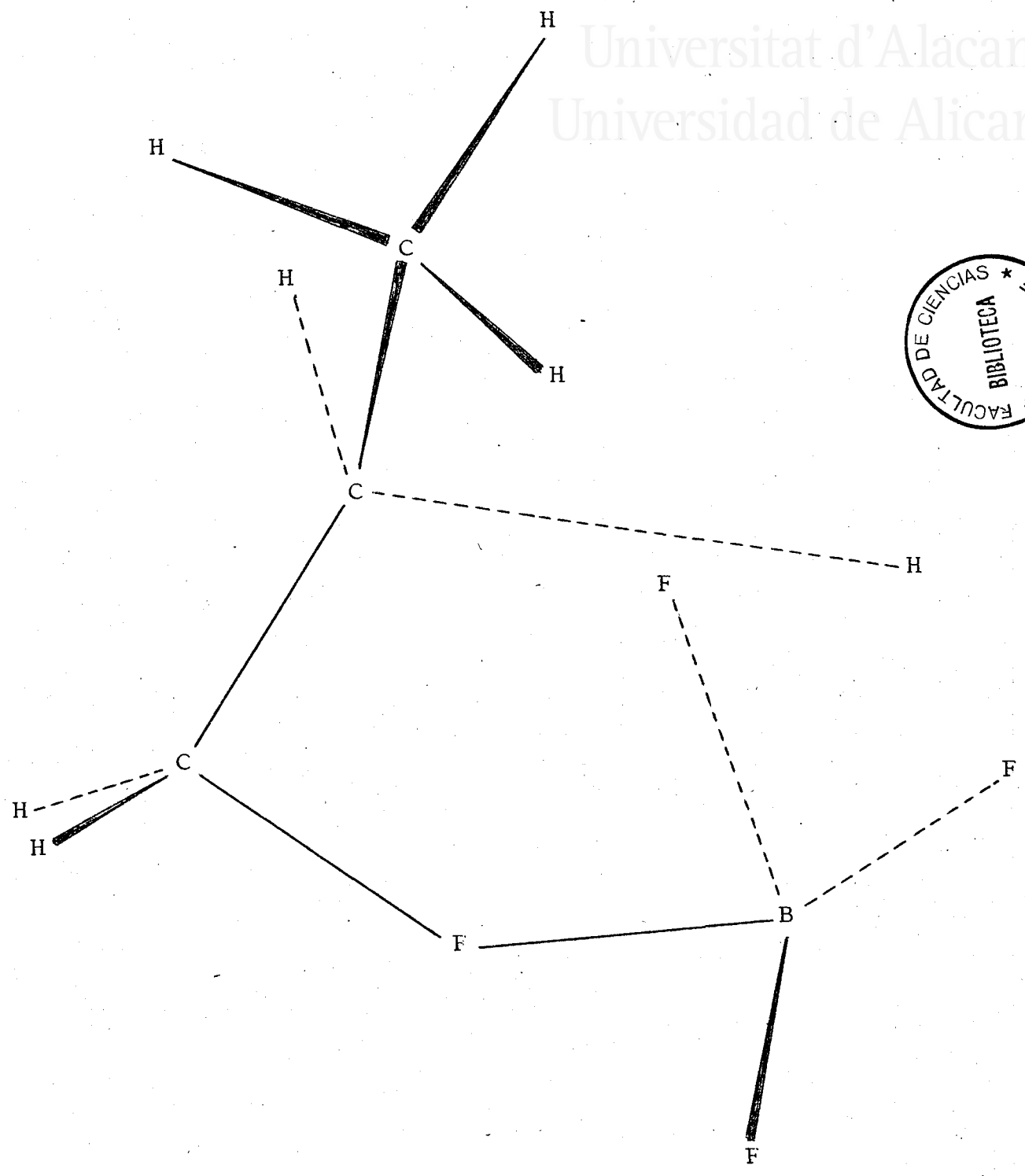


Figura 3.25.- Estructura del $\text{BF}_3\text{-FCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.
 4ª etapa; $E_t = -2476,108 \text{ eV}$.

Despues de las 50 primeras iteraciones, el complejo tiene la forma de la fig. 3.22 que se puede considerar como un ciclo heptagonal y que ya pone de manifiesto la tendencia del fluor a captar el átomo de hidrógeno. La etapa posterior (fig. 3.23) se caracteriza por la rotación del grupo metilo y la formación de un anillo hexagonal, para pasar 50 iteraciones mas tarde (fig. 3.24) a un alargamiento del enlace C-H, con reacomodación del grupo metilo y de los otros dos átomos de fluor, que nos hacen presagiar los dos estadios siguientes (figs. 3.25 y 3.19).

3.2.5.- Complejos $\text{BF}_3\text{-FCH}(\text{CH}_3)_2$.

En este caso, el último tratado, se han hallado dos tipos de estructuras distintos correspondientes a tres mínimos de energía diferentes. Una estructura formada por un doble anillo pentagonal en la que se conserva la disposición iso que los átomos de carbono tenían en el fluoruro de isopropilo (fig. 3.26), y otras dos estructuras con migración protónica de las que, la asimétrica con su ciclo pentagonal y su puente de hidrógeno entre átomos de fluor, sólo se diferencia de la correspondiente al caso precedente en que el grupo metilo está ahora unido al carbono 1; esta estructura resulta ser 37 Kcal/mol mas estable que la del doble anillo. La estructura simétrica es la misma que la encontrada en el caso anterior (figs. 3.27 y 3.20). Esta semejanza estructural se refleja en el valor de las energías, cuya diferencia para el caso de la disposición asimétrica es de unas 0,5 Kcal/mol, mientras que para las estructuras simétricas es, naturalmente, nula.

En la tabla 3.18, se recoge la geometria para el complejo $\text{BF}_3\text{-FCH}(\text{CH}_3)_2$ con estructura de doble anillo y en la tabla 3.19 la correspondiente a la estructura asimétrica con migración protónica de

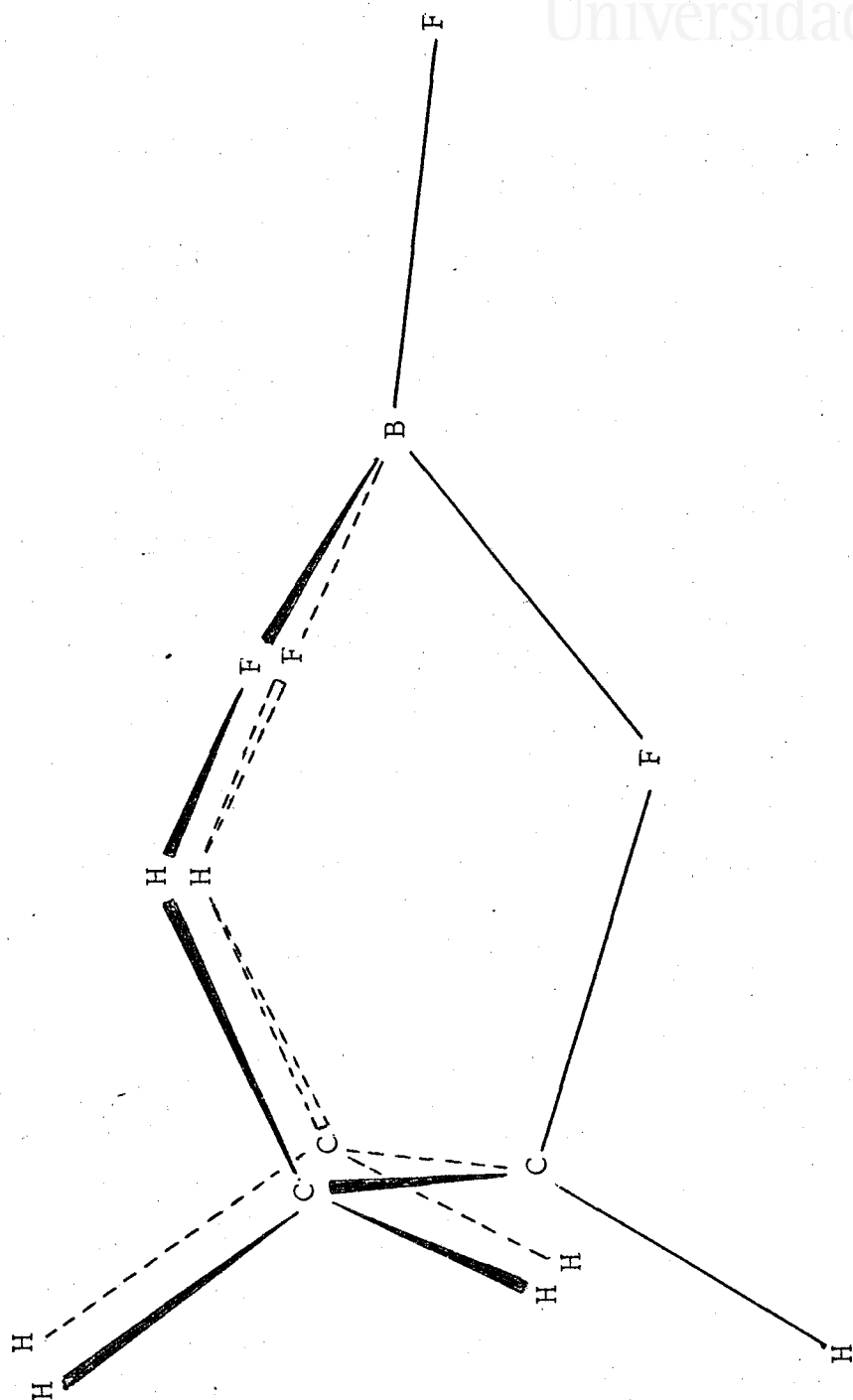


Figura 3.26.- Estructura de doble anillo
del $\text{BF}_3 - \text{FCH} - (\text{CH}_3)_2$.

Tabla 3.18.- Geometria MINDO/3 de la estructura de doble anillo del $\text{BF}_3\text{-FCH}(\text{CH}_3)_2$.

Nº	E.	L. e.	A. e.	A. d.	Ref.
1	B				
2	F	1,41			1
3	C	1,41	124,8		2 1
4	C	1,48	98,6	-63,4	3 2 1
5	C	1,48	98,0	64,2	3 2 1
6	F	1,31	134,1	179,9	1 2 3
7	F	1,39	75,1	53,9	1 2 3
8	F	1,39	73,8	-56,4	1 2 3
9	H	1,12	104,5	180,0	3 2 1
10	H	1,18	121,5	30,5	4 3 2
11	H	1,12	111,7	150,0	4 3 2
12	H	1,11	111,7	-93,0	4 3 2
13	H	1,19	121,9	-27,8	5 3 2
14	H	1,12	112,1	-147,3	5 3 2
15	H	1,11	111,8	95,4	5 3 2

Nº, número de orden; E., elemento; L.e., longitud de enlace; A.e., ángulo de enlace; A.d., ángulo diedro; Ref., referencia.

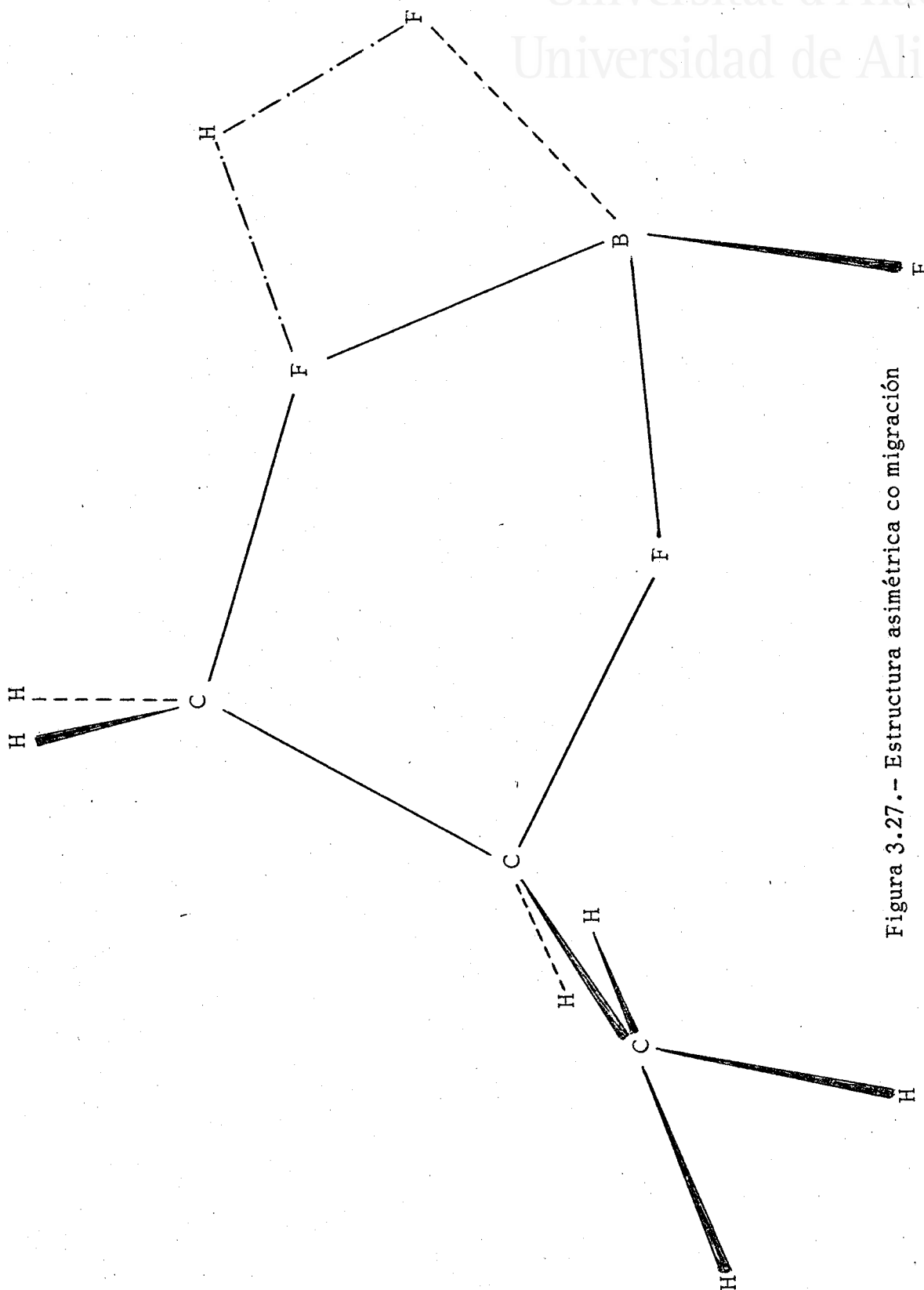


Figura 3.27.- Estructura asimétrica con migración
protónica del $\text{BF}_3\text{-FCH-(CH}_2\text{)}_2\text{}$.

Tabla 3.19.- Geometria MINDO/3 de la estructura asimétrica con migración protónica del $\text{BF}_3\text{-FCH}(\text{CH}_3)_2$.

Nº	E.	L. e.	A. e.	A. d.	Ref.
1	B				
2	F	1,41			1
3	C	1,41	147,0		2 1
4	C	1,46	88,6	2,1	3 2 1
5	H	2,41	117,0	12,9	4 3 2
6	C	1,48	107,4	-125,9	3 2 1
7	H	1,12	107,5	114,1	3 2 1
8	H	1,11	118,8	-109,1	4 3 2
9	H	1,11	117,9	118,9	4 3 2
10	H	1,11	112,3	-61,2	6 3 2
11	H	1,11	113,4	59,3	6 3 2
12	H	1,11	112,7	179,5	6 3 2
13	F	1,53	72,9	-7,9	1 2 3
14	F	1,28	78,2	149,6	1 2 3
15	F	1,38	135,2	-34,9	1 2 3

Nº, número de orden; E., elemento; L.e., longitud de enlace; A.e., ángulo de enlace; A. d., ángulo diédrico; Ref., referencia.

Tabla 3.20.- Cargas atómicas netas MINDO/3 de las estructuras BF - CH(CH₃)₂.

Atomo	Doble Anillo	A. c. m. p. ^a	S. c. m. p. ^b
B	1,06	0,55	0,58
F	-0,34	-0,16	-0,21
C	0,42	0,20	0,25
C	0,00	0,26	0,24
H	0,19	0,40	0,50
C	0,00	0,05	0,04
H	-0,06	-0,05	-0,05
H	-0,04	-0,04	-0,04
H	-0,02	-0,05	-0,05
H	-0,04	-0,01	0,01
H	0,19	0,00	0,00
H	-0,02	-0,03	-0,02
F	-0,39	-0,24	-0,25
F	-0,56	-0,48	-0,50
F	-0,39	-0,41	-0,50

^a A. c. m. p. = Asimétrica con migración protónica.

^b S. c. m. p. = Simétrica con migración protónica.

Tabla 3.21.- Energias (en eV) MINDO/3 de los complejos BF₃-FR.

Complejo	Abierta	Cerrada	A. c. m. p. ^a	S. c. m. p. ^b	Doble anillo
BF -FH	-2002,531	-2002,968			
BF -FCH	-2158,558	-2159,198	-2161,630	-2162,025	
BF -FCH CH			-2319,239	-2319,902	
BF -FCH CH CH			-2476,114	-2476,739	
BF -FCH(CH)			-2476,128	-2476,739	-2474,519

^aA. c. m. p. = Asimétrica con migración protónica.

^bS. c. m. p. = Simétrica con migración protónica.

dicho complejo. Ya queda dicho que la estructura simétrica con migración protónica de este aducto es idéntica a la estructura simétrica correspondiente al complejo con n-propilo (fig. 3.20; tabla 3.16).

En la tabla 3.20 presentamos la distribución de carga para las tres estructuras mencionadas. Puede comprobarse que para la estructura de doble anillo, sólo el átomo de carbono central del grupo iso queda fuertemente positivo, mientras que para las estructuras con desplazamiento protónico, los dos átomos de carbono del anillo pentagonal presentan cargas positivas parecidas, como ocurría en los casos anteriormente presentados.

Como recapitulación de todos los estudios realizados mediante el método MINDO/3, en la tabla 3.21, se recogen las energías (en eV) de todas las estructuras que aparecen como mínimos de energía.

3.3.- RESULTADOS AB INITIO.

Mostraremos en este apartado los resultados obtenidos realizando cálculos ab initio con una base mínima STO-3G y utilizando el programa GAUSSIAN 70 descrito en el apartado 2.3.1. Dado que el tamaño de algunos miembros de la serie haría prohibitivo el empleo de este programa por el enorme volumen de cálculos que conllevaría, nos hemos limitado a hacer un estudio más exhaustivo de la especie $\text{BF}_3\text{-FH}$, y para el siguiente término de la serie, es decir, el $\text{BF}_3\text{-FCH}_3$, hemos recalculado con el método ab initio y una base STO-3G los puntos estacionarios encontrados previamente mediante el método MINDO/3.

3.3.1.- Complejos BF₃-FH.

Utilizando la geometria MINDO/3 en cada caso, hemos obtenido la energía y distribución de carga de las dos estructuras que para este aducto habíamos encontrado (ver apartado 3.2.1.) y que se muestran en la tabla 3.22. Puede observarse que la estructura abierta resulta ser 16 Kcal/mol mas estable que la estructura cerrada. Por otro lado la estructura abierta calculada con la geometria optimizada MINDO/3 es unas 72 Kcal/mol menos estable que la obtenida previamente por Silla y col. (58) con la misma base, pero optimizando totalmente la geometria en los calculos ab initio. Esto nos muestra claramente que las geometrias encontradas con el método MINDO/3 no corresponden a las de un mínimo energético en los cálculos ab initio. Por este motivo, para clarificar cual de las dos estructuras resultaba mas estable en un método ab initio, hemos procedido a una optimización total de la estructura cerrada utilizando el programa GAUSSIAN 70 con una base mínima S10-3G.

Tabla 3.22.- Cargas atómicas netas y energía^a total S10-3G de las estructuras MINDO/3 del BF₃-FH.

Atomo	Abierta	Cerrada
B	0,66	0,63
F	-0,14	-0,24
H	0,34	0,39
F	-0,26	-0,24
F	-0,30	-0,27
F	-0,30	-0,27
E _t	-417,1412	-417,1157

^aEnergia en Hartrees.



Tabla 3.23.- Geometria S1O-3G de la estructura cerrada del BF_3-FH .

Nº	E.	L. e.	A. e.	A. d.	Ref.
1	B				
2	F	1,51			1
3	H	1,11	89,0		2 1
4	F	1,51	73,5	0,0	3 2 1
5	F	1,32	115,9	-110,8	3 2 1
6	F	1,32	115,9	110,8	3 2 1

Nº, número de orden; E., elemento; L.e., longitud de enlace; A.e., ángulo de enlace; A.d., ángulo diedro; Ref., referencia.

Tabla 3.24.- Cargas atómicas netas y energía^a S1O-3G para la estructura cerrada del BF_3-FH .

B	F	H	F	F	F	E _t
0,63	-0,24	0,35	-0,24	-0,25	-0,25	-417,2095

^a Energía en hartrees.

Se ha tomado como punto de partida la geometria obtenida previamente mediante el método MINDO/3. El resultado ha sido una estructura cíclica similar a la de la fig. 3.10, como un mínimo secundario de energía, ya que se encuentra 29 Kcal/mol por encima del mínimo obtenido por Silla para la estructura abierta.

En las tablas 3.23 y 3.24 se presentan la geometria y distribución atómica de carga para este mínimo secundario.

Aunque el método ab initio con una base STO-3G da como mas estable la estructura abierta previamente encontrada por otros autores, se ha de señalar sin embargo que se ha encontrado un segundo mínimo para una estructura cerrada gracias a haber realizado una exploración mucho mas completa de la hipersuperficie de potencial. Desde un punto de vista técnico, queremos hacer notar que el método de optimización utilizado en el programa GAUSSIAN 70 es un método iterativo con optimización sucesiva de los distintos parámetros geométricos. Es bien sabido que este procedimiento no es el mas adecuado para optimizar estructuras cíclicas, por lo que no podemos estar seguros de haber obtenido la mejor geometria cíclica posible.

3.3.2.- Complejos $\text{BF}_3\text{-FCH}_3$.

Debido al gran volumen de cálculo que representaría la optimización, aún con la base mínima STO-3G, de las cuatro estructuras MINDO/3 halladas para este aducto, sólo presentaremos los resultados ab initio de los puntos estacionarios MINDO/3 a título meramente orientador.

Tabla 3.25.- Cargas atómicas netas y energía^a total S1O-3G de las estructuras MINDO/3 del BF₃-FCH₃.

Atomo	Abierta	Cerrada	A.c.m.p. ^b	S.c.m.p. ^c
B	0,65	0,63	0,20	0,35
F	-0,11	-0,16	-0,09	-0,10
C	0,01	-0,08	0,03	-0,12
H	0,11	0,24	0,38	0,39
F	-0,30	-0,23	-0,18	-0,10
F	-0,29	-0,25	-0,20	-0,22
F	-0,29	-0,25	-0,25	-0,22
H	0,11	0,05	0,06	0,01
H	0,11	0,05	0,05	0,01
E _t	-455,7562	-455,2925	-454,8955	-454,9377

^aEnergías en hartrees.^bA.c.m.p. = Asimétrica con migración protónica.^cS.c.m.p. = Simétrica con migración protónica.

En la tabla 3.25 pueden verse los valores de las cargas atómicas netas y energías S10-3G, para las cuatro diferentes estructuras de este aducto que proporciona el método MINDO/3.

Como puede apreciarse, se repite el resultado obtenido en el caso precedente, apareciendo como más estable la estructura abierta. Dentro de las estructuras cíclicas, la que llamamos cerrada es más estable que las que tienen migración protónica y de estas, la simétrica es más estable que la asimétrica.

3.4.- DISCUSION DE RESULTADOS.

Hemos presentado los resultados de cálculos SCF MO sobre geometrías nucleares, energías y distribuciones electrónicas de las especies $\text{BF}_3\text{-FR}$ ($\text{R}=\text{H}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ y $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), con los métodos CNDO/2, MINDO/3 y ab initio con una base S10-3G.

Se ha visto ya que con el método CNDO/2 se obtenía, para el aducto $\text{BF}_3\text{-FH}$ dos estructuras, una abierta y otra cerrada mucho más estable. Se ha señalado ya que el método CNDO/2 exagera la estabilización de la formación de puentes de hidrógeno. Sin embargo, el estudio por este método de los demás miembros de la serie nos ha llevado a resultados totalmente carentes de significado químico, ya que el átomo de boro se encontraba más fuertemente enlazado con los átomos de carbono e hidrógeno del grupo alquilo, que con el átomo de fluor. Esto se puede constatar tanto por las distancias interatómicas como por los índices de enlace de Wiberg que suministra el programa GEOMO.

Los resultados MINDO/3, daban estructuras cíclicas co-

mo las mas favorables que, sin estar en desacuerdo con la intuición química, eran sin embargo nuevas claves de interpretación de los fenómenos observados. A fin de discutir su significado físico nos ha parecido oportuno contrastar los resultados MINDO/3 con resultados ab initio utilizando la base STO-3G, en dos etapas sucesivas: primero, recalculando las estructuras obtenidas mediante el método MINDO/3 y segundo, haciendo una optimización total con el método ab initio. Pero, dado el enorme volumen de cálculo que representa realizar este segundo objetivo, nos hemos visto obligados a restringirnos a la optimización total sólo del primer y más sencillo término de la serie.

Dividiremos este apartado de discusión de los resultados MINDO/3 comparándolos, en primer lugar con los estudios experimentales y, en segundo lugar con otros estudios teóricos.

3.4.1.- Comparación de los resultados MINDO/3 con estudios experimentales.

En la introducción ya se ha señalado la discusión suscitada sobre la estructura iónica o polar del complejo formado entre el haluro de alquilo y el ácido de Lewis, a partir de diferentes datos experimentales. Los cálculos realizados sobre las especies $\text{BF}_3\text{-FR}$ han dado complejos con un elevado carácter polar como puede comprobarse en las diferentes tablas de distribuciones de carga, no apareciendo especies iónicas energéticamente mas favorables. Para confirmar estos resultados, se han recalculado, tanto para los miembros de la serie R-F como para los de la serie $\text{BF}_3\text{-FR}$, las energías del complejo y la suma energética de los dos iones a que da lugar, haciendo para cada compuesto una optimización total con el método MINDO/3. En la tabla 3.26 se da la diferencia de energía en

Tabla 3.26.- Diferencia de energías MINDO/3 entre pares iónicos y complejos polares para las especies F-R y BF₃-FR.

R	$E(F^-) + E(R^+) - E(FR)^b$	$E(BF_4^-) + E(R^+) - E(BF_3 \cdot FR)^c$
H	29,503	14,735
metilo	25,470	13,115
etilo	24,156	12,022
n-propilo	24,030	12,115
isopropilo	23,368	11,350

^aEnergías en eV.

^bFR \rightarrow F⁻ + R⁺

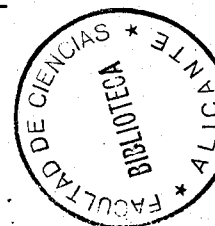
^cBF₃ - FR \rightarrow BF₄⁻ + R⁺



tre los pares iónicos y los complejos polares. Puede observarse en primer lugar que los complejos polares son claramente mas estables que los pares iónicos, en segundo lugar que la estabilidad relativa de los pares iónicos frente a los complejos polares va aumentando dentro de la serie conforme lo hace la cadena carbonada y, en tercer lugar que la asociación con el ácido de Lewis favorece la formación de los pares iónicos. En conclusión, los estudios teóricos mediante el método MINDO/3 dan como mas favorables los complejos polares que los pares iónicos. No obstante, debe señalarse que estos estudios teóricos se refieren a moléculas aisladas y para poderse comparar con resultados experimentales debería incluirse la acción del disolvente que tenderá a estabilizar la formación de pares iónicos tanto más cuanto mas polar sea. Sin embargo, dada la gran diferencia de energía que aparece en la mencionada tabla, es de esperar que la acción del disolvente no llegue a provocar la disociación iónica sino que su único efecto sea aumentar la polaridad del complejo.

El resultado fundamental de los cálculos MINDO/3 ha sido la aparición de estructuras cíclicas como las especies mas estables del complejo formado entre el ácido de Lewis y el haluro de alquilo. En el $\text{BF}_3\text{-FCH}_3$ se forma una especie cerrada a través de un átomo de hidrógeno situado entre el carbono y el fluor que no es la mas estable, sin embargo se trata de un mínimo secundario y solo se pasa a especies con migración protónica a traves de barreras de potencial; por el contrario, a partir del término $\text{BF}_3\text{-FC}_2\text{H}_5$ se forman espontáneamente pentaciclos BFCCF , produciéndose la migración protónica de una forma espontánea tal como se ha mostrado en la secuencia presentada en el apartado 3.2.4. Es interesante observar, que mientras en los compuestos F-R solamente el carbono unido al fluor presentaba una carga fuertemente positiva y por tanto fuerte caracter electrofílico, en los pentaciclos que aparecen al acomplejarse con el ácido de Lewis, ambos carbonos presentan una parecida carga positiva

puediéndose realizar por cualquiera de ellos el ataque electrófilo. Esto permite interpretar el hecho experimental ampliamente conocido (2) de que en la alquilación Friedel-Crafts se obtengan varios isómeros. Así, en el caso del propilo se obtiene una mezcla de los derivados n-propilo e isopropilo, tanto si se ataca con haluros de n-propilo como si se hace con los de isopropilo. Incluso en el caso del etilo, cuando se puede distinguir uno de los carbonos se comprueba que se obtienen los dos productos posibles (138). Este hecho podría también interpretarse mediante una isomerización previa al ataque aromático como efectivamente se ha comprobado que sucede (19). Este fenómeno de isomerización previa en el complejo formado entre el haluro de alquilo y el ácido de Lewis, puede también interpretarse perfectamente a partir de las estructuras obtenidas en los cálculos MINDO/3, ya que los dos átomos de carbono presentan distancias parecidas a los átomos de fluor a los que están unidos y por tanto, al disociarse el complejo en el ácido de Lewis y el haluro de alquilo, puede hacerlo por cualquiera de los dos enlaces, recibiendo el átomo de carbono cuyo enlace se rompe el hidrógeno vía intra o intermolecular.



3.4.2.- Comparación de los resultados MINDO/3 con otros estudios teóricos.

Como ya se he mencionado en la introducción, el único trabajo publicado en la bibliografía es el de Silla y col. (58), en el que se estudia solo el $\text{BF}_3\text{-FH}$ tomando el hidrógeno como prototipo del grupo alquilo. En este cálculo, realizado por un método ab initio con la base mínima S10-3G, obtuvieron un mínimo en la hipersuperficie de potencial correspondiente a una estructura abierta. Esta estructura se recalculó con la base extendida 4-31G. En ambos cálculos aparece claramente un incremento en la carga positiva del hidrógeno al pasar de la especie F-H a la $\text{BF}_3\text{-FH}$,

explicándose así el aumento del carácter electrofílico por la acción del ácido de Lewis como catalizador. En nuestro trabajo además de los cálculos MINDO/3 que forman la base fundamental del mismo, se han hecho como contrapunto cálculos CNDO/2 y ab initio. En los cálculos CNDO/2 apareció, además de la estructura abierta una estructura cerrada que, como sucede en el caso del MINDO/3, es también más estable. La estabilidad de esta estructura cerrada con un fuerte puente de hidrógeno entre dos átomos de fluor se ve exagerada por el método CNDO/2, que como queda dicho es una característica del mismo.

Con el método ab initio, al recalcularse mediante la base S10-3G los puntos MINDO/3, se ha obtenido como más estable la estructura abierta, pero con una estabilización muy inferior a la obtenida por Silla y col. lo cual demuestra que las geometrías óptimas en el método MINDO/3 distan mucho de ser las geometrías óptimas en los cálculos S10-3G, por ello se procedió a una exploración más completa de la hipersuperficie de potencial que la realizada por Silla, apareciendo ahora un mínimo secundario correspondiente a una estructura cerrada.

Ya se ha señalado anteriormente que la optimización llevada a cabo para obtener esta segunda estructura se realizó sobre los distintos parámetros geométricos sucesivamente, lo que no es la mejor metodología para estudiar estructuras cíclicas. Otro aspecto a señalar, es que la estabilidad relativa entre dos estructuras estables es muy sensible a la base utilizada y a que se introduzca la energía de correlación, como no faltan ejemplos en la bibliografía (139). Por ello, hemos recalculado con la base 4-31G ambas estructuras y de nuevo, en esta base, la estructura abierta aparece como más estable ($E_t(\text{abierta}) = -422,6891$ u.a. y $E_t(\text{cerrada}) = -422,6087$ u.a.). No sabemos si la inclusión en la base de funciones de polarización más adaptadas a la formación de ciclos, invertirían estos resul-

tados. Dada la discrepancia entre los resultados MINDO/3 y los ab initio es de sospechar que la energía de correlación juegue un papel fundamental en la estabilidad relativa de ambas estructuras, ya que la energía de correlación está incluida en la parametrización del método MINDO/3 mientras que en los cálculos ab initio realizados con un solo determinante de Slater no se ha considerado dicha energía que claramente, no será constante al diferir en el número de enlaces formados en las estructuras abierta y cerrada.

Lo mas importante de los cálculos ab initio y semiempíricos realizados es que en los tres métodos de cálculo aparece un mínimo correspondiente a la formación de estructuras cerradas, fácilmente comprensible por la estabilización que aporta la formación de puentes de hidrógeno entre átomos de fluor. Este resultado parece ser independiente del método de cálculo utilizado y tiene significado físico. Por el contrario, la estabilización relativa entre estructuras abiertas y cerradas difiere según se use un método semiempírico o un cálculo ab initio sin funciones de polarización y sin introducir la energía de correlación. Una discusión mas seria de este aspecto exigiría un cálculo ab initio con una base suficientemente extendida e introducción de la energía de correlación y, realizando una optimización en dichas condiciones. Sin embargo, prescindiendo del veredicto definitivo de estos cálculos teóricos, es suficiente la existencia de mínimos energéticos correspondientes a estructuras cíclicas para comprender la importancia que tendrán dichas estructuras en la interpretación de los fenómenos observados en las reacciones de Friedel-Crafts ya que, al existir en ellas una población apreciable, de acuerdo con la ley de distribución de Boltzmann, pueden jugar un papel significativo en el mecanismo de dichas reacciones.

4. CONCLUSIONES.

1.- Para la especie $\text{BF}_3\text{-FH}$ se obtienen, tanto con el método ab initio con la base STO-3G como con los métodos semiempíricos CNDO/2 y MINDO/3, dos estructuras estables, una abierta y otra cerrada. Esta última estructura, que responde a la estabilización por la formación del puente de hidrógeno entre dos átomos de fluor, no había sido anteriormente detectada en una exploración parcial de la hipersuperficie de potencial.

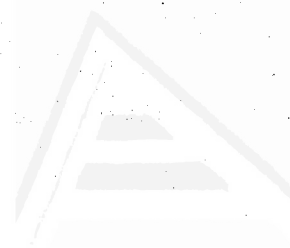
2.- La estabilización relativa entre las estructuras abierta y cerrada de la especie $\text{BF}_3\text{-FH}$ depende del método de cálculo utilizado. La estructura abierta es mas estable en un cálculo ab initio con la base STO-3G, mientras que la estructura cerrada resulta favorecida con los métodos semiempíricos. Sólo la optimización de la geometria con un cálculo ab initio que introdujera funciones de polarización y la energía de correlación, permitiría dilucidar cual de las dos estructuras es la mas estable.

3.- Para la especie $\text{BF}_3\text{-FCH}_3$ se han obtenido, con el método MINDO/3 y separadas por barreras de potencial, cuatro estructuras estables que corresponden en orden creciente de estabilidad a, una estructura abierta, una estructura cerrada con puente de hidrógeno entre el átomo de carbono y un átomo de fluor y dos estructuras con migración de un protón que forma un puente de hidrógeno entre dos átomos de fluor, una asimétrica y otra simétrica.

4.- Para las especies $\text{BF}_3\text{-FR}$, con R = etilo, n-propilo e isopropilo, se han obtenido con el método MINDO/3 solo dos estructuras estables correspondientes a la migración de un protón para formar puente de hidrógeno entre átomos de fluor, una asimétrica y otra simétrica, formándose el anillo pentagonal BFCCF.

5.- La formación de complejos polares en las especies $\text{BF}_3\text{-FR}$ resulta ser mas favorable que la formación de pares iónicos, sin embargo, estos se ven relativamente mas favorecidos en las especies asociadas con el ácido de Lewis que en las especies libres y a medida que se avanza en los términos de la serie.

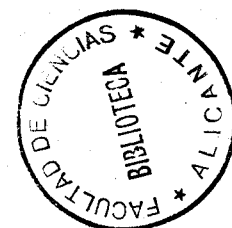
6.- Los dos átomos de carbono del anillo pentacíclico en los complejos $\text{BF}_3\text{-FR}$, para R = etilo, n-propilo e isopropilo, presentan una carga positiva parecida explicándose así que en el ataque electrofílico se produzca una isomerización de los derivados de propilo e isopropilo, así como del etilo con un átomo de carbono marcado. Esta isomerización se observa tambien cuando sólo el ácido de Lewis está presente, lo que se explica porque las dos distancias F-C presentan valores parecidos. El significado cinético de estas estructuras cíclicas permanece aunque no sean mínimos absolutos de energía.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

5.- BIBLIOGRAFIA

1. FRIEDEL, C. y J.M. CRAFTS, Bull. Soc. Chim. France, (2) 27, 530 (1877).
2. OLAH, G.A., "Friedel-Crafts and Related Reactions" Vol. II. (Interscience Publishers), New York, 1964.
3. OLAH, G.A., S.J. KUHN y J.A. OLAH, J. Cem. Soc., 2174 (1957).
4. COLLOWAY, N.O., J. Am. Chem. Soc., 59, 1474 (1937).
5. SMITH, L.I. y F.J. DOBROVOLUY, J. Am. Chem. Soc., 48, 1413 (1926).
6. KORSHAK, V.V. y G.S. KOLESNIKOV, J. Gen. Chem. U.S.S.R., 14, 10925 (1944).
7. KORSHAK, V.V. y G.S. KOLESNIKOV, J. Gen. Chem. U.S.S.R., 17, 1643 (1947).
8. MURAKAMI, M. y Y. YUKAWA, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 71, 277 (1950).
9. PRINS, J., Chem. Weekblad, 24, 615 (1927).
10. TUROVA-POLLAK, M.B. y M.A. MASLOVA, J. Gen. Chem., U.S.S.R., 26, 2710 (1956).
11. RAY, J.N., J. Chem. Soc., 117, 1335 (1920).
12. MEERWEN, H., Ann., 455, 227 (1927).
13. KORSHAK, V.V. y N.N. LEBEDEV, J. Gen. Chem., U.S.S.R., 18, 1766 (1948).
14. LEBEDEV, N.N., Zh. Fiz. Khim., 22, 1505 (1948).
15. BROWN, H.C. y W.J. WALLACE, J. Am. Chem. Soc., 75, 6265 (1953).
16. BROWN, H.C. y H.W. PEARSHALL, J. Am. Chem. Soc., 74, 191 (1952).
17. BURWELL-ARCHER, J. Am. Chem. Soc., 64, 1032 (1942).
18. BROWN, PEARSHALL, EDDY, WALLACE, GRAYSON y NELSON, Ind. Eng. Chem., 43, 1462 (1953).
19. HART, H., Wm.L. SPLIETHOFF y H.S. ELEUTRIO, J. Am. Chem. Soc., 76, 4547 (1954).



20. SORDO, T.L., Tesis Doctoral, Barcelona 1980.
21. NELSON, K.L. y H.C. BROWN, Chemistry of Petroleum Hydrocarbons, Vol. VIII, Chapter 56, Reinhold Publishing Corp., New York, 1955.
22. OLAH, G.A. y S.J. KUHN, J. Am. Chem. Soc., 80, 6535 (1958).
23. BROWN, H.C. y J.D. BRADY, J. Am. Chem. Soc., 74, 3570 (1952).
24. OLAH, G.A. y S.J. KUHN, J. Am. Chem. Soc., 80, 6541 (1958).
25. ALLEN, R.H. y L.D. YATS, J. Am. Chem. Soc., 83, 2799 (1961).
26. CHOI, S.U. y H.C. BROWN, J. Am. Chem. Soc., 81, 3315 (1959).
27. DAUDEL, R., "Theorie quantique de la reactivité chimique" Gauthier-Villars, Paris (1967) p. 7-9.
28. LAIDLER, K.J., "Theories of Chemical Reactions Rates" McGraw-Hill, New York (1969), Chapter 3.
29. SILLA, E.B., Millars V, 149 (1978).
30. MULLIKEN, R.S., J. Chim. Phys., 46, 497,675 (1949).
31. HUCKEL, E., Z. Physik, 70, 204 (1931).
32. WHELAND, G.W. y L. PAULING, J. Am. Chem. Soc., 57, 2086 (1935).
33. SCROCCO, E., R. BONACCORSI y J. TOMASI, J. Chem. Phys., 52, 5272 (1970); SCROCCO, E. y J. TOMASI, "Adv. in Quantum Chem., Vol.II, 115 (1978); SCROCCO, E. y J. TOMASI, Topics in Current Chemistry, 42, (1973).
34. BERTRAN, J., O. CHALVET, R. DAUDEL, T.F.W. MCKILLOP y G.H. SCHMID, Tetrahedron, 26, 339 (1970).
35. SALEM, L., "The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems" Benjamin Reading, 3ª Edición.
36. HEHRE, W.J. y J.A. POPLÉ, J. Am. Chem. Soc., 94, 6901 (1972).
37. GLEGHORN, J.T. y F.W. MCKONKEY, J.C.S. Perkin II, 1078 (1976).
38. HEIDRICH, D., y M. GRIMMER, Internat. J. Quantum Chem. IX, 923 (1975).
39. JAKUBETZ, W. y P. SCHUSTER, Tetrahedron, 27, 101 (1971); Angew. Chem. Internat. Ed. Engl., 10, 497 (1971).

40. SCHOELLER, W.W. y G.E. SCHENK, *Tetrahedron*, 29, 425 (1973).
41. ERMILER, W.C., R.S. MULLIKEN y E. CLEMENTI, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 388 (1976).
42. HELGSTRAND, E., *Acta Chem. Scand.*, 24, 3687 (1970).
43. SILLA, E., J. BERTRAN y J.I. FERNANDEZ-ALONSO, *J. Chem. Soc., Perkin II*, 366 (1975).
44. SILLA, E., J. BERTRAN, E. CANADELL y J.I. FERNANDEZ-ALONSO, *J. Chem. Soc., Perkin II*, 1789 (1976).
45. SORDO, T.L., Tesis Doctoral, Barcelona 1980.
46. COMPANION, J., *J. Phys. Chem.*, 77, 3085 (1973).
47. LEIBOVICI, C., *J. Mol. Str.*, 14, 459 (1972).
48. LEIBOVICI, C. y O. LABARRE, *J. Fluorine Chem.*, 3, 409 (1973).
49. BOYD, H., *Can. J. Chem.*, 51, 1151 (1973).
50. HALL, J.H., Jr. THOMAS, A. HALGREN, D.A. KLEIER y W.N. LIPSCOMB, *Inorg. Chem.*, 13, 2520 (1974).
51. AMSTRONG, D.R., *Chem. Comp.*, 1969, 856.
52. AMSTRONG, D.R. y P.G. PERKINS, *Theoret. Chim. Acta*, 15, 413 (1969).
53. SCHWARTZ, M.E. y L.C. ALLEN, *J. Chem. Soc.*, 92, 1466 (1970).
54. WALKER, T.E.H. y J.A. HORSLEY, *Mol. Phys.*, 21, 939 (1971).
55. HEHRE, W.J. y J.A. POPLÉ, *J. Chem. Phys.*, 56, 4233 (1972).
56. GOUTIER, D. y L.A. BURNELLE, *Chem. Phys. Letters*, 18, 460 (1973).
57. FITZPATRIK, M.J., *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 9, 965 (1973).
58. SILLA, E., E. SCROCCO y J. TOMASI, *Theoret. Chim. Acta*, 40, 343 (1975).
59. SO, S.P. y W.G. RICHARDS, *Chem. Phys. Letters*, 32, 231 (1975).
60. POPLÉ, J.A. y M.S. GORDON, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 4253 (1967).
61. GORDON, M.S. y J.A. POPLÉ, *J. Chem. Phys.*, 1968, 49(10), 4646-50.

62. HUSH, N.S. y G.A. SEGAL, *Discuss. Faraday Soc.*, 1968, 45, 23-9.
63. ARRIGHINI, G.P., G. Guidoltri, M. MAESTRO, R. MOCRIA y O. SALVETTI, *J. Chem. Phys.*, 1969, 51(2), 480-6.
64. BINGHAN, R.C., M.J.S. DEWAR y D.H. LO, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 1307 (1975).
65. DEWAR, M.J.S. y H.S. RZEPA, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 58 (1978).
66. BOCA, R., P. PELIKAN y L. VALKO, *J. Mol. Struct.*, 50 (1978), 161-171.
67. DEWAR, M.J.S. y W. THIEL, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 4899 (1977).
68. DEWAR, M.J.S. y H.S. RZEPA, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 59 (1978).
69. LATHAN, W.A., L.A. CURTISS, W.J. HEHRE, J.B. LISLE y J.A. POPLÉ, *Prog. Phys. Org. Chem.*, 11, 175 (1974).
70. KOLLMAN, P. y S. ROTHENBERG, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 1333 (1977).
71. JORGENSEN, W.L. y M.E. COURNOYER, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 5278 (1978).
72. HEHRE, W.J., R.F. STEWART y J.A. POPLÉ, *J. Chem. Phys.*, 51, 2657 (1969).
73. DITCHFIELD, R., W.J. HEHRE, L.A. CURTISS y J.A. POPLÉ, *J. Chem. Phys.*, 51, 2657 (1969).
74. KUCHITSU, K. y S. KOUAKA, *J. Chem. Phys.*, 45, 4342 (1966).
75. YEH, H.J.C. y J.C. RAGLE, *J. Phys. Chem.*, 72, 3688 (1968).
76. KOLLMAN, P., J. MCKELVEY, A. JOHANSSON y S. ROTHENBERG, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 955 (1975).
77. ALAGONA, G., E. SCROCCO, E. SILLA y J. TOMASI, *Theoret. Chim. Acta*, 45, 127 (1977).
78. HEHRE, W.J., R.F. STEWART y J.A. POPLÉ, *J. Chem. Phys.*, 54, 724 (1971).
79. HEHRE, W.J. y J.A. POPLÉ, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 6901 (1972).
80. McCAULEY, D.A. y A.P. LIEN, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 2013 (1951).

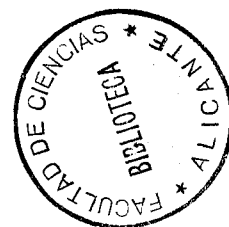
81. MACKOR, E.L., A. HOFSTRA y J.H. VAN DER WAALS, Trans. Faraday Soc., 54, 66 (1958).
82. BORN, M. y J.R. OPPENHEIMER, Ann. Physik, 84, 457 (1927).
83. HARTREE, D.R., Proc. Cambrige Phil. Soc., 24, 89 (1928)
84. FOCK, V., Z. Physik, 61, 126 (1930).
85. ROOTHAN, C.C.J., Rev. Mod. Phys., 23, 69 (1951).
86. BERTHIER, G., "Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology" P.O. Lowdin y B. Pullman Eds., Academic Press, New York (1964), p. 57.
87. ROOTHAN, C.C.J., Rev. Mod. Phys., 32, 179 (1960).
88. AMOS, A.T. y G.G. HALL, Proc. Roy. Soc. (London), A263, 483 (1961).
89. KUTZELNIGG, W., Fortsch. Chem. Forsch., 41, 31 (1973).
90. KUTZELNIGG, W., "Pair Correlation Theories" en Methods of Electronic Structure Theory, F.H. Schaeffer III Ed., Plenum Press, New York (1977), p. 129.
91. DUNNING, Jr., T.H. y P.J. HAY, "Methods of Electronic Structure Theory" Vol. III. Modern Theoretical Chemistry, F.H. Schaeffer Ed., Plenum Press, New York (1977), Cap. 1.
92. RICHARDS, W.G. y D.A. HOOSLEY, "Ab initio Molecular Orbital Calculations for Chemists", Clarendon Press, Oxford (1970), Cap. 9.
93. CSIZMADIA. I.G., "Theory and Practice of MO Calculations on Organic Molecules", Elsevier, Smsterdam (1976), Cap. XII.
94. HEHRE, W.J., Acc. Chem. Research, 9, 399 (1976).
95. SLATER, J.C., Phys. Rev., 36, 57 (1930).
96. BOYS, J.A., Proc. Roy. Soc. (London). A200, 542 (1950).
97. POPLI, J.A. y D.L. BEVERIDGE, "Approximate Molecular Orbital Theory", McGraw-Hill, New York (1970).
98. JUG, K., Theoret. Chim. Acta (Berl.), 14, 91 (1969).

99. KLOPMAN, G. y B.O. O'LEARY, Fortschr. Chem. Forsch., 15, 445 (1970).
100. DEWAR, M.J.S., Fortschr. Chem. Forsch., 23, 1 (1971).
101. FERNANDEZ-ALONSO, J.I., "Quantum Mechanics of Molecular Conformations" (ed. B. Pullman), John Wiley, New York, 1976, p. 117.
102. PARR, R.G., J. Chem. Phys., 20, 239 (1952).
103. PARISER, R. y R.J. PARR, J. Chem. Phys., 21, 446 (1953).
104. POPLÉ, J.A., Trans. Faraday Soc., 49, 1373 (1953).
105. HOFFMANN, R., J. Chem. Phys., 39, 1397 (1963).
106. POPLÉ, J.A. y D.P. SANTRY, Mol. Phys., 7, 269 (1964).
107. POPLÉ, J.A., D.P. SANTRY y G.A. SEGAL, J. Chem. Phys., 43, 5129 (1965).
108. POPLÉ, J.A. y G.A. SEGAL, J. Chem. Phys., 43, 5136 (1965).
109. POPLÉ, J.A. y G.A. SEGAL, J. Chem. Phys., 44, 3289 (1966).
110. DEL BENE, J. y H.H. JAFFE, J. Chem. Phys., 48, 1807, 4050 (1968).
111. POPLÉ, J.A., D.L. BEVERIDGE y P.A. DOBOSH, J. Chem. Phys., 47, 2026 (1967).
112. DEWAR, M.J.S. y W. THIEL, J. Am. Chem. Soc., 99, 4899 (1977).
113. BAIRD, B.C. y M.J.S. DEWAR, J. Chem. Phys., 50, 1262 (1969).
114. DEWAR, M.J.S. y E. HASELBACH, J. Am. Chem. Soc., 92, 590 (1970).
115. BODOR, N., M.J.S. DEWAR, A. HARGET y E. HASELBACH, J. Am. Chem. Soc., 92, 3854 (1970).
116. DEWAR, M.J.S. y D.H. LO, J. Am. Chem. Soc., 94, 5296 (1972).
117. BODOR, N., M.J.S. DEWAR y D.H. LO, J. Am. Chem. Soc., 94, 5303 (1972).
118. BINGHAM, R.C., M.J.S. DEWAR y D.H. LO, J. Am. Chem. Soc., 97, 1285 (1975).

119. FLETCHER, R., "Optimization!" R. Fletcher Ed., Academic Press, London and New York (1969), p.1.
120. NELDER, J.A. y R. MEAD, Computer J., 7, 308 (1964).
121. SMITH, C.S., N.C.B. Sc. Dept. Report, S.C. 864 / MR / 40 (1962).
122. STEWART III, G.W., J. Ass. Comput., 14, 72 (1967).
123. PULAY, P., Mol. Phys., 17, 197 (1969); 18, 473 (1970).
124. DAVIDON, W.C., Argonne Natl. Lab. Report, ANL-5990, Rev. (1959).
125. FLETCHER, R. y M.J.D. POWELL, Computer J., 6, 163 (1963).
126. MURTAGH, B.A. y R.W.H. SARGENT, Computer J., 13 185 (1970).
127. FLETCHER, R., Computer J., 13, 317 (1970).
128. RINALDI, D., Computer and Chemistry, 1, 109 (1976).
129. POPPINGER, D., Chem. Phys. Letters, 34, 332 (1975).
130. McIVER, J.W. y A. KOMORNICKI, Chem. Phys. Letters, 10, 303 (1971).
131. RINALDI, D. y J.L. RIVAIL, C.R. Acad. Sc. Paris, 274, 1664 (1972).
132. PANCIR, J., Theoret. Chim. Acta, 29, 21 (1973).
133. HEHRE, W.J., W.A. LATHAN, R. DITCHFIELD, M.D. NEWTON y J.A. POPLÉ, Program nº 236, QCPE. University of Indiana.
134. DEWAR, M.J.S., H. METIN, P.J. STUDENT, A. BROWN, R.C. BINGHAN, D.H. LO, C.A. RAMSDEN, H. KOLLMAR, P. WEINER y P.K. BISCHOF, Program QCPE nº 279.
135. RINALDI, D., Thesis Nancy (1975), Program QCPE nº 290.
136. NESBET, R.K., Advan. Chem. Phys., 9, 321 (1965).
137. DEWAR, M.J.S., J. Am. Chem. Soc., 90, 1933 (1968); J. Chem. Soc. Comm., 646 (1970).
138. McMAHON, M.A. y S.C. BRUNCE, Abstracts of the American Chemical Society Meeting, Atlantic City, Sept. 1962.

139. LISCHKA, H. y H.J. KOHLER, J. Am. Chem. Soc., 100,
5297 (1978).

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



FE DE ERRATAS

<u>Pagina</u>	<u>Párrafo</u>	<u>Dice</u>	<u>Debe decir</u>
1	1	Urbanoba	Urbanova
3	1	/cuencia de estas	/cuencia de la abundancia de estas
27	2	Las costas	Las cotas
42	5	suficiente permeables	suficientemente permeables
52	3	al anterior	la anterior
64	4	se hayan representados	se hallan representados
95	2	formícidos	Formícidos
101	3	enclarecimiento	esclarecimiento
111	4	más alejadas de la renta	más alejadas de la recta
116	1	esceptuando	exceptuando
118	4	Himenópteros apidos	Himenópteros Apidos
123	4	Scíncidos	Escíncidos
131	3	tamaño asindótico	tamaño asintótico
133	2	y sobreestimar otras	y sobrestimar otras
140	-		Los exponentes negativos(-2) para las cifras de corresponden a las potencias en base 10, y falta las correspondientes columnas de la segunda parte de la tabla .
141	pie de tabla	<i>acanthodactylus</i>	<i>Acanthodactylus</i>
142	3	debido al uso	probablemente debido al uso
145	3	las densidades	la densidad
158	4	datos de que dispone	datos de que se dispone
162	3	toda la ambigüedad	toda la ambigüedad
165	2	(dR/dt) y (dA/dt)	($\Delta R/\Delta t$) y ($\Delta A/\Delta t$)
168	7	asumible por	asumible para
174	2	ha sido de diversas controversias	ha sido motivo de diversas controversias
175	3	porciones	porciones
183	2	a expensas	a expensas
183	2	poiquiloterms estrictos	poiquiloterms estrictos
191	4	calor absorbido	calor absorbido
192	3	calor absorbido	calor absorbido
194	1	los biorritmos	los biorritmos
198	4	a expensas	a expensas
208	2	de datos alguno	de dato alguno
216	4	podría ser un modo de mejora	podría ser un modo de aumento
226	2	la participación territorial	la partición territorial
242	1	Para tipo de sustrato	Para tipos de sustrato
247	5	los 5	las 5
247	6	Los anteriores ejemplares	Los anteriores ejemplos
254	1	en las forradas de capturas	en las jornadas de capturas
255	tabla		En la cabecera de la tabla debe aparecer : "Datos del Saladar", "Datos de la Provincia" y "Datos de Valverde" en este orden .
263	1	en claves descubiertos	enclaves descubiertos
263	1	son muy amplian .	son muy amplias .
266	1	cerca de la actividad .	acerca de la actividad .