

Insólitos cambios en la reactividad intrínseca de las moléculas provocados por interacciones no covalentes

Oriana Brea, M. Merced Montero-Campillo, Otilia Mó, Ibon Alkorta, José Elguero y Manuel Yáñez

Resumen: Las interacciones no covalentes conducen inevitablemente a una redistribución de la densidad electrónica de los sistemas moleculares que participan en ellas. El hecho relevante es que, aunque estas interacciones son normalmente débiles, perturban significativamente la reactividad intrínseca de los ácidos y bases de Lewis implicados en ellas. Estas redistribuciones de la densidad electrónica se reflejan en cambios dramáticos en la acidez o la basicidad intrínseca del sistema que actúa como ácido o base de Lewis, respectivamente, hasta el punto de que bases convencionales pueden convertirse en ácidos muy fuertes, y los oxoácidos en bases muy fuertes. Los cambios antes mencionados son particularmente significativos cuando los ácidos de Lewis que participan en la interacción son derivados de berilio deficientes en electrones. Esta naturaleza deficiente en electrones también es responsable del comportamiento de algunos compuestos específicos de berilio que actúan como esponjas de electrones y esponjas de aniones.

Palabras clave: Reactividad intrínseca; interacciones no covalentes; cooperatividad; esponjas de electrones; esponjas de aniones; pares iónicos.

Abstract: Non-covalent interactions unavoidably lead to an electron density redistribution of the molecular systems taking part in them. Quite importantly, even if these interactions are normally weak, they significantly perturb the intrinsic reactivity of the individual systems participating in them, which usually behave as Lewis bases or as Lewis acids. The consequence is that these electron density redistributions are mirrored in dramatic changes on the intrinsic acidity or basicity of the system acting as a Lewis acid or as a Lewis base, respectively, to the point that conventional bases become very strong acids, or conventional oxyacids become very strong bases. The aforementioned changes are particularly strong when the Lewis acids participating in the interaction are electron-deficient beryllium derivatives. This electron-deficient nature is also responsible for the behavior of some specific beryllium compounds as electron and anion sponges.

Keywords: Intrinsic Reactivity; Non-Covalent Interactions; Cooperativity; Electron Sponges; Anion Sponges; Ion Pairs.

INTRODUCCIÓN

La reactividad de los compuestos químicos está en el corazón mismo de la Química. Los químicos han concentrado sus esfuerzos no solamente en la caracterización de los compuestos que participan en las reacciones, sino también en la comprensión de los procesos reactivos y los motivos por los que unas sustancias reaccionan con otras.^[1] La consecuencia más relevante de estos trabajos ha sido el desarrollo de conceptos que hoy en día nos parecen totalmente establecidos, lo que al uso se suelen llamar conceptos básicos o clásicos. A esta categoría pertenecen los conceptos de ácido y de base. Aunque para abrir boca, habría que empezar por decir que pese a que todo el mundo considera que son conceptos “bien establecidos”, frecuentemente olvidamos que existen dos teorías para definirlos que se usan cotidianamente y que son *sensu stricto* diferentes pero no mutuamente excluyentes: las teorías de Brønsted^[2] y de Lewis,^[3] que para más inri surgieron en el mismo momento histórico, ya que ambas vieron la luz, en forma de publicación científica, en 1923. En honor a la justicia, y aunque en la mayoría de los textos científicos se habla de la teoría de Brønsted por haber sido enunciada por el químico danés Johannes Brønsted, la misma teoría fue enunciada independiente y simultáneamente por el británico Thomas



O. Brea¹



M. M.
Montero-Campillo²



O. Mó²



I. Alkorta³



J. Elguero³



M. Yáñez²

¹ Department of Organic Chemistry, Arrhenius Laboratory, Stockholm University, SE-106 91, Stockholm, Sweden.

² Departamento de Química, Módulo 13, Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid. Campus de Excelencia UAM-CSIC. Cantoblanco. 28049-Madrid.

³ Instituto de Química Médica, IQM-CSIC. Juan de la Cierva, 3. E-28006 Madrid. C-e: manuel.yanez@uam.es

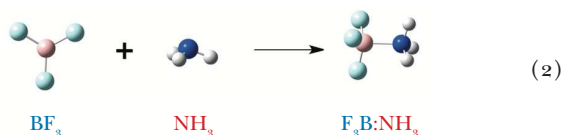
Recibido: 09/05/2018. Aceptado: 05/09/2018.

Lowry,^[4] por lo que, desde ahora, hablaremos de la teoría de Brønsted-Lowry.

La teoría Brønsted-Lowry establece que un ácido es una sustancia capaz de ceder protones y una base una sustancia capaz de captarlos. La teoría de Gilbert Lewis relaciona la acidez y la basicidad con la cesión de pares de electrones, en el caso de las bases, y con la captación de pares de electrones en el de los ácidos. Aunque hoy en día ambas visiones siguen en uso y son muy utilizadas, es preciso reconocer que la teoría de Lewis es más general y de hecho contiene a la de Brønsted-Lowry. En efecto, cuando uno considera un típico equilibrio ácido-base en el marco de la teoría de Brønsted-Lowry, como por ejemplo el que tiene lugar entre el ácido nítrico (dador de protones) y amoníaco (aceptor de protones) que se ilustra en la reacción (1), se da cuenta de que este mismo proceso corresponde a la donación del par libre del amoníaco (la base) al protón procedente del ácido nítrico.



Sin embargo, la teoría de Lewis también es capaz de explicar la formación de la sal que se forma cuando interaccionan trifluoruro de boro y de amoníaco, en la que no hay intercambio de protones [reacción (2)].



Cuando se permite la mezcla de flujos de ambos gases incoloros se forma, como ilustra la Figura 1, una nube blancuecina de un nuevo compuesto $\text{F}_3\text{B}:\text{NH}_3$, usualmente

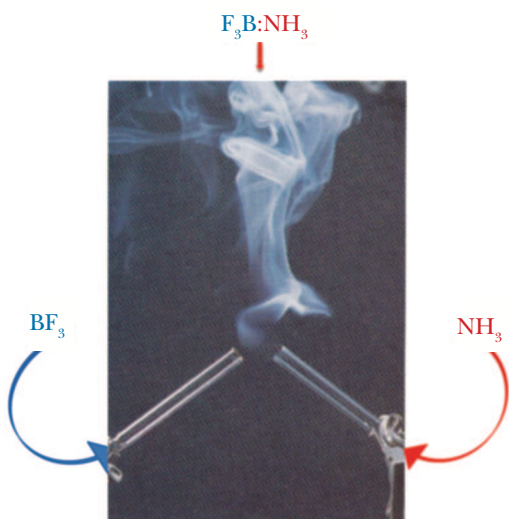


Figura 1. La mezcla de flujos de BF_3 y NH_3 , ambos gases incoloros, produce la formación de un nuevo compuesto $\text{F}_3\text{B}:\text{NH}_3$ en forma de polvo blanco

denominado sal de trifluoroborano-amoniaco. Este sólido blanco se forma cuando el par solitario del amoníaco es cedido a los orbitales p libres del trifluoruro de boro. Cuando el BF_3 se reemplaza por BH_3 el nuevo compuesto $\text{H}_3\text{B}:\text{NH}_3$ se suele denominar borazano, que en años recientes ha recibido especial atención como fuente potencial de hidrógeno para la producción de energía.^[5]

Sin embargo, desde las definiciones de acidez y basicidad de Brønsted-Lowry y Lewis nuestro conocimiento sobre estas magnitudes se ha enriquecido significativamente, en particular en lo que se refiere a los efectos de los sustituyentes. No obstante, este conocimiento ha sufrido evoluciones sorprendentes a lo largo del tiempo. Si a mediados del siglo XX a cualquier químico le hubiesen preguntado cual es la más básica de las aminas metiladas, empezando por el compuesto padre, el amoníaco, habría respondido sin vacilar: el amoníaco. Si la misma pregunta se hubiese repetido en la década de los años 80, la respuesta sería otra pregunta: ¿en fase gas o en disolución?, porque si es en fase gas la más básica sin lugar a dudas es la trimetilamina.^[6]

Una nueva química se abrió ante nuestros ojos al ser capaces de medir las propiedades *intrínsecas* de las moléculas, es decir, las que presentan *per se* en ausencia de interacciones con otras moléculas, en particular con las moléculas de disolvente.^[7] Pronto fue evidente que las reglas que regían la química en fase gas eran muy diferentes de las conocidas por la mayoría de los químicos de todo el mundo, generalmente obtenidas examinando procesos en disolución. Algo más cambiaba: el hecho de que la mejor herramienta para investigar las propiedades intrínsecas de las moléculas fuese la química computacional, ya que es la única que permite investigar una única molécula, una molécula *totalmente aislada*. En fase gas, aunque se trabaje a presiones ultra-bajas, típicamente del orden de 10^{-10} atmósferas, las moléculas que tendríamos por centímetro cúbico, en condiciones normales de temperatura, se contarían todavía por miles de millones. No obstante, en condiciones de tan baja presión el número es lo suficientemente bajo como para que el comportamiento observado no difiera de un modo substancial del de una molécula totalmente aislada, que será siempre inalcanzable desde el punto de vista experimental.

La afirmación de Primo Levi que aparece en su obra *L'Asimétrie et la Vie*: "La molécula, la parte más pequeña de la materia que conserva la propiedad de la sustancia de la que es parte"^[8] fue, durante mucho tiempo, la base de nuestro conocimiento químico. Lo que vamos a discutir a lo largo de este artículo son una serie de predicciones teóricas, seguidas en algunos casos por su ratificación experimental, que muestran, sin ningún tipo de ambigüedad, que tal afirmación no es cierta y que por tanto se abre ante nuestros ojos un universo nuevo, una nueva química, la química en fase gas, que exige ineludiblemente establecer vías de raciocinio totalmente distintas a las que se venían utilizando para entender la química en disolución, y en la cual la química computacional ha jugado y juega un papel fundamental. Recalquemos pues que en todo lo que sigue

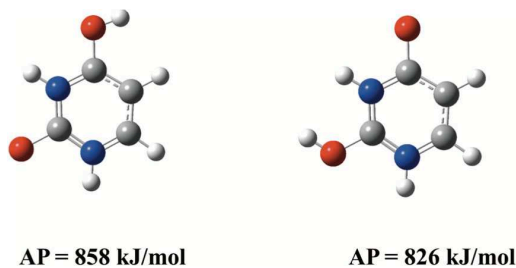


Figura 2. Formas protonadas más estables del uracilo. Se dan las afinidades protónicas calculadas mediante métodos *ab initio* de alto nivel^[9]

nos estamos refiriendo a la reactividad intrínseca de las moléculas, que en el mundo real debería corresponderse razonablemente bien con la reactividad en fase gas y a muy baja presión. Un ejemplo paradigmático es una de las nucleobases, el uracilo, que posee dos grupos carbonilos que actúan como centros básicos, y que tal y como ilustra la Figura 2, poseen una afinidad protónica (PA) diferente,^[9] aunque sólo se conoce un único pK para esta molécula en disolución. Asumiendo este contexto, conviene por tanto matizar que el incremento de la presión o la presencia de terceros cuerpos como serían las moléculas de disolvente cambiaría totalmente las condiciones de contorno y por tanto el comportamiento de los sistemas cuya reactividad intrínseca discutimos a lo largo de las siguientes secciones.

CONVIERTIENDO BASES EN SUPERÁCIDOS

Desde el momento en que fue posible medir la basicidad y la acidez intrínseca de las moléculas con precisión mediante técnicas en fase gas y baja presión, hubo un interés creciente en la búsqueda de compuestos con una elevada basicidad o una elevada acidez intrínseca, los que vinieron en llamarse superácidos^[10] y superbases,^[11] en un esfuerzo para unir ambas escalas. En este empeño, el trabajo de Zvonko Maksic *et al.*, fue particularmente notorio,^[12] explorando un amplio conjunto de compuestos orgánicos y combinando diferentes sustituyentes sobre un determinado esqueleto orgánico a fin de disponer de compuestos con una elevada basicidad o una elevada acidez. Existe, no obstante, un camino eficaz en la generación de superbases y superácidos a través de interacciones no covalentes. La primera de estas exploraciones se llevó a cabo sobre fosfinas, demostrando que los complejos fosfina-borano presentan una acidez mucho mayor que las fosfinas aisladas.^[13] Más tarde sería posible demostrar que una base convencional como la anilina se podía convertir en un ácido más fuerte incluso que el oxoácido más fuerte conocido.^[14] La acidez de la anilina en fase gas era conocida con precisión experimentalmente,^[6] y tal como se podría presuponer era significativamente pequeña ($\Delta_{\text{acid}}G^{\circ} = 1502 \pm 8.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Los resultados mecano-cuánticos de alto nivel utilizando el modelo teórico G4^[15] ($\Delta_{\text{acid}}G^{\circ} = 1507 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) reproducen el valor experimental dentro de su margen de error, lo

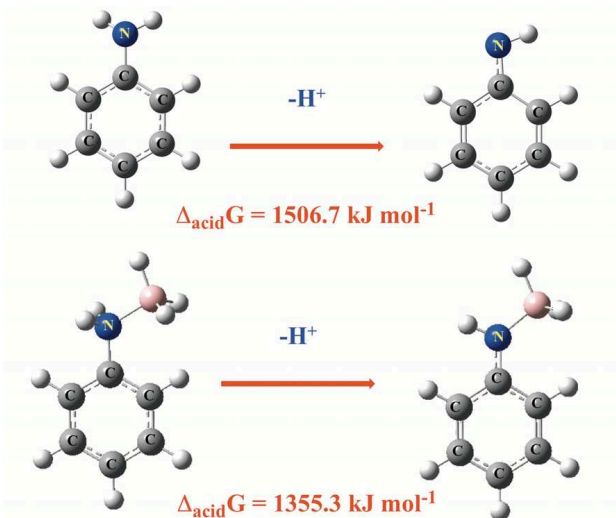


Figura 3. La acidez intrínseca de la anilina aumenta en $152 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ cuando esta base forma un complejo estable con el borano, que actúa como un fuerte ácido de Lewis. Las esferas blancas corresponden a átomos de H y las rosa a átomos de B

que ratifica la fiabilidad, ya testada anteriormente, de este modelo teórico.

Usando el mismo modelo teórico estudiamos cuál sería la acidez del complejo de la anilina con el borano.^[14] Como ilustra la Figura 3, el resultado fue altamente sorprendente, ya que nuestros cálculos predecían un incremento de la acidez intrínseca del sistema de $152 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, lo que equivale a un incremento en la constante de acidez de ¡14 órdenes de magnitud! Pero la sorpresa fue mayor cuando esta predicción teórica fue ratificada por medidas experimentales usando la técnica Ion Cyclotron Resonance (ICR), que arrojó un valor ($\Delta_{\text{acid}}G^{\circ} = 1365.2 \pm 9.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) en excelente acuerdo con la estimación teórica.^[14] La asociación de la anilina con el borano había convertido a esta base en un ácido más fuerte que el ácido acético o el ácido oxálico y tan fuerte como el ácido fosfórico. Resultados posteriores, usando como ácidos de Lewis derivados de Be, muestran que los complejos tetrazol:BeCl₂ son ácidos ($\Delta_{\text{acid}}H^{\circ} = 1231 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) más fuertes que el ácido perclórico ($\Delta_{\text{acid}}H^{\circ} = 1255 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).^[16]

La pregunta obvia es cuál es el origen de semejante incremento de acidez. Para responder a esta pregunta es conveniente recurrir al ciclo termodinámico que relaciona la acidez de ambas especies y que se muestra en la Figura 4.

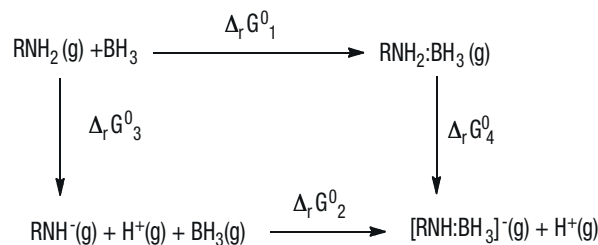


Figura 4. Ciclo termodinámico asociado a los procesos de deprotonación de una amina libre y de su complejo con BH₃

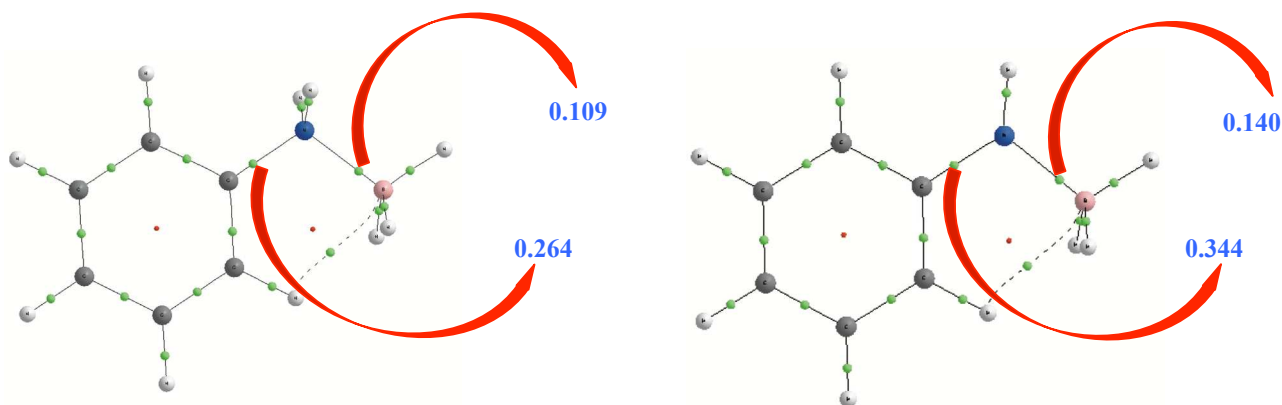


Figura 5. Grafos moleculares de los complejos de la anilina neutra y de la anilina deprotonada con BH_3 . Los puntos verdes denotan puntos críticos de enlace (BCP por sus siglas en inglés). Los valores en azul corresponden a la densidad electrónica, en u.a., en los BCPs indicados

En este ciclo, $\Delta_r G_3^0$ y $\Delta_r G_4^0$ miden la acidez intrínseca de la amina libre y del amino-borano, respectivamente, mientras que $\Delta_r G_1^0$ y $\Delta_r G_2^0$ miden, respectivamente, la energía libre de estabilización de la amina neutra libre y de su forma deprotonada por asociación con la molécula de borano. Los resultados teóricos muestran que la estabilización de la forma deprotonada ($\Delta_r G_2^0 = 261 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) es mucho mayor, $155 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ mayor para ser exactos, que la estabilización de la amina neutra ($\Delta_r G_3^0 = 109 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), cuando esta amina es la anilina. Pero todavía resta por entender qué es lo que hace que la estabilización de la forma deprotonada sea tan grande con respecto a la de la forma neutra. Es obvio que esta diferencia debe reflejarse, de alguna manera, en la redistribución electrónica que tiene lugar cuando el complejo se deprotona, lo que resulta evidente cuando se analizan los correspondientes grafos moleculares (véase Figura 5).

La deprotonación del complejo conlleva un notable reforzamiento de los dos enlaces en los que participa el grupo amino: el enlace con el B, cuya densidad electrónica en el BCP se incrementa en un 22%, y el enlace con el C del anillo aromático, donde el incremento es del 30%. En definitiva, la forma aniónica se manifiesta como una base mucho más fuerte que la anilina neutra conduciendo a una extra-estabilización del complejo aniónico, lo que inevitablemente lleva a un sustancial incremento de la acidez del sistema.

CONVIERTIENDO ÁCIDOS EN SUPERBASES

De la misma forma que una base se puede convertir incluso en un ácido fuerte, los resultados discutidos en el apar-

tado anterior conducen de modo natural a preguntarse: ¿es posible convertir un ácido en una base? ¿Y en una base fuerte? Vamos a tratar de mostrar en lo que sigue que la respuesta a ambas preguntas es afirmativa. A fin de utilizar un nivel de teoría lo más alto posible que dé absoluta fiabilidad a los resultados obtenidos, decidimos analizar el comportamiento de oxoácidos sencillos.^[17] Tomemos como ilustración el ClOH, el ácido hipocloroso. Su acidez experimental es conocida, pero no hay información experimental sobre su basicidad. Nuestros cálculos a nivel G4 indican que es una base lógicamente débil, con una afinidad protónica de $642 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, es decir unos $50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ menos básico que el agua. ¿Cuál es el comportamiento del ClOH cuando interacciona como una base convencional como el cianuro de hidrógeno?

Como se ilustra en la Figura 6, esta interacción da lugar a la formación de un complejo débil entre la base y el ácido dado que, como han demostrado Politzer y colaboradores,^[18] aunque el cloro es un elemento muy electronegativo, su distribución electrónica presenta lo que se llama un “agujero σ ”. Este agujero es una zona electropositiva ubicada en la prolongación del enlace σ del halógeno con el átomo vecino y es una consecuencia de la distribución de la carga en el lóbulo del orbital π semiocupado implicado en el enlace covalente. Esto le permite comportarse como un ácido de Lewis con respecto a la molécula de HCN, que se comporta como base de Lewis a través del par electrónico libre del nitrógeno. Pero sin duda lo que resulta más llamativo son los drásticos cambios que se producen en la estructura del complejo cuando se protona el oxígeno de la subunidad de ClOH. Por una parte se refuerza enormemente el enlace entre el ácido y la base, lo que convierte

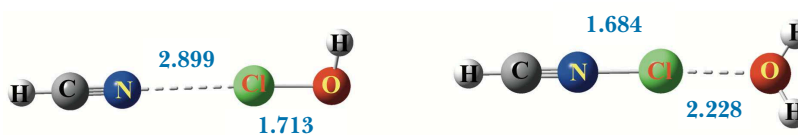


Figura 6. Conformaciones de equilibrio del complejo $HCN\cdots ClOH$ neutro y protonado. Las distancias de enlace están en Å

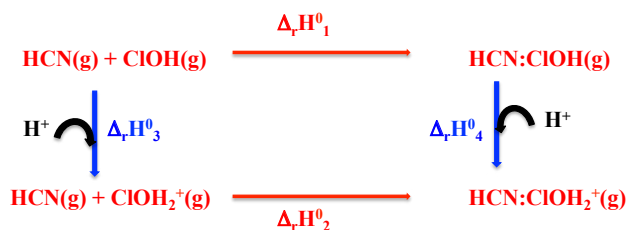


Figura 7. Ciclo termodinámico asociado a los procesos de protonación del ácido hipocloroso (ClOH) y de su complejo con HCN

a la interacción débil N...Cl en un enlace convencional N-Cl, mientras que simultáneamente se debilita de modo significativo el enlace Cl-O, hasta el punto de que la forma protonada puede verse como la solvatación de un catión HCNCl^+ por una molécula de agua.^[17] Esta enorme reestructuración electrónica inducida por el proceso de protonación se refleja de un modo palmario en el ciclo termodinámico asociado a dicho proceso y que se muestra en la Figura 7, en el que $\Delta_r H^{\circ}_3$ y $\Delta_r H^{\circ}_4$ miden la basicidad intrínseca del ClOH libre y del ClOH acomplejado con HCN, respectivamente, mientras que $\Delta_r H^{\circ}_1$ y $\Delta_r H^{\circ}_2$ miden, respectivamente, la entalpía de estabilización del ClOH libre y la de su forma protonada por asociación con HCN.

Se han realizado cálculos G4 que muestran^[17] que mientras que la forma aislada del ClOH se estabiliza por asociación con una molécula de HCN ($\Delta_r H^{\circ}_1$) sólo $6.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, su forma protonada ($\Delta_r H^{\circ}_2$) se estabiliza $179.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. La razón está de nuevo directamente relacionada con la redistribución de carga que conlleva la asociación del ácido con la base. La protonación sobre el oxígeno del ClOH supone una enorme transferencia de carga hacia el protón que llega y que culmina en la formación de un nuevo enlace OH. Tal transferencia hace que el “agujero σ ” del Cl crezca de modo notable, incrementando drásticamente su capacidad aceptora de electrones y por consiguiente la intensidad de la interacción N-Cl, reflejada en el espectacular acortamiento de la correspondiente distancia internuclear mencionada anteriormente. La inevitable consecuencia de todo ello es que la basicidad del ClOH se incrementa en magnitud igual a la diferencia entre $\Delta_r H^{\circ}_2$ y $\Delta_r H^{\circ}_1$, lo que en el ejemplo que nos ocupa son $172.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Si la interacción tiene lugar con una base más fuerte como la metanimina, H_2CNH , el incremento es de $304.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, lo que convierte al ClOH del complejo $\text{H}_2\text{CNH}:\text{ClOH}$ en una base de oxígeno más fuerte que el amoníaco, la piridina, je incluso la trimetilamina!^[17]

GENERANDO PARES-IÓNICOS EN FASE GAS

Una de las características más definitorias de las interacciones no covalentes es lo que se conoce como cooperatividad. La cooperatividad explica el hecho insólito de que el agua sea el único hidruro de los átomos del primer período que es líquido a temperatura ambiente. En efecto, como es bien sabido, el agua es capaz de formar dímeros

más estables que dos moléculas de agua aisladas a través de la formación de un enlace de hidrógeno. Las dos moléculas del dímero dejan de ser equivalentes, ya que una actúa como dador protónico y la otra lo hace como aceptor protónico (véase la Figura 8a); pero lo más llamativo es, sin duda, la estructura del trímero (véase la Figura 8b).^[19] El trímero de agua es una estructura cíclica en la que cada molécula de agua actúa a la vez como dador y como aceptor protónico, con la notable consecuencia de que todos los enlaces de hidrógeno del ciclo son más fuertes que los del dímero,^[19] un fenómeno que se denominó cooperatividad.^[20] Cuando una molécula actúa como aceptor de un protón es por que le cede carga a ese protón, y por consiguiente su propia densidad electrónica disminuye. Esto hace que sus átomos de hidrógeno soporten una mayor carga positiva y en definitiva se asemejen más a un protón desnudo, lo que lleva a que esa misma molécula de agua sea mejor dador protónico, simplemente por el hecho de que ha actuado de aceptor protónico. El fenómeno se reproduce en los complejos de mayor rango, tales como tetrámeros,^[21] pentámeros,^[22] hexámeros^[23] y agregados mayores.^[24] La consecuencia obvia es que los clusters que se forman son mucho más estables que las moléculas aisladas, y en condiciones normales el agua es un líquido y no un gas.

Dado que la cooperatividad en los enlaces de hidrógeno se origina en la propia transferencia de carga subyacente a la formación de esta interacción no covalente, cabe preguntarse si es posible alterar la intensidad de tales interacciones a base de modificar la densidad electrónica de los sistemas que en ellos participan a través de la interacción de uno de ellos con un ácido fuerte de Lewis como son los derivados de Be. La cuestión sería: ¿es posible incrementar el fenómeno cooperativo hasta el punto de que el dador protónico transfiera completamente el protón al aceptor protónico, formando así, de modo espontáneo, un par iónico? La formación de pares iónicos es algo totalmente común en la química en disolución, donde anión y catión se estabilizan a través de su interacción con el disolvente. Sin embargo, el escenario cambia completamente cuando uno se sitúa en la fase gas; de hecho, la formación de pares iónicos fue durante muchos años uno de los “santos giales” en fase gas hasta que en 1993 Legon *et al.*^[25] demostraron

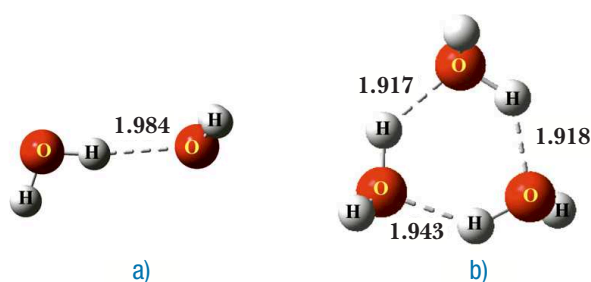


Figura 8. Estructuras del dímero a) y del trímero b) de agua obtenidas a nivel MP2/6-31+G(d,p), que muestran claros efectos de cooperatividad al pasar del primero al segundo con un notable reforzamiento de los tres enlaces de hidrógeno que estabilizan al trímero

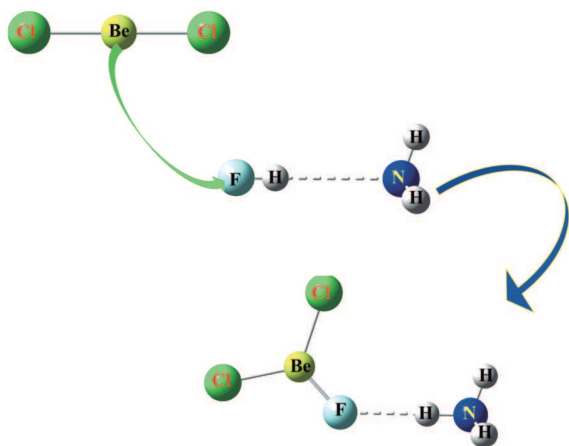


Figura 9. La interacción del dímero $\text{FH}\cdots\text{NH}_3$ a través del átomo de F con el BeCl_2 actuando como ácido de Lewis exagera la capacidad que tiene el FH como dador protónico. Se produce así la transferencia espontánea del protón a la molécula de amoníaco, con la consiguiente formación de un par iónico $\text{Cl}_2\text{BeF}^- \text{NH}_4^+$

mediante estudios de espectroscopía rotacional en jets supersónicos en argón que la trimetilamina en presencia de BrH o IH forma pares iónicos por transferencia espontánea del protón de los segundos a la amina. No obstante, tales transferencias espontáneas no se observan con bases más débiles, como el amoníaco o la fosfina, ni con FH .^[25] Aunque este proceso sí tiene lugar si entra en juego como tercer actor un sistema deficiente en electrones.^[26] En la Figura 9 se ilustra tal situación cuando el dímero entre FH y NH_3 interacciona con BeCl_2 .

La interacción del FH con la molécula de BeCl_2 implica una notable transferencia de carga desde los pares libres del flúor hacia los orbitales vacíos del Be con la consiguiente formación de un enlace dativo fuerte F-Be. Esta transferencia obviamente exagera la electronegatividad del flúor, que al ver su densidad electrónica muy reducida la recupera en parte desdoblado significativamente su enlace con el átomo de hidrógeno. Éste último se convierte en esencia en un protón desnudo que acaba asociándose al par libre de la molécula de amoníaco para formar ión amonio (NH_4^+).^[26]

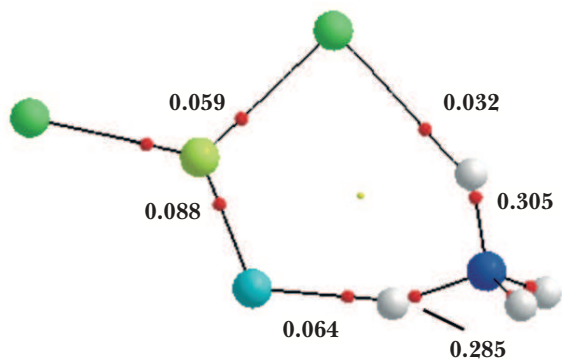


Figura 10. Grafo molecular del complejo entre el dímero $\text{FH}\cdots\text{NH}_3$ y una molécula de BeCl_2 , mostrando que su estructura electrónica corresponde a un par iónico $\text{Cl}_2\text{BeF}^- \text{NH}_4^+$. Se observa así cómo los cuatro hidrógenos están covalentemente unidos al N y uno de ellos forma un enlace de hidrógeno con el flúor del anión Cl_2BeF^- . Las densidades electrónicas están en u.a.

Esta interpretación es totalmente coherente con la descripción de la densidad electrónica del producto final, que se muestra en la Figura 10, y que corresponde a un anión Cl_2BeF^- interaccionando con un catión NH_4^+ .

ESPONJAS DE ELECTRONES Y ANIONES

En las secciones anteriores hemos analizado una serie de situaciones que son el resultado directo de la naturaleza deficitaria en electrones de los compuestos de Be. Esta naturaleza sugiere que dichos derivados deberían caracterizarse por una elevada afinidad electrónica. Bien es verdad que ese no es el caso del átomo de Be, cuya afinidad electrónica es positiva, ya que la formación del anión requeriría situar al electrón en un orbital $2p$ bastante más alto en energía que el orbital $2s$ lleno, con el resultado de que la energía desprendida en la captura electrónica es menor que el *gap* energético entre el orbital $2s$ y el orbital $2p$. No obstante, la situación cambia completamente cuando el Be forma parte de un compuesto como el BeH_2 o el BeCl_2 , ya que en términos relativos los orbitales $2p$ vacíos del Be pasan a ser orbitales moleculares no enlazantes y por tanto más accesibles energéticamente. Hay además situaciones en que es posible aprovechar la sinergia entre dos grupos deficientes en electrones físicamente próximos en el espacio. Tal situación se da en los derivados del naftaleno, como el 1,8-diBeCl naftaleno.^[27] En cierto modo esta no es una idea absolutamente nueva, ya que diversos trabajos previos demuestran que derivados como el 1,8-diamino naftaleno y mejor aún el dimetilamino derivado exhiben una elevada afinidad protónica en fase gas, lo que les ha valido la denominación de esponjas protónicas.^[28] En el 1,8-dimetilamino naftaleno, los dos centros básicos activos NMe_2 atrapan un H^+ , que se comporta como un eficaz ácido de Lewis con respecto a los pares libres de los dos grupos amino. La idea es simple: si sustituimos los grupos amino, dadores de electrones, por grupos BeX aceptores de electrones, ¿podríamos tener esponjas de electrones, al igual que los primeros son esponjas de protones? La respuesta a esta pregunta es afirmativa, como hemos anticipado.^[27] La captura electrónica por 1,8-diBeX naftalenos ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{CN}, \text{Ph}$) conduce a aniones muy estables en los que el electrón es atrapado por dos átomos de Be dando lugar a un enlace de dos centros y un electrón. Tal estructura electrónica viene ratificada, como ilustra la Figura 11, por diferentes métodos de análisis de la densidad electrónica.^[27]

Tanto si se utiliza la teoría de átomos en moléculas (AIM por sus siglas en inglés)^[29] como la de orbitales naturales localizados (NBO por sus siglas en inglés)^[30] o la función de localización electrónica (ELF por sus siglas en inglés),^[31] para las formas neutras (primera fila de la Figura 11) no se aprecia interacción alguna entre los dos átomos de Be. Sin embargo al pasar a la forma aniónica, el método AIM localiza un punto crítico de enlace entre ambos átomos, muestra inconfundible de la existencia de una interacción fuerte entre los mismos. El método NBO encuentra un orbital enlazante localizado entre ambos berilios y con una población de prácticamente un electrón y la teoría ELF

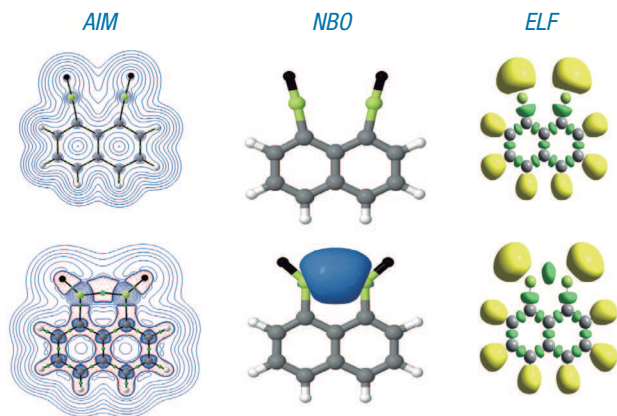


Figura 11. Grafos moleculares (AIM), orbitales naturales enlazantes (NBO) y representación de las cuencas electrónicas de la función de localización electrónica (ELF) del 1,8-diBeCl naftaleno en su forma neutra (primera fila) y su anión (segunda fila). En los grafos moleculares (primera columna) los puntos verdes corresponden a puntos críticos de enlace. En la representación de la ELF (tercera columna), los lóbulos amarillos se corresponden con cuencas disinápticas de enlaces covalentes que incluyen átomos de hidrogeno, y los verdes con enlaces en los que no hay átomos de hidrogeno implicados. Nótese que los tres métodos predicen la existencia en el anión de una fuerte interacción Be...Be compatible con la formación de un enlace de un electrón y dos centros, responsable de la exacerbada estabilidad del anión que se forma y la elevada afinidad electrónica del 1,8-diBeCl naftaleno

localiza una cuenca disináptica entre ambos átomos con una población similar. Este análisis permite concluir pues, que estos derivados del naftaleno se comportan como esponjas de electrones de igual manera que los derivados aminados se comportan como esponjas de protones. De hecho, la afinidad electrónica calculada cuando $X = C(CF_3)_3$, $-220.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, está entre las afinidades electrónicas más grandes reportadas para sistemas moleculares neutros. Es por tanto adecuado decir que estos valores sugieren la formación de aniones estables en fase gas.

Una cuestión relacionada con estos resultados es si estos mismos derivados, al igual que captan selectivamente electrones entre los dos átomos deficientes en electrones, serían capaces de captar aniones, comportándose por consiguiente no solo como esponjas de electrones sino también como esponjas de aniones.

Para un conjunto similar de derivados 1,8-diBeX-naftaleno el estudio de sus interacciones con una amplia gama de monoaniones y de dianiones mostró que en la totalidad de los casos, tal y como muestra la Figura 12 para el caso de $X = H$, la estructura más estable es aquella en la que el anión correspondiente queda atrapado entre los dos átomos de Be. Esto nos llevaría a inducir que estos compuestos no sólo se comportan como esponjas de electrones, sino que podrían comportarse igualmente como esponjas de aniones.^[32]

Para poder confirmar que esto es así, es necesario usar como referencia aquellos sistemas moleculares para los que se han reportado las afinidades aniónicas más elevadas. Tomando como referencia el anión fluoruro, la mayor afinidad aniónica reportada ($503 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) corresponde al SbF_5 ,^[33] siendo un poco menor ($464 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) la del AsF_5 ,^[34] y todavía más baja la de derivados de boro como el tris(perfluorofenyl) borano ($406 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)^[35] ¿Cómo son los valores obteni-

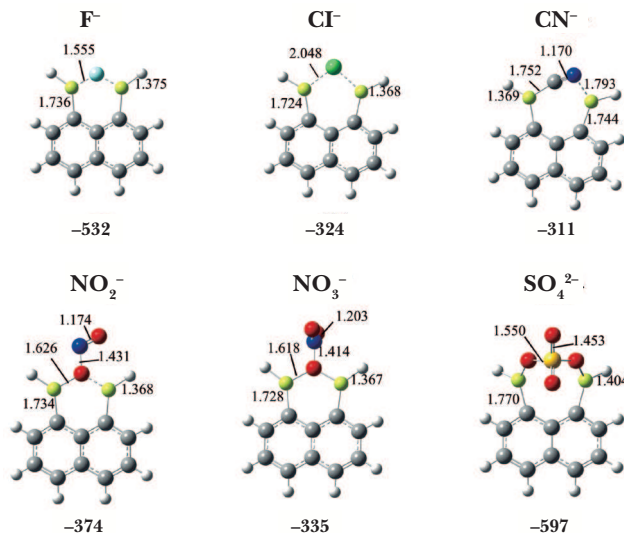


Figura 12. Estructuras de los complejos entre 1,8-diBeH-naftaleno con diferentes aniones. Las distancias de enlace están en Å. Al pie de cada estructura se da la correspondiente afinidad aniónica expresada en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

dos para los 1,8-diBeX-naftalenos? Ya el compuesto padre 1,8-diBeH-naftaleno tiene una afinidad por el fluoruro ($532 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) mayor que la del SbF_5 , pero además este valor se incrementa en función de la naturaleza del sustituyente: $550 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para $X = F$, $584 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para $X = Cl$, $634 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para $X = CF_3$ y $660 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para $X = CN$. Como era de esperar, los valores se incrementan notablemente para los dianiones, llegando a $771 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para el anión sulfato.^[32]

REFLEXIONES FINALES

Las secciones precedentes han tenido como denominador común el cambio que las interacciones no covalentes inducen en las estructuras electrónicas de los sistemas que participan en ellas. Es importante subrayar que tales modificaciones, asociadas a interacciones más débiles que los enlaces químicos al uso, pueden llegar a provocar cambios drásticos en las propiedades intrínsecas de los sistemas que interaccionan. En prácticamente todos los casos que se han analizado en las secciones previas las perturbaciones propician la estabilidad de las formas cargadas, haciendo posible incluso la estabilización de pares iónicos sin necesidad de la participación de un disolvente. Es razonable pensar en otra posibilidad que no hemos tratado aquí, la de la rotura homolítica en lugar de heterolítica de un enlace químico. La formación de radicales en vez de pares iónicos también es posible, y se ha podido demostrar que bajo determinadas condiciones, la asociación de moléculas neutras con derivados de berilio para formar radicales es un proceso no solo exergónico sino también espontáneo, ya que tiene lugar prácticamente sin barrera.^[36]

Una reflexión que seguramente ha acudido a la mente del lector es que en la mayoría de los fenómenos analizados a lo largo de este artículo los actores que producen esta fuerte modulación de las propiedades intrínsecas son derivados de berilio, con el grave inconveniente de la muy alta toxicidad

característica de la química de este elemento. Conocedores de tal importante limitación, se han hecho exploraciones diversas reemplazando los compuestos de Be por compuestos análogos de Mg y de Ca, con el resultado, no fácilmente previsible, de que aunque los efectos en el caso de compuestos de Ca son mucho menos significativos que en el caso del Be, no se puede decir lo mismo cuando se trata de compuestos de Mg, ya que en la mayoría de los casos los efectos son similares a los observados para los análogos de Be, y en algunos casos incluso más intensos.^[37] De hecho, un resultado interesante de esta exploración, que confirma además hallazgos ya presentes en la bibliografía sobre el tema,^[38] es que Mg y Be tienen, en contra de lo esperable, un comportamiento muy similar, algo que ya no se observa en los derivados de Ca.^[37]

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo recibió el apoyo financiero del Ministerio de Economía, Industria y Competitividad (proyectos CTQ2015-63997-C2 y CTQ2013-43698-P) y de la Comunidad Autónoma de Madrid (S2013 / MIT2841, Fotocarbon). El CTI (CSIC) y el Centro de Computación Científica de la UAM (CCC-UAM) también son reconocidos por su continuo apoyo computacional.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] a) D. Walker, *Chemical Reactions*, Evans Brothers, London (UK), **2007**; b) J.C. Kotz, P. M. Treichel, J. R. Townsend, *Chemistry and Chemical Reactivity*, Brooks/Cole, Belmont (EE. UU.), 8th Ed., **2012**; c) K. West., *The Basics of Chemical Reactions*, The Rosen Publishing Group, Inc., Nueva York (EE. UU.), **2014**.
- [2] J. N. Bronsted, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* **1923**, *42*, 718-728.
- [3] G. N. Lewis, *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, Chemical Catalog Company, Inc., Nueva York (EE. UU.), **1923**.
- [4] T. M. Lowry, *Journal of the Society of Chemical Industry* **1923**, *42*, 43-47.
- [5] A. D. Sutton, A. K. Burrell, D. A. Dixon, E. B. Garner, J. C. Gordon, T. Nakagawa, K. C. Ott, P. Robinson, M. Vasiliu, *Science* **2011**, *331*, 1426-1429.
- [6] S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin, W. G. Mallard, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, *17*, 1-861.
- [7] P. Love, R. B. Cohen, R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2455.
- [8] P. Levi, *L'asymétrie et la vie*, Robert Laffont. Pavillons, **2004**.
- [9] J. K. Wolken, F. Turecek, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2000**, *11*, 1065-1071.
- [10] a) F. Grandinetti, G. Occhiucci, O. Ursini, G. Depetris, M. Speranza, *Int. J. Mass Spectrom.* **1993**, *124*, 21-36; b) I. A. Koppel, R. W. Taft, F. Anvia, S. Z. Zhu, L. Q. Hu, K. S. Sung, D. D. Desmarreau, L. M. Yagupolskii, Y. L. Yagupolskii, N. V. Ignatev, N. V. Kondratenko, A. Y. Volkonskii, V. M. Vlasov, R. Notario, P. C. Maria, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3047-3057; c) M. M. Meyer, X. B. Wang, C. A. Reed, L. S. Wang, S. R. Kass, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18050.
- [11] a) M. Decouzon, J. F. Gal, P. C. Maria, E. D. Raczynska, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1993**, *7*, 599-602; b) J. Roithova, D. Schroeder, J. Misek, I. G. Stara, I. Stary, *J. Mass Spectrom.* **2007**, *42*, 1233-1237; c) M. P. Coles, P. J. Aragon-Saez, S. H. Oakley, P. B. Hitchcock, M. G. Davidson, Z. B. Maksic, R. Vianello, I. Leito, I. Kaljurand, D. C. Apperley, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16858-16868.
- [12] a) Z. B. Maksic, R. Vianello, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 8663-8666; b) Z. B. Maksic, R. Vianello, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 1940-1945; c) Z. B. Maksic, R. Vianello, *New J. Chem.* **2004**, *28*, 843-846; d) Z. B. Maksic, B. Kovacevic, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 7324-7328; e) N. Peran, Z. B. Maksic, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1327-1329; f) Z. B. Maksic, B. Kovacevic, R. Vianello, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 5240-5270.
- [13] M. Hurtado, M. Yáñez, R. Herrero, A. Guerrero, J. Z. Dávalos, J.-L. M. Abboud, B. Khater, J. C. Guillemin, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4622-4629.
- [14] A. Martín-Sómer, A. Lamsabhi, M. Yáñez, J. Z. Dávalos, J. Gonzalez, R. Ramos, J. C. Guillemin, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15699-15705.
- [15] L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 84108.
- [16] M. Yáñez, O. Mó, I. Alkorta, J. Elguero, *Chem. Eur. J.* **2013**, *35*, 11637-11643.
- [17] C. Martín-Fernández, M. M. Montero-Campillo, I. Alkorta, M. Yáñez, O. Mó, J. Elguero, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 1971-1977.
- [18] P. Politzer, J. S. Murray, T. Clark, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 11178-11189.
- [19] O. Mó, M. Yáñez, J. Elguero, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 6628-6638.
- [20] a) J. H. Gibbs, C. Cohen, P. D. Fleming, H. Porosoff, *J. Sol. Chem.* **1973**, *2*, 277-295; b) E. E. Tucker, S. D. Christian, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1269-1271.
- [21] E. S. Campbell, D. Belford, *Theor. Chim. Acta* **1982**, *61*, 295-301.
- [22] P. L. M. Plummer, T. S. Chen, *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 7149-7155.
- [23] B. J. Mhin, H. S. Kim, H. S. Kim, C. W. Yoon, K. S. Kim, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *176*, 41-45.
- [24] J. M. Ugalde, I. Alkorta, J. Elguero, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 717.
- [25] A. C. Legon, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, *22*, 153-163.
- [26] O. Mó, M. Yáñez, I. Alkorta, J. Elguero, *Mol. Phys.* **2014**, *112*, 592-600.
- [27] O. Brea, O. Mó, M. Yáñez, I. Alkorta, J. Elguero, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 9656-9659.
- [28] a) F. Gerson, Haselbac.E, G. Plattner, *Chem. Phys. Lett.* **1971**, *12*, 316; b) E. Haselbach, Henrikss.A, J. Wirz, Jachimow.F, *Helv. Chim. Acta* **1972**, *55*, 1757.
- [29] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Clarendon Press, Oxford, **1990**.
- [30] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899-926.
- [31] A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, T. F. Fäslar, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1808-1832.
- [32] O. Brea, I. Corral, O. Mó, M. Yáñez, I. Alkorta, J. Elguero, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 18322-18325.
- [33] K. O. Christe, D. A. Dixon, D. McLemore, W. W. Wilson, J. A. Sheehy, J. A. Boatz, *J. Fluor. Chem.* **2000**, *101*, 151-153.
- [34] J. C. Haartz, D. H. McDaniel, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 8562-8565.
- [35] Z. H. Chen, K. Amine, *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156*, A672-A676.
- [36] O. Brea, I. Alkorta, O. Mó, M. Yáñez, J. Elguero, I. Corral, *Angew. Chem. Eng. Int. Ed.* **2016**, *55*, 8736-8739.
- [37] M. M. Montero-Campillo, P. Sanz, O. Mó, M. Yáñez, I. Alkorta, J. Elguero, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, 2413-2420.
- [38] A. Torvisco, K. Ruhlandt-Senge, *Top. Organomet. Chem.* **2013**, *45*, 1-28.