

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

**Efecto de la acidez y la basicidad de  
Lewis en la activación del enlace H-H  
por moléculas bifuncionales**

Por

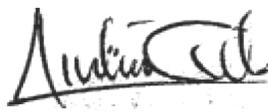
**Mariano Méndez Chávez**

Tesis

para obtener el grado de Doctor en Ciencias (Química)

Asesor

**Dr. José Andrés Cedillo Ortiz**



22 de Enero de 2013



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

**Efecto de la acidez y la basicidad de  
Lewis en la activación del enlace H-H  
por moléculas bifuncionales**

Por

**Mariano Méndez Chávez**

Tesis

**para obtener el grado de Doctor en Ciencias (Química)**

Asesor

**Dr. José Andrés Cedillo Ortiz**

22 de Enero de 2013

# Índice general

Índice general	III
Agradecimientos	v
Resumen	VI
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Acidez y basicidad . . . . .	1
<b>2. Marco teórico</b>	<b>11</b>
2.1. Estructura electrónica de la materia . . . . .	11
2.1.1. Teoría de la función de onda . . . . .	12
2.1.2. Teoría de funcionales de la densidad . . . . .	18
2.2. Cuantificación de la acidez y basicidad de Lewis . . . . .	26
2.2.1. Afinidad electrónica y energía de ionización . . . . .	26
2.2.2. Potencial electrostático . . . . .	29
2.2.3. Índices de reactividad derivados de la teoría de funcionales de la densidad . . . . .	29
2.3. Metodología . . . . .	32

---

<b>3. Objetivos</b>	<b>34</b>
<b>4. Acidez de Lewis en los boranos</b>	<b>36</b>
4.1. Afinidad de hidruro . . . . .	37
4.2. Aductos borano-NH <sub>3</sub> . . . . .	46
4.3. Complejos borano-H <sub>2</sub> . . . . .	52
4.4. Resumen del capítulo . . . . .	66
<b>5. Basicidad de Lewis en las fosfinas y aminas</b>	<b>67</b>
5.1. Afinidad de protón . . . . .	68
5.2. Aductos base-BH <sub>3</sub> /BF <sub>3</sub> . . . . .	75
5.3. Basicidad del sustituyente . . . . .	90
5.4. Resumen del capítulo . . . . .	99
<b>6. Activación de hidrógeno por moléculas bifuncionales</b>	<b>102</b>
6.1. Activación de hidrógeno molecular . . . . .	106
6.2. Eliminación intramolecular de hidrógeno . . . . .	119
6.3. Resumen del capítulo . . . . .	125
<b>7. Conclusiones</b>	<b>127</b>
<b>8. Perspectivas</b>	<b>130</b>
<b>Apéndice</b>	<b>134</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>141</b>

# Agradecimientos

El presente trabajo se realizó gracias a una beca (216817/207070 subvención 155070) para estudios de doctorado otorgada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT). Deseo expresar mi agradecimiento al Laboratorio de Supercómputo y Visualización en Paralelo de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa por el acceso a sus recursos computacionales. El autor está en deuda con el Prof. Jorge Martín del Campo, de la Facultad de Química de la UNAM, por su valiosa ayuda en la realización de los cálculos de los estados de transición y de la coordenada intrínseca de reacción presentados en el capítulo 6.

Mis agradecimientos a los profesores y alumnos del Area de Fisicoquímica Teórica de la UAM-I por sus consejos y apoyo incondicional en todo momento, sin su ayuda la realización de este trabajo hubiera sido más complicado.

# Resumen

En este trabajo se presenta un estudio teórico de la acidez y la basicidad de Lewis, en fase gas de una familia de boranos,  $R_nBH_{3-n}$ , fosfinas y aminas,  $R_nXH_{3-n}$  ( $X = P, N$ ). La acidez y basicidad de Lewis se estima a través de la estabilidad de los complejos donador-aceptor: hidruro-borano (escala de afinidad de hidruro, AH),  $NH_3$ -borano, fosfina-protón (escala de afinidad de protón, AP), fosfina- $BH_3/BF_3$ , amina-protón y amina- $BH_3/BF_3$ . Se calcula la afinidad electrónica para los boranos, y el potencial de ionización para las fosfinas y aminas. También se analizan las longitudes de enlace aceptor-donador y los ángulos de enlace, de las especies aisladas y de sus aductos, para estudiar el efecto de la interacción ácido-base en la geometría de las moléculas. El análisis energético y geométrico se complementa con la identificación de los sitios reactivos de los ácidos y las bases de Lewis, a través de índices de reactividad locales, como el potencial electrostático molecular (PEM) y la función de Fukui. Estos índices son de utilidad para identificar el cambio en la reactividad de la molécula en función de sus sustituyentes, y para evaluar la acidez y basicidad intrínsecas.

La información acerca de la reactividad de las moléculas mencionadas se utiliza para evaluar la acidez y la basicidad de Lewis de una familia de moléculas bifuncionales,  $R_2B-G-PR'_2$ . A partir de los valores de AP y AH de las moléculas bifuncionales, se elige un camino de reacción para la activación de una molécula de hidrógeno, en donde el

primer paso consiste en la sustracción de un hidruro por parte del sitio ácido. Con ayuda de la función de Fukui se propone un mecanismo de reacción para la eliminación de hidrógeno a partir del zwitterion. Para llevar a cabo este estudio se utiliza como modelo el zwitterion *cis*-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>BH-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-PH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Los resultados obtenidos a partir de este modelo permiten sugerir un mecanismo de reacción de la eliminación de hidrógeno en el zwitterion de la molécula de Welch, (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>BH-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-PH(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

## Abstract

This work concern to a theoretical analysis of the Lewis acidity and basicity, in the gas phase of a set of boranes, R<sub>n</sub>BH<sub>3-n</sub>, phosphines and amines, R<sub>n</sub>XH<sub>3-n</sub> (X = P, N). The Lewis acidity and basicity is estimated through the stability of the donor-acceptor complexes: hydride-borane (hydride affinity scale, HA), NH<sub>3</sub>-borane, phosphine-proton (proton affinity scale, PA), phosphine-BH<sub>3</sub>/BF<sub>3</sub>, amine-proton and amine-BH<sub>3</sub>/BF<sub>3</sub>. The electron affinity is calculated for boranes, and the ionization potential for phosphines and amines. In order to study the effect of the interaction acid-base in the geometry of the molecules, we analyze the change of structural parameters like the bond length and the bond angles of the free species and their adducts. The energetic and geometric analysis is supplemented with the identification of the reactive sites of the Lewis acids and bases, through some local reactivity descriptors like the molecular electrostatic potential (MEP) and the Fukui function. These descriptors are useful to identify the change in the molecular reactivity as a function of their substituents, and to evaluate the intrinsic acidity and basicity.

The information about the reactivity of the mentioned molecules is used to evaluate the Lewis acidity and basicity of a set of bifunctionalized molecules, R<sub>2</sub>B-G-PR'<sub>2</sub>. From

the values of PA and HA of the bifunctionalized molecules, we choice a reaction path for the activation of one hydrogen molecule, where the first step consist in the hydride abstraction for the borane. With the aid of the Fukui function we propose a mechanism for the hydrogen release reaction from the zwitterion. In order to carry out this task we use like a model the zwitterion *cis*-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>BH-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-PH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. The results get it from this model enable us to suggest a mechanism for the hydrogen release reaction from the zwitterion of the Welch molecule, (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>BH-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-PH(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

# Capítulo 1

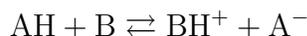
## Introducción

### 1.1. Acidez y basicidad

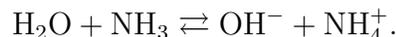
Un tema central en química es el estudio de las reacciones ácido-base. Éstas han sido ampliamente estudiadas en disolución, por otro lado el estudio de estas reacciones en fase gas es relevante para entender adecuadamente la reactividad intrínseca de cada una de las especies involucradas.[1, 2] La acidez de los boranos y la basicidad de las fosfinas y aminas han sido extensamente estudiadas por métodos experimentales [3] y teóricos.[4]

Un primer intento por establecer una teoría de las reacciones ácido-base se debe a Arrhenius, quien en 1887 clasificó a los ácidos como aquellas especies que se disocian en agua para dar lugar a iones  $\text{H}^+$  (protones), mientras que las bases son sustancias que dan lugar a la formación de iones  $\text{OH}^-$  (hidróxido). En esta teoría, los ácidos y las bases se clasifican como fuertes o débiles dependiendo del grado de disociación del ácido o de la base;[5] un ácido fuerte es aquel cuyo grado de disociación es tal que da lugar a una elevada concentración de iones  $\text{H}^+$ , mientras que una base fuerte proporciona

una alta concentración de iones  $\text{OH}^-$ . Años más tarde y de manera independiente, Brønsted [6] y Lowry [7] definieron a los ácidos como sustancias que donan protones y simultáneamente forman la base conjugada. A su vez, una base es una sustancia capaz de aceptar un protón y formar el ácido conjugado. Lo anterior se puede expresar en una ecuación química como la siguiente,



donde A y B representan al ácido y a la base respectivamente y ambos forman un par ácido-base conjugado. Por ejemplo, cuando el amoníaco reacciona con una molécula de agua, el ácido  $\text{H}_2\text{O}$  cede un protón a la base  $\text{NH}_3$  para formar el nuevo ácido  $\text{NH}_4^+$  y la nueva base  $\text{OH}^-$ ,



En la definición de Brønsted-Lowry, la fuerza de un ácido depende de su capacidad para entregar un protón, y la de una base, de su tendencia a aceptarlo.<sup>1</sup> El ion amonio ( $\text{NH}_4^+$ ) es un ácido más fuerte que la molécula de agua y, necesariamente, el ion  $\text{OH}^-$  debe ser una base más fuerte que el amoníaco, pues acepta protones fácilmente. En las reacciones ácido-base, el equilibrio químico favorece la formación de las especies más débiles.[8]

El protón difícilmente se encuentra como partícula libre, lo que implica que no se dispone de una escala absoluta de la fuerza de los ácidos o las bases. Se requiere de la presencia de un medio, lo que impone una restricción importante a las teorías de Arrhenius y de Brønsted-Lowry en las que el disolvente juega un papel relevante.[6] Sin embargo, también es posible realizar reacciones de protonación en fase gas, con lo cual

---

<sup>1</sup>A diferencia de la definición de Arrhenius, la definición de Brønsted-Lowry no requiere que los ácidos y las bases estén en disolución acuosa.

el protón sigue manteniendo una posición importante como ácido de referencia.[9]

Entre 1923 a 1938, G. N. Lewis generalizó la definición de ácidos y bases al identificar algunas especies que exhiben un comportamiento similar a los sistemas ácido-base “tradicionales”. [10] Según Lewis, este comportamiento está dado por cuatro criterios fenomenológicos de reacciones llevadas a cabo en medio acuoso:

1. El proceso de neutralización entre un ácido y una base es rápido;
2. Durante una reacción, un ácido o una base desplazan a otro ácido o base más débil del compuesto en el que estos se encuentran;
3. Los ácidos y las bases pueden identificarse con el uso de sustancias, usualmente coloridas, conocidas como indicadores. Cuando ocurre la reacción de neutralización en presencia de indicadores, también ocurre un cambio de coloración en el medio de reacción;
4. Ambos, ácidos y bases, pueden actuar como catalizadores de una reacción.

En relación a su trabajo de ácidos y bases, Lewis elaboró una teoría del enlace químico, la cual establece que cuando A reacciona con B, la especie resultante AB está unida por un enlace que consta de dos electrones compartidos entre A y B. A este tipo de enlace se le conoce como covalente y se asume que los electrones de valencia, que se encuentran en las regiones más externas del átomo, son los más relevantes en la formación del enlace. Así, los electrones se comparten con la finalidad de alcanzar una configuración electrónica más estable, con respecto a las especies aisladas, y la estabilidad máxima se alcanza cuando un átomo es isoelectrónico con un gas noble. De esta teoría se desprende la regla del octeto:<sup>2</sup> *un átomo diferente del hidrógeno tiende a*

---

<sup>2</sup>En los aductos que se forman por interacciones débiles ácido-base, conocidos como *complejos por transferencia de carga*, [11] en los que no hay una transferencia de números enteros de electrones la

*formar enlaces hasta que se rodea de ocho electrones de valencia.*[12, 13]

Esos cuatro criterios fenomenológicos y la regla del octeto son las bases originales de la clasificación de Lewis. En esta clasificación, los ácidos son sustancias capaces de aceptar electrones, mientras que las bases son especies donadoras de electrones. La reacción entre un ácido y una base de Lewis da lugar a la formación de un aducto A-B,



En este sentido, el protón es un ácido de Lewis, ya que puede aceptar un par de electrones en el orbital  $1s$ . Los boranos del tipo  $X_nBH_{3-n}$  también son ácidos de Lewis porque el átomo de boro tiene seis electrones en su capa de valencia y, para completar su octeto, puede aceptar un par de electrones proveniente de una base de Lewis. El ion hidróxido, el amoníaco y el agua son bases de Lewis que poseen pares de electrones no-compartidos en su capa de valencia que pueden ceder en una reacción con un ácido de Lewis. Cuanto más deslocalizado esté un par de electrones en el átomo relacionado con la basicidad, menos disponibles estarán estos electrones para ser compartidos y, por lo tanto, la molécula será menos básica.[8] De manera general, un ácido de Lewis será más fuerte en la medida que pueda estabilizar los electrones provenientes de una base de Lewis.

Naturalmente, una teoría electrónica de los ácidos y las bases debe estar fundamentada en los principios de la mecánica cuántica. Una formulación teórica de las reacciones ácido-base proviene de un método perturbativo de la energía del enlace A-B. La energía de un aducto puede aproximarse como la suma de un término de interacción electrostática entre el ácido y la base y un segundo término que involucra la transferencia de carga en el complejo, y que incluye de manera implícita el reacomodo electrónico una vez que se ha formado el aducto. Este segundo término generalmente se asocia

---

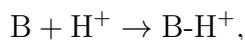
regla del octeto no se cumple.

con interacciones covalentes.[14] De acuerdo con Klopman y Hudson,[15] la energía de interacción puede escribirse como

$$\Delta E = -\frac{Q_s Q_t}{R_{st}} + 2 \sum_{m \in B}^{oc} \sum_{n \in A}^{\infty} \frac{(c_s^m c_t^n \beta_{st})^2}{(E_m^B - E_n^A)}, \quad (1.1)$$

en donde el primer término es la interacción electrostática entre los átomos  $s$  y  $t$  de la base B y el ácido A, respectivamente;  $c_s^m$  y  $c_t^n$  son los coeficientes de los orbitales  $m$  y  $n$  centrados en los átomos  $s$  y  $t$ ,  $E_m^B$  y  $E_n^A$  son energías orbitales; las integrales  $\beta_{st} = \langle \phi_s | \hat{H} | \phi_t \rangle$  toman en cuenta la simetría de los orbitales involucrados en la reacción. La estabilidad energética del aducto AB es máxima cuando  $\Delta E$  es un mínimo ( $\Delta E < 0$ ). Cuando se tienen ácidos y bases con carga neta opuesta, se maximiza el término electrostático y en el caso donde el término coulombico es mucho mayor que los efectos de transferencia de carga, la especie AB es esencialmente iónica. La condición de estabilidad energética también se puede obtener para especies neutras en donde la ley de Coulomb no explica la estabilidad del compuesto. En ese caso, el término de energía covalente y las correcciones a la energía de orden superior, que no están presentes en la ecuación (1.1), son los más relevantes para la estabilidad del sistema. La interacción entre A y B, debida al proceso de compartir electrones, es máxima cuando los orbitales involucrados en la reacción son de la misma simetría (hay un buen traslape entre los orbitales  $\phi_s$  y  $\phi_t$ , con lo cual  $\beta_{st}$  toma valores grandes), además las energías orbitales del donador y del aceptor deben ser similares, con la condición  $(E_m^B - E_n^A) < 0$ .

Experimentalmente, la basicidad de Lewis en fase gas se puede estimar por la escala de la afinidad de protón ( $AP$ ), la cual está dada por el negativo de la entalpía de reacción de la protonación de las especies básicas

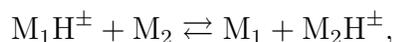


en donde el protón es el ácido de Lewis de referencia. De manera similar, una escala de acidez de Lewis está basada en la reacción de la afinidad de hidruro ( $AH$ )



en donde el ion hidruro es la base de Lewis de referencia.

La energía libre de Gibbs para la reacción



se determina a través de la relación

$$\Delta G = -RT \ln K, \quad (1.2)$$

en donde  $K$  es la constante de equilibrio,  $T$  es la temperatura y  $R$  es la constante de los gases. La entalpía se obtiene a partir de la ecuación de van't Hoff,[1]

$$\frac{d \ln K}{d(1/T)} = \frac{-\Delta H}{R}. \quad (1.3)$$

Para formar los iones, se hace incidir un haz de electrones sobre la muestra que se desea estudiar en fase gas.[16] Cuando el haz de electrones colisiona con la muestra pueden ocurrir dos fenómenos que son de interés para nuestra discusión,<sup>3</sup> (i) la muestra atrapa un electrón y da lugar a un anión, o (ii) el proceso de colisión ocasiona que la muestra pierda un electrón lo que da lugar a la formación de un catión. Posteriormente, los iones que se forman se detectan en una cámara a baja presión<sup>4</sup> y se calcula la constante de

<sup>3</sup>La colisión con el haz de electrones también puede originar una excitación de los niveles de energía,  $X \rightarrow X^*$ . Adicionalmente, el haz incidente puede sólo desviarse al chocar con una molécula sin ningún efecto aparente sobre ésta.

<sup>4</sup>A temperatura constante, el aumento en la presión favorece la formación de agregados (*clusters*)  $A^+nB$ . [17] Estos cúmulos de ion-molécula interfieren en la evaluación de las propiedades fisicoquímicas de los aductos, en la proporción 1:1.

equilibrio

$$K = \frac{P(M_1)I(M_2H^\pm)}{P(M_2)I(M_1H^\pm)}, \quad (1.4)$$

en donde  $P$  es la presión parcial del reactivo e  $I$  es la intensidad de la señal del ion.[9, 17] En la expresión para la constante de equilibrio,<sup>5</sup> la intensidad relativa del ion correspondiente (que se obtiene por espectrometría de masas) se asume que es proporcional a su presión parcial,  $P(MH^\pm)$ , en la muestra.[17]

Se pueden obtener otras escalas si se cambia el ácido o base de referencia. Por ejemplo, la basicidad puede estimarse utilizando diferentes ácidos como  $BH_3$  o  $BF_3$ , mientras que la acidez puede estimarse a través de la afinidad de fluoruro [18] o mediante la formación de aductos con bases neutras como el amoníaco. Se han propuesto escalas espectroscópicas basadas en el cambio de alguna propiedad física del ácido que forma parte del aducto para una serie de bases de Lewis, como el desplazamiento químico de los núcleos atómicos obtenido por resonancia magnética nuclear (*e.g.* RMN-H [19]) y cambios en la frecuencia vibracional de la especie libre y en el aducto.[20] En el contexto de Lewis no existe una escala única de acidez o basicidad y, de manera general, la acidez/basicidad de Lewis se puede ver como un arreglo matricial de  $m$  filas y  $n$  columnas, en donde cada fila corresponde a una escala de acidez con respecto a una base de referencia  $B_i$  ( $i = 1, 2, \dots, m$ ) y cada columna corresponde a una escala de basicidad con respecto a un ácido de referencia  $A_j$  ( $j = 1, 2, \dots, n$ ).[1] Los elementos de la matriz son alguna propiedad física ya sea termodinámica o espectroscópica. Por ejemplo la afinidad de protón y la afinidad de hidruro corresponden, respectivamente, a una columna y a una fila de esta matriz.

En este trabajo analizamos con métodos teóricos de estructura electrónica, en fase

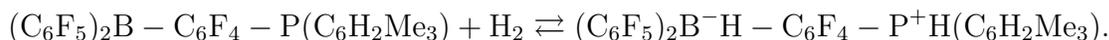
---

<sup>5</sup>Para una reacción que ocurre en fase gas,  $A + B \rightleftharpoons A-B$ , la constante de equilibrio se escribe  $K = P(A-B)/P(A)P(B)$ .

gas, algunos elementos de esta matriz, específicamente los correspondientes a una familia de boranos, fosfinas y aminas. Los ácidos de Lewis consisten en un grupo de boranos,  $X_n\text{BH}_{3-n}$ , con sustituyentes electrodonadores y electroaceptores. Algunos de esos sustituyentes, como OH y F, presentan alta electronegatividad y además tienen átomos con pares libres de electrones que pueden conjugarse con el átomo de boro, lo que puede disminuir su acidez. También consideramos sustituyentes en donde el efecto inductivo disminuye la acidez en el boro (electrodonadores, como el grupo metilo) y aquellos que aumentan la acidez sin contar con la capacidad de conjugación electrónica (electroaceptores, como el grupo trifluorometilo). Grupos aromáticos como  $\text{C}_6\text{H}_5$  y  $\text{C}_6\text{F}_5$  proporcionan una combinación de efectos inductivos y de resonancia; para estos sustituyentes el efecto estérico también es relevante. Estimamos la acidez de Lewis de este conjunto de boranos, mediante la afinidad de hidruro y la energía de enlace de los aductos borano-amoniaco. Adicionalmente, evaluamos la basicidad de Lewis para un conjunto de fosfinas y aminas,  $\text{L}_n\text{XH}_{3-n}$ , en donde X es el átomo de nitrógeno o fósforo, y  $\text{L} = \text{H}, \text{OH}, \text{F}, \text{CH}_3, \text{CF}_3, \text{C}_6\text{H}_5$  y el grupo 2,4,6-trimetilfenilo, ( $\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3$ ). Este conjunto de sustituyentes cubre varias características que pueden incrementar o disminuir la basicidad por efectos inductivos, de resonancia y estéricos. Estos efectos se reflejan en la estructura electrónica de las bases de Lewis y también en la energía de interacción de esas bases frente a ácidos de Lewis cargados o neutros, como el protón,  $\text{BH}_3$  y  $\text{BF}_3$ . A partir de los valores energéticos de estas reacciones obtenemos las escalas de basicidad de la afinidad de protón,  $\text{BH}_3$  y  $\text{BF}_3$ . Algunos de los aductos presentados en este trabajo se emplean en varios procesos químicos, *e.g.* los aductos amina-borano y fosfina-borano actúan como agentes reductores, o incluso la formación de aductos puede estabilizar de manera importante algunas bases de Lewis como las metilfosfinas, que en forma libre son difíciles de manejar, principalmente por su toxicidad.[21]

Algunas reacciones como la formación de complejos borano- $H_2$  (sección 4.3) se pueden abordar desde el punto de vista de las reacciones ácido-base, en donde la acidez/basicidad intrínseca de las especies involucradas y el tamaño de los sustituyentes juegan un papel relevante en el desarrollo de la reacción.[22] En la formación de estos complejos, la molécula de hidrógeno se comporta como una base de Lewis, a pesar de no disponer de pares de electrones no compartidos.

Tradicionalmente, la activación del enlace H-H en la molécula de hidrógeno se lleva a cabo en presencia de centros metálicos como Pt, Fe o Rh;[23] sin embargo, se ha reportado que la activación de este enlace se puede producir por medio de sistemas que constan de un sitio ácido y un sitio básico en ausencia de centros metálicos.[24] En el trabajo original de Welch *et al.*[24] se describe la disociación heterolítica de la molécula de hidrógeno por medio de una molécula bifuncionalizada con un sitio ácido (borano) y un sitio básico (fosfina) en condiciones de reacción suaves (1 atm, 25 ° C), con lo que se obtiene un zwitterion. De manera notable, esta reacción es reversible a 100° C,



La reacción de Welch es relevante porque involucra la activación de un enlace fuerte, el enlace de la molécula de hidrógeno, a través de un sistema relativamente sencillo. Esta reacción tiene su origen en la reactividad de los ácidos y las bases en la definición de Lewis. Con el uso de la Ley de Hess se obtiene que en este caso, la  $AP$  de la fosfina y la  $AH$  del borano pueden compensar el gasto energético de la disociación heterolítica de la molécula de hidrógeno, por lo que esta reacción es favorable termodinámicamente.

En el capítulo 2 de este trabajo se presenta la manera en la que convencionalmente se aborda el estudio de la estructura electrónica de la materia, también se describe la metodología utilizada. Los objetivos se plantean en el capítulo 3. En el capítulo 6 exploramos las características que deben cumplir la molécula de Welch y algunos de

sus análogos para que la reacción de activación de hidrógeno se lleve a cabo, para ello utilizamos la información obtenida a partir de la acidez de los boranos (capítulo 4) y la basicidad de las fosfinas (capítulo 5). En el capítulo 6 también se propone un mecanismo de reacción para la liberación de hidrógeno del zwitterion.

En el apéndice se aborda un problema numérico en el cálculo del hessiano nuclear relacionado con la presencia de frecuencias vibracionales armónicas imaginarias en algunos boranos, fosfinas y aminas; también se comenta la contribución de estas frecuencias a la estimación de la entalpía y la energía libre de Gibbs de formación de aductos.

# Capítulo 2

## Marco teórico

### 2.1. Estructura electrónica de la materia

Generalmente, el análisis de la estructura electrónica de la materia se aborda desde dos perspectivas diferentes: resolviendo directamente la ecuación de Schrödinger para una función de onda de  $N$ -electrones, que es una función de  $4N$ -variables, o utilizando la densidad electrónica,  $\rho(\vec{r})$ , como la cantidad fundamental del sistema. Existen métodos aproximados para resolver la ecuación de Schrödinger, algunos de ellos son Hartree-Fock, cúmulos acoplados, interacción de configuraciones y teoría de perturbaciones.[25] Por otro lado, el movimiento de  $N$ -cuerpos se puede describir considerando únicamente la densidad de partículas, que depende de cuatro variables (incluyendo a la coordenada de espín).[26]

En este capítulo abordaremos brevemente la teoría de la función de onda ( $4N$ -variables) y la teoría de funcionales de la densidad (4-variables) en el contexto del estudio de la estructura electrónica de la materia.

### 2.1.1. Teoría de la función de onda

En la mecánica cuántica, un sistema de  $N$  cuerpos que no depende del tiempo está descrito por la ecuación de Schrödinger,[27]

$$\hat{H}\Psi_k(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = E_k\Psi_k(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N). \quad (2.1)$$

Para un sistema compuesto por  $N$  electrones y  $M$  núcleos atómicos, en la aproximación de Born-Oppenheimer (en la cual los núcleos están fijos en una posición de referencia), el hamiltoniano electrónico no relativista, en unidades atómicas, es

$$\hat{H}_{\text{el}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \hat{T} + \hat{V}_{\text{ext}} + \hat{V}_{\text{ee}}, \quad (2.2)$$

en donde  $\hat{T}$  es la energía cinética de los electrones,  $\hat{V}_{\text{ext}}$  es el potencial de interacción atractiva núcleo-electrón, y  $\hat{V}_{\text{ee}}$  es el potencial de repulsión entre los electrones.[27]

La función de onda que describe el movimiento de los electrones debe ser antisimétrica, de acuerdo al principio de exclusión de Pauli:<sup>1</sup>  $\Psi_{\text{el}}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_N) = -\Psi_{\text{el}}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_N)$ . Una forma de generar una función de onda antisimétrica es mediante el uso de un determinante de Slater,

$$\Phi_{\text{HF}}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_i(\vec{x}_1) & \chi_j(\vec{x}_1) & \dots & \chi_\ell(\vec{x}_1) \\ \chi_i(\vec{x}_2) & \chi_j(\vec{x}_2) & \dots & \chi_\ell(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_i(\vec{x}_N) & \chi_j(\vec{x}_N) & \dots & \chi_\ell(\vec{x}_N) \end{vmatrix} = |\chi_i \chi_j \dots \chi_\ell\rangle.$$

---

<sup>1</sup>La función de onda de un sistema de electrones debe ser antisimétrica con respecto al intercambio de dos electrones cualesquiera. Este principio también se puede enunciar como: *En un sistema de fermiones idénticos, dos partículas no pueden ocupar el mismo estado cuántico.*[27, 28]

en donde las funciones monoeléctricas  $\chi_l(\vec{x})$  se denominan espín orbitales.<sup>2</sup> En el modelo de Hartree-Fock (HF), la función de onda se aproxima por un determinante de Slater. Con la función de onda de HF, la probabilidad de encontrar dos electrones con espines opuestos,  $P_{\alpha,\beta}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ , corresponde a la de un sistema de partículas independientes,<sup>3</sup> por lo que la función de onda de un determinante es una función no correlacionada.[25] Más adelante se revisarán brevemente algunos métodos que toman en cuenta la correlación electrónica que está ausente en el método HF.

La energía de HF, expresada como un funcional del conjunto de espín orbitales, está dada por

$$E[\{\chi_a\}] = \sum_a^N \langle a|\hat{h}|a\rangle + \frac{1}{2} \sum_a^N \sum_b^N \left( \langle ab|ab\rangle - \langle ab|ba\rangle \right). \quad (2.3)$$

El primer término de esta ecuación corresponde a cantidades que dependen de las coordenadas de un electrón (energía cinética y potencial núcleo-electrón), el segundo término contiene a las interacciones de dos cuerpos (repulsión electrón-electrón e intercambio, debido a la indistinguibilidad de los electrones.). El procedimiento de minimizar

---

<sup>2</sup>Un espín orbital es una función de onda monoeléctrica, en la cual un electrón está descrito por tres coordenadas espaciales y una coordenada de espín,  $\varphi_l(\vec{r})\alpha(\omega)$  ó  $\varphi_l(\vec{r})\beta(\omega)$ , según sea el espín  $\alpha$  ó  $\beta$ .

<sup>3</sup>Para un sistema de partículas independientes, la probabilidad de que dos electrones se encuentren en la misma región del espacio y que tengan espines antiparalelos es  $P_{\alpha,\beta}(\vec{r}_1, \vec{r}_1) = |\varphi_1(\vec{r}_1)|^2 |\varphi_2(\vec{r}_1)|^2$ . Dos eventos, A y B, son independientes (o no correlacionados) si la probabilidad de que ocurra A no depende de lo que ocurra con B, matemáticamente esto se expresa  $P(A \cap B) = P(A)P(B)$ . [29]

a la energía, con la restricción de ortonormalidad,  $\langle \chi_a | \chi_b \rangle = \delta_{ab}$ ,<sup>4</sup>

$$\delta \left\{ E[\{\chi_a\}] - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \epsilon_{ab} (\langle \chi_a | \chi_b \rangle - \delta_{ab}) \right\} = 0, \quad (2.4)$$

lleva a las ecuaciones de Hartree-Fock,  $\hat{f}|\chi_a\rangle = \sum_{b=1}^N \epsilon_{ab}|\chi_b\rangle$ . Las ecuaciones de HF se pueden diagonalizar mediante una transformación unitaria,[25] con lo cual se obtiene

$$\hat{f}|\chi_a\rangle = \epsilon_a|\chi_a\rangle. \quad (2.5)$$

Los multiplicadores de Lagrange,  $\epsilon_a$ , de (2.5) se denominan energías orbitales. El operador de Fock,  $\hat{f}$ , es un operador monoeléctrico

$$\hat{f}(\vec{r}_1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_A|} + \hat{v}^{HF}(\vec{r}_1), \quad (2.6)$$

en donde el término  $\hat{v}^{HF}$  es el operador del potencial de Hartree-Fock debido a la interacción electrón-electrón,

$$\hat{v}^{HF}(\vec{r}_1)\chi_a(\vec{r}_1) = \sum_b \left( \int d\vec{x}_2 \frac{\chi_b^*(\vec{r}_2)\chi_b(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \chi_a(\vec{r}_1) - \int d\vec{x}_2 \frac{\chi_b^*(\vec{r}_2)\chi_a(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \chi_b(\vec{r}_1) \right). \quad (2.7)$$

Este operador contiene a la repulsión electrostática entre los electrones (primer término, potencial de Coulomb), y la interacción de intercambio entre electrones del mismo espín, cuyo origen es cuántico y está asociado con la antisimetría de los fermiones (segundo término).

---

<sup>4</sup>Los espín orbitales deben ser ortonormales porque los vectores en un sistema ortogonal,  $\langle \chi_a | \chi_b \rangle = 0$ , son linealmente independientes, por lo que forman una base completa, cualquier función que se encuentre en el espacio que estemos considerando puede expresarse en términos de esta base.[29] Por otro lado, en la mecánica cuántica, una función de onda debe ser cuadrado integrable, es decir, debe ser normalizable. La probabilidad de encontrar al electrón en cualquier lugar del espacio es  $\langle \chi_a | \chi_a \rangle = 1$ , en este caso los orbitales están normalizados a la unidad y se cumple la interpretación probabilística de la mecánica cuántica.[27]

La dependencia del potencial efectivo con los orbitales hace necesario un esquema iterativo para resolver las ecuaciones de HF. Se construye el operador  $\widehat{\mathcal{V}}^{\text{HF}}$  a partir de un conjunto inicial de orbitales y se resuelven las ecuaciones de Hartree-Fock para obtener un nuevo conjunto de funciones,  $\{\chi_k\}$ . Con estas funciones nuevas se construye otro potencial efectivo. El proceso continúa hasta que las funciones  $\chi_k$  ya no cambian significativamente. Esta técnica de solución se denomina solución del campo auto-consistente (SCF).[25]

Las ecuaciones de HF son ecuaciones integro-diferenciales no lineales y son difíciles de resolver. Una manera de simplificar este problema es mediante el uso del método de Roothaan.[30] Este método consiste en representar a los espín orbitales moleculares como una combinación lineal de funciones atómicas centradas en los núcleos,  $\varphi_i = \sum_{\mu=1}^K c_{\mu i} \phi_{\mu}$ . De esta manera se pasa de un problema integro-diferencial a uno algebraico. En términos matriciales las ecuaciones de Hartree-Fock-Roothaan toman la forma  $\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon$ . En donde  $\mathbf{S}$  y  $\mathbf{C}$  son las matrices de traslape ( $S_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu} | \phi_{\nu} \rangle$ ) y de coeficientes  $c_{\mu i}$ , respectivamente;  $\epsilon$  es la matriz diagonal de energías orbitales,  $\epsilon_i$ . La matriz de Fock,  $\mathbf{F}$ , tiene elementos  $F_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1 \phi_{\mu}^*(1) \widehat{f}(1) \phi_{\nu}(1)$ . [25]

Las funciones hidrógenoides son un buen punto de partida para la expansión de los orbitales moleculares  $\varphi_i$ . Las funciones atómicas tipo Slater (STO) son la primera elección por su semejanza con las funciones hidrógenoides,  $\phi_{\xi,n,l,m}^{\text{STO}}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\xi r}$ , y tienen el comportamiento correcto cerca del núcleo y en el límite asintótico ( $r \rightarrow \infty$ ). A diferencia de las funciones de Slater, las funciones gaussianas (GTO),  $\phi_{\alpha,n,l,m}^{\text{GTO}}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi) r^{2n-2-l} e^{-\alpha r^2}$ , no cumplen con la condición de cúspide[31] (discontinuidad de la derivada en el núcleo) y, para valores grandes de  $r$  decae más rápido que las funciones de Slater. Sin embargo, las funciones gaussianas presentan ventajas computacionales en la evaluación de las integrales bielectrónicas de

cuatro centros que aparecen en la matriz de Fock, ya que el producto de dos gaussianas también es una función gaussiana.[25]

La combinación lineal de varias funciones gaussianas trata de representar el comportamiento de las funciones de Slater en las regiones cercanas al núcleo y en el límite asintótico (zona de valencia).[32] Una contracción de funciones gaussianas primitivas,  $g_p = \phi_{\alpha_{p\mu}, n, l, m}^{\text{GTO}}(\vec{r})$ , toma la forma  $\phi_{\mu}^{\text{CGF}}(\vec{r}) = \sum_{p=1}^L d_{p\mu} g_p(\alpha_{p\mu}, \vec{r})$ , en donde  $\alpha_{p\mu}$  son los exponentes y  $d_{p\mu}$  los coeficientes de la contracción,  $L$  es el tamaño de la contracción. La calidad del conjunto de base<sup>5</sup> se puede mejorar al incluir funciones de polarización que aumenten la flexibilidad direccional de los orbitales. Para aniones y moléculas con pares de electrones no compartidos, el conjunto de base debe contener funciones difusas que le permitan a la densidad electrónica situarse en regiones más alejadas a los núcleos. La energía de Hartree-Fock, en términos del conjunto de base, está dada por

$$E = \sum_{\alpha\beta}^K P_{\alpha\beta} \langle \alpha | \hat{h} | \beta \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta}^K \sum_{\gamma\delta}^K P_{\alpha\beta} P_{\gamma\delta} \left( \langle \alpha\gamma | \beta\delta \rangle - \langle \alpha\gamma | \delta\beta \rangle \right). \quad (2.8)$$

En donde  $P_{ij} = \sum_p^N c_{ip}^* c_{mp}$  es la matriz de densidad.

Como se mencionó anteriormente, el modelo de Hartree-Fock es una teoría mono-determinantal que no incluye la correlación entre electrones con espines opuestos. Esta deficiencia origina que la energía calculada dentro de HF no sea exacta. La diferencia entre la energía exacta del sistema no relativista (estimada mediante métodos muy precisos de estructura electrónica, como se mencionará más adelante) y la energía de HF en el límite de base completa (la cual corresponde a la mejor estimación de la energía obtenida con un determinante de Slater), se conoce como la energía de correlación,  $E_{\text{corr}} = E_0^{\text{exacta}} - E_0^{\text{HF}}$ . [25] Aunque la energía de correlación es muy pequeña en compara-

---

<sup>5</sup>El conjunto de base es el conjunto de funciones atómicas, con el que se obtienen los orbitales moleculares. Con estos orbitales moleculares se construye la función de onda.

ción con los otros términos de la energía, es importante para describir correctamente el enlace químico.[33]

Del conjunto de soluciones de HF, algunas corresponden a espín orbitales ocupados, mientras que el resto están desocupados (espín orbitales virtuales). Por otro lado, las excitaciones electrónicas ocurren cuando uno o más electrones de los estados ocupados pasan a ocupar espín orbitales virtuales.[25] De esta manera se pueden construir varios determinantes de Slater, todos diferentes entre ellos. Una forma de incluir la correlación consiste en expresar a la función de onda del sistema como una combinación lineal de determinantes de Slater,  $\Psi^{\text{CI}} = \sum_i c_i \Phi_i$ , la función de onda de HF se usa como una función de referencia y con sus espín orbitales se generan todas las excitaciones posibles. Este método correlacionado se conoce como interacción de configuraciones (CI).[34] En este método se construye una matriz Hamiltoniana,  $H_{ij} = \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle$ , y los coeficientes de la función de onda son los vectores propios de ésta.

Una alternativa al método CI para incluir la correlación en la descripción de  $N$ -cuerpos es mediante la teoría de perturbaciones. A diferencia de HF o CI, esta teoría no es variacional<sup>6</sup> y la energía que se obtiene puede estar por debajo de la energía verdadera.[25] Para los sistemas electrónicos, el método perturbativo de Møller-Plesset es particularmente útil. El hamiltoniano se escribe en la forma  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$ ,[35] en donde,  $\hat{H}_0 = \sum_i \hat{f}(i)$  es el hamiltoniano de Hartree-Fock, y

$$\hat{V} = \sum_{i < j} r_{ij}^{-1} - \sum_i \hat{v}^{\text{HF}}(i) \quad (2.9)$$

es el potencial perturbativo. La energía corregida a primer orden es la energía de HF. En este sentido, la energía de correlación electrónica está contenida en las contribuciones

---

<sup>6</sup>El método variacional tiene la ventaja de proporcionar un límite superior a la energía del estado basal, lo cual permite mejorar sistemáticamente los resultados, por ejemplo, incrementando el número de funciones de base.[25]

de orden superior.

En particular, la corrección a segundo orden,

$$E_0^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{abrs}^N \frac{\langle rs|ab\rangle\langle ab|rs\rangle}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s} - \frac{1}{2} \sum_{abrs}^N \frac{\langle rs|ba\rangle\langle ab|rs\rangle}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s}, \quad (2.10)$$

es usada frecuentemente. A medida que aumenta el número de términos de corrección a la energía en el método perturbativo aumenta el costo computacional, por ejemplo, la corrección a segundo orden (MP2) escala como  $M^5$ , mientras que a sexto orden (MP6) escala como  $M^9$ , en donde  $M$  es el número de funciones de base. El método MP2 incluye alrededor del 80-90 % de la energía de correlación, por lo que representa el método perturbativo más económico para incluir la correlación electrónica.[33] Por esta razón, generalmente se trabaja en la aproximación de Møller-Plesset a segundo orden en la energía,  $E_0 = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} + E_0^{(2)}$ .

Un método, no-variacional, altamente correlacionado es la teoría de cúmulos acoplados (CC).[36] En esta teoría, la función de onda se escribe como  $\Psi = e^{\hat{T}}\Phi_{\text{HF}}$ , en donde  $\hat{T}$  es una suma de operadores  $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_n$ . Cuando el operador  $\hat{T}_i$  actúa sobre una función de onda de referencia genera todas las excitaciones de orden  $i$ -ésimo. La inclusión de excitaciones sencillas, dobles y triples, CCSD(T), son computacionalmente costosas y su uso generalmente se limita a moléculas relativamente pequeñas.[33]

### 2.1.2. Teoría de funcionales de la densidad

Una manera alternativa de abordar el estudio de un sistema de  $N$ -cuerpos es a través de la teoría de funcionales de la densidad (TFD). En esta teoría, la cantidad fundamental es la densidad de electrones,

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)^* \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) d\vec{x}_2 d\vec{x}_3 \dots d\vec{x}_N d\sigma_1. \quad (2.11)$$

La densidad puede separarse en sus componentes por cada espín,  $\rho(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r})$ . [37] Mientras la complejidad de la función de onda incrementa con el número de electrones, la densidad electrónica depende sólo de las tres coordenadas espaciales y la coordenada de espín, independientemente del tamaño del sistema. El antecedente directo a la TFD se debe a Thomas y Fermi, que independientemente en 1927 propusieron una expresión para la energía de un gas de electrones en términos de la densidad, [26]

$$E_{\text{TF}}[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} - Z \int \frac{\rho(\vec{r})}{\vec{r}} d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}'. \quad (2.12)$$

Posteriormente, Dirac obtuvo el término de intercambio para este sistema,  $K_{\text{D}}[\rho] = (3/4)(3/\pi^{1/3}) \int \rho^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r}$ . Cabe señalar que el modelo de Thomas-Fermi-Dirac no es adecuado para la descripción de moléculas ya que no predice la estabilidad del enlace químico. [26]

En 1964, Hohenberg y Kohn (HK) enunciaron los teoremas en donde establecen que la energía del sistema se puede expresar de manera exacta como un funcional de la densidad,  $E[\rho]$ . [38] Además el estado basal se puede encontrar haciendo uso del principio variacional,  $E[\rho] \leq E[\tilde{\rho}]$ , en donde  $\tilde{\rho}$  es una densidad de prueba. [38] De acuerdo con Hohenberg y Kohn, la energía electrónica se escribe como

$$E = V_{\text{ne}}[\rho] + T[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] + V_{\text{ee}}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\vec{r})\nu(\vec{r}) d\vec{r} + F[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]. \quad (2.13)$$

En donde  $\nu(\vec{r})$  es el potencial externo generado por los núcleos, a  $F[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = T[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] + V_{\text{ee}}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]$  se le conoce como el funcional universal de HK, en donde  $T[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]$  es el término de energía cinética, y  $V_{\text{ee}}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]$  es la energía de repulsión entre los electrones,

$$V_{\text{ee}}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = J[\rho] - K[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' - K[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]. \quad (2.14)$$

En donde  $J[\rho]$  es la repulsión debida a la Ley de Coulomb y el funcional  $K[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]$  incluye los efectos de intercambio y correlación. [26]

Las propiedades del estado basal del sistema se obtienen a partir de un principio variacional, similar a (2.4), sujeto a la restricción  $N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r}$ ,

$$\delta \left\{ E[\rho] - \mu \left[ \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right] \right\} = 0, \quad (2.15)$$

en donde  $\mu$  es el multiplicador de Lagrange.[26, 39] La ecuación de Euler-Lagrange asociada con (2.15) tiene la forma

$$\mu = \frac{\delta E}{\delta \rho} = \nu + \frac{\delta F}{\delta \rho}. \quad (2.16)$$

La energía del estado fundamental se obtiene al sustituir en (2.13) la densidad que resulta de resolver (2.15) ó (2.16). La densidad que minimiza al funcional  $E[\rho]$ , es la densidad del estado basal.

Dado que actualmente, no existen expresiones satisfactorias para la energía cinética y la interacción electrón-electrón que dependan únicamente de la densidad,[26] Kohn y Sham (KS) introdujeron un modelo de partícula independiente para manejar la mayor parte de la energía cinética en términos de espín orbitales,  $\chi^{\text{ks}}$ , no directamente de  $\rho(\vec{r})$ , [40]

$$T_s[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \sum_{\sigma} \sum_n^{N_\sigma} \langle \chi_{n\sigma}^{\text{ks}} | -(1/2) \nabla^2 | \chi_{n\sigma}^{\text{ks}} \rangle \quad (2.17)$$

en donde  $T_s$  es la energía cinética para un sistema de electrones no interactuantes,  $\chi^{\text{ks}}$  son los orbitales de Kohn-Sham y  $\sigma$  es la componente del espín,  $\sigma = \uparrow, \downarrow$ . En el modelo de Kohn-Sham, la energía se escribe como

$$E = V_{\text{ne}}[\rho] + T_s[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] + J[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow]. \quad (2.18)$$

$E_{\text{xc}}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] - K[\rho]$  es la energía de intercambio y correlación, convencionalmente se separa como la suma de las contribuciones del intercambio y la correlación,

$$E_{\text{xc}}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho], \quad (2.19)$$

en donde

$$E_x[\rho] = \langle \Phi_\rho^{\min} | \hat{V}_{ee} | \Phi_\rho^{\min} \rangle - J[\rho] \quad (2.20)$$

$$E_c[\rho] = \langle \Psi_\rho^{\min} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_\rho^{\min} \rangle - \langle \Phi_\rho^{\min} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Phi_\rho^{\min} \rangle. \quad (2.21)$$

En este caso,  $\Psi_\rho^{\min}$  es la función de onda que minimiza el valor esperado  $\langle \hat{T} + \hat{V}_{ee} \rangle$ , y  $\Phi_\rho^{\min}$  es el determinante de Slater construido con los orbitales de KS.[37] El subíndice  $\rho$  indica que el proceso de minimización involucra una búsqueda sobre todas las funciones de onda antisimétricas compatibles con la densidad electrónica del sistema.<sup>7</sup> Ambos componentes de la energía siempre toman valores negativos ( $E_x < 0, E_c < 0$ ).<sup>8</sup> La ecuación de Euler-Lagrange asociada a (2.18) toma la forma,

$$\mu = \nu_{\text{ef}}(\vec{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.22)$$

con el potencial efectivo de Kohn-Sham,  $\nu_{\text{ef}}(\vec{r})$ , definido por

$$\nu_{\text{ef}}(\vec{r}) = \nu(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \nu_{\text{xc}}(\vec{r}), \quad (2.23)$$

en donde el potencial  $\nu_{\text{xc}}$  está dado por la derivada funcional de la energía de intercambio y correlación,  $\nu_{\text{xc}}(\vec{r}) = \delta E_{\text{xc}}[\rho] / \delta \rho(\vec{r})$ . [37, 26] El potencial efectivo de KS es local, a diferencia del potencial en HF que es no-local (2.7).

Una característica de los orbitales de KS, que aparecen en la expresión para la energía cinética (ec. 2.17), es que proporcionan la densidad exacta del sistema.[40]<sup>9</sup> El

<sup>7</sup>A este procedimiento se le conoce como la búsqueda restringida de Levy,  $\min_\rho \{ \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \} = \langle \Psi_\rho^{\min} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_\rho^{\min} \rangle$ . [41]

<sup>8</sup>Para un sistema de un electrón ( $\hat{V}_{ee} = 0$ ), la energía de intercambio debe cancelar la auto-interacción  $E_x[\rho] = -J[\rho]$ , además  $E_c[\rho] = 0$ . [37] En la práctica, para los funcionales aproximados, este término no se cancela para la densidad de un sistema monoeléctrico.

<sup>9</sup>Aunque la densidad electrónica es exacta, la función de onda de un determinante construida con los orbitales  $\chi^{\text{KS}}$  no es la función verdadera. [26]

método de KS está construido para que ambas densidades sean iguales.[42]

Actualmente no se conoce la expresión exacta del funcional de intercambio y correlación (2.19), por lo que se usan aproximaciones a este funcional. Para un sistema uniforme, en donde la densidad varía lentamente de un punto a otro, la energía de intercambio y correlación se escribe como

$$E_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \varepsilon_{xc}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) \rho(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.24)$$

en donde  $\varepsilon_{xc}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow})$  es la energía de intercambio y correlación por partícula de un gas de electrones de densidades por espín  $\rho_{\uparrow}$  y  $\rho_{\downarrow}$ . [40, 37] La expresión (2.24) es la aproximación local dependiente de la densidad de espín (LSD). En los átomos y moléculas, la densidad electrónica no es uniforme, por lo que la aproximación (2.24) no es satisfactoria.[40] Una manera de tomar en cuenta la variación de la densidad consiste en usar la aproximación por gradientes,  $Q[\rho] = \int q(\rho) d\tau$ , en donde  $q(\rho)$  contiene una parte local y términos adicionales que dependen de las derivadas de  $\rho$ , [39]

$$q(\rho) = q_0(\rho) + q_1(\rho) \nabla \rho + q_{2a}(\rho) \nabla^2 \rho + q_{2b}(\rho) \nabla \rho \cdot \nabla \rho + \dots \quad (2.25)$$

En particular, en el esquema de la aproximación generalizada de los gradientes (funcionales GGA), la energía de intercambio y correlación depende de la densidad y su primera derivada.[37]

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int f(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla \rho_{\uparrow}, \nabla \rho_{\downarrow}) d\vec{r} \quad (2.26)$$

Tradicionalmente, la energía de intercambio y correlación de un funcional GGA se escribe en la forma[37]

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \left[ \rho \left( -\frac{c}{r_s} \right) F_{xc}(r_s, \zeta, s) \right] d\vec{r}, \quad (2.27)$$

en donde  $c = (3/4\pi)(9\pi/4)^{1/3}$ , la variable  $s$  es el gradiente reducido de la densidad y  $r_s$  es el radio de Seitz.[37]<sup>10</sup> La densidad de magnetización de espín,  $\zeta = (\rho_\uparrow - \rho_\downarrow)/(\rho_\uparrow + \rho_\downarrow)$ , toma valores desde 0, para un sistema sin polarizar, hasta  $\pm 1$ , para un sistema completamente polarizado.[37] Por ejemplo, tomando en consideración el comportamiento asintótico de la densidad,  $\lim_{r \rightarrow \infty} \rho = e^{-2\sqrt{2I}r}$  (en donde  $I$  es el potencial de ionización), Becke propuso un funcional para la energía de intercambio de un gas de espín polarizado,[43]

$$E_x = E_x^{\text{LSD}} - \beta \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}^{4/3} \frac{x_{\sigma}^2}{1 + 6\beta x_{\sigma} \sinh^{-1} x_{\sigma}} d\vec{r}, \quad (2.29)$$

en donde  $E_x^{\text{LSD}} = -(3/4)(3/\pi)^{1/3} \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r}$  es la energía de intercambio en la aproximación local de la densidad. La suma se extiende sobre todas las componentes del espín ( $\uparrow$  y  $\downarrow$ ). Este funcional recupera el límite asintótico de la densidad de energía de intercambio,  $\lim_{r \rightarrow \infty} \varepsilon_x = -r^{-1}$  (pero no así para el potencial de intercambio<sup>11</sup>). El término  $x_{\sigma} = |\nabla \rho_{\sigma}|/\rho_{\sigma}^{4/3}$  es el gradiente adimensional de la densidad y el parámetro  $\beta=0.0042$  a.u. fue ajustado para reproducir el intercambio de Hartree-Fock en los gases nobles.[43]

En 1975, Colle y Salvetti propusieron una expresión para la energía de correlación en términos de la densidad y del laplaciano de la matriz reducida de segundo orden de HF.[45] Posteriormente en 1988 Lee, Yang y Parr (LYP) modificaron el modelo de Colle-Salvetti para expresar a la energía de correlación como un funcional de la densidad.[46] A continuación se describe brevemente en que consiste el método de Colle-Salvetti y

---

<sup>10</sup>El radio de Seitz,  $r_s = (3/4\pi\rho)^{1/3}$ , es el radio de una esfera que en promedio contiene a un electrón; y

$$s = \frac{|\nabla \rho|}{2(3\pi^2)^{1/3} \rho^{4/3}} = \frac{3}{2} \left( \frac{4}{9\pi} \right)^{1/3} |\nabla r_s|. \quad (2.28)$$

<sup>11</sup>En el límite asintótico, el potencial del intercambio de Becke decae como  $-r^{-2}$ .[44]

como dio lugar al funcional de LYP.

Colle-Salvetti propusieron una función de onda de la forma

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = \Psi^{\text{HF}}(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \prod_{i>j} (1 - \varphi(\vec{r}_i, \vec{r}_j)), \quad (2.30)$$

en donde la función  $\varphi(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$  contiene información de la correlación entre los electrones. En el límite en el que los electrones  $i$  y  $j$  se encuentran muy alejados entre sí se obtiene  $\Psi = \Psi^{\text{HF}}$ , mientras que en el límite en el que la distancia entre estos electrones es cero, se obtiene  $\Psi = \Psi^{\text{HF}} \Theta((\vec{r}_i + \vec{r}_j)/2)$ . [45] A partir de (2.30) se construye la matriz de densidad para dos electrones,  $P_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \vec{r}'_1, \vec{r}'_2)$ . Colle y Salvetti hacen la aproximación  $P_1(\vec{r}_1; \vec{r}'_1) = P_1^{\text{HF}}(\vec{r}_1; \vec{r}'_1)$  para la matriz de primer orden, con lo cual obtienen  $\int P_2^{\text{HF}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \vec{r}'_1, \vec{r}'_2) (\varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \varphi(\vec{r}'_1, \vec{r}'_2) - \varphi(\vec{r}_1, \vec{r}'_2) - \varphi(\vec{r}'_1, \vec{r}_2)) d\vec{r}_2 = 0$ , [45] con este resultado proponen una expresión para la energía de correlación en términos de la parte diagonal de la matriz de densidad reducida de segundo orden de Hartree-Fock,  $P_2^{\text{HF}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ ,

$$E_c = \frac{1}{2} \int P_2^{\text{HF}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) (\varphi^2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - 2\varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (2.31)$$

La expresión final de la energía de correlación de Colle-Salvetti incluye una serie de aproximaciones que permiten obtener una expresión para la función  $\varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  en términos de la densidad, además se hace un desarrollo en series, alrededor de  $\vec{r} = 0$ , de la función  $P_2^{\text{HF}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \equiv P_2^{\text{HF}}(\vec{R} + \vec{r}/2, \vec{R} - \vec{r}/2)$ , en donde  $\vec{R} = 1/2(\vec{r}_1 + \vec{r}_2)$  y  $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ ,

$$E_c = -0.04918 \int \rho(\vec{R}) \frac{1 + 0.173W \exp(-0.58/\beta)}{1 + 0.8/\beta} d\vec{R}, \quad (2.32)$$

con  $\beta = 2.29\rho(\vec{R})^{1/3}$ ;  $W = 0.3814\rho(\vec{R})^{-8/3}(\nabla_r^2 P_2^{\text{HF}}(\vec{R} + \vec{r}/2, \vec{R} - \vec{r}/2))$ . Los coeficientes de (2.32) se obtienen de datos relativos al átomo de helio. [45] Al aplicar el laplaciano sobre  $P_2^{\text{HF}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ , Lee, Yang y Parr encontraron la siguiente relación

$$\nabla_r^2 P_2^{\text{HF}}(\vec{r}, \vec{R})|_{\vec{r}=0} = \rho(\vec{R}) [t^{\text{HF}}(\vec{R}) - 2t^{\text{W}}(\vec{R})], \quad (2.33)$$

en donde  $t^{\text{HF}}(\vec{R}) = \sum_i |\nabla \rho_i(\vec{R})|^2 / 8\rho_i(\vec{R}) - (\nabla^2 \rho) / 8$  es la densidad de energía cinética de Hartree-Fock, y  $t^{\text{W}}(\vec{R}) = |\nabla \rho(\vec{R})|^2 / 8\rho(\vec{R}) - (\nabla^2 \rho) / 8$  es la densidad de energía cinética de Weizsacker.[46] Aún con la relación (2.33), la energía de correlación de Colle-Salvetti (2.32) no es un funcional puro de la densidad, puesto que tiene una dependencia implícita en los orbitales a través de  $t^{\text{HF}}(\vec{R})$ . Lee-Yang-Parr encontraron que al hacer una expansión en gradientes de  $t^{\text{HF}}(\vec{R})$ , se obtiene a segundo orden

$$t^{\text{HF}}(\vec{R}) = t^{\text{TF}}(\vec{R}) + \left[ \frac{1}{9} t^{\text{W}}(\vec{R}) + \frac{1}{18} \nabla^2 \rho \right] \quad (2.34)$$

en donde  $t^{\text{TF}}(\vec{r}) = (3/10)(3\pi^2)^{2/3} \rho^{5/3}(\vec{r})$ , es la densidad de energía cinética de Thomas-Fermi (ecuación 2.12). Con (2.34), la expresión original para  $E_c$  de Colle-Salvetti es un funcional puro de la densidad. Con la sustitución de (2.33) y (2.34) (en la generalización del espín polarizado) en la energía de Colle-Salvetti (2.32), se obtiene el funcional de LYP [46]

$$E_c = -a \int \frac{\gamma(\vec{r})}{1 + d\rho^{-1/3}} \left\{ \rho + 2b\rho^{-5/3} [2^{2/3} C^{\text{F}} \rho_{\uparrow}^{8/3} + 2^{2/3} C^{\text{F}} \rho_{\downarrow}^{8/3} - \rho t^{\text{W}} + \frac{1}{9} (\rho_{\uparrow} t^{\text{W}\uparrow} + \rho_{\downarrow} t^{\text{W}\downarrow}) + \frac{1}{18} (\rho_{\uparrow} \nabla^2 \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow} \nabla^2 \rho_{\downarrow})] e^{-c\rho^{-1/3}} \right\} d\vec{r}. \quad (2.35)$$

En esta ecuación, se define la función  $\gamma(\vec{r}) = 2[1 - (\rho_{\uparrow}^2(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}^2(\vec{r})) / \rho^2(\vec{r})]$ .

Por otro lado, los funcionales híbridos se construyen con una fracción del intercambio de HF,  $E_{\text{xc}}^{\text{hib}} = aE_{\text{x}}^{\text{HF}} + (1 - a)E_{\text{x}}^{\text{GGA}} + E_{\text{c}}^{\text{GGA}}$ . [37] Uno de los funcionales más populares es B3LYP,[47] este funcional contiene tres parámetros en la parte del intercambio de Becke, ajustados con datos experimentales de átomos y moléculas. Otro tipo de funcionales, como los funcionales meta-GGA tienen dependencia en la densidad, su gradiente y en el laplaciano, así como una dependencia explícita en los orbitales,  $E_{\text{xc}}^{\text{MGGA}} = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \varepsilon_{\text{xc}}^{\text{MGGA}}(\rho, \nabla \rho, \nabla^2 \rho, \tau)$ . [37] Normalmente, la dependencia en los orbitales se da a través de la densidad de energía cinética de KS,  $\tau_{\sigma}(\vec{r}) = -1/2 \sum_{i=1}^N \chi_{i\sigma}^*(\vec{r}) \nabla^2 \chi_{i\sigma}(\vec{r})$ . [37]

## 2.2. Cuantificación de la acidez y basicidad de Lewis

La predicción del comportamiento químico de las moléculas considerando únicamente sus propiedades intrínsecas es uno de los principales objetivos de la química. La emisión y captura de electrones estimadas por el potencial de ionización ( $I$ ) y la afinidad electrónica ( $A$ ), respectivamente, son cantidades relevantes para caracterizar la reactividad intrínseca de una base o un ácido de Lewis. Así, un potencial de ionización bajo en una base y una afinidad electrónica alta en un ácido favorecen la formación de un aducto estable.

La identificación de sitios deficientes y con exceso de electrones y la respuesta de esos sitios cuando el sistema es expuesto a una perturbación externa (usualmente esta perturbación proviene de la presencia de otra molécula) son factores importantes para caracterizar la reactividad de los ácidos y las bases de Lewis. El primer factor está dado por el potencial electrostático molecular (PEM),[48] el cual representa la energía de interacción entre una especie química y una carga puntual unitaria positiva localizada en un punto específico del espacio, que está dado por la Ley de Coulomb. El segundo factor está relacionado con la función de Fukui,[49, 26] una cantidad derivada de la teoría de funcionales de la densidad, que permite identificar los sitios aceptores y donadores de electrones.

### 2.2.1. Afinidad electrónica y energía de ionización

Las reacciones en fase gas relacionadas con procesos de captura y emisión de electrones se pueden describir con la afinidad electrónica y el potencial de ionización. En este sentido la afinidad electrónica y el potencial de ionización están relacionados con procesos de reducción-oxidación, en los que a diferencia de las reacciones ácido-base

las especies involucradas no comparten electrones, sin embargo como una aproximación estas son las cantidades más sencillas para estimar la acidez y la basicidad, respectivamente.

La estabilidad energética de una molécula debida a la adición de un electrón se define como la afinidad electrónica de esa especie,[2]

$$M + e^- \longrightarrow M^-,$$

$$A := -\Delta E = E(N) - E(N + 1). \quad (2.36)$$

Así, una afinidad electrónica positiva indica que el anión es estable.

La energía requerida para remover un electrón de una especie química, es el potencial de ionización,[2]

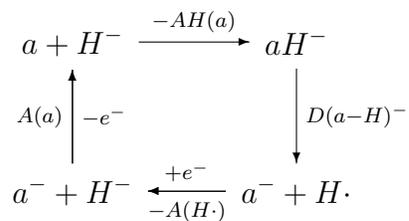
$$M \longrightarrow M^+ + e^-,$$

$$I := \Delta E = E(N - 1) - E(N). \quad (2.37)$$

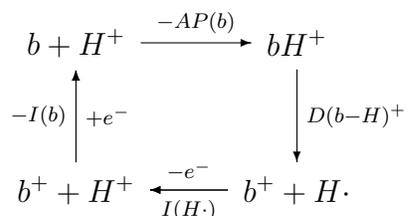
En general, los potenciales de ionización son positivos.

Las energías de adición/remoción de electrones pueden ser adiabáticas o verticales, según ocurra o no una relajación geométrica de la molécula durante el proceso.[50] Cuando una molécula es sometida a procesos de fotoionización o por colisiones con electrones altamente energéticos, la estructura del ion resultante es la misma que la de la molécula precursora y las energías que se obtienen son verticales.[50]

Para un ácido de Lewis (a), la afinidad de hidruro (AH), dada por el negativo de la entalpía de formación del aducto ácido-hidruro (capítulo 1), y la afinidad electrónica adiabática están relacionadas por un ciclo termodinámico,[2]



Para una base de Lewis (b), también hay una relación entre la afinidad de protón (AP), dada por el negativo de la entalpía de formación del aducto base-protón (capítulo 1), y el potencial de ionización adiabático,[2]



La afinidad de hidruro para el ácido de Lewis tiene la forma

$$AH(a) = A(a) - A(H\cdot) + D(a - H)^-, \quad (2.38)$$

mientras que para la afinidad de protón se obtiene

$$AP(b) = I(H\cdot) - I(b) + D(b - H)^+. \quad (2.39)$$

$D(L-H)^{-/+}$  es la energía de disociación homolítica del enlace hidrógeno-sitio ácido (-), e hidrógeno-sitio básico (+) de las especies iónicas. De los ciclos termodinámicos mencionados, podemos utilizar el potencial de ionización del anión del ácido,  $I(a^-)$ , en lugar de  $A(a)$ ; y la afinidad electrónica del catión de la base,  $A(b^+)$ , en lugar de  $-I(b)$ . El empleo de las cantidades  $I(a^-)$  y  $A(b^+)$  es operacionalmente correcto, sin embargo conceptualmente no reflejan las características de un ácido o de una base en la definición de Lewis: un ácido acepta electrones ( $A(a)$ ) y una base cede electrones ( $I(b)$ ).

Con el funcional BLYP, las energías de ionización y de afinidad electrónica pueden determinarse con un error promedio de 0.26 eV y 0.11 eV, respectivamente, con respecto a los resultados experimentales.[51]

### 2.2.2. Potencial electrostático

El potencial electrostático molecular (PEM) es el potencial eléctrico producido por los electrones y los núcleos de la molécula en el punto  $\vec{r}$ ,

$$\phi(\vec{r}) = \sum_A \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}|} - \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d\vec{r}', \quad (2.40)$$

la energía potencial debida a interacciones electrostáticas entre la molécula y una carga positiva  $q$ , situada en el punto  $\vec{r}$  es  $q\phi(\vec{r})$ . [52] Sí la carga de prueba es atraída por la molécula, el potencial electrostático molecular es negativo, y cuando el PEM es positivo, la carga  $q$  es repelida por la molécula. Valores negativos del potencial se identifican con sitios en donde hay acumulación de carga negativa, pares libres o electrones  $\pi$ , *e. g.* en el amoníaco,  $\phi(\vec{r})$  es negativo en la región vecina del átomo de nitrógeno. Valores positivos del PEM indican sitios deficientes de electrones, por lo que la contribución nuclear es dominante. Por ejemplo, en el trifluoruro de boro,  $\phi(\vec{r})$  es positivo en la región vecina al átomo de boro. Para las interacciones moleculares, la magnitud del PEM es más relevante en una superficie molecular, pues cerca de los núcleos éste siempre es positivo. [53]

### 2.2.3. Índices de reactividad derivados de la teoría de funcionales de la densidad

El objetivo de la teoría de la reactividad química consiste en cuantificar las características de las especies químicas aisladas que le confieren una identidad a las sustancias en una reacción mediante un conjunto de índices. Estos índices pueden ser globales (*e.g.* la electronegatividad), locales (por ejemplo, la función de Fukui), o no-locales como la función de respuesta lineal,  $(\delta^2 E / \delta\nu(\vec{r}) \delta\nu(\vec{r}'))_N = (\delta\rho(\vec{r}) / \delta\nu(\vec{r}'))_N$ . [26]

Consideremos el cambio en la energía,  $E(N, \nu]$ , debida a la variación en  $N$  y  $\nu$ ,

$$dE = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{\nu} dN + \int \left( \frac{\delta E}{\delta \nu} \right)_{N} \delta \nu(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.41)$$

Cuando el potencial externo no cambia,

$$dE_{\nu} = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{\nu} dN = \mu dN. \quad (2.42)$$

Por otro lado,

$$dE_{\nu} = \int \left( \frac{\delta E}{\delta \rho} \right)_{\nu} \delta \rho(\vec{r}) d\vec{r} = \mu_{HK} dN \quad (2.43)$$

donde  $\mu_{HK}$  está dado por (2.16) ó (2.22). Igualando las dos expresiones para el cambio en la energía, se encuentra que el multiplicador de Lagrange en HK es igual al potencial químico electrónico,  $\mu = \mu_{HK}$ . [54]

En termodinámica el potencial químico describe la tendencia de escape de un componente en una fase. Por analogía con esta definición, la electronegatividad,  $\chi$ , se identifica con el negativo del potencial químico,

$$\mu = -\chi = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{\nu} \approx -\frac{I + A}{2}, \quad (2.44)$$

y en la aproximación por diferencias finitas coincide con la electronegatividad definida por Mulliken aproximada por cantidades verticales. [55, 26] La dureza,  $\eta$ , definida como la curvatura de la energía a potencial externo fijo,<sup>12</sup>

$$\eta = \left( \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{\nu} = \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{\nu}, \quad (2.45)$$

es la resistencia que presenta un sistema al cambio en su número de electrones, por diferencias finitas se obtiene  $\eta \approx I - A$ . [26]

La energía de un sistema es una función continua de  $N$  ( $N$  no necesariamente es un

---

<sup>12</sup>La blandura se define como el inverso de la dureza,  $S = \eta^{-1}$ .

entero), pero en los puntos en donde hay un número entero de electrones, la derivada de la energía es discontinua. En un modelo de ensamble gran canónico que describe a un sistema abierto, en el cual el número de electrones puede variar (y en el que está permitido tener un número fraccionario de electrones), la energía como función de  $N$  consiste de segmentos de líneas rectas,  $E_{M+\omega} = E_M + (E_{M+1} - E_M)\omega$ ,<sup>13</sup> en donde  $M$  es un número entero y  $0 \leq \omega \leq 1$ . [56, 42] Al derivar estos segmentos de recta, se obtiene la función de Heaviside (función escalón) [29] la cual es discontinua para valores enteros de  $N$ . De esta manera se puede distinguir entre el proceso de ceder un electrón,  $\mu^- = -I$ , y el proceso de aceptar un electrón,  $\mu^+ = -A$ , por parte del sistema.

Los índices locales son propiedades dependientes de la posición. Entre ellos se encuentra la función de Fukui,  $f(\vec{r})$ , [49, 26]

$$f(\vec{r}) = \left( \frac{\delta\mu}{\delta\nu(\vec{r})} \right)_N = \left( \frac{\partial\rho(\vec{r})}{\partial N} \right)_\nu. \quad (2.46)$$

Esta función permite identificar las regiones del sistema en donde la densidad cambia cuando se modifica el número de electrones, al mantener el potencial externo constante, o bien, la forma en que se modifica el potencial químico ante una variación del potencial externo, manteniendo fijo  $N$ . Si consideramos la discontinuidad de  $\mu$ , la función de Fukui para una reacción en la que se aceptan o ceden electrones se define por las siguientes expresiones [49]

$$f^+(\vec{r}) = \left( \frac{\delta\mu^+}{\delta\nu(\vec{r})} \right)_N = \left( \frac{\partial\rho(\vec{r})}{\partial N} \right)_\nu^+ \approx \rho_{N+1}(\vec{r}) - \rho_N(\vec{r}), \quad (2.47)$$

$$f^-(\vec{r}) = \left( \frac{\delta\mu^-}{\delta\nu(\vec{r})} \right)_N = \left( \frac{\partial\rho(\vec{r})}{\partial N} \right)_\nu^- \approx \rho_N(\vec{r}) - \rho_{N-1}(\vec{r}). \quad (2.48)$$

En ausencia de relajación electrónica, se obtiene la aproximación por orbitales moleculares de frontera,  $f^+(\vec{r}) \approx \rho_{LUMO}(\vec{r})$  y  $f^-(\vec{r}) \approx \rho_{HOMO}(\vec{r})$ . [26] La función de Fukui

<sup>13</sup>Puesto que  $\lim_{\omega \rightarrow +0} E_{M+\omega} = \lim_{\omega \rightarrow -0} E_{M+\omega}$ , la función  $E_{M+\omega}(\omega)$  es continua  $\forall \omega$ .

electrofilica o aceptora,  $f^+(\vec{r})$ , predice los sitios reactivos del sistema frente a un nucleófilo (base de Lewis), mientras que la función de Fukui nucleofílica o donadora,  $f^-(\vec{r})$ , se aplica para la reacción con un electrófilo (ácido de Lewis).

## 2.3. Metodología

Excepto donde se comente, todas las geometrías, energías e índices de reactividad se calculan con el funcional BLYP (contribuciones del intercambio de Becke88 [43] y correlación de Lee-Yang-Parr [46]), implementado en el código NWChem 5.1.[57] Los índices de reactividad que se emplean son la afinidad electrónica vertical, el potencial de ionización vertical, el potencial electrostático molecular y las funciones de Fukui aceptora y donadora. En los cálculos se utiliza una base de Pople triple- $\zeta$  de valencia dividida, con funciones difusas y de polarización, 6-311++g(3df,3pd). Respecto a este conjunto de base, se ha reportado que los funcionales GGA muestran un mejor desempeño con bases de Pople que con bases de Dunning, para propiedades que incluyen energías y gradientes. Aún cuando las bases correlacionadas tienen un mayor número de funciones, el desempeño de las bases de Pople es mejor porque los funcionales se calibran con estas bases.[58] Para describir el efecto del tolueno como disolvente (con una constante dieléctrica de 2.38) utilizamos el modelo de disolvente continuo COSMO,[59] en la geometría optimizada de las especies en fase gas.

Las cantidades termodinámicas,  $E_{tr}$ ,  $E_{rot}$ ,  $E_{vib}$  y  $S_{tr}$ ,  $S_{rot}$ ,  $S_{vib}$  se calcularon con el modelo del gas ideal en la estadística de Boltzmann.[60] Todos los estados de transición están caracterizados por la presencia de una frecuencia negativa en la aproximación armónica. Para asegurar que los estados de transición conectan a los respectivos reactivos y productos, se realiza el análisis de la Coordenada Intrínseca de Reacción

(IRC),[61] implementada en el programa deMon2k 2.5.5.[62]

El potencial electrostático molecular se calcula en una malla tridimensional, con un espaciamiento de 0.01 nm entre los puntos. El análisis gráfico del potencial electrostático molecular se realiza sobre una isosuperficie de la densidad electrónica molecular con un valor de 0.001 electrones/bohr<sup>3</sup>, la cual se ha observado que contiene más del 95 % de la carga electrónica molecular, además el volumen encerrado por esta superficie es consistente con el radio de van der Waals de los átomos en una molécula.[63] La función de Fukui se calcula por diferencias finitas a partir de las ecuaciones (2.47-2.48) y se proyecta sobre una superficie del potencial electrostático molecular que semeja el radio covalente de los átomos.[64] Esta superficie molecular corresponde a una isosuperficie del PEM con un valor constante de 0.3 ua para las especies neutras. El análisis gráfico del PEM y la función de Fukui se realizan con el programa gOpenMol 3.00.[65]

# Capítulo 3

## Objetivos

Debido a que no se ha esclarecido el mecanismo por el cual se libera el hidrógeno molecular en el zwitterion de la molécula de Welch, se explora la superficie de energía potencial (SEP) para proponer un mecanismo de reacción utilizando métodos teóricos, así como identificar los factores relevantes que permiten la activación de la molécula de hidrógeno cuando ésta interactúa con una molécula bifuncionalizada. Se espera que este trabajo permita profundizar en el conocimiento de los mecanismos de reacción que involucran especies cargadas como intermediarios. Para llevar a cabo los objetivos se plantean los siguientes puntos:

1. Proponer un mecanismo de reacción para la liberación de hidrógeno en el zwitterion de la molécula de Welch mediante un análisis teórico.
2. Estudiar el efecto que tienen los sustituyentes en los átomos de fósforo y boro, así como del anillo aromático que los conecta en la reacción reversible de activación de hidrógeno.
3. Evaluar la estabilidad relativa de los intermediarios para las dos propuestas de

mecanismo de reacción de activación de hidrógeno en la molécula de Welch. Esto es, en el primer paso de la reacción se analiza la estabilidad relativa entre la abstracción de un ion hidruro por parte del boro y la abstracción de protón por parte del fósforo.

4. Seleccionar un conjunto de boranos, fosfinas y aminas sustituidos con diferentes grupos funcionales y a través de la estabilidad de los aductos borano- $\text{H}^-/\text{NH}_3$ , fosfina- $\text{H}^+/\text{BH}_3/\text{BF}_3$  y amina- $\text{H}^+/\text{BH}_3/\text{BF}_3$ , identificar la relación entre las correspondientes escalas de acidez y basicidad.
5. Identificar las capacidades reactivas de las especies señaladas en el punto anterior y analizar el efecto de los sustituyentes en la acidez y basicidad de Lewis por medio de índices de reactividad locales y globales, como la función de Fukui, el potencial electrostático molecular, la afinidad electrónica y el potencial de ionización.

# Capítulo 4

## Acidez de Lewis en los boranos

En los boranos sustituidos,  $R_n\text{BH}_{3-n}$  con  $n = 0, 1, 2, 3$ , el átomo de boro es deficiente de electrones, por lo que estas moléculas se comportan como ácidos de Lewis. En un lenguaje de orbitales, el átomo de boro posee un orbital  $p$  vacío, que le confiere el carácter de ácido de Lewis a los boranos al aceptar los electrones provenientes de una base de Lewis, con lo cual los boranos cambian su hibridación de  $sp^2$  a  $sp^3$ .

Los efectos inductivos del sustituyente contribuyen en gran medida a las características de acidez de las especies químicas. Sustituyentes electroattractores disminuyen la densidad electrónica en el átomo de boro y por consecuencia incrementan la acidez de los boranos. De manera similar los sustituyentes electrodonadores disminuyen la acidez de los boranos. Cuando están presentes, los efectos estéricos y de resonancia del sustituyente, también afectan la acidez de Lewis. Los sustituyentes que se muestran en este capítulo, presentan características electrónicas inductivas (tanto positiva como negativa), de resonancia y estéricas, con lo cual se ilustra la manera en que estos factores modifican la acidez de Lewis de los boranos.

## 4.1. Afinidad de hidruro

La afinidad de hidruro,  $AH$ , constituye una escala de acidez en la cual el ion hidruro es la base de Lewis de referencia, y se define como el negativo de la entalpía de formación de un aducto entre un ácido de Lewis y un ion hidruro,  $A + H^- \rightarrow A-H^-$ , esta cantidad se calcula por la diferencia de entalpía entre los productos y los reactivos

$$AH = -\Delta H = H(A) + H(H^-) - H(AH^-). \quad (4.1)$$

La afinidad de hidruro es una medida de acidez para los boranos, porque el átomo de boro acepta el par de electrones del ion hidruro.

Las tendencias generales en la acidez de Lewis se reflejan en los valores de la afinidad de hidruro de los boranos (Tabla 4.1). Tomando en cuenta la diferencia de electronegatividades entre el átomo de hidrógeno y el grupo  $CH_3$ ,<sup>[66]</sup> el grupo metilo actúa como un electro-donador; también como una consecuencia de la electronegatividad, el grupo  $CF_3$  actúa como un electro-atractor, por lo que los metilboranos son ácidos más débiles que el  $BH_3$ , mientras que el grupo trifluorometilo induce la mayor acidez en los boranos de este trabajo. Frente a un ion hidruro, la acidez de Lewis disminuye aproximadamente 2 kcal/mol en los fenilboranos, pero incrementa considerablemente con los sustituyentes pentafluorofenilo (hasta 35 kcal/mol para  $(C_6F_5)_3B$ ), con respecto a  $BH_3$ , debido al efecto inductivo negativo de los átomos de flúor en el anillo aromático.

El grupo hidroxilo y el átomo de flúor son isoelectrónicos, además los átomos de flúor y oxígeno son muy electronegativos de acuerdo a su posición en la Tabla Periódica. Sin embargo, ambos grupos difieren en el efecto electrónico que tienen sobre el átomo de boro, aunque ambos sustituyentes disminuyen la afinidad de hidruro con respecto a  $BH_3$ . Se ha señalado que este comportamiento se debe a un efecto de conjugación entre los pares libres del sustituyente y el orbital  $p$  vacío del átomo de boro, conocido como

Tabla 4.1. Escala de afinidad de hidruro de boranos sustituidos  $R_nBH_{3-n}$ , afinidad electrónica vertical e índice de electrofilia.\*

Molécula	$-\Delta E(H^-)$	$-\Delta H(H^-)$	$-\Delta G(H^-)$	$A$	$\omega$
BH <sub>3</sub>	74.5	71.7	64.4	0.01 (0.31 <sup>a</sup> , 0.038 <sup>c</sup> )	1.61
(OH)BH <sub>2</sub>	48.0	45.9	39.2	-0.98 (-1.22 <sup>b</sup> , -0.89 <sup>d</sup> )	1.10
(OH) <sub>2</sub> BH	35.3	33.0	26.7	-1.47 (-1.93 <sup>b</sup> , -0.72 <sup>d</sup> )	1.00
(OH) <sub>3</sub> B	34.3	31.9	25.7	-1.64 (-2.03 <sup>b</sup> , -0.54 <sup>d</sup> )	0.91
FBH <sub>2</sub>	63.8	61.0	53.1	-0.56 (-0.73 <sup>b</sup> )	1.32
F <sub>2</sub> BH	61.1	58.0	51.1	-1.02 (-1.03 <sup>b</sup> , -1.11 <sup>d</sup> )	1.34
F <sub>3</sub> B	71.7	68.4	61.0	-1.37 (-0.78 <sup>b</sup> , 2.65 <sup>c</sup> , -0.75 <sup>d</sup> )	1.35
MeBH <sub>2</sub>	65.4	62.5	54.8	-0.52 (-0.52 <sup>b</sup> , -0.50 <sup>d</sup> )	1.23
Me <sub>2</sub> BH	58.8	56.1	47.6	-0.68 (-0.76 <sup>b</sup> )	1.10
Me <sub>3</sub> B	54.7	52.1	42.3	-0.58 (-0.84 <sup>b</sup> )	1.08
(CF <sub>3</sub> )BH <sub>2</sub>	100.7	97.3	89.3	0.71	1.83
(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BH	122.1	118.4	110.2	1.36	2.11
(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> B	138.8	134.9	125.7	2.14	2.56
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )BH <sub>2</sub>	72.1 (76.4 <sup>e</sup> )	69.7 (73.3 <sup>e</sup> )	63.7 (66.9 <sup>e</sup> )	0.37 (0.62 <sup>a</sup> )	1.30
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> BH	72.7 (77.2 <sup>e</sup> )	70.4 (75.3 <sup>e</sup> )	63.4 (65.4 <sup>e</sup> )	0.63 (0.89 <sup>a</sup> )	1.28
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> B	72.8 (77.2 <sup>e</sup> )	70.4 (75.2 <sup>e</sup> )	63.5 (65.5 <sup>e</sup> )	0.71 (0.97 <sup>a</sup> )	1.28
(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )BH <sub>2</sub>	90.0 (94.3 <sup>e</sup> )	87.0 (92.2 <sup>e</sup> )	80.0 (84.4 <sup>e</sup> )	1.10 (1.36 <sup>a</sup> )	1.67
(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> BH	102.6 (107.7 <sup>e</sup> )	97.2 (103.7 <sup>e</sup> )	91.2 (90.4 <sup>e</sup> )	1.72 (1.99 <sup>a</sup> )	1.96
(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> B	110.1 (115.5 <sup>e</sup> )	- <i>f</i> (112.0 <sup>e</sup> )	- <i>f</i> (104.6 <sup>e</sup> )	2.13 (2.42 <sup>a</sup> )	2.21

\*) Energías de reacción en kcal/mol, afinidades electrónicas e índice de electrofilia en eV.

a) Peng, B.; Li, Qian-Shu; Xie, Y.; King, R. B.; Schaefer III, H. F. *Chemical Physics* **2009**, 356, 171-176. Valores verticales obtenidos con el método BP86/DZP++.

b) Vianello, R.; Maksic, Z. B. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 1095-1102. Valores adiabáticos con el método G2(MP2).

c) NIST Chemistry WebBook, Linstrom, P. J., Mallard, W. G. (eds.). *NIST Standard Reference Database No. 69*, March 2003, National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg, MD (<http://webbook.nist.gov>).

d) Afinidad electrónica sin inversión de los orbitales de Khon-Sham.

e) BP86/DZP + diffuse (Dunning).

f) El ciclo de las ecuaciones perturbadas-acopladas de Kohn-Sham (CPKS), en el cálculo del hessiano nuclear no convergen.

retrodonación.[23] La retrodonación presenta una tendencia opuesta al efecto inductivo negativo en la acidez de los boranos, de tal manera que si tenemos un sustituyente con pares libres que puedan conjugarse con el átomo de boro, el resultado final puede ser un ácido de Lewis débil. En el caso de los fluoroboranos, el análisis del PEM muestra que el átomo de boro es más positivo que en  $\text{BH}_3$  (Figura 4.1). En esta dirección, Brinck y colaboradores han señalado que el PEM es consistente con la electronegatividad y no con la conjugación de los pares libres del halógeno y el orbital desocupado del boro.[67] En la serie de hidroxiboranos, la parte positiva del potencial electrostático disminuye en la región vecina al átomo de boro, lo cual es cualitativamente congruente con un efecto de conjugación electrónica entre los pares libres del átomo de oxígeno y el orbital  $p$  del átomo de boro (Figura 4.1).

En los boranos con sustituyentes fluoruro<sup>1</sup> y trifluorometilo, la función de Fukui electrofílica está localizada en el átomo de boro, en los metilboranos, esta función tiene su mayor contribución en el sustituyente (Figura 4.2). Aunque no se muestra en la Figura 4.2, en los boranos con grupos aromáticos la función  $f^+(\vec{r})$  tiene mayor contribución en el átomo de boro. Los hidroxiboranos tienen un comportamiento diferente. La función de Fukui está localizada principalmente en el átomo de boro en el hidroxiborano, pero para el dihidroxiborano está distribuida sobre los átomos de oxígenos y de boro, mientras que en el ácido bórico, los sitios capaces de aceptar un electrón son los átomos de oxígeno en los grupos OH (Figura 4.2). En esta última molécula, el átomo de boro presenta un valor negativo de  $f^+(\vec{r})$ , y por consecuencia la afinidad de hidruro del ácido bórico es muy baja (31.9 kcal/mol). Los resultados obtenidos con la función

---

<sup>1</sup>Debido a la diferencia de electronegatividad entre el átomo de boro y el átomo de flúor, se espera que en los boranos  $\text{F}_n\text{BH}_{3-n}$  el sustituyente tenga carácter de fluoruro. Lo mismo se aplica para los hidroxiboranos.

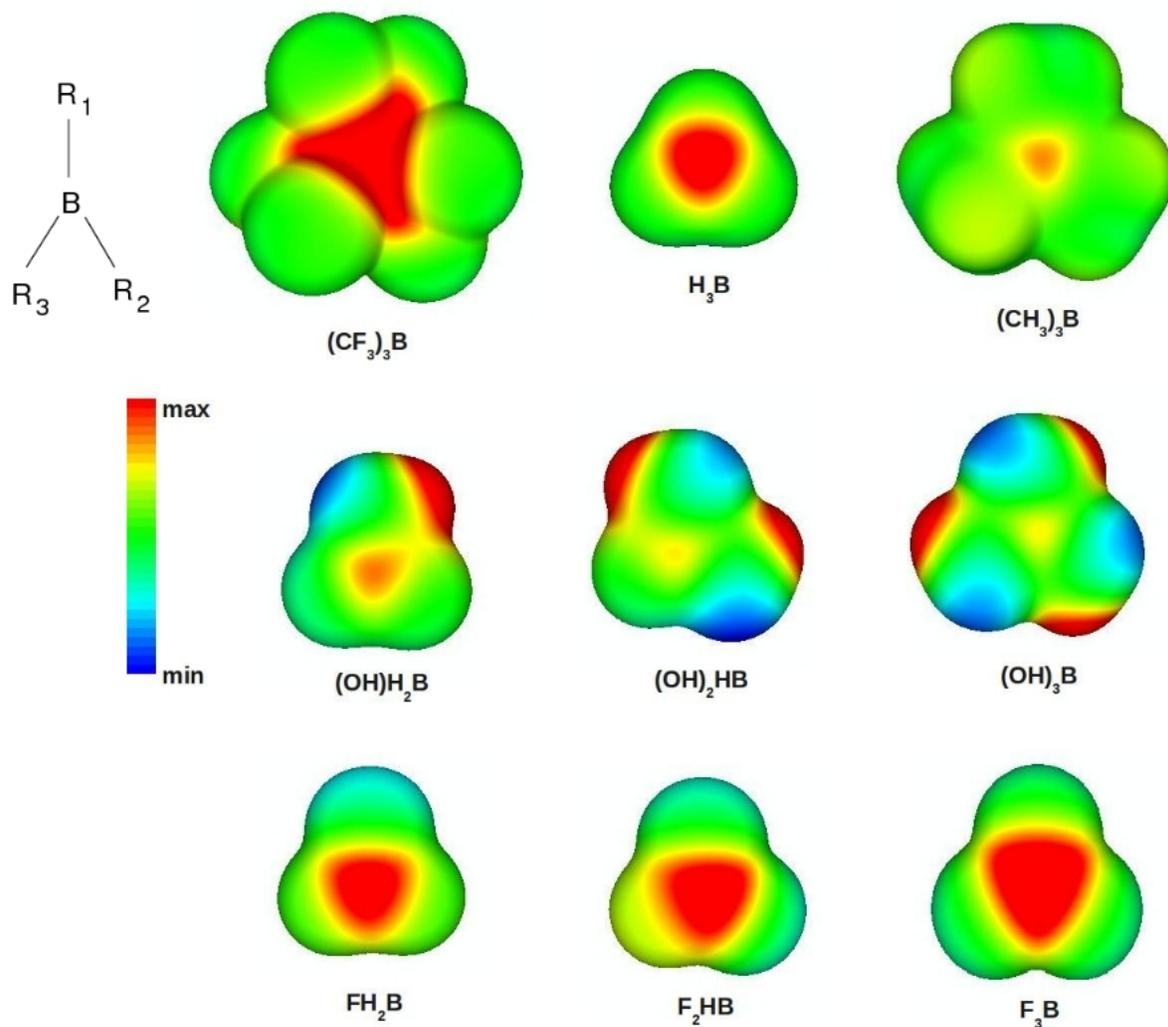


Figura 4.1. Potencial electrostático molecular para un conjunto de boranos. La gráfica está en un intervalo de -0.04 a 0.04 ua, proyectado sobre una superficie de densidad electrónica de 0.001 electrones/bohr<sup>3</sup>.

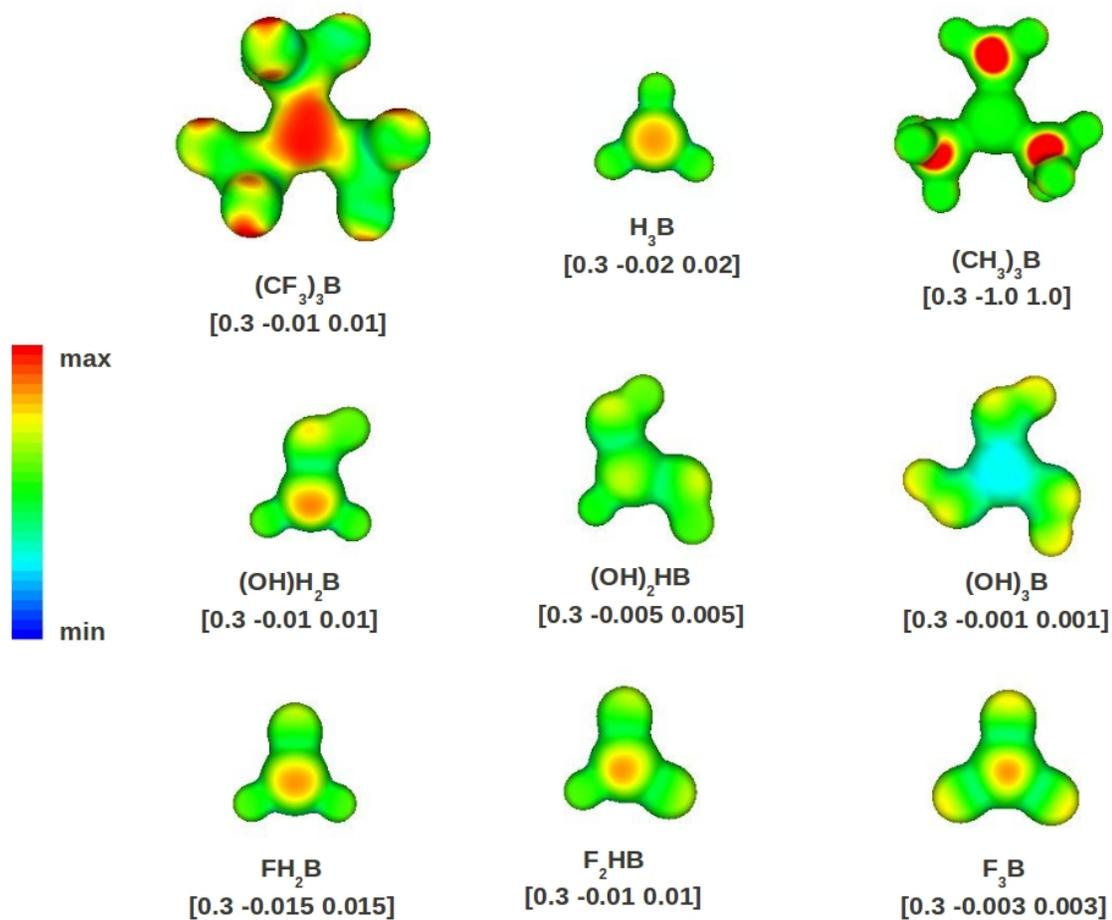


Figura 4.2. Función de Fukui electrofílica,  $f^+(\vec{r})$ , de un conjunto de boranos. La función está graficada con diferentes valores para las diferentes moléculas, y proyectada sobre una superficie de 0.3 ua del potencial electrostático molecular, [PEM  $f_{min} f_{max}$ ].

de Fukui concuerdan con la representación de orbitales moleculares, en donde el orbital desocupado del boro corresponde al LUMO+2 y LUMO+3 para  $(\text{OH})_2\text{BH}$  y  $(\text{OH})_3\text{B}$ , respectivamente.[68] Es interesante notar que la conjugación electrónica en los hidroxiboranos genera un cambio mayor que el efecto inductivo positivo del grupo metilo, esto se refleja en la mayor afinidad de hidruro de los metilboranos. En contraste, el grupo  $\text{CF}_3$  incrementa monótonamente la acidez, dado que en este caso la conjugación electrónica no es posible.

La distancia aceptor-donador en los aductos de borano- $\text{H}^-$  está en el rango de 1.21 Å a 1.25 Å,<sup>2</sup> aunque la variación en la distancia boro-hidruro es relativamente pequeña, los cambios en  $AH$  son del orden de hasta 100 kcal/mol, esto se debe a que la interacción dipolo-ion decae como  $r^{-2}$ , mientras que la interacción entre un ion y un dipolo inducido decae como  $r^{-4}$ , [70] de tal manera que una pequeña variación en la distancia implica un cambio grande en la energía de interacción. Cabe señalar que hay una buena tendencia entre  $AH$  y la distancia B-H (Figura 4.3).

El ajuste lineal entre la afinidad de hidruro y la afinidad electrónica vertical (en kcal/mol) de los boranos presentados en la Tabla 4.1 proporciona (Figura 4.4)

$$AH(B) = 0.9A(B) + 71.5. \quad (4.2)$$

Como resultado de la interacción con el ion hidruro ocurre una distorsión en la estructura electrónica y geométrica del borano, por lo que al realizar el ajuste lineal entre  $AH$  y  $A$  es necesario considerar la afinidad electrónica adiabática para tomar en cuenta la relajación geométrica. En nuestra aproximación hemos sustituido los valores adiabáticos

---

<sup>2</sup>En promedio, la longitud de enlace predicha con el funcional BLYP usualmente está sobreestimada por 0.02 Å, para especies con elementos de la primera y segunda fila.[51] Experimentalmente la incertidumbre en la longitud de enlace de equilibrio (distancia entre las posiciones nucleares en equilibrio), estimada por métodos espectroscópicos, es alrededor de  $\pm 0.001$  Å.[69]

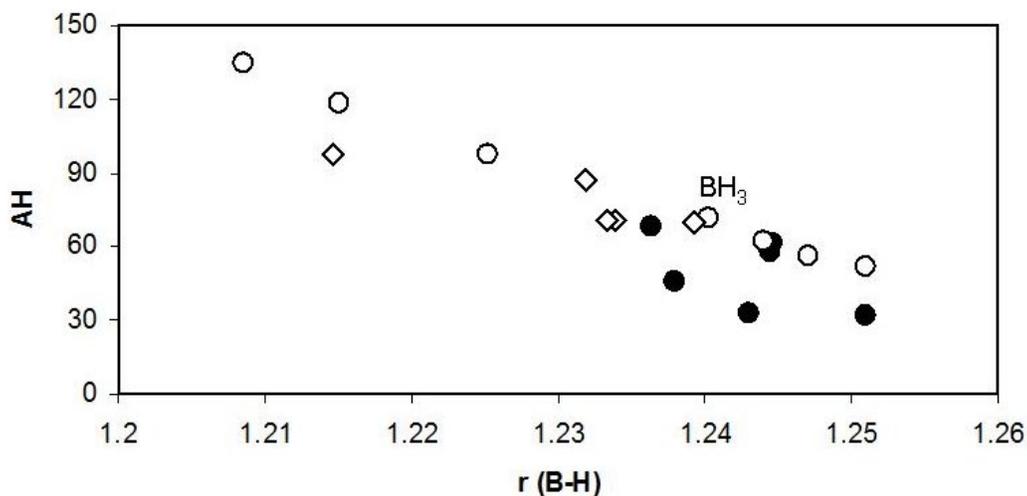


Figura 4.3. Relación entre  $AH$  y la distancia B-H en los aductos borano- $H^-$ .  $AH$  en kcal/mol, longitud de enlace en Å. Boranos con sustituyentes F, OH (●),  $CF_3$ ,  $CH_3$ , H (○),  $C_6H_5$  y  $C_6F_5$  (◇).

de la afinidad electrónica por los correspondientes valores verticales, de tal manera que sólo consideramos la relajación electrónica del borano que resulta del proceso de aceptar un electrón. Esta aproximación contribuye al error estándar<sup>3</sup> de 12.2 kcal/mol de esta estimación. De la expresión que relaciona a la afinidad de hidruro y la afinidad electrónica de un ácido de Lewis,  $AH(a) = A(a) - A(H\cdot) + D(a-H)^-$  (sección 2.2.1), la energía de disociación homolítica del enlace B-H para los aductos borano-hidruro,  $D(B-H)^-$ , se encuentra entre 75 kcal/mol ( $Ph_3B$ ) y 122 kcal/mol ( $F_3B$ ). Por otro lado, cuando pesamos la blandura con el cuadrado de la electronegatividad de Mulliken, es decir usamos el índice de electrofilia,  $\omega = \chi^2 S/2$ , [71] se obtiene la relación

$$AH = 2.6\omega - 16.2, \quad (4.3)$$

<sup>3</sup>El error estándar (EE),  $S_{xy}$ , mide la dispersión alrededor de la línea de regresión,  $S_{xy} = [(\sum_i y_i^2 - b \sum_i y_i - m \sum_i x_i y_i) / (n - 2)]^{1/2}$ . En donde,  $n$  es el tamaño de la muestra,  $b$  y  $m$  son la ordenada al origen y la pendiente, respectivamente, obtenidas a partir de la regresión lineal.

con valores de  $R^2 = 0.9411$  y  $EE = 6.8$  kcal/mol. La afinidad electrónica está relacionada con la capacidad para aceptar un electrón, mientras que  $\omega$  refleja la capacidad para aceptar uno o más electrones (esto es porque  $\omega$  se deriva a partir de un modelo en el que el ambiente y el sistema interactúan hasta que los respectivos potenciales químicos se igualan).[71] En la formación del aducto borano- $H^-$  el número de electrones involucrados en la reacción es fraccionario (con un valor máximo de  $\Delta N = 1.676$ ), por lo que el ajuste de  $AH$  vs  $\omega$  es mejor que el de  $AH$  vs  $A$  ( $R^2 = 0.8082$ ). Sí en la relación de  $AH$  vs  $A$  vertical clasificamos a los boranos,  $R_nBH_{3-n}$ , de acuerdo al tipo de sustituyente unido al átomo de boro obtenemos las siguientes expresiones:  $AH(B) = 1.3A(B) + 74.3$  ( $R = CH_3, CF_3; BH_3$ .  $R^2 = 0.9884$ ,  $EE = 3.8$  kcal/mol),  $AH(B) = 1.0A(B) + 58.1$  ( $R = C_6H_5, C_6F_5$ .  $R^2 = 0.9325$ ,  $EE = 3.8$  kcal/mol),  $AH(B) = 0.9A(B) + 75.3$  ( $R = F, OH$ .  $R^2 = 0.3241$ ,  $EE = 14.0$  kcal/mol). El ajuste lineal entre  $AH$  vs  $A$  adiabática de  $F_nBH_{3-n}$  y  $(OH)_nBH_{3-n}$ ,[68] proporciona  $AH(B) = 1.1A(B) + 84.6$  ( $R^2 = 0.9279$ ,  $EE = 4.5$  kcal/mol), además para estos boranos se obtiene  $AH(B) = 3.3\omega - 39.6$  ( $R^2 = 0.9390$ ,  $EE = 4.2$  kcal/mol). Asociado con el proceso de la relajación geométrica, los fluoro- e hidroxiboranos no pueden aceptar un electrón, pero si una fracción de éste (hasta un valor máximo de  $\Delta N = 0.912$ ).

Los boranos con sustituyentes F, OH y  $CH_3$  dan origen a aniones inestables, con afinidades electrónicas verticales en un rango de -1.106 a -0.502 eV. Para describir correctamente a estos aniones se llevó a cabo una inversión de orbitales para obtener un estado ligado.[72] Este procedimiento consiste en construir un nuevo determinante de Slater con el intercambio de dos orbitales de KS, los orbitales que se invierten son el HOMO del anión y un orbital desocupado, con la condición de que la varianza del nuevo orbital sea la menor,  $\sigma = \langle r^2 \rangle - \langle r \rangle^2$ . Posteriormente la estructura electrónica para este determinante se obtiene al alcanzar la convergencia en el procedimiento SCF.

La estructura electrónica del anión  $\text{H}_2\text{FB}^-$  pertenece a un estado ligado, por lo que no se realizó la inversión de orbitales en este sistema. Para el di- y trifluoroborano, la diferencia en la afinidad electrónica ( $\Delta = \text{sin inversión} - \text{con inversión}$ ) es -0.091 y 0.623 eV, respectivamente. En la familia de los hidroxiboranos,  $(\text{OH})_n\text{BH}_{3-n}$ , el valor de  $\Delta$  en la afinidad electrónica aumenta con el número de grupos OH unidos al boro, 0.092, 0.747 y 1.103 eV para  $n = 1, 2, 3$  (Tabla 4.1). Para los metilboranos, la inversión de orbitales no lleva a una diferencia significativa en los valores de la afinidad electrónica ( $\text{H}_2(\text{CH}_3)\text{B}$ ,  $\Delta=15$  meV). La comparación de las afinidades electrónicas y de hidruro proporciona una mejor tendencia para los aniones inestables que provienen de la inversión de orbitales.

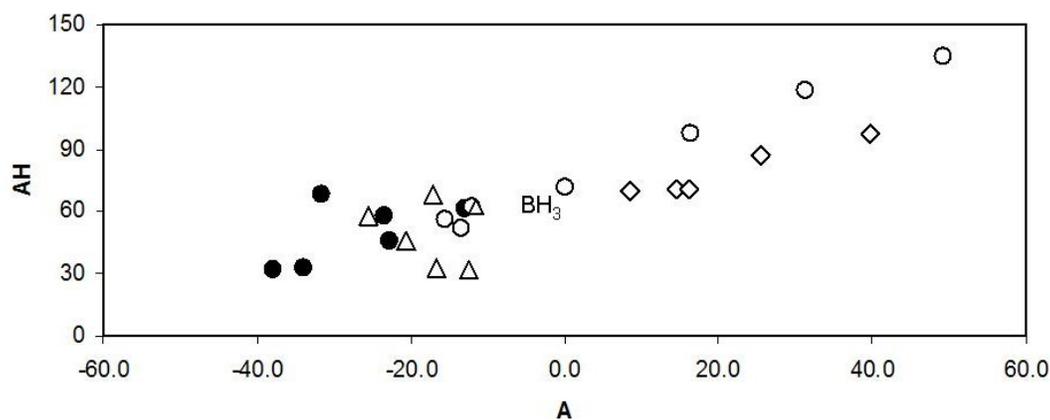


Figura 4.4. Comparación entre la afinidad electrónica vertical y la afinidad de hidruro de boranos, en kcal/mol. Boranos con sustituyentes F, OH (●),  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CH}_3$ , H (○),  $\text{C}_6\text{H}_5$  y  $\text{C}_6\text{F}_5$  (◇). Aniones sin inversión de los orbitales de Kohn-Sham (△).

La capacidad de carga,  $\kappa = S = (I - A)^{-1}$ , está relacionada con la habilidad de las moléculas para distribuir la carga electrónica que resulta de una reacción ácido-base hasta que el sistema llega a un estado de equilibrio,  $\mu_a = \mu_b$ . [73] Sistemas poco blandos

están asociados con una pobre capacidad de carga. Para fines de comparación, el valor de  $S$  en  $\text{BH}_3$  es de  $0.078 \text{ eV}^{-1}$ . En los hidroxiboranos ( $S$ : 0.080, 0.076,  $0.077 \text{ eV}^{-1}$ ) y fluoroboranos ( $S$ : 0.079, 0.068,  $0.063 \text{ eV}^{-1}$ ) la poca blandura explica la baja afinidad de hidruro. Aunque la capacidad de carga se incrementa en los fenilboranos ( $\kappa$ : 0.113, 0.133,  $0.141 \text{ eV}^{-1}$ ), la afinidad de hidruro permanece prácticamente constante, sin embargo para los pentafluorofenilboranos ambas cantidades aumentan ( $\kappa$ : 0.120, 0.140,  $0.159 \text{ eV}^{-1}$ ).

## 4.2. Aductos borano- $\text{NH}_3$

Otra manera de estimar la acidez de los boranos consiste en evaluar la energía de formación de los aductos con una base de Lewis neutra como el amoníaco (Tabla 4.2). La energía de interacción borano- $\text{NH}_3$  muestra una tendencia consistente con la naturaleza electrónica del grupo funcional unido al átomo de boro. De esta manera, el grupo metilo disminuye la energía del enlace borano- $\text{NH}_3$  en  $8 \text{ kcal/mol}$  para  $(\text{CH}_3)\text{BH}_2$  y alrededor de  $20 \text{ kcal/mol}$  para  $(\text{CH}_3)_3\text{B}$ , con respecto a  $\text{BH}_3$ . La energía de enlace del aducto también disminuye con sustituyentes OH y F, los hidroxiboranos presentan la menor acidez frente al amoníaco. A temperatura ambiente, la energía libre de Gibbs es positiva para la formación de los aductos con sustituyentes  $\text{CH}_3$ , OH y F en el boro, estos aductos no son termodinámicamente estables. El grupo  $\text{CF}_3$  estabiliza a los aductos en  $9 \text{ kcal/mol}$  para  $(\text{CF}_3)\text{BH}_2$  y en alrededor de  $20 \text{ kcal/mol}$  para  $(\text{CF}_3)_3\text{B}$ , con respecto a  $\text{BH}_3$ . Este aumento en la estabilidad está asociado con la electronegatividad del grupo  $\text{CF}_3$ , que ejerce un efecto inductivo negativo sobre el átomo de boro, lo cual aumenta la acidez del borano. Además, en los boranos  $(\text{CF}_3)_n\text{BH}_{3-n}$  no hay la posibilidad de una conjugación entre los pares de electrones libres del flúor y el átomo de boro, pues están

Tabla 4.2. Escala de formación de aductos R<sub>n</sub>BH<sub>3-n</sub>-NH<sub>3</sub> y distancia aceptor-donador en el aducto.\*

Molécula	$\Delta E(NH_3)$	$\Delta H(NH_3)$	$\Delta G(NH_3)$	r (B-N)
BH <sub>3</sub>	-27.4 (-31.6 <sup>a</sup> )	-23.6	-12.6	1.67 (1.657 <sup>a</sup> )
(OH)BH <sub>2</sub>	-6.9	-4.5	6.2	1.73
(OH) <sub>2</sub> BH	3.2	4.8	14.7	1.83
(OH) <sub>3</sub> B	0.2	0.2	8.0	4.69
FBH <sub>2</sub>	-17.4	-14.4	-3.4	1.69
F <sub>2</sub> BH	-12.6	-10.2	0.1	1.72
F <sub>3</sub> B	-16.0 (-23.0 <sup>b</sup> )	-14.3	-2.2	1.71 (1.59 <sup>c</sup> )
MeBH <sub>2</sub>	-19.6	-16.1	-4.4	1.69
Me <sub>2</sub> BH	-13.0	-9.9	2.6	1.70
Me <sub>3</sub> B	-7.9 (-12.7 <sup>d</sup> )	-5.1	8.8	1.72 (1.70 <sup>d</sup> )
(CF <sub>3</sub> )BH <sub>2</sub>	-36.9	-33.1	-20.5	1.65
(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BH	-44.1	-40.6	-27.4	1.64
(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> B	-49.0	-45.6	-31.6	1.63
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )BH <sub>2</sub>	-16.9	-13.7	-3.2	1.69
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> BH	-10.4	-7.5	3.9	1.70
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> B	-4.5	-2.3	9.3	1.71
(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )BH <sub>2</sub>	-23.7	-19.2	-5.7	1.66
(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> BH	-22.0	-19.6	-6.3	1.66
(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> B	-18.0	- <sup>e</sup>	- <sup>e</sup>	1.67 (1.62 <sup>f</sup> )

\*) Energías en kcal/mol, distancia en Å.

a) Dixon, D. A.; Gutowski, M. *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 5129-5135.  $\Delta E$ : CCSD(T)/CBS. r B-N: CCSD(T)aug-cc-pVTZ.

b) Jonas, V.; Frenking, G.; Reetz, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8741-8753.

c) Legon, A. C.; Warner, H. E. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1397.

d) Bessac, F.; Frenking, G. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 6956-6964. Valores con el método BP86/TZ2P.

e) El ciclo de las ecuaciones perturbadas-acopladas de Kohn-Sham (CPKS), en el cálculo del hessiano nuclear no convergen.

f) Mountford, A. J.; Lancaster, S. J.; Coles, S. J.; Horton, P. N.; Hughes, D. L.; Hursthouse, M. B.; Light, M. E. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 5921-5933.

separados por un átomo de carbono saturado.

En la Figura 4.5 se muestra la relación entre la entalpía de formación de los aductos borano-NH<sub>3</sub> y la longitud del enlace boro-nitrógeno. Ambas cantidades siguen una buena correlación, en la que los aductos más estables tienen una distancia de enlace más corta que aquellos cuya interacción es más débil. La distancia del enlace aceptor-donador aumenta en los fenilboranos ( $\sim 0.02$  a  $0.04$  Å) con respecto al enlace B-N en el aducto BH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>, mientras que permanece prácticamente constante en los aductos de pentafluorofenilboranos (el cambio en la longitud de enlace es alrededor de  $0.01$  Å). En ambos casos la energía del enlace disminuye, en  $22.9$  kcal/mol para (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>B-NH<sub>3</sub> y en  $9.4$  kcal/mol para (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>B-NH<sub>3</sub>. Este resultado sugiere que además del efecto inductivo negativo del grupo (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>) sobre el átomo de boro, las interacciones electrostáticas entre los fluoruros de los anillos aromáticos y los átomos de hidrógeno del amoniacio (F-H<sub>N</sub>) contribuyen de manera significativa en la estabilidad del aducto (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>B-NH<sub>3</sub>. El ácido de Lewis *tris*-(pentafluorofenil)borano, (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>B, es un importante catalizador en varias reacciones de síntesis orgánica, como la polimerización de olefinas y condensaciones aldólicas.[74] Esta molécula es un ácido más fuerte que el BF<sub>3</sub> cuando reacciona con un ion hidruro (el valor de  $AH$  es mayor por  $38$  kcal/mol) o amoniacio (el aducto es más estable por  $2$  kcal/mol), contrario a lo reportado por Beckett *et al.* para las bases de Lewis CH<sub>3</sub>COOEt y Et<sub>3</sub>PO.[75] Con el método BLYP/6-311++g(3df,3pd), los aductos F<sub>3</sub>B-CH<sub>3</sub>COOEt/Et<sub>3</sub>PO ( $\Delta E = -7.0/-16.6$  kcal/mol,  $r$  B-O =  $1.74/1.60$  Å) son más estables que los aductos (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>B-CH<sub>3</sub>COOEt/Et<sub>3</sub>PO ( $\Delta E = -1.1/-10.3$  kcal/mol,  $r$  B-O =  $3.61/1.58$  Å). Esta inversión en la tendencia de la acidez se debe a la diferencia en el efecto estérico entre las bases utilizadas por Beckett y las nuestras.

La geometría de un borano sustituido se puede aproximar como si fuera un cono (Figura 4.6), en donde el átomo de boro se encuentra en el ápice y la base del cono

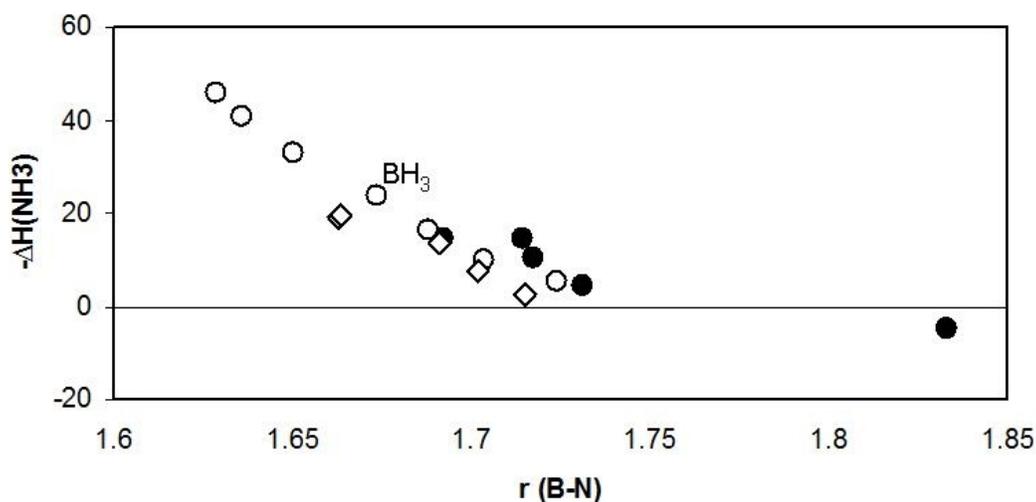


Figura 4.5. Relación entre la entalpía de formación de los aductos borano-NH<sub>3</sub> y la longitud de enlace B-N. Energía en kcal/mol, longitud de enlace en Å. Boranos con sustituyentes F, OH (●), CF<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, H (○), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> y C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> (◊). Para fines de claridad en la exposición, en la gráfica no se muestra el aducto (OH)<sub>3</sub>B-NH<sub>3</sub> (r (B-N) = 4.69 Å).

contiene a los tres sustituyentes. Los tres sustituyentes unidos al átomo de boro forman un triángulo, las rotaciones sucesivas del triángulo alrededor del eje que pasa por el átomo de boro, y que es normal a la superficie del plano que contiene a los sustituyentes, forman la base del cono (Figura 4.6). En este modelo, la distancia B-R =  $l$  es constante, mientras que la distancia de la base al ápice del cono,  $m$ , disminuye a medida que los vértices del cono se aproximan a un plano (el cono colapsa hacia un círculo). En el interior del cono la suma de los ángulos es menor a 360° (en el límite en el que la suma de los ángulos vale cero, se obtiene una recta), cuando el sistema se encuentra en un plano, en el círculo que se obtiene la suma de los ángulos es de 360°. En el borano libre, los tres sustituyentes están en un plano con ángulos de enlace  $\widehat{RBR}$  de 120°, la formación de aductos piramidaliza al borano (la suma de los tres ángulos de enlace  $\widehat{RBR}$  es menor

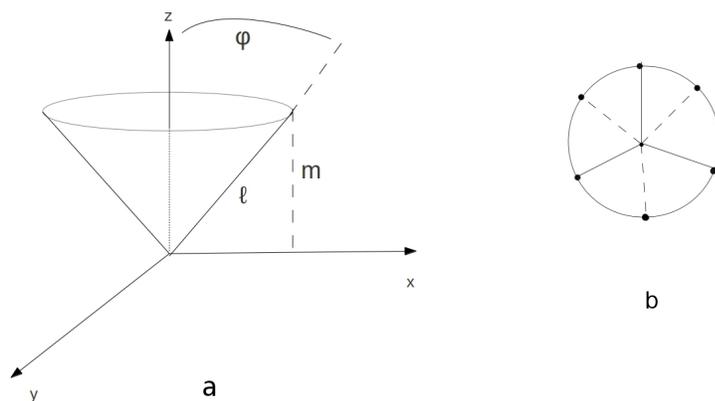


Figura 4.6. a) Aproximación de la geometría de un borano, con un cono. b) Vista de la base del cono generada por rotaciones sucesivas del triángulo formado por los tres grupos sustituyentes del borano.

a  $360^\circ$ ).<sup>4</sup> Esta distorsión del ángulo de enlace está relacionada con la intensidad de la interacción y con el tamaño de la base que forma el aducto, *e. g.*, la interacción con el ion hidruro piramidaliza en mayor medida al borano que la interacción con  $\text{NH}_3$  (Figura 4.7).

En la Figura 4.8 se muestra una comparación entre las escalas de hidruro y amoniaco. Excepto para los boranos aromáticos, ambas escalas de acidez siguen una tendencia lineal, lo que sugiere que la reactividad de los boranos presenta poca dependencia con la base de Lewis de referencia. De acuerdo con esta observación, Grant *et al.* también encontraron una tendencia similar entre las afinidades de hidruro y fluoruro para un

<sup>4</sup>El funcional BLYP muestra un error en los ángulos de enlace alrededor de 2 grados, para moléculas del grupo principal.[51] Experimentalmente los ángulos de enlace para una posición de equilibrio presentan un rango de incertidumbre de  $\pm 1.0^\circ$  a  $\pm 0.2^\circ$  cuando se evalúan con métodos espectroscópicos.[69]

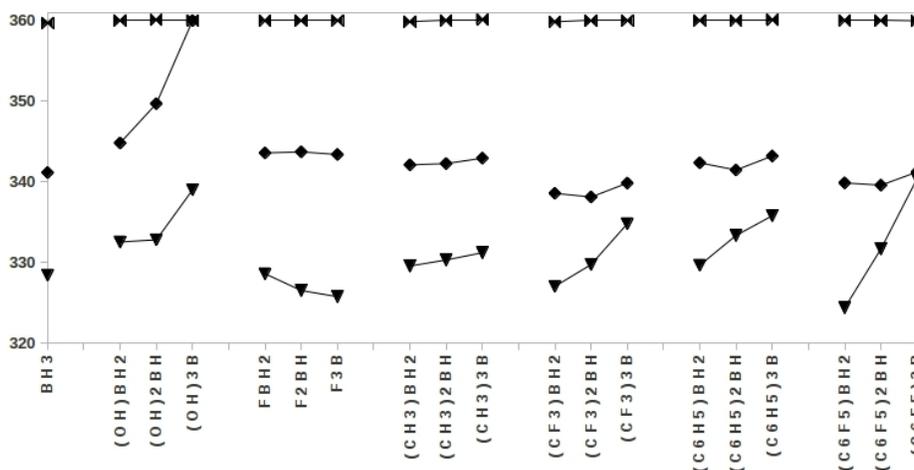


Figura 4.7. Suma de ángulos de enlace R-B-R, en grados, para boranos libres (⊗), los aductos borano-hidruro (∇) y borano-amoniaco (◇).

conjunto de compuestos de boro.[76] Para los sustituyentes aromáticos, el efecto estérico es más relevante en la interacción con amoniaco que la acidez intrínseca inducida en el boro, ya que el amoniaco es más grande que el ion hidruro. Esto se refleja en una menor energía de interacción borano-NH<sub>3</sub> cuando el número de sustituyentes fenilo y pentafluorofenilo aumenta.

A partir de una relación termodinámica,  $\delta_R \Delta E \equiv \Delta E_R - \Delta E_{R_0}$ , (en donde  $R_0$  es un grupo de referencia, por ejemplo para nuestra referencia BH<sub>3</sub>,  $R_0 = H_3$ ) se puede analizar el efecto del sustituyente en la formación de aductos.[77] Si sólo existe un mecanismo de interacción entre el sustituyente y el sitio activo de la molécula (por ejemplo, el átomo central B), se obtiene

$$\delta_R \Delta E(\text{H}^-) = \frac{I_B - I_{\text{BH}^-}}{I_{\text{BNH}_3} - I_B} \delta_R \Delta E(\text{NH}_3), \quad (4.4)$$

en donde  $\Delta E(\text{H}^-)$  es la energía de formación del aducto con el ion hidruro y  $\Delta E(\text{NH}_3)$  es la energía de formación del aducto ácido-NH<sub>3</sub>.  $I_{A,B} = I_A I_B$ , es un término de interacción

entre A y B. Aparentemente, en los boranos un mecanismo de interacción entre el átomo de boro y el sustituyente es dominante sobre las otras interacciones posibles. Por las características electrónicas de los grupos presentes en los boranos, este mecanismo de interacción es un efecto inductivo. Dado que el efecto inductivo es dominante (excepto para los grupos aromáticos, en donde la contribución del efecto estérico también es importante), el efecto del sustituyente en la afinidad de hidruro es proporcional al efecto del sustituyente en la formación de aductos con amoníaco (ecuación 4.4), como se puede apreciar en la Figura 4.8.

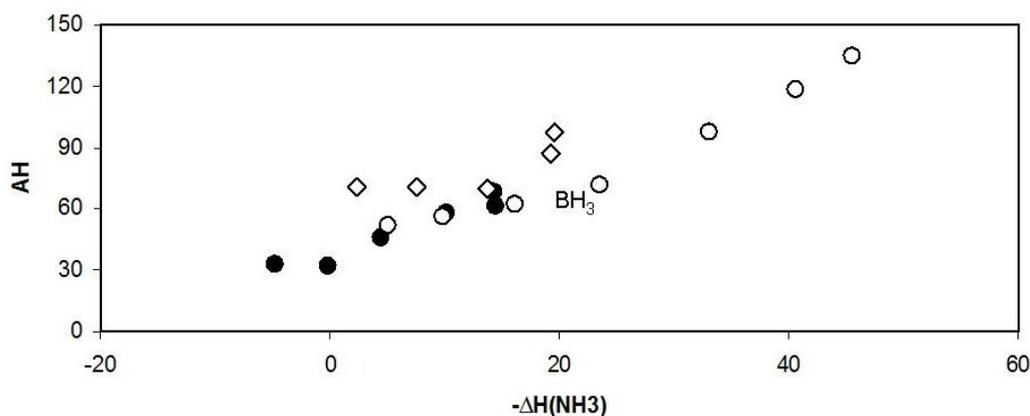
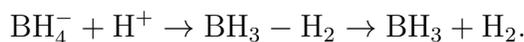


Figura 4.8. Comparación entre las escalas de acidez para boranos, tomando como bases de referencia hidruro y amoníaco, valores en kcal/mol. Boranos con sustituyentes F, OH (●), CF<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, H (○), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> y C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> (◇).

### 4.3. Complejos borano-H<sub>2</sub>

Cuando las sales de borohidruro reaccionan con ácidos de Brønsted en medios no-acuosos, se forma diborano e hidrógeno molecular, por ejemplo,  $\text{NaBH}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 1/2 \text{B}_2\text{H}_6 + \text{H}_2 + \text{NaHSO}_4$ . [78] En 1962 se propuso la formación del complejo BH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub> como

un intermediario en la formación del diborano,[79]



El último paso de la reacción consiste en la dimerización del borano,  $\text{BH}_3 \rightarrow 1/2 \text{B}_2\text{H}_6$ . Algunos estudios teóricos [80, 81, 82] predicen la formación de este intermediario, pero fue hasta 1994 que se encontró evidencia experimental de su existencia en una matriz de argón.[83] En esta sección presentamos un análisis de la interacción en los complejos borano-H<sub>2</sub> en fase gas.

Tabla 4.3. Efecto de la base en las energías de interacción (kcal/mol) para el complejo BH<sub>5</sub>, no incluyen correcciones termodinámicas ni de zpe.

	6-31g	6-31g**	6-31++g**	6-311++g(3df,3pd)
HF	3.8	2.6	2.9	2.5
LDA <sup>a</sup>	-19.5	-24.8	-24.8	-26.4
BLYP	-0.9	-4.5	-4.5	-5.6
B3LYP	-0.6	-4.4	-4.4	-5.6
MPW1K	-2.9	-7.5	-7.6	-9.0
MP2	-0.3	-2.3	-2.6	-6.5

a) Contribuciones del intercambio de Slater y correlación de VWN.

La energía de interacción del complejo BH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub> calculada con diferentes métodos muestra una marcada dependencia con el conjunto de base (Tabla 4.3). Al comparar la energía de interacción calculada con una base triple zeta, se observa que MP2 proporciona el valor más cercano al valor de referencia de -6.5 kcal/mol obtenido con el método CCSD(T)/PVQZ,[82] mientras que el método HF no predice la formación de este complejo. En cuanto a los resultados con TFD, los funcionales BLYP y B3LYP subestiman

el valor de referencia[82] en menos de 1 kcal/mol, ambos funcionales difieren en la manera en la que incluyen el intercambio, sin embargo al parecer esta diferencia no es crucial en la estimación de la energía de interacción ya que en ambos casos se obtienen resultados similares. El funcional MPW1K se desarrolló principalmente para calcular estados de transición[84] en los cuales se presentan enlaces parcialmente formados y, por lo tanto, se espera que describa correctamente interacciones no convencionales, como las que se tienen en el complejo  $\text{BH}_3\text{-H}_2$ . El funcional MPW1K sobreestima la energía de interacción por 2.5 kcal/mol, se sabe que éste proporciona energías de reacción con un error de hasta 30 % [84] por lo que la descripción del complejo  $\text{BH}_5$  no es confiable.

Si asumimos que la estabilidad del complejo  $\text{BH}_5$  está dada por la capacidad de aceptar electrones por parte del átomo de boro, entonces podrían formarse complejos similares si inducimos una mayor acidez por medio de sustituyentes altamente electronegativos, como es el caso de los grupos trifluorometilo. Con el funcional BLYP, la energía de interacción del complejo aumenta 0.2 kcal/mol con el primer sustituyente  $\text{CF}_3$ , mientras que los complejos di- y tri-sustituidos son 1.1 y 4.1 kcal/mol menos estables con respecto a  $\text{BH}_5$  (Tabla 4.4).

Tabla 4.4: Energías de interacción (en kcal/mol) de complejos borano-H<sub>2</sub>.

	$\Delta E_{0K}$		$\Delta E_{0K} + zpe$		$\Delta H_{298K}$		$\Delta G_{298K}$		$\Delta E_{0K}^{CPc}$		
	BLYP	MP2	CCSD(T) <sup>a</sup>	BLYP	MP2	BLYP	MP2	BLYP	MP2	BLYP	MP2
BH <sub>3</sub>	-5.6	-6.5	-6.9	-0.7	-1.0	-2.3	-2.7	5.9	5.6	-5.6	-5.7
(CF <sub>3</sub> )BH <sub>2</sub>	-5.8	-9.1	-9.5	-0.9	-3.7	-2.6	-5.4	6.3	3.7	-5.7	-7.9
(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BH	-4.5	-10.5	<sup>b</sup>	0.4	-4.9	-1.4	-6.8	8.0	2.2	-4.3	-8.6
(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> B	-1.5	-10.7	<sup>b</sup>	2.2	-5.8	0.8	-7.5	9.6	2.3	-1.0	-8.2
FBH <sub>2</sub>	0.0	-0.6	-1.0	0.6	0.3	1.0	-0.2	1.9	5.2	0.0	-0.4
F <sub>2</sub> BH	0.0	-0.7	-1.1	1.0	0.2	1.1	0.3	3.6	4.2	0.0	-0.4
F <sub>3</sub> B	0.0	-1.0	-1.9	0.6	-0.1	0.9	0.0	4.6	4.6	0.0	-0.5
(OH)BH <sub>2</sub>	0.0	-0.4	-0.6	0.4	0.3	0.4	0.5	0.0	3.7	0.0	-0.3
(OH) <sub>2</sub> BH	-0.1	-0.7	-0.9	0.8	0.4	0.9	0.4	5.0	4.7	-0.1	-0.5
(OH) <sub>3</sub> B	-0.2	-1.0	-1.4	1.0	0.3	0.9	0.1	6.1	5.4	-0.2	-0.8

a) Los resultados de cúmulos acoplados corresponden a CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/6-311++g(3df,3pd).

b) Nuestros recursos computacionales no nos permiten obtener esos valores.

c) Cálculos realizados a geometría fija.

Con el método MP2, el primer sustituyente  $\text{CF}_3$  aumenta la estabilidad del complejo en 2.6 kcal/mol, los complejos di- y trisustituidos son 3.6 y 4.2 más estables que  $\text{BH}_5$  (Tabla 4.4). A 298 K la formación de los complejos  $(\text{CF}_3)_n\text{BH}_{3-n}\text{-H}_2$  y  $\text{BH}_3\text{-H}_2$  no es espontánea, sin embargo a la temperatura a la que se llevó a cabo la detección experimental del  $\text{BH}_5$  (27 K), MP2 predice que este complejo es estable ( $\Delta H = -1.2$  kcal/mol,  $\Delta G = -0.9$  kcal/mol). Nuestros cálculos sugieren que por debajo de 70 K, el complejo  $\text{BH}_5$  es estable (Figura 4.9).

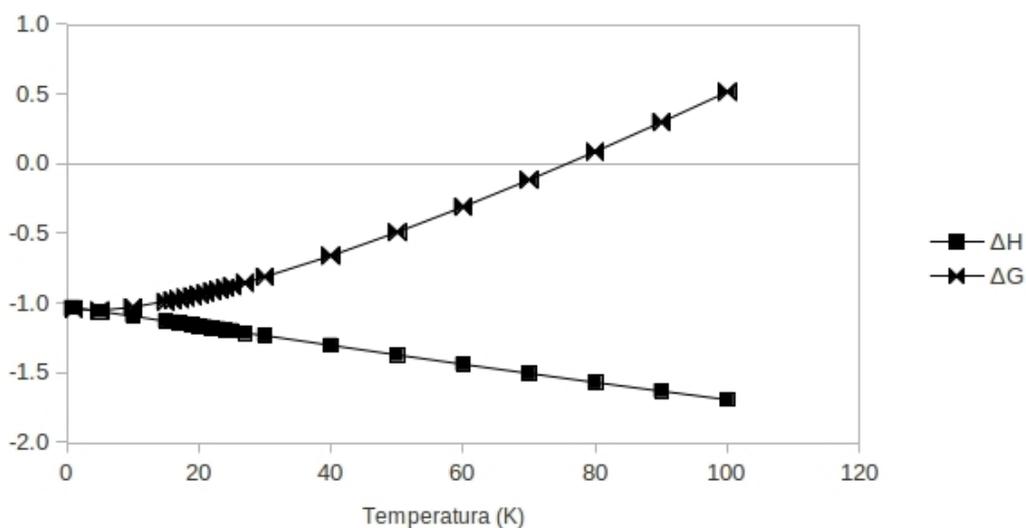


Figura 4.9. Efecto de la temperatura sobre la entalpía y la energía libre de Gibbs (en kcal/mol) de formación del complejo  $\text{BH}_5$ . Resultados con MP2/6-311++g(3df,3pd).

Aunque la energía requerida para formar a la promolécula (borano distorsionado geoméricamente) se compensa con la energía de complejación borano- $\text{H}_2$  (Tablas 4.4 y 4.5), se observa un efecto estérico en el aumento de la distancia B- $\text{H}_2$ , en donde la acidez intrínseca del borano compite con el tamaño del sustituyente. Es de esperar que con sustituyentes de mayor volumen, como los grupos aromáticos, la interacción borano- $\text{H}_2$

Tabla 4.5. Parámetros geométricos de complejos borano-H<sub>2</sub> y energías de distorsión del borano.<sup>a</sup>

	r(B-H <sub>2</sub> )		r(H-H)		$\sum \text{ang}_{\text{complejo}}^b$		E <sub>distorsión</sub> <sup>c</sup>	
	BLYP	MP2	BLYP	MP2	BLYP	MP2	BLYP	MP2
BH <sub>3</sub>	1.40	1.39	0.82	0.80	353.4	346.7	6.2	6.1
(CF <sub>3</sub> )BH <sub>2</sub>	1.42	1.40	0.82	0.80	348.4	349.1	7.4	7.0
(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BH	1.44	1.41	0.81	0.80	347.5	347.4	8.7	8.5
(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> B	1.55	1.45	0.78	0.79	349.3	346.1	7.8	8.7
FBH <sub>2</sub>	6.25	2.93	0.75	0.74	360.0	360.0	0.0	0.0
F <sub>2</sub> BH	7.25	3.03	0.75	0.74	360.0	360.0	0.0	0.0
F <sub>3</sub> B	3.38	2.81	0.75	0.74	360.0	360.0	0.0	0.0
(OH)BH <sub>2</sub>	7.68	3.29	0.75	0.74	360.0	360.0	0.0	0.0
(OH) <sub>2</sub> BH <sup>d</sup>	2.94	2.71	0.75	0.74	359.9	360.0	0.0	0.0
(OH) <sub>3</sub> B <sup>d</sup>	3.65	2.75	0.75	0.74	360.0	360.3	0.0	0.0
H <sub>2</sub>	-	-	0.75	0.74	-	-	-	-

a) Distancias de enlace en angstroms (Å), ángulos de enlace en grados y energías en kcal/mol.

b) En la geometría plana, la suma de los ángulos de enlace es 360°, en la estructura piramidal la suma es menor a 360°.

c) La energía de distorsión se calcula con la geometría del borano en el complejo con H<sub>2</sub>, E<sub>distorsión</sub> = E<sub>en el complejo</sub> - E<sub>libre</sub>.

d) r (O-H<sub>2</sub>).

sea aún más débil, incluso si el borano en cuestión es muy ácido. En esta dirección, para un ácido tan fuerte como el *tris*-pentafluorofenilborano, la predicción teórica indica que no forma un complejo con la molécula de hidrógeno.[85] Este resultado ha sido corroborado experimentalmente.[86]

Tabla 4.6. Efecto de la energía de dispersión, con el modelo de Grimme, en las energías de formación<sup>a</sup> (kcal/mol) de complejos borano-H<sub>2</sub>.

	BLYP sin DISPERSIÓN	BLYP + DISPERSIÓN
BH <sub>3</sub>	-5.5	-7.0
(CF <sub>3</sub> )BH <sub>2</sub>	-5.6	-7.9
(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BH	-4.4	-7.6
(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> B	-0.9	-5.8
FBH <sub>2</sub>	0.2	-0.7
F <sub>2</sub> BH	0.3	-0.6
F <sub>3</sub> B	0.2	-1.2
(OH)BH <sub>2</sub>	0.3	-0.3
(OH) <sub>2</sub> BH	0.1	-0.5
(OH) <sub>3</sub> B	-0.1	-1.3

a) BLYP/6-311++g(3df,3pd)//MP2/6-311++g(3df,3pd).

Los sistemas X<sub>n</sub>BH<sub>3-n</sub>, con X = F, OH, forman complejos débiles entre 1 y 2 kcal/mol. En los boranos di- y trisustituídos con grupos OH, la interacción de la molécula de hidrógeno se da con el átomo de oxígeno, no con el átomo de boro. La distancia B-H<sub>2</sub> en los sistemas con sustituyentes F y OH es de hasta 7.7 Å (3.3 Å con MP2) y el borano se mantiene plano, esto se debe a que la interacción borano-H<sub>2</sub> es marginal; el análisis geométrico y energético sugieren una interacción de van der Waals en estos complejos (Tablas 4.4 y 4.5).

En los cálculos de estructura electrónica, el conjunto de funciones de base que se utiliza para representar a los orbitales moleculares es incompleto, esta deficiencia en la

metodología origina que la energía de interacción de un complejo esté artificialmente sobreestimada porque las funciones de base de uno de los fragmentos moleculares compensan la deficiencia en el número de funciones de otro fragmento, y viceversa. Este error espurio en la energía de interacción se conoce como el error por la superposición de la base (BSSE). Una manera de evaluar el BSSE es por el procedimiento de Counterpoise (CP).[87] La corrección del BSSE por el método CP para los complejos borano-H<sub>2</sub> es mayor con MP2 que con BLYP, el efecto del BSSE es mayor en los complejos (CF<sub>3</sub>)<sub>n</sub>BH<sub>3-n</sub>-H<sub>2</sub>, hasta por 2.5 kcal/mol para el borano trisustituido (Tabla 4.4); para sistemas enlazados por puentes de hidrógeno también se ha observado que en MP2 la contribución del BSSE es mayor que con TFD.[88] Por otro lado, los funcionales actuales no incluyen correctamente la energía de dispersión,[89] la cual es importante para describir las interacciones débiles. La dispersión se debe a la interacción entre el dipolo instantáneo de una molécula y el dipolo inducido que ésta origina en otra molécula, esta interacción depende de la polarizabilidad molecular, por lo que a medida que los electrones (principalmente los electrones de valencia) se puedan distorsionar más fácilmente, la contribución de la energía de dispersión a la estabilidad del sistema será más importante. La energía de dispersión se puede incluir en los funcionales a través de algunos parámetros como en el esquema de Grimme,[90] por ejemplo, la energía de dispersión entre las moléculas A y B está dada por  $E_{disp} = -\sum f(r_{AB})C_6^{AB}/r_{AB}^6$ , en donde  $f(r_{AB})$  es una función que corrige la divergencia cuando la distancia inter-atómica es muy pequeña ( $r_{AB} \rightarrow 0$ ). El efecto de la dispersión en la energía de formación de los complejos borano-H<sub>2</sub> llega hasta 4.9 kcal/mol para el *tris*-(trifluorometil)borano; para los complejos X<sub>n</sub>BH<sub>3-n</sub>-H<sub>2</sub> (X = F, OH) las energías de interacción obtenidas con BLYP + dispersión son similares a las energías calculadas con MP2 (Tabla 4.6). El funcional BLYP con el término de dispersión de Grimme proporciona un error de

0.7 kcal/mol para interacciones no covalentes,[90] en particular para los complejos de fluoro- e hidroxiboranos con la molécula de hidrógeno la corrección por dispersión se encuentra en el límite de la precisión del método. Con la adición del término de dispersión  $C_6r^{-6}$  no se recupera la tendencia en la estabilidad de los complejos  $(CF_3)_nBH_{3-n}-H_2$  obtenida con MP2 (Tabla 4.4), aparentemente la corrección de Grimme no incluye la correlación presente en MP2 que es necesaria para describir este tipo de complejos.

Tabla 4.7. Densidad electrónica en el punto crítico de enlace (PCE) de los complejos borano- $H_2$ .<sup>a</sup>

	$\rho_{PCE}(Y - H_2)$			$\rho_{PCE}(H - H)$		
	BLYP <sup>b</sup>	MP2	HF <sup>c</sup>	BLYP <sup>b</sup>	MP2	HF <sup>c</sup>
BH <sub>3</sub>	0.091	0.089	0.086	0.243	0.243	0.249
(CF <sub>3</sub> )BH <sub>2</sub>	0.093	0.091	0.087	0.244	0.244	0.249
(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BH	0.094	0.092	0.089	0.244	0.244	0.249
(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> B	0.086	0.084	0.081	0.251	0.250	0.256
FBH <sub>2</sub>	0.004	0.004	0.004	0.274	0.273	0.273
F <sub>2</sub> BH	0.004	0.003	0.003	0.274	0.273	0.273
F <sub>3</sub> B	0.005	0.005	0.004	0.274	0.273	0.273
(OH)BH <sub>2</sub>	0.003	0.003	0.002	0.274	0.273	0.273
(OH) <sub>2</sub> BH	0.005	0.005	0.005	0.273	0.273	0.273
(OH) <sub>3</sub> B	0.007	0.007	0.006	0.273	0.273	0.272
H <sub>2</sub>	-	-	-	0.273	0.273	0.273

a) En unidades de electrón/bohr<sup>3</sup>.

b) BLYP/6-311++g(3df,3pd)//MP2/6-311++g(3df,3pd).

c) HF/6-311++g(3df,3pd)//MP2/6-311++g(3df,3pd).

El modelo del enlace de dos electrones que unen a dos centros [12] no describe satisfactoriamente enlaces múltiples como los que se presentan en moléculas deficientes de electrones. Los compuestos del boro, y los carbocationes no clásicos como el catión norbornilo son ejemplos de tales moléculas.[91, 23] La dificultad para describir el enlace en estas moléculas consiste en que no tienen suficientes electrones en la capa de valencia para unir a los átomos por pares de electrones. Por ejemplo, usando el modelo tradicional del enlace en el diborano,  $B_2H_6$ , los doce electrones de valencia se utilizan para formar enlaces covalentes B-H, por lo que no quedan electrones disponibles para un enlace B-B.[13] Para explicar las características estructurales y de estabilidad de moléculas deficientes de electrones, incluidos los complejos de borano- $H_2$ , se ha propuesto un modelo de enlace en el que 3 centros están unidos por 2 electrones (modelo 2e-3c).[13] Una manera de analizar el enlace químico es a través de la teoría de Átomos en Moléculas (AIM).[92] Esta teoría aporta información sobre la distribución de los electrones en una molécula a través de la topología del negativo del laplaciano de la densidad electrónica,  $L(\vec{r}) = -\nabla^2\rho(\vec{r})$ . Un máximo en la función  $L(\vec{r})$  indica una concentración de la densidad electrónica, mientras que las regiones en donde el laplaciano es positivo ( $L(\vec{r}) < 0$ ), señala los sitios en donde hay una deficiencia de electrones.[92] La curvatura de  $\rho(\vec{r})$  permite identificar los sitios en donde se localizan los núcleos atómicos en una molécula, así como las regiones en donde es posible formar enlaces. En las posiciones nucleares, la curvatura de la densidad es negativa en todas las direcciones, mientras que en un punto crítico<sup>5</sup> de enlace (PCE) en la región internuclear la curvatura de la densidad es negativa en dos direcciones y positiva en otra.[92]

---

<sup>5</sup>Un punto crítico es una región en donde el gradiente de la densidad es nulo,  $\nabla\rho(\vec{r}) = 0$ . Los puntos críticos están conectados a través de líneas conocidas como trayectorias de enlace.[92] Aunque en las posiciones nucleares la densidad electrónica tiene el valor más alto, el gradiente es diferente de cero por la condición de cúspide nuclear (discontinuidad en la derivada).

En la Figura 4.10 se muestran los puntos críticos de algunos complejos borano- $H_2$ . Con excepción de los hidroxiboranos, en donde la conectividad borano- $H_2$  se da a través del grupo OH, hay un PCE entre el átomo de boro y la molécula de hidrógeno, la trayectoria de enlace B- $H_2$  recuerda la formación de un enlace tipo  $\eta^2$ , [93] en el cual el enlace H-H interactúa directamente con el átomo de boro. Los valores de la densidad electrónica en los puntos críticos de enlace de estos complejos se muestran en la Tabla 4.7; se asume que un aumento en la densidad electrónica del PCE indica una interacción donador-aceptor más fuerte. En los complejos  $BH_3-H_2$  y  $(F_3C)_nBH_{3-n}-H_2$ , la densidad electrónica en el punto crítico del enlace B- $H_2$  es alrededor de 0.090; este valor es cercano al del enlace B-N (0.108) en el aducto  $H_3B-NH_3$ . Para los complejos de fluoro- e hidroxiboranos, la densidad en el PCE en la trayectoria de enlace borano- $H_2$  tiene un valor muy pequeño ( $< 0.007$ ), mientras que  $\rho_{PCE}$  en el enlace H-H es prácticamente igual al de la molécula de hidrógeno aislada. Los valores de  $\rho_{PCE}$  calculados con BLYP, MP2 y HF no difieren considerablemente entre ellos (Tabla 4.7), sin embargo para los complejos  $F_2BH-H_2$  y  $F_3B-H_2$  el número de puntos críticos obtenidos con HF es mayor que con BLYP y MP2 (Figura 4.10).

En la Figura 4.11 se muestra el PEM de los boranos  $(CF_3)_nBH_{3-n}$  y  $BH_3$ , en su forma libre y en su geometría distorsionada como resultado de la interacción con la molécula de hidrógeno, así como el PEM de los complejos borano- $H_2$ . Debido a la mayor electronegatividad del grupo  $CF_3$  (de acuerdo a la posición de los átomos C y F en la Tabla Periódica) y del átomo H con respecto al átomo B, [66] la región vecina al átomo de boro muestra un valor positivo del potencial electrostático, *i. e.* en esta región hay una deficiencia de electrones. Cuando el borano interactúa con la molécula de hidrógeno ocurre una distorsión geométrica (Tabla 4.5), lo cual trae como consecuencia una redistribución de la densidad electrónica, que se ve reflejada en una menor con-

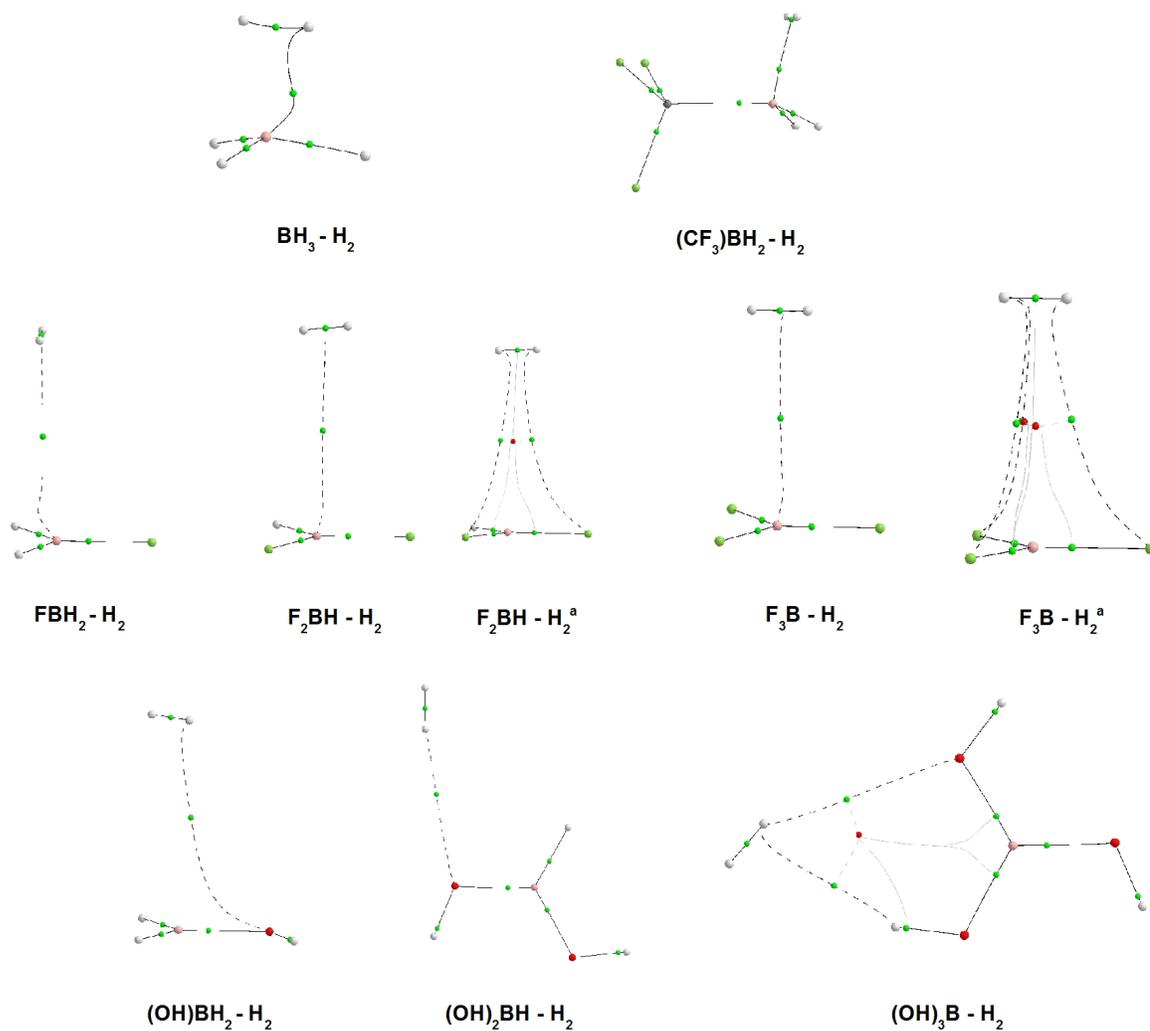


Figura 4.10. Puntos críticos de enlace de complejos borano- $H_2$ , en el contexto de la teoría AIM.

BLYP/6-311++g(3df,3pd)//MP2/6-311++g(3df,3pd).

a) HF/6-311++g(3df,3pd)//MP2/6-311++g(3df,3pd).

tribución de la parte positiva del PEM en la región del átomo de boro. En el lenguaje del enlace de valencia, podemos suponer que la interacción del borano con la molécula de hidrógeno origina un cambio en la hibridación del átomo de boro que pasa de  $sp^2$  a  $sp^3$ ; en este modelo el átomo de boro no tiene un orbital  $p$  vacío, por lo que el PEM del borano distorsionado geoméricamente muestra una disminución de la zona positiva en la región del átomo de boro con respecto al borano libre. En los complejos borano- $H_2$ , la región vecina al átomo de boro muestra una menor contribución de la parte positiva del PEM, en esta región la contribución de la densidad electrónica del complejo es mayor que la contribución nuclear. Este comportamiento del PEM en los complejos sugiere que la molécula de hidrógeno cede una fracción de su densidad electrónica hacia el borano. Para apoyar la hipótesis de una transferencia de carga en los complejos borano- $H_2$ , llevamos a cabo un análisis de población electrónica con el método de Hirshfeld iterativo,[94]<sup>6</sup> el cual predice que alrededor del 14% de los electrones del  $H_2$  se transfieren hacia el borano en los sistemas  $(CF_3)_nBH_{3-n}-H_2$  y  $BH_5$ . Este análisis, junto con el PEM, las energías de interacción y el cambio en los parámetros geométricos de las especies involucradas en la formación de los complejos, confirman que la molécula de hidrógeno se comporta como una base de Lewis débil.

---

<sup>6</sup>En el modelo de Hirshfeld, la densidad electrónica asignada al  $i$ -ésimo átomo en la molécula está dada por  $\rho'_i(\vec{r}) = \omega_i(\vec{r})\rho^{\text{mol}}(\vec{r})$ , en donde  $\omega_i(\vec{r}) = \rho_i(\vec{r}) / \sum_i \rho_i(\vec{r})$ ;  $\rho_i(\vec{r})$  es una densidad atómica esféricamente simétrica. En el método iterativo se calcula la densidad de cada átomo presente en el complejo, desde el dianión hasta el dicatión, esto es con la finalidad de obtener una mejor representación de las densidades atómicas en el entorno molecular; con estas densidades atómicas se definen los fragmentos de interés, los cuales son arbitrarios. Por ejemplo, en los complejos borano- $H_2$  se definen dos fragmentos: el borano y la molécula de hidrógeno.

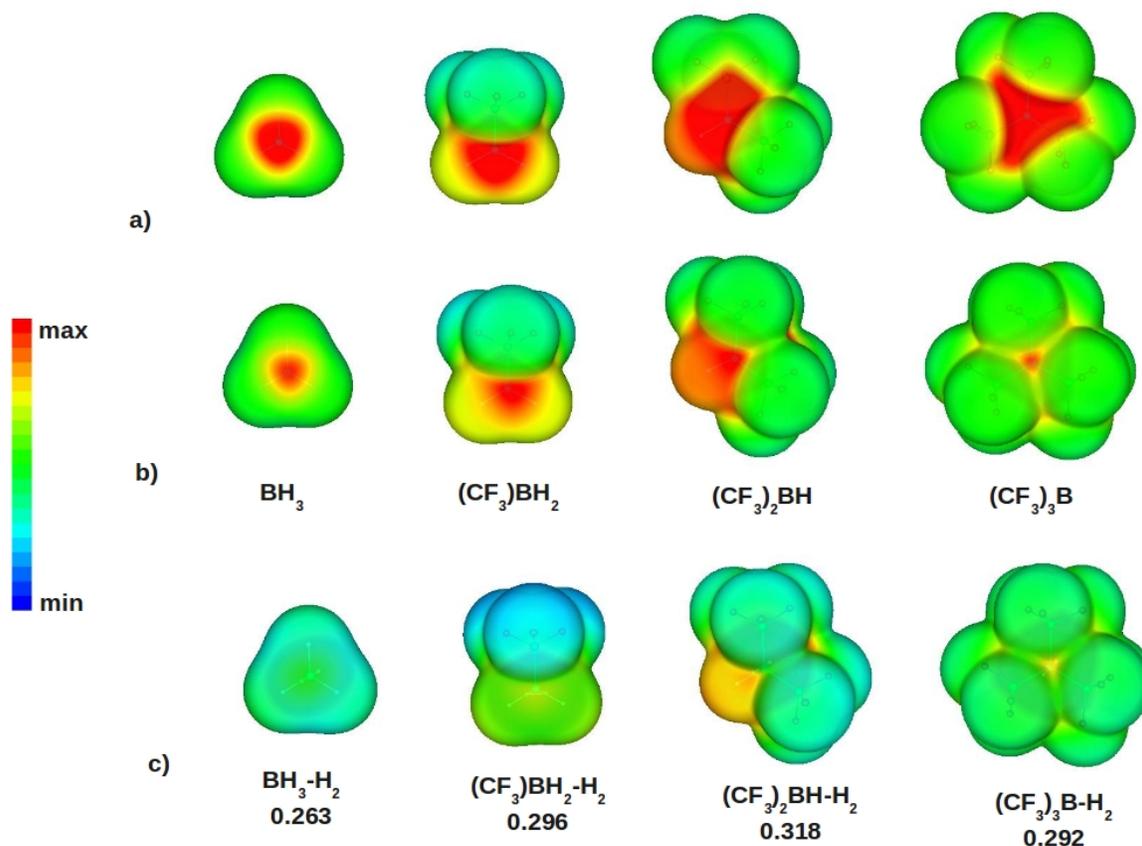


Figura 4.11. Potencial electrostático molecular de los boranos, en el intervalo de  $-0.04$  a  $0.04$  ua, proyectado sobre una superficie de densidad electrónica de  $0.001$  electron/bohr<sup>3</sup>. (a) Borano libre, (b) borano distorsionado geoméricamente y (c) complejos borano- $H_2$ . Las cargas de Hirshfeld de la molécula de hidrógeno en el complejo están calculadas con el método BLYP/6-311++g(3df,3pd)//MP2/6-311++g(3df,3pd) y se muestran debajo de cada complejo. Para fines de comparación, todas las moléculas están en la misma orientación. En los complejos borano- $H_2$ , la molécula de hidrógeno se encuentra por detrás del plano molecular del borano.

## 4.4. Resumen del capítulo

En este capítulo se muestran las escalas de afinidad de hidruro y de formación de aductos borano- $\text{NH}_3$  para evaluar la acidez de Lewis de los boranos sustituidos en fase gas, ambas escalas ( $AH$  y  $\text{NH}_3$ ) son adecuadas para evaluar la acidez de los boranos presentados en este trabajo. También se muestran algunas cantidades globales y locales, como la función de Fukui electrofílica y el PEM, que permiten estimar la acidez intrínseca de los boranos en función del sustituyente.

La acidez de Lewis de los boranos está asociada con las características electrónicas y el tamaño del sustituyente. La electronegatividad es fundamental para modular la acidez de Lewis. Sin embargo, cuando tenemos sustituyentes muy electronegativos como F y OH, que además poseen pares de electrones no compartidos que se pueden conjugar con el átomo de boro, el resultado es una menor acidez del borano en cuestión. Este tipo de conjugación conocida como retrodonación es un concepto difícil de identificar de manera no ambigua. El efecto estérico del sustituyente es más notable para los boranos con grupos aromáticos,  $(\text{C}_6\text{H}_5)$  y  $(\text{C}_6\text{F}_5)$ , en los cuales el tamaño del sustituyente compite de manera importante con la acidez intrínseca, de tal manera que los boranos  $(\text{C}_6\text{H}_5)_n\text{BH}_{3-n}$  y  $(\text{C}_6\text{F}_5)_n\text{BH}_{3-n}$  muestran mayor dispersión entre las diferentes escalas de acidez de Lewis.

La descripción de los complejos borano- $\text{H}_2$  requiere de métodos correlacionados como MP2 y CCSD(T), y de un conjunto de base grande que incluya funciones difusas y de polarización. La formación de estos complejos está limitada por el efecto estérico del sustituyente, de tal manera que si el borano tiene una buena capacidad para aceptar electrones, pero está unido a sustituyentes muy voluminosos, no se forma el complejo. La teoría AIM sugiere un enlace  $\eta^2$  entre el átomo de boro y la molécula de hidrógeno.

# Capítulo 5

## Basicidad de Lewis en las fosfinas y aminas

Los átomos de fósforo y nitrógeno poseen un par de electrones no compartido (“par libre”) en su capa de valencia, el cual pueden donar a un ácido de Lewis. La presencia de los pares libres le confieren a los compuestos de fósforo (fosfinas,  $R_nPH_{3-n}$ ) y nitrógeno (aminas,  $R_nNH_{3-n}$ ) un carácter básico en el contexto de Lewis. En este capítulo, los sustituyentes, R, en fosfinas y aminas cubren varias características, tanto electrónicas (inductivas y de resonancia) como de tamaño. La naturaleza electrónica de los sustituyentes afecta la tendencia en la basicidad, de tal manera que los grupos electrodonadores incrementan la densidad electrónica en el átomo central (nitrógeno o fósforo), y por consecuencia aumenta la basicidad de la molécula por un efecto inductivo positivo; mientras que los grupos electroattractores remueven la densidad electrónica del átomo central y disminuyen su basicidad por un efecto inductivo negativo. El aumento de la densidad electrónica en un átomo disminuye su electronegatividad, por lo que los electrones no compartidos de la capa de valencia están más disponibles para una especie

electroaceptora. La conjugación electrónica y los factores estéricos de los sustituyentes aromáticos también modifican la reactividad de las fosfinas y aminas.

Los parámetros de basicidad que se muestran en este capítulo son cantidades energéticas y geométricas de aductos, en proporción 1:1, fosfina/amina-protón y fosfina/amina-BH<sub>3</sub>/BF<sub>3</sub>. Los parámetros energéticos se refieren a la estabilidad de los aductos, estimada a través de las energías de formación, base + ácido → aducto. Los parámetros geométricos se refieren a las longitudes de enlace (distancias interatómicas) fósforo/nitrógeno-ácido de Lewis, con la suposición de que una longitud de enlace menor en el aducto implica una interacción más fuerte. Como parte de los parámetros geométricos, también consideramos el grado de piramidalidad de la base de Lewis y las desviaciones de ésta cuando se forma el aducto. El grado de piramidalidad se estima con la suma de los ángulos de enlace de la base de Lewis,  $\sum_{i=1}^3 \alpha_i = \alpha_1(\text{R}_1\text{XR}_2) + \alpha_2(\text{R}_1\text{XR}_3) + \alpha_3(\text{R}_2\text{XR}_3) \leq 360^\circ$  (con X = P, N). Cuando la molécula es completamente plana la suma de los ángulos de enlace es 360° (ver sección 4.2).

## 5.1. Afinidad de protón

La afinidad de protón,  $AP$ , constituye una escala de basicidad en la cual el protón es el ácido de Lewis de referencia, y se define como el negativo de la entalpía de formación de un aducto entre una base de Lewis y un protón,  $\text{M} + \text{H}^+ \rightarrow \text{M-H}^+$ , esta cantidad se calcula por la diferencia de entalpía entre los productos y los reactivos,  $AP = -\Delta H = H(\text{M}) + H(\text{H}^+) - H(\text{MH}^+)$ . Los grupos CF<sub>3</sub> y F reducen la afinidad de protón de las fosfinas hasta en 30 kcal/mol, con respecto a PH<sub>3</sub>, esto se debe al efecto inductivo negativo ocasionado por la electronegatividad del átomo de flúor. En contraste, la afinidad de protón incrementa con los grupos metilo, fenilo y 2,4,6-trimetilfenilo. La basicidad de

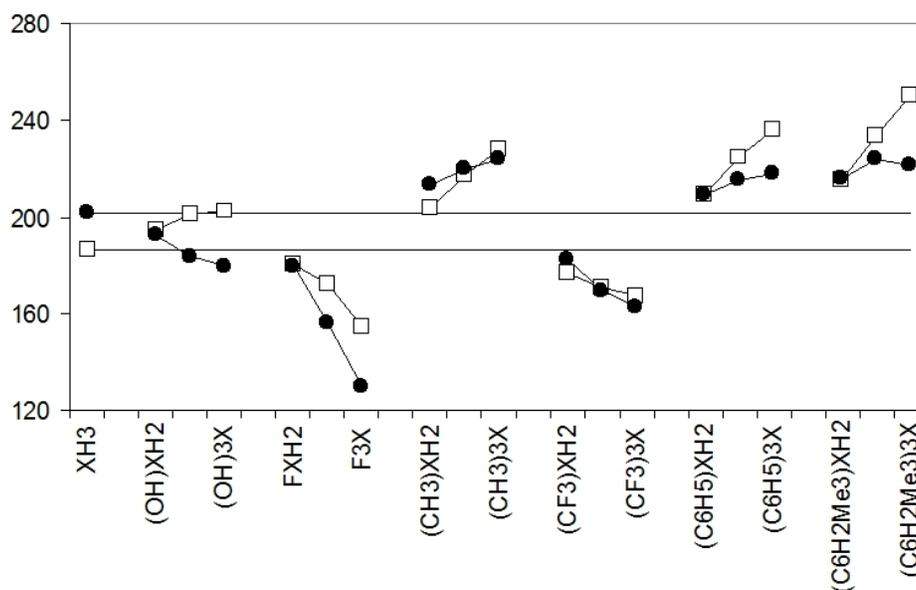


Figura 5.1. Comparación entre las afinidades de protón de fosfinas (□) y aminas (●), en kcal/mol.

las fosfinas aromáticas proviene de su habilidad para estabilizar la carga positiva en las especies protonadas y al carácter electrodonador de estos sustituyentes (Tabla 5.1).[91] La base de Lewis *tris*(2,4,6-trimetilfenil)fosfina muestra una buena capacidad para estabilizar la carga positiva de un protón, esta molécula exhibe una basicidad similar a la “esponja de protones”, 1,8-bis(dimetilamino)naftaleno (DMAN), cuya afinidad de protón es 245.7 kcal/mol.[95] Por otro lado, en las fosfinas, el grupo hidroxilo actúa como un electro-donador débil.<sup>1</sup>

La tendencia en la basicidad de las aminas (Tabla 5.2) es similar a la de las fosfinas (Figura 5.1), excepto para las hidroxiaminas, en donde el grupo hidroxilo actúa como un electroattractor. Las fluoroaminas presentan la basicidad más baja entre las bases

<sup>1</sup>En la reacción de isomerización,  $(\text{OH})_3\text{P}$  (a)  $\rightleftharpoons$   $(\text{OH})_2\text{HP}=\text{O}$  (b), el isómero b es más estable ( $\Delta G = 6.8$  kcal/mol), sin embargo en este trabajo estamos interesados principalmente en el efecto electrónico del grupo OH sobre la basicidad del átomo de fósforo.

Tabla 5.1. Propiedades termodinámicas de la reacción de protonación en fosfinas,  $R_nH_{3-n}P + H^+ \rightarrow R_nH_{3-n}PH^+$  y potencial de ionización de las fosfinas.\*

Molécula	$-\Delta E(H^+)$	$-\Delta H(H^+)$	$-\Delta G(H^+)$	$I$
PH <sub>3</sub>	191.4	186.0 (188.0 <sup>a</sup> )	178.6 (179.5 <sup>a</sup> )	10.45 (10.59 <sup>a</sup> )
(OH)PH <sub>2</sub>	199.6	194.3	186.6	9.81
(OH) <sub>2</sub> PH	206.0	200.7	192.9	9.65
(OH) <sub>3</sub> P	207.9	202.4 (196.3 <sup>a</sup> )	193.4 (188.5 <sup>a</sup> )	9.82
FPH <sub>2</sub>	186.0	180.4	172.8	10.46 (10.66 <sup>b</sup> )
F <sub>2</sub> PH	177.5	171.9	164.1	10.68 (11.0 <sup>a</sup> )
F <sub>3</sub> P	160.4	154.7 (166.2 <sup>a</sup> )	146.8 (158.4 <sup>a</sup> )	11.92 (12.20 <sup>a</sup> )
MePH <sub>2</sub>	208.8	203.4 (203.5 <sup>a</sup> )	195.9 (195.4 <sup>a</sup> )	9.48 (9.62 <sup>a</sup> )
Me <sub>2</sub> PH	222.5	217.1 (218.0 <sup>a</sup> )	209.6 (209.8 <sup>a</sup> )	8.80 (9.10 <sup>a</sup> )
Me <sub>3</sub> P	233.3	227.7 (229.2 <sup>a</sup> )	220.3 (221.4 <sup>a</sup> )	8.29 (8.62 <sup>a</sup> )
(CF <sub>3</sub> )PH <sub>2</sub>	181.7	176.6	169.2	10.76 (11.15 <sup>a</sup> )
(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PH	175.5	170.6	163.5	10.94 (11.50 <sup>a</sup> )
(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> P	172.1	167.2	160.5	11.01 (11.57 <sup>a</sup> )
(NH <sub>2</sub> )PH <sub>2</sub>	207.4	202.1	194.7	9.54
(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PH	221.0	215.6	208.3	8.95
(NH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> P	233.8	228.0	220.2	8.14
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )PH <sub>2</sub>	214.0 (213.1 <sup>c</sup> )	209.2 (208.4 <sup>c</sup> )	200.4 (199.6 <sup>c</sup> )	8.39 (8.88 <sup>a</sup> )
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> PH	230.0 (229.6 <sup>c</sup> )	224.6 (224.2 <sup>c</sup> )	216.7 (216.4 <sup>c</sup> )	7.69 (7.80 <sup>a</sup> )
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P	241.4 (241.0 <sup>c</sup> )	235.9(232.5 <sup>a</sup> , 235.5 <sup>c</sup> )	228.5 (224.8 <sup>a</sup> , 228.4 <sup>c</sup> )	7.11 (7.80 <sup>a</sup> )
(C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Me <sub>3</sub> )PH <sub>2</sub>	220.4 (220.1 <sup>c</sup> )	215.1 (214.3 <sup>c</sup> )	208.8 (209.6 <sup>c</sup> )	7.62
(C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Me <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PH	239.1 (239.0 <sup>c</sup> )	233.7 (233.0 <sup>c</sup> )	226.6 (227.9 <sup>c</sup> )	7.05
(C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Me <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> P	255.2 (255.8 <sup>c</sup> )	250.4 (250.0 <sup>c</sup> )	238.0 (242.2 <sup>c</sup> )	6.24

\* Energías de reacción en kcal/mol y potenciales de ionización en eV.

a) NIST Chemistry WebBook, Linstrom, P. J., Mallard, W. G. (eds.). *NIST Standard Reference Database No. 69*, March 2003, National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg, MD (<http://webbook.nist.gov>).

b) Maksic, Z. B.; Vianello, R. *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 6515-6520. Valor vertical con el método G2(MP2).

c) BP86/DZP(Dunning).

analizadas en este trabajo, así, el efecto del átomo de flúor en la afinidad de protón es más fuerte en las aminas que en las fosfinas; la diferencia en la afinidad de protón entre las bases  $F_3N$  y  $F_3P$  es de 24 kcal/mol. Por otro lado, el grupo  $NH_2$  es isoelectrónico con los grupos F y OH y también tiene pares de electrones no compartidos, sin embargo los sistemas  $(NH_2)_nNH_{3-n}$  son ligeramente más básicos que el amoníaco, esto se debe a que el átomo de hidrógeno presenta una mayor electronegatividad que el grupo  $NH_2$ , [66] lo que sugiere que un efecto inductivo positivo del sustituyente  $NH_2$  sobre el átomo de nitrógeno origina un aumento en la basicidad de los derivados de la hidrazina.

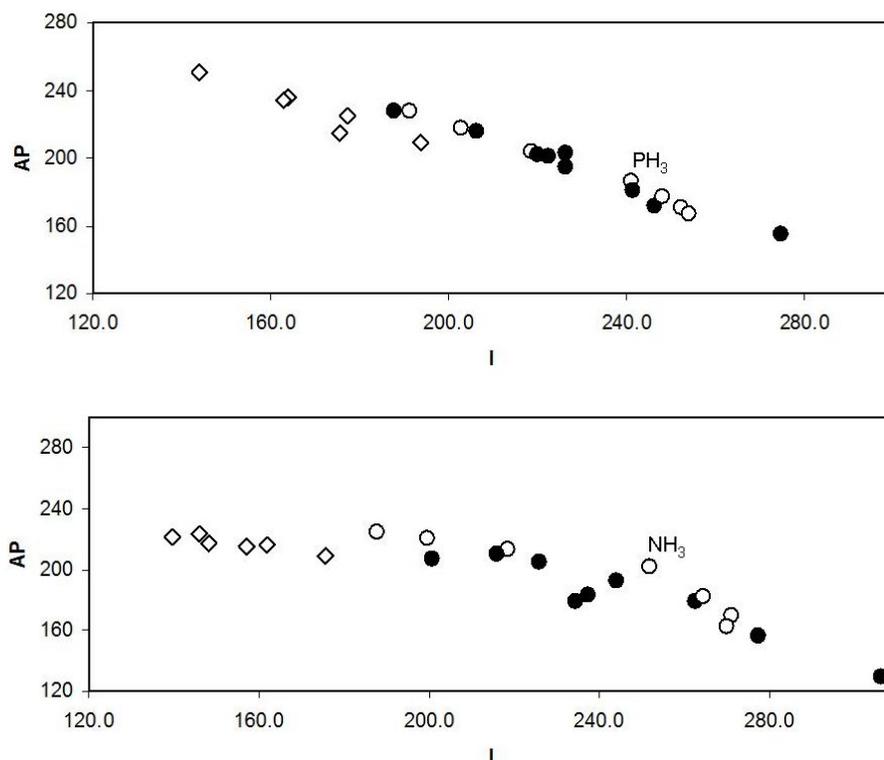


Figura 5.2. Comparación entre el potencial de ionización vertical y la afinidad de protón de fosfinas (arriba) y aminas (abajo). Ambas cantidades en kcal/mol. Fosfinas y aminas con sustituyentes F, OH,  $NH_2$  (●),  $CF_3$ ,  $CH_3$ , H (○),  $C_6H_5$  y  $C_6H_2Me_3$  (◇).

Tabla 5.2. Potencial de ionización y propiedades termodinámicas de la reacción de protonación en aminas,  $R_nH_{3-n}N + H^+ \rightarrow R_nH_{3-n}NH^+$ .\*

Molécula	$-\Delta E(H^+)$	$-\Delta H(H^+)$	$-\Delta G(H^+)$	$I$
NH <sub>3</sub>	209.2	201.4 (204.0 <sup>a</sup> )	194.0 (195.7 <sup>a</sup> )	10.92 (10.070 <sup>a</sup> )
(OH)NH <sub>2</sub>	199.8	192.5	185.1	10.59 (10.00 <sup>a</sup> )
(OH) <sub>2</sub> NH	190.6	183.6	176.1	10.30
(OH) <sub>3</sub> N	186.5	179.2	171.4	10.16
FNH <sub>2</sub>	186.6	179.2	171.6	11.39 (11.62 <sup>a</sup> )
F <sub>2</sub> NH	163.2	156.0	148.2	12.03 (12.38 <sup>a</sup> )
F <sub>3</sub> N	136.9	129.5 (135.9 <sup>a</sup> )	121.6 (128.7 <sup>a</sup> )	13.28 (12.94 <sup>a</sup> )
MeNH <sub>2</sub>	220.9	213.0 (214.9 <sup>a</sup> )	205.4 (206.6 <sup>a</sup> )	9.48 (8.9 <sup>a</sup> )
Me <sub>2</sub> NH	228.3	220.1 (222.2 <sup>a</sup> )	212.6 (214.3 <sup>a</sup> )	8.66 (8.24 <sup>a</sup> )
Me <sub>3</sub> N	232.8	224.3 (226.8 <sup>a</sup> )	216.9 (219.4 <sup>a</sup> )	8.15 (7.85 <sup>a</sup> )
(CF <sub>3</sub> )NH <sub>2</sub>	189.1	181.8	174.5	11.47
(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	176.3	169.3	161.9	11.76
(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	169.4	162.2	156.3	11.71 (12.55 <sup>a</sup> )
(NH <sub>2</sub> )NH <sub>2</sub>	212.1	204.5 (203.9 <sup>a</sup> )	197.1 (196.6 <sup>a</sup> )	9.79 (10.68 <sup>a</sup> )
(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH	217.6	209.9	202.0	9.37
(NH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N	214.8	207.0	199.7	8.70
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )NH <sub>2</sub>	216.4 (218.1 <sup>b</sup> )	208.9(210.9 <sup>a</sup> , 211.0 <sup>b</sup> )	202.6 (203.3 <sup>a</sup> , 202.9 <sup>b</sup> )	7.61 (7.720 <sup>a</sup> )
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH	222.1 (222.7 <sup>b</sup> )	214.9 (216.4 <sup>b</sup> )	207.5 (205.7 <sup>b</sup> )	6.80 (7.44 <sup>a</sup> )
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N	224.9 (224.2 <sup>b</sup> )	217.6(217.2 <sup>a</sup> , 218.3 <sup>b</sup> )	210.1 (209.5 <sup>a</sup> , 205.7 <sup>b</sup> )	6.43 (7.00 <sup>a</sup> )
(C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Me <sub>3</sub> )NH <sub>2</sub>	222.5 (224.1 <sup>b</sup> )	215.7 (216.6 <sup>b</sup> )	208.1 (212.1 <sup>b</sup> )	7.02
(C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Me <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	231.3 (232.6 <sup>b</sup> )	223.7 (225.4 <sup>b</sup> )	216.5 (215.2 <sup>b</sup> )	6.32
(C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Me <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	228.4 (228.8 <sup>b</sup> )	221.5 (222.0 <sup>b</sup> )	211.8 (213.9 <sup>b</sup> )	6.05

\*) Energías de reacción en kcal/mol y potenciales de ionización en eV.

a) NIST Chemistry WebBook, Linstrom, P. J., Mallard, W. G. (eds.). *NIST Standard Reference Database No. 69*, March 2003, National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg, MD (<http://webbook.nist.gov>).

b) BP86/DZP + diffuse (Dunning)

De la ecuación que relaciona la afinidad de protón de una base de Lewis con su potencial de ionización,  $AP(b) = I(H\cdot) - I(b) + D(b-H)^+$  (sección 2.2.1), para las fosfinas el término de disociación homolítica  $D(P-H)^+$  toma valores entre 106 y 117 kcal/mol para los sustituyentes H, F, OH, NH<sub>2</sub>, Me y CF<sub>3</sub>, y entre 78 y 90 kcal/mol para los grupos aromáticos. Las variaciones en las energías de disociación homolíticas son mayores en el conjunto de aminas, entre 95 y 140 kcal/mol para los sustituyentes de menor tamaño, y en el rango de 48 a 72 kcal/mol para los aromáticos. La afinidad de protón de las fosfinas muestra una buena correlación con su potencial de ionización vertical ( $R^2 = 0.947$ ), mientras que para las aminas, la relación entre estas dos cantidades presenta mayor dispersión ( $R^2 = 0.774$ ) (Figura 5.2). Para las fosfinas cíclicas (fc), la afinidad de protón puede expresarse en términos del potencial de ionización adiabático como  $AP(fc) = -0.9I(fc) + 391.5$ . [96] En nuestro caso, el ajuste lineal entre la afinidad de protón de las fosfinas (f) y su potencial de ionización proporciona

$$AP(f) = -0.7I(f) + 354.0, \quad (5.1)$$

mientras que para las aminas se obtiene la relación

$$AP(a) = -0.5I(a) + 296.5, \quad (5.2)$$

en todos los casos las cantidades están referidas en kcal/mol. Para las fosfinas el error estándar en la estimación de la afinidad de protón a partir del potencial de ionización vertical es de 6.5 kcal/mol, mientras que para las aminas es de 12.5 kcal/mol.

La longitud del enlace donador-aceptor en los aductos de fosfina-H<sup>+</sup> y amina-H<sup>+</sup> muestra una variación alrededor de 0.02 a 0.03 Å, pero la tendencia entre  $AP$  y la longitud del enlace en el aducto difiere en ambos casos (Figura 5.3). Las aminas siguen una buena tendencia entre la estabilidad del aducto y la longitud del enlace donador-aceptor, aún cuando la variación del enlace es pequeña, el cambio en  $AP$  es de hasta

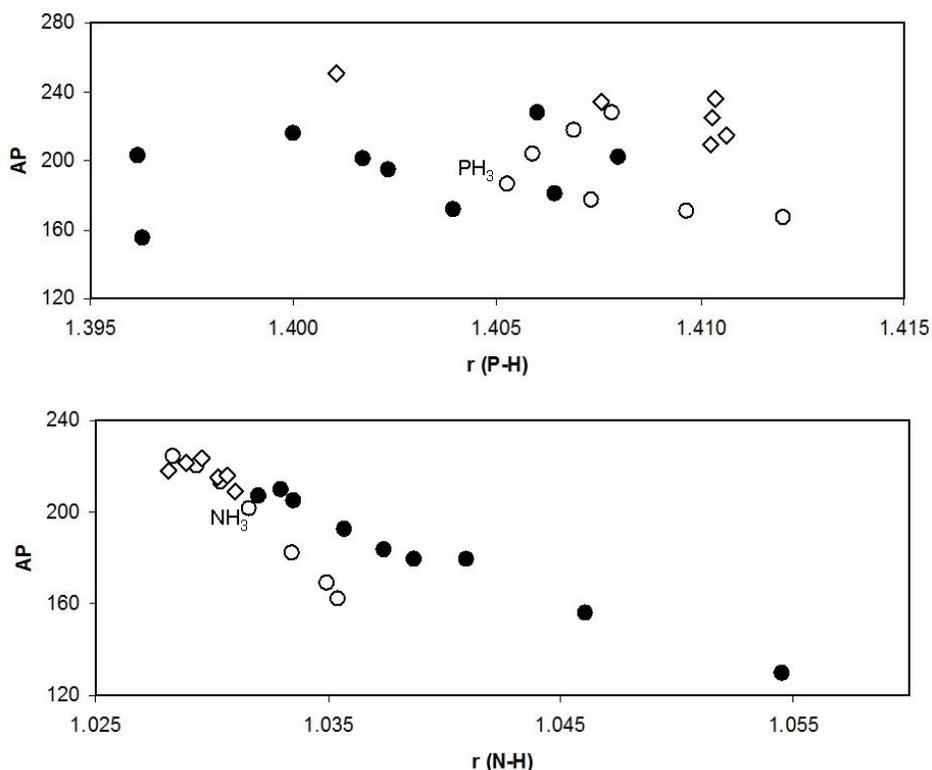


Figura 5.3. Relación entre  $AP$  y la distancia de enlace P-H y N-H de fosfinas (arriba) y aminas (abajo) protonadas.  $AP$  en kcal/mol, longitudes de enlace en Å. Fosfinas y aminas con sustituyentes F, OH, NH<sub>2</sub> (●), CF<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, H (○), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> y C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>3</sub> (◇).

96 kcal/mol, esto se debe a que la interacción entre la base de Lewis y el protón tiene una dependencia de la forma  $r^{-2}$ . [70] Para las fosfinas no se observa ninguna relación entre  $AP$  y la longitud del enlace donador-aceptor (Figura 5.3). Los cambios en la longitud del enlace de estos aductos está en el límite de la precisión del método que hemos utilizado, por lo que es necesario explorar el comportamiento de estos sistemas con otras metodologías como MP2, un funcional meta-GGA (por ejemplo, TPSS [97]) e incluso un funcional híbrido como B3LYP para confirmar nuestros resultados.

## 5.2. Aductos base-BH<sub>3</sub>/BF<sub>3</sub>

Los boranos son moléculas deficientes de electrones y reaccionan como ácidos de Lewis, por lo que se pueden establecer escalas de basicidad en donde los boranos son los ácidos de referencia. El borano, BH<sub>3</sub>, es la especie más pequeña de esta familia, sin embargo en la naturaleza se presenta como dímero (diborano, B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>(g)) y sólo algunos de sus aductos son lo suficientemente estables para experimentar con ellos. Para hacer la comparación con el experimento, la energía de interacción de las bases de Lewis con BH<sub>3</sub> debe tomar en cuenta la energía de disociación del diborano,  $1/2 \text{ B}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{BH}_3$ . Nuestra estimación para la entalpía de esta reacción es similar al valor experimental (a 128 K): 17.5 kcal/mol [98]. En la discusión de resultados, estamos interesados principalmente en la interacción base-BH<sub>3</sub>, por lo que sólo consideramos la reacción:  $\text{base} + \text{BH}_3 \rightarrow \text{base-BH}_3$ . Por otro lado, el trifluoroborano es estable en su forma monomérica y ha sido ampliamente utilizado como ácido de referencia en escalas de basicidad.[1]

La energía de interacción de los aductos fosfina-BH<sub>3</sub> se encuentra entre -15.6 kcal/mol a -34.3 kcal/mol para las bases (C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>3</sub>)<sub>3</sub>P y (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>P, respectivamente (Tabla 5.3). La mayoría de los sustituyentes incrementa la estabilidad de los aductos, excepto para el grupo electroattractor CF<sub>3</sub>. Los aductos de fosfinas aromáticas son más estables que H<sub>3</sub>P-BH<sub>3</sub>, excepto para la molécula *tris*-(2,4,6-trimetilfenil)fosfina, pues este aducto es 6 kcal/mol menos estable que en el aducto con PH<sub>3</sub>. El efecto estérico de los tres grupos aromáticos en la fosfina puede ser el responsable de la baja estabilidad de este aducto, sin embargo este factor es complicado de evaluar dado que no hay una correlación entre la estabilidad energética del enlace y la distancia B-P.<sup>2</sup> Casos similares están reporta-

---

<sup>2</sup>El efecto estérico está definido en términos de la repulsión interelectrónica cuando los orbitales de las especies reaccionantes se traslapan (principio de exclusión de Pauli),[99] sin embargo los parámetros geométricos como longitudes y ángulos de enlace proporcionan información cualitativa del efecto que

Tabla 5.3. Energías de formación de aductos fosfina-BH<sub>3</sub>, R<sub>n</sub>H<sub>3-n</sub>P + BH<sub>3</sub> → R<sub>n</sub>H<sub>3-n</sub>P-BH<sub>3</sub>, y longitudes de enlace P-B.\*

Molécula	$\Delta E(\text{BH}_3)$	$\Delta H(\text{BH}_3)$	$\Delta G(\text{BH}_3)$	r (P-B)
PH <sub>3</sub>	-21.6 (-26.3 <sup>a</sup> , -27.4 <sup>b</sup> )	-19.0 (-24.6 <sup>b</sup> )	-8.1 (-13.6 <sup>b</sup> )	1.94 (1.94 <sup>a</sup> , 1.92 <sup>b</sup> )
(OH)PH <sub>2</sub>	-29.4	-27.3	-16.4	1.90
(OH) <sub>2</sub> PH	-30.9	-29.0	-17.8	1.89
(OH) <sub>3</sub> P	-30.0	-27.7	-15.5	1.89
FPH <sub>2</sub>	-27.7 (-35.0 <sup>b</sup> )	-25.4 (-32.4 <sup>b</sup> )	-14.1 (-20.8 <sup>b</sup> )	1.88 (1.84 <sup>b</sup> )
F <sub>2</sub> PH	-28.1 (-36.4 <sup>b</sup> )	-26.0 (-34.1 <sup>b</sup> )	-14.6 (-22.8 <sup>b</sup> )	1.86 (1.83 <sup>b</sup> )
F <sub>3</sub> P	-20.9 (-30.3 <sup>b</sup> )	-18.8 (-28.1 <sup>b</sup> )	-7.3 (-16.5 <sup>b</sup> )	1.87 (1.83 <sup>b</sup> )
MePH <sub>2</sub>	-27.0	-24.7	-13.5	1.93
Me <sub>2</sub> PH	-31.3	-29.0	-17.7	1.93
Me <sub>3</sub> P	-34.3 (-39.8 <sup>a</sup> )	-31.9	-20.5	1.93 (1.92 <sup>a</sup> )
(CF <sub>3</sub> )PH <sub>2</sub>	-19.3	-17.1	-6.0	1.93
(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PH	-17.5	-17.0	-4.9	1.93
(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> P	-16.6	-16.9	-6.2	1.92
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )PH <sub>2</sub>	-25.7	-24.0 (-31.2 <sup>c</sup> )	-10.9	1.94
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> PH	-28.4	-26.1 (-34.1 <sup>c</sup> )	-14.4	1.94
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P	-29.9	-27.6 (-37.6 <sup>c</sup> )	-15.7	1.95
(C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Me <sub>3</sub> )PH <sub>2</sub>	-25.3	-22.2	-12.3	1.95
(C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Me <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PH	-25.7	-22.6	-11.9	1.96
(C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Me <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> P	-15.6	-13.8	3.8	2.02

\*) Energías de reacción en kcal/mol, y longitudes de enlace en angstrom.

a) Bessac, F.; Frenking, G. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 6956-6964. Valores con el método BP86/TZ2P.

b) MP2/6-311++g(3df,3pd).

c) Frisch, M. A.; Heal, H. G.; Mackle, H.; Madden, I. O. *J. Chem. Soc.* **1965**, 899-907.

dos en la literatura, en donde la energía de interacción de los aductos borano/alano - fosfina/amina, no sigue una tendencia con la longitud del enlace aceptor-donador.[100]

A pesar de que la afinidad de protón disminuye en las fluorofosfinas, la formación de aductos con borano es más favorable con respecto a la base PH<sub>3</sub>. Este comportamiento en la estabilidad de los aductos ha sido observado experimentalmente en fase gas,[101] en donde el aducto F<sub>2</sub>HP-BH<sub>3</sub> es suficientemente estable, no se disocia a 25 °C y 1 atm, mientras que los sistemas PH<sub>3</sub>-BH<sub>3</sub> y PF<sub>3</sub>-BH<sub>3</sub> no son estables en las mismas condiciones. En el estado estándar en fase gaseosa, la energía libre de formación del aducto F<sub>2</sub>HP-BH<sub>3</sub> es -14.6 kcal/mol, para H<sub>3</sub>P-BH<sub>3</sub> y F<sub>3</sub>P-BH<sub>3</sub> es -8.1 y -7.3 kcal/mol, respectivamente. La estabilidad termodinámica de FH<sub>2</sub>P-BH<sub>3</sub> no ha sido reportada, pero de acuerdo con nuestros cálculos, su energía libre es -14.1 kcal/mol. A partir de nuestras estimaciones de la energía libre, la constante de equilibrio para la reacción de intercambio de BH<sub>3</sub> (H<sub>3</sub>P-BH<sub>3</sub> + X → X-BH<sub>3</sub> + PH<sub>3</sub>) revela que, en cantidades estequiométricas de los reactivos, 66 % del aducto H<sub>3</sub>P-BH<sub>3</sub> permanece en presencia de la base F<sub>3</sub>P. La estabilidad inducida por la sustitución de uno y dos átomos de flúor en la fosfina se refleja en el porcentaje del aducto H<sub>3</sub>P-BH<sub>3</sub> que permanece sin reaccionar en la presencia de FH<sub>2</sub>P y F<sub>2</sub>HP, 0.6 % y 0.4 %, respectivamente.<sup>3</sup> El método MP2/6-311++g(3df,3pd) también predice esta tendencia en la estabilidad de los aductos F<sub>n</sub>PH<sub>3-n</sub>-BH<sub>3</sub> (Tabla 5.3), aunque las energías de interacción donador-aceptor son mayores (entre 7 y 9 kcal/mol) que las del método BLYP/6-311++g(3df,3pd).

Cuando el ácido de referencia es BF<sub>3</sub>, los aductos de las fosfinas son aproximadamente 20 kcal/mol menos estables que aquellos con BH<sub>3</sub> (Tabla 5.4). La energía de

---

puede tener el tamaño del sustituyente en las interacciones moleculares.

<sup>3</sup>La fracción de aducto que se disocia está dada por  $\alpha = \sqrt{K}/(1 + \sqrt{K})$ , en donde la constante de equilibrio para la reacción de intercambio de BH<sub>3</sub> es  $K = \exp \left[ \frac{\Delta G(\text{H}_3\text{P}-\text{BH}_3) - \Delta G(\text{X}-\text{BH}_3)}{RT} \right]$ . La cantidad de aducto H<sub>3</sub>P-BH<sub>3</sub> que permanece sin disociar en presencia de la base de Lewis X es  $1 - \alpha$ .

Tabla 5.4. Energías de formación de aductos fosfina-BF<sub>3</sub>, R<sub>n</sub>H<sub>3-n</sub>P + BF<sub>3</sub> → R<sub>n</sub>H<sub>3-n</sub>P-BF<sub>3</sub>, y longitudes de enlace P-B.\*

Molécula	$\Delta E(\text{BF}_3)$	$\Delta H(\text{BF}_3)$	$\Delta G(\text{BF}_3)$	r (P-B)
PH <sub>3</sub>	-1.3	0.0	8.4	3.35 (1.92 <sup>a</sup> )
(OH)PH <sub>2</sub>	-1.3	-0.2	10.6	2.33
(OH) <sub>2</sub> PH	-2.2	-1.3	9.4	2.24
(OH) <sub>3</sub> P	-2.5	-1.2	11.5	2.14
FPH <sub>2</sub>	-1.0	0.3	9.1	3.38
F <sub>2</sub> PH	-0.6	0.0	8.1	3.49
F <sub>3</sub> P	0.1	-0.5	10.3	3.88
MePH <sub>2</sub>	-2.3	-2.4	9.4	2.30
Me <sub>2</sub> PH	-6.6	-7.2	7.3	2.16
Me <sub>3</sub> P	-10.3	-10.8	4.0	2.11
(CF <sub>3</sub> )PH <sub>2</sub>	-0.6	-3.1	13.4	3.52
(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PH	-0.2	-4.0	14.8	3.65
(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> P	0.0	-5.7	16.5	3.69
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )PH <sub>2</sub>	-1.9	-2.5	10.8	3.16
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> PH	-4.3	-2.9	11.7	2.21
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P	-7.1	-5.7	8.9	2.17
(C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Me <sub>3</sub> )PH <sub>2</sub>	-2.1	-4.2	12.5	2.30
(C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Me <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PH	-4.2	-5.0	10.0	2.24
(C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Me <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> P	3.6	-	-	2.33

\*) Energías de reacción en kcal/mol, y longitudes de enlace en angstrom.

a) Odom, J. D.; Kalasinsky, V. F.; Durig, J. R. *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 2837-2839.

interacción de los aductos (OH)<sub>n</sub>H<sub>3-n</sub>P-BF<sub>3</sub> es ligeramente mayor que para el aducto H<sub>3</sub>P-BF<sub>3</sub>. El grupo metilo aumenta la estabilidad de los aductos hasta en 9 kcal/mol, mientras que los grupos electroattractores como F y CF<sub>3</sub> disminuyen la basicidad de las fosfinas. Así, los aductos F<sub>n</sub>H<sub>3-n</sub>P-BF<sub>3</sub> y (CF<sub>3</sub>)<sub>n</sub>H<sub>3-n</sub>P-BF<sub>3</sub> son inestables. El sustituyente fenilo induce mayor estabilidad a estos aductos (6 kcal/mol para la especie (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P) con respecto a PH<sub>3</sub>. Tomando en consideración el efecto inductivo positivo del grupo metilo, junto con la característica electrodonadora de los grupos aromáticos, podría esperarse que los aductos (C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>3</sub>)<sub>n</sub>H<sub>3-n</sub>P-BF<sub>3</sub> fueran más estables que los de las metil- y fenilfosfinas. Sin embargo, esta predicción falla debido al factor estérico de los sustituyentes 2,4,6-(trimetilfenilo); este efecto es tan importante que incluso el aducto (C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>3</sub>)<sub>3</sub>P-BF<sub>3</sub> es inestable.

Una característica geométrica importante de las fosfinas y aminas es la piramidalidad, la cual está asociada con la disponibilidad de los pares de electrones no compartidos. A mayor piramidalidad, mayor es la disponibilidad del par de electrones en la base de Lewis.<sup>4</sup> La piramidalidad se puede estimar a partir de la suma de los ángulos de enlace  $\widehat{R_1XR_2} + \widehat{R_1XR_3} + \widehat{R_2XR_3}$  (para una molécula plana la suma es de 360°). En general, las fosfinas sustituidas presentan menor piramidalidad que la molécula PH<sub>3</sub> (Figura 5.4). Esto se debe a la repulsión entre los sustituyentes, que compite con el efecto del par de electrones no compartido del átomo de fósforo que tiende a comprimir el ángulo de enlace. Los sustituyentes aromáticos (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) y (C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>3</sub>) inducen la mayor planaridad. Por otro lado, la formación de aductos fosfina-H<sup>+</sup> da lugar a una menor longitud de enlace P-R (excepto para el sustituyente R = CF<sub>3</sub>) con respecto a

---

<sup>4</sup>La planaridad de la molécula también se puede estimar a partir de la distancia entre el átomo central y el plano que forman los sustituyentes, *e. g.* en el amoníaco esta distancia es 0.39 Å, mientras que en tris-(2,4,6-trimetilfenil)amina es 0.00 Å.

la fosfina neutra, de hasta 0.11 Å; la protonación en el átomo de fósforo disminuye la piramidalidad de la fosfina (Figura 5.4), tal vez como una respuesta para atenuar la repulsión coulombica entre los núcleos atómicos una vez que se ha formado el aducto. La formación de aductos fosfina-BH<sub>3</sub> y fosfina-BF<sub>3</sub> también origina un acortamiento del enlace P-R, de hasta 0.05 Å en ambos casos, la interacción ácido-base provoca que la fosfina se aleje de la piramidalidad con respecto a la fosfina libre, sin embargo este último cambio en la geometría es de menor magnitud que en el caso de los aductos fosfina-H<sup>+</sup>. La protonación en el átomo N de las aminas (OH)<sub>n</sub>NH<sub>3-n</sub> y F<sub>n</sub>NH<sub>3-n</sub> origina un acortamiento de la longitud del enlace N-OH y N-F, con respecto a la amina neutra, de hasta 0.07 Å. En las aminas con sustituyentes CH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), (C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>3</sub>) y NH<sub>2</sub>, la formación de los aductos amina-H<sup>+</sup> da lugar a un aumento en la longitud del enlace N-R de hasta 0.16 Å. En general, la longitud del enlace N-R en los aductos amina-BH<sub>3</sub>/BF<sub>3</sub> sigue la misma tendencia que en los aductos amina-H<sup>+</sup>, las variaciones en la longitud del enlace son de hasta 0.09 Å. Cabe señalar que hay una relación entre la longitud del enlace X-R (X = P, N) y el grado de piramidalización de los aductos de fosfinas y aminas con los ácidos de Lewis H<sup>+</sup>, BH<sub>3</sub> y BF<sub>3</sub>, *i. e.* una menor longitud de enlace va acompañada de una menor piramidalidad de la base de Lewis, y viceversa. Estos cambios en la geometría se deben a una respuesta del sistema para disminuir la repulsión coulombica entre los núcleos atómicos en el aducto.

La energía de interacción de los aductos Me<sub>n</sub>H<sub>3-n</sub>N-BH<sub>3</sub> es entre 3 y 5 kcal/mol mayor que la del complejo con amoníaco (Tabla 5.5). La estabilidad de estos aductos aumenta para uno y dos sustituyentes metilo, lo cual se atribuye al efecto inductivo positivo del sustituyente. Un factor de tensión estérica, opuesto a la naturaleza inductiva de tres grupos metilo, origina una inestabilidad relativa del complejo Me<sub>3</sub>N-BH<sub>3</sub>. El método CCSD(T)/CBS de Grant *et al.*[102] también predice que la energía de for-

Tabla 5.5. Energías de formación de aductos amina-BH<sub>3</sub>, R<sub>n</sub>H<sub>3-n</sub>N + BH<sub>3</sub> → R<sub>n</sub>H<sub>3-n</sub>N-BH<sub>3</sub>, y longitudes de enlace N-B.\*

Molécula	$\Delta E(\text{BH}_3)$	$\Delta H(\text{BH}_3)$	$\Delta G(\text{BH}_3)$	r (N-B)
NH <sub>3</sub>	-27.4 (-31.8 <sup>a</sup> , -32.9 <sup>b</sup> )	-23.6 (-31.1 <sup>c</sup> , -28.8 <sup>b</sup> )	-12.6 (-17.6 <sup>b</sup> )	1.67 (1.66 <sup>a</sup> , 1.64 <sup>b</sup> )
(OH)NH <sub>2</sub>	-31.1	-28.0	-17.0	1.62
(OH) <sub>2</sub> NH	-29.3	-26.5	-14.8	1.62
(OH) <sub>3</sub> N	-22.3	-19.4	-7.1	1.64
FNH <sub>2</sub>	-28.7 (-31.3 <sup>d</sup> )	-26.0	-14.4	1.57 (1.59 <sup>d</sup> )
F <sub>2</sub> NH	-21.7 (-25.0 <sup>d</sup> )	-19.4	-7.6	1.56 (1.57 <sup>d</sup> )
F <sub>3</sub> N	-9.2 (-13.7 <sup>d</sup> )	-6.9	5.1	1.60 (1.60 <sup>d</sup> )
MeNH <sub>2</sub>	-31.3 (-37.1 <sup>e</sup> , -38.7 <sup>b</sup> )	-27.7 (-34.9 <sup>b</sup> )	-16.2 (-23.2 <sup>b</sup> )	1.66 (1.635 <sup>e</sup> , 1.63 <sup>b</sup> )
Me <sub>2</sub> NH	-32.3 (-36.0 <sup>e</sup> , -42.3 <sup>b</sup> )	-28.7 (-38.7 <sup>b</sup> )	-16.8 (-26.5 <sup>b</sup> )	1.66 (1.630 <sup>e</sup> , 1.62 <sup>b</sup> )
Me <sub>3</sub> N	-30.9 (-32.6 <sup>e</sup> , -43.8 <sup>b</sup> )	-27.2 (-40.1 <sup>b</sup> )	-14.8 (-27.6 <sup>b</sup> )	1.670 (1.634 <sup>e</sup> , 1.63 <sup>b</sup> )
(CF <sub>3</sub> )NH <sub>2</sub>	-15.8	-12.3	-0.2	1.72
(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	-5.2	-1.5	10.0	1.80
(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	-0.1	-3.9	12.5	7.07
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )NH <sub>2</sub>	-21.1	-18.2	-5.3	1.67
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH	-16.3	-13.2	-1.4	1.70
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N	-3.7	-0.7	12.2	1.78
(C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Me <sub>3</sub> )NH <sub>2</sub>	-22.9	-18.8	-8.8	1.69
(C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Me <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	-7.4	-2.9	8.0	1.71
(C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Me <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	0.1	-0.8	10.7	5.95

\*) Energías de reacción en kcal/mol, y longitudes de enlace en Å.

a) Bessac, F.; Frenking, G. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 6956-6964. BP86/TZ2P.

b) MP2/6-311++g(3df,3pd).

c) Haaland, A. *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1017; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 992. Valor estimado.

d) Skancke, A.; Skancke, P. N. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 15079-15082. BLYP/6-31G\*.

e) Grant, D. J.; Matus, M. H.; Anderson, K. D.; Camaioni, D. M.; Neufeldt, S. R.; Lane, C. F.; Dixon, D. A. *J. Phys. Chem. A.* **2009**, 113, 6121-6132. CCSD(T)/CBS.

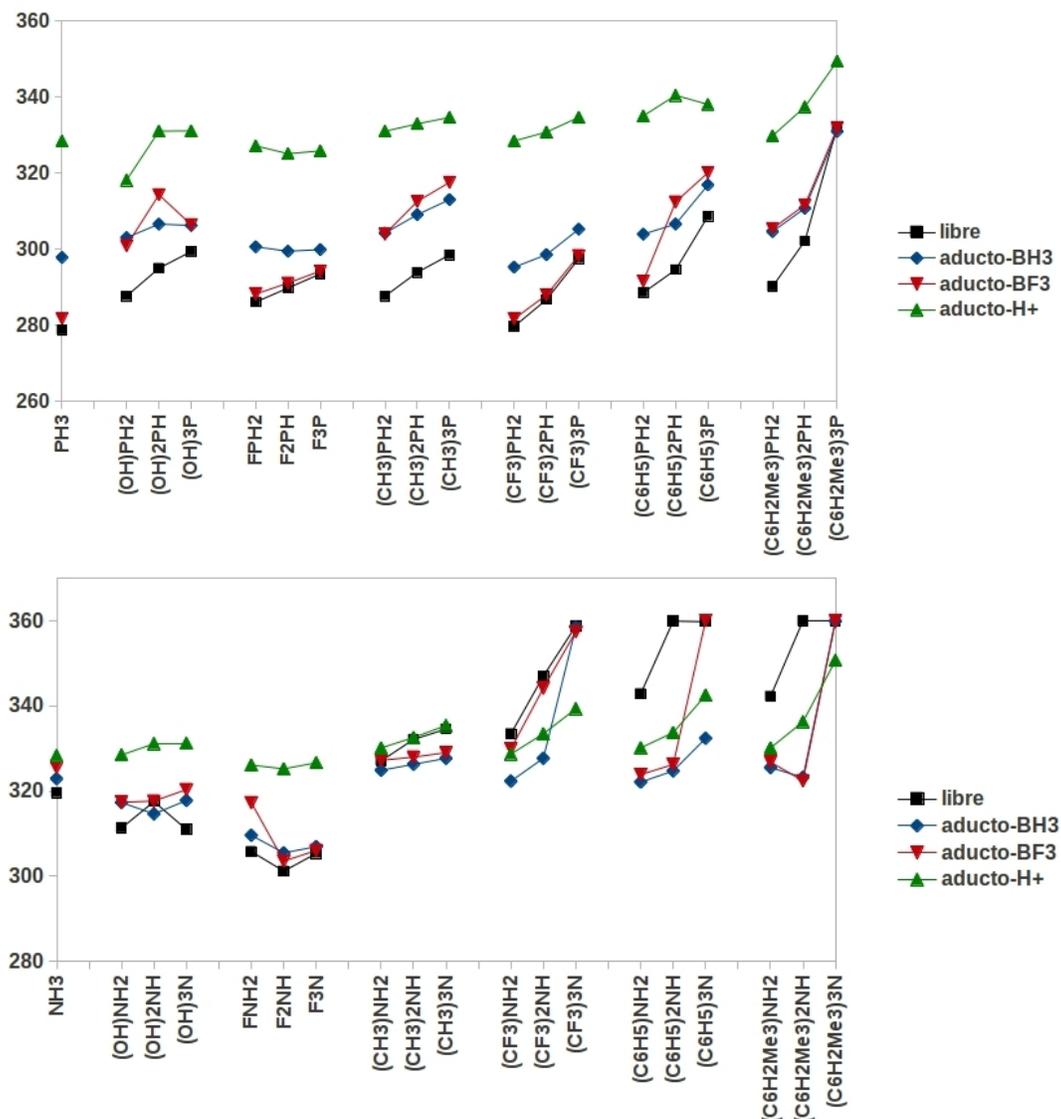


Figura 5.4. Suma de los ángulos de enlace de fosfinas (arriba) y aminas (abajo) y sus aductos. Los valores están en grados.

mación del aducto  $\text{Me}_3\text{N}-\text{BH}_3$  es menor que la del aducto  $\text{MeH}_2\text{N}-\text{BH}_3$ , sin embargo el método MP2/6-311++g(3df,3pd) predice que la amina  $\text{Me}_3\text{N}$  es una base de Lewis más

fuerte que MeH<sub>2</sub>N frente a BH<sub>3</sub> (Tabla 5.5). MP2 también predice un orden creciente en la estabilidad de los aductos Me<sub>n</sub>H<sub>3-n</sub>N-BF<sub>3</sub> (Tabla 5.6). El efecto del volumen del sustituyente en la formación de aductos Me<sub>n</sub>H<sub>3-n</sub>N-BMe<sub>3</sub> ha sido observado en fase de vapor, la estabilidad del aducto que forma la metilamina es mayor que la de trimetilamina.[103] La estabilidad de los aductos (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>n</sub>H<sub>3-n</sub>N-BH<sub>3</sub> disminuye a medida que aumenta la sustitución en el nitrógeno; el átomo de nitrógeno es de menor tamaño que el átomo de fósforo, por lo que el efecto estérico del sustituyente es más relevante en las aminas.

A excepción de los sustituyentes OH y F, las aminas son menos piramidales que la molécula NH<sub>3</sub>. Aunque las hidroxi- y fluoroaminas muestran una estructura piramidal, su afinidad de protón es menor que la del amoníaco. Las aminas aromáticas di- y tri-sustituídas son completamente planas, con una conformación tipo propela, esta conformación no es favorable para la conjugación electrónica entre el par libre del átomo de nitrógeno y los electrones π de los anillos aromáticos,[91] por lo que la repulsión entre los sustituyentes es la principal causa de la planaridad en estos sistemas (Figura 5.4). A diferencia de los aductos de fosfina-BH<sub>3</sub>/BF<sub>3</sub> y amina-BH<sub>3</sub>, existe una buena correlación entre la longitud del enlace en el aducto aceptor-donador y la energía de interacción en los aductos amina-BF<sub>3</sub> (Figura 5.5). A medida que aumenta la distancia N-B, la interacción en el aducto es más débil.

Excepto para (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N-BF<sub>3</sub> y (C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-BF<sub>3</sub>, los aductos de amina-BF<sub>3</sub> son más estables que los correspondientes aductos de fosfina (Figura 5.6). Las fluoroaminas presentan propiedades mínimas de donador, sin embargo, experimentalmente la reacción NHF<sub>2</sub>(g) + BF<sub>3</sub>(g) → HF<sub>2</sub>N-BF<sub>3</sub>(s), es exotérmica (ΔH = -21 kcal/mol a -63° C),[104] probablemente las fuerzas intermoleculares presentes en el sólido estabilizan de manera considerable el aducto HF<sub>2</sub>N-BF<sub>3</sub>(s). La interacción intermolecular F···H en el

Tabla 5.6. Energías de reacción de formación de aductos amina-BF<sub>3</sub>, R<sub>n</sub>H<sub>3-n</sub>N + BF<sub>3</sub> → R<sub>n</sub>H<sub>3-n</sub>N-BF<sub>3</sub>, y longitudes de enlace N-B.\*

Molécula	$\Delta E(\text{BF}_3)$	$\Delta H(\text{BF}_3)$	$\Delta G(\text{BF}_3)$	r (N-B)
NH <sub>3</sub>	-16.0 (-23.2 <sup>a</sup> )	-14.3 (-20.7 <sup>a</sup> )	-2.2 (-9.2 <sup>a</sup> )	1.71 (1.66 <sup>a</sup> )
(OH)NH <sub>2</sub>	-15.9	-14.7	-1.2	1.90
(OH) <sub>2</sub> NH	-15.0	-14.0	0.2	1.77
(OH) <sub>3</sub> N	-7.0	-5.4	8.1	1.85
FNH <sub>2</sub>	-8.7	-7.7	4.9	1.76
F <sub>2</sub> NH	-1.9	-0.6	9.3	2.70
F <sub>3</sub> N	-0.2	1.1	10.4	3.15
MeNH <sub>2</sub>	-19.9 (-29.3 <sup>a</sup> )	-17.6 (-27.0 <sup>a</sup> )	-4.9 (-14.7 <sup>a</sup> )	1.70 (1.64 <sup>a</sup> )
Me <sub>2</sub> NH	-20.9 (-33.1 <sup>a</sup> )	-18.5 (-30.9 <sup>a</sup> )	-5.3 (-17.9 <sup>a</sup> )	1.70 (1.64 <sup>a</sup> )
Me <sub>3</sub> N	-19.7 (-35.2 <sup>a</sup> )	-17.3	-3.6	1.72 (1.65 <sup>a</sup> )
(CF <sub>3</sub> )NH <sub>2</sub>	-2.8	-2.1	8.9	2.54
(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	-0.6	-3.1	13.7	3.27
(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	0.1	-3.7	16.9	4.50
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )NH <sub>2</sub>	-8.9	-6.6	7.7	1.72
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH	-4.5	-2.7	12.2	1.77
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N	-0.2	-	-	4.55
(C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Me <sub>3</sub> )NH <sub>2</sub>	-11.9	-9.9	2.3	1.74
(C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Me <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	5.1	8.0	20.5	1.79
(C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Me <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	-0.1	-	-	7.30

\*) Energías de reacción en kcal/mol, y longitudes de enlace en Å.

a) MP2/6-311++g(3df,3pd).

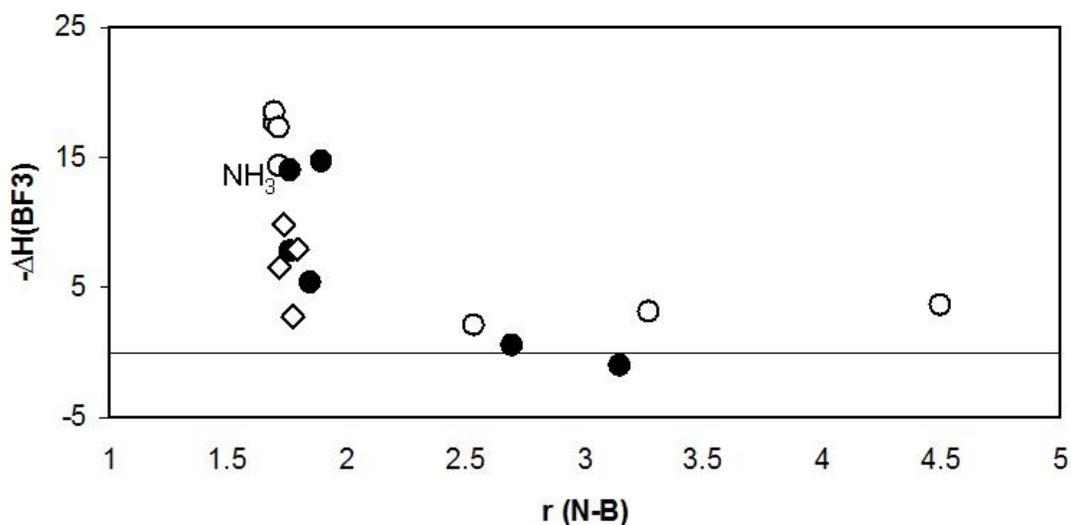


Figura 5.5. Relación entre la entalpía de formación del aducto amina-BF<sub>3</sub> y la longitud del enlace donador-aceptor. Energías en kcal/mol, longitudes de enlace en Å. Aminas con sustituyentes F, OH (•), CF<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, H (○), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> y C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>3</sub> (◇).

dímero del aducto HF<sub>2</sub>N-BF<sub>3</sub> es de hasta -21 kcal/mol con cálculos cuánticos, en fase gas (Figura 5.7). Por comparación, la interacción en el dímero del aducto HF<sub>2</sub>P-BF<sub>3</sub> es de hasta -4.4 kcal/mol (Figura 5.8). A una distancia de 2.55 Å (igual a la suma de los radios de van der Waals de los átomos de hidrógeno y de flúor), la estimación de la energía de interacción en el dímero del aducto HF<sub>2</sub>N-BF<sub>3</sub> es -15.7 kcal/mol, mientras que en el aducto HF<sub>2</sub>P-BF<sub>3</sub> es -15.2 kcal/mol.<sup>5</sup> Nuestra estimación clásica de la energía de dispersión en el aducto HF<sub>2</sub>N-BF<sub>3</sub> es -7.0 kcal/mol, mientras que para el aducto HF<sub>2</sub>P-BF<sub>3</sub> es -11.7 kcal/mol, los otros dos términos de la energía de interacción ( $V_{d-d}$  y  $V_{d-di}$ ) son menores en el aducto de la fosfina.

<sup>5</sup>La energía es la suma de las interacciones dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido y la energía de dispersión,  $V_{d-d} + V_{d-di} + V_{disp} = -2\mu^2/r^3 - 2\mu^2\alpha/r^6 - (3/4)I\alpha^2/r^6$ . En donde  $\mu$ ,  $\alpha$  e  $I$  son el momento dipolar, la polarizabilidad y el potencial de ionización del aducto, respectivamente.[70]

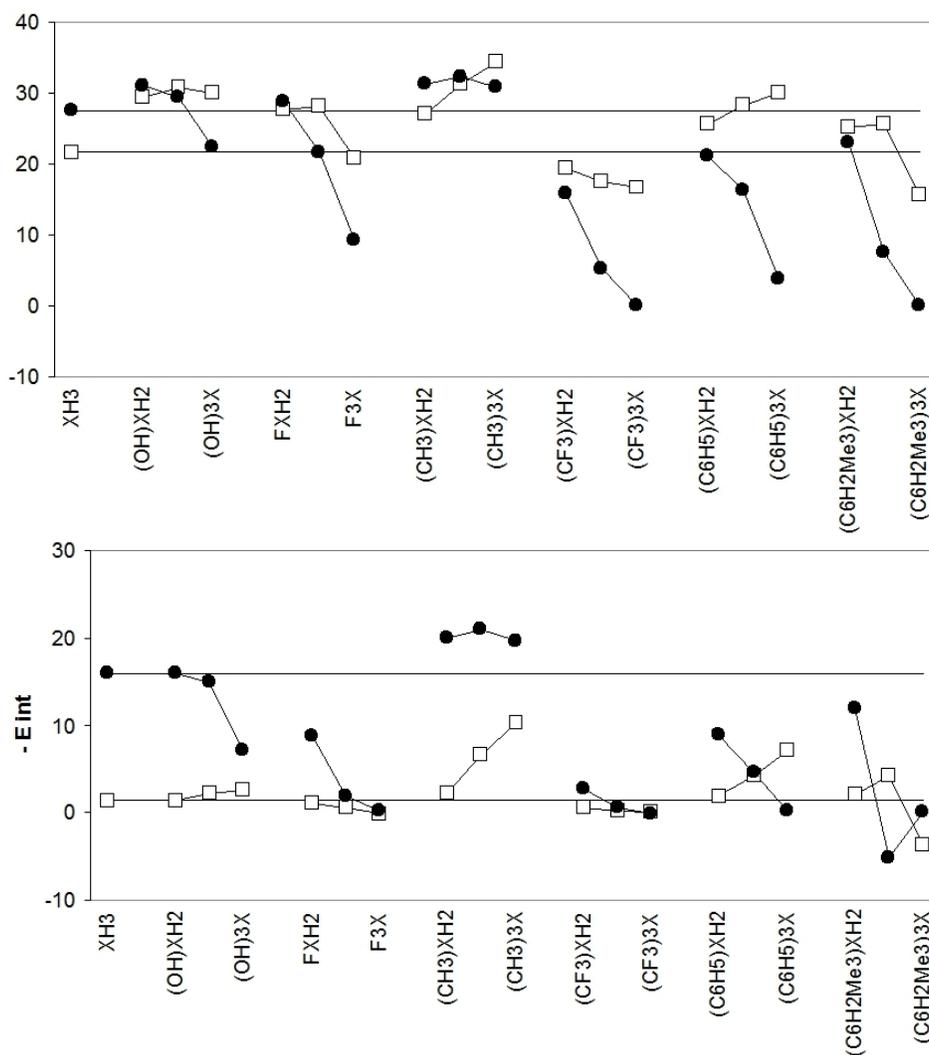


Figura 5.6. Comparación de las energía de disociación de aductos fosfina- $BX_3$ /amina- $BX_3$ .  $BH_3$  (arriba) y  $BF_3$  (abajo) como ácidos de referencia. Las fosfinas están representadas por cuadros (□) y las aminas por círculos (●). Energías en kcal/mol.

El efecto del sustituyente en la basicidad de Lewis de las fosfinas y aminas es diferente en la afinidad de protón y en la formación de aductos con  $BH_3$  y  $BF_3$  (Figuras 5.9 y 5.10), por lo que una relación termodinámica análoga al caso de los boranos (ecuación

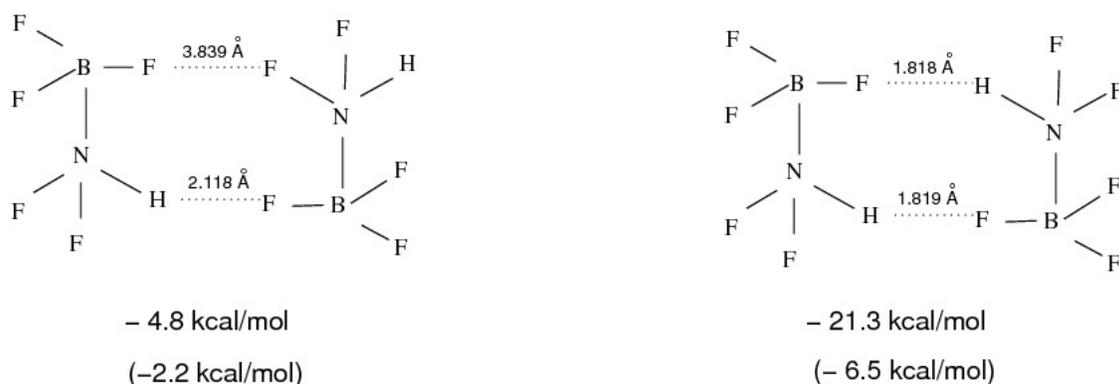


Figura 5.7. Energías de interacción en el dímero del aducto HF<sub>2</sub>N-BF<sub>3</sub> con el método MP2/6-311++g(3df,3pd)//BLYP/6-311++g(3df,3pd). Entre paréntesis se muestra la energía de BLYP/6-311++g(3df,3pd). Los aductos se encuentran en conformación alternada.

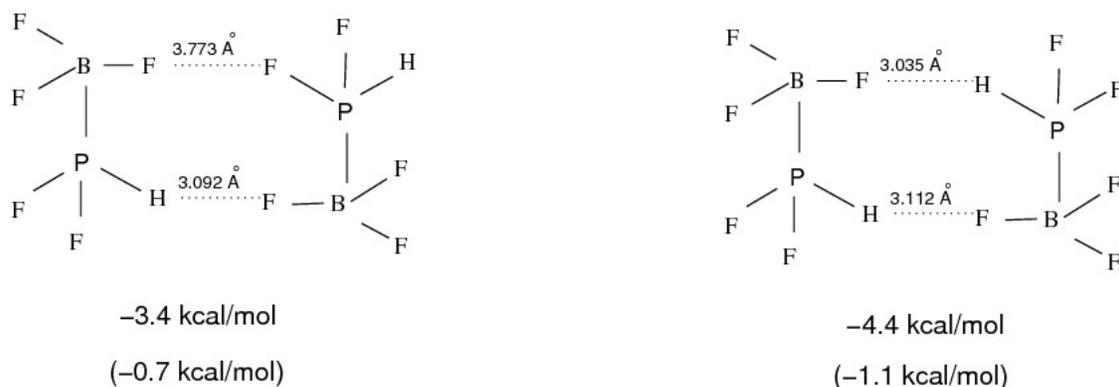


Figura 5.8. Energías de interacción en el dímero del aducto HF<sub>2</sub>P-BF<sub>3</sub> con el método MP2/6-311++g(3df,3pd)//BLYP/6-311++g(3df,3pd). Entre paréntesis se muestra la energía de BLYP/6-311++g(3df,3pd). Los aductos se encuentran en conformación alternada.

4.4) no se cumple. En las bases de Lewis existe más de un mecanismo de interacción entre el sustituyente y el átomo central.<sup>6</sup> Se ha observado que cuando operan varios

<sup>6</sup>Por ejemplo, si están presentes dos mecanismos de interacción entre el sustituyente y el átomo central, la relación entre las tres escalas de basicidad está dada por  $\delta_R \Delta E(H^+) = \frac{\rho_{BF_3} \rho_{H^+} - \rho_{BF_3} \rho_{H^+}}{\rho_{BH_3} \rho_{BF_3} - \rho_{BF_3} \rho_{BH_3}} \delta_R \Delta E(BH_3) + \frac{\rho_{BH_3} \rho_{H^+} - \rho_{BH_3} \rho_{H^+}}{\rho_{BH_3} \rho_{BF_3} - \rho_{BF_3} \rho_{BH_3}} \delta_R \Delta E(BF_3)$ , en donde  $\rho_L = (I_X - I_{XL})$  para la

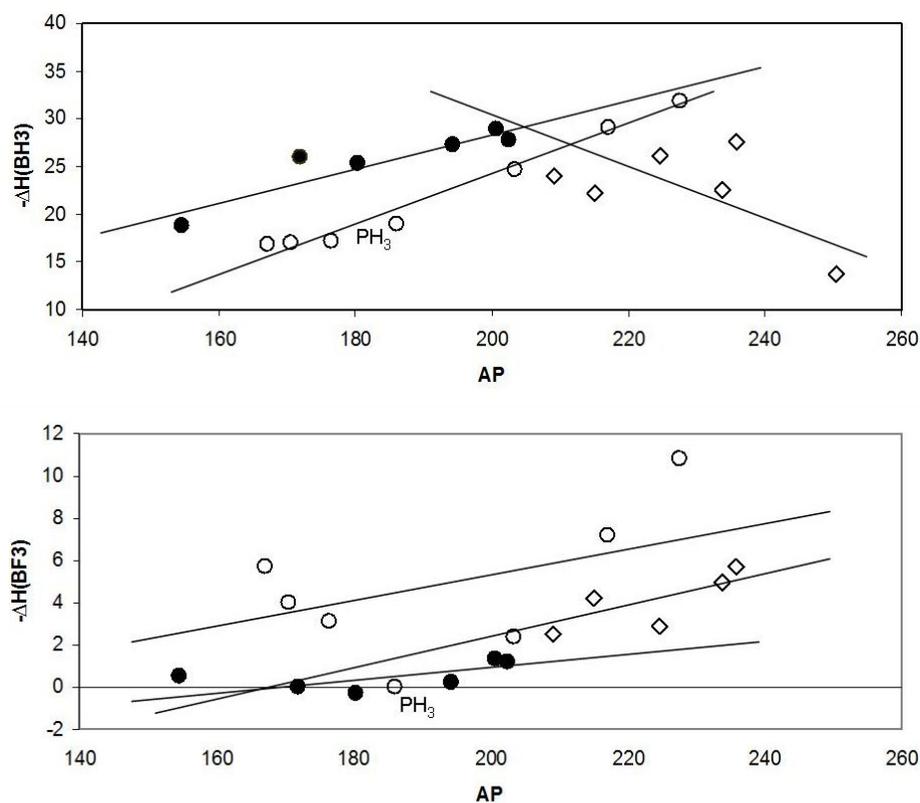


Figura 5.9. Comparación entre la afinidad de protón y la estabilidad del aducto con los ácidos de Lewis BH<sub>3</sub> (arriba) y BF<sub>3</sub> (abajo) de fosfinas sustituidas. Ambas cantidades en kcal/mol. Fosfinas con sustituyentes F, OH (●), CF<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, H (○), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> y C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>3</sub> (◇). Las líneas de tendencia son sólo para ayuda visual.

mecanismos de interacción se obtiene dispersión al graficar los datos que se utilizan para estudiar la reacción.[77, 105] Sin embargo, la dispersión no es completamente al azar. Las bases de Lewis F<sub>n</sub>XH<sub>3-n</sub> y (OH)<sub>n</sub>XH<sub>3-n</sub> (X = P, N) siguen una tendencia diferente a la de las bases con sustituyentes aromáticos y a la de las moléculas (CH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>XH<sub>3-n</sub> y (CF<sub>3</sub>)<sub>n</sub>XH<sub>3-n</sub>. En las fosfinas y aminas, además del efecto inductivo originado por el

---

reacción con el ácido de Lewis de referencia (L), y X es el átomo de fósforo o nitrógeno.[77]

sustituyente, la conjugación electrónica entre los pares de electrones no-compartidos de los grupos F y OH con el átomo central, y el tamaño de los grupos aromáticos, son mecanismos de interacción que modifican de manera notable la basicidad.

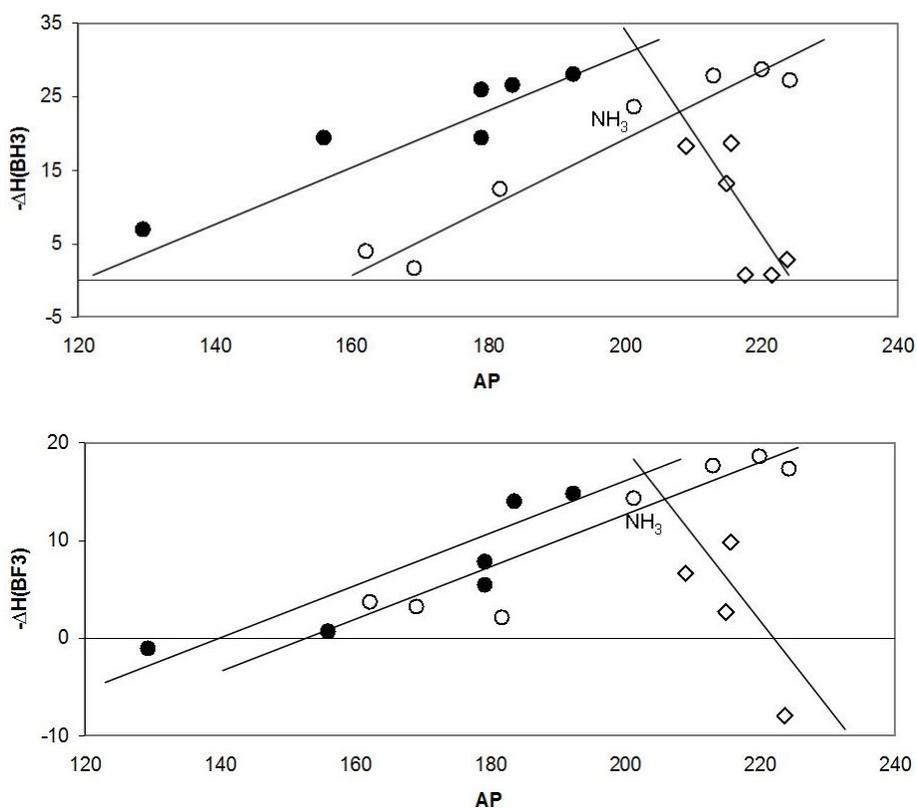


Figura 5.10. Comparación entre la afinidad de protón y la estabilidad del aducto con los ácidos de Lewis BH<sub>3</sub> (arriba) y BF<sub>3</sub> (abajo) de aminas sustituidas. Ambas cantidades en kcal/mol. Aminas con sustituyentes F, OH (●), CF<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, H (○), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> y C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>3</sub> (◇). Las líneas de tendencia son sólo para ayuda visual.

### 5.3. Basicidad del sustituyente

Para las aminas y fosfinas del tipo  $F_nXH_{3-n}$ ,  $(OH)_nXH_{3-n}$  y  $(NH_2)_nXH_{3-n}$  ( $X = P, N$ ;  $n = 1, 2, 3$ ), tanto el átomo X como el sustituyente son susceptibles de protonarse. Por esta razón es importante evaluar la estabilidad relativa de las especies protonadas en los diferentes sitios básicos de la molécula e identificar los factores que determinan su estabilidad.

En las fluorofosfinas e hidroxifosfinas, la protonación es más favorable en el átomo de fósforo (Figura 5.15, Tabla 5.8).<sup>7</sup> Aún cuando los sitios con mayor acumulación de carga negativa se encuentran en el sustituyente (Figura 5.11), la función de Fukui tiene mayor contribución en el átomo de fósforo (Figura 5.12). Por esta razón, la polarizabilidad es el factor dominante en la reacción de protonación de las fluoro- e hidroxifosfinas. Para las bases de Lewis  $(NH_2)_nPH_{3-n}$ , la protonación es igualmente favorable en el sustituyente y en el átomo central (P). En esta familia, la carga negativa está localizada principalmente en el átomo de fósforo, pero la función  $f^-(\vec{r})$  tiene mayor contribución en el átomo de nitrógeno del sustituyente, a excepción del sistema trisustituido, lo que sugiere que ambos factores son igualmente importantes en la basicidad de la molécula.

En las fluoro- e hidroxiaminas, la afinidad de protón es mayor en el átomo de nitrógeno para las especies mono y disustituidas, pero en las aminas trisustituidas la basicidad del sustituyente es mayor que la del átomo central (N) (Figura 5.15, Tabla 5.8). Para estas aminas la mayor contribución de la función de Fukui nucleofílica está sobre el átomo central (Figura 5.14), mientras que el mínimo del PEM se encuentra sobre los átomos de oxígeno y flúor (Figura 5.13). Al parecer, la electrostática domina sobre la polarizabilidad en la reacción de protonación de las aminas trisustituidas. La hidrazina,  $H_2N-NH_2$ , y sus derivados  $(H_2N)_2HN$  y  $(H_2N)_3N$  son bases más fuertes que

<sup>7</sup>Experimentalmente, el fósforo de la trifluorofosfina es el sitio favorable para la protonación.[106]

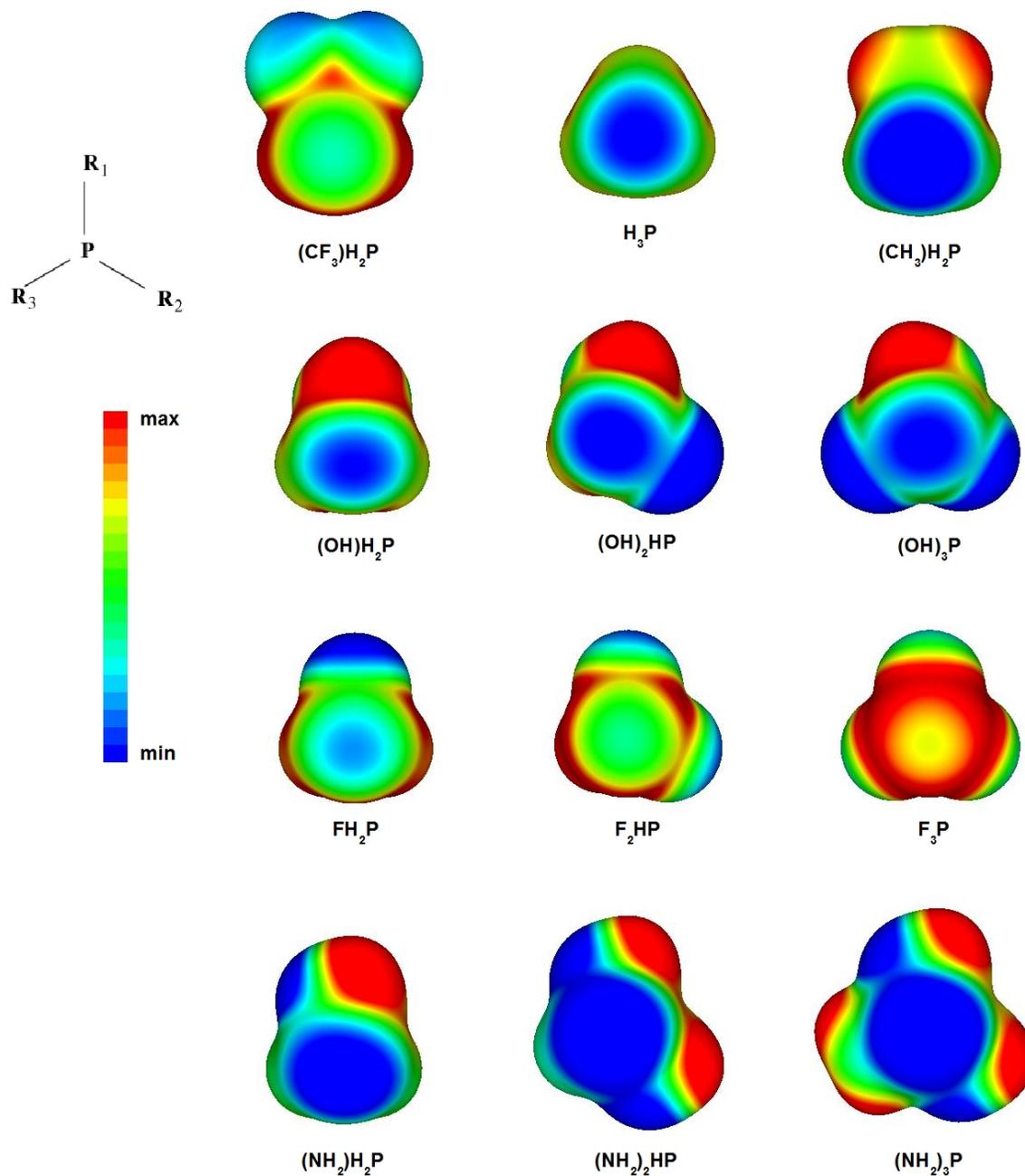


Figura 5.11. Potencial electrostático molecular de un conjunto de fosfinas. El potencial está proyectado sobre una superficie de densidad electrónica de 0.001 electrones/bohr<sup>3</sup>, los valores del PEM que se muestran en la figura se encuentran en el intervalo de -0.02 a 0.02 ua.

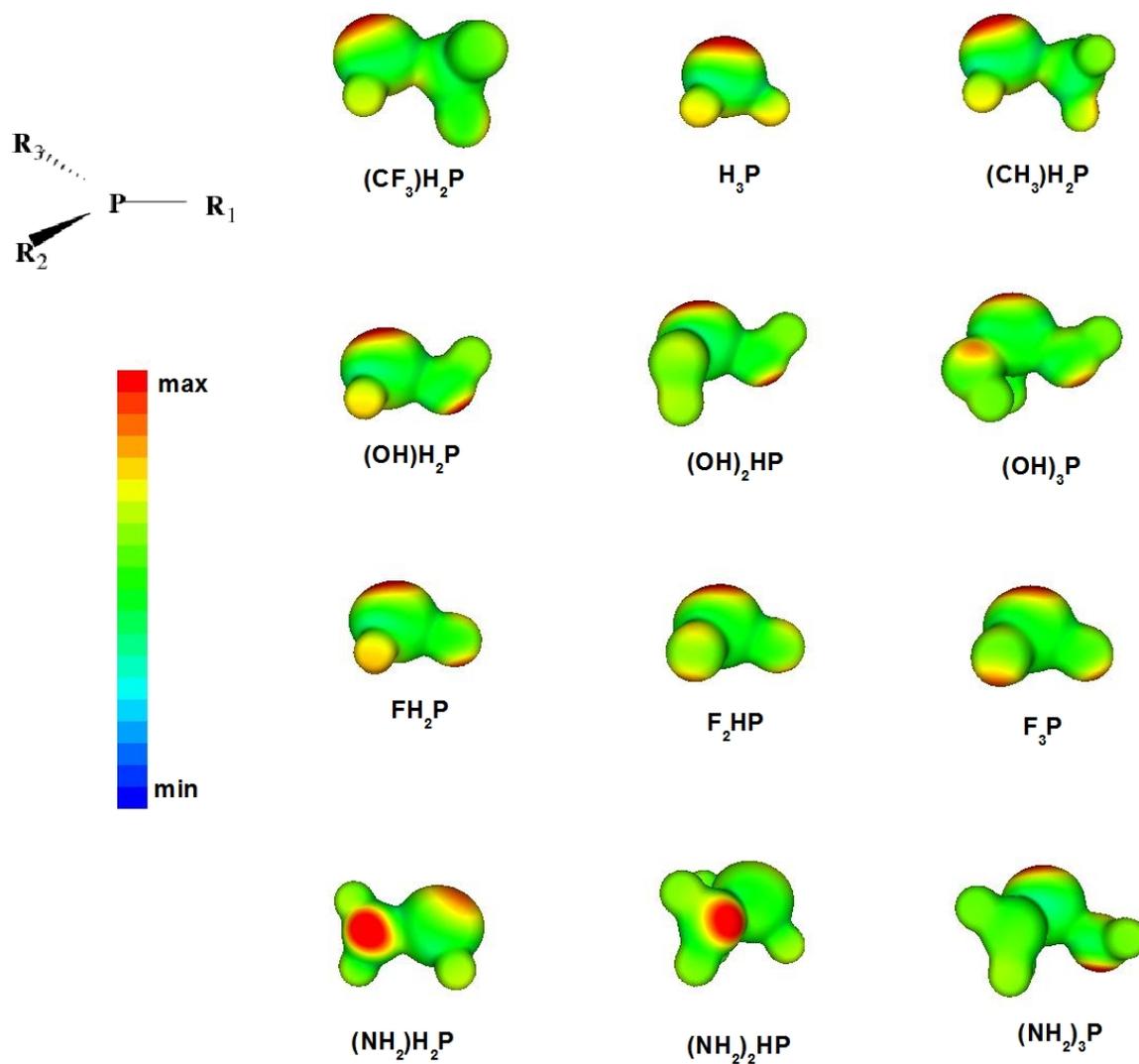


Figura 5.12. Función de Fukui nucleofílica,  $f^-(\vec{r})$  de fosfinas. La función de Fukui está proyectada sobre una isosuperficie 0.3 ua del potencial electrostático molecular. El rango de valores de la función se encuentra entre -0.015 y 0.015 ua.

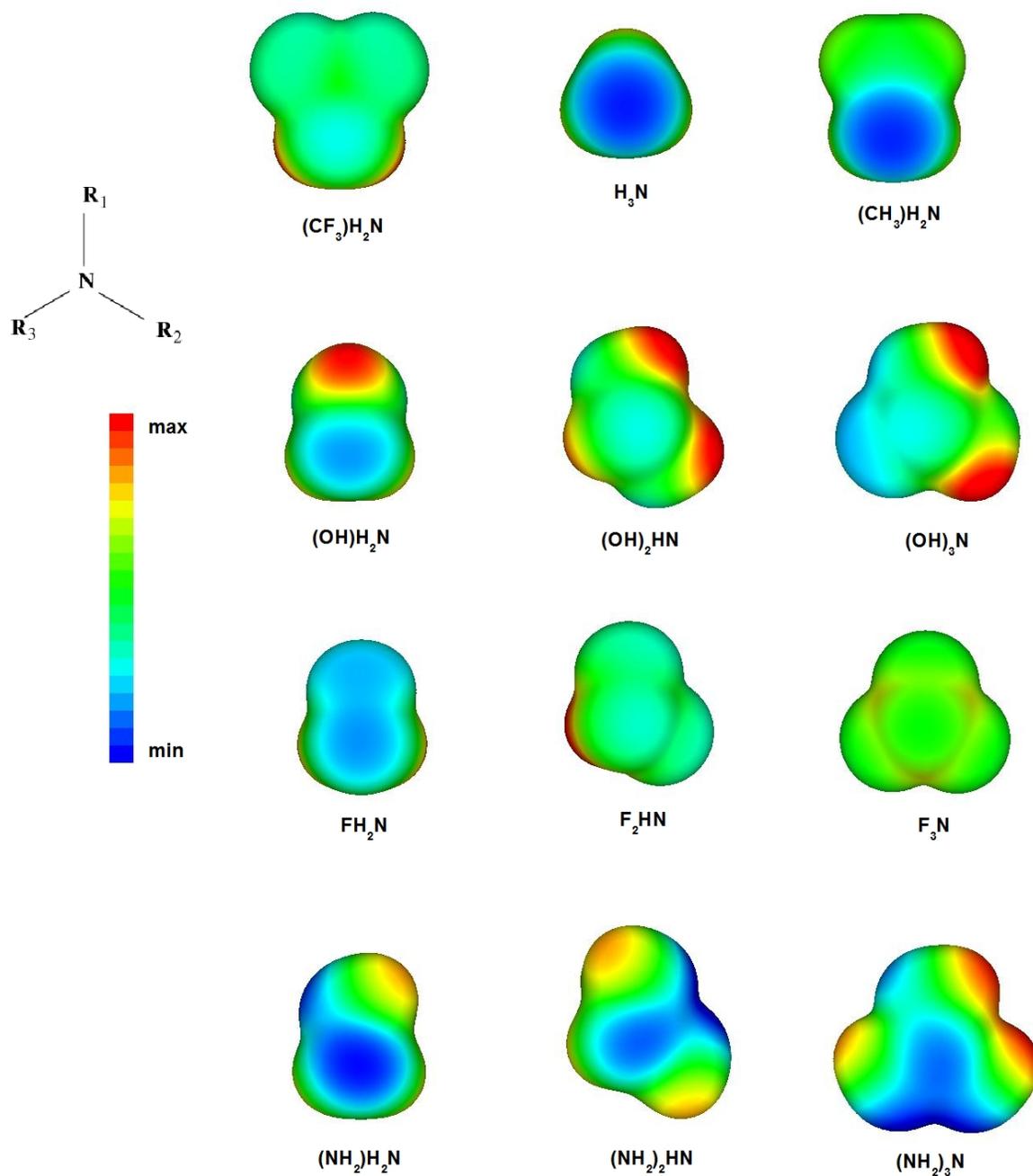


Figura 5.13. Potencial electrostático molecular de un conjunto de aminas. El potencial está proyectado sobre una superficie de densidad electrónica de  $0.001$  electrones/ $\text{bohr}^3$ , los valores del PEM que se muestran en la figura se encuentran en el intervalo de  $-0.06$  a  $0.06$  ua.

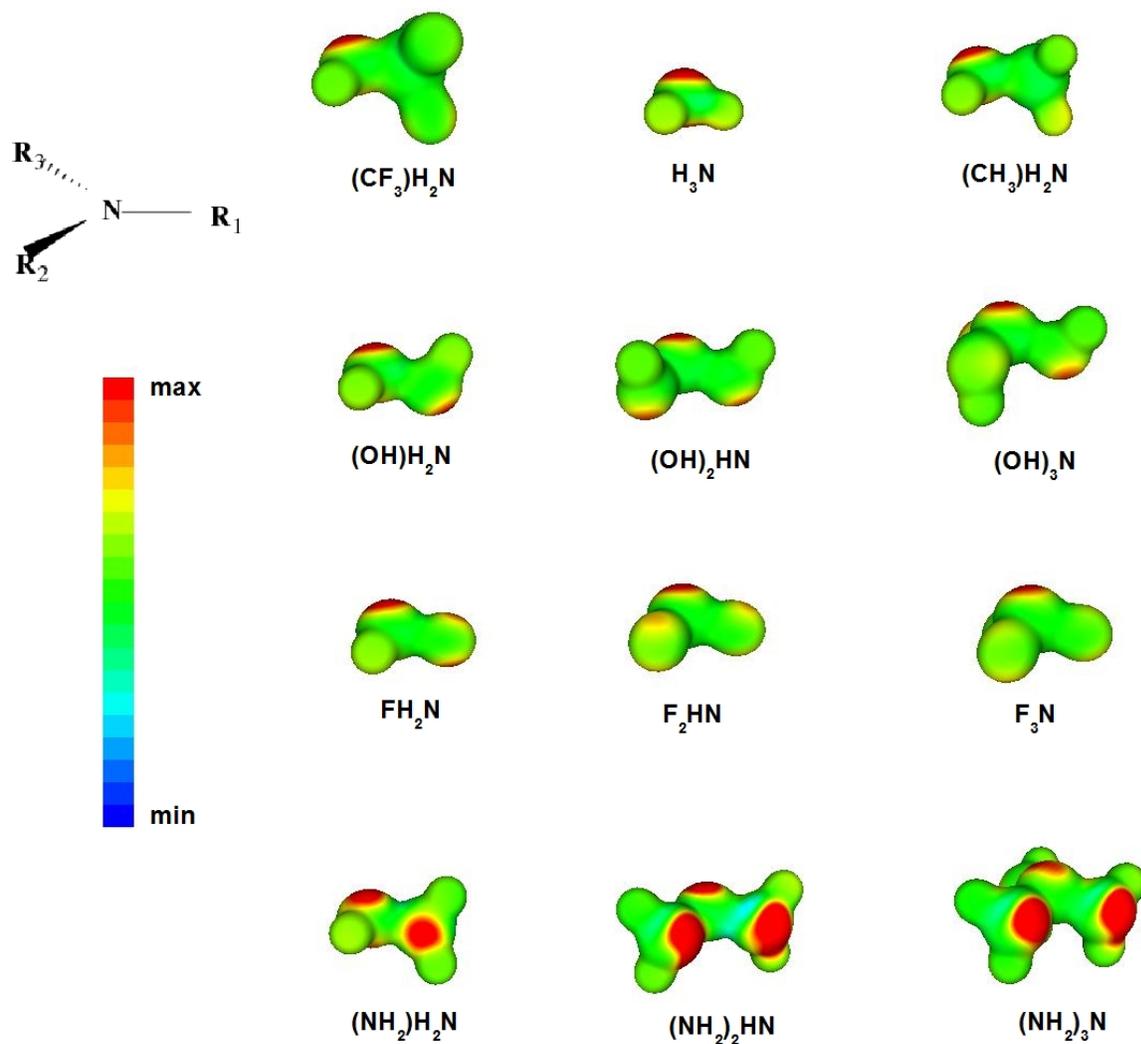


Figura 5.14. Función de Fukui nucleofílica,  $f^-(\vec{r})$  de aminas. La función de Fukui está proyectada sobre una isosuperficie 0.3 ua del potencial electrostático molecular. El rango de valores de la función se encuentra entre -0.025 y 0.025 ua.

el amoniaco, ya sea que la protonación ocurra en el sustituyente o en el átomo central. Los dos átomos de nitrógeno de la hidrazina son equivalentes respecto a la protonación, pero en las especies di- y trisustituidas los átomos de nitrógeno dejan de ser equivalentes, en ese caso el átomo de nitrógeno del sustituyente es el sitio más favorable para la protonación. En el conjunto  $(\text{NH}_2)_n\text{NH}_{3-n}$ , la función  $f^-(\vec{r})$  y el negativo del PEM tienen mayor contribución en el átomo de nitrógeno del sustituyente.

Por otro lado, la protonación del sustituyente da como resultado la formación de complejos ión-dipolo,  $[\text{L}_n\text{H}_{2-n}\text{X-LH}]^+$ , entre un fragmento de la amina o fosfina que estamos considerando y la molécula HF,  $\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{NH}_3$  cuando el sustituyente es F, OH o  $\text{NH}_2$  respectivamente, (Figura 5.16).<sup>8</sup> Los aductos  $[\text{H}_2\text{N-LH}]^+$  son más estables que los correspondientes  $[\text{H}_2\text{P-LH}]^+$ , y la distancia N-L es menor que la distancia P-L, lo cual sugiere que el fragmento LH interacciona de manera más eficaz con el catión  $\text{H}_2\text{N}^+$  que con  $\text{H}_2\text{P}^+$ . A medida que aumenta la sustitución en el átomo central, aumenta la distancia ion-dipolo (P-L y N-L) en los complejos, con lo que disminuye la energía de interacción de estos sistemas. En la Tabla 5.10 se muestran las distancias de enlace y las energías de interacción catión-dipolo. La energía de interacción está calculada con la ecuación  $V_{\text{catión-dipolo}} = -q\mu/r^2$ , en donde  $\mu$  es el momento dipolar de  $\text{H}_2\text{O}$ , HF o  $\text{NH}_3$ , según sea el caso, y  $q$  es la carga de un ion monopositivo,  $q = 4.8 \times 10^{-10} \text{esu}$ .<sup>9</sup> En general, se observa una buena tendencia en la energía de interacción de los complejos, calculada con BLYP/6-311++g(3df,3pd) y la estimación de la interacción catión-dipolo. Dado que nuestra aproximación no considera la dependencia angular de la interacción

<sup>8</sup>La evidencia experimental por espectroscopía de masas indica la formación de un complejo  $[\text{F}_2\text{N-FH}]^+$  cuando se protona un átomo de flúor de la molécula  $\text{F}_3\text{N}$ . [107].

<sup>9</sup>La expresión general para la energía de interacción de un catión con un dipolo que forma un ángulo  $\theta$  con la línea que une los centros del dipolo y del ion, es  $V_{\text{catión-dipolo}}^{\text{ang}} = -q\mu\cos\theta/r^2$ . [70] Puesto que  $\cos\theta \leq 1$ , tenemos que  $V_{\text{catión-dipolo}}^{\text{ang}} \leq V_{\text{catión-dipolo}}$ .

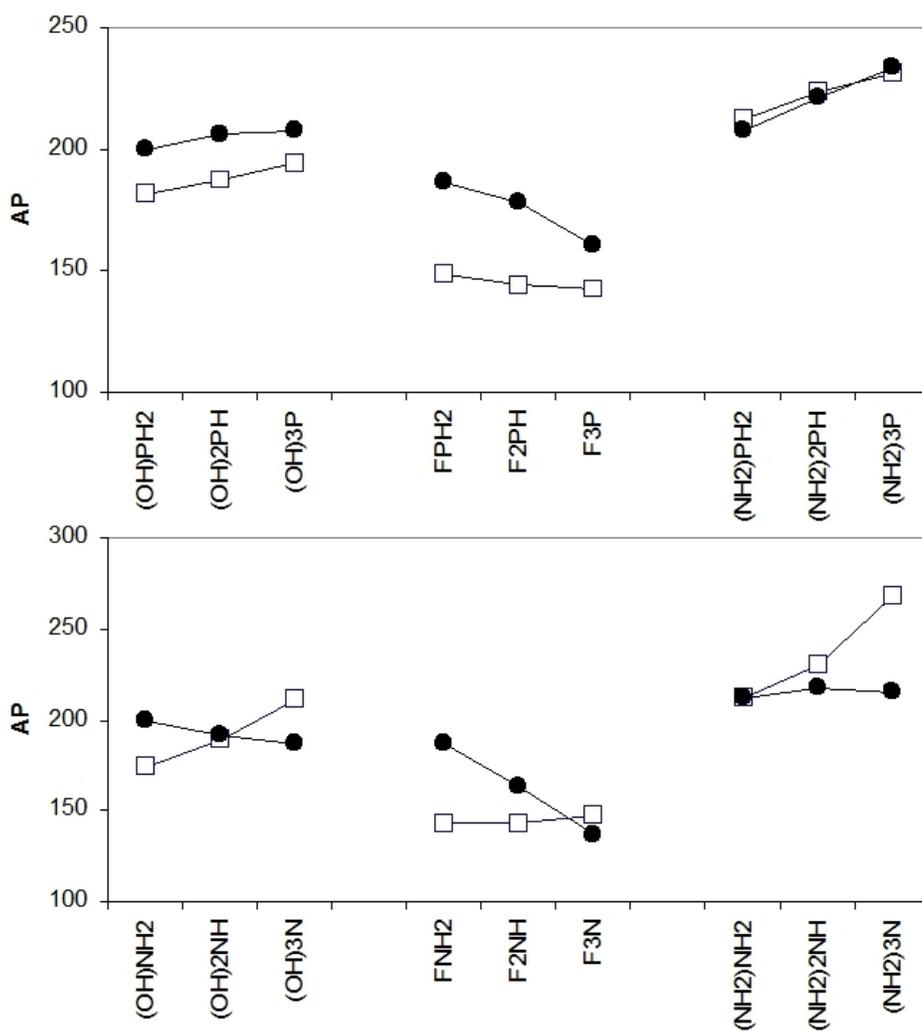


Figura 5.15. Comparación entre las afinidades de protón en el átomo central (●), y en el sustituyente (□) de fosfinas (Figura superior) y aminas (Figura inferior). Valores en kcal/mol.

y tampoco contiene el término de repulsión debido al traslape de los orbitales entre las moléculas, para algunos aductos la interacción catión-dipolo está sobreestimada hasta por 7 kcal/mol.

La electronegatividad de Mulliken ( $\chi = (I + A)/2$ ) de los fragmentos catiónicos de

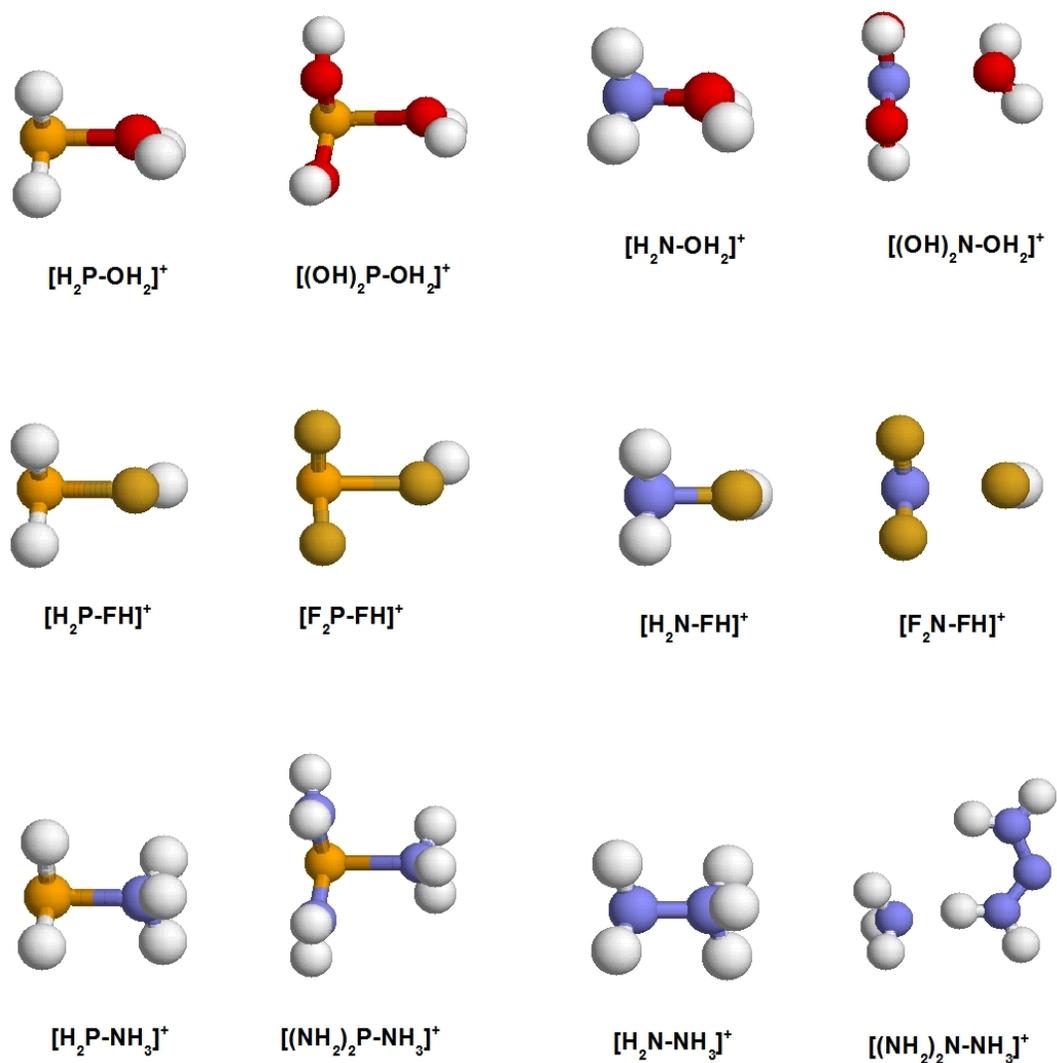
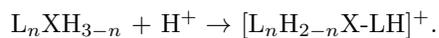


Figura 5.16. Estructuras de complejos ion-dipolo de fosfinas y aminas. Los complejos se forman como resultado de la reacción de protonación en el sustituyente,



aminas y fosfinas es aproximadamente 3 veces mayor que la de sus análogos neutros (Tabla 5.7), aunque la tendencia se mantiene en ambos casos. En particular, la electronegatividad de los fragmentos catiónicos disminuye con el número de sustituyentes OH,

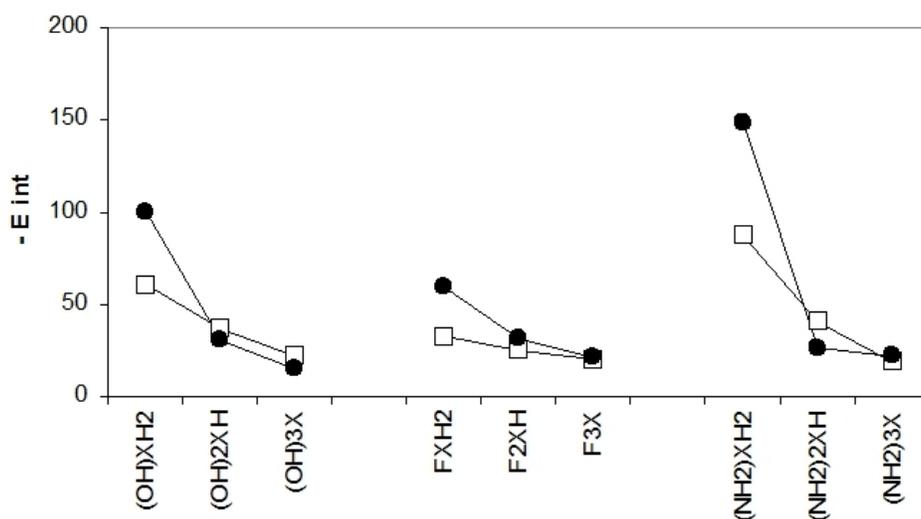


Figura 5.17. Energías de interacción de complejos ion-dipolo de cationes fosfina (□) y amina (●) con H<sub>2</sub>O, HF y NH<sub>3</sub> según sea el tipo de sustituyente (ver texto para más detalles). Valores en kcal/mol.

Tabla 5.7. Electronegatividad de Mulliken<sup>a</sup> (en eV).

	L = OH		L = F		L = NH <sub>2</sub>	
	X = P	X = N	X = P	X = N	X = P	X = N
[LXH] <sup>+</sup>	13.2	15.1	14.4	17.4	12.6	13.6
[L <sub>2</sub> X] <sup>+</sup>	12.7	14.3	15.0	17.8	11.0	11.5
LXH <sub>2</sub>	4.6	4.9	5.0	5.4	4.5	4.5
L <sub>2</sub> XH	4.6	4.8	5.0	5.6	4.2	4.4

a) La electronegatividad de [PH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, [NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, PH<sub>3</sub> y NH<sub>3</sub> es 14.8, 18.6, 4.9 y 5.1 eV, respectivamente.

F y NH<sub>2</sub>, lo cual coincide con una menor energía de interacción catión-dipolo de estos sistemas (Tabla 5.10). El potencial de ionización y la afinidad electrónica de los fragmentos catiónicos disminuyen hasta por 6.8 eV y 7.3 eV, respectivamente, con respecto a H<sub>2</sub>X<sup>+</sup> (X = P, N); excepto para F<sub>2</sub>P, en el que *I* aumenta por 1.6 eV. Contrario a

Tabla 5.8. Propiedades termodinámicas de la reacción de protonación en el sitio básico del sustituyente de fosfinas y aminas ( $X = N, P$ ),  $L_nXH_{3-n} + H^+ \rightarrow [HL_nXH_{3-n}]^+$ . En kcal/mol.

	L = OH			L = F			L = NH <sub>2</sub>		
	$-\Delta E$	$-\Delta H$	$-\Delta G$	$-\Delta E$	$-\Delta H$	$-\Delta G$	$-\Delta E$	$-\Delta H$	$-\Delta G$
LPH <sub>2</sub>	181.4	175.4	168.3	148.6	143.8	137.4	212.1	204.8	197.5
L <sub>2</sub> PH	187.1	181.1	174.4	143.6	138.9	133.0	223.2	216.0	209.2
L <sub>3</sub> P	194.5	188.5	181.7	142.4	138.1	131.8	230.8	224.3	218.7
LNH <sub>2</sub>	174.3	168.2	160.9	143.0	138.2	131.2	212.1	204.5	197.1
L <sub>2</sub> NH	189.5	184.0	177.7	142.9	138.3	131.9	229.7	223.6	217.6
L <sub>3</sub> N	210.6	204.5	198.8	147.2	142.0	136.6	267.4	262.0	255.5

lo esperado con base en un efecto inductivo negativo originado por la electronegatividad de estos sustituyentes, la acidez de Lewis de los fragmentos catiónicos disminuye a medida que aumenta la sustitución en el átomo central.

## 5.4. Resumen del capítulo

En este capítulo se muestran las escalas de afinidad de protón y de formación de aductos fosfina-BH<sub>3</sub>/BF<sub>3</sub> y amina-BH<sub>3</sub>/BF<sub>3</sub> para evaluar la basicidad de Lewis de las fosfinas y aminas sustituidas en fase gas. Cuando el efecto estérico del ácido de Lewis es despreciable, como en el caso del protón, la basicidad intrínseca de Lewis evaluada a través del potencial de ionización sigue una buena tendencia con la afinidad de protón. Las interacciones adicionales, inter- o intramoleculares, entre los sustituyentes de la

Tabla 5.9. Energías de formación de complejos catión-dipolo,  $[L_nXH_{2-n}]^+ + LH \rightarrow [L_nXH_{2-n} - LH]^+$ . En kcal/mol.

	L = OH			L = F			L = NH <sub>2</sub>		
	$\Delta E$	$\Delta H$	$\Delta G$	$\Delta E$	$\Delta H$	$\Delta G$	$\Delta E$	$\Delta H$	$\Delta G$
LPH <sub>2</sub>	-59.7	-56.3	-46.0	-32.5	-30.2	-21.5	-87.1	-82.6	-71.7
L <sub>2</sub> PH	-36.3	-34.0	-23.7	-24.8	-23.4	-14.9	-39.9	-37.3	-26.9
L <sub>3</sub> P	-21.4	-19.8	-10.5	-19.8	-19.5	-10.2	-18.7	-17.0	-7.6
LNH <sub>2</sub>	-99.3	-93.2	-82.7	-58.7	-54.2	-45.1	-148.1	-140.5	-129.4
L <sub>2</sub> NH	-30.3	-28.0	-18.3	-31.3	-29.3	-20.4	-25.7	-23.8	-14.4
L <sub>3</sub> N	-14.4	-13.0	-4.4	-20.5	-19.6	-11.5	-21.3	-20.9	-10.9

base y el ácido influyen de manera importante en la estabilidad de los productos de la reacción ácido-base. Por ejemplo, el dímero del aducto HF<sub>2</sub>N-BF<sub>3</sub> es estable, mientras que el monómero no lo es.

En moléculas con varios sitio básicos, los parámetros locales de reactividad como la función de Fukui nucleofílica y el PEM, permiten identificar los sitios más favorables para la protonación. Como resultado de la protonación en el sustituyente de fosfinas y aminas, se forman complejos ion-dipolo. Los sustituyentes electronegativos y que además poseen pares de electrones no compartidos, inducen una menor energía de interacción ion-dipolo a medida que aumenta la sustitución en el fragmento catiónico de la fosfina o de la amina. Quizá un efecto de retrodonación, similar al que ocurre en los boranos, es el responsable de la menor interacción en los fragmentos catiónicos más sustituidos.

Tabla 5.10. Distancias de enlace y energías de interacción ión-dipolo de los complejos catión-dipolo,  $[L_nXH_{2-n} - LH]^+$ , de fosfinas y aminas.<sup>a</sup> L = OH, F, NH<sub>2</sub>.

	$r_{X-L}^{\text{complejo}}$		$\Delta r_{X-L}^b$		$E_{\text{catión-dipolo}}$	
	X = P	X = N	X = P	X = N	Fosfinas	Aminas
H <sub>2</sub> X-OH <sub>2</sub>	1.89	1.53	0.20	0.05	-35.7	-54.7
(OH)HX-OH <sub>2</sub>	1.99	2.03	0.32	0.57	-32.3	-31.2
(OH) <sub>2</sub> X-OH <sub>2</sub>	2.21	2.43	0.55	0.99	-26.2	-21.6
H <sub>2</sub> X-FH	2.00	1.64	0.35	0.18	-31.1	-46.1
FHX-FH	2.07	1.89	0.45	0.46	-29.0	-34.8
F <sub>2</sub> X-FH	2.20	2.11	0.59	0.70	-25.8	-27.9
H <sub>2</sub> X-NH <sub>3</sub>	1.92	1.47	0.19	0.01	-28.0	-47.9
(NH <sub>2</sub> )HX-NH <sub>3</sub>	2.07	2.19	0.34	0.75	-24.2	-21.5
(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> X-NH <sub>3</sub> <sup>c</sup>	2.28	1.69	0.55	-	-19.9	-7.3

a) Longitudes de enlace en Å y energías de interacción en kcal/mol.

b) Los cambios en las longitudes de enlace se reportan como  $\Delta r_{X-L} = \text{complejo} - \text{libre}$ .

c) En el complejo  $[(\text{NH}_2)_2\text{N} - \text{NH}_3]^+$  la interacción se da a través de un puente de hidrógeno entre la molécula de amoníaco y el fragmento catiónico (ver Fig. 5.16). Este complejo muestra una frecuencia imaginaria de  $i25 \text{ cm}^{-1}$  asociada principalmente con los átomo de hidrógeno de NH<sub>3</sub>.

# Capítulo 6

## Activación de hidrógeno por moléculas bifuncionales

La activación del enlace H-H en la molécula de hidrógeno por medio de sistemas químicos es importante tanto desde el punto de vista de la ciencia básica como de la ciencia aplicada.[108, 109] Por un lado, las reacciones de ruptura de enlace proporcionan información sobre la reactividad del sistema, por ejemplo, la facilidad para romper y formar enlaces por parte de las especies involucradas en la reacción. Por otro lado, el hidrógeno se utiliza ampliamente en síntesis orgánica como agente reductor de halogenuros de alquilo, epóxidos, carbonilos, iminas, aziridinas y alquenos.[91] Además, se ha propuesto el uso del hidrógeno como una fuente de energía alterna a los combustibles fósiles, ya que la energía liberada por unidad de masa de hidrógeno ( $39.4 \text{ kWh kg}^{-1}$ ) es 3 veces más grande que la gasolina ( $13.1 \text{ kWh kg}^{-1}$ ).[109]

La naturaleza de la disociación del enlace H-H varía en los diferentes sistemas de reacción. En los metales de transición, la disociación es homolítica;[108, 110] mientras que en los complejos de metales de transición con un ligando básico (como las aminas

$R_3N$ ), la disociación es heterolítica.[108] La activación del enlace de hidrógeno por compuestos no-metálicos es un fenómeno poco conocido, ejemplos de este tipo de sistemas son el digermano  $Ar'GeGeAr'$  ( $Ar' = C_6H_3-2,6(C_6H_3-2,6-^iPr_2)_2$ ),[111] el amino-carbeno  $R_2N-\ddot{C}-R'$ [112] y la molécula bifuncional reportada por Welch *et al.*[24] En estos sis-

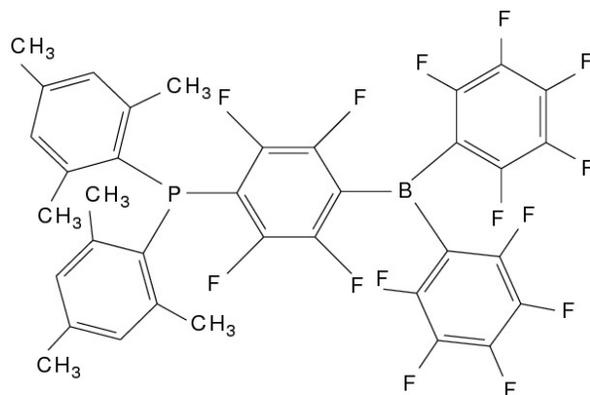


Figura 6.1. Molécula bifuncional reportada por Welch *et al.* (Adaptado de [24]).

temas, la ruptura del enlace H-H se da en condiciones suaves de reacción.

La molécula bifuncional de Welch presenta un sitio ácido (borano) y un sitio básico (fosfina); en su conjunto, estas características ácido-básicas correctamente moduladas inducen la disociación del enlace H-H con la consecuente formación de un zwitterión. En la molécula de Welch, la adición de hidrógeno es heterolítica y se lleva a cabo en una disolución de tolueno y en condiciones suaves de reacción ( $25^\circ C$  y 1 atm). De manera notable, la reacción es reversible a  $100^\circ C$  y 1 atm (Figura 6.2).[24] Estudios posteriores, tanto teóricos [113, 114, 85, 115] y experimentales [116], han ampliado el uso de sistemas bifuncionales a reacciones de activación de aldehídos, alquenos, alquinos, dienos, agua y dióxido de carbono, además de la activación de la molécula de hidrógeno en diferentes condiciones de temperatura y presión.[117]

Se ha sugerido que la habilidad de los sistemas bifuncionales para activar a la

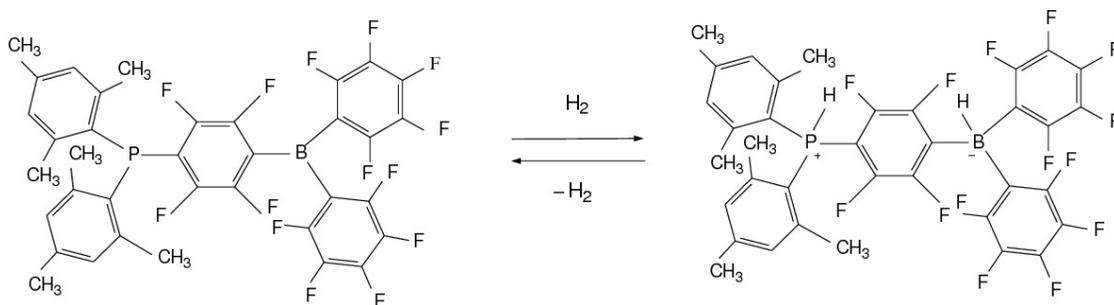


Figura 6.2. Adición reversible de hidrógeno en la molécula de Welch. (Adaptado de [24].)

molécula de hidrógeno se debe principalmente a la acción de los pares frustrados de Lewis (FLP),<sup>1</sup> originados por el efecto estérico de los sustituyentes en los sitios ácidos y básicos de la molécula.[117] En este caso, el volumen de los sustituyentes evita la formación de un aducto, por lo que las características ácido-básicas de la molécula bifuncional se conservan. Las escalas de afinidad de hidruro de los boranos (capítulo 4) y de afinidad de protón de las fosfinas (capítulo 5), permiten evaluar el efecto del sustituyente en la acidez y basicidad de Lewis en una familia de moléculas bifuncionales, incluyendo a la molécula de Welch.

Es claro que se requieren sustituyentes con un efecto estérico importante, como los grupos aromáticos, para sintetizar moléculas bifuncionales, sin embargo es posible que la activación de hidrógeno dependa en mayor medida de la reactividad intrínseca de la molécula bifuncional que del volumen de sus sustituyentes. En los capítulos previos, se muestra que los grupos  $\text{CF}_3$  y  $\text{CH}_3$ , son los de menor tamaño que a su vez inducen la mayor acidez y basicidad en los boranos y fosfinas, respectivamente. Con la finalidad de

<sup>1</sup>El término de “pares frustrados de Lewis” se refiere a la disponibilidad de los pares de electrones no compartidos en una base de Lewis una vez que se ha llevado a cabo la reacción ácido-base. En esta reacción no se forma un aducto, y la base de Lewis conserva sus electrones no compartidos, como en la molécula de Welch.

explorar el efecto de la acidez y la basicidad de Lewis en la activación de la molécula de hidrógeno, en este capítulo se analiza una familia de moléculas bifuncionales con diferentes sustituyentes. Para llevar a cabo el estudio del efecto del sustituyente, escogimos dos conjuntos de moléculas bifuncionales ( $R_2B-G-PR'_2$ ). El conjunto I incluye grupos fenilo y pentafluorofenilo como sustituyentes en el átomo de boro, sustituyentes fenilo y 2,4,6-trimetilfenilo en el átomo de fósforo. El grupo conector, G, también es aromático. El conjunto II consiste de  $R = CF_3$ ,  $R' = CH_3$  y  $G = CH_2$ ,  $CF_2$ ,  $HC=CH$  (isómeros *cis* y *trans*) y  $FC=CF$  (isómero *cis*). Las moléculas *cis*-( $CF_3$ )<sub>2</sub>BHC=CHN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, *trans*-( $CF_3$ )<sub>2</sub>BC(CH<sub>3</sub>)=CHP(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, *trans*-( $CF_3$ )<sub>2</sub>BHC=CHP(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y el aleno ( $CF_3$ )<sub>2</sub>BHC=C=CHP(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> también forman parte del conjunto II.

Se ha propuesto un mecanismo de reacción para la adición de hidrógeno, en el que dos moléculas bifuncionales disocian a una molécula de hidrógeno para formar un zwitterion, el cual posteriormente disocia a una segunda molécula de H<sub>2</sub> (Figura 6.3).[113] El estudio cinético permite identificar un comportamiento de primer orden en la reacción de eliminación de hidrógeno.[24] En la sección 6.2 exploramos la superficie de energía potencial de la molécula *cis*-( $CF_3$ )<sub>2</sub>HB-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-PH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Para el zwitterion de la molécula de Welch, ( $C_6F_5$ )<sub>2</sub>HB-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-PH(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, se proponen algunos intermediarios en la reacción de eliminación de hidrógeno. Para ambas moléculas, el efecto del tolueno como disolvente es analizado a través de un modelo continuo. A partir del análisis de la función de Fukui electrofílica, se propone un mecanismo para la reacción de eliminación de hidrógeno en moléculas bifuncionales. Este mecanismo consiste en migraciones sucesivas del ion hidruro a lo largo del grupo conector, G, desde el átomo de boro hasta un carbono cercano a la fosfina protonada; las regiones en donde la función  $f^+(\vec{r})$  tiene mayor contribución son los sitios en donde se forman los intermediarios más estables.

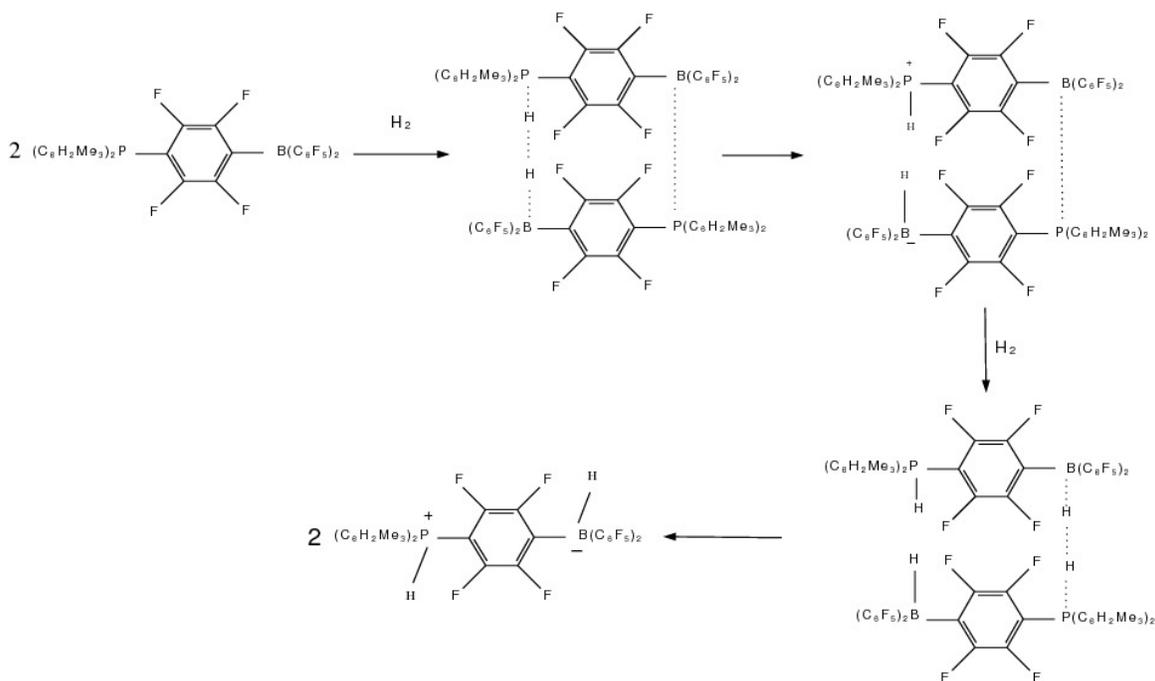
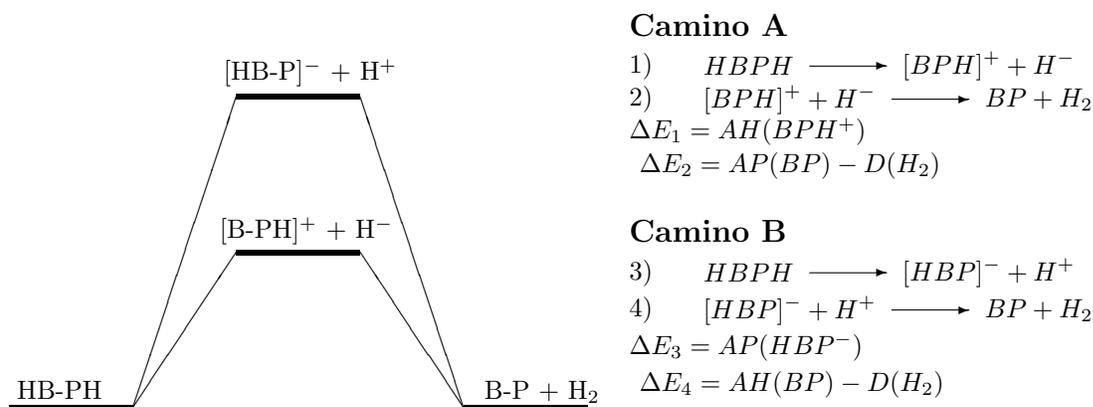


Figura 6.3. Mecanismo de adición de hidrógeno en la molécula de Welch, propuesto por Guo y Li. (Adaptado de [113]).

## 6.1. Activación de hidrógeno molecular

La reacción de eliminación de hidrógeno a partir del zwitterion puede ocurrir por dos caminos diferentes (Esquema 1). **Camino A.** En el primer paso ocurre una migración de hidruro del borano (reacción 1), posteriormente se desprende un protón de la fosfina (reacción 2). **Camino B.** El protón migra desde la fosfina (reacción 3), seguido por una eliminación de hidruro del borano (reacción 4). En ambos casos los productos de la reacción son una molécula de hidrógeno y la molécula bifuncional neutra.



Esquema 1. Dos caminos para la liberación de hidrógeno en moléculas bifuncionales.

El análisis de estos caminos de reacción muestra que la liberación de un protón (reacción 3, **camino B**) es menos favorable que la liberación de un hidruro (reacción 1, **camino A**). La energía de la reacción 3 es mayor que la energía de la reacción 1, entre 166 y 125 kcal/mol para el conjunto I, y entre 114 a 85 kcal/mol para el conjunto II. En las moléculas bifuncionales, la afinidad de protón de las fosfinas es mayor que la afinidad de hidruro de los boranos. Esta tendencia también se observa en los ácidos y bases discutidos en los capítulos 4 y 5. Las energías de reacción reportadas en las Tablas 6.1 y 6.2 son muy grandes y sólo proporcionan un límite superior a las barreras de migración de los iones. Los pasos de reacción descritos en el Esquema 1 involucran la liberación completa ya sea del protón o del hidruro del entorno molecular. Dado que la reacción se da en una disolución de tolueno, un disolvente no-polar, se espera que el disolvente no estabilice de manera apreciable el par iónico, por lo que la interacción catión-anión es importante en el transcurso de la reacción.

Para la molécula de Welch en fase gas, la liberación de hidrógeno es una reacción exotérmica ( $\Delta E_r^{\text{gas}} = -1.1$  kcal/mol), mientras que, en presencia de tolueno como disolvente, la reacción es endotérmica ( $\Delta E_r^{\text{sol}} = 7.8$  kcal/mol). Este cambio, se debe

principalmente a la diferencia en los momentos dipolares entre el zwitterion (26.3 Debye) y la molécula neutra (5.6 Debye). De esta manera, el disolvente estabiliza en mayor medida al zwitterion, la especie más polar.

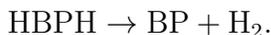
La energía de reacción a partir del camino A tiene la forma

$$\Delta E = \Delta E_1 + \Delta E_2 = AP(\text{BP}) + AH(\text{BPH}^+) - D(\text{H}_2). \quad (6.1)$$

Nuestra estimación para la energía de disociación heterolítica de la molécula de hidrógeno,  $D(\text{H}_2)$ , es 403.4 kcal/mol.

La reversibilidad en la activación de hidrógeno implica que la energía de reacción es una cantidad cercana a cero, es decir, los reactivos y productos deben ser energéticamente equivalentes, de la ec. 6.1 se sigue que  $AH(\text{BPH}^+) \approx D(\text{H}_2) - AP(\text{BP})$  es un criterio de reversibilidad. Para todas las bases de Lewis analizadas en este trabajo encontramos que  $AP < D(\text{H}_2)$ . Dado que la afinidad de hidruro de la especie protonada es un límite superior para el proceso de ruptura heterolítica del enlace B-H (reacción 1), es deseable que  $AH(\text{BPH}^+)$  tenga el menor valor posible. En el caso ideal, la activación reversible de hidrógeno corresponde a una molécula con el valor mínimo de  $AH(\text{BPH}^+)$  y un valor grande de  $AP(\text{BP})$ , pero restringido a la condición de la ec. 6.1,  $AH(\text{BPH}^+)_{\min} \approx [D(\text{H}_2) - AP(\text{BP})]_{\min} = D(\text{H}_2) - AP(\text{BP})_{\max}$ . De las Tablas 6.1 y 6.2 puede observarse que sólo tres moléculas presentan una energía de reacción por debajo de 10 kcal/mol, y la molécula de Welch muestra el valor más bajo de la afinidad de hidruro para las especies protonadas.

Las correcciones termodinámicas disminuyen la energía requerida para la reacción



Esto se debe a que el zwitterion tiene un menor número de grados de libertad que los productos de la reacción ( $\text{BP} + \text{H}_2$ ). Así, la entropía de reacción es una cantidad po-

Tabla 6.1. Energía de reacción<sup>a</sup> en fase gas, para la liberación de hidrógeno en moléculas bifuncionales del conjunto I, en kcal/mol.

	$\Delta E_1$	$\Delta E_2$	$\Delta E_3$	$\Delta E_4$	$\Delta E_T$	$\Delta E_T^{\text{disp}}$
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	132.3	-159.9	299.1	-326.8	-27.7	-25.5
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}-\text{C}_6\text{F}_4-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	137.8	-164.1	292.3	-318.7	-26.4	-22.5
$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{B}-\text{C}_6\text{F}_4-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	161.7	-169.3	286.9	-294.5	-7.6	-4.1
$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{B}-\text{C}_6\text{F}_4-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)_2$	159.2	-160.3	295.0	-296.1	-1.1	4.1

a) Los datos no incluyen correcciones termodinámicas, ni de energía de punto cero (zpe). Ver el texto y el Esquema 1 para más detalles.

sitiva y contribuye de manera importante a disminuir la energía libre de Gibbs (Tabla 6.3).

La liberación de hidrógeno es una reacción exotérmica para todas las moléculas del conjunto I. Las moléculas  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{B}-\text{C}_6\text{F}_4-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  y  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{B}-\text{C}_6\text{F}_4-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)_2$  son las más cercanas a la condición isoenergética, 7.6 y 1.1 kcal/mol, respectivamente, ver la Tabla 6.1. De la Figura 6.4 se puede notar que el PEM toma valores positivos en los átomos de carbono de los grupos  $(\text{C}_6\text{F}_5)$ , *i.e.*, los anillos aromáticos están desactivados por la alta electronegatividad de los átomos de flúor. El efecto inductivo negativo de los grupos aromáticos fluorados reduce la población electrónica sobre el átomo de boro, lo cual aumenta su acidez de Lewis. En la molécula  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , el PEM muestra valores negativos en los átomos de carbono de los sustituyentes fenilo, por lo que la acidez de esta molécula es menor que la de  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{B}-\text{C}_6\text{F}_4-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)_2$ .

La condición isoenergética no se cumple para ninguna de las moléculas del conjunto II, sin embargo el sistema *cis*- $(\text{CF}_3)_2\text{B}-\text{CH}=\text{CH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  presenta la menor desviación. La Tabla 6.2 muestra que la adición de hidrógeno es endotérmica dentro de este con-

Tabla 6.2. Energía de reacción,<sup>a</sup> en fase gas, para la liberación de hidrógeno en moléculas bifuncionales del conjunto II, en kcal/mol.

	$\Delta E_1$	$\Delta E_2$	$\Delta E_3$	$\Delta E_4$	$\Delta E_T$
$(CF_3)_2B-CH_2-P(CH_3)_2$	208.6	-183.6	323.5	-298.5	24.9
$(CF_3)_2B-CF_2-P(CH_3)_2$	223.9	-195.3	309.7	-281.0	28.7
<i>trans</i> - $(CF_3)_2B-CH=CH-P(CH_3)_2$	200.4	-190.4	308.4	-298.5	10.0
<i>cis</i> - $(CF_3)_2B-CH=CH-P(CH_3)_2$	205.2	-184.4	317.8	-297.0	20.8
<i>cis</i> - $(CF_3)_2B-CF=CF-P(CH_3)_2$	213.9	-192.9	304.4	-283.4	21.0
<i>trans</i> - $(CF_3)_2B-CH=CH-P(OCH_3)_2$	205.2	-188.6	306.4	-289.8	16.6
<i>cis</i> - $(CF_3)_2B-CH=CH-N(CH_3)_2$	207.0	-201.3	321.8	-316.0	5.8
<i>trans</i> - $(CF_3)_2B-C(CH_3)=CH-P(CH_3)_2$	198.1	-183.6	308.8	-294.3	14.5
$(CF_3)_2B-CH=C=CH-P(CH_3)_2$	196.8	-182.5	309.5	-295.3	14.2

a) Los datos no incluyen correcciones termodinámicas, ni de energía de punto cero (zpe). Ver el texto y el Esquema 1 para más detalles.

junto de moléculas. La acidez de la mayoría de las moléculas del conjunto II es mayor que la de  $(C_6F_5)_2B-C_6F_4-P(C_6H_2Me_3)_2$ , pero su basicidad es significativamente menor.

Por otro lado, los isómeros *cis* y *trans* de  $(CF_3)_2B-CH=CH-P(CH_3)_2$  muestran una diferencia significativa en su *AP*. En el isómero *cis*, un sustituyente  $CF_3$  del boro se encuentra relativamente cerca al átomo de fósforo. La alta densidad electrónica asociada al grupo  $CF_3$  es la responsable de la mayor basicidad de este isómero debido a una mayor contribución de la interacción electrostática entre la fosfina y el protón (Figura 6.5). El átomo de nitrógeno en el isómero *cis*- $(CF_3)_2B-CH=CH-N(CH_3)_2$  tiene una estructura plana, como consecuencia de la conjugación electrónica con el enlace doble. La conjugación disminuye la basicidad de esta molécula pues el par de electrones no compartidos

Tabla 6.3. Energía, entalpía y energía libre de Gibbs para la reacción de liberación de hidrógeno en moléculas bifuncionales. En kcal/mol.

	$\Delta E$	$\Delta H$	$\Delta G$
$(\text{CF}_3)_2\text{B-CH}_2\text{-P}(\text{CH}_3)_2$	24.9	20.8	9.8
$(\text{CF}_3)_2\text{B-CF}_2\text{-P}(\text{CH}_3)_2$	28.7	24.8	15.0
<i>trans</i> - $(\text{CF}_3)_2\text{B-CH=CH-P}(\text{CH}_3)_2$	10.0	5.1	-5.6
<i>cis</i> - $(\text{CF}_3)_2\text{B-CH=CH-P}(\text{CH}_3)_2$	20.8	16.7	5.7
<i>cis</i> - $(\text{CF}_3)_2\text{B-CF=CF-P}(\text{CH}_3)_2$	21.0	16.7	6.7
<i>trans</i> - $(\text{CF}_3)_2\text{B-CH=CH-P}(\text{OCH}_3)_2$	16.6	10.2	1.5
<i>cis</i> - $(\text{CF}_3)_2\text{B-CH=CH-N}(\text{CH}_3)_2$	5.8	0.7	-8.0
<i>trans</i> - $(\text{CF}_3)_2\text{B-C}(\text{CH}_3)=\text{CH-P}(\text{CH}_3)_2$	14.5	9.6	0.0
$(\text{CF}_3)_2\text{B-CH=C=CH-P}(\text{CH}_3)_2$	14.2	8.3	-2.5
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B-C}_6\text{H}_4\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	-27.7	-30.5	-39.3
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B-C}_6\text{F}_4\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	-26.4	-29.7	-39.0

del átomo de nitrógeno no está disponible para reaccionar con un ácido de Lewis. La Figura 6.5 muestra que el PEM es positivo en la región de la amina, y la conjugación electrónica polariza completamente a la molécula. Dado que el átomo de boro también forma parte del sistema conjugado, la molécula *cis*- $(\text{CF}_3)_2\text{B-CH=CH-N}(\text{CH}_3)_2$  presenta la menor acidez del conjunto II. Aún cuando se observa un cambio importante en el PEM de las especies *cis*- $(\text{CF}_3)_2\text{B-CH=CH-N}(\text{CH}_3)_2$  y *cis*-/*trans*- $(\text{CF}_3)_2\text{B-CH=CH-P}(\text{CH}_3)_2$ , las funciones de Fukui  $f^+(\vec{r})$  y  $f^-(\vec{r})$  no muestran un cambio cualitativo en la localización de los sitios reactivos de estas moléculas (Figura 6.6). Los sitios más favorables para aceptar un electrón son el átomo de boro y el carbono instaurado en posición

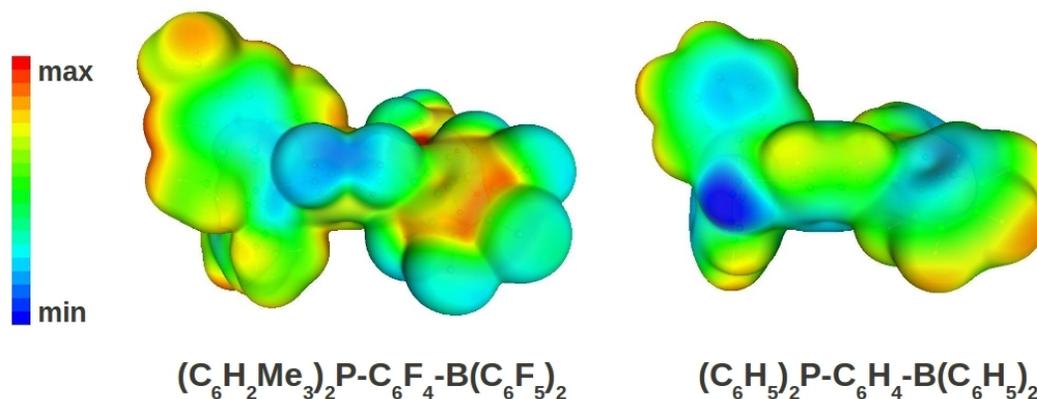


Figura 6.4. Potencial electrostático de dos moléculas aromáticas bifuncionales, en un intervalo de -0.03 a 0.03 ua, proyectado sobre una superficie de densidad electrónica de 0.001 electrones/bohr<sup>3</sup>.

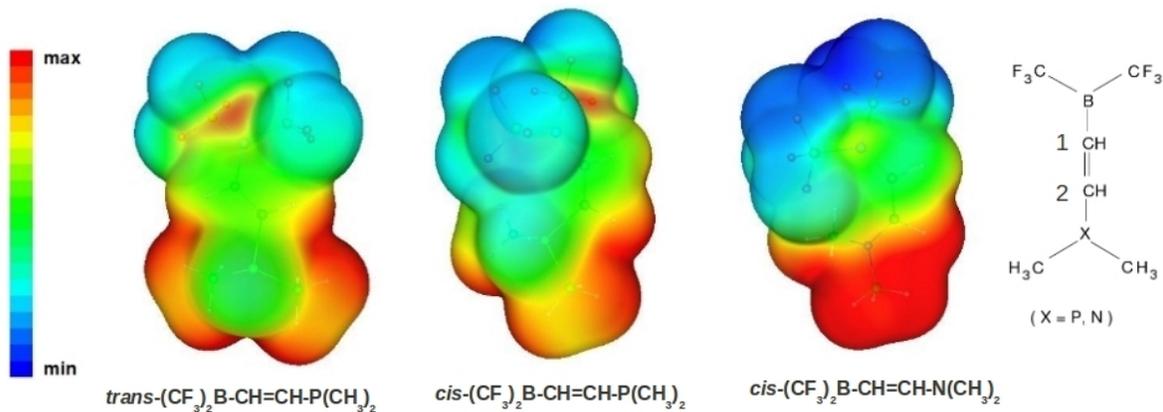


Figura 6.5. Potencial electrostático molecular, de moléculas del conjunto II, en un intervalo de -0.04 a 0.04 ua, proyectado sobre una superficie de densidad electrónica de 0.001 electrones/bohr<sup>3</sup>.

*ipso* al fósforo o al nitrógeno, mientras que la función  $f^-(\vec{r})$  muestra valores grandes en los átomos de fósforo y nitrógeno, y también en el átomo de carbono insaturado vecino al boro (Figura 6.6).

La protonación en el átomo de fósforo (o nitrógeno) aumenta la acidez de Lewis en

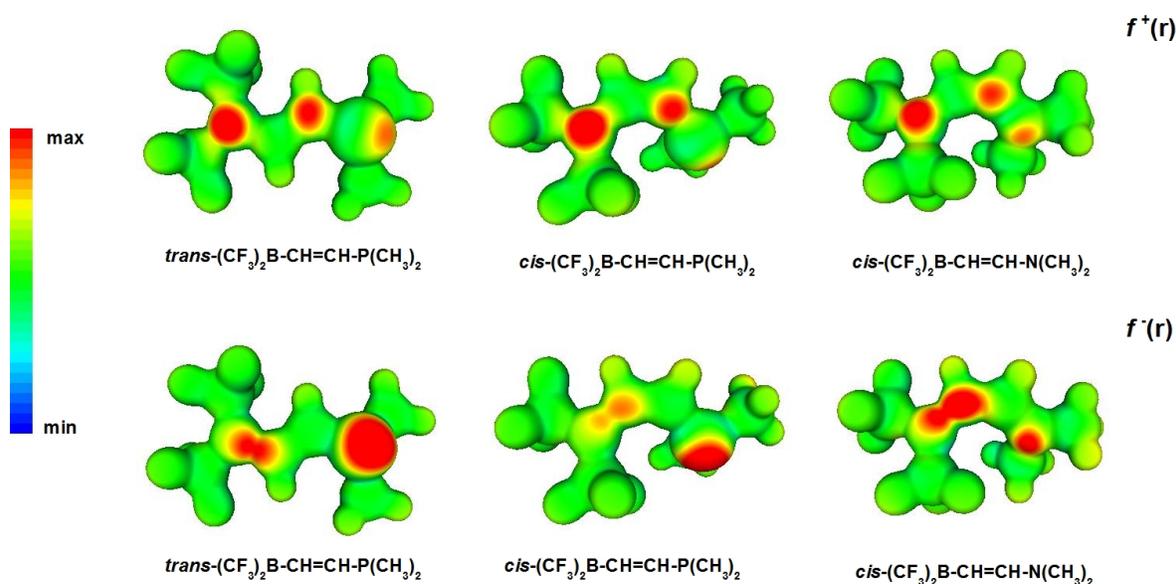


Figura 6.6. Función de Fukui aceptora (primera fila) y donadora (segunda fila) de moléculas bifuncionales del conjunto II. Ambas funciones se encuentran en un rango de -0.008 a 0.008 ua. Las funciones  $f^+$  y  $f^-$  están proyectadas sobre una superficie de 0.3 ua del PEM.

el borano con respecto a la molécula bifuncional neutra, esto se debe a que el átomo de boro se encuentra más deficiente en electrones en el catión. Sin embargo existe una buena relación entre la afinidad de hidruro de las moléculas bifuncionales neutras y el valor de  $AH$  de estas moléculas cuando se protona el sitio básico, aunque las moléculas del conjunto I siguen una tendencia diferente a las del conjunto II (Figura 6.7). Las moléculas del conjunto II muestran un mayor cambio en la acidez del borano cuando se protona el sitio básico, que las moléculas del conjunto I (Figura 6.7). Probablemente este efecto se debe a que la conjugación electrónica<sup>2</sup> de los grupos aromáticos (conjun-

<sup>2</sup>La conjugación electrónica se puede estimar a través de los cambios en la aromaticidad cuantificados por criterios de susceptibilidad magnética, tales como el “desplazamiento químico independiente de los núcleos” (NICS),[118] o por criterios basados en la densidad electrónica como la contribución de los electrones  $\pi$  a la función de localización electrónica (ELF).[119]

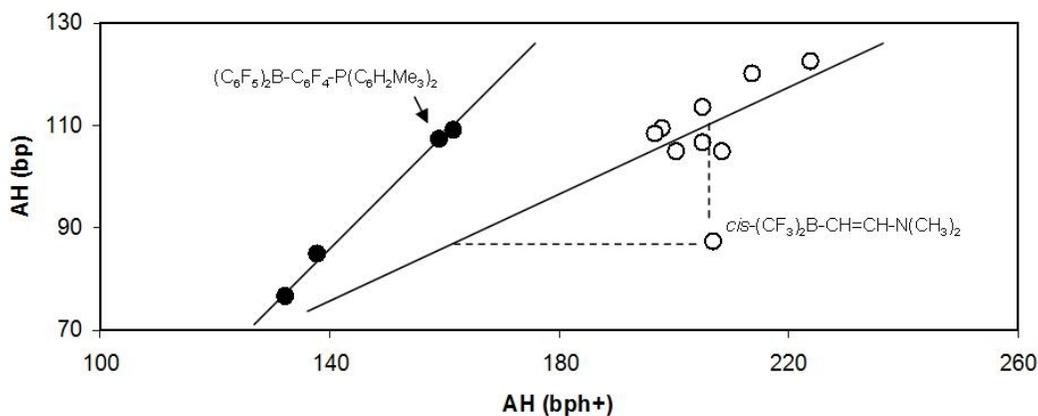


Figura 6.7. Relación entre AH de las moléculas bifuncionales neutras y la afinidad de hidruro de las moléculas protonadas. En kcal/mol. Moléculas del conjunto I (●), moléculas del conjunto II (○). Las líneas de tendencia sólo son para ayuda visual.

to I) no solamente estabiliza el catión, sino que también disminuye la deficiencia de densidad electrónica en el átomo de boro con respecto a las moléculas del conjunto II en donde la conjugación electrónica está limitada por el tipo de sustituyentes y por el grupo conector.

En la liberación de un ion hidruro a partir del zwitterion



la acidez del intermediario protonado depende de la capacidad que tiene la molécula bifuncional para estabilizar a la carga positiva. La estabilidad de las especies protonadas depende de la naturaleza electrónica de los grupos sustituyentes; los grupos electroattractores desestabilizan el catión, mientras que los sustituyentes electrodonadores lo estabilizan. Los sustituyentes que desestabilizan el catión fosfonio-borano contribuyen a aumentar su afinidad de hidruro. Esta relación inversa entre la estabilidad y la acidez de los cationes también se encuentra en los carbocationes clásicos,[91, 120] *e. g.*, el

ion  $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$  es más estable y tiene una menor  $AH$  que el carbocatión menos estable  $\text{H}_3\text{C}^+$ . En las moléculas del conjunto I, los átomos de flúor desestabilizan al sistema al desactivar a los anillos aromáticos, con lo cual la afinidad de hidruro del intermediario protonado aumenta con respecto a los sistemas con sustituyentes  $(\text{C}_6\text{H}_5)$ . Por otro lado, los grupos  $(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)$  son mejores donadores que los grupos fenilo, e inducen una mayor estabilidad al intermediario protonado, así la acidez del  $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{B}-\text{C}_6\text{F}_4-\text{PH}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)_2]^+$  es menor que la de  $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{B}-\text{C}_6\text{F}_4-\text{PH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^+$  (Tabla 6.1). En el conjunto II se observa que la presencia del flúor en el grupo conector aumenta la acidez del intermediario, mientras que el sustituyente metoxilo en el átomo de fósforo induce una mayor acidez en el intermediario protonado que el sustituyente metilo. Ambas observaciones son consistentes con la estabilidad de la especie protonada debido a efectos inductivos; la presencia del grupo metilo en el conector y la mayor conjugación electrónica asociada a un aleno, con respecto a un enlace doble, estabilizan en mayor medida al intermediario protonado, de aquí que su afinidad de hidruro sea menor. Por consecuencia, las moléculas del conjunto I presentan una energía de reacción negativa, en otras palabras, en el estado neutro estos sistemas son bases fuertes, pero en los intermediarios catiónicos la carga positiva está altamente deslocalizada debido al tipo de sustituyentes (grupos aromáticos) y por lo tanto la energía debida a la estabilización de la carga negativa del ion hidruro ( $\Delta E_1 = AH(\text{BPH}^+)$ ) es menor, y en el mejor de los casos, del mismo orden de magnitud que la energía de la reacción 2 ( $\Delta E_2 = AP(\text{BP}) - D(\text{H}_2)$ ).

Al igual que los boranos, fosfinas y aminas de los capítulos 4 y 5, los sitios ácidos y básicos de las moléculas bifuncionales, también presentan cambios geométricos en la planaridad de la molécula como respuesta a la modificación del grupo sustituyente y a la formación de aductos con los iones hidruro y protón (Figura 6.8). La planaridad

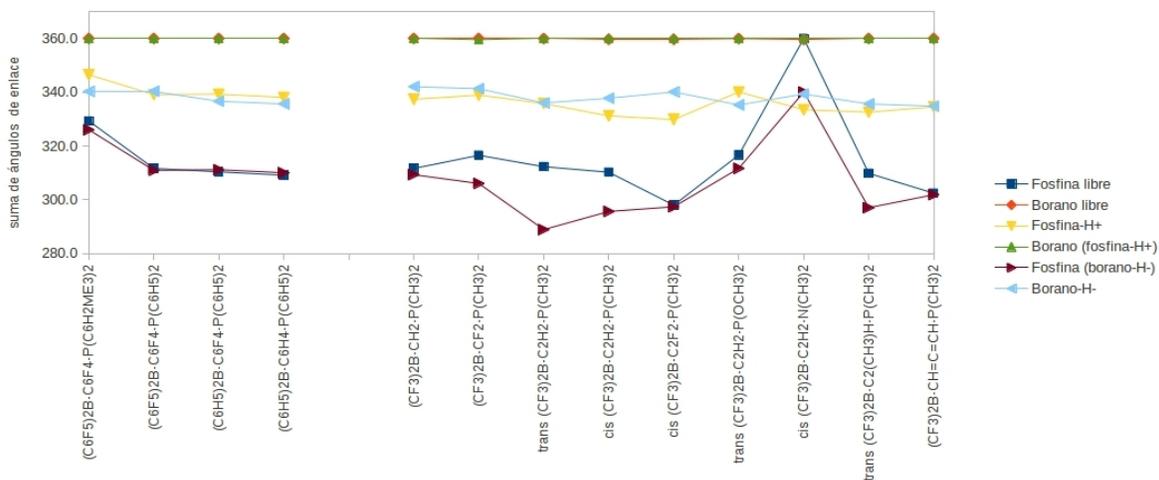


Figura 6.8. Cambio en la suma de los ángulos de enlace de moléculas bifuncionales en función del sustituyente y como resultado de la formación de aductos con los iones protón ( $H^+$ ) e hidruro ( $H^-$ ). Los valores están en grados.

del borano no se modifica cuando la fosfina (o amina) reacciona con un protón. Sin embargo, en las moléculas del conjunto II, el fragmento de la fosfina se piramidaliza cuando el borano reacciona con un ion hidruro. Como consecuencia de la formación del aducto borano-hidruro, aumenta la densidad electrónica sobre el átomo de fósforo (o nitrógeno) lo cual incrementa la repulsión entre el par de electrones no compartidos del fósforo (o nitrógeno) y los sustituyentes. En consecuencia, ocurre la piramidalización del sitio básico; esto no ocurre en las moléculas del conjunto I, probablemente porque el par de electrones provenientes del ion hidruro se conjuga con los grupos aromáticos de la molécula, de tal manera que la densidad electrónica no aumenta significativamente en el átomo de fósforo.

Del potencial de ionización y la afinidad electrónica de las moléculas bifuncionales (bp) (Tabla 6.4) obtenemos las relaciones correspondientes con la afinidad de protón y

Tabla 6.4. Parámetros energéticos de la basicidad y acidez de Lewis de moléculas bifuncionales.<sup>a</sup>

	$-\Delta E(H^+)$	$-\Delta E(H^-)$	I	A	$\omega$
$(CF_3)_2B-CH_2-P(CH_3)_2$	219.8	104.9	8.75	0.97	1.52
$(CF_3)_2B-CF_2-P(CH_3)_2$	208.2	122.4	9.12	1.60	1.91
<i>trans</i> - $(CF_3)_2B-CH=CH-P(CH_3)_2$	213.1	105.0	8.66	1.56	1.84
<i>cis</i> - $(CF_3)_2B-CH=CH-P(CH_3)_2$	219.0	106.4	8.50	1.65	1.88
<i>cis</i> - $(CF_3)_2B-CF=CF-P(CH_3)_2$	210.6	120.0	9.30	1.87	2.10
<i>trans</i> - $(CF_3)_2B-CH=CH-P(OCH_3)_2$	214.9	113.6	8.93	1.92	2.10
<i>cis</i> - $(CF_3)_2B-CH=CH-N(CH_3)_2$	202.2	87.4	8.59	0.59	1.32
<i>trans</i> - $(CF_3)_2B-C(CH_3)=CH-P(CH_3)_2$	219.8	109.2	8.36	1.43	1.73
$(CF_3)_2B-CH=C=CH-P(CH_3)_2$	220.9	108.2	8.49	1.54	1.81
$(C_6H_5)_2B-C_6H_4-P(C_6H_5)_2$	243.5	76.6	6.89	0.94	1.29
$(C_6H_5)_2B-C_6F_4-P(C_6H_5)_2$	239.3	84.7	7.12	1.20	1.46
$(C_6F_5)_2B-C_6F_4-P(C_6H_5)_2$	234.2	108.9	7.43	2.10	2.13
$(C_6F_5)_2B-C_6F_4-P(C_6H_2Me_3)_2$	243.1	107.3	6.86	2.06	2.07

a) Afinidad de protón y afinidad de hidruro en kcal/mol; potencial de ionización, afinidad electrónica y energías orbitales en eV.

la afinidad de hidruro (Figura 6.9).<sup>3</sup> La afinidad de protón está dada por

$$AP(\text{bp}) = -0.6I(\text{bp}) + 344.7, \quad (6.2)$$

mientras que

$$AH(\text{bp}) = 0.9A(\text{bp}) + 73.1 \quad (6.3)$$

es la expresión para la afinidad de hidruro. La relación entre  $AP(\text{bp})$  e  $I(\text{bp})$  muestra poca correlación,  $R^2 = 0.871$ , con un error estándar de 5.1 kcal/mol. Por otro lado, la

<sup>3</sup>En este caso, la afinidad de protón y la afinidad de hidruro están aproximadas por  $-\Delta E$ , no por  $-\Delta H$ .

afinidad de hidruro y el índice de electrofilia,

$$AH(\text{bp}) = 1.6\omega + 36.8, \quad (6.4)$$

muestran una mayor correlación ( $R^2 = 0.706$ ) que en el caso de  $AH(\text{bp})$  vs  $A$  ( $R^2 = 0.503$ ). El error estándar en la estimación de  $AH(\text{bp})$  a partir de  $A(\text{bp})$  es 9.9 kcal/mol, mientras que el error en la relación  $AH(\text{bp})$  vs  $\omega(\text{bp})$  es 1.9 kcal/mol. La relación de  $AP$  y  $AH$  de las moléculas bifuncionales, con sus respectivos valores de  $I$  y  $A$ , muestra menor correlación que las fosfinas y boranos de los capítulos 5 y 4, respectivamente.

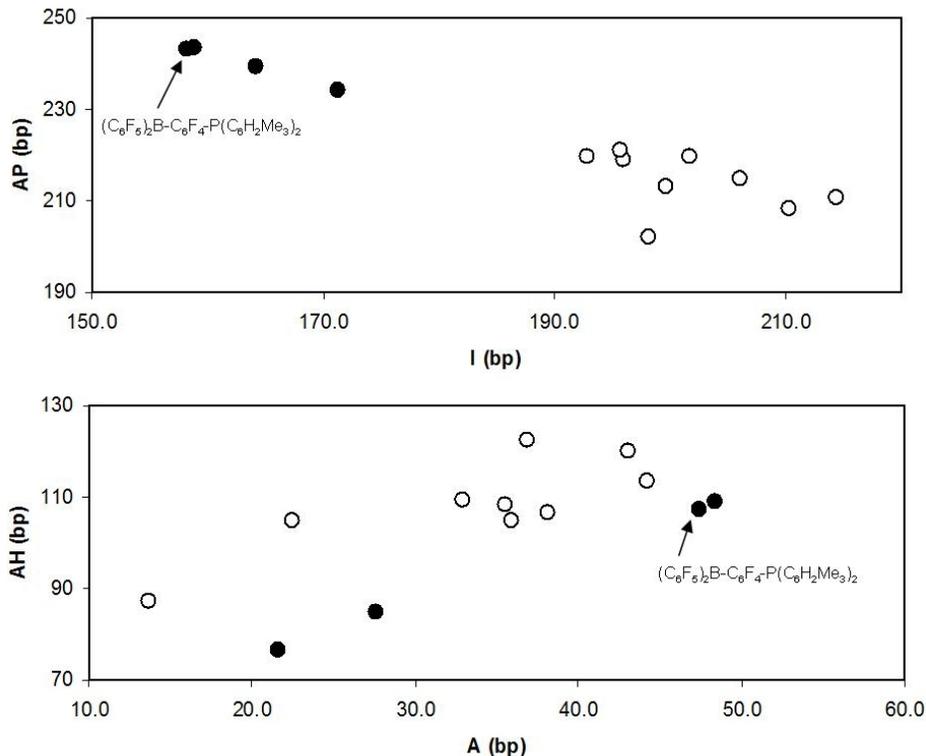


Figura 6.9. Comparación entre el potencial de ionización vertical y la afinidad de protón (arriba), y entre la afinidad electrónica vertical y la afinidad de hidruro (abajo) de moléculas bifuncionales. Ambas cantidades en kcal/mol. Moléculas del conjunto I (●), moléculas del conjunto II (○).

## 6.2. Eliminación intramolecular de hidrógeno

Del análisis energético presentado en la sección anterior, asumimos que el primer paso de la reacción de eliminación de hidrógeno del zwitterion consiste en la disociación del enlace B-H para formar un ion hidruro y un intermediario protonado,  $[\text{B-PH}]^+$ , posteriormente el hidruro abstrae el protón del fósforo, lo que da lugar a la formación de una molécula de hidrógeno y a la molécula bifuncional neutra. La eliminación de hidrógeno puede involucrar intermediarios de reacción.

Un modelo sencillo para estudiar el mecanismo de reacción, es el zwitterión (**z**) *cis*  $-(\text{CF}_3)_2\text{BHHC}=\text{CHPH}(\text{CH}_3)_2$ . Por las características estructurales de esta molécula, los átomos de hidrógeno que se liberan para formar  $\text{H}_2$  están confinados en una pequeña región, este confinamiento permite estudiar el mecanismo de eliminación intramolecular de hidrógeno en fase gas. El análisis de la función de Fukui aceptora del  $[\textit{cis}-(\text{CF}_3)_2\text{B-CH}=\text{CH-PH}(\text{CH}_3)_2]^+$  muestra que el átomo de boro y, en menor medida, el átomo de carbono C2 son los sitios más ácidos de la molécula (Figura 6.10). Por lo tanto, se espera la formación de complejos estables cuando el ion hidruro interactúe con estos sitios. De hecho, un intento por formar un intermediario en el carbono C1, el cual no muestra valores grandes de  $f^+(\vec{r})$ , resultó en el desplazamiento del hidruro hacia el átomo de boro. En la superficie de energía potencial de la Figura 6.11 se muestran dos posibles mecanismos para la reacción de liberación de hidrógeno. El primer mecanismo consiste en la migración del ion hidruro, del átomo de boro hacia el carbono del doble enlace vecino al fósforo (desplazamiento de hidruro 1,3) para formar el intermediario **I-C**. Posteriormente, el ion hidruro abstrae un protón de la fosfina, lo que da origen a una molécula de hidrógeno y a la molécula bifuncional neutra (**n**). En el zwitterion, la distancia **H-H** es 2.31 Å, mientras que en el intermediario **I-C** esta distancia aumenta a 2.85 Å. La distancia **H-H** en los estados de transición **TS1** y **TS2**, que conectan al

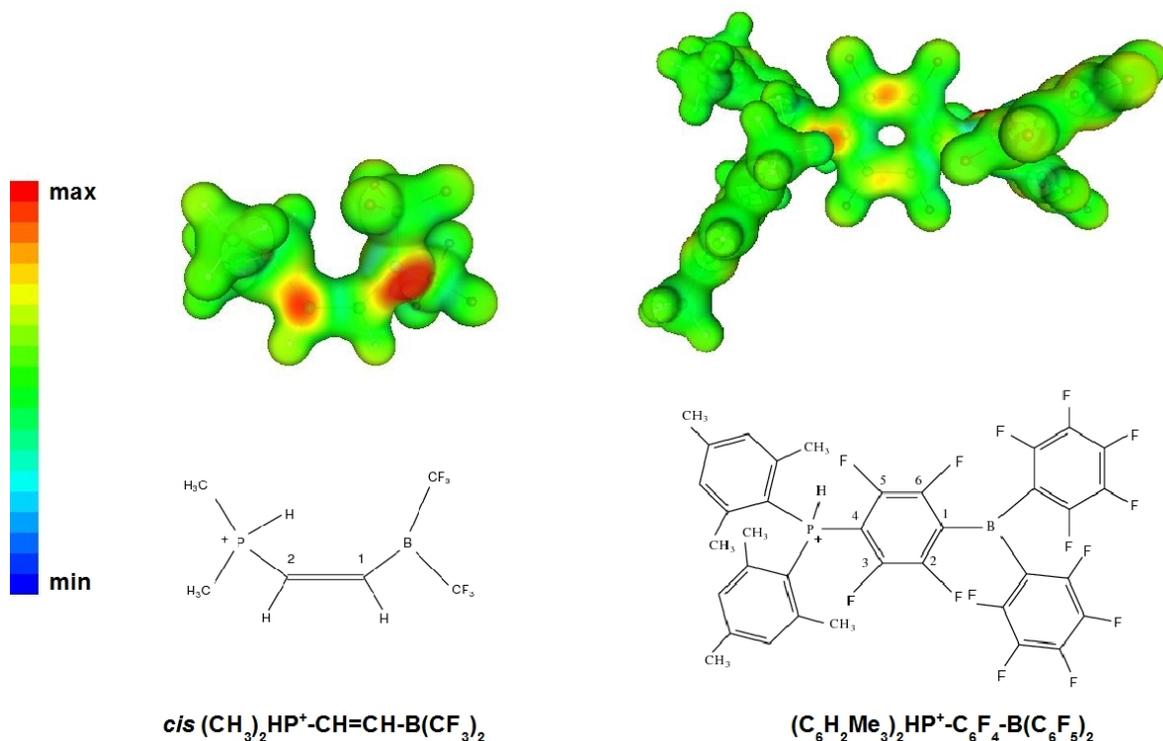


Figura 6.10. Función de Fukui electrofílica  $f^+(\vec{r})$  de moléculas bifuncionales protonadas. La función se encuentra en un rango de -0.004 a 0.004 ua para la molécula  $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{B}-\text{C}_6\text{F}_4-\text{PH}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)_2]^+$ , y de -0.008 a 0.008 para la molécula  $[\text{cis}-(\text{CF}_3)_2\text{BHC}=\text{CHP}(\text{CH}_3)_2]^+$ . La función  $f^+(\vec{r})$  está proyectada sobre una superficie de 0.4 ua del potencial electrostático molecular de la molécula protonada.

zwitterion con el intermediario y a éste con la molécula bifuncional neutra, son de 2.28 y 1.06 Å, respectivamente. El segundo mecanismo de reacción involucra únicamente a un estado de transición (**TS3**), el cual conecta a los reactivos y productos, sin la presencia de un intermediario. En la estructura **TS3**, la distancia **H-H** es 1.29 Å, la cual es mayor que la distancia de enlace en la molécula de hidrógeno (0.75 Å). En fase gas, la energía de activación del segundo mecanismo de reacción es 8 kcal/mol más alta que la del estado de transición **TS1**, mientras que en presencia de tolueno como disolvente,

esta diferencia es mayor por 12 kcal/mol. A temperatura ambiente (298 K), en fase gas, ambos caminos de reacción son competitivos (Figura 6.11).

El tamaño relativamente pequeño de los sustituyentes en la molécula *cis*-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>B-HC=CH-P(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, permite la formación de un aducto intramolecular. La distancia P-B en el isómero abierto es 3.74 Å, mientras que en el aducto intramolecular es 2.04 Å. Por comparación, la distancia P-B en el aducto (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>HP-B(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> es 2.01 Å, con una energía de interacción de -26.2 kcal/mol. El aducto intramolecular es energéticamente más estable que la forma abierta ( $\Delta G = -15.4$  kcal/mol), aún cuando la desviación en los ángulos de enlace P-C=C en el aducto (97.0°) origina una mayor tensión angular que en la forma abierta (135.4°). La barrera que separa el aducto de la forma abierta es  $\Delta E^\ddagger = 26.7$  kcal/mol ( $\Delta G^\ddagger = 28.0$  kcal/mol).

En el zwitterion (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>HB-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-PH(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, un mecanismo de liberación de hidrógeno que proceda en un solo paso no es viable, ya que la distancia que separa al borano y a la fosfina es más grande que en *cis*-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>BHHC=CHPH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, por lo que se propone un mecanismo que involucra la migración del hidruro del borano a través de intermediarios de reacción en los átomos de carbono del grupo conector -C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-. Debido a la naturaleza electro-atractora de los átomos de flúor presentes en el grupo conector, el anillo aromático está activado para un ataque nucleofílico del ion hidruro. De la función de Fukui electrofílica de la molécula [(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>B-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-PH(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, se puede identificar que, además del átomo de boro, los átomos de carbono en posición *para*, *orto* y *meta*, relativos al borano, también son sitios ácidos (Figura 6.10). En los sitios más ácidos de la molécula, se forman los correspondientes aductos como posibles intermediarios de reacción. A partir de este procedimiento, se encuentran tres estructuras estables, en donde el ion hidruro forma un enlace con los carbonos C1, C2 y C3; las energías relativas de estas especies se muestran en la Figura 6.12. De acuerdo

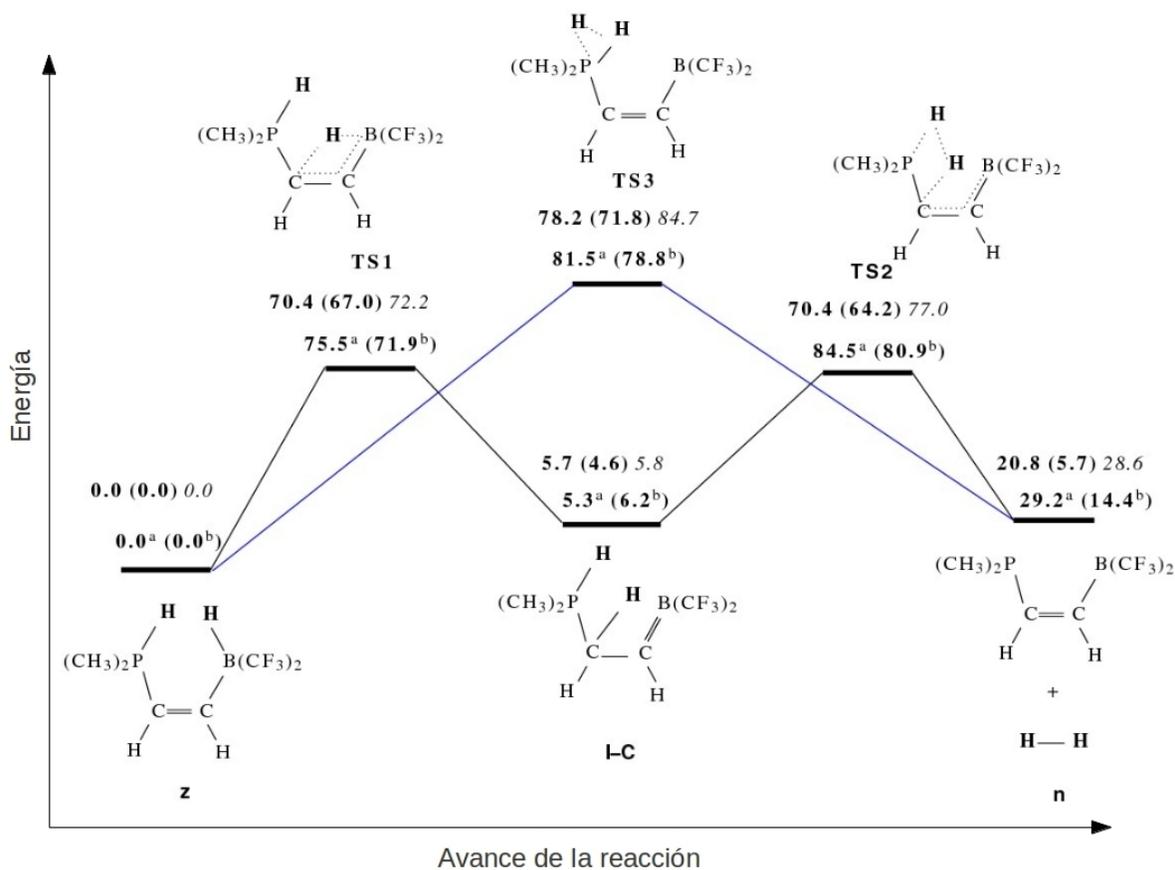


Figura 6.11. Propuesta de mecanismos de reacción para la eliminación de hidrógeno del zwitterion *cis*-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>BHHC=CHP(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Se comprobó la conexión entre reactivos y productos a través del estudio de la coordenada intrínseca de reacción (IRC).[61] Los números entre paréntesis corresponden a la energía libre de Gibbs en fase gas, mientras que los números en itálicas corresponden a energías relativas en presencia de tolueno como disolvente. a) Energía de reacción en fase gas,  $\Delta E$ , con el método m06-2x/6-311++g(3df,3pd); b) energía libre de Gibbs en fase gas con el método m06-2x/6-311++g(3df,3pd). Las energías están reportadas en kcal/mol.

con la contribución marginal de la función de Fukui electrofílica en el carbono C1, el aducto presenta una energía relativamente alta en esta posición. Los aductos en los carbonos C2 y C3, son energéticamente cercanos al zwitterion, en concordancia con la

contribución de la función  $f^+(\vec{r})$  en esos sitios de la molécula. El ataque del ion hidruro

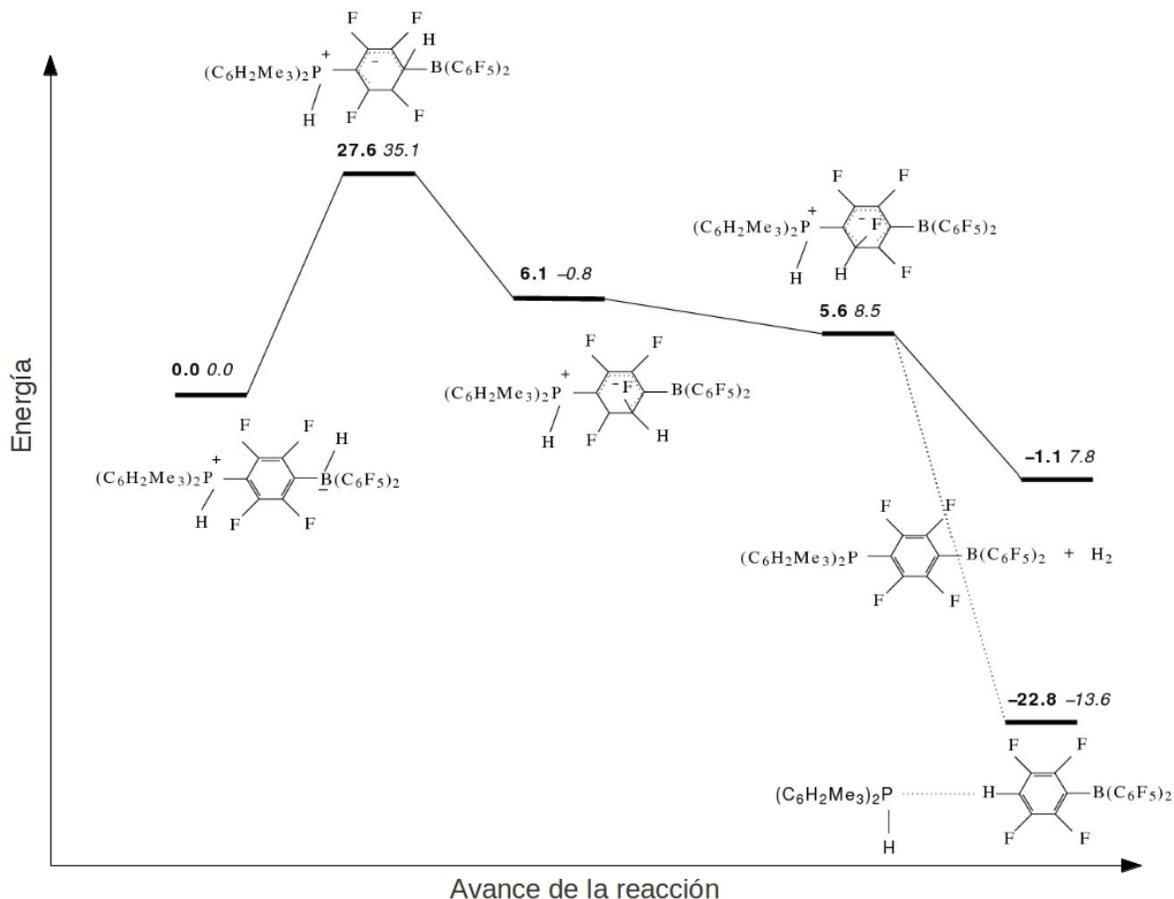


Figura 6.12. Reacción de eliminación de hidrógeno del zwitterion de la molécula de Welch,  $(C_6F_5)_2HB-C_6F_4-PH(C_6H_2Me_3)_2$ . El primer número corresponde a la energía relativa en fase gas, y los números en cursivas corresponden a la energía relativa en presencia de tolueno como disolvente. Energías en kcal/mol.

en el carbono *para* (C4) origina una sustitución nucleofílica ( $\Delta E = -22.8$  kcal/mol), se rompe el enlace P-C, lo que da lugar a la formación de dos fragmentos,  $(C_6H_2Me_3)_2PH$  y  $(C_6F_4H)B(C_6F_5)_2$ . Estos fragmentos forman un complejo aceptor-donador, en donde el aceptor es el átomo de hidrógeno del fragmento  $(C_6F_4H)B(C_6F_5)_2$ . La energía de

interacción en el complejo es de -1.3 kcal/mol y presenta una distancia aceptor-donador de 3.02 Å.

Se ha propuesto un mecanismo de reacción para la eliminación de  $\text{H}_2$  del zwitterion  $(\text{CF}_3)_2\text{HB-C}_6\text{F}_4\text{-PH}(\text{CH}_3)_2$ , con la presencia de intermediarios similares a los presentados en este trabajo.[115] Los autores muestran que el ataque nucleofílico del ion hidruro sobre el átomo de carbono *para* no ocasiona la disociación de la molécula, y se forma un intermediario en esa posición. Sin embargo, con nuestra metodología, esta interacción también produce una reacción de sustitución nucleofílica ( $\Delta E = -3.7$  kcal/mol), la energía de interacción entre los dos fragmentos,  $(\text{CF}_3)_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_4\text{H})$  y  $(\text{CH}_3)_2\text{PH}$  es -2.0 kcal/mol, y la distancia aceptor-donador (r P-H) es 2.97 Å. Al igual que Rajeev y Sunoj,[115] nuestra metodología predice que la eliminación de hidrógeno del zwitterion  $(\text{CF}_3)_2\text{HB-C}_6\text{F}_4\text{-PH}(\text{CH}_3)_2$  es una reacción endotérmica ( $\Delta E = 10.8$  kcal/mol).

Los intermediarios que se forman durante la migración de hidruro en la molécula de Welch pueden considerarse como complejos tipo Meisenheimer.[121] El mecanismo de adición en un sistema aromático, hace uso de un orbital de antienlace  $\pi^*$  [91] para formar una interacción con el nucleofilo. Esto permite la adición de un nucleofilo al anillo aromático sin desplazamiento del sustituyente, es decir permite la formación de un intermediario. Las reacciones aromáticas frente a un nucleofilo son energéticamente demandantes, incluso cuando están presentes grupos electroattractores. Sin la presencia de estos grupos las reacciones nucleofílicas aromáticas ocurren sólo bajo condiciones de reacción extremas.[91]

De acuerdo con el análisis previo, la liberación de hidrógeno del zwitterion  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{HB-C}_6\text{F}_4\text{-PH}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)_2$  puede ocurrir a través de una eliminación intramolecular de hidrógeno 1,3 en el último paso de la reacción. Esta hipótesis está apoyada por la observación de que los hidrógenos salientes del intermediario en C3, están lo suficientemente cerca

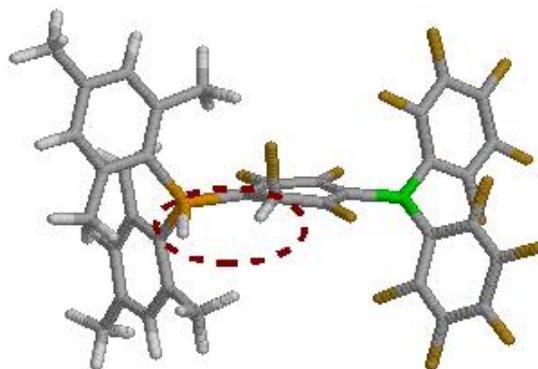


Figura 6.13. Intermediario en C3 de la reacción de eliminación de hidrógeno en la molécula de Welch. Los átomos de hidrógeno que se liberan para formar  $H_2$  se encuentran encerrados en el círculo rojo.

uno del otro ( $2.40 \text{ \AA}$ ), además, estos hidrógenos presentan una conformación eclipsada, la cual es estructuralmente favorable para el proceso de eliminación (Figura 6.13). Debido a un problema numérico en el cálculo del hessiano nuclear, en el cual aparecen frecuencias imaginarias en algunas moléculas con sustituyentes aromáticos (ver Apéndice), no fue posible obtener las energías de activación para la eliminación de hidrógeno del zwitterion en la molécula de Welch.

### 6.3. Resumen del capítulo

En este capítulo se mostraron energías de reacción para la activación de hidrógeno por parte de moléculas bifuncionales que constan de un sitio ácido y un sitio básico, también se exploraron algunos parámetros de reactividad como la función de Fukui, la cual es de utilidad para identificar los sitios de la molécula en donde se pueden formar intermediarios de reacción durante la liberación de hidrógeno a partir del zwitterion. De acuerdo a sus afinidades de protón y de hidruro, las moléculas bifuncionales son

bases y ácidos fuertes. Las características de acidez y basicidad de estas moléculas permiten la activación del enlace en la molécula de hidrógeno, sin embargo la condición de reversibilidad no se cumple para las moléculas bifuncionales que se muestran en este trabajo, excepto para la molécula de Welch,  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{B}-\text{C}_6\text{F}_4-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)_2$ .

# Capítulo 7

## Conclusiones

En este trabajo se comparan con métodos teóricos de estructura electrónica, en particular de TFD, las escalas de acidez y basicidad de Lewis en fase gas. La acidez de los boranos se evalúa con el ion hidruro y el amoníaco como bases de Lewis de referencia; mientras que la basicidad de las fosfinas y aminas se estima con tres ácidos de Lewis: protón, borano y trifluoroborano. Las escalas representan la estabilidad termodinámica de los complejos ácido-base a través de la energía de enlace del aducto correspondiente.

La energía de formación de los aductos borano- $\text{H}^-/\text{NH}_3$  muestra una buena relación con los valores de  $A$ , lo cual sugiere que la tendencia en la reactividad de los boranos depende en mayor medida de su acidez intrínseca. Por otro lado, la energía de formación de los aductos fosfina/amina- $\text{H}^+$  muestra una buena tendencia con los respectivos valores de  $I$ , sin embargo cuando utilizamos a los boranos  $\text{BH}_3$  y  $\text{BF}_3$  como los ácidos de Lewis de referencia, la basicidad de las fosfinas y aminas se modifica notablemente, por lo que la reactividad de estos sistemas depende tanto de la basicidad intrínseca como de las características del ácido de Lewis con el cual reaccionan.

La descripción global de la reactividad se complementa con una descripción local

a través del PEM y la función de Fukui. En la reacción de protonación, el término electrostático domina las interacciones de largo alcance, pero a distancias más cortas la polarización electrónica compite con la electrostática, por lo que la distorsión de la densidad, estimada con la función de Fukui, adquiere mayor importancia en el curso de la reacción. La contribución relativa de cada uno de estos factores varía de un caso a otro. En la interacción de un protón frente a una molécula con varios sitios reactivos, la especie protonada más estable no necesariamente corresponde al sitio con el valor más negativo del PEM.

Tomando en consideración la reactividad de los boranos y fosfinas en función del tipo de sustituyente, analizamos las características energéticas, mecanísticas y de reactividad local de algunas moléculas bifuncionalizadas con un sitio ácido y un sitio básico. Estas moléculas activan el enlace H-H. Para que la activación del enlace H-H se lleve a cabo fácilmente se requiere de una base de Lewis fuerte ( $AP \sim 220$  kcal/mol o más). Por otro lado, la condición de reversibilidad requiere que se cumpla la relación  $AH(BPH^+) = D(H_2) - AP(BP)$ . De esta relación podemos inferir que entre mayor sea la basicidad de la molécula bifuncional, la acidez de la especie protonada debe disminuir, lo que implica que debe aumentar la estabilidad de la especie  $BPH^+$ . Se sabe de manera empírica, que la estabilidad de un catión depende de la capacidad que se tenga para deslocalizar la carga positiva. En esta dirección, los grupos electrodonadores o con características de hiperconjugación (por ejemplo, los grupos alquilo) o de resonancia electrónica, contribuyen a estabilizar a los cationes, mientras que los grupos electroattractores tienden a desestabilizarlos. Curiosamente, los grupos cuyo ambiente electrónico favorece la estabilidad de los cationes, también presentan un efecto estérico importante, por ejemplo, los grupos fenilo o los alcanos de cadena ramificada tienden a estabilizar en mayor medida a un carbocatión que los sustituyentes de menor tamaño. Lo anterior sugiere que

la activación reversible de hidrógeno está limitada a moléculas bifuncionales sustituidas con grupos voluminosos. Esto concuerda con los datos experimentales para la activación de hidrógeno por parte de moléculas bifuncionales, en donde los sustituyentes en el sitio ácido y el sitio básico son grupos aromáticos o cadenas alifáticas ramificadas.[117]

En la reacción de eliminación de hidrógeno a partir del zwitterion se propone un mecanismo en donde un ion hidruro, proveniente de la ruptura heterolítica del enlace B-H, migra a lo largo del grupo conector de la molécula bifuncional. La función de Fukui electrofílica de la especie protonada permite identificar los sitios más ácidos de la molécula, en estos sitios se forman los intermediarios de reacción más estables.

# Capítulo 8

## Perspectivas

... el número de fábulas o de metáforas de que es capaz la imaginación de los hombres es limitado, pero [que] esas contadas invenciones pueden ser todo para todos ...

J. L. Borges, 1952.

La afinidad electrónica y el potencial de ionización, son cantidades fundamentales para describir la acidez y la basicidad intrínseca de las moléculas, por lo que surge la pregunta acerca de cuales son los valores límite de estas cantidades, con las que podríamos obtener los ácidos y bases más fuertes.

Podemos suponer que en el límite donde el potencial de ionización vale cero, la basicidad de Lewis es máxima. En esta dirección las especies diálcali-monohalogenuros como  $\text{FNa}_2$  presentan potenciales de ionización muy bajos ( $I = 4.0 \text{ eV}$ ).<sup>[122]</sup> Teóricamente, el potencial de ionización de átomos, tiene un límite inferior alrededor de  $2.56 \text{ eV}$ .<sup>[123]</sup> Sería interesante explorar la posibilidad de encontrar un límite a la basicidad de Lewis de fosfinas y aminas sustituidas, similares a las que se presentaron en este trabajo. Para llevar a cabo esta tarea se pueden probar diferentes sustituyentes, principalmente

---

aromáticos, y analizar el efecto que tienen sobre los valores de  $AP$  y el potencial de ionización, y la relación entre estas dos cantidades.

Por otro lado, se conocen algunas especies con valores grandes de la afinidad electrónica, por ejemplo, el compuesto  $\text{Au}(\text{BO}_2)_2$  es un oxidante poderoso con una afinidad electrónica de 5.54 eV,[124] por comparación el ácido de Lewis más fuerte que se muestra en este trabajo es  $\text{B}(\text{CF}_3)_3$ , con una afinidad electrónica de 2.140 eV (capítulo 4). La modificación de la acidez de Lewis en función del tipo de sustituyente, sugiere la posibilidad de encontrar boranos con mayor acidez que las especies  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  y  $\text{B}(\text{CF}_3)_3$ .

Al obtener ácidos y bases de Lewis, con diversos sustituyentes, más fuertes de los que se conocen en la actualidad, permitiría diseñar reacciones de activación de enlace en diferentes moléculas, lo cual sería de mucha utilidad para obtener reactivos y catalizadores que puedan emplearse en reacciones de síntesis. Se puede analizar el efecto en la activación del enlace H-H al cambiar el átomo de fósforo por un átomo de azufre o un átomo de oxígeno en el sitio básico de la molécula bifuncional. Estos átomos son más electronegativos que el átomo de fósforo, por lo que posiblemente le confieran una menor basicidad a la molécula bifuncional, pero habrá que averiguar de que orden de magnitud es este cambio en la basicidad de Lewis de la molécula.

Una de las limitaciones de la metodología propuesta en este trabajo es el costo computacional en el cálculo de las frecuencias vibracionales, en particular, la solución de las ecuaciones perturbadas acopladas de Kohn-Sham (CPKS) es el paso más complicado para el cálculo del hessiano analítico, el costo computacional aumenta con el conjunto de base utilizado.[125] Por ejemplo, para el aducto  $(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)_3\text{P}-\text{BH}_3$  la solución de las ecuaciones CPKS toma 21 horas con 400 procesadores, y en algunos casos como el del

aducto  $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}^-$  el ciclo de las ecuaciones CPKS no converge<sup>1</sup> (71 iteraciones en 27 horas con 320 procesadores, con el método BLYP/6-311++g(3df,3pd)). Sin embargo, el principal problema es la presencia de frecuencias imaginarias en los boranos, fosfinas y aminas con sustituyentes aromáticos (ver Apéndice). Dados estos inconvenientes, es necesario evaluar la dependencia en el conjunto de base y el funcional en las características geométricas y energéticas de los boranos, fosfinas y aminas con sustituyentes aromáticos, que a su vez puedan incrementar la acidez y basicidad de Lewis de estas moléculas.

En nuestro modelo de la activación de hidrógeno hemos omitido algunos factores que son de importancia en las observaciones experimentales, tales como la temperatura y la presión. Por ejemplo, el par iónico  $[\text{tBu}_3\text{PH}]^+[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  no libera hidrógeno cuando se calienta a 150° C en contraste con la molécula de Welch,[117] por lo que resulta importante analizar la relevancia del término  $T\Delta S$  en la activación de hidrógeno por sistemas bifuncionales. Sin embargo para evaluar el efecto de la entropía en este tipo de reacciones es necesario disponer de una metodología que permita identificar de manera sistemática el efecto de las frecuencias imaginarias en el cálculo de las propiedades termodinámicas.

---

<sup>1</sup>Usualmente estas ecuaciones convergen en pocos pasos de iteración, 8 ó 10, en la mayoría de las moléculas presentadas en este trabajo. Estos resultados se obtienen con procesadores Intel Xeon Quad-Core a 3 Ghz.

# Apéndice

# Frecuencias imaginarias

El material del apéndice concierne a la presencia de frecuencias imaginarias en algunos boranos, fosfinas y aminas con grupos aromáticos como sustituyentes, y su impacto en la entalpía y la energía libre de Gibbs de formación de aductos con el ion hidruro o con el protón, según sea el caso. Las frecuencias imaginarias no están relacionadas con características estructurales como longitudes o ángulos de enlace. En particular, se analiza el efecto del funcional y del conjunto de base en la termodinámica y en las frecuencias vibracionales armónicas de las especies involucradas en la reacción  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BH} + \text{H}^- \rightarrow (\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BH}_2^-$ .

La energía potencial, en función de las coordenadas nucleares, se puede expresar como una serie de Taylor

$$V(\{q_k\}) = V_0 + \sum_{i=1}^{3N} f_i q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} f_{ij} q_i q_j + \dots \quad (1)$$

A segundo orden, para un estado de equilibrio en donde el gradiente vale cero ( $\sum_{i=1}^{3N} f_i q_i = 0$ ), se tiene

$$V(\{q_k\}) = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} f_{ij} q_i q_j, \quad (2)$$

en donde  $f_{ij} = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0$  son los elementos de la matriz Hessiana. Las frecuencias vibracionales armónicas están dadas por  $\nu_i = (2\pi)^{-1} \lambda_i^{1/2}$ , en donde  $\lambda_i$  son los eigenvalores

Tabla 1. Comparación de métodos en la evaluación de las propiedades termodinámicas (en kcal/mol) de la reacción de afinidad de hidruro de los boranos sustituidos con grupos aromáticos,  $R_n\text{BH}_{3-n}$ .

	BLYP/6-311++g(3df,3pd)			BP86/DZP+diffuse(Dunning)		
	$-\Delta E$	$-\Delta H$	$-\Delta G$	$-\Delta E$	$-\Delta H$	$-\Delta G$
$(\text{C}_6\text{H}_5)\text{BH}_2$	72.1	69.7	63.7	76.4	73.3	66.9
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BH}$	72.7	70.4	63.4	77.2	75.3	65.4
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{B}$	72.8	70.4	63.5	77.2	75.2	65.5
$(\text{C}_6\text{F}_5)\text{BH}_2$	90.0	87.0	80.0	94.3	92.2	84.4
$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BH}$	102.6	97.2	91.2	107.7	103.7	90.4
$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}$	110.1	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>	115.5	112.0	104.6

a) El ciclo de las ecuaciones perturbadas acopladas de Kohn-Sham (CPKS), en el cálculo del hessiano nuclear, no convergen.

del Hessiano pesado por la masa ( $\tilde{f}_{ij} = f_{ij}/(m_i m_j)^{1/2}$ ). Cuando se tienen eigenvalores negativos de la matriz Hessiana, las frecuencias vibracionales correspondientes a esos eigenvalores son cantidades imaginarias. La presencia de una frecuencia imaginaria corresponde a una estructura molecular en donde la curvatura de la energía es negativa, *i. e.* la molécula se encuentra en un estado de transición; por otro lado, cuando la estructura molecular se encuentra en un mínimo en la superficie de energía potencial (la curvatura de la energía es positiva) todos los eigenvalores de la matriz hessiana son positivos y las frecuencias vibracionales son números reales. La presencia de dos o más frecuencias imaginarias no tiene un significado físico.

Tabla 2. Comparación de métodos en la evaluación de las propiedades termodinámicas (en kcal/mol) de la reacción de afinidad de protón de las fosfinas sustituidas con grupos aromáticos,  $R_n\text{PH}_{3-n}$ .

	BLYP/6-311++g(3df,3pd)			BP86/dzp(dunning)		
	$-\Delta E$	$-\Delta H$	$-\Delta G$	$-\Delta E$	$-\Delta H$	$-\Delta G$
$(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PH}_2$	214.0	209.2	200.4	213.1	208.4	199.6
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PH}$	230.0	224.6	216.7	229.6	224.2	216.4
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$	241.4	235.9	228.5	241.0	235.5	228.4
$(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)\text{PH}_2$	220.4	215.1	208.8	220.1	214.3	209.6
$(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)_2\text{PH}$	239.1	233.7	226.6	239.0	233.0	227.9
$(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)_3\text{P}$	255.2	250.4	238.0	255.8	250.0	242.2

Para los boranos  $(\text{C}_6\text{H}_5)_n\text{BH}_{3-n}$ , tanto la especie libre como sus aductos con el ion hidruro o con el amoniaco son estables en la superficie de energía potencial (SEP). Sin embargo, los boranos sustituidos con el grupo  $\text{C}_6\text{F}_5$  presentan frecuencias imaginarias, y el número de estas frecuencias aumenta con la sustitución en el átomo de boro, tanto en el borano libre como en sus aductos. Este problema se mantiene incluso cuando se incrementa la precisión en la integración numérica del intercambio y correlación. Por comparación, calculamos las frecuencias vibracionales de estos boranos con el funcional BP86 (intercambio de Becke88 [43] y correlación de Perdew86 [126]) y el conjunto de base DZP+diffuse(Dunning), una metodología similar ha mostrado un buen desempeño en el cálculo de las frecuencias de  $(\text{C}_6\text{H}_5)_n\text{BH}_{3-n}$  y  $(\text{C}_6\text{F}_5)_n\text{BH}_{3-n}$ . [127] Con el método BP86/DZP+diffuse(Dunning), todas las frecuencias son reales, excepto para  $(\text{C}_6\text{F}_5)\text{BH}_2$  y su aducto con el ion hidruro (2 frecuencias imaginarias en el borano libre, i110, i45

Tabla 3. Comparación de métodos en la evaluación de las propiedades termodinámicas (en kcal/mol) de la reacción de afinidad de protón de las aminas sustituidas con grupos aromáticos,  $R_n\text{PH}_{3-n}$ .

	BLYP/6-311++g(3df,3pd)			BP86/dzp+diffuse(dunning)		
	$-\Delta E$	$-\Delta H$	$-\Delta G$	$-\Delta E$	$-\Delta H$	$-\Delta G$
$(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NH}_2$	216.4	208.9	202.6	218.1	211.0	202.9
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$	222.1	214.9	207.5	222.7	216.4	205.7
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$	224.9	217.6	210.1	224.2	218.3	205.7
$(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)\text{NH}_2$	222.5	215.7	208.1	224.1	216.6	212.1
$(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)_2\text{NH}$	231.3	223.7	216.5	232.6	225.4	215.2
$(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)_3\text{N}$	228.4	221.5	211.8	228.8	222.0	213.9

$\text{cm}^{-1}$  y 3 frecuencias imaginarias en el aducto, i175, i114, i44  $\text{cm}^{-1}$ ). Las energías de reacción obtenidas con el método BP86/DZP+diffuse(Dunning) son hasta 5 kcal/mol mayores que las obtenidas con BLYP/6-311++g(3df,3pd), sin embargo la tendencia en la acidez de Lewis de los boranos se mantiene con ambos métodos (Tabla 1).

Con ambas metodologías, BLYP/6-311++g(3df,3pd) y BP86/DZP(Dunning), las fosfinas  $(\text{C}_6\text{H}_5)_n\text{PH}_{3-n}$  y sus aductos con el protón, son mínimos en la SEP. Estas fosfinas también forman aductos estables con  $\text{BH}_3$  y  $\text{BF}_3$ , excepto para  $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PH}_2\text{-BH}_3$  (una frecuencia imaginaria, i18  $\text{cm}^{-1}$ ) y  $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PH}_2\text{-BF}_3$  (3 frecuencias imaginarias, i39, i33, i25  $\text{cm}^{-1}$ ). El método BP86/DZP(Dunning) muestra un mejor desempeño que el método BLYP/6-311++g(3df,3pd) en el cálculo de las frecuencias de las fosfinas 2,4,6- $(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)_n\text{PH}_{3-n}$  y sus aductos con el protón, por ejemplo, la especie 2,4,6-

Tabla 4. Propiedades termodinámicas de reacción y frecuencias imaginarias<sup>a</sup> en las especies involucradas en la reacción  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BH} + \text{H}^- \rightarrow (\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BH}_2^-$ . Las propiedades están calculadas con el funcional BLYP y diferentes conjuntos de base.

	$-\Delta E$	$-\Delta H$	$-\Delta G$	borano neutro	borano aducto
6-31g	144.8	141.5	134.7	-	-
6-31++g	112.6	110.6	100.9	i107, i106, i100, i56, i46	i127, i123, i115, i96, i74, i55, i52
6-31++g**	103.8	101.9	92.3	i106, i105, i100, i52, i44	i125, i122, i114, i95, i67, i45, i42
6-311	124.1	121.5	115.6	-	i5
6-311++g**	105.3	100.0	94.0	i115, i114, i109, i70, i63, i30	i33, i32, i22
6-311++g(3df,3pd)	102.6	97.2	91.2	i114, i114, i109, i69, i62, i23	i33, i30, i22

a) Energías en kcal/mol, y frecuencias en  $\text{cm}^{-1}$ .

$(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)_3\text{PH}^+$  presenta 9 frecuencias imaginarias con BLYP (i67, i66, i59, i57, i56, i41, i30, i29, i26  $\text{cm}^{-1}$ ) mientras que con el funcional BP86 se obtienen 3 frecuencias imaginarias (i25, i24, i23  $\text{cm}^{-1}$ ). Los resultados termodinámicos obtenidos con ambos métodos computacionales son muy cercanos entre sí y la reactividad química estimada con las propiedades energéticas se preserva (Tabla 2). Los aductos 2,4,6- $(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)_n\text{PH}_{3-n}$ - $\text{BH}_3/\text{BF}_3$  muestran hasta nueve frecuencias imaginarias, con un valor máximo de i194  $\text{cm}^{-1}$ .

Las aminas  $(\text{C}_6\text{H}_5)_n\text{NH}_{3-n}$ , neutras y protonadas, son estables con BLYP y la base

Tabla 5. Propiedades termodinámicas de reacción y frecuencias imaginarias<sup>a</sup> en las especies involucradas en la reacción  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BH} + \text{H}^- \rightarrow (\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BH}_2^-$ . Las propiedades están calculadas con el funcional BP86 y diferentes conjuntos de base.

	$-\Delta E$	$-\Delta H$	$-\Delta G$	borano neutro	borano aducto
6-31g	148.5	145.2	138.2	-	-
6-31++g	115.5	112.2	105.6	i124, i123, i117, i83, i77, i62, i26	i141, i135, i127, i112, i92, i79, i75
6-31++g**	106.4	104.0	95.2	i122, i122, i116, i80, i76, i50	i139, i136, i128, i111, i88, i74, i72
6-311	127.3	124.0	116.8	-	-
6-311++g**	107.9	100.2	94.6	i112, i112, i107, i66, i60, i17	-
dzp+diffuse(dunning)	107.7	103.7	90.4	-	-

a) Energías en kcal/mol, y frecuencias en  $\text{cm}^{-1}$ .

6-311++g(3df,3pd). Para las mismas especies, el método BP86/DZP+diffuse(Dunning) arroja frecuencias imaginarias para las moléculas protonadas (dos frecuencias imaginarias, de hasta  $i23\text{cm}^{-1}$ ). Dentro de la metodología de BLYP, en las aminas 2,4,6- $(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)_n\text{NH}_{3-n}$ , neutras y protonadas, el número de frecuencias imaginarias aumenta con el número de sustituyentes en el átomo de nitrógeno, en el peor caso hay ocho frecuencias imaginarias con un valor máximo de  $i57\text{cm}^{-1}$ , correspondiente a la molécula 2,4,6- $(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)_3\text{NH}^+$ . Para estas moléculas, el número y magnitud de los eigenvalores negativos de la matriz hessiana decrecen con el método BP86/DZP+diffuse(Dunning), por ejemplo, la amina 2,4,6- $(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)_3\text{NH}^+$  presenta dos frecuencias imaginarias de

i28 y i24  $\text{cm}^{-1}$ . La diferencia en las propiedades energéticas con ambos métodos es de hasta 4 kcal/mol (Tabla 3). La molécula bifuncional  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}-\text{C}_6\text{F}_4-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  muestra 7 frecuencias imaginarias (i205, i175, i169, i160, i157, i117, i92  $\text{cm}^{-1}$ ), el zwitterion también presenta 7 frecuencias imaginarias (i204, i176, i171, i159, i151, i111, i92  $\text{cm}^{-1}$ ).

Evaluamos el efecto del conjunto de base en las frecuencias armónicas y en las Tabla 6. Termodinámica y presencia de frecuencias imaginarias<sup>a</sup> en las especies involucradas en la reacción  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BH} + \text{H}^- \rightarrow (\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BH}_2^-$ . Las propiedades están calculadas con el funcional LDA<sup>b</sup> y diferentes conjuntos de base.

	$-\Delta E$	$-\Delta H$	$-\Delta G$	borano neutro	borano aducto
6-31g	158.6	155.3	148.6	-	-
6-31++g	123.0	119.9	113.6	-	-
6-31++g**	113.5	110.4	104.2	-	-
6-311	137.0	133.8	128.5	-	-
6-311++g**	115.3	112.0	105.1	i56, i49, i43	i64, i63, i53
6-311++g(3df,3pd)	112.4	109.4	102.7	i54, i48, i43	i68, i65, i53

a) Energías en kcal/mol, y frecuencias en  $\text{cm}^{-1}$ .

b) Contribuciones del intercambio de Slater y correlación de VWN.

propiedades termodinámicas de la reacción  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BH} + \text{H}^- \rightarrow (\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BH}_2^-$ , con los funcionales BLYP, BP86 y LDA, con cinco conjuntos de base: 6-31g, 6-31++g, 6-31++g\*\*, 6-311g y 6-311++g\*\* (Tablas 4, 5 y 6). Con las bases 6-31g y 6-311g, y con los tres funcionales, se obtienen frecuencias reales. Con la adición de funciones difusas y de polarización se obtienen varias frecuencias imaginarias, de hasta i141  $\text{cm}^{-1}$  para los funcionales GGA, mientras que se obtienen frecuencias reales con LDA.

# Bibliografía

- [1] Laurence, C; Gal, J. F. *Lewis Basicity and Affinity Scales: Data and Measurement*; Wiley: Great Britain, 2010.
- [2] Moylan, C. R.; Brauman, J. I. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1983**, *34*, 187-215.
- [3] a) Stone, F. G. A. *Chem. Rev.* **1958**, *58*, 101-129. b) Workman, D. B.; Squires, R. R. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1846-1848. c) Coyle, T. D.; Kaesz, H. D.; Stone, F. G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 2989-2994. d) Young, D. E.; McAchran, G. E.; Shore, S. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4390-4396. e) Pham-Tran, N.; Bouchoux, G.; Delaere, D.; Nguyen, M. T. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 2957-2963. f) Vande Griend, L. J.; Verkade, J. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5958-5960. g) Staley, R. H.; Beauchamp, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6252-6259. h) Wolf, J. F.; Staley, R. H.; Koppel, I.; Taagepera, M.; McIver, R. T.; Beauchamp, J. L.; Taft, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5417-5429. i) Durand, M.; Jouany, C.; Jugie, G.; Elegant, L.; Gal, J. F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 57-60. j) Mikhailov, B. M. *Russ. Chem. Rev.* **1962**, *31*, 207-224.
- [4] a) Mulliken, R. S. and Person, W. B. *Molecular Complexes. A Lecture and Reprint Volume*; Wiley: New York, NY, 1969. b) Hudson, R. F.; Klopman, G. *Tetrahedron Lett.* **1967**, *12*, 1103-1108. c) Antoniotti, P.; Borocci, S.; Grandinetti, F. *Eur. J.*

- Inorg. Chem.* **2004**, *5*, 1125-1130. d) Klopman, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 223-234. e) Mo, Y.; Gao, J. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 6530-6536. f) Hurtado, M.; Yáñez, M.; Herrero, R.; Guerrero, A.; Dávalos, J. Z.; Abboud, J. L. M.; Khater, B.; Guillemin, J. C. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4622-4629. g) Sun, C. H.; Yao, X. D.; Du, A. J.; Li, L.; Smith, S.; Lu, G. Q. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6104-6106. h) Magnusson, E. *Austral. J. Chem.* **1985**, *38*, 23-46.
- [5] Arrhenius, S. A. en *Nobel Lectures in Chemistry 1901-1921*; Elsevier: Amsterdam, 1966.
- [6] Bronsted, J. N. *Chem. Rev.* **1926**, *5*, 231-338.
- [7] Lowry, T. *Chem. Ind. (London)* **1923**, *42*, 43-47.
- [8] Morrison, R. T.; Boyd, R. N. *Química Orgánica*; Pearson Educación: México, 1998.
- [9] Gal, J. -F.; Maria, P. -C.; Raczynska, E. D. *J. Mass Spectrom.* **2001**, *36*, 699-716.
- [10] Lewis, G. N. *J. Franklin Inst.* **1938**, *226*, 293-313.
- [11] Mulliken, R. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, *74*, 811-824.
- [12] Lewis, G. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, *38*, 762-785.
- [13] Pauling, L. *The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals: an introduction to modern structural chemistry*; Cornell University: Ithaca, NY, 1960.
- [14] Jensen, W. B. *Chem. Rev.* **1978**, *78*, 1-22.
- [15] Klopman, G.; Hudson, R. F. *Theoret. chim. Acta (Berl.)*, **1967**, *8*, 165-174.

- [16] a) Friedman, L. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1968**, *19*, 273-300. b) Franklin, J. L.; Harland, P. W. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1974**, *25*, 485-526.
- [17] Hogg, A. M.; Haynes, R. M.; Kebarle, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 28-31.
- [18] Christe, K. O.; Dixon, D. A.; McLemore, D. K.; Wilson, W. W.; Sheehy, J.; Boatz, J. A. *J. Fluorine Chem.* **2000**, *101*, 151-153.
- [19] Childs, R. F.; Mulholland, D. L.; Nixon, A. *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 801-808.
- [20] a) Lappert, M. F. *J. Chem. Soc.* **1961**, *174*, 817-822. b) Lappert, M. F. *J. Chem. Soc.* **1962**, *103*, 542-548.
- [21] Noble-Eddy, R.; Masters, S. L.; Rankin, D. W. H.; Wann, D. A.; Khater, B.; Guillemin, J. C. *Dalton Trans.* **2008**, 5041-5047.
- [22] Méndez, M.; Cedillo, A. *Int. J. Quantum Chem.* **2012**, *112*, 3564-3569.
- [23] Cotton, F. A.; Wilkinson, G. *Química Inorgánica Avanzada*; Limusa: México, 2006.
- [24] Welch, G. C.; Juan, R. R. S.; Masuda, J. D.; Stephan, D. W. *Science* **2006**, *314*, 1124-1126.
- [25] Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*; Dover: Mineola, NY, 1996.
- [26] Parr, R. G.; Yang, W. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*; Oxford University Press: New York, NY, 1989.
- [27] de la Peña, L. *Introducción a la mecánica cuántica*; UNAM-FCE: México, DF, 1991.

- 
- [28] Born, M. *Atomic physics*; Dover: Mineola, NY, 1989.
- [29] Riley, K. F.; Hobson, M. P.; Bence, S. J. *Mathematical Methods for physics and engineering*; Cambridge University Press: Cambridge, UK, 2006.
- [30] Roothaan, C. C. J. *Rev. Mod. Phys.* **1951**, *23*, 69-89.
- [31] Kato, T. *Comm. P. Appl. Math.* **1957**, *10*, 151-177.
- [32] Boys, S. F. *Proc. Roy. Soc.* **1950**, *A200*, 542-554.
- [33] Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*; Wiley: West Sussex, UK, 1999.
- [34] Sherrill, C. D.; Schaefer, H. F. *Adv. Quantum Chem.* **1999**, *34*, 143-269.
- [35] Møller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, *48*, 618-622.
- [36] Cizek, J. *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 4256-4266.
- [37] Perdew, J. P.; Kurth, S. en *A primer in Density Functional Theory*; Fiolhais, C.; Nogueira, M.; Marques, M. (Eds.); Springer-Verlag: Berlín, 2003.
- [38] Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864-B870.
- [39] Parr, R. G. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1983**, *34*, 631-656.
- [40] Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133-A1138.
- [41] Levy, M. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1979**, *76*, 6062-6065.
- [42] Dreizler, R. M.; Gross, E. K. U. *Density Functional Theory. An approach to the quantum many-body problem*; Springer-Verlag: Heidelberg, Germany, 1990.

- [43] Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *88*, 3098-3100.
- [44] Ortiz, G.; Ballone, P. *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 6376-6387.
- [45] Colle, R.; Salvetti, O. *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **1975**, *37*, 329-334.
- [46] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789.
- [47] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
- [48] Politzer, P.; Murray, J. S. *Theor. Chem. Acc.* **2002**, *108*, 134-142.
- [49] Parr, R. G.; Yang, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4049-4050.
- [50] Lias, S. G.; Bartmess, J. E. *Gas-phase ion thermochemistry*, National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg, MD, 2010 (<http://webbook.nist.gov/chemistry/ion>).
- [51] Koch, W.; Holthausen, M. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*; Wiley: Morlenbach, 2001.
- [52] Pauli, W. *Electrodynamics*; Dover: Mineola, NY, 2000.
- [53] Politzer, P.; Murray, J. S. en *Molecular electrostatic potentials: concepts and applications*; Murray, J. S. and Sen, K. (eds.); Elsevier: Amsterdam, 1996.
- [54] Geerlings, P.; De Proft, F.; Langenaeker, W. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1793-1874.
- [55] Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.* **1934**, *2*, 782-793.
- [56] Perdew, J. P.; Parr, R. G.; Levy, M.; Balduz, J. L. *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*, 1691-1694.

- [57] E. J. Bylaska, W. A. de Jong, N. Govind, K. Kowalski, T. P. Straatsma, M. Valiev, D. Wang, E. Apra, T. L. Windus, J. Hammond, P. Nichols, S. Hirata, M. T. Hackler, Y. Zhao, P.-D. Fan, R. J. Harrison, M. Dupuis, D. M. A. Smith, J. Nieplocha, V. Tipparaju, M. Krishnan, A. Vazquez-Mayagoitia, Q. Wu, T. Van Voorhis, A. A. Auer, M. Nooijen, L. D. Crosby, E. Brown, G. Cisneros, G. I. Fann, H. Fruchtl, J. Garza, K. Hirao, R. Kendall, J. A. Nichols, K. Tsemekhman, K. Wolinski, J. Anchell, D. Bernholdt, P. Borowski, T. Clark, D. Clerc, H. Dachsel, M. Deegan, K. Dyall, D. Elwood, E. Glendening, M. Gutowski, A. Hess, J. Jaffe, B. Johnson, J. Ju, R. Kobayashi, R. Kutteh, Z. Lin, R. Littlefield, X. Long, B. Meng, T. Nakajima, S. Niu, L. Pollack, M. Rosing, G. Sandrone, M. Stave, H. Taylor, G. Thomas, J. van Lenthe, A. Wong, and Z. Zhang, "NWChem, A Computational Chemistry Package for Parallel Computers, Version 5.1.1" (2009), Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington 99352-0999, USA. Disponible en: <http://www.nwchem-sw.org/index.php/Download>. Accesado April 8, 2009.
- [58] Boese, A. D.; Martin, J. M. L.; Handy, N. C. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 3005-3014.
- [59] Klamt, A.; Schüürmann, G. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, *1993*, 799-805.
- [60] García-Colín Scherer, L. *Introducción a la física estadística*; El Colegio Nacional: México, DF, 2011.
- [61] Gonzalez, C.; Schlegel, H. B. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 2154-2161.
- [62] 16. A. M. Koster, P. Calaminici, M. E. Casida, V. D. Dominguez, R. Flores-Moreno, G. Geudtner, A. Goursot, T. Heine, A. Ipatov, F. Janetzko, J.M. del Campo, J. U. Reveles, A. Vela, B. Zuniga and D. R. Salahub, deMon2k, Version 2, The deMon developers, Cinvestav, México City (2006).

- [63] a) Bader, R. F. W.; Carroll, M. T.; Cheeseman, J. R.; Chang, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7968-7979. b) Murray, J. S.; Politzer, P. *Croat. Chem. Acta* **2009**, *82*, 267-275.
- [64] a) Politzer, P.; Parr, R. G.; Murphy, D. R. *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 3859-3861. b) Politzer, P.; Parr, R. G.; Murphy, D. R. *Phys. Rev. B*, **1985**, *31*, 6809-6810. c) Harbola, M. K.; Parr, R. in *Molecules in science and medicine*; G. Maksic, Z. B and Maksic, M. E. (eds.); Springer: Berlin, 1991. c) Chattaraj, P. K.; Cedillo, A.; Parr, R. G. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 10621-10626.
- [65] Laaksonen, L. gOpenMol 3.0, <http://www.csc.fi/gopenmol/>.
- [66] Pearson, R. G. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 734-740.
- [67] Brinck, T.; Murray, J. S.; Politzer, P. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2622-2625.
- [68] Vianello, R.; Maksic, Z. B. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1095-1102.
- [69] Harmony, M. D.; Laurie, V. W.; Kuczkowski, R. L.; Schwendeman, R. H.; Ramsay, D. A.; Lovas, F. J.; Lafferty, W. J.; Maki, A. G. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1979**, *8*, 619-721.
- [70] Yoder, C. H. *J. Chem. Edu.* **1977**, *54*, 402-408.
- [71] Parr, R. C.; von Szentpaly, L.; Liu, S. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1922-1924.
- [72] González-Rivas, N.; Méndez, M.; Cedillo, A. en *Theoretical and Computational Developments in Modern Density Functional Theory*; Roy, A. K. (ed); Nova Science Publishers: New York, 2012.
- [73] Huheey, J. E. *J. Phys. Chem.*, **1965**, *69*, 3284-3291.

- [74] Denis, J. M.; Forintos, H.; Szelke, H.; Toupet, L.; Pham, T. N.; Madec, P. J.; Gaumont, A. C. *Chem. Commun.* **2003**, *9*, 54-55.
- [75] Beckett, M. A.; Brassington, D. S.; Coles, S. J.; Hursthouse, M. B. *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, *3*, 530-533.
- [76] Grant, D. J.; Dixon, D. A.; Camaioni, D.; Potter, R. G.; Christe, K. O. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 8811-8821.
- [77] Leffler, J. E.; Grunwald, E. *Rates and Equilibria of Organic Reactions*; Dover: Mineola, NY, 1989.
- [78] Davis, R. R.; Swain, C. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 5949-5950
- [79] Mesmer, R. E; Jolly, W. L. *Inorganic Chemistry*, **1962**, *1*, 608-612.
- [80] Stanton, J. F; Lipscomb, W. N.; Bartlett, R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 5173-5180.
- [81] Schreiner, P. R; Schaefer, H. F.; Schleyer, P. *J. Chem. Phys.*, **1994**, *101*, 7625-7632.
- [82] Watts, J. D; Bartlett, R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 825-826.
- [83] Tague, T. J; Andrews, L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 4970-4976.
- [84] Lynch, B. J.; Fast, P. L.; Harris, M.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*, 4811-4815.
- [85] Rokob, T. A.; Hamza, A.; Stirling, A.; Soós, T.; Pápai, I. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2435-2438.
- [86] Welch, G. C.; Stephan, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1880-1881.

- [87] Frans B. van Duijneveldt; Jeanne G. C. M. van Duijneveldt-van de Rijdt; Joop H. van Lenthe *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1873-1885.
- [88] Garza, J.; Ramírez, J. Z.; Vargas, R. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 643-651.
- [89] Klimeš, J.; Michaelides, A. *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 120901.
- [90] Grimme, S. *J. Comp. Chem.* **2004**, *25*, 1463-1473.
- [91] Carey, A. F.; Sundberg, R. J. *Advanced Organic Chemistry Part A: Structure and Mechanisms*; Kluwer Academic Publishers: New York, NY, 2002.
- [92] Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules-A Quantum Theory*; Oxford University Press: New York, NY, 1990.
- [93] Salzer, A. *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 1557-1585.
- [94] a) Hirshfeld, F. L. *Theor. Chim. Acta (Berl.)* **1977**, *44*, 129-138. b) Bultinck, P.; Ayers, P. A.; Fias, S.; Tiels, K.; van Alsenoy, C. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *444*, 205-208. c) Bultinck, P.; van Alsenoy, C.; Ayers, P. A.; Carbó-Dorca, R. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 144111-144120.
- [95] a) Hunter, E. P. L.; Lias, S. G. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1998**, *27*, 413-656. b) Hunter, E. P.; Lias, S. G. en *NIST Chemistry Web Book, NIST standard Reference Database No. 69*, Mallard, W. G.; Linstrom, P. J. (eds.) National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg, MD, 2000 (<http://webbook.nist.gov/chemistry>).
- [96] Hodges, R. V.; Houle, F. A.; Beauchamp, J. L.; Montag, R. A.; Verkade, J. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 932-935.

- [97] Tao, J.; Perdew, J. P.; Staroverov, V. N.; Scuseria, G. E. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401.
- [98] Burg, A. B.; Fu, Y. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1147-1151.
- [99] Morokuma, K. *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 294-300.
- [100] Bessac, F.; Frenking, G. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6956-6964.
- [101] Rudolph, R. W.; Parry, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1621-1625.
- [102] Grant, D. J.; Matus, M. H.; Anderson, K. D.; Camaioni, D. M.; Neufeldt, S. R.; Lane, C. F.; Dixon, D. A. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 6121-6132.
- [103] Brown, H. C.; Bartholomay, H. *J. Chem. Phys.* **1943**, *11*, 43.
- [104] Craig, A. D. *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1628-1633.
- [105] Bruehlman, R. J.; Verhoek, F. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1948**, *70*, 1401-1404.
- [106] Vande Griend, L. J.; Verkade, J. G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, *97*, 5958-5960.
- [107] Grandinetti, F.; Hrusak, J.; Schroder, D.; Karras, S.; Schwarz, H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 2806-2810.
- [108] Kubas, G. J. *Science* **2006**, *314*, 1096-1097.
- [109] Schlapbach, L.; Züttel, A. *Nature* **2001**, *414*, 353-358.
- [110] Kubas, G. J. *PNAS* **2007**, *104*, 6901-6907.
- [111] Spikes, G. H.; Fettingner, J. C.; Power, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12232-12233.

- [112] Frey, G. D.; Lavallo, V.; Donnadiou, B.; Schoeller, W.; Bertrand, G. *Science* **2007**, *316*, 439-441.
- [113] Guo, Y.; Li, S. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6212-6219.
- [114] a) Rokob, T. A.; Hamza, A.; Stirling, A.; Pápai, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2029-2036. b) Grimme, S.; Kruse, H.; Goerigk, L.; Erker, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1402-1405.
- [115] Rajeev, R.; Sunoj, R. B. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12846-12855.
- [116] a) Geier, S. J.; Stephan, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3476-3477. b) Geier, S. J.; Gilbert, T. M.; Stephan, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12632-12633. c) Spies, P.; Schwendemann, S.; Lange, S.; Kehr, G.; Fröhlich, R.; Erker, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7543-7546. d) Spies, P.; Erker, G.; Kehr, G.; Bergander, K.; Fröhlich, R.; Grimme, S.; Stephan, D. W. *Chem. Commun.* **2007**, 5072-5074. e) Sumerin, V.; Schulz, F.; Atsumi, M.; Wang, C.; Nieger, M.; Leskelä, M.; Repo, T.; Pyykkö, P.; Rieger, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14117-14119. f) Sumerin, V.; Schulz, F.; Nieger, M.; Leskelä, M.; Repo, T.; Rieger, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6001-6003. g) Sumerin, V.; Schulz, F.; Nieger, M.; Atsumi, M.; Wang, C.; Leskelä, M.; Pyykkö, P.; Repo, T.; Rieger, B. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2654-2660. h) Welch, G. C.; Cabrera, L.; Chase, P. A.; Hollink, E.; Masuda, J. D.; Wei, P.; Stephan, D. W. *Dalton Trans.* **2007**, 3407-3414. i) Welch, G. C.; Stephan, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1880-1881. j) McCahill, J. S. J.; Welch, G. C.; Stephan, D. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4968-4971.
- [117] Stephan, D. W.; Erker, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46-76.

- [118] von Ragué Schleyer, P.; Maerker, C.; Dransfeld, A.; Jiao, H.; van Eikema Hommes, N. J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317-6318.
- [119] Santos, J. C.; Tiznado, W.; Contreras, R.; Fuentealba, P. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 1670-1673.
- [120] Houle, F. A.; Beauchamp, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4067-4074.
- [121] Terrier, F. *Chem. Rev.* **1982**, *82*, 77-152.
- [122] Kappes, M. M.; Radi, P.; Schar, M.; Schumacher, E. *Chem. Phys. Lett.*, **1985**, *113*, 243-248.
- [123] Cordero, N. A.; March, N. H.; Alonso, J. A. *Phys. Rev. A*, **2007**, *75*, 012505.
- [124] Willis, M.; Götz, M.; Kandalam, A. K.; Ganteför, G. F.; Jena, P. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 8966-8970.
- [125] Korambath, P. P.; Kong, J.; Furlani, T. R.; Head-Gordon, M. *Mol. Phys.*, **2002**, *100*, 1755-1761.
- [126] Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822-8824.
- [127] Peng, B.; Li, Qian-Shu; Xie, Y.; King, R. B.; Schaefer III, H. F. *Chem. Phys.* **2009**, *356*, 171-176.