

SIGNIFICADO FÍSICO DE LOS PARÁMETROS TOPOLÓGICOS DE LA DENSIDAD ELECTRÓNICA EN EL ESTUDIO DE ENLACES DE HIDRÓGENO

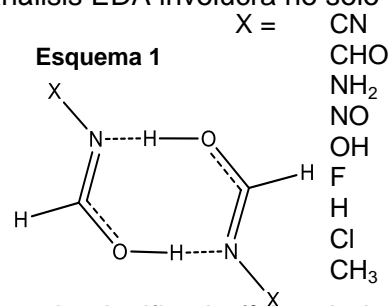
Emilio L. Angelina, Dario J.R. Duarte, Nélida M. Peruchena

Laboratorio de Estructura Molecular y Propiedades, Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura, Universidad Nacional del Nordeste.
Avda. Libertad 5460, Corrientes (3400). Email: emilioluisangelina@hotmail.com

INTRODUCCION El análisis de descomposición de la energía de interacción (EDA) resulta útil para analizar la naturaleza del enlace de hidrógeno (EH). En un esquema de descomposición de tipo Morokuma, la energía de interacción del complejo se descompone en

$$E_{es} + E_{pl} + E_{ex} + E_{ct} = \Delta E \quad (1)$$

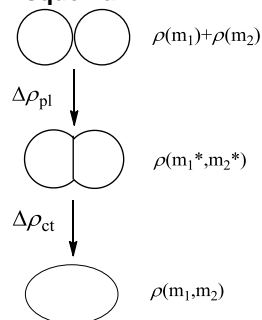
donde E_{es} , E_{pl} , E_{ex} , E_{ct} y E_{cor} son las componentes electrostática, de polarización, de repulsión-intercambio y de transferencia de carga, respectivamente y ΔE es la energía de interacción total. En el análisis EDA cada componente energética se obtiene sobre una densidad electrónica del complejo diferente, que ha sido obtenida eliminando ciertos elementos de la Matriz de Fock y de Solapamiento y luego resolviendo la ecuación de Hartree-Fock de manera auto-consistente. Es decir que el análisis EDA involucra no solo una descomposición de la energía, sino también una descomposición de la densidad electrónica (DE). Por otra lado, en el contexto de la Teoría de Átomos en Moléculas (AIM), los parámetros topológicos de la DE, tales como la densidad electrónica local en si misma (ρ_b) y su laplaciano ($\nabla^2 \rho_b$) y las densidades de energía cinética (G_b), potencial (V_b) y electrónica total (H_b) proporcionan las características en el punto crítico de



la interacción inter-atómica. Con el objeto de indagar acerca de significado físico de los parámetros topológicos AIM en el presente trabajo se evalúan dichos parámetros sobre las diferentes DEs del análisis EDA, en el dímero cíclico del ácido formamídico (el tautómero enólico de la formamida) sustituido, (AF-X)₂ (Esquema 1).

METODOLOGIA En el esquema 2 se muestra como se puede construir la densidad electrónica total del complejo, $\rho(m_1, m_2)$ a partir de las DEs derivadas del análisis EDA. En el paso inicial, la densidad electrónica de los monómeros aislados puestos juntos en la

Esquema 2



geometría del complejo, $[\rho(m_1) + \rho(m_2)]$, se redistribuye internamente dentro de cada monómero, dando la DE $\rho(m_1^*, m_2^*)$. La diferencia entre ambas, $\Delta \rho_{pl}$, da cuenta de la polarización o redistribución intramolecular de la DE debida a la formación del complejo. En el siguiente paso, se permite la compartición de electrones entre los monómeros y la diferencia $\Delta \rho_{ct}$ arroja información sobre la transferencia de carga o deslocalización electrónica entre los monómeros. Es decir, la DE total del complejo se puede descomponer en tres densidades componentes

$$[\rho(m_1) + \rho(m_2)] + \Delta \rho_{pl} + \Delta \rho_{ct} = \rho(m_1, m_2) \quad (2)$$

De estas tres DEs componentes solo las diferencias de densidad $\Delta\rho_{pl}$ y $\Delta\rho_{ct}$ proporcionan información relevante sobre el fenómeno de enlazamiento por hidrógeno, dado que $[\rho(m_1)+\rho(m_2)]$ no es más que la suma de la DE de los monómeros en la geometría del complejo.

RESULTADOS En la Tabla 1 se muestran los cambios en los parámetros topológicos asociados a la redistribución intra e intermolecular de la DE.

Tabla 1. Cambio en los parámetros topológicos AIM debido a la redistribución intramolecular $\Delta\rho_{pl}$ e intermolecular $\Delta\rho_{ct}$ de la DE

X	d(H..Y)	$\Delta\rho_{pl}$					$\Delta\rho_{ct}$				
		$(\Delta\rho_b)_{pl}$	$(\Delta\frac{1}{4}\nabla^2\rho_b)_{pl}$	$(\Delta G_b)_{pl}$	$(\Delta H_b)_{pl}$	$(\Delta V_b)_{pl}$	$(\Delta\rho_b)_{ct}$	$(\Delta\frac{1}{4}\nabla^2\rho_b)_{ct}$	$(\Delta G_b)_{ct}$	$(\Delta H_b)_{ct}$	$(\Delta V_b)_{ct}$
F	1.773	-0.0035	0.0045	0.0059	-0.0015	-0.0074	0.0056	-0.0119	-0.0068	-0.0050	0.0018
NH ₂	1.781	-0.0040	0.0049	0.0062	-0.0014	-0.0076	0.0053	-0.0118	-0.0071	-0.0047	0.0024
OH	1.767	-0.0042	0.0051	0.0064	-0.0013	-0.0077	0.0060	-0.0127	-0.0073	-0.0054	0.0019
CN	1.729	-0.0035	0.0057	0.0075	-0.0018	-0.0093	0.0070	-0.0150	-0.0084	-0.0066	0.0018
Cl	1.703	-0.0049	0.0066	0.0080	-0.0014	-0.0094	0.0075	-0.0164	-0.0091	-0.0073	0.0018
H	1.673	-0.0063	0.0081	0.0093	-0.0011	-0.0104	0.0092	-0.0202	-0.0111	-0.0092	0.0019
NO	1.666	-0.0053	0.0077	0.0094	-0.0017	-0.0110	0.0095	-0.0208	-0.0112	-0.0095	0.0017
CH ₃	1.666	-0.0066	0.0087	0.0099	-0.0012	-0.0111	0.0099	-0.0217	-0.0118	-0.0099	0.0019
CHO	1.638	-0.0057	0.0087	0.0107	-0.0020	-0.0126	0.0109	-0.0241	-0.0129	-0.0112	0.0017

En las Figs. 1 y 2 se muestran los mapas de contorno de diferencia de densidad $(\Delta\rho_b)_{pl}$, $(\Delta V_b)_{pl}$, $(\Delta G_b)_{pl}$ y $(\Delta\rho_b)_{ct}$, $(\Delta V_b)_{ct}$, $(\Delta G_b)_{ct}$ respectivamente, para el dímero $(AF-X)_2$ con X = CHO.

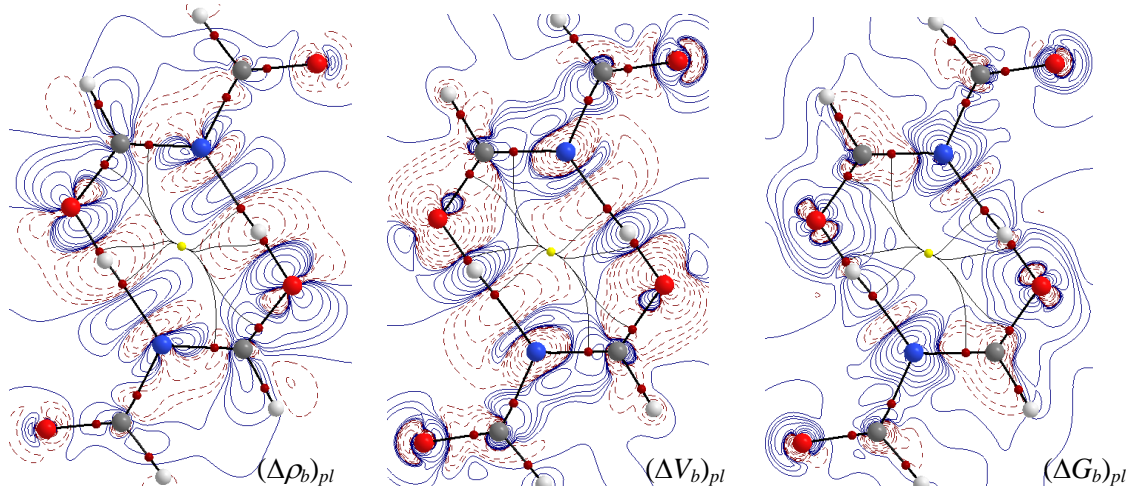


Fig. 1 Mapas de contorno de diferencias de densidad $(\Delta\rho_b)_{pl}$, $(\Delta V_b)_{pl}$ y $(\Delta G_b)_{pl}$ para el dímero $(AF-X)_2$ con X = CHO. Líneas de contorno rojas indican los valores negativos.

El valor negativo de $(\Delta\rho_b)_{pl}$ (ver tabla y fig. 1) indica que el valor de ρ_b en el PCE del EH disminuye tras producirse la redistribución intramolecular de la DE. Analizando los correspondientes cambios en las densidades de energía potencial local y cinética local se observa que la primera aumenta su valor negativo mientras que la segunda aumenta su valor positivo. Dado que $|(\Delta V_b)_{pl}| > (\Delta G_b)_{pl}$ la densidad de energía electrónica total disminuye ($(\Delta H_b)_{pl}$ negativo) impulsada por el aumento del valor negativo de V_b ,

describiendo apropiadamente la estabilización que experimenta el sistema debido a la polarización de los monómeros. En cambio el Laplaciano aumenta ($(\Delta^2 \rho_b)_{ct}$ positivo) evidenciando la naturaleza electrostática de la polarización.

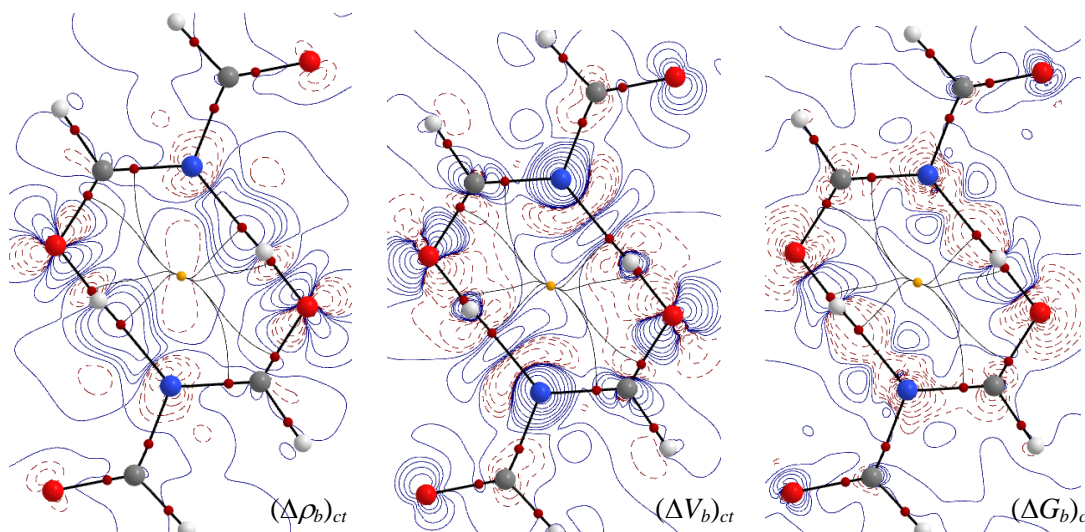


Fig. 2 Mapas de contorno de diferencias de densidad $(\Delta\rho_b)_{ct}$, $(\Delta V_b)_{ct}$ y $(\Delta G_b)_{ct}$ para el dímero $(AF-X)_2$ con $X = CHO$. Líneas de contorno rojas indican los valores negativos.

Con respecto a redistribución intermolecular de la DE o transferencia de carga, en Tabla 1 y Fig. 2 se observa que $(\Delta\rho_b)_{ct}$ es negativo, es decir que se produce un aumento de la densidad electrónica en la región internuclear del EH como consecuencia de la transferencia de carga. Este aumento de ρ_b es acompañado por una disminución de G_b ($(\Delta G_b)_{ct}$ positivo) y por un aumento del valor negativo de V_b ($(\Delta V_b)_{ct}$ positivo) debido a la repulsión inter-electrónica en la región intermolecular como consecuencia del aumento de la densidad electrónica en dicha región. Dado que $(\Delta G_b)_{ct} < (\Delta V_b)_{ct}$ la densidad de energía electrónica total disminuye ($(\Delta H_b)_{ct}$ negativo) impulsada por la disminución G_b , describiendo propiamente la estabilización que experimenta el sistema debido a la deslocalización electrónica entre los monómeros. La disminución de G_b es una manifestación del aumento de la deslocalización electrónica en la región intermolecular que estabiliza el complejo. Por otra parte, el valor negativo de $(\Delta^2 \rho_b)_{ct}$ está indicando que la interacción se vuelve más covalente como consecuencia de la transferencia de carga entre los monómeros.

CONCLUSIONES El análisis de los parámetros AIM sobre las diferentes DEs del análisis EDA arrojó información importante acerca del significado físico de los parámetros topológicos AIM. Se encontró que la disminución de H_b describe apropiadamente la estabilización que experimenta el sistema como consecuencia de la formación del EH y que el Laplaciano $\nabla^2 \rho_b$ es un descriptor de la naturaleza electrostática/covalente de la interacción. Además se mostró que V_b describe la atracción/repulsión electrostática en el PCE de la interacción y que el mayor/menor valor de G_b está relacionado con el grado de deslocalización electrónica en la región intermolecular.