



**Caracterización del enlace químico en compuestos de boro,
siluros y reacciones de aza- y arsa-Wittig: QTAIM y análisis
ELF de la densidad electrónica.**

Por

Ángel Sánchez González

Licenciado en Ciencias Químicas

Los abajo firmantes José Antonio Dobado Jiménez (Codirector y Tutor) y Santiago
Melchor Ferrer (Codirector):

CERTIFICAN que la presente Tesis, titulada:

**Caracterización del enlace químico en compuestos de boro, iluros y reacciones
de aza- y arsa-Wittig: QTAIM y análisis ELF de la densidad electrónica**

ha sido realizada por Ángel Sánchez González en el Departamento de Química
Orgánica, y autorizan su presentación para defensa pública para optar al grado de
Doctor en Ciencias Químicas – Doctorado Europeo

Fdo. _____
José Antonio Dobado Jiménez

Fdo. _____
Santiago Melchor Ferrer

Granada a _____ de 2007

RESUMEN

En este trabajo se estudian las propiedades del enlace químico en iluros y en otros compuestos químicos que presentan un enlace poco convencional. Entre éstos, se han estudiado los iluros de carbono, muy utilizados en síntesis orgánica, así como sus análogos de boro donde se dan fenómenos de hipervalencia. También se ha extendido el estudio a iluros de pnícógeno-pnícógeno, en los que además de estudiar el enlace químico se ha hecho un estudio de reactividad de algunos de estos compuestos. Otras estructuras derivadas del triborano, con capacidad de almacenar y desprender hidrógeno, han sido estudiadas con el objeto de esclarecer la naturaleza del enlace químico responsable de su comportamiento. Se han realizado análisis estructurales y energéticos de las estructuras objeto de estudio seguido de un estudio del enlace químico desde el punto de vista de la densidad electrónica mediante la teoría QTAIM y el análisis ELF. Para ello se han utilizado cálculos mecanocuánticos abinitio y DFT a niveles de teoría MP2 y B3LYP con funciones de base doble y triple- ξ

In this work the properties of the chemical bond in ylides and other compounds which present unconventional bonds have been studied, within these compounds, carbon ylides and their boron analogues which are extensively used in synthesis, were studied. Additionally this study has been extended to pnícogen-pnícogen ylides in which apart from studying the chemical bond in which, apart from studying the chemical bond, the reactivity for these compounds was studied. Other Triborane derivates able to store and release hydrogen atom, have been also studied, in order to shed light on the bonding scheme responsible of this behaviour. Structural, and energetic analyses have been performed on all these systems which was followed of electron structure analyses through QTAIM and ELF methodologies. For that purpose quantum mechanics calculations at MP2 and B3LYP with triple and double- ξ basis set have been carried out.

Agradecimientos

Quiero agradecer al Ministerio de Ciencia y Tecnología (BQU2002-01207) la financiación recibida sin la cual parte de este trabajo no habría sido posible. De igual modo agradecer los medios suministrados por la Universidad de Granada, a través del Centro de Servicios de Informática y Redes de Comunicaciones (CSIRC), quienes han suministrado el valioso tiempo de calculo necesario para este trabajo. Agradecer también el inestimable apoyo aportado por la Junta de Andalucía al FQM-174 GMDM (Grupo de Modelización y Diseño Molecular). También quiero expresar mi agradecimiento a los profesores B. Silvi y R. F. W. Bader por el desarrollo de los programas empleados para analizar la densidad electrónica.

Parte del trabajo contenido en esta memoria se ha realizado en Finlandia gracias a la beca CIMO TM-06-4394 que me permitió disfrutar de una refrescante estancia en el país nórdico. Dar las gracias también al centro de cálculo CSC (Centre of Scientific Computing, Espoo, Finlandia). Quiero dar las gracias a la maravillosa gente con la que me he encontrado en Helsinki, entre ellas Ritva, una persona fantástica quien me facilitó la integración en el edificio CIMO que gestionaba. Ante el dilema moral de mostrar gratitud a un posible miembro del tribunal, es inevitable expresarle mis más profundos agradecimientos a Markku Sundberg quien me facilito enormemente la integración en el país enseñándome (y a veces previniéndome) costumbres finlandesas, por mostrarme la preciosa naturaleza y bosques que dominan el país, por la cantidad de cosas que me enseñó sobre su país, y por innumerables cosas más. Gracias Markku!. También agradecer el comportamiento de las personas que me rodeaban en mi lugar de trabajo, Tero Pilvi fue una persona que de inmediato se mostró atento de un principio, no quiero olvidar a los demás compañeros de

despacho pero, sintiéndolo mucho, resulta imposible recordar como se escriben correctamente sus nombres. El nombre que me resulta imposible olvidar es el de Rolf Gula, hombre al que tengo que agradecer el cordial saludo que me dirigía, siempre que me veía, en las dos únicas palabras en castellano que sabía “*buenos días!!*”, algo que reconforta mucho cuando te encuentras en un país extraño, a pesar de que sea un día completamente oscuro y a -20°.

Aquí en mi tierra, tengo que agradecer enormemente a Lola toda la ayuda inestimable ayuda que siempre me ha aportado y sobre todo cuando es la hora de enfrentarse a algún tedioso trámite burocrático y a José por preocuparse tanto de la calidad de mí trabajo. A Santiago quien me ha guiado en gran medida durante éste “tortuoso” camino de hacer tesis durante tanto tiempo. No puedo olvidarme de Isaac, quien con sus scripts ha facilitado la vida enormemente tanto a mí como a los demás miembros del grupo, facilitando enormemente la tarea del cálculo. También tengo que agradecer a Fran toda la ayuda que me proporciono a la hora de sumergirme en el tan odiado y amado gentoo.

Tengo que dar las gracias también a mí familia quien soportó la idea de que yo me embarcara en este camino y me apoyó en todo momento. Cosa que hizo también Andrés, el único de la pandilla que realmente me ha apoyado y animado en este camino, ya que quizás sea el único del “grupo mortal” que entiende lo que supone tomar este camino.

Índice

1. Introducción	1
1.1 El enlace químico: breve introducción histórica	1
1.2 Criterios para la determinación del enlace químico	10
2. Objetivos	15
3. Antecedentes	17
4. Metodología	31
4.1 Métodos ab initio	31
4.1.1 Aproximación de Born-Oppenheimer.....	32
4.1.2 Aproximación de la función de onda multielectrónica	33
4.1.3 Función de onda antisimétrica, determinante de Slater	34
4.1.4 Principio variacional	35
4.1.5 Funciones base.....	36
4.2 Teoría del funcional de la densidad (DFT)	39
4.3 Métodos post-HF	41
4.4 Análisis topológico de la densidad electrónica $\rho(r)$	42
4.4.1 Teoría cuántica de átomos en moléculas (QTAIM).....	43
4.4.2 Función de localización electrónica (ELF)	51
4.5 Análisis NBO	55
5. Detalles computacionales	59
6. Resultados y discusión	61
6.1 Iluros de pnicógeno-carbono y sus análogos de boro	61
6.1.1 Estudio estructural	61
6.1.2 Topología de $\rho(r)$	64
6.1.3 Análisis de la función de localización electrónica (ELF)	76
6.1.4 Estudio energético y barreras de rotación	84
6.2 Iluros de pnicógeno-pnicógeno	95
6.2.1 Estudio estructural	96
6.2.2 Topología de $\rho(r)$	100
6.2.3 Análisis de la función de localización electrónica (ELF)	107
6.2.4 Barreras de rotación	123
6.3 Reacciones aza- y arsa-Wittig	135

6.3.1 Estudio estructural y perfiles energéticos de reacción	136
6.3.2 Topología de $\rho(r)$	141
6.3.3 Análisis ELF	148
6.4 Naturaleza del enlace químico en boranos con boro hipervalente: captación de hidrógeno	159
6.4.1 Triboranos	159
Datos geométricos y energéticos	160
Estudio de la densidad electrónica.....	164
6.4.2 Borosilanos.....	174
Datos geométricos y energéticos	175
Estudio de la densidad electrónica.....	177
7. Conclusiones	183
8. Apéndice	185
8.1 English translated excerpt	185
8.1.1 Introduction	185
8.1.2 Objectives.....	188
8.1.3 Background.....	189
8.1.4 Methodology.....	191
8.1.5 Computational details	194
8.1.6 Results	195
8.1.7 Conclusions	204
9. Artículos Publicados	207
10. Referencias bibliográficas	221

1. Introducción

1.1 El enlace químico: breve introducción histórica

En el presente apartado se repasan muy brevemente los conceptos históricos que han tenido una mayor influencia en el desarrollo de la teoría sobre la estructura molecular y el enlace químico. Dichos conceptos evolucionaron desde las ideas proporcionalistas y se volvieron cada vez más útiles y precisas para describir las propiedades de la materia, descubriéndose así nuevos aspectos de la estructura y organización de esta.

A principios del siglo XIX, los científicos estudiaban la materia utilizando métodos esencialmente químicos. Para ampliar el conocimiento de la estructura química, se intentó comprender cómo se agrupaban los elementos para constituir los compuestos, para lo que se usó el concepto de enlace químico. Frankland,¹ en 1852, propuso el concepto de valencia definiéndolo como: *“la tendencia o ley que prevalece, sin importar los caracteres de los átomos que se unen. Puede que el poder combinatorio del elemento atrayente, si se me permite el término, es siempre satisfecho por el mismo número de átomos”*. De esta manera, se empezó a utilizar la valencia en los compuestos químicos asignándoles números romanos, por ejemplo Fe(II), Fe(III), para representar el hierro con valencia II y III respectivamente.

Posteriormente en 1857, Kekulé² y Kolbe³ extendieron el concepto de valencia al carbono asignándole un valor de 4, basándose en que es el más usado por dicho elemento. Kekulé⁴ postuló que los átomos de carbono pueden unirse a otros átomos de carbono de un modo indefinido en largas cadenas, pero quizás el aporte

más significativo que realizó Kekule, fue su resolución de la estructura del benceno con su esquema de tres enlaces en resonancia dentro del anillo.^{5,6}

Otro químico de la época, Couper,⁷ llegó a una conclusión parecida en la que trata la capacidad de los átomos de carbono para formar cadenas. La formulación de Couper de la química del carbono ya recuerda mucho a la actual y fue quien utilizó por primera vez una línea entre los símbolos atómicos para representar el enlace.

Por otro lado, Butlerov⁸ empleó el término “*estructura química*” por primera vez, y estableció una forma de representarla, consistente en un esquema que muestra conexiones entre átomos vecinos. Además, este expuso claramente que todas las propiedades de un compuesto estaban íntimamente asociadas con su estructura molecular, postulando que a partir del conocimiento de los pasos necesarios para sintetizar un compuesto, siempre se podía llegar a determinar que átomos estaban enlazados entre sí.

Sin embargo, aún era pronto para que se estableciera una notación que especificara la distribución espacial de los átomos, o las características del enlace, siendo estas descripciones meros esquemas de la conectividad de los mismos. De esta manera, la representación tridimensional de los compuestos quedaba sin especificar.

El siguiente paso lo dieron van't Hoff⁹ y Le Bel,¹⁰ que en sendas investigaciones paralelas propusieron la orientación tetraédrica del carbono con enlaces en tres dimensiones. Pero este desarrollo estructural sólo fue aplicado al campo de la química orgánica, siendo Werner¹¹ quien desarrolló un concepto similar para los compuestos inorgánicos.

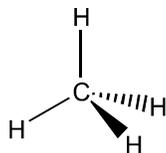


Figura 1: Estructura tridimensional de la molécula de metano.

Desde finales del siglo XIX hasta nuestros días, el enlace entre dos átomos se representa por una línea entre sus símbolos químicos, pero esto no aporta un significado más profundo sobre la estructura interna del enlace y las propiedades del mismo, por lo que muchos aspectos y propiedades moleculares quedaban aún por determinar.

Fue gracias al descubrimiento del electrón por Thomson,¹² y al modelo atómico de Bohr,¹³ lo que permitió a Lewis¹⁴ en 1916 asentar las bases de la moderna teoría electrónica de valencia. Estableció la formación de iones a través de capas cerradas de electrones (octetos), lo cual fue discutido paralelamente por Kossel.¹⁵ El enlace químico entre dos átomos fue denominado enlace covalente cuando los electrones forman parte de dos octetos simultáneamente. Lewis hizo hincapié en la importancia del fenómeno de los pares de electrones no compartidos y en la estabilidad que confiere al sistema los ocho electrones (compartidos o no), quedando los átomos de esta manera con una configuración electrónica análoga a los gases nobles. Nuevas ideas fueron además desarrolladas por otros investigadores, el trabajo de Langmuir¹⁶ fue determinante en la aplicación estas ideas. Muchas de las características de esta teoría están descritas en el libro de Lewis¹⁷ publicado en 1923.

El concepto de Lewis de describir el enlace mediante el apareamiento de electrones, no es del todo correcto ya que implica, entre otras cosas, que el enlace en la molécula de H₂ sería idéntico al de la molécula de F₂. Esto no es cierto, pues

aunque comparten el concepto de apareamiento de electrones, las longitudes y energías de formación son muy diferentes [H_2 : 436.5 KJ/mol (0.74 Å) y F_2 : 150.6 KJ/mol (1.42 Å)]. Por tanto es necesario ampliar la definición de enlace químico.

Heitler y London¹⁸ introdujeron en 1927 la *teoría de enlace de valencia* (TEV). Según esta teoría, el enlace H-H, se debe al solapamiento de los dos orbitales $1s^1$ de cada átomo. De esta manera, el enlace está formado por los dos orbitales atómicos que comparten una región común del espacio (para Lewis este enlace se da por simple apareamiento de los electrones de cada átomo). El comportamiento energético de un hipotético acercamiento desde el infinito, es el siguiente: inicialmente cuando los átomos están muy separados, éstos no interactúan por lo que tomamos esta energía como referencia. Cuando comienzan a aproximarse, la energía del sistema disminuye (se estabiliza), lo que continúa hasta llegar a un valor mínimo, donde el sistema posee la mayor estabilidad. Esta configuración corresponde a un solapamiento parcial de los orbitales $1s$. Así, queda descrito el enlace de la molécula de H_2 . Si la distancia continúa disminuyendo, aunque el solapamiento sigue aumentando, la energía aumenta rápidamente debido a la predominancia del término de repulsión internuclear sobre la estabilización debida al solapamiento. De este modo, con la TEV se solucionan las carencias del modelo de Lewis.

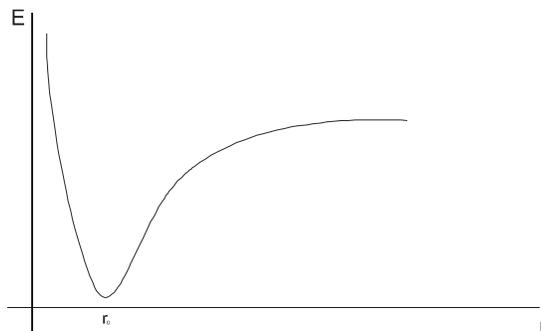


Figura 2: Curva hipotética de disociación para un enlace H-H, donde la energía es representada frente a la distancia interatómica.

Pero aun así, la TEV presentaba carencias, por ejemplo no es capaz de describir correctamente sistemas como la molécula de O_2 , ya que el apareamiento electrónico no explica el paramagnetismo de la molécula, propiedad que se manifiesta cuando hay electrones desapareados. Otra deficiencia es la que nos encontramos en el caso del diborano B_2H_6 , donde tampoco la estructura es justificada.

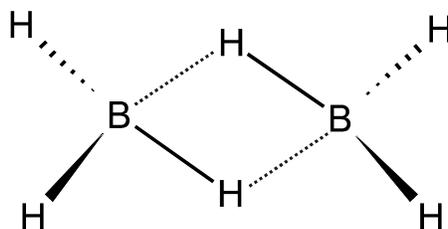


Figura 3: Dímero formado por dos moléculas de borano (B_2H_6).

La teoría de orbitales moleculares (TOM) se desarrolló posteriormente a la TEV, y fue establecida por la labor realizada por Hund,¹⁹ Mulliken,²⁰ Slater, y Lennard-Jones.²¹ Este desarrollo se basó fundamentalmente en las aportaciones

realizadas por Schrödinger²² en 1926. Inicialmente se denominó “*teoría de Hund-Mulliken*”, y rebautizada por el propio Mulliken en 1932 como teoría de orbitales moleculares, y fue a partir de 1933 cuando comenzó a ser ampliamente conocida y aceptada.

En esta teoría, los orbitales moleculares (OM) se construyen por combinación lineal orbitales atómicos (CLOA). Cuando los OA interactúan constructivamente, el autovalor correspondiente a su combinación disminuye de energía, y se dice que dan lugar a un OM enlazante. Cuando lo hacen destructivamente, originan un OM antienlazante. Las combinaciones de OA son tales que n OA dan lugar a n OM. La simetría es un factor importante a la hora de aplicar esta teoría, ya que indica qué orbitales producen combinaciones enlazantes, antienlazantes o simplemente no enlazantes. En la **Figura 4** se ilustra el diagrama de OM para la molécula de formaldehído.

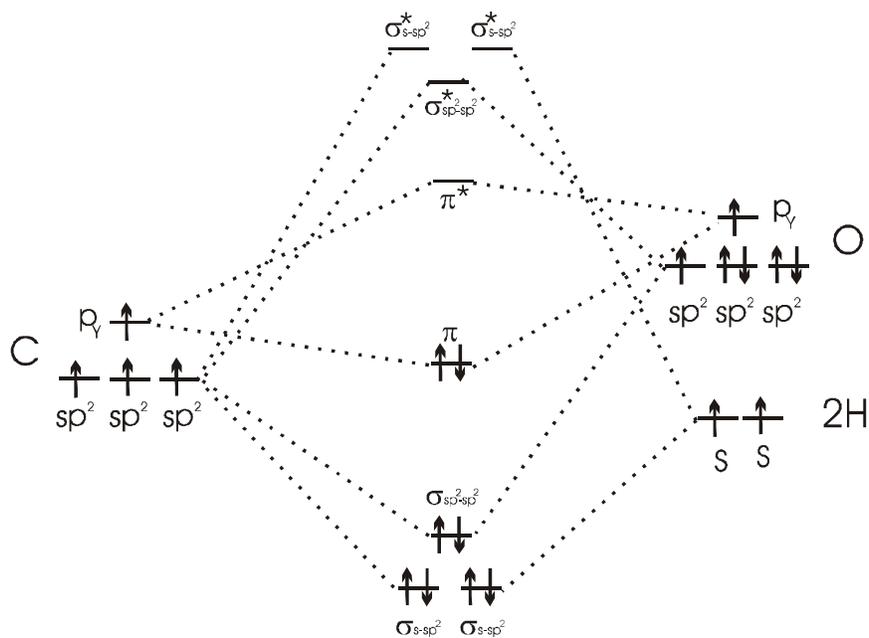


Figura 4: Diagrama de orbitales moleculares para el formaldehído formados a partir de los orbitales atómicos de valencia.

Considerando los solapamientos orbitales que tienen lugar según este diagrama, desde el punto de vista geométrico, esta molécula adoptará una disposición trigonal plana, el modelo *Valence Shell Electron Pair Repulsion*²³ (VSEPR) lleva al mismo resultado para la descripción geométrica de este compuesto.

Todo este desarrollo ha aportado conceptos que han sido incorporados en la concepción actual del enlace químico, siendo la aportación de la química cuántica la más relevante hasta el momento. Esta no sólo ha proporcionado un método para el cálculo de propiedades moleculares, sino que ha llevado a la elucidación del fenómeno implicado en la formación de un enlace covalente entre dos átomos, retirando el velo de misterio que cubrió el enlace durante décadas.

Visto todo el desarrollo histórico que ha tenido el concepto de enlace químico este ha sido clasificado. En función del tipo de apareamiento electrónico que pueden presentar las estructuras se conocen tres casos extremos de enlace químico: electrostático, covalente, y metálico. Esta clasificación a veces puede considerarse arbitraria ya que como se ha dicho son tres casos extremos idealizados puesto que la mayoría de los compuestos se hallan en situaciones intermedias.

Linus Pauling,²⁴ Nobel de Química en 1954 por sus aportaciones sobre la naturaleza del enlace químico, trató de definir universalmente este concepto como: *“Hay enlace químico entre dos átomos o grupos de átomos en el caso de que las fuerzas que actúan entre ellos es tal que conduce a la formación de un conjunto con suficiente estabilidad como para considerarlo una especie molecular independiente”*.

Con esta definición podemos considerar como enlace químico el fenómeno que se produce entre los cationes de sodio y los aniones de cloro en los cristales de cloruro sódico. El concepto de enlace iónico ya fue propuesto por primera vez por W. Kossel en 1916 en lo que él llamó "*teoría de la electrovalencia*". La interacción electrostática no sólo se reduce a los cristales iónicos. También puede darse el caso del ión-dipolo, como en el caso del $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ y muchos otros complejos de metales de transición donde el enlace entre el átomo central y las moléculas que lo rodean tiene un marcado carácter electrostático debido a la carga positiva del catión central y al carácter dipolar permanente de las moléculas de agua, al igual que sucede entre las propias moléculas de agua con los llamados enlaces de hidrógeno. Dicha interacción fue mencionada por primera vez por Lassetre,²⁵ lo que abrió el paso a todo un conjunto de enlaces débiles aunque con consecuencias notables. Además, otro tipo de interacciones electrostáticas también son responsables de pequeñas atracciones producidas por dipolos transitorios en las moléculas. Esta débil interacción electrostática fue propuesta por Jacobus van der Waals, Nobel de Física en 1910. Pero este tipo de interacciones no se suelen considerar enlaces químicos, ya que no llevan a una especie química definida, aunque sí producen efectos en el estado de la materia (el helio líquido a bajas temperaturas adquiere dicho estado de agregación gracias a las fuerzas de tipo van der Waals).

El segundo tipo de enlace es el llamado enlace covalente, expresión que sustituyó a la de pares de electrones compartidos. Esta simplificación fue introducida por Langmuir,²⁶ basándose en la idea que los átomos tienden a adquirir la configuración de gas noble, que es la que les confiere mayor estabilidad. Así tienden a completar su última capa con ocho electrones (regla del octeto), de tal manera que se asimila la teoría de Lewis. Históricamente este enlace se ha representado con una

línea, o dos puntos entre los átomos, que representan un par de electrones compartido. Cuando un átomo adopta un electrón que comparte con otro átomo, modifica su carga. Aquí aparece el concepto de carga formal que fue introducido por Langmuir²⁶ describió por primera vez en 1921, aunque él lo llamó “*carga atómica residual*”. Dicha carga se representa con un signo positivo o negativo junto al átomo. Pero estas no residen exclusivamente en los átomos que marcan, ya que pueden deslocalizarse en diferentes zonas del espacio.

De esta manera, el óxido de trimetilamina presenta un enlace entre el O y el N, similar a un doble enlace, formado por un enlace sencillo covalente y uno iónico, a este enlace lo denominó Lowry^{27,28} “*enlace doble semipolar*”, y Sidgwick²⁹ “*conexión coordinada*” junto con un símbolo especial, para indicar la transferencia de carga de un átomo a otro.

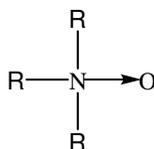


Figura 5: Esquema para un enlace coordinado.

Por último, el tercer tipo de enlace comúnmente aceptado, es el enlace metálico. Este tipo de enlace ha sido relativamente marginado históricamente ya que no ha sido estudiado tan ampliamente como los enlaces que presentan moléculas discretas. La característica más llamativa del enlace que une a los átomos en las estructuras metálicas, es que los electrones que forman parte de dicho enlace pueden moverse a lo largo de la estructura, dando lugar a la alta conductividad eléctrica y térmica de los metales. Esta movilidad de los electrones ha sido descrita como *deslocalización tridimensional* por Mo y Yañez,³⁰ de forma análoga a la

deslocalización bidimensional que pueden presentar los electrones π en una estructura de grafito. De esta manera, las funciones que describan los electrones del metal deben necesariamente poseer la periodicidad del cristal

Sin embargo, a pesar de los diferentes tipos de enlaces químicos que se han descrito, cuando se representan estructuras, se tiende a la excesiva simplificación de representar los átomos unidos por una línea, pero esto es una idealización. En ocasiones, aplicando la regla del octeto de Lewis podemos encontrar que hay diferentes estructuras para describir una misma sustancia química, ya que hay que tener en cuenta las posibles formas de resonancia, de modo que nos hallamos ante el dilema de saber cuál es la estructura correcta de la molécula y cuál de las representaciones de Lewis es la válida para describir nuestro sistema.

1.2 Criterios para la determinación del enlace químico

Actualmente, se están usando en la literatura científica diferentes propiedades del sistema molecular para describir un enlace químico. Se consideran propiedades diversas como: parámetros geométricos, espectroscópicos, energéticos, electrónicos, etc.

La geometría molecular ha sido para muchos autores la herramienta principal en la determinación del enlace químico presente en una molécula. Atendiendo únicamente a la disposición espacial presentada por los átomos, se puede llegar a asignar de este modo el orden de enlace y el tipo de hibridación que presentan. En esta consideración, se le da mucha importancia al valor experimental o teórico de las

distancias de enlace. Guiándose por los valores de las distancias interatómicas se podría proponer qué átomos están enlazados y cuáles no. Un ejemplo se encuentra en el dímero de ácido acético. Estas distancias interatómicas son suficientes para proponer a que átomo de oxígeno se encuentra enlazado el H, por un enlace covalente convencional (1.0 Å) y por un enlace de hidrógeno (1.6 Å). Una situación similar la encontramos en las moléculas de agua interaccionando entre sí, a través de enlaces de hidrógeno, donde un átomo de H interacciona con el O de otra molécula de agua.

Este tipo de criterios, pueden llevar a conclusiones erróneas, debido a que si bien los parámetros geométricos de una molécula nos pueden dar una idea del tipo de enlace que posee, en ciertas circunstancias estos parámetros no son la condición determinante para asegurar que dicho enlace exista o especificar qué tipo de enlace tiene lugar. Esto suele ocurrir cuando hay estructuras donde existen tensiones y deformaciones, haciendo que dos átomos estén próximos entre sí aunque no exista enlace entre ellos.

También se han utilizado los resultados espectroscópicos para clasificar los enlaces químicos presentes en las moléculas. Por ejemplo, en el caso de la espectroscopia infrarroja (IR) donde se utilizan las frecuencias de vibración para caracterizar los enlaces, estas vibraciones suelen presentar frecuencias correspondientes a estados vibracionales discretos, y dependen tanto de la masa de los núcleos involucrados en el enlace como de la fuerza de unión entre ellos. Es por esto por lo que la espectroscopia IR es muy utilizada para caracterizar los enlaces químicos. Así, según el enlace químico que se de entre dos átomos, la absorción aparece en unas zonas u otras del espectro, p.ej. un enlace sencillo C-O presenta absorción en torno a 1200-1500 cm^{-1} , mientras que el enlace doble C=O del

formaldehído da una banda de absorción alrededor de 1720-1740 cm^{-1} . El inconveniente de estos estudios espectroscópicos es que con determinadas moléculas complejas, los espectros de vibración presentan zonas muy saturadas que son difíciles de interpretar, impidiendo la caracterización de las mismas.

Desde el punto de vista de la Química Computacional, desde los años 70 se hacen estudios de las estructuras y propiedades moleculares. Se pueden clasificar los enlaces atendiendo a la estructura electrónica, derivada de cálculos de OM. De esta manera se han estudiado los orbitales moleculares, y se ha descrito el enlace químico según la forma que presentan estos orbitales. Reed, Curtis y Weinhold³¹ desarrollaron el análisis NBO que se basa en la contribución de OA para formar los OM. Otro desarrollo para el estudio del enlace químico fue el aportado por Morokuma,³² llamado EDA (Energy Decomposition Analysis), con el que se caracteriza el enlace químico mediante la partición de su energía en tres componentes, la interacción electrostática, la interacción de orbitales, y la repulsión de Pauli.

El problema de estos métodos radica en que la caracterización del enlace químico, es descrita partiendo de conceptos abstractos, como orbitales moleculares y orbitales atómicos, ya que no son observables desde el punto de vista de la Mecánica Cuántica y por tanto no son directamente comparables con ninguna medida experimental. Es por esto que para el desarrollo del presente trabajo se han elegido una herramienta basada en el estudio de un observable como la densidad electrónica $\rho(r)$ la cual puede obtenerse a partir cálculos teóricos y también mediante resultados experimentales de difracción de rayos X.

Se ha utilizado la Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (QTAIM) y el análisis de la Función de Localización Electrónica (ELF). La teoría QTAIM,

desarrollada por Bader,^{33,34} estudia la densidad electrónica extraída a partir de las funciones de onda de los cálculos mecanocuánticos, con lo que podemos estudiar la forma y topología de la densidad electrónica. Análogamente, tenemos el análisis *Electrón Localization Function* (ELF) introducida por Becke y Edgecombe³⁵ a finales de los años 90. Dicha función esta asociada a la probabilidad de encontrar una pareja de electrones con espín antiparalelo, o lo que es lo mismo, dos electrones apareados.

2. Objetivos

Se define como iluro a un compuesto químico cuya estructura de Lewis se puede representar mediante la presencia de cargas de signo contrario en átomos adyacentes. Desde el punto de vista de la síntesis orgánica, los más característicos son los iluros de fósforo que intervienen en la conocida reacción de Wittig.³⁶ De forma análoga lo hacen los iluros de pnícogeno-pnícogeno, entre los cuales destaca el compuesto de fósforo y nitrógeno, y que se emplea también en la reacción aza-Wittig. Por lo que respecta a estos compuestos, el objetivo de este trabajo es obtener resultados teóricos rigurosos así como estudiar la reactividad de algunos de ellos y la naturaleza del enlace químico que presenta hipervalencia. De este modo, los objetivos que se pretenden alcanzar se listan a continuación.

- Obtener geometrías precisas y extraer funciones de onda para poder estudiar la densidad electrónica. Describir con precisión la estructura electrónica mediante la teoría QTAIM y ELF para poder caracterizar la naturaleza de los enlaces químicos presentes, especialmente el enlace central. Estudiar la densidad electrónica con diferentes sustituyentes para evaluar la influencia de la sustitución electrónica en el enlace central. Someter el enlace a rotaciones y evaluar el perfil energético debido a la rotación del enlace central.
- Determinar la reactividad de estos iluros de pnícogeno-pnícogeno implicados en reacciones modelo de síntesis orgánica, así como sus análogos aza-Wittig y la incipiente arsa-Wittig. Describir la evolución de las propiedades electrónicas en los enlaces durante el transcurso de la reacción y clarificar mediante el estudio de la topología de la densidad electrónica, la reactividad

de sendas reacciones. Comparar dicha reactividad y comportamiento para distintos sustituyentes que modifiquen el entorno electrónico de los átomos implicados en el enlace central.

- Estudiar la densidad electrónica en el triborano y derivados de este que presentan hipervalencia en uno de sus átomos de boro. Algunos de éstos derivados se han manifestado experimentalmente como una buena alternativa energética como almacén de hidrógeno. Clarificar qué tipo de enlace forma la estructura principal del triborano. Mediante la determinación de su estructura, y el análisis de la densidad electrónica, comprender los mecanismos que le confieren la propiedad mostrada experimentalmente de almacenar hidrógeno. Diferenciar las propiedades del enlace que muestra el hidrógeno captado. Evaluar dichos enlaces mediante los perfiles energéticos de la disociación de dicho hidrógeno. Por último, extender dicho estudio a derivados con silicio ya que se ha probado que puede formar estructuras estables y formar derivados de los boranos.

3. Antecedentes

En este apartado se hará un repaso de los antecedentes bibliográficos sobre los compuestos que se abordarán en este estudio, se consideran los antecedentes que atienden a la naturaleza del enlace químico tanto en iluros como en triboranos y sus derivados. Uno de los problemas que plantean los compuestos con fenómenos de hipervalencia es la determinación de su enlace químico. Para ello es fundamental determinar qué entorno electrónico poseen dichos átomos. Existen situaciones donde los átomos pueden presentar a su alrededor un número de enlaces superior al convencional, lo que lleva a la violación de la regla del octeto de Lewis. Esto puede suceder en los iluros, donde hay controversia en la bibliografía sobre que tipo de enlace presentan.

Al igual que en estos iluros, ciertos compuestos de boro presentan estructuras que violan la regla del octeto de Lewis (por ser deficiente en electrones). Por ellos, es muy difícil encontrar en la bibliografía una descripción correcta de la naturaleza del enlace químico en este tipo de compuestos. La caracterización de enlaces de este tipo es algo que permanece ausente en la bibliografía, y los antecedentes que encontramos no llegan a resultados concluyentes, existiendo algunos contradictorios.

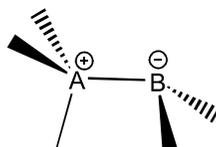


Figura 6: Esquema genérico de un iluro estudiado donde dos átomos adyacentes presentan cargas de signo contrario.

Los iluros fueron descubiertos por Stevens y cols.³⁷ y desde entonces su interés ha ido en incremento debido a su utilidad. Durante las últimas décadas³⁸ el uso en síntesis orgánica de iluros orgánicos de nitrógeno, fósforo y azufre ha experimentado un gran avance, gracias a la versatilidad que ofrecen para la funcionalización de compuestos orgánicos³⁹⁻⁴¹. En la actualidad, la química de los iluros cubre un amplio rango de trabajos tanto sintéticos, mecanísticos como teóricos.^{42,43} Uno de los iluros más empleados en síntesis orgánica es el iluro de trifenilfosfina, en el que el átomo de fósforo puede presentar valencia 5, en la forma resonante de ileno.

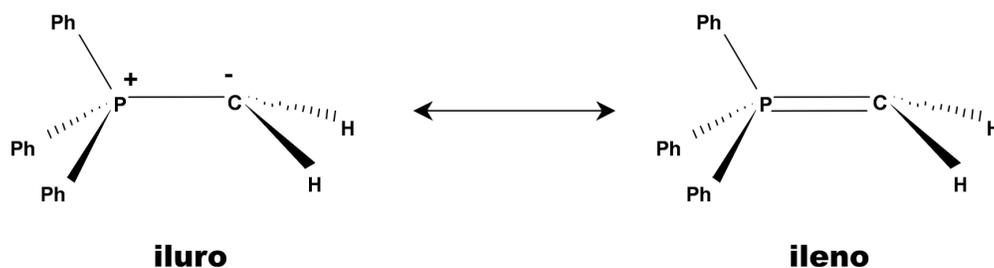


Figura 7: Formas resonantes para el iluro de trifenilfosfina.

Determinar cual de estas formas resonantes describe mejor las características de este compuesto y el tipo de enlace (sencillo o doble) que presenta, ha sido un punto de discusión y controversia durante mucho tiempo. Debido a que se asume que en la estructura resonante no polar (ileno) el heteroátomo adyacente al carbono posee 10 electrones, se hace necesario considerar la participación de sus orbitales *d*, lo que no es posible para los iluros de nitrógeno.⁴⁴⁻⁴⁷ Estudios estructurales indican que la forma predominante es la polar para el caso del nitrógeno.^{42,48,49}

Uno de los primeros estudios teóricos sobre iluros lo realizó Bachrach,⁵⁰ donde usando metodologías HF, describe distintos compuestos de P y C, y asigna la forma iluro (enlace sencillo) a estos compuestos basándose en aspectos geométricos.

El ángulo de piramidalización del C fue determinante para esta conclusión, ya que observó que el carbono no disponía de una geometría completamente plana, correspondiente a un carbono con hibridación sp^2 .

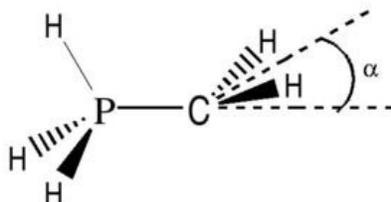


Figura 8: Esquema estructural para el iluro de fósforo y carbono, la variación del ángulo α puede ser un criterio para caracterizar la estructura.

Sin embargo, otros estudios análogos basados en el análisis de geometrías aportan resultados distintos, llegando a la conclusión de que el iluro de P y C presenta un enlace doble (estructura ileno). El criterio para asignar el tipo de enlace, fue la distancia P-C.⁵¹ Así mismo Takashi y cols.⁵² estudió distintos iluros de carbono de la familia de los pnictógenos usando métodos HF y MP2, y al igual que con distintos sustituyentes en el pnictógeno, de tal forma que el enlace se forzaba a ser doble o sencillo. De esta manera comparó el iluro de fósforo con el compuesto análogo que presentaba un enlace doble, y vio que la distancia P-C se diferenciaba muy poco.

Tabla 1: Distancias de enlace P-C para distintas estructuras⁵² donde se compara la distancia del iluro con una distancia donde el fósforo y el carbono presentan un doble enlace estándar.

Compuesto	Distancia P-C (Å)
H_3PCH_2	1.681
$HP=CH_2$	1.679

No sólo hay trabajos que se centran en los aspectos geométricos, también se ha utilizado el análisis de OM de estos compuestos para asignar el tipo de enlace P-C. Dransfeld y cols.⁵³ estudiaron los OM para este iluro y otras estructuras análogas, empleando los métodos MP2 y B3LYP. Observó la presencia de un OM enlazante que se extendía a lo largo de la dirección de la unión P-C, y que estaba principalmente constituido por un orbital *p* del carbono. De esta manera Dransfeld y cols. concluyeron que el enlace entre el P y el C es doble.

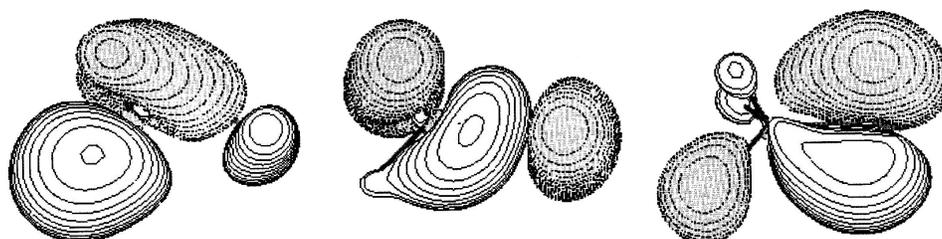


Figura 9: Distintos orbitales moleculares del mismo iluro de fósforo y carbono, fósforo (izquierda) y carbono (derecha) del trabajo original de Dransfeld y cols.⁵³

Aparte de los análisis realizados mediante aspectos geométricos y de OM, también se han descrito estudios que incluyen aspectos energéticos. En algunos trabajos se aportan resultados de barreras de rotación, donde se encuentran valores muy bajos para dichas barreras, concluyendo que el enlace central P-C es sencillo.⁵⁴ Por ejemplo, Molina y Aljarin⁵⁶ estudian la barrera de rotación del enlace P-C, calculando la diferencia de energía entre los rotámeros **a** y **b** (**Figura 10**).

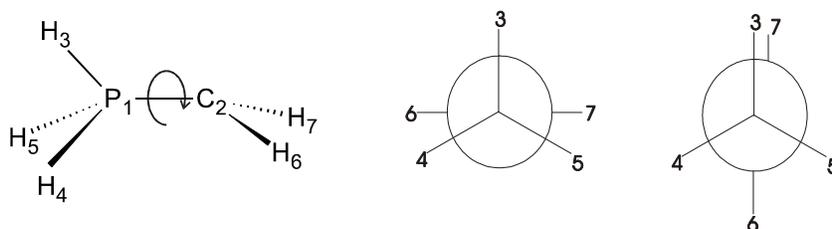


Figura 10: Esquema de los rotámeros de iluros de fósforo empleados para el estudio de la barrera de rotación por Molina y Aljarin.⁵⁶

La diferencia de energía calculada entre estos dos rotámeros **a** y **b** es muy baja, inferior a 1 Kcal/mol. Por tanto, dichos autores concluyeron que el enlace P-C para estos compuestos debe tener carácter sencillo (forma iluro).

Sin embargo, la discrepancia encontrada en bibliografía al definir este enlace mediante criterios arbitrarios, se pone de manifiesto con el trabajo de Nyulászi y Veszprémi⁵⁷ que, basándose en aspectos energéticos, llega a conclusiones opuestas analizando la fortaleza del enlace central P-C con métodos HF, MP2 y MP4. De igual forma estudió el compuesto en el que el fósforo posee un sólo hidrógeno de manera que el enlace P-C adopta un carácter doble.

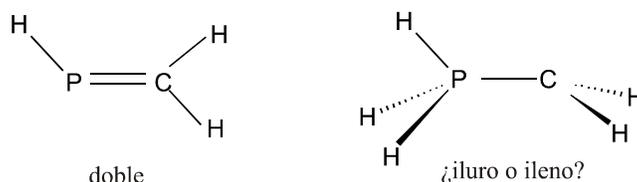


Figura 11: Estructuras utilizadas en el trabajo de Nyulászi y Veszprémi para la determinación del tipo de enlace químico en iluros mediante el estudio comparativo de su fortaleza.⁵⁷

De este modo, Nyulászi y Veszprémi concluyeron que el compuesto presentaba un enlace central doble, debido a la similitud en la fortaleza del enlace central para ambas estructuras.

Conjuntamente a los estudios estructurales, energéticos y a los resultados basados en el análisis de OM, presentados anteriormente, han aparecido en la literatura trabajos que se centran en criterios electrónicos para la caracterización del enlace P-C. En estos se pretende asignar un orden de enlace a la unión entre el P y el C, dando como resultados órdenes de enlace fraccionarios.⁵⁸ Una interpretación parecida es la que proporcionan los trabajos de Mitrasinovic,⁵⁹⁻⁶¹ donde analiza los “índices de compartición”. Estos índices miden el grado en que los electrones están

compartidos entre dos volúmenes, asignando a un enlace sencillo un valor de 1.3. Así, Mitrasinovic llega a resultados aparentemente contradictorios según los volúmenes que considere para en la estimación de dichos índices (átomos o fragmentos moleculares).

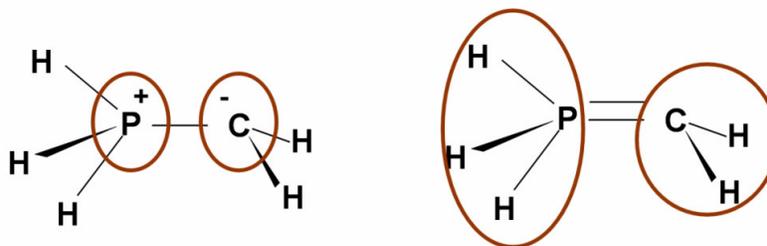


Figura 12: Representación de los distintos volúmenes, empleados en la estimación de los *índices de compartición*.⁵⁹⁻⁶¹

Considerando los volúmenes de los átomos de P y C, los resultados confirman la forma iluro con enlace sencillo, mientras que usando los volúmenes de los grupos PH_3 y CH_2 se obtienen resultados concordantes con la forma ileno de doble enlace. Esta ambigüedad manifiesta cierta arbitrariedad de la metodología empleada.

Con todo esto se evidencia la discrepancia bibliográfica a la hora de caracterizar la naturaleza del enlace químico para estos compuestos. Además, dada la importancia de estos compuestos en síntesis orgánica, se hace aún más necesario finalizar la mencionada discrepancia, ya que la reacción de Wittig³⁶ es una de las más utilizadas para la diversificación de estructuras a partir de grupos cetónicos.

Isoelectrónicamente al iluro de fósforo y carbono, tenemos los iluros de pnicógeno. Estos fosfoazo-compuestos fueron sintetizados por primera vez por Staudinger y Meyer⁶² en 1919 y desde entonces se han demostrado enormemente útiles en síntesis orgánica.⁶³⁻⁶⁵ La reacción de aza-Wittig en la que se emplean los iminofosforanos (R_3PNR) experimentó su desarrollo en los años 70,^{66,67} por lo que

estos compuestos han sido estudiados experimentalmente con amplitud, y más recientemente con el caso del arsénico. El pionero de estos trabajos de síntesis fue Protasiewicz y cols., quienes desarrollaron la correspondiente variante, arsa-Wittig.⁶⁸⁻⁷⁰ sin embargo la caracterización del enlace continúa siendo una laguna en la química teórica de estos compuestos, ya que se mantienen distintas interpretaciones del enlace entre los átomos de pnícógeno. Pamidighantan y cols.⁷¹ atribuyen al compuesto H_3PNH un cierto carácter de triple enlace basándose en el análisis de OM y de datos geométricos. Por otro lado, a esta misma estructura se le ha dado un carácter zwitteriónico a partir de datos geométricos y energías de enlace.^{56,72} También la existencia de una estructura con cargas separadas es apoyada por estudios teóricos basados en la basicidad de estos compuestos,⁷³ basicidad que tiene origen en la carga negativa que soporta el átomo de nitrógeno en la forma de iluro. Este último estudio se inclina por la estructura de iluro basándose en la tendencia que tiene el nitrógeno a captar un protón. Otros trabajos describen este compuesto, simultáneamente, desde un punto de vista experimental y teórico,⁷⁴ siendo un estudio amplio y riguroso sobre el comportamiento de estos compuestos. Ahí se encuentran datos sobre la diversidad conformacional, comportamiento espectroscópico, así como datos sobre la interacción de estos compuestos con metales. Pero, pese a la amplitud de este estudio, aún queda desatendida la descripción precisa del enlace químico.

Respecto a otros compuestos análogos, hay que decir que existen casos (H_3NNH) en los que no hay controversia, y que todos los autores^{71,73} que han caracterizado dichos compuestos con distintos métodos, coinciden en asignar la forma iluro, y concluyen que la forma zwitteriónica es la que se muestra en esta estructura. De igual forma, otro compuesto que puede presentar dualidad iluro-ileno es el fosfinofosforano H_3PPH , el cual ha sido estudiado desde un punto de vista energético

y estabilidad con su tautómero. De esta manera, la migración interna del protón desde un fósforo a otro es el tema central que podemos encontrar en los estudios teóricos de este compuesto.^{75,76} Nuevamente, se evade la discusión sobre la naturaleza del enlace químico en esta estructura. Además, los derivados de arsénico no han sido caracterizados teóricamente por lo que serán objeto de estudio en el presente trabajo.

Para la mayoría de los iluros de pnicógeno especificados, todos los resultados de los trabajos publicados concluyen con la idea en común en la que estos compuestos son estables con una barrera energética para la transformación en el tautómero. Esto se debe a que generalmente estos compuestos han sido estudiados desde una perspectiva limitada a las propiedades energéticas, por lo que el estudio de la topología de la densidad electrónica ha sido la gran laguna en estos trabajos. Aún así, podemos encontrar trabajos teóricos donde, vista las aplicaciones de estos iluros, se intenta reproducir y caracterizar teóricamente reacciones de tipo Wittig.

No sólo la caracterización de las estructuras en estos compuestos hipervalentes ha sido objeto de estudio, sino que se han intentado describir teóricamente las reacciones químicas con iluros de pnicogeno-pnicogeno. Nuevamente nos encontramos que todos los trabajos están enfocados en la descripción geométrica y energética de la reacción. Cossío y cols.⁷⁷ llegaron a la conclusión de que la aza-Wittig es una reacción de cicloadición [2+2], en un estudio puramente mecanístico. Análogamente al trabajo anterior, existen otros trabajos⁷⁸⁻⁸⁰ donde se investiga la reacción de forma similar, pero solamente se centran en la comparativa de reactividad según los sustituyentes que se presenta el átomo de fósforo. En la misma línea se encuentra el trabajo de Koketsu y cols.,⁸¹ el cual es un detallado estudio de

reactividad, donde además, como conclusiones secundarias, añaden que la forma iluro está favorecida para las estructuras estudiadas.

La trascendencia de este tipo de reacciones en química orgánica es crucial ya que se funcionalizan compuestos de carbono con heteroátomos (en el caso de la aza-Wittig con nitrógeno). Esto queda patente en el trabajo recopilatorio de Molina y cols.⁵⁶ donde se hace una amplia y exhaustiva revisión de las posibilidades que da la reacción de aza-wittig. Aun así, desde el punto de vista teórico, todavía no han sido caracterizadas de una manera rigurosa, limitándose estos trabajos a dar una visión meramente energética y estructural. Al igual que en el estudio del enlace químico de los reactivos de estas reacciones (los iluros), dichas reacciones no han sido aún caracterizadas mediante análisis topológico de $\rho(r)$.

Como vía paralela al estudio de la naturaleza del enlace químico en estos compuestos, en esta tesis se recogen resultados obtenidos durante mi estancia en la Universidad de Helsinki. Donde se han estudiado una serie de compuestos de boro los cuales presentan hipervalencia en al menos uno de sus átomos de boro. Aplicando metodologías análogas al estudio de los iluros de boro, se han abordado derivados del triborano, donde el boro tiene una conectividad peculiar, y donde se ha observado una estructura electrónica muy especial. Los compuestos derivados del triborano son una prometedora opción como almacén de hidrógeno. Sneddon⁸² aporta resultados donde el amonio triborano es capaz de desprender en ciertas condiciones un gran número de equivalentes de hidrógeno molecular.

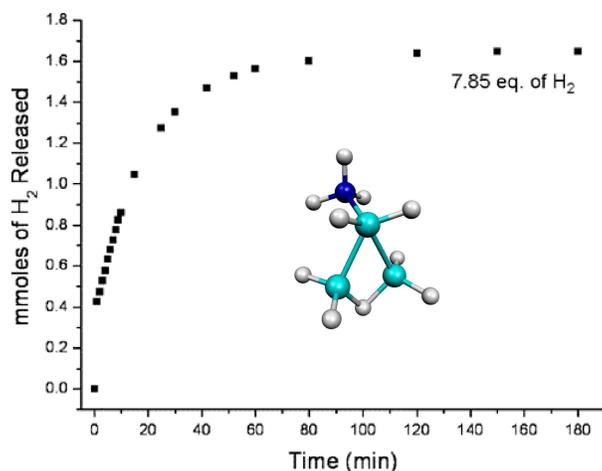


Figura 13: Esquema del compuesto estudiado por Sneddon⁸² y su gráfica de producción de H₂ del trabajo original.

La capacidad que ciertos derivados del boro presentan como potenciales almacenes de hidrógeno ya se ha tratado en bibliografía desde muchos puntos de vista, tanto experimentales como teóricos, y con una gran diversificación en los sistemas estudiados. Los trabajos publicados en los que se informa de otros compuestos químicos susceptibles de comportarse como almacenes de hidrógeno, van desde compuestos inorgánicos de níquel y magnesio⁸³ hasta hidruros metálicos de Li, Mg, además de compuestos inorgánicos con boro, según se refleja en el estudio realizado por Sudhakar y cols.⁸⁴ Las posibilidades energéticas del almacenaje de hidrógeno no han sido solamente enfocadas con anterioridad desde el punto de vista de compuestos inorgánicos. También el hidrógeno retenido en estructuras de carbono similares al grafito ya ha sido tenido en cuenta, por Scanlon y cols.⁸⁵ donde mencionan al coranuleno como una posible opción, siendo esta estructura de carbono la que se coordina o retiene la molécula de H₂. Siguiendo esta línea de investigación, encontramos estudios basados en simulaciones de mecánica molecular de macro estructuras interaccionando con moléculas de hidrógeno. Mpourmpakis,⁸⁶ analiza el comportamiento de moléculas de H₂ en superficies de nanotubos de Si y C mediante simulaciones de mecánica molecular. Análogamente, Cao⁸⁷ han simulado la

absorción de hidrógeno en superficies de materiales de carbono. Un nuevo paso en esta dirección es estudiar estos materiales experimentalmente. Chen⁸⁸ publica datos experimentales de la retención de hidrógeno en nanotubos, pero lo realmente llamativo de este trabajo es la presencia de boro en la composición de estos tubos, revelando el papel fundamental que representa el boro a la hora de almacenar hidrógeno.

Pero lo que hace tomar una dirección completamente diferente en lo referente al perfil de los sistemas candidatos a almacén de hidrógeno son los objetivos marcados por el departamento de energía de los EEUU.⁸⁹ Con estas directrices se busca una alternativa energética que parta de compuestos de bajo peso molecular pero a la vez posean un elevado porcentaje del peso molecular en hidrógeno. Esta es la idea que sigue Keaton,⁹⁰ que como Sneddon y Yonn⁸² utilizan compuestos con boro y nitrógeno.

Sneddon y Yonn⁸² aportan datos del volumen de hidrógeno gaseoso que puede desprender el compuesto estudiado en cuestión, particularmente para el amoniotriborano, donde el triborano es sustituido por un grupo NH_3 en uno de los átomos de boro. Previamente a este trabajo, ya se habían realizado estudios similares con el objeto de ver la capacidad energética de compuestos análogos.⁹¹⁻⁹³ Evidentemente, el interés de estos compuestos radica en su alta densidad de hidrógeno y su bajo peso molecular. Con este tipo de compuestos nos encontramos un vacío en lo referente a la química computacional, donde apenas se han realizado estudios teóricos de la naturaleza del enlace químico. Sin embargo existen cálculos sobre estructuras similares al triborano que sirven como base al compuesto propuesto por Sneddon y Yonn. Jemmis⁹⁴ aporta un amplio repertorio de estructuras y derivados

posibles del triborano, al igual que Li⁹⁵ que analiza estructuras e isómeros de boro con nitrógeno. Según Sneddon y Yonn la presencia del nitrógeno es fundamental para que el triborano sea capaz de almacenar un átomo de hidrógeno.

Pero quizás donde la versatilidad del boro y su amplio espectro de posibilidades queda más claramente reflejada es en el trabajo de Gantasala⁹⁶ donde se hace un amplio estudio de un gran número de estructuras y conformeros posibles del triborano, extendiéndose al aluminio y galio. Este trabajo da como resultado un gran número de estructuras sorprendentes cuyas geometrías son difíciles de predecir a priori. Debido a esto, Gantasala aporta información relevante sobre las posibles estructuras de mínima energía que se obtienen de la estructura base del triborano empleada por Sneddon y Yonn Pero aún así, se limita a enumerar y describir las estructuras, no se profundiza en la naturaleza del enlace químico ni en las propiedades de los compuestos que describe. Sin embargo, también encontramos con el estudio de Cioslowski⁹⁷ donde se analizan las funciones de onda de distintos diboranos y triboranos, y se estudian las estructuras electrónicas mediante la teoría QTAIM. De esta manera, se puede caracterizar la densidad electrónica, entrando así en la discusión sobre la naturaleza de enlaces químicos en compuestos, allí donde en anteriores trabajos solo se describían aspectos geométricos y energéticos.

Un resultado notable desde el punto de vista del enlace químico en los compuestos de boro fue el de Hoefelmeyer y Gabbai⁹⁸ que sugiere un enlace B-B con un sólo electrón entre ambos átomos de boro, donde el boro presenta además tres enlaces con distintos sustituyentes. Estos resultados se basan en datos experimentales y cálculos teóricos realizados mediante métodos DFT.



Figura 14: Gráfico de OM obtenidos por Hoefelmeyer⁹⁸ para un enlace B-B con un solo electrón (SOMO), figura extraída del trabajo original.

Dicha línea de investigación comenzó con el estudio de la síntesis de aniones radicales de boro,⁹⁹⁻¹⁰¹ $R_3B\cdot$ isoelectrónicos con el radical metilo, la deslocalización de este electrón desapareado mediante los sustituyentes aromáticos del boro contribuyen mucho a la estabilización de la estructura.^{102,103} Para estas estructuras, el electrón desapareado está principalmente localizado entorno al átomo de boro.¹⁰⁴ Esta estructura, como se mostrará en el desarrollo de esta tesis, está relacionada íntimamente con el triborano propuesto por Sneddon y Yonn para una alternativa energética como almacén de hidrógeno.

La ausencia bibliográfica de estudios computacionales rigurosos sobre estas estructuras basadas en el triborano, así como sobre la naturaleza de los enlaces químicos que presentan, ha causado que los resultados experimentales de Sneddon y Yonn permanezcan en parte sin explicación teórica.

Existen trabajos que han tratado el enlace de hidrogeno en sistemas poco convencionales. Vidal y cols.¹⁰⁵ estudiaron el enlace β -agóstico en compuestos de titanio. Además en otros sistemas descritos por Alkorta y cols.¹⁰⁶ basados en complejos metálicos también se han tratado enlaces de hidrógeno con metales. En

estos estudios mencionados se destaca la validez de la metodología basada en el análisis de $\rho(r)$ para describir enlaces poco habituales donde el hidrógeno está presente. Dichas metodologías son la piedra angular del presente trabajo.

4. Metodología

4.1 Métodos ab initio

Para calcular la estructura electrónica de una molécula aislada se usan métodos mecano-cuánticos, según los cuales un sistema puede ser estudiado asumiendo que no se pueden conocer todas las variables del sistema, según afirma el principio de incertidumbre de Heisenberg, y esto es tanto más cierto cuanto más pequeño es el sistema. El postulado principal de la mecánica cuántica afirma que las propiedades observables de un sistema se pueden determinar según la expresión:

$$\hat{G}\hat{\Psi} = \gamma\Psi \quad (1)$$

Donde \hat{G} es un operador, ψ es la función de onda (información del estado sistema) y γ es un observable que no es más que la magnitud asociada al operador. Cuando el observable estudiado es la energía del sistema, utilizamos el operador Hamiltoniano, asociado a esa energía, quedando la expresión de la siguiente forma:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2)$$

Que es la denominada ecuación de Schrödinger.²² Es una ecuación integro diferencial, cuya soluciones son las funciones propias de esta ecuación. El primer problema al que nos enfrentamos es saber qué expresión matemática tiene ese Hamiltoniano, ya que hay que considerar tanto la energía cinética como la potencial, de los electrones así como de los núcleos. Por tanto, la expresión se transforma en:

$$\left(\hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN}\right)\Psi = E\Psi \quad (3)$$

Dicha ecuación sólo ha sido resuelta analíticamente para sistemas con un sólo electrón. Para sistemas multielectrónicos, esto no es posible por la aparición del término de energía potencial electrón-electrón, ya que la determinación de su valor para un electrón es necesario saber previamente la posición de los demás electrones. Es decir, la solución misma de la ecuación de Schrödinger. En sistemas polielectrónicos, es necesario implementar una serie de aproximaciones, que dan lugar a la Teoría de Orbitales Moleculares (TOM) y los llamados métodos *ab initio*.

4.1.1 Aproximación de Born-Oppenheimer

Esta aproximación considera que los núcleos están prácticamente inmóviles en comparación a los electrones debido a que se mueven unos tres órdenes de magnitud más despacio debido a su masa. Por lo tanto, se consideran que están fijos y que son los electrones los que se mueven a su alrededor, lo que es equivalente a que cada vez que un núcleo cambia de posición, los electrones se reajustan instantáneamente a esta nueva situación. Así la energía sólo dependerá de la posición relativa entre los núcleos. Luego, la componente de la energía cinética nuclear del Hamiltoniano se anula y la componente de la repulsión núcleo-núcleo permanece como un parámetro constante. De esta manera se simplifica el problema construyendo una función de onda exclusivamente electrónica. El Hamiltoniano electrónico, implica que la solución es sólo válida para una posición determinada de los núcleos. Esto nos lleva al concepto de superficies de energía potencial (SEP) constituidas por los autovalores energéticos resultantes para cada geometría. Formalmente, este planteamiento implica la separación de la función de onda en una función electrónica y otra nuclear.

$$\phi(r) = \phi_{elec}(r_i)\phi_{nuc}(r_a) \quad (4)$$

Esta separación es posible si se cumple la condición de:

$$|\nabla_{R_i}\phi_{elec}(r_i)| \cong 0 \quad (5)$$

La cual implica que la función de onda electrónica es independiente de variaciones infinitesimales de los núcleos.¹⁰⁷

4.1.2 Aproximación de la función de onda multielectrónica

El termino electrón-electrón es el más difícil de determinar debido a la dificultad de saber la posición relativa de los electrones. Para resolver este inconveniente se separa la función de onda (que ya es completamente electrónica debido a la primera aproximación) en un producto de n funciones de onda monoeléctricas (dependen de un sólo electrón).

$$\Psi_N(r_1 \dots r_n) = \prod_i^N \Psi_i(r_i) \quad (6)$$

De esta forma se intenta simplificar el problema a N ecuaciones monoeléctricas, considerando los demás electrones como un campo promedio, mediante el método autoconsistente SCF (*self consistent field*). A estas funciones de onda monoeléctricas se les ha introducido el valor del espín del siguiente modo:

$$\Psi_\alpha(r) = \phi(r)\alpha(s) \quad (7)$$

$$\Psi_\beta(r) = \phi(r)\beta(s) \quad (8)$$

Donde $\alpha(s)$ y $\beta(s)$ son las funciones de espín, y la función resultante $\Psi(r)$ pasará a llamarse orbital de espín o espinor:

$$\Psi(r_1, \dots, r_n) = \prod_i^n \Psi_\alpha(r_i) \Psi_\beta(r_i) \quad (9)$$

El precio que se paga por esta simplificación es la pérdida de la correlación electrónica. El método SCF asigna orbitales de espín para cada electrón, considera una función de onda de prueba, se aplica y se evalúa el campo promedio que rodea al electrón. Obteniéndose una energía de la cual se extrae una nueva función de onda mejorada. Este proceso se hace repetidamente para cada electrón, hasta que dé una energía mínima que no varíe de un ciclo a otro, obteniendo los llamados orbitales autoconsistentes.

4.1.3 Función de onda antisimétrica, determinante de Slater

El espinor (ec 9) es una función que no es antisimétrica. Sin embargo, la función de onda ha de ser antisimétrica para fermiones. Es decir, que una permutación de dos electrones ha de resultar con un cambio en el signo de la función de onda. Para que esto suceda, Slater expresó la función de onda como un determinante.

$$\Psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi(1)\alpha(1) & \phi(1)\beta(1) \\ \phi(2)\alpha(2) & \phi(2)\beta(2) \end{vmatrix} \quad (10)$$

De esta manera, si permuto el electrón 2 por el 1, el determinante cambia de signo resultando en una función de onda es antisimétrica, que cumple el principio de

exclusión de Pauli, ya que si hay dos filas iguales en un determinante, el valor de este se hace cero. A la resolución de la ecuación de Schrödinger con este determinante se le llama método Hartre-Fock (HF), el cual pretende encontrar un grupo de orbitales de espín para que la energía del sistema sea mínima. Lo que se aplica son las llamadas ecuaciones HF, que son un conjunto de ecuaciones monoeléctricas acopladas entre sí.

$$\hat{f}(r) = X_i(r) = \varepsilon_i X_i(r) \quad (11)$$

4.1.4 Principio variacional

Se utiliza una función de onda arbitraria, de la que se obtiene una energía E que siempre será mayor que la energía verdadera, y a medida que se vaya mejorando esta función de onda, la energía se irá aproximando al valor correcto. Las funciones de onda de prueba se expresan como suma de funciones de onda mono electrónicas multiplicadas por unos coeficientes, es decir, una combinación lineal, de la que variando estos coeficientes se obtienen distintas funciones de prueba, pudiéndose hallar una función de onda mejorada con energía mínima.

A esta función de prueba se le aplica el operador de Fock que es análogo al Hamiltoniano pero para una función de onda mono electrónica.

$$\hat{F}\Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \quad (12)$$

Donde \hat{F} es el operador de Fock y ε_i es la energía para el orbital i . Estas funciones mono electrónicas están acopladas entre sí ya que en el operador de Fock aparecen operadores de repulsión coulombiana $J_j(r)$ y de intercambio $K_j(r)$, que suman las contribuciones del conjunto de los electrones

$$\hat{F} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r-r_a} + \sum_j [J_j(r) - K_j(r)] \quad (13)$$

$$J_j(r) = \int \frac{X_j^*(r')X_j(r')}{|r-r'|} dr' \quad (14)$$

$$K_j(r) = \int \frac{X_j^*(r')X_i(r')}{|r-r'|} dr' \quad (15)$$

El método HF posee una limitación importante, por muy ajustada que sea la función de onda que introduzcamos en las ecuaciones HF, el valor calculado de la energía no podrá llegar a la solución real al no tener en cuenta toda la correlación entre los electrones, aunque una parte ya ha sido considerada al hacer antisimétrica la función de onda. Es por esto por lo que las ecuaciones HF permiten una distribución electrónica en la que dos electrones con números cuánticos idénticos, puedan ocupar posiciones próximas, y como resultado habrá una diferencia entre la energía HF calculada y la real. Esta diferencia se llama energía de correlación que representa la estabilización del sistema por el apareamiento electrónico no permitido por el método HF, y está definida como:

$$E_{corr} = E_{HF} - E \quad (16)$$

4.1.5 Funciones base

La probabilidad de encontrar a un electrón es máxima en una zona cercana al núcleo y va disminuyendo progresivamente a medida que nos alejamos. Esto se tiene en cuenta para hallar la función de onda en las ecuaciones HF, de modo que introducimos la siguiente aproximación, expandir la función de onda con un conjunto de funciones base arbitrarias centradas en las posiciones de los núcleos, dicho

conjunto ha de ser lo más completo posible, y con una combinación adecuada se puede reproducir de forma precisa cualquier función de onda. Se incluyen funciones gaussianas, ya que son funciones que facilitan mucho el cálculo de integrales.

$$\phi = Ae^{-\alpha r^2} \quad (17)$$

Estas se usan para expresar los orbitales atómicos (OA). En concreto se utilizan las llamadas funciones gaussianas generalizadas de Boys:

$$\phi_{ijk} = (X^i Y^j Z^k) e^{-\alpha r^2} \quad (18)$$

Estas funciones, dependiendo de los índices i, j, k presentan planos nodales necesarios para reproducir funciones con un número cuántico angular distinto de 0. El problema es que las funciones que más se asemejan a las soluciones no son funciones gaussianas, sino funciones de tipo Slater (STO) con la forma:

$$\phi_{ijk} = (X^i Y^j Z^k) e^{-\alpha|r|} \quad (19)$$

Una opción sencilla es el conjunto de funciones base mínima STO-3G,^{108,109} que con la suma de tres funciones gaussianas se aproxima a la forma de una función sencilla Slater

$$\phi_s = Ae^{-\alpha|x|} \quad (20)$$

El conjunto base mínimo STO-3G está limitado por su falta de flexibilidad variacional, y sobre todo porque sus exponentes no pueden ser optimizados de un modo general. Un avance muy significativo de esta metodología tuvo lugar con las bases llamadas *split-valence* o de funciones de capa de valencia desdobladas.^{110,111} Se distinguen por la notación K-LMG, donde K, L y M son números enteros. K representa el número de funciones gaussianas contraídas para los orbitales de las

capas internas, y para la capa de valencia se usan dos funciones, siendo L y M el número de gaussianas que componen cada uno de estos conjuntos de orbitales y G hace mención a que se están empleando funciones gaussianas. Los conjuntos de funciones base *split-valence* requieren mayor tiempo de cálculo, pero su rendimiento es mayor debido a la flexibilidad variacional por el orbital GTO extra. Estos conjuntos de base también son llamadas doble- ξ por disponer dos conjuntos de orbitales para los electrones de valencia. Una nueva extensión serían las bases triple- ξ , en las que de modo análogo se incluyen más funciones para describir los electrones de valencia. P. ej., el conjunto 6-311G¹¹² usa 6 funciones gaussianas primitivas para los electrones internos, mientras que para los electrones de valencia se emplea una contraída de tres gaussianas primitivas además de dos gaussianas primitivas.

Aún teniendo en cuenta esto, es posible que la nube electrónica pueda estar distorsionada y perder o modificar su simetría, con lo que la metodología de doble- ξ o triple- ξ sería insuficiente. Para describir estos sistemas, a los OA de los electrones de valencia se les puede añadir funciones de momento angular mayor (funciones *p*, *d*, etc.), de esta manera se permite la rotura de simetría de la función de onda. A estos conjuntos de base modificados de este modo se les llama *funciones de polarización*. El uso de funciones de polarización se denota añadiendo un asterisco o dos dependiendo si se añaden funciones *d* a los átomos pesados (en este ámbito, se entiende como átomo pesado todo aquel que no es H) o si además se incluyen en funciones *p* a los hidrógenos.

Aún hay otra mejora que consiste en que para describir mejor los iones (su nube electrónica puede estar expandida o contraída dependiendo de la carga), se añaden las llamadas *funciones difusas* que poseen exponentes generalmente mayores

y corrigen la forma de la nube electrónica permitiendo un mejor ajuste de la energía del sistema. El uso de estas funciones difusas se hace con el signo '+' si se quiere implementar solamente en átomos pesados, y '++' si además queremos añadirlas al hidrógeno, estos símbolos se añaden antes de la G.

4.2 Teoría del funcional de la densidad (DFT)

Debido a que el principal defecto de los métodos HF es el término de la repulsión interelectrónica, varios autores propusieron funciones dependientes de la densidad electrónica, llamadas funcionales de la densidad, que intentan reproducir el término carente en los métodos HF (la correlación electrónica). Los métodos DFT poseen parámetros ajustables para ceñirse mejor a los resultados experimentales, por lo que podrían ser clasificados como métodos semi-empíricos. Se han mostrado muy útiles, debido a que incluyen gran parte del término de correlación electrónica, ausente en los métodos HF, y con un coste computacional inferior a los métodos post-HF.

Esta teoría fue desarrollada por Hohenberg y Kohn,¹¹³ los cuales demostraron que existe un único funcional dependiente exclusivamente de $\rho(r)$ que permite usar el método autoconsistente (SCF) para encontrar la solución a la ecuación de Schrödinger. El problema es que este funcional no se conoce de forma exacta y lo único que se puede hacer es buscar funcionales que se aproximen lo mejor posible. El problema de los métodos HF es que no implementan la energía de correlación, es decir el auto valor de la ecuación de Schrödinger, la energía HF, está por encima del

valor real de la energía y consta de los términos cinético, coulombiano nuclear, y el de interacción electrón-núcleo.

$$E \leq E_{HF} = E_T + E_V + E_J \quad (21)$$

Lo que le falta a la expresión para igualarse a la energía real, es la energía de correlación electrónica, que por definición, no es posible obtenerla de los métodos HF. Los métodos DFT pueden implementar parte de esta energía que falta, aunque dependiendo del funcional que se utilice, puede que se sobreestime alguno de los términos que calculan los métodos HF. Se han propuesto una gran variedad de funcionales, como los de Thomas-Fermi para la energía cinética, atracción nuclear y el funcional de Dirac de intercambio

Por ejemplo el funcional de Becke88¹¹⁴ (ec. 23). Está basado en una corrección del funcional de Dirac (ec. 22):

$$E_x = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}}(r) dr \quad (22)$$

Quedando de la siguiente forma:

$$E_x - b \int \rho^{\frac{4}{3}}(r) \frac{x_a^2}{1 + 6\beta x_a \sinh^{-1}(x_a)} dr \quad (23)$$

En este funcional se introducen parámetros que mejoran los resultados obtenidos. Uno de los funcionales más utilizado es el funcional híbrido de intercambio de Becke con el funcional de correlación de tres parámetros de Lee, Yang y Parr, más conocido como B3LYP,¹¹⁵⁻¹¹⁷ que tiene la forma:

$$-\alpha \int \left[\frac{\rho}{1 + d\rho^{\frac{-1}{3}}} - \frac{11b}{24} \rho^2 |\nabla\rho|^2 + b \left[\frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{8}{3}} + |\nabla\rho|^2 \left(\frac{5}{12} - \frac{7\delta}{72} \right) \right] \alpha d\rho \right] dr \quad (24)$$

4.3 Métodos post-HF

Los procedimientos Møller-Plesset¹¹⁸ son métodos post-HF que surgen para recuperar la energía de correlación ausente en los métodos HF. El tratamiento del sistema se basa en una perturbación que se aplica sobre este, de esta manera el Hamiltoniano queda descrito como una suma del Hamiltoniano sin perturbación más la perturbación propiamente dicha.

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}' \quad (25)$$

Así, tanto la energía como la función de onda quedan expresadas como sumatorias de términos.

$$E_i = E_i^{(0)} + E_i^{(1)} + E_i^{(2)} + \dots \quad (26)$$

$$\Psi = \Psi_i^{(0)} + \Psi_i^{(1)} + \Psi_i^{(2)} + \dots \quad (27)$$

La energía correspondiente al término n queda expresada de la siguiente manera.

$$E_i^n = \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_i^{(n-1)} \rangle \quad (28)$$

La energía de correlación a orden 2 queda expresada como:

$$E_i^{(2)} = \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_0^{(1)} \rangle \quad (29)$$

$$E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{H}^{(0)} | \Psi_0^{(0)} \rangle + \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_0^{(0)} \rangle = \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{H}^{(0)} + \hat{H}' | \Psi_0^{(0)} \rangle = E_{HF} \quad (30)$$

$$E_{MP2} = E_{HF} + E^{(2)} \quad (31)$$

La energía que proporciona este método incluye aproximadamente entre un 60% y 70% de la energía de correlación electrónica. Este método tiene la ventaja de que es consistente con el tamaño, pero sin embargo no cumple el principio

variacional. Es decir, pueden fluctuar según aumenta el orden de corrección, luego no sabemos si nos estamos acercando o alejando a la energía real del sistema, a pesar de mejorar el orden de corrección.

Es necesario emplear estos métodos conjuntamente con métodos HF para poder cotejar resultados, ya que además son más costosos computacionalmente, por lo que a veces no interesa introducir órdenes mayores de perturbación.

Otro método que incluye correlación electrónica y que es habitualmente empleado para el cálculo de estados excitados electrónicos es el método CASSCF (*Complete Active Space Self Consistent Field*) que se basa en una derivación de la expresión de la energía MCSCF. Esta metodología está dentro del marco de la segunda cuantización, en función de los operadores de excitación promediados para el espín.¹¹⁹

$$\hat{E}_{ij} = \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \hat{a}_{i\sigma}^* \hat{a}_{i\sigma} = \hat{a}_{i\alpha}^* \hat{a}_{i\alpha} + \hat{a}_{i\beta}^* \hat{a}_{i\beta} \quad (32)$$

El Hamiltoniano queda expresado como:

$$\hat{H} = \sum_{ij} h_{ij} \hat{E}_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} g_{ijkl} (\hat{E}_{ij} \hat{E}_{kl} - \delta_{jk} \hat{E}_{il}) \quad (33)$$

4.4 Análisis topológico de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$

Una vez realizados los cálculos basados en OM, y obtenida la función de onda, podemos hacer un análisis de tipo topológico de un campo escalar. Este campo escalar es la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$. Lo más importante es que esta misma $\rho(\mathbf{r})$ teórica puede ser obtenida experimentalmente (ya que es un observable) y por lo tanto

puede ser comparada. Gracias a esto la descripción del sistema puede llevarse a cabo de forma rigurosa.

Estudiaremos la estructura electrónica desde dos puntos de vista distintos, uno es a través de la teoría QTAIM^{33,34} (Quantum Theory of Atoms In Molecules), y otro mediante la función de localización electrónica (ELF). La combinación de estas dos herramientas nos proporciona la capacidad de caracterizar correctamente el enlace químico. Esto es debido a que el análisis de $\rho(r)$ mediante la teoría QTAIM nos aporta el concepto de átomo como entidad separada dentro de la molécula, mientras que la función ELF considera como entidad de análisis el apareamiento electrónico que interviene en los enlaces químicos.

4.4.1 Teoría cuántica de átomos en moléculas (QTAIM)

Aunque la función de onda contiene toda la información del sistema mecanocuántico, sin embargo presenta el inconveniente de no ser un observable. Además, la función de onda es compleja y no reside en el espacio real tridimensional. Este inconveniente se elimina con el producto de ψ con su complejo conjugado, o lo que es lo mismo, $|\psi|^2$, que posee sentido físico de la probabilidad de encontrar una partícula en una zona determinada del espacio.

El otro gran problema reside en que el electrón es descrito por cuatro coordenadas, tres espaciales y una coordenada de espín. Si tenemos N electrones, nuestro sistema necesita $4N$ coordenadas, complicándose aún más. Una manera de solucionarlo es integrando ψ sobre las coordenadas espaciales para cada coordenada de espín. El resultado es una función llamada *densidad de probabilidad* $P(r)$. Si $P(r)$

es multiplicada por el número de electrones N , obtendremos la *densidad electrónica* $\rho(r)$, esta función es crucial para el desarrollo de las ideas de la teoría QTAIM.^{33,34} En la **Figura 15** se presenta el mapa de $\rho(r)$ para el formaldehído.

Inicialmente no es posible encontrar los límites dentro de una molécula que confinan el espacio perteneciente a un átomo o a otro, pero se puede hacer una separación topológica basándose en $\rho(r)$. Debido a atracción electrostática entre electrones y núcleos, $\rho(r)$ siempre presentará los máximos en posiciones cercanas a los núcleos, denominándose estos puntos atractores.

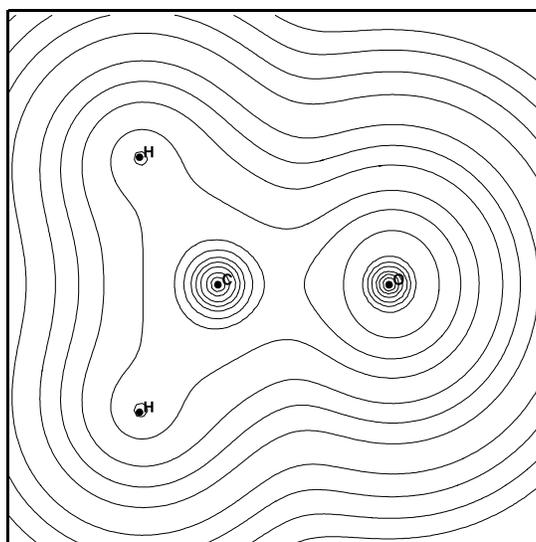


Figura 15: Mapa de contorno de $\rho(r)$ para el formaldehído, valores de alta densidad corresponden a líneas próximas a los átomos mientras que los valores de baja densidad se corresponden con líneas alejadas de estos.

Estos puntos nos sirven para iniciar los caminos señalados por el vector gradiente. Un átomo se define como el espacio formado por los puntos conectados a un mismo atractor. Las fronteras entre dos regiones poseen la característica de que el vector gradiente no la cruza (**Figura 16**), es lo que se llama una superficie de flujo cero, y en todos puntos de esta superficie se cumple la condición:

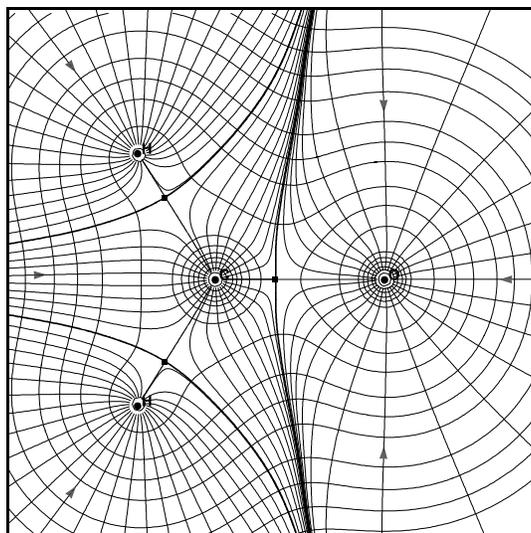


Figura 16: Mapa del gradiente de $\rho(r)$ para el formaldehído. Las líneas se originan en el infinito y se dirigen hacia valores de alta densidad, con lo que terminan en los núcleos. La acumulación de estas líneas manifiesta donde se encuentra una frontera interatómica.

$$\vec{\nabla}\rho(r) \cdot \hat{n}(r) = 0 \quad (34)$$

Esta superficie define la frontera de cada átomo con los restantes de la molécula. En la superficie de flujo cero hay puntos especiales en los que el gradiente se anula en los llamados puntos críticos. Estos puntos críticos se caracterizan por su matriz Hessiana.

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial z^2} \end{pmatrix} \quad (35)$$

Tras un cambio de orientación de los ejes, esta matriz puede ser diagonalizada, y los elementos de la diagonal λ_1 , λ_2 , y λ_3 , ordenados de mayor a menor, que reciben el nombre de *curvaturas*. Esto nos indica que en el punto crítico hay tres direcciones en el espacio ortogonales entre sí. Si λ es positivo, en esa dirección la función posee un mínimo, y viceversa. Si por el contrario es cero, presentará un punto de inflexión. Se llama *rango* al número de curvaturas distinto de cero, y *firma* a la suma de los signos

de las curvaturas distintas de cero. De este modo los puntos críticos se caracterizan con su rango y su firma, los más comunes son:

- (3,-3) Presentan un máximo en tres direcciones, corresponden al máximo local de los atractores (núcleos).
- (3,-1) Presenta dos máximos y un mínimo en la dirección perpendicular al plano formado por las otras direcciones. Este punto crítico se localiza entre átomos enlazados y se llama punto crítico de enlace (BCP).
- (3,+1) Presenta un máximo y dos mínimos. Representa a los puntos críticos de anillo.
- (3,+3) Presenta un mínimo local en las tres direcciones. Es un punto crítico de caja.

Cada uno de los puntos (3,-1) genera un par de trayectorias siguiendo el gradiente que acaba en los atractores o núcleos (3,-3). Ambas trayectorias marcan un camino que une cada par de núcleos, indicando la presencia de un enlace, llamada "*línea de interacción atómica*". A lo largo de esta línea de enlace, $\rho(\mathbf{r})$ presenta un mínimo en el punto (3,-1). El conjunto de líneas de enlace, atractores y puntos críticos forman lo que se llama un grafo molecular. Además todo grafo molecular debe de cumplir la ecuación de Poincaré-Hopf:

$$N - B + R - C = 1 \quad (36)$$

Donde N es el número núcleos, B el número de enlaces, R son los puntos de anillo y C el número de puntos caja.

Las características del enlace químico que se presenta entre dos núcleos, pueden apreciarse comparando las distintas propiedades que posee un punto crítico de enlace.

La elipticidad se define como un parámetro adimensional:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \quad (37)$$

que mide la anisotropía del enlace la cual esta asociada a la multiplicidad de dicho enlace, lo que hace que este parámetro sea muy útil para discernir entre un enlace sencillo y uno doble. A veces se emplea el cociente λ_3/λ_1 como indicador de esfericidad el cual se complementa con la elipticidad.

Tanto $\rho(r)$ como el valor de ε en el BCP nos pueden dar una información valiosa acerca del tipo de enlace químico que estamos tratando, ya que se pueden encontrar diferencias sustanciales entre enlaces sencillos y enlaces dobles.

Tabla 2: Comparativa de las propiedades del BCP para distintos tipos de enlaces (P. Popelier. *Atoms in molecules an introduction*, Prentice Hall: Harlow 2000)

Molécula	Enlace	$\rho(r)$	ε
Butano	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_3$	0.241	0.014
Eteno	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	0.360	0.298
Acetileno	$\text{CH}\equiv\text{CH}$	0.434	0.000
Benceno	C_6H_6	0.318	0.176

La densidad de energía electrónica, $E_d(r)$, aparece como una forma de desglosar un observable en sus componentes, entonces la densidad de energía cinética será un escalar funcional de la matriz densidad de primer orden, si integramos a todo el espacio lo que se espera es el valor de la energía cinética.

$$\langle \Psi | T | \Psi \rangle = \int K(r) dr \quad (38)$$

$K(r)$ puede descomponerse en la suma de terminos $G(r)$ y $L(r)$, siendo el segundo el proporcional a la Laplaciana de la densidad electrónica. El valor de $K(r)$, correspondiente al punto critico que se evalúa, se usa para caracterizar el tipo de interacción que se produce en el enlace. Los valores negativos se asocian a puntos de acumulación de carga donde esta carga ejerce un efecto estabilizante, fenómeno que es muy característico en interacciones covalentes. Por el contrario, los valores positivos indican que la acumulación de carga en ese punto produce una desestabilización del sistema.

También es necesario considerar la Laplaciana de $\rho(r)$, $\nabla^2\rho(r)$, que se construye a partir de las segundas derivadas parciales.

$$\nabla^2 \rho(r) = \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial z^2} \quad (39)$$

Esta función nos da una importante información química. Un problema habitual de la representación de $\rho(r)$ es que no refleja los pares de electrones. Es por esto que el hecho de que no sean apreciables los pares de electrones en el campo escalar de $\rho(r)$, pueda ser un punto en contra de esta teoría. Pero el estudio de la $\nabla^2\rho(r)$ resuelve este inconveniente.

Para funciones mono, bi y tridimensionales, $\nabla^2\rho(r)$ indica la concavidad o convexidad a través de sus valores negativos o positivos respectivamente. Pero en el caso de una función tridimensional los valores negativos indican la acumulación de la magnitud (en este caso $\rho(r)$) y valores positivos la dispersión o vaciamiento de esta. $\nabla^2\rho(r)$ evidencia a través de valores negativos las acumulaciones de carga que serían

difícilmente apreciables a simple vista. De este modo se puede observar en los gráficos las concentraciones y dispersiones de carga.

Las zonas donde $\nabla^2\rho(r)$ adopta un valor negativo, son conocidas como zonas de concentración de carga *valence shell charge concentration* (VSCC). El mapa de $\nabla^2\rho(r)$ para el ejemplo del formaldehído se representa en la siguiente figura

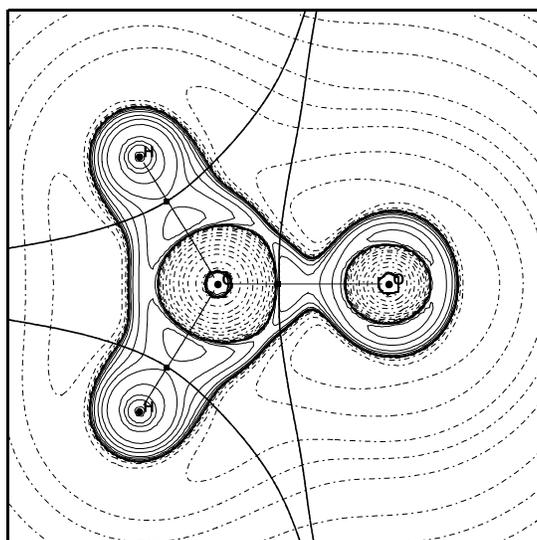


Figura 17: Mapa del contorno de $\nabla^2\rho(r)$ para el formaldehído. Las zonas de concentración de carga están caracterizadas con línea continua (CSCC), mientras que las zonas de dispersión de carga (VSCD) quedan dibujadas con línea discontinua. También se representan los caminos de enlace que pasan por los BCEs y las líneas correspondientes a las superficies interatómicas. En torno al oxígeno se aprecian dos zonas de concentración de carga correspondientes a los pares de electrones no compartidos.

En los mapas de $\nabla^2\rho(r)$ ya se aprecian zonas de concentración de carga que se corresponden con los pares de electrones (**Figura 17**). Es importante que $\nabla^2\rho(r)$ nos de información sobre los pares de electrones, ya que el modelo de repulsión de pares electrónicos de la capa de valencia VSEPR que fue aportada por Gillespie^{120,121} nos da información sobre su geometría. Este modelo postula que las parejas de electrones de la capa de valencia de los diagramas de Lewis de una molécula, adoptan una configuración tal que dichos pares de electrones están lo más alejados posible.¹²²

El modelo VSEPR encuentra fundamento en la teoría QTAIM de un modo muy evidente y claro¹²³ de una forma aún más clara con la representación de $\nabla^2\rho(r)$. El modelo VSEPR, a pesar de su sencillez, se ha demostrado eficaz de una forma amplia a la hora de describir estructuras,¹²⁴ aunque ha sido mejorarlo. Nos referimos al caso de los compuestos de coordinación, donde los ligandos se unen a un átomo central empaquetándose de forma que se minimice la energía del sistema. Este modelo mejorado es el conocido como LCP.¹²⁵

Lo fundamental para entender la concordancia del modelo VSEPR con la teoría QTAIM son las zonas de concentración de carga que nos muestra $\nabla^2\rho(r)$. Se pueden distinguir dos tipos de zonas de concentración de carga las capas internas (CSCC) y las de valencia (VSCC). Cada zona VSCC se corresponde con un par de electrones que enlaza o conecta dos núcleos, o por el contrario manifiesta la presencia de un par no compartido unido únicamente a un núcleo. Estas zonas VSCC se distribuyen en el espacio de manera que su interacción sea mínima y el sistema pueda adoptar una configuración más estable. Dependiendo del número de zonas VSCC que rodean un átomo, la configuración puede ser lineal, trigonal, etc. Esta configuración será siempre aproximada, ya que estas zonas VSCC pueden presentar volúmenes distintos y las interacciones repulsivas serán de distinta magnitud.

El punto de vista más importante que nos da la teoría QTAIM es la partición del espacio en cuencas atómicas, que delimita de una forma precisa la frontera que separa dos átomos dentro de una molécula. Bader y Stephens¹²⁶ introdujeron un parámetro llamado densidad de correlación-intercambio que se define como:

$$\gamma_{xc}(r_1, r_2) = \gamma^{(2)}(r_1, r_2) - \rho(r_1)\rho(r_2) \quad (40)$$

Donde el primer termino es conocido como función de densidad de segundo orden, mientras que el segundo se corresponde con la densidad de primer orden. Posteriormente, Fradera, Austen y Bader¹²⁷ aportaron el conocido índice de deslocalización $\delta(A,B)$, el cual nos da una medida de los electrones deslocalizados o compartidos entre dos cuencas atómicas, y que se define como:

$$\delta(A, B) = -2 \int_A \int_B \gamma_{xc}(r_1, r_2) dr_1 dr_2 \quad (41)$$

4.4.2 Función de localización electrónica (ELF)

En las funciones que se utilizan para describir la localización electrónica se pueden emplear distintos conceptos. Por ejemplo, el potencial de Hunter¹²⁸ es muy similar a $\nabla^2 \rho(r)$, mientras que en la función de localización de Luken y Culberson¹²⁹ se compara la movilidad de un hueco de Fermi en un sistema de capa cerrada con la respectiva movilidad de un gas de electrones homogéneo, que se toma como referencia. La diferencia entre el valor de ambas movilidades en un punto determinado indica la posibilidad de encontrar o no un par de electrones con espín antiparalelo. Sin embargo la función más empleada para este fin es la función de localización electrónica (ELF) que fue introducida por Becke y Edgecombe.³⁵ Esta función se interpreta como una medida de la probabilidad de encontrar en un punto del espacio dos electrones con espín antiparalelo manteniendo idénticos los restantes números cuánticos, o lo que es lo mismo, que estos electrones se encuentran apareados formando un enlace o un par no compartido. Dicha función está acotada por definición entre 0 y 1, tomando valores próximos a 1 cuando el apareamiento es máximo. La función está definida de la siguiente manera:

$$\eta(r) = \frac{1}{1 + \left(\frac{D(r)}{D_h(r)} \right)^2} \quad (42)$$

donde la definición de $D(r)$ es:

$$D(r) = \frac{1}{2} \nabla_r^2 \nabla_{r'}^2 \rho(r, r') \Big|_{r=r'} \quad (43)$$

y $\rho(r, r')$ es la densidad de probabilidad de encontrar electrones con el mismo espín en los puntos r y r' . Según la interpretación de Savin,^{130,131} $D(r)$ representa la densidad del exceso de energía cinética, como la diferencia entre la densidad de energía cinética del sistema y la del funcional de Weizsaecker.¹³² $D_h(r)$ representa el exceso de energía cinética para un gas de electrones con densidad igual a la existente en el sistema para el punto marcado por r . Por su definición, la función ELF para un gas de electrones es de 0.5, y es una función que oscila entre los valores 0 y 1. Debido a que la función ELF posee un carácter escalar y acotado, presenta máximos locales, que son llamados atractores, acompañados de unas cuencas, que son zonas del espacio desde las cuales siguiendo el camino marcado por el gradiente se alcanza el mismo atractor, de modo análogo a las cuencas de QTAIM.

La región finita del espacio limitada por una isosuperficie de $\eta(r)$ a un valor determinado, recibe el nombre de *volumen de localización*. Dicha isosuperficie podrá contener uno o más atractores de la función, aunque si contiene solamente uno, se dice que la isosuperficie es irreducible. Pero si es reducible, es decir, tiene más de un atractor, disminuyendo el valor de la isosuperficie, esta se puede descomponer en volúmenes de localización irreducibles.

La clasificación de las cuencas ELF obedece al tipo de carga que contengan, es decir, si contienen un núcleo (los electrones de las capas internas) o si por el

contrario contienen electrones de valencia. De esta manera se clasifican en cuencas nucleares o cuencas de valencia. A su vez, las cuencas de valencia se clasifican según su orden sináptico, que no es más que el número de cuencas nucleares con las que limita la cuenca de valencia. Así, reciben el nombre de cuencas monosinápticas, disinápticas, etc. Se denotan con $V(X_1 \dots X_n)$ donde X_i son los símbolos químicos de los elementos con los que conecta la cuenca de valencia y n es el orden sináptico. Hay que mencionar que existe un convenio de colores a la hora de representar gráficamente las cuencas, (**Figura 18**).

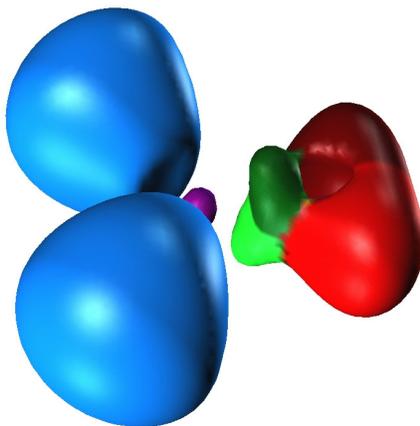


Figura 18: Representación de ELF para el formaldehído. El magenta se emplea para los electrones internos, el rojo para las cuencas monosinápticas (electrones no compartidos), verde para las cuencas enlazantes (disinápticas), y por último las cuencas hidrogenadas que se representan con el color azul.

Otro ejemplo ilustrativo de la aplicación del análisis ELF, para distinguir entre un enlace sencillo y uno doble, lo encontramos en las moléculas de etano y etileno (**Figura 19**).

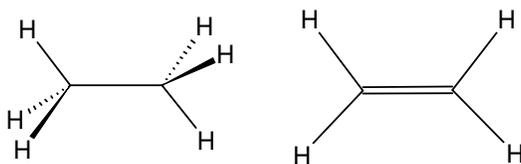


Figura 19: Esquemas de las estructuras del etano y el etileno.

Esta representación de Lewis, que cumple la regla del octeto, queda modificada cuando se le aplica la función ELF a estos compuestos (**Figura 20**)

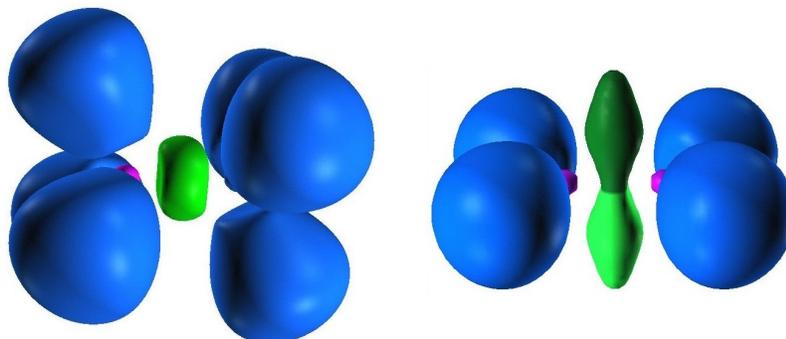


Figura 20: Representaciones de ELF para el etano y el etileno.

Se aprecia claramente cómo se distinguen las diferencias entre los enlaces C-C y C=C. El etano presenta una cuenca, correspondiente a un par de electrones, entre los átomos de carbono, con forma circular. Para el caso del etileno vemos claramente dos zonas simétricas, cada una de las cuales presenta una población de dos electrones. De esta manera con esta metodología se puede discernir muy claramente entre los distintos tipos de enlace.

Otra propiedad importante es la población de una cuenca, que se define como la integral de la densidad de carga en el volumen de la cuenca, esta integración nos da una información muy valiosa de los sistemas.

$$\bar{N}(\Omega) = \int_{\Omega} \rho(r) dr \quad (44)$$

Su varianza, representa la diferencia entre el valor esperado del número de parejas de electrones contenidas, en la cuenca y su equivalente clásico. De esta manera la varianza nos da una medida de la deslocalización del sistema, debida a su naturaleza cuántica.

$$\sigma^2(\Omega) = \langle (\bar{N}(\Omega) - \hat{N})^2 \rangle = \iint \pi(r, r') dr dr' + \bar{N}(\Omega) + \bar{N}^2(\Omega) \quad (45)$$

Además, se introduce el concepto de varianza relativa, la cual permite comparar la deslocalización entre cuencas con diferente población de esta manera puede representar un porcentaje.

$$\lambda(\Omega) = \frac{\sigma^2(\Omega)}{\bar{N}(\Omega)} \quad (46)$$

4.5 Análisis NBO

El análisis *Natural Bond Orbital* (NBO) y *Natural Atomic Orbital* (NAO) fue desarrollado por F. Weinhold y cols.¹³³ Esta herramienta es útil para la distribución de electrones en los orbitales atómicos y moleculares, y de esta manera poder obtener poblaciones y enlaces moleculares. La idea de este análisis es usar una matriz de densidad monoeléctrica para definir la forma de los orbitales atómicos en el entorno molecular y obtener los enlaces de la densidad electrónica entre los átomos.

Supondremos que las funciones de base han sido ordenadas de tal manera que todos los orbitales del centro A están antes que aquellos del centro B, los cuales están antes que el centro C, y así sucesivamente.

$$X_1^A, X_2^A, X_3^A, \dots, X_k^B, X_{k+1}^B, X_{k+2}^B, \dots, X_n^C, X_{n+1}^C, X_{n+2}^C, \dots \quad (47)$$

La matriz de densidad puede ser escrita en términos que son bloques de funciones base que pertenecen a un centro específico:

$$D = \begin{pmatrix} D^{AA} & D^{AB} & D^{AC} & \dots \\ D^{AB} & D^{BB} & D^{BC} & \dots \\ D^{AC} & D^{BC} & D^{CC} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \quad (48)$$

Los NAOs para el átomo A en el entorno molecular, pueden ser definidos como aquellos que diagonalizan el bloque D^{AA} , los NAOs para el átomo B serán aquellos que diagonalizan el bloque D^{BB} , y así sucesivamente. Estos NAOs en general no estarán ortogonalizados y por tanto los valores de ocupación orbital no corresponderán con la suma del número total de electrones, para que no suceda esto los orbitales deberán estar ortogonalizados.

Los NAOs se asemejan a los orbitales atómicos puros, y podrían ser divididos, atendiendo al valor de la ocupación, en una base mínima correspondientes a los orbitales atómicos ocupados y los restantes orbitales "*Rydberg*". El conjunto mínimo de NAOs, se corresponderá con orbitales altamente ocupados, mientras que los NAOs Rydberg estarán escasamente ocupados con valores próximos a cero. Si la ocupación orbital es idéntica a 2 o 0, la ortogonalización ha sido análoga al método de Löwdin.¹³⁴

$$\sum S^{1/2} D S^{1/2} = N \quad (49)$$

$$X' = S^{-\frac{1}{2}} X \quad (50)$$

El método de Löwdin usa $S^{1/2} D S^{1/2}$ como matriz para el análisis y el equivalente para el análisis de población de la matriz densidad en el conjunto ortogonalizado formado por la transformación de las funciones de base originales por $S^{-1/2}$.

Primero, cada grupo de la matriz de densidad es diagonalizado para producir un conjunto de NAOs no ortogonal, que usualmente se les llama pre NAOs. Seguidamente, los pre-NAOs mas ocupados para cada centro son ortogonalizados con todos los pre-NAOs fuertemente ocupados. El tercer paso es la ortogonalización de los pre-NAOs débilmente ocupados con los fuertemente ocupados. Por ultimo los pre-NAOs débilmente ocupados se ortogonalizan entre si.

El resultado final ya es un conjunto propiamente dicho de NAOs, y los elementos de la diagonal de la matriz de densidad son las poblaciones orbitales, y la suma de estas poblaciones orbitales pertenecientes a un centro específico es la correspondiente carga atómica. La ventaja es que los NAOs están definidos a partir de la matriz de densidad, garantizando que la ocupación electrónica se encuentra entre 0 y 2.

Una vez que la matriz de densidad ha sido transformada en los correspondientes NAOs, los enlaces entre los correspondientes átomos serán identificados a partir de los elementos que se encuentran debajo de la diagonal.

El proceso para identificar los enlaces comienza asignando los orbitales de core con aquellos que poseen una ocupación muy cercana a $2 e^-$ (población mayor que 1.9999) y su contribución a la matriz de densidad es eliminada. Seguidamente los NAOs que tienen una ocupación mayor que $1.90 e^-$, son identificados como pares solitarios de electrones y su contribución también es eliminada de la matriz de densidad. Ahora, son considerados cada par de átomos (AB, AC, BC, ...), y ya habiendo sido eliminadas las contribuciones de *core* y pares no compartidos, los llamados NBO son identificados como los auto vectores que poseen una alta ocupación (>1.90).

Si con este proceso se han generado un número insuficiente de NBOs (la ocupación de *core*, pares no compartidos y orbitales de enlace es significativamente menor que el número total de electrones) el criterio para la asignación de las poblaciones debe modificarse. También resulta conveniente intentar encontrar los llamados enlaces tricéntricos o 3c-2e (tres centros y dos electrones) que aunque son raros de encontrar, los sistemas de boro suelen presentar esta peculiaridad.

5. Detalles computacionales

Los cálculos ab initio y DFT, han sido llevados a cabo, respectivamente a los niveles de teoría Møller-Plesset¹¹⁸ con corrección de segundo orden (MP2), y B3LYP,^{115,116} tanto para estudiar los compuestos pnícógeno-carbono, pnícógeno-boro, pnícógeno-pnícógeno, así como las estructuras estudiadas en el transcurso de las reacciones aza-Wittig y arsa-Wittig. El mismo tratamiento se ha hecho para los compuestos derivados del triborano. Se ha usado funciones de base triple- ξ 6-311++G**. Todos los cálculos se han realizado con GAUSSIAN98¹³⁵ y GAUSSIAN 03.¹³⁶ Las estructuras han sido completamente optimizadas con los niveles de teoría mencionados, MP2/6-311+G*, MP2/6-311++G**, B3LYP/6-311+G*, B3LYP/6-311++G**, produciendo verdaderos mínimos energéticos sin frecuencias imaginarias, excepto para los estados de transición encontrados en las reacciones mencionadas.

Con la teoría QTAIM^{33,34} se ha analizado la topología de $\rho(r)$, describiendo de forma precisa los conceptos de átomo, enlace y estructura. Otro análisis complementario de la densidad electrónica es la función ELF.³⁵ Los análisis QTAIM y ELF se han basado en la $\rho(r)$ calculada al nivel de teoría B3LYP/6-311+G*, B3LYP/6-311++G**, e igualmente con MP2/6-311+G*, MP2/6-311++G**, y analizada con los programas AIMPAC¹³⁷ y ToPMoD.¹³⁸ Conjuntamente los resultados del análisis de $\rho(r)$, han sido examinados con mapas de contorno tanto de $\rho(r)$ como de $\nabla^2\rho(r)$, obtenidos con el programa MORPHY 98.¹³⁹ Las representaciones tridimensionales del análisis QTAIM donde se ilustran los BCPs y los caminos de enlace se han llevado a cabo con el programa AIM2000.¹⁴⁰

Los gráficos de la función ELF han sido mostrados con un valor de isosuperficie de 0.7, obtenidos con el programa Scian.¹⁴¹ El convenio de colores para la representación de las cuencas electrónicas ha sido el siguiente: rojo para cuencas monosinápticas, verde para cuencas disinápticas, y azul cian para cuencas disinápticas hidrogenadas. Por último, las cuencas de núcleo se representan de color magenta.

Las barreras de rotación han sido calculadas a nivel MP2/6-311++G** para todos los compuestos, comenzando por los mínimos energéticos y modificando solamente el ángulo diedro $\angle RXYZ$ (donde R es el sustituyente contenido en el plano de simetría de la molécula y Z es el punto central entre los sustituyentes R' en el caso de los iluros con carbono). Los demás parámetros geométricos se han mantenido constantes para preservar las orientaciones geométricas de los enlaces del pnicógeno.

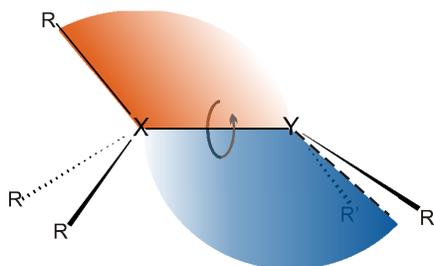


Figura 21: Esquema de los planos que forman el diedro a rotar (θ) en los cálculos de las barreras de rotación.

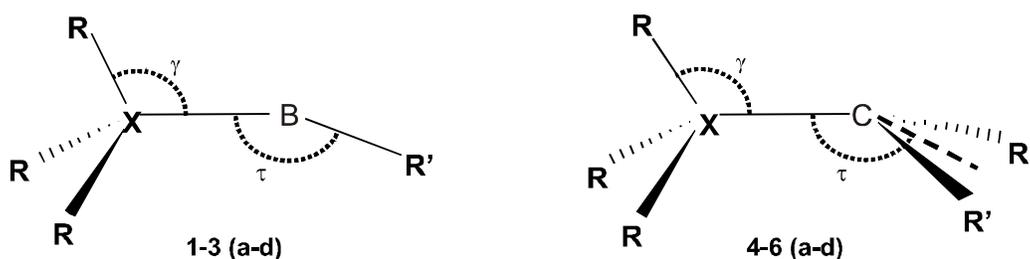
Además se han realizado cálculos puntuales CASSCF(4,4)/6-311+G**//MP2/6-311+G* para los puntos de máxima energía a fin de tener una estimación precisa del valor de la barrera de rotación en ángulos alejados del equilibrio.

Para estudiar los compuestos derivados del triborano, además de las metodologías mencionadas anteriormente, se ha realizado un estudio NBO¹³³ a nivel de teoría MP2/6-311++G** con el programa GAUSSIAN03.¹³⁶

6. Resultados y discusión

6.1 Iluros de pnicógeno-carbono y sus análogos de boro

En el presente apartado, se procede a describir los resultados de los cálculos, obtenidos para los iluros de fósforo y carbono sobre los que hay controversia sobre la naturaleza de su enlace en la bibliografía. Este estudio se ha ampliado a otros pnicógenos, (N y As), y de igual forma se hace una comparativa con derivados de boro. Además, para complementar este estudio comparativo se amplían estas dos familias de compuestos incluyendo los sustituyentes F y SiH₃, con diferentes propiedades electrónicas que influyen en el enlace central.



X	R=R'=H	R=F, R'=H	R=H, R'=SiH ₃	R=F, R'=SiH ₃
N	1a	1b	1c	1d
P	2a	2b	2c	2d
As	3a	3b	3c	3d
N	4a	4b	4c	4d
P	5a	5b	5c	5d
As	6a	6b	6c	6d

Figura 22: Esquema general de los iluros estudiados, se indican también los ángulos γ y τ .

6.1.1 Estudio estructural

Como podemos observar en la **Tabla 3** los valores geométricos cambian sustancialmente en los compuestos con F (**1b-6b** y **1d-6d**) y con SiH₃ (**1c-6c** y **1d-6d**), donde se aprecia que con dichos sustituyentes la distancia X-C o X-B se acorta, siendo los compuestos con ambos sustituyentes los que muestran valores más bajos (**1d-6d**). En los enlaces N-B y N-C que corresponden a los compuestos **1b** y **4b** se observa un acortamiento cercano a 0.2 Å, mientras que en los demás la reducción no llega a 0.1 Å.

Tabla 3: Selección de parámetros geométricos de los iluros estudiados: D distancia de enlace X-Y, ángulos de enlace τ y γ (**Figura 22**).

	Compuesto	D (X-Y) (Å)	τ (°)	γ (°)
1a	H ₃ N-BH	1.691	97.0	116.6
2a	H ₃ P-BH	1.987	110.6	142.9
3a	H ₃ As-BH	2.163	106.4	147.0
4a	H ₃ N-CH ₂	1.551	113.5	120.2
5a	H ₃ P-CH ₂	1.678	148.7	129.4
6a	H ₃ As-CH ₂	1.817	132.9	135.2
1b	F ₃ N-BH	1.455	124.0	127.2
2b	F ₃ P-BH	1.904	119.2	146.6
3b	F ₃ As-BH	2.145	112.8	158.0
4b	F ₃ N-CH ₂	1.313	157.7	121.6
5b	F ₃ P-CH ₂	1.613	164.2	126.5
6b	F ₃ As-CH ₂	1.756	139.2	135.2
1c	H ₃ N-BSiH ₃	1.650	103.2	120.3
2c	H ₃ P-BSiH ₃	1.913	112.6	136.6
3c	H ₃ As-BSiH ₃	2.067	107.2	139.9
4c	H ₃ N-C(SiH ₃) ₂	1.499	178.6	115.7
5c	H ₃ P-C(SiH ₃) ₂	1.676	176.8	122.8
6c	H ₃ As-C(SiH ₃) ₂	1.797	173.4	122.8
1d	F ₃ N-BSiH ₃	1.441	126.4	125.2
2d	F ₃ P-BSiH ₃	1.863	123.0	140.2
3d	F ₃ As-BSiH ₃	2.117	117.3	153.6
4d	F ₃ N-C(SiH ₃) ₂	1.304	164.6	119.7
5d	F ₃ P-C(SiH ₃) ₂	1.607	176.7	120.5
6d	F ₃ As-C(SiH ₃) ₂	1.729	172.1	124.7

La principal tendencia genérica de estos compuestos consiste en el acortamiento del enlace central tras la sustitución con F y SiH₃, este efecto es mucho

mayor con F que con SiH₃. Los compuestos de la serie **d** (R=F y R'=SiH₃) presentan las distancias del enlace central más cortas, ya que incluyen ambas sustituciones, mientras que las demás variaciones oscilan alrededor de 0.08 Å. Este hecho diferencia notablemente el comportamiento de los compuestos de N con los de P y As.

Si nos fijamos en el ángulo τ , que refleja la planaridad o piramidalización del átomo de B o C (grado de hibridación), encontramos que para los compuestos nitrogenados, τ se hace más plano con un valor cercano a 27° entre **1a** a **1b** y 44° entre **4a** y **4b**. Efectos similares, pero menos pronunciados, se dan con los grupos SiH₃. Esto indica que dichos sustituyentes fuerzan al B o C a adoptar una hibridación sp^2 (doble enlace). Hay que tener en cuenta que τ es muy próximo a 180° en compuestos con carbono sustituidos con SiH₃, ya que aquí la repulsión entre los dos grupos voluminosos soportados por el mismo átomo es considerable.

Además, en la **Tabla 3** está incluido el ángulo γ , que representa la orientación o cabeceo del grupo del pnicógeno (XR₃). Según los sustituyentes, dicho ángulo adopta una inclinación atípica, como en **3b** y **3d**, ambos con arsénico. Aquí los valores de γ se aproximan a 160°, siendo la tendencia general un ligero aumento de γ conforme aumenta el tamaño del pnicógeno, aunque esto no siempre se cumple. El rango es de 120° a 135° para los compuestos de carbono, excepto para los compuestos **4c**, **5c** y **6c** donde se mantiene un valor alrededor de 120° mientras que para los de boro es de 120° a 150°. Este ángulo disminuye sólo para los derivados de SiH₃ (**1c-6c**), en los que se aprecia una disminución inferior a 10°. El hecho de que el F aumente el valor de γ y que el SiH₃ lo disminuya, hace que el efecto se compense y la serie **1d-6d** apenas sufra variación. Estos resultados geométricos ponen de manifiesto

que los sustituyentes (F y SiH₃) fortalece el carácter doble del enlace central (forma ileno), esto se ve en la reducción de distancias, y en los incrementos de los ángulos.

6.1.2 Topología de $\rho(r)$

En los mapas de $\nabla^2\rho(r)$ (**Figuras 23-28**), se comparan los compuestos de boro de la serie **a** y **b**, ya que según se ha visto en el estudio estructural es el F el sustituyente que produce los cambios más pronunciados en las geometrías de los compuestos. El F modifica notablemente la topología de $\rho(r)$, especialmente para los compuestos de N. Además, las zonas de concentración de carga se hacen más extensas a lo largo del enlace central en los compuestos sustituidos con F. Los compuestos **1a** y **1b** presentan las diferencias más notables donde el enlace central se ve muy alterado, al incrementarse el grosor de la zona de concentración de carga (valores negativos de $\nabla^2\rho(r)$).

La misma tendencia se aprecia en los compuestos **2** y **3** de la serie **a** y **b**, en la que la zona de valor negativo de $\nabla^2\rho(r)$ se hace más voluminosa, pero en estos dos casos, en menor grado. Se observa una tendencia general de carácter iónico para el enlace entre el pnícógeno y el F que se representa en el plano del gráfico, donde se aprecia que toda la zona de concentración de carga se localiza próxima a los átomos de F.

Los mapas de $\nabla^2\rho(r)$ para los compuestos de carbono (**4**, **5**, y **6** de las series **a** y **b**) se representan en la **Figuras 26-28**. La diferencia entre la estructura **4a** y **4b** está

en el notable incremento que sufre la zona de concentración de carga. En el compuesto **4b**, esta zona engloba completamente a los dos átomos centrales con un grosor apreciable. Un detalle a resaltar es la reducción de la zona de concentración de carga que se corresponde con el par de electrones no compartidos del carbono.

Entre las **5a** y **5b** no hay mucha diferencia, pero en ambas estructuras, la zona con valor negativo de $\nabla^2\rho(r)$, tiene la forma característica de un enlace doble prototípico, donde la zona de concentración de carga envuelve al átomo de P desde el carbono. En los compuestos **6a** y **6b**, apenas se aprecian diferencias en $\rho(r)$.

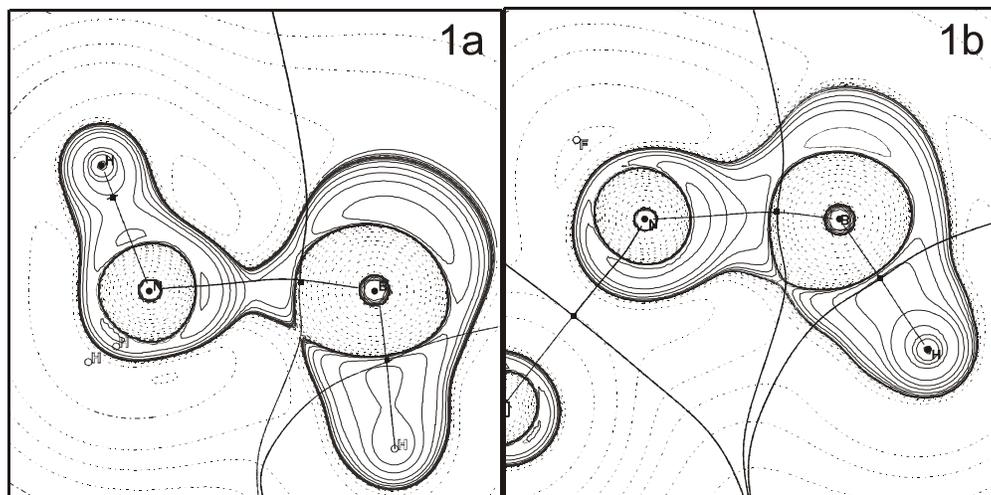


Figura 23: Mapas de $\nabla^2\rho(r)$ para los compuestos 1a y 1b.

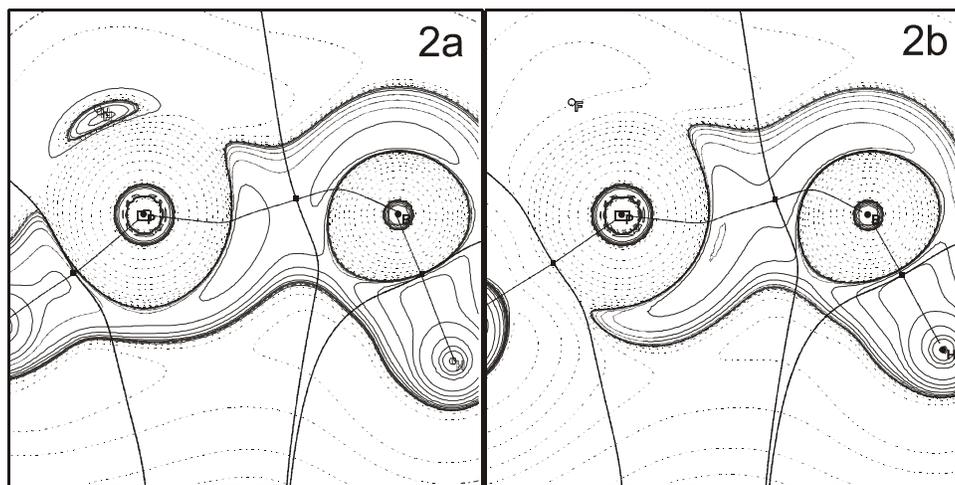


Figura 24: Mapas de $\nabla^2\rho(r)$ para los compuestos 2a y 2b.

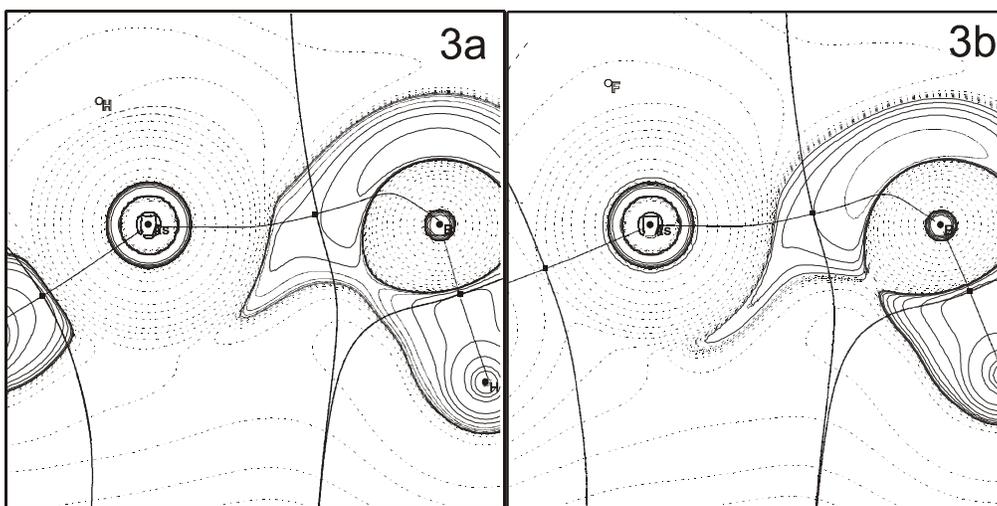


Figura 25: Mapas de $\nabla^2\rho(r)$ para los compuestos **3a** y **3b**.

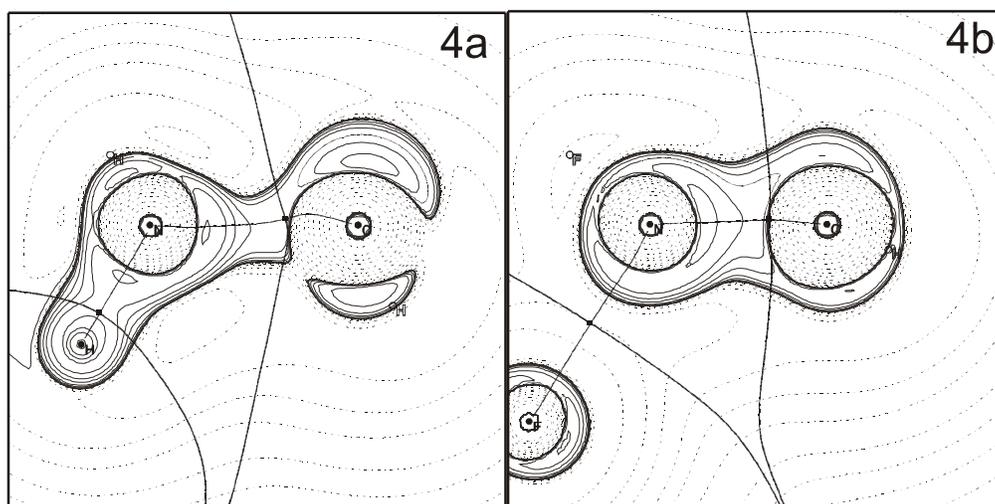


Figura 26: Mapas de $\nabla^2\rho(r)$ para los compuestos **4a** y **4b**.

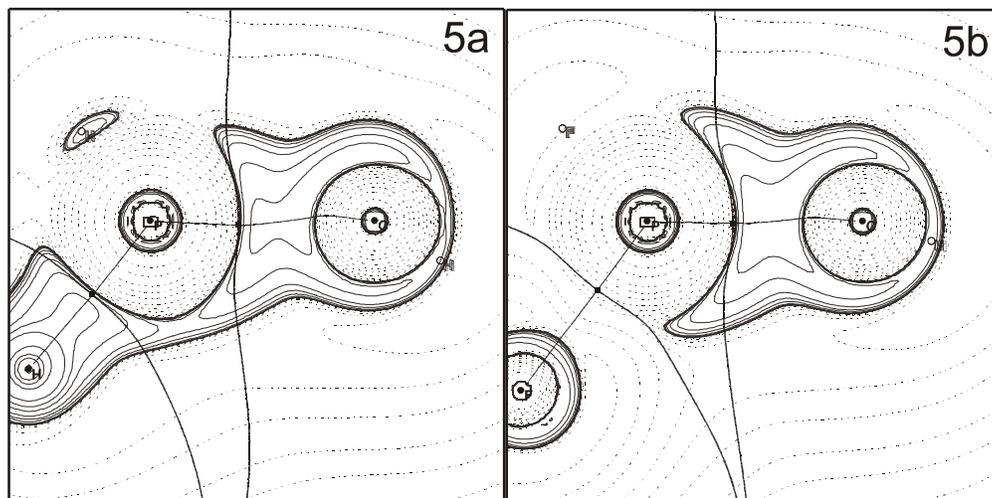


Figura 27: Mapas de $\nabla^2\rho(r)$ para los compuestos 5a y 5b.

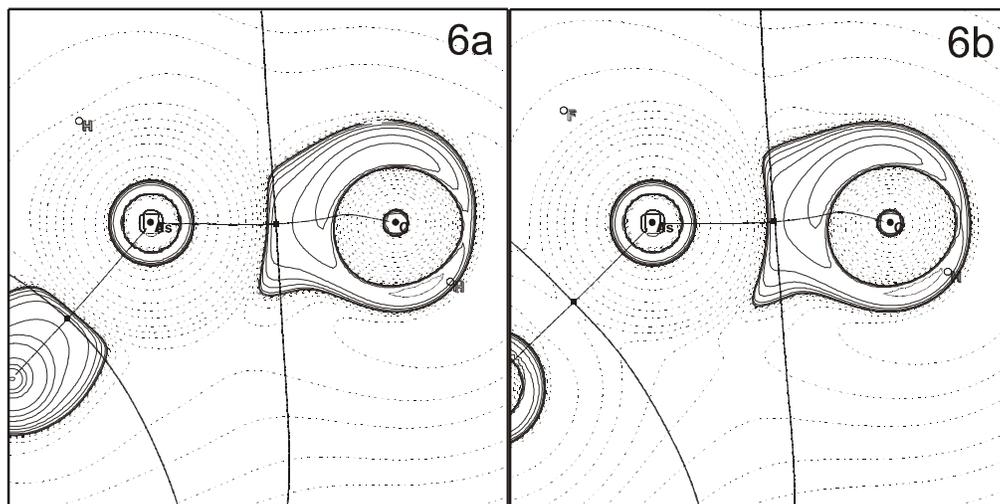


Figura 28: Mapas de $\nabla^2\rho(r)$ para los compuestos 6a y 6b.

Se ha empleado la teoría QTAIM para describir las características del enlace central X-C y X-C de estos iluros, evaluando las propiedades del punto crítico de enlace, dichos valores se muestran en la **Tabla 4**.

Tabla 4: Propiedades electrónicas del punto crítico del enlace X-Y (Y=B, C) en los compuestos estudiados: densidad electrónica, $\rho(r)$, Laplaciana de la densidad de carga, $\nabla^2\rho(r)$, elipticidad, ϵ , densidad de energía electrónica, $E_d(r)$, índice de deslocalización entre las cuencas de los átomos X e Y, $\delta(X,Y)$, así como carga total integrada en dichos átomos q_X y q_Y . Todos calculados al nivel de teoría B3LYP/6-311+G*.

		$\rho(r)$ ($e a_0^{-3}$)	$\nabla^2\rho(r)$ ($e a_0^{-5}$)	ϵ	$E_d(r)$ (hartree a_0^{-3})	$\delta(X,Y)$	q_X (e^-)	q_Y (e^-)
1a	H ₃ N-BH	0.100	0.224	4.49	-0.065	0.60	-1.24	0.64
2a	H ₃ P-BH	0.109	-0.162	0.29	-0.065	0.92	1.16	0.55
3a	H ₃ As-BH	0.082	-0.062	0.22	-0.035	0.82	0.68	0.51
4a	H ₃ N-CH ₂	0.173	-0.160	0.26	-0.171	0.92	-0.94	-0.20
5a	H ₃ P-CH ₂	0.115	-0.007	0.44	-0.198	1.20	2.31	-1.16
6a	H ₃ As-CH ₂	0.097	-0.116	0.23	-0.106	1.30	1.16	-0.67
1b	F ₃ N-BH	0.218	0.627	0.80	-0.207	0.90	-0.09	1.47
2b	F ₃ P-BH	0.129	-0.226	0.29	-0.085	1.04	1.99	0.72
3b	F ₃ As-BH	0.081	-0.044	0.11	-0.032	0.80	1.40	0.68
4b	F ₃ N-CH ₂	0.336	0.137	0.37	-0.508	1.38	0.17	0.38
5b	F ₃ P-CH ₂	0.217	0.142	0.72	-0.233	1.16	3.21	-1.26
6b	F ₃ As-CH ₂	0.172	-0.125	0.31	-0.123	1.36	2.12	-0.57
1c	H ₃ N-BSiH ₃	0.109	0.268	2.58	-0.072	0.74	-1.27	-0.32
2c	H ₃ P-BSiH ₃	0.124	-0.223	0.50	-0.089	1.08	1.15	-0.50
3c	H ₃ As-BSiH ₃	0.097	-0.101	0.36	-0.049	1.02	0.67	-0.57
4c	H ₃ N-C(SiH ₃) ₂	0.201	-0.119	0.43	-0.234	1.04	-1.01	-1.53
5c	H ₃ P-C(SiH ₃) ₂	0.192	0.000	0.26	-0.195	1.16	2.31	-2.42
6c	H ₃ As-C(SiH ₃) ₂	0.166	-0.111	0.17	-0.114	1.34	1.21	-2.00
1d	F ₃ N-BSiH ₃	0.221	0.672	0.73	-0.209	0.94	-0.13	0.46
2d	F ₃ P-BSiH ₃	0.145	-0.298	0.48	-0.117	1.20	1.85	-0.29
3d	F ₃ As-BSiH ₃	0.098	-0.076	0.19	-0.044	1.00	1.71	-0.45
4d	F ₃ N-C(SiH ₃) ₂	0.333	0.328	0.11	-0.498	1.50	0.11	-0.63
5d	F ₃ P-C(SiH ₃) ₂	0.216	0.147	0.41	-0.230	1.16	3.23	-2.45
6d	F ₃ As-C(SiH ₃) ₂	0.182	-0.123	0.28	-0.37	1.50	2.19	-1.82

Fijándonos en los valores de $\rho(r)$ del punto crítico, podemos evaluar la fortaleza del enlace. Para los compuestos no sustituidos, **1a-6a**, los valores de $\rho(r)$ están comprendidos entre 0.08 y 0.12 e^- siendo más altos para los compuestos de P (**4a**, **5a** y **6a**), mientras que para los sustituidos con flúor los valores aumentan notablemente, siendo dicho aumento más marcado para la serie con F y SiH₃. También, el valor de $\rho(r)$ se va afectado en función del pnícógeno. Además, los compuestos con nitrógeno son los que presentan mayor valor de $\rho(r)$ tras la sustitución con F, para los compuestos de boro con P y As el valor de $\rho(r)$ aumenta igualmente.

Atendiendo a los compuestos con SiH₃, podemos ver que este grupo modifica sustancialmente sólo la $\rho(r)$ en los iluros de carbono, aumentando notablemente. Esto se debe a la fuerte repulsión estérica que sufren los dos grupos SiH₃, que obligan al sistema a adoptar una geometría plana y fuerzan al carbono a una configuración sp^2 . Teniendo en cuenta esto, se explica que no se dé el mismo efecto en los derivados de boro, ya que en este caso tienen únicamente un grupo SiH₃.

La densidad de energía electrónica en el punto crítico de enlace, $Ed(r_c)$, nos indica la estabilidad del enlace (más alta cuanto mayor es su valor absoluto). Se observa que los iluros de carbono presentan valores absolutos más altos que los de boro. Esto se cumple para las cuatro series, indicando claramente que el carbono forma enlaces más estables. Atendiendo a las diferencias entre las distintas series, podemos destacar la clara estabilización que produce la sustitución con F y con SiH₃, aunque se observa que la estabilización por el F es mayor que la de SiH₃, ya que la de este último produce cambios muy tenues, como se ha visto anteriormente en el

estudio estructural. Éstas son las tendencias generales, aunque para los compuestos con arsénico se aprecia que la estabilización es siempre muy débil, salvo para **6d** donde esto no se cumple.

Los valores de $\nabla^2\rho(r)$ son muy dispares, incluso entre compuestos con sustituyentes similares, dando en apariencia un comportamiento errático. Sin embargo, siguen un patrón que obedece a la electronegatividad de los átomos implicados ya que el punto crítico es desplazado lejos de las zonas de concentración de carga. En los iluros de nitrógeno, se ve claramente este efecto, pues el nitrógeno mueve la frontera interatómica hacia sí, trasladando la posición del punto crítico. De este modo, el punto crítico se halla en zonas de concentración o dispersión de carga según el compuesto y la diferencia de electronegatividad que exista entre los átomos del enlace central. Para la mayoría de iluros con nitrógeno, se obtienen valores positivos de $\nabla^2\rho(r)$. Los valores más altos corresponden a iluros con N y B ya que entre estos dos átomos la diferencia de electronegatividad es mucho más acusada, y siendo aún mayor en el compuesto **1d**, en el cual la influencia de los tres F junto con el N dan un valor de $0.672 e^-$ (el más alto de todos). Los grupos SiH_3 no modifican sustancialmente los valores de $\nabla^2\rho(r)$, debido a que dichos valores no se ven afectados por efectos estéricos.

Otro parámetro a tener en cuenta dentro de las propiedades electrónicas es la elipticidad, ϵ , que nos mide anisotropía de $\rho(r)$ en los alrededores de un punto crítico determinado. Hay que resaltar los valores excesivamente altos que presentan **1a** y **1c** (4.49 y 2.58, respectivamente). Esto resulta sorprendente si consideramos que para un enlace doble prototipo⁵¹ C=P el valor de ϵ es cercano a 0.39, mientras que para un enlace sencillo C-P tienen un valor de 0.09. Claramente, estos valores tan altos

indican que hay un cambio muy brusco entre dos curvaturas, lo que puede atribuirse a la relativa inestabilidad de $\rho(r)$ en torno a los puntos críticos, pues el resultado de una variación muy baja de $\rho(r)$ en dos direcciones perpendiculares en el punto crítico. Dicha anomalía se da en dos compuestos en los que la diferencia de electronegatividad entre los átomos centrales es pronunciada, es decir, entre el boro y el nitrógeno. Puede que esta sea la causa de la inestabilidad de $\rho(r)$ en la zona de dichos puntos críticos. En lo que respecta a los demás valores, todos están dentro de los límites habituales.

Comparando los valores de ϵ entre la series **a** y **b** (salvo los valores anómalos), se observa que solamente los iluros de carbono tras la sustitución con F son los que sufren un aumento de la ϵ más severo, es decir, en concordancia con lo anteriormente mencionado, parece cumplirse que para el caso de la sustitución con F y en especial para los iluros con C, el enlace tiende a hacerse más doble. En la serie **c** se da esta tendencia, excepto para los compuestos con arsénico. La serie **d** no parece verse afectada sustancialmente en lo que a elipticidad se refiere.

Para caracterizar más rigurosamente el tipo de enlace de los compuestos aquí estudiados, se han estimado los índices de deslocalización, $\delta(X,Y)$, que miden el grado en el que los electrones se deslocalizan entre dos cuencas atómicas (relacionado con el orden de enlace). El hecho de emplear la teoría QTAIM ofrece ventajas, ya que se puede definir de una manera rigurosa la separación entre átomos, gracias a las superficies interatómicas. En la **Tabla 4** se listan estos índices. Lo primero que llama la atención son los valores inferiores a 1 en la mayoría de los compuestos no sustituidos excepto el **5a** y el **6a** con valor de 1.20 y 1.30, respectivamente. Resulta llamativo el hecho de que estos valores son prácticamente el doble que los

presentados por los primeros compuestos de la serie, en especial el iluro de nitrógeno con boro ya que se le atribuye un enlace sencillo a los iluros de nitrógeno debido a que los orbitales *d* están difícilmente accesibles. Para la serie sustituida con F, los compuestos de P y As sufren un incremento de $\delta(X,Y)$ muy pequeño siendo únicamente los compuestos de N los que ven aumentado su valor notablemente, de esta manera se ve que sólo los iluros de N se ven afectados por la sustitución con flúor en lo que al índice de deslocalización respecta. Pero para tener un punto de vista más objetivo, tendremos en cuenta los datos presentes en bibliografía^{51,58} en los que se muestran los valores de índices de deslocalización para enlaces caracterizados. Nos encontramos para N-C un índice de 1.04, para N=C un índice de 1.79, mientras que para el fósforo, P-C muestra un índice de 0.92 y P=C da un valor de 1.70. Estos valores los debemos comparar con los obtenidos para los iluros orgánicos de P y N. En la **Tabla 5** se comparan estos valores.

Tabla 5: Índices de deslocalización $\delta(X-Y)$ para enlaces prototipo, sencillo y doble y el correspondiente a los enlaces de los compuestos **4** y **5** de las series **a-d**. Los valores de los enlaces prototipo han sido obtenidos de las ref.s. 51 y 58..

Enlace estándar	$\delta(N,C)$	Compuesto	$\delta(N,C)$
N-C ⁵¹	1.04	4a H ₃ N-CH ₂	0.92
		4b F ₃ N-CH ₂	1.38
N=C ⁵¹	1.79	4c H ₃ N-C(SiH ₃) ₂	1.04
		4d F ₃ N-C(SiH ₃) ₂	1.50
	$\delta(P,C)$		$\delta(P,C)$
P-C ⁵⁸	0.92	5a H ₃ P-CH ₂	1.20
		5b F ₃ P-CH ₂	1.16
P=C ⁵⁸	1.70	5c H ₃ P-C(SiH ₃) ₂	1.16
		5d F ₃ P-C(SiH ₃) ₂	1.16

Podemos comprobar que para el compuesto **4a** el valor obtenido es muy parecido al asociado para el enlace sencillo, mientras que si nos fijamos en el **4b** su valor se ve incrementado sustancialmente debido a la sustitución con F. Fijándose en

los demás iluros de N (**4c** y **4d**) se aprecia un comportamiento parecido, notándose que es el F el que incrementa el valor de $\delta(X,C)$, mientras que el SiH_3 influye escasamente. Con respecto a los iluros orgánicos de P, el compuesto **5a** presenta un valor 1.20, intermedio entre los valores asociados a los enlaces sencillo y doble (P-C y P=C). Además, se observa que dicho número permanece prácticamente invariable en todas las series, sin afectarse por la sustitución, tanto por F como por SiH_3 . Los iluros orgánicos de As apenas sufren modificación tras las sustituciones exceptuando el compuesto **6d** que ve ligeramente aumentado su valor.

En lo que se refiere a los iluros de boro, en la primera serie sus valores permanecen por debajo de 1, y aumentan ligeramente en líneas generales, hasta que alcanzan los valores de 0.94, 1.20, 1.00 para los compuestos **1d**, **2d**, y **3d**, respectivamente, siendo sus valores inicialmente en la serie **a** de 0.60, 0.92, 0.82 para **1a**, **2a**, y **3a**, respectivamente.

En la **Tabla 4** se listan, además, las cargas QTAIM integradas para los átomos centrales X, C y B. Lo primero que llama la atención el predominio de valores negativos en torno al átomo de C y B en las series sustituidas por SiH_3 , debido al carácter electrón donante que tiene este grupo. Este fenómeno se suma al efecto electrón atrayente del F en la serie **d**, en la que se puede apreciar que la totalidad de los compuestos presentan en su átomo X valores positivos de carga debido a los tres átomos de F que lo sustituyen. Por el contrario, los átomos de C y B de dicha serie **d** presentan valores negativos debido al grupo SiH_3 y su carácter electrón donante. El hecho de que en esta serie se combinen los efectos de los dos sustituyentes, hace que estén claramente definidas las cargas de dichos átomos centrales, cosa que sucede únicamente en los átomos de C y B de la serie **c**. En estos átomos se muestran

unánimamente valores negativos, aunque dicha unanimidad no está presente en el átomo X ya que este se halla sustituido por hidrógenos y la carga que presentan obedece a la electronegatividad intrínseca de dichos átomos, por ello únicamente dan valores negativos los iluros de N.

En lo que respecta a la serie **b**, el átomo de C o B, al estar sustituido sólo por H, presenta cargas negativas en los dos últimos compuestos formados por iluros de C (P y As), exceptuando el valor de $-0.09 e^-$ de N del compuesto **1b**. Por lo que refiere a las cargas de la serie **a**, sólo queda mencionar que los átomos muestran el signo de la carga según sus electronegatividades intrínsecas dependiendo de a qué átomo estén unidos. Los iluros de N muestran la carga negativa en el N y la positiva en el C y en el B, los iluros de B con As y P dando valores positivos y discretos debido a dichos átomos son de una electronegatividad muy similar, mientras que los compuestos **5a** y **6a**, al presentar el C una electronegatividad mayor que la del P y As, presentan valores negativos mientras que para P y As positivos.

6.1.3 Análisis de la función de localización electrónica (ELF)

Una vez evaluada la magnitud de los cambios inducidos por los sustituyentes tanto en los aspectos geométricos como en la estructura electrónica, llevaremos a cabo un análisis ELF, que nos muestra las cuencas de apareamiento electrónico.

Si centramos nuestra atención en los compuestos no sustituidos de la serie **a**, se aprecia que los compuestos de N claramente muestran una única cuenca de valencia, muy localizada y próxima al N con carácter disináptico, cuya población es muy próxima a $2 e^-$, mientras que el par de electrones no compartido del átomo de B o C se encuentra alejado de la zona del enlace central, y ocupando un elevado volumen. La población de dicha cuenca es de $1.98 e^-$ y $2.11 e^-$ para los compuestos **1a** y **4a**, respectivamente. Estos gráficos apuntan a que estas estructuras se corresponden con la forma iluro y no con la forma ileno.

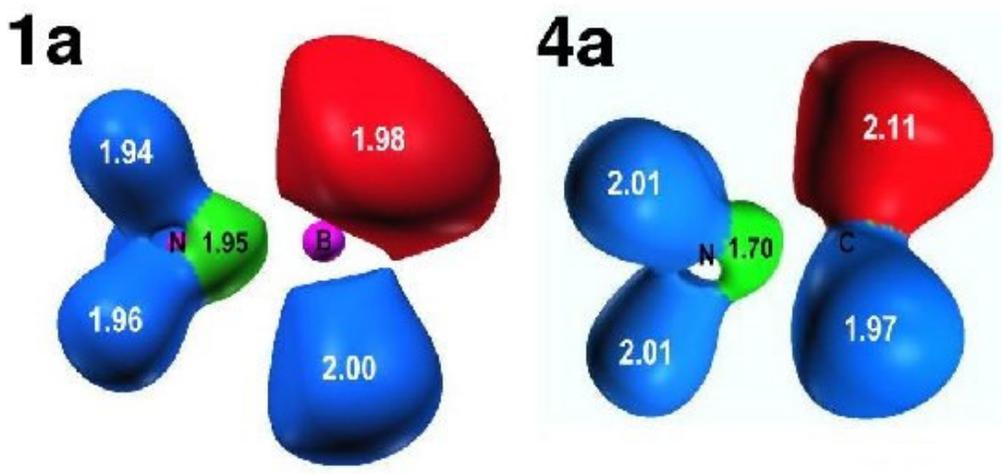


Figura 29: Representaciones de ELF para los compuestos **1a** y **4a**, donde se indican numéricamente las poblaciones electrónicas para cada cuenca.

Por el contrario, si nos fijamos en el resto de compuestos de la serie **a**, los iluros de P y As presentan una cuenca con una forma muy alargada localizada en el

plano de simetría de la molécula. Para el compuesto **2a**, esta forma alargada limita con la cuenca del par de electrones no compartido del boro y con una cuenca hidrogenada del P, esta situación está más parecida a la forma ileno que en los casos anteriores de N. Sorprendentemente, en el **5a** dicha cuenca se desdobra en dos con una población de $0.89 e^-$ y $1.64 e^-$ cada una. Lo más destacable de este compuesto no es sólo que la cuenca aparezca desdoblada, sino que la cuenca monosináptica del carbono aparece con un valor de población muy bajo ($1.21 e^-$) muy inferior al de **4a** ($2.11 e^-$). Por todas estas características, este compuesto se describe mejor con la forma ileno. En lo que respecta a **3a**, las cuencas toman una disposición peculiar. La cuenca del par de electrones no compartido del boro aparece extendida entre los dos átomos centrales, con carácter disináptico, y contigua a una cuenca con un valor de población de $1.46 e^-$, que no se halla en la línea de unión de los dos átomos centrales. El **6a** tiene en la dirección de enlace una apariencia similar al **2a**, donde el par de electrones no compartido presenta un volumen alto, sólo resaltar que el par de electrones sin compartir presenta una frontera con la cuenca central.

Estos resultados de la serie **a** denotan grandes diferencias entre los iluros de N y el resto de pnícógenos (P y As), indicando un carácter de enlace marcadamente sencillo para los compuestos **1a** y **4a**, mientras que el resto de compuestos de la serie presentan cuencas del enlace central más acordes con un enlace doble.

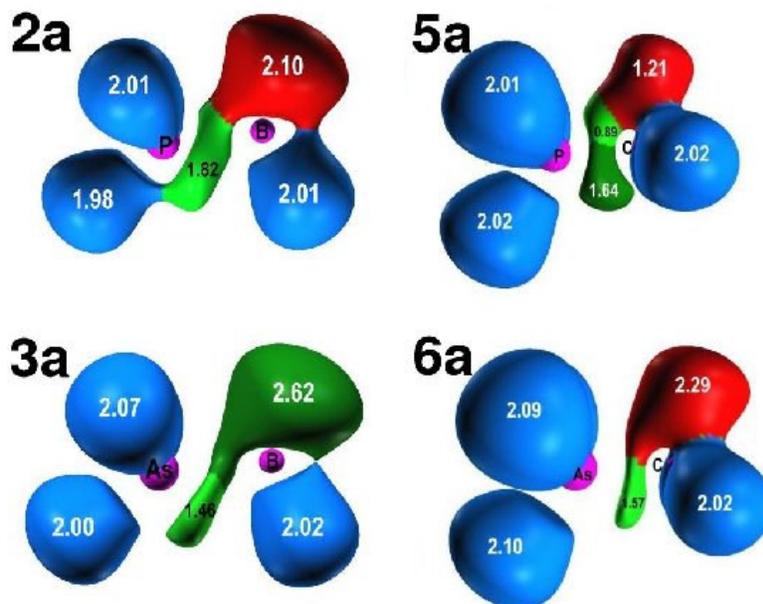


Figura 30: Representaciones de ELF para los compuestos 2a, 3a, 5a, y 6a.

Seguidamente describiremos los resultados del análisis ELF de los compuestos sustituidos con F (serie **b**), Son evidentes los cambios inducidos en las cuencas debido a la sustitución con F. La primera diferencia consiste en que las cuencas situadas en la dirección de enlace X-Y para los compuestos **1b** y **4b** son marcadamente diferentes a los de la serie anterior. La cuenca central aparece desdoblada en **1b** y parece rodear al átomo de N. La cuenca del par no compartido del átomo de B aparece con su población seriamente mermada ($0.86 e^-$), algo parecido sucede en el compuesto **4b** en el que la cuenca central es una, pero rodea ampliamente al N y lo más destacable es la casi total desaparición del la cuenca del par no compartido dando un valor de $0.26 e^-$. En ambos compuestos (**1b** y **4b**) sucede algo notable en lo que respecta al a enlace del F, contenido en el plano de simetría de la molécula, con el N. A diferencia de lo que pasa en otros enlaces F-N, dicho enlace no presenta cuenca disináptica intermedia, lo que indica una potenciación del carácter electrostático a este enlace.

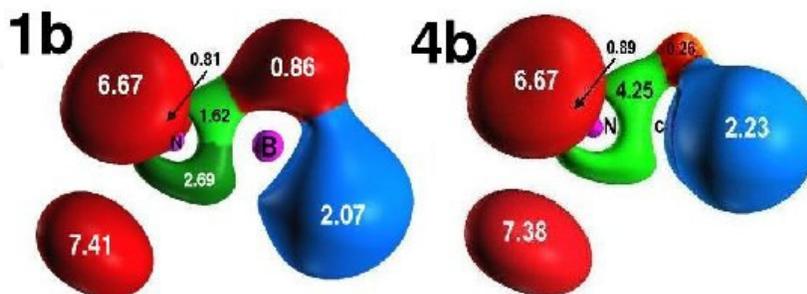


Figura 31: Representaciones de ELF para los compuestos **1b** y **4b**.

Lo más destacable en estos compuestos es la población que presentan las cuencas de unión N-C y N-B, las cuales presentan valores cercanos a $4.30 e^-$, que supera los $4 e^-$ de un enlace doble prototipo.

En el compuesto **2b** la cuenca del par de electrones no compartido se extiende considerablemente hacia el centro, en la dirección de enlace, adoptando un carácter disináptico junto con la cuenca contigua, mientras que en **5b** aparece claramente la forma de un enlace doble prototipo, hecho que se ve reforzado por la geometría del grupo metileno que se aproxima mucho a la planaridad. En lo que se referente a **3b**, la cuenca del par de electrones no compartido adopta nuevamente un carácter disináptico, y cabe destacar que una de las cuencas disinápticas está orientada en el espacio hacia el exterior, desplazando al flúor contenido en el plano de simetría. Este fenómeno es el responsable del elevado ángulo de cabeceo (γ) visto anteriormente, algo que no sucede tan bruscamente en **6b**, aunque se aprecia claramente. La característica fundamental de ambos es la elongación sufrida por la cuenca del par de electrones sin compartir que adopta carácter disináptico.

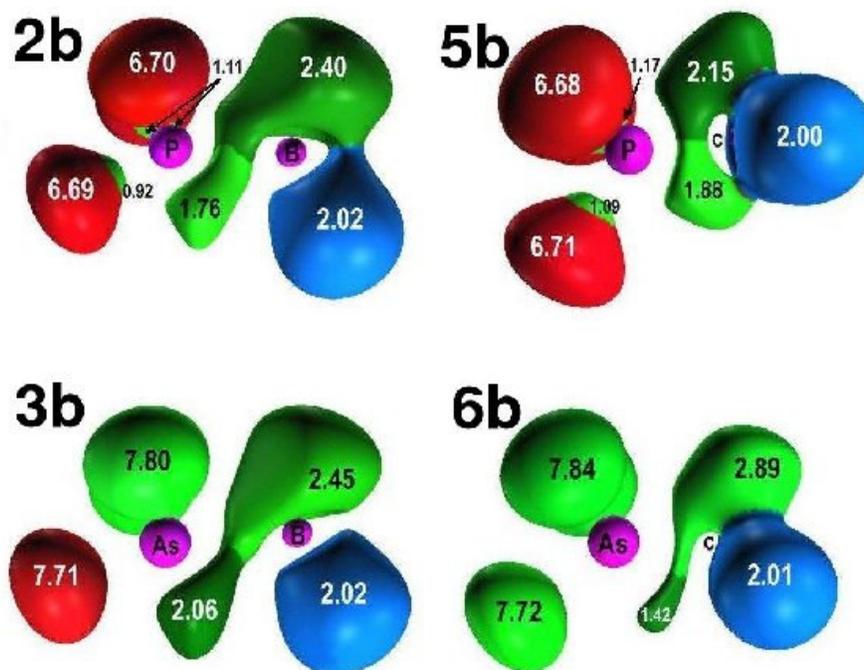


Figura 32: Representaciones de ELF para los compuestos 2b, 3b, 5b, y 6b.

En la serie c (sustituida con SiH_3) el compuesto 1c no sufre cambios, mientras que en 4c la cuenca del par de electrones no compartido disminuye a $0.98 e^-$. Aunque la cuenca disináptica entre el N y el C no sufre modificación aparente.

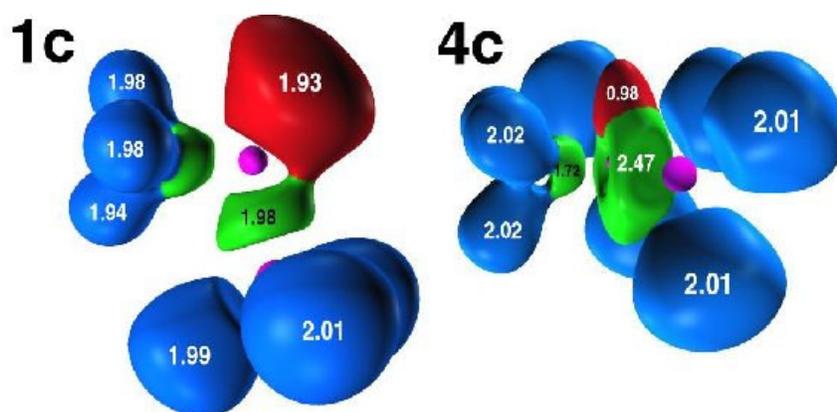


Figura 33: Representaciones de ELF para los compuestos 1c y 4c.

El compuesto **2c** es muy similar a **2a**, lo cual denota, como se está viendo en los resultados anteriores, que los cambios inducidos por el SiH₃ son mucho menos acusados que los del F, ya que no es lo mismo retirar carga por un extremo que aportarla por el otro. En **5c** se destaca la escasa población a la que ha quedado reducida la cuenca del par de electrones no compartido, y se distinguen claramente dos cuencas disinápticas muy semejantes a las de un doble enlace. Los compuestos **3c** y **6c** son los que más se modifican.

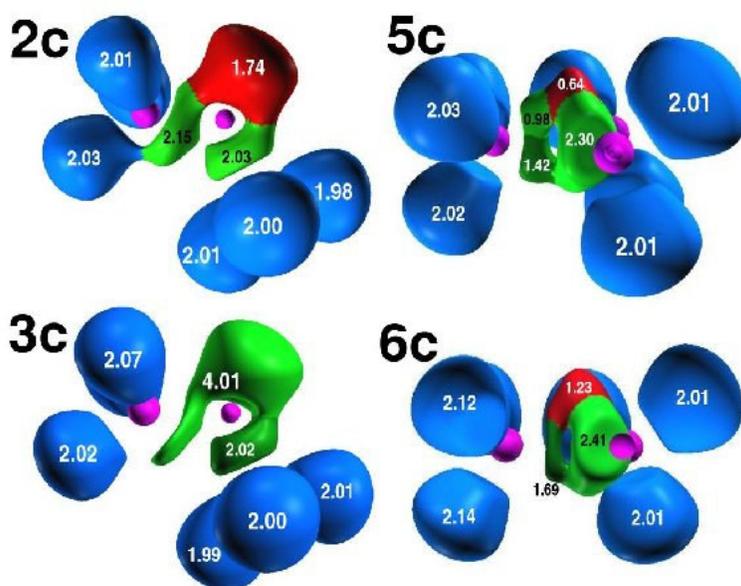


Figura 34: Representaciones de ELF para los compuestos **2c**, **3c**, **5c**, y **6c**.

Lo más novedoso es la cuenca disináptica que se muestra en el **3c**, cuya población es de 4.01 e⁻, la cual está formada por lo que sería el par de electrones sin compartir, y extendida a lo largo del enlace central. En **6c** sólo hay una cuenca disináptica en el centro del enlace que presenta frontera con el par no compartido.

Teniendo en cuenta que en la serie **b** se han producido cambios importantes debido a la sustitución con F, y que en la consiguiente serie **c** ha habido pequeñas

modificaciones, en el mismo sentido cabe esperar grandes diferencias en la serie **d**, (que incluye ambos sustituyentes). El diagrama de ELF para **1d** presenta un aspecto similar a **1b**, y la población de la cuenca de par de electrones no compartido disminuye a valores de $0.55 e^-$, mientras que las dos cuencas disinápticas no sufren cambios aparentes (respecto a **1b**). En **4d** los resultados son similares a los de **4b**, donde aparece una única cuenca disináptica en la zona central, rodeando el átomo de N, con un valor muy alto ($4.23 e^-$). Ya no se aprecia ninguna cuenca que represente el par de electrones no compartido del átomo de C que ha desaparecido por completo.

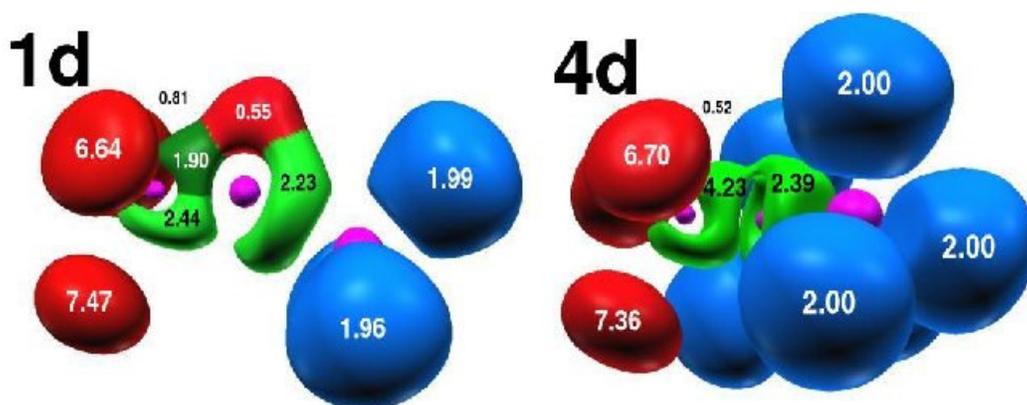


Figura 35: Representaciones de ELF para los compuestos **1d** y **4d**.

Los compuestos **2d** y **3d** presentan diagramas similares respecto a los compuestos **2b** y **3b**, pero en el caso de los iluros de carbono (**5d** y **6d**) se aprecian cambios importantes. En el compuesto **5d** permanece acorde con un enlace doble (forma ileno).

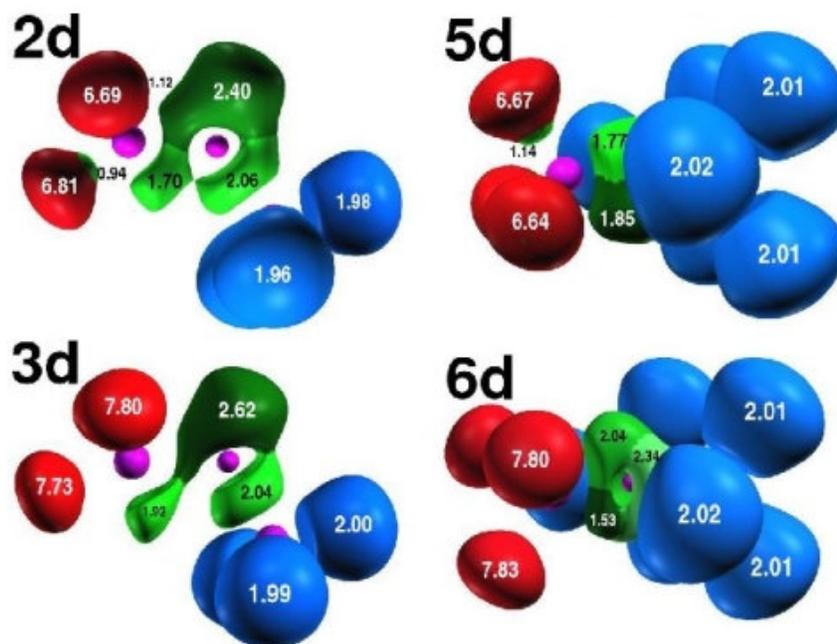


Figura 36: Representaciones de ELF para los compuestos **2d**, **3d**, **5d**, y **6d**.

Al igual que en el compuesto **5d**, se obtienen los mismos resultados para **6d**, no se aprecia la cuenca monosináptica, y destacan las dos cuencas disinápticas del enlace central, aunque en este caso no son tan simétricas como se mostraban en **5d**. Todo lo anterior indica que enlace central en **6d** es coherente con un enlace doble (ileno).

6.1.4 Estudio energético y barreras de rotación

Una vez estudiados en detalle los aspectos electrónicos del enlace central y obtenida una visión global de su estructura electrónica, pasaremos a completar este trabajo con datos que incluyen la caracterización de sus barreras de rotación. De esta manera tendremos un punto de vista más para describir dicha naturaleza de enlace, que se suma a los datos geométricos y electrónicos.

Nos limitaremos a estudiar las barreras de rotación únicamente de los compuestos **1**, **2**, **4** y **5** de las series **a** y **b**, debido a que, de las estudiadas, es el F el sustituyente que produce los cambios más acusados. Los compuestos de As se omitirán debido al comportamiento similar entre los compuestos de P y As.

Las barreras de rotación, han sido calculadas a partir de las geometrías optimizadas cambiando la orientación de los dos grupos, produciendo una torsión en el enlace central. Esto se ha llevado a cabo manteniendo las geometrías locales de cada grupo fijas. Así confirmamos que la estructura electrónica en los átomos centrales permanece con la rotación, asegurando que se mantiene la naturaleza del iluro en su estado fundamental, y evitando que el enlace se rompa por causas ajenas a la rotación.

Aunque el procedimiento más habitual es hacer un barrido permitiendo que la geometría se relaje, debido a esto en cada giro del enlace se optimiza el resto de la molécula y de esta forma se reordena la función de onda, y no se produce una rotura formal del supuesto doble enlace en el iluro. Es por eso que aparecen en bibliografía⁵⁶ barreras de rotación extremadamente bajas del orden de 1 Kcal/mol. Las barreras de rotación calculadas en el presente trabajo se representan en la **Figura 37** para los compuestos de C, donde se puede observar que el compuesto de N presenta la barrera

de rotación más baja, mostrando valores del orden de 5 Kcal/mol. Esto es compatible con todo lo visto anteriormente, tanto en datos geométricos como en datos electrónicos, que indican que el enlace en los compuestos de N no sustituidos, tiende a ser sencillo. No sólo con esto, sino que además el perfil de la barrera del compuesto **4a** muestra una periodicidad de tres máximos. Esto es totalmente coherente con un giro de enlace sencillo y con la simetría local del N con tres átomos de H. Sin embargo, la situación cambia bruscamente cuando vemos la barrera de rotación del compuesto análogo sustituido con F, lo cual concuerda con los cambios evidenciados anteriormente. Se superan las 50 Kcal/mol y el perfil pasa a tener dos máximos, uno a 90° y otro a 270° , con un mínimo entre ellos a 180° . Esto encaja perfectamente con el esquema de giro de un enlace doble. En el caso del P ambos compuestos superan las 10 Kcal/mol, y presentan dos máximos de igual manera, asemejándose al perfil de un enlace doble, aunque no tan pronunciado como el **4b**.

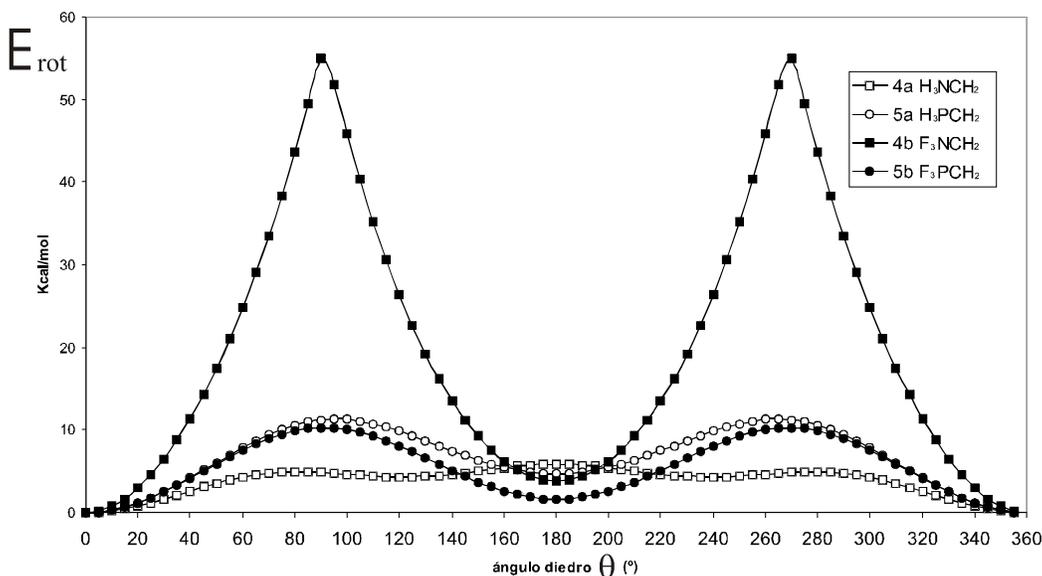


Figura 37: Barreras de rotación para los compuestos **4a**, **5a**, **4a**, y **5a**.

Para los compuestos de B, cuyas barreras de rotación se ilustran en la **Figura 38**, se obtienen resultados semejantes, en el sentido de que el compuesto de N no sustituido es el que se diferencia del resto, mostrando una barrera de rotación muy baja y tres máximos con distinta altura que obedecen a la simetría local del N.

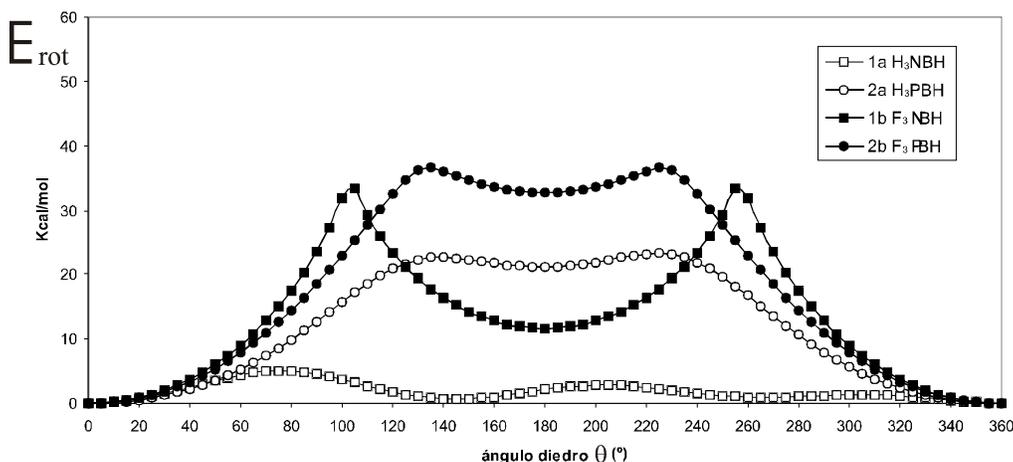


Figura 38: Barreras de rotación para los compuestos **1a**, **2a**, **1b** y **2b**.

Tras la sustitución con F, el enlace N-B cambia notablemente su barrera de rotación. Ahora, muestra un perfil con dos máximos cercanos a 90° y 270°. Además, la barrera se ha incrementado de 5 a 35 Kcal/mol. Evidentemente, el enlace ha pasado de tener un carácter sencillo a doble.

En el caso de **2a**, aparece una barrera con un máximo muy extendido, dándose una situación de meseta que abarca desde los 120° a 240°, y se pueden distinguir dos máximos muy tenues. Esta situación se acentúa tras la sustitución con F. En el compuesto **2b** se incrementa la barrera de rotación y se distinguen claramente los dos máximos con la acentuación del mínimo relativo entre ellos.

Nuevamente, en la **Figura 38** se observa un comportamiento diferenciado del compuesto de N sin sustituir (**1a**), con el resto. Siendo éste el que muestra claramente un carácter sencillo en su enlace.

Considerando los resultados obtenidos de las barreras de rotación, podemos resumir que los compuestos de N no sustituidos son los únicos que muestran un carácter de enlace sencillo, mientras que todos los demás muestran un carácter doble, exceptuando el caso del boro, que aún mostrando valores altos en las barreras de rotación, presenta un perfil con una periodicidad no tan coherente con la presencia de un doble enlace.

Adicionalmente, se han realizado cálculos puntuales multirreferenciales, CASSCF(4,4)/6-311+G*, en los máximos de las barreras de rotación, para los compuestos **4b** y **5b**, obteniéndose valores para las correspondientes curvas de 39.3 y 15.5 Kcal/mol, respectivamente. Comparando estas cifras con los valores obtenidos en los cálculos anteriores, se puede ver que se sobrestima la barrera en el caso del compuesto **4b** y que se subestima dicha barrera para el compuesto **5b**, aunque confirma la hipótesis del carácter doble de dichos compuestos.

Para el compuesto **5a**, la barrera mostrada es de 10 Kcal/mol, relativamente baja en comparación con el enlace doble convencional P=C, aunque indica claramente la presencia de un doble enlace. Esta conclusión choca con los resultados presentados en bibliografía,^{55,56} en los que se muestra una barrera de rotación para dicho compuesto por debajo de 1 Kcal/mol. Como se ha comentado, dicho valor fue obtenido a partir de la diferencia entre el mínimo optimizado y el rotámero con el grupo CH₂ plano girado 90° (**Figura 39**). La diferencia energética entre los dos

rotámeros es de 1.3 Kcal/mol calculada a MP2/6-311+G* y de 1.2 Kcal/mol calculada a B3LYP/6-311+G*.

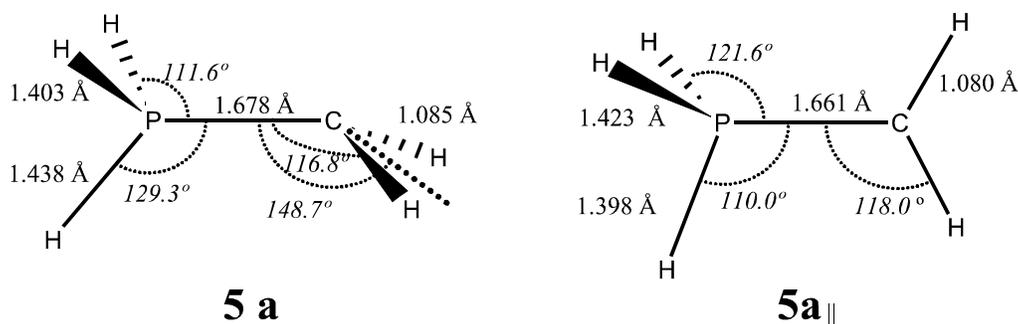


Figura 39: Representación de los rotámeros, alternado y eclipsado (distancias en Å y ángulos en °).

Si nos fijamos en las diferencias geométricas de estos dos rotámeros, podemos ver que se produce un acortamiento en la distancia P-H del enlace contenido en el plano de simetría de la molécula, y por el contrario un alargamiento de los enlaces que se hallan fuera de este plano. Dicho fenómeno no puede ser atribuido a la repulsión de los hidrógenos ya que no se encuentran eclipsados.

Pero si hacemos un análisis ELF de las características de enlace del rotámero plano, podemos contemplar en el gráfico de la **Figura 40**, dos cuencas de apareamiento electrónico localizadas en la zona del enlace central con idéntica población, $1.95 e^-$. Además la longitud de enlace se ha visto acortada debido a la hibridación sp^2 que está siendo forzada, de esta manera esta estructura está forzada a un enlace doble. Está claro que nos encontramos ante una situación de doble enlace incluso con mayor carácter que en el compuesto **5a**. Es por eso que las barreras de rotación calculadas con estas geometrías dan valores tan bajos, ya que comparan la relativa estabilidad entre compuestos con el mismo carácter de enlace. En otras palabras, la comparación entre rotámeros realizada de esta manera no es capaz de romper el doble enlace, y por tanto, no revela su presencia.

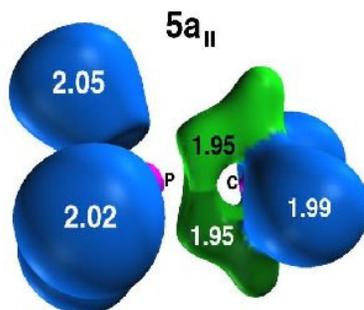


Figura 40: Representación de ELF para el rotámero **5a** eclipsado.

La visión global de los iluros estudiados anteriormente, es que presentan diferentes características del enlace central. Los iluros de carbono presentan dos situaciones límite, una en la que el carbono adopta claramente una disposición sp^3 , siendo el caso del compuesto **4a**, y predominando en este el enlace sencillo. Por otro lado están los compuestos en los que el carbono adopta una configuración sp^2 . Este fenómeno depende en gran medida de los sustituyentes presentes. Esto se aprecia en cómo el par de electrones del carbono desaparece a medida que se distribuye a lo largo del enlace central. Dicho fenómeno se hace más notorio en los compuestos con F que retiran electrones del pnícogeno, mientras que en el caso del SiH_3 (dona electrones al carbono), no tiene un efecto tan marcado, y solamente se aprecian efectos de repulsión estérica.

Por otro lado, los iluros análogos de boro también se muestran entre dos formas de enlace sencillo y doble. Del análisis ELF se puede apreciar que el par de electrones, que según la representación de Lewis son electrones no compartidos, participa en el enlace central, pero no está localizado directamente entre los átomos de pnícogeno y B. Esta situación es reflejada en las barreras de rotación, que presentan mesetas en su perfil.

Entre los átomos del grupo de los pnícógenos, el N presenta el comportamiento más variable presentando los caracteres de enlace sencillo más pronunciados, al igual que presenta claramente enlace doble, esto sucede en los compuestos **1a**, **1b**, **4a** y **4b**. El análisis ELF muestra un comportamiento claramente diferente en los iluros de N y los de los restantes pnícógenos.

En el estudio realizado se ven diferencias notables en la multiplicidad del enlace, tanto en los datos geométricos y energéticos. Hecho que se ve reflejado escasamente en los índices de deslocalización. Por esto, en futuros análisis del enlace químico no debemos considerar parámetros individualmente, como es el caso de los índices de deslocalización electrónica, sino que es necesario tener una perspectiva global que incluya diversas propiedades del sistema.

El estudio de las barreras de rotación muestran valores de 10 Kcal/mol indicando que el controvertido enlace P-C en los iluros de fósforo (**5a**) debe ser considerado como doble, y especialmente en presencia de sustituyentes con electronegatividad elevada junto al fósforo, ya que en ambos casos se presenta en las barreras de rotación una periodicidad acorde con la rotura por giro de un doble enlace, máximos a 90° y 270°, y un mínimo entre ellos a 180°. Las barreras reportadas en la literatura^{55,56} (con valores muy bajos), no deben considerarse erróneas, ya que el análisis ELF de la estructura **5a_{||}** muestra la presencia de un enlace doble, de similares características a la estructura **5a**, es por esto que la diferencia energética entre los rotámeros **5a** y **5a_{||}** no es significativamente alta. Seguidamente se muestran distintas tablas recopilatorias (**Tablas 6-9**) de los resultados obtenidos tanto en el tratamiento de la teoría QTAIM como el análisis ELF y los cálculos de las barreras de rotación.

Tabla 6: Caracterización del enlace central a partir de los métodos de análisis de $\rho(r)$, barreras de rotación y bibliográficos, para la serie **a**.

		AIM	ELF	Rotación	Bibliografía
1a	H₃N-BH	Sencillo	Sencillo	Sencillo	
2a	H₃P-BH	Intermedio	Intermedio	Intermedio	
3a	H₃As-BH	Intermedio	Intermedio		
4a	H₃N-CH₂	Sencillo	Sencillo	Sencillo	Sencillo ^{50,56}
5a	H₃P-CH₂	Doble	Doble	Doble	Sencillo ^{50,56} Doble ⁵²⁻⁵⁴
6a	H₃As-CH₂	Intermedio	Intermedio		

Tanto el compuesto **1a** como el **4a** muestran en ambos casos resultados característicos de enlace sencillo en todos los análisis, especialmente concluyentes son los resultados de las barreras de rotación que muestran un perfil característico de enlace sencillo, con una periodicidad de tres máximos acorde con la simetría local del N. Otra situación claramente definida es la del compuesto **5a**, en la que todos los resultados muestran que nos encontramos ante un enlace doble, y en este caso, tanto los resultados de ELF como los de las barreras de rotación en los que se muestra una periodicidad acorde con un giro de enlace doble. El resto de estructuras muestran resultados ambiguos, que no se corresponden claramente a un enlace sencillo o doble. Esto indica posiblemente que nos encontramos ante contribuciones de estructuras distintas en las que participan ambas, la forma ileno e iluro. Esto se refleja en **2a** con una barrera de rotación, en la que se muestra una situación de meseta que no se ajusta a un perfil de rotación de doble enlace.

Tabla 7: Caracterización del enlace central a partir de los métodos de análisis de $\rho(r)$, barreras de rotación y bibliográficos, para la serie **b**.

		AIM	ELF	Rotación	Bibliografía
1b	F₃N-BH	Doble	Doble	Doble	
2b	F₃P-BH	Intermedio	Intermedio	Doble	
3b	F₃As-BH	Intermedio	Intermedio		
4b	F₃N-CH₂	Doble	Doble	Doble	
5b	F₃P-CH₂	Doble	Doble	Doble	Doble ⁶¹
6b	F₃As-CH₂	Doble	Doble		

En la serie **b**, la mayoría de los compuestos (sustituidos con F) corroboran un carácter doble, en el caso de los compuestos **2b** y **3b** los resultados de QTAIM y ELF no son concluyentes, los valores obtenidos del análisis QTAIM muestran valores intermedios donde las dos formas contribuyen aproximadamente por igual. De igual forma, los gráficos de ELF indican que no se manifiesta claramente si los compuestos presentan un enlace sencillo o uno doble. Sin duda, la situación de enlace es tan compleja que no encaja en un modelo tan simple. Aparece una cuenca que se correspondería con el par de electrones no compartido, pero que se encuentra prolongada hacia el enlace central, pero no integrándose de modo completo en el enlace doble. Los cual nos indica que nos encontramos con una situación combinada entre la forma iluro e ileno. En el caso de la barrera de rotación del compuesto **2b**, se aprecian dos máximos que se distinguen ligeramente de un mínimo local, y junto con esto los valores del ángulo diedro al que se encuentran no encajan con el perfil de doble enlace.

Tabla 8: Caracterización del enlace central para la serie **c**.

		AIM	ELF
1c	H₃N-BSiH₃	Sencillo	Sencillo
2c	H₃P-BSiH₃	Intermedio	Intermedio
3c	H₃As-BSiH₃	Intermedio	Intermedio
4c	H₃N-C(SiH₃)₂	Intermedio	Sencillo
5c	H₃P-C(SiH₃)₂	Doble	Doble
6c	H₃As-C(SiH₃)₂	Intermedio	Intermedio

En la serie **c** predominan las situaciones intermedias, y sólo se definen claramente los compuestos **1c** y **5c** con características de enlace sencillo y doble respectivamente. El resto de las estructuras estarían representadas por la participación resonante de la forma iluro e ileno.

Tabla 9: Resultados obtenidos para la serie **d**.

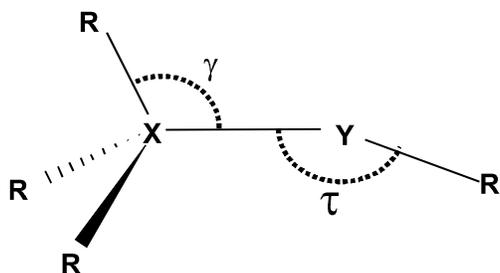
		AIM	ELF
1d	F₃N-BSiH₃	Doble	Doble
2d	F₃P-BSiH₃	Doble	Doble
3d	F₃As-BSiH₃	Doble	Doble
4d	F₃N-C(SiH₃)₂	Doble	Doble
5d	F₃P-C(SiH₃)₂	Doble	Doble
6d	F₃As-C(SiH₃)₂	Doble	Doble

En el caso de la serie **d** (con ambos sustituyentes) el carácter doble del enlace central es corroborado tanto por el análisis QTAIM como por ELF. Debido a esto se ha omitido el cálculo de las barreras de rotación.

Hay que destacar los resultados en los que se obtiene un enlace doble para compuestos de nitrógeno, por que se da una situación donde el N está formando un enlace doble con el B o el C y por otro lado, tres enlaces con el F, con lo que de esta manera nos encontraríamos ante un N pentavalente. Esta situación parece atípica, pero si contemplamos con mayor detenimiento los gráficos de la función ELF, se aprecia que uno de los átomos de flúor, el que se encuentra contenido en el plano de simetría de la molécula, no presenta cuenca disináptica, indicando que los electrones los soporta únicamente el F. Así, este átomo de flúor interaccionaría electrostáticamente con el átomo de pnícógeno (o con todo el conjunto molecular), lo que se ve corroborado con los mapas de $\nabla^2\rho(r)$ donde se ve que la zona de concentración de carga se encuentra exclusivamente en torno a este átomo de flúor. Por tanto la situación correspondería a una interacción de un complejo iónico. La construcción de un doble enlace N=C o N=B tiene como consecuencia la progresiva transformación y debilitación de uno de los enlaces de N-F. Estos resultados descritos en este trabajo sobre iluros de carbono y boro han sido publicados recientemente.¹⁴²

6.2 Iluros de pnicógeno-pnicógeno

El estudio se sigue ampliando con el análisis del enlace químico en los análogos de pnicógeno-pnicógeno en los que como muestra el siguiente esquema, se produce una situación isoelectrónica a los iluros de carbono y boro, donde el átomo menos sustituido debe de soportar una carga formal, y como veremos esta carga podrá, según las circunstancias adaptarse al enlace central. Estos compuestos han sido estudiados en menor medida que sus homólogos de C, pero aún así, compuestos de esta familia se usan ámpliamente para la funcionalización con N (R_3P-NR').



	X	R=R'=H	R=F, R'=H	R=H, R'=CH ₃	R=F, R'=CH ₃
Y=N	N	7a	7b	7e	7f
	P	8a	8b	8e	8f
	As	9a	9b	9e	9f
Y=P	N	10a	10b	10e	10f
	P	11a	11b	11e	11f
	As	12a	12b	12e	12f
Y=As	N	13a	13b	13e	13f
	P	14a	14b	14e	14f
	As	15a	15b	15e	15f

Figura 41: Esquema estructural de los iluros de pnicógeno-pnicógeno y numeración de las estructuras que serán estudiadas 7-15 (a, b, e y f)

6.2.1 Estudio estructural

En la **Tabla 10** se representan los valores geométricos más notables de estos compuestos, la distancia central (X-Y) entre los átomos de pnícógeno, el ángulo τ que tiene el único sustituyente, del pnícógeno que supuestamente soporta la carga negativa, con el resto de la molécula, así como el ángulo de cabeceo γ del grupo del pnícógeno más sustituido. Este ángulo, al igual que en los compuestos anteriores, se medirá con el sustituyente que se encuentra en el plano de simetría.

La tendencia general se hace evidente, el flúor nuevamente provoca una reducción significativa en las distancias de enlace entre los dos átomos de pnícógeno. Este hecho se aprecia en toda la tabla. En la serie **a** se observa que cuando el N se encuentra en la posición X se dan las distancias más cortas del enlace central, por el contrario el arsénico en esta posición es el que proporciona las distancias más largas. En lo referente al átomo Y, el que forma el ángulo τ , cuando el As y el P se encuentran en la posición Y, este ángulo toma valores mínimos inferiores a 90° , por el contrario el ángulo γ se mantiene relativamente constante entorno a los 110° .

La sustitución con flúor modifica esta situación, como anteriormente se ha mencionado. El acortamiento de la distancia central es generalizado en la serie **b**, y es significativo que en el compuesto de N-N se da un acortamiento muy brusco mientras que en los otros dos casos donde el N está en posición X (N-P, N-As) el acortamiento es mucho menos apreciable. La presencia del flúor en la estructura no se hace tan evidente en lo que se refiere al ángulo τ ya que produce escasas modificaciones, excepto para el compuesto **8b**, donde el incremento de ese ángulo sí es significativo. Para el ángulo γ , se aprecia un incremento conforme avanzamos en la serie.

Tabla 10: Datos geométricos^a seleccionados de los compuestos estudiados **7-15 (a y b)** **7-15 (e y f)**.

	Compuesto	D (Å)	τ (°)	γ (°)
7a	H ₃ N-NH	1.457	101.8	105.1
8a	H ₃ P-NH	1.570	115.2	109.0
9a	H ₃ As-NH	1.718	108.4	107.6
10a	H ₃ N-PH	1.946	88.4	107.4
11a	H ₃ P-PH	2.088	87.7	109.3
12a	H ₃ As-PH	2.200	87.9	110.1
13a	H ₃ N-AsH	2.105	87.2	107.8
14a	H ₃ P-AsH	2.232	88.4	109.1
15a	H ₃ As-AsH	2.339	87.3	110.3
7b	F ₃ N-NH	1.210	109.0	116.2
8b	F ₃ P-NH	1.505	125.1	111.2
9b	F ₃ As-NH	1.662	110.3	110.0
10b	F ₃ N-PH	1.700	88.4	118.0
11b	F ₃ P-PH	2.003	82.5	113.5
12b	F ₃ As-PH	2.124	82.4	114.6
13b	F ₃ N-AsH	1.845	87.7	115.6
14b	F ₃ P-AsH	2.145	82.9	113.0
15b	F ₃ As-AsH	2.259	81.5	114.7
7e	H ₃ N-NMe	1.428	103.4	107.8
8e	H ₃ P-NMe	1.567	119.8	109.8
9e	H ₃ As-NMe	1.714	115.9	108.1
10e	H ₃ N-PMe	1.945	91.3	108.2
11e	H ₃ P-PMe	2.084	94.1	110.1
12e	H ₃ As-PMe	2.203	95.5	110.3
13e	H ₃ N-AsMe	2.109	89.5	108.8
14e	H ₃ P-AsMe	2.230	92.3	110.4
15e	H ₃ As-AsMe	2.341	93.2	111.3
7f	F ₃ N-NMe	1.201	116.5	117.6
8f	F ₃ P-NMe	1.482	146.5	113.5
9e	F ₃ As-NMe	1.654	124.6	109.8
10f	F ₃ N-PMe	1.714	94.1	115.1
11f	F ₃ P-PMe	2.007	93.4	113.2
12f	F ₃ As-PMe	2.133	94.3	114.1
13f	F ₃ N-AsMe	1.861	91.7	115.8
14f	F ₃ P-AsMe	2.146	91.1	113.7
15f	F ₃ As-AsMe	2.266	91.7	115.0

^aDistancias de enlace (X-Y) y ángulos τ y γ .

La presencia de un grupo electrón-donante como en este caso lo es el metilo (serie **e**) en la posición del pnícógeno menos sustituido se ha introducido con la idea de que aporte electrones al átomo que debe de soportar la carga formal negativa según la formulación de Lewis. En líneas generales, este sustituyente apenas modifica los

valores de distancia del enlace central, así como el ángulo τ , aunque se puede apreciar una pequeña variación en el ángulo γ que se ve incrementado levemente debido a la repulsión estérica de un grupo voluminoso como lo es el metilo.

En la serie **f** se combinan ambos efectos sobre el enlace central, ya que tenemos el flúor y el metilo a ambos extremos de la molécula. En este caso, se cumple el mismo comportamiento de la serie **b** donde la disminución de la distancia pnicógeno-pnicógeno es generalizada, así como el leve aumento de los ángulos. Es más, ésta es la única serie donde los valores de arsénico (X-As) superan escasamente los 90° grados en el ángulo (τ).

Un aspecto a destacar es la simetría, que nos revela unos comportamientos comunes notables en esta serie de compuestos pnicógeno-pnicógeno. Todos los compuestos adoptan la simetría C_s donde el único sustituyente del pnicógeno Y se encuentra en posición alternada con los tres sustituyentes del átomo X (**Figura 42**). Esto no se cumple en cuatro de los casos, los compuestos **10b** (F₃N-PH), **13b** (F₃N-AsH), **10f** (F₃N-PMe), y **13f** (F₃N-AsMe), que ni siquiera presentan simetría (C_1). Una observación más detallada de estos compuestos nos hace ver que uno de los átomos de flúor se encuentra más alejado del átomo X que los otros dos. Por tanto, el sistema adopta una configuración tal que el flúor distante está coordinado o "atacando" nucleofílicamente al pnicógeno en posición X, mientras que el resto de la estructura, casi adopta la típica disposición plana de enlace doble (**Figura 43**).

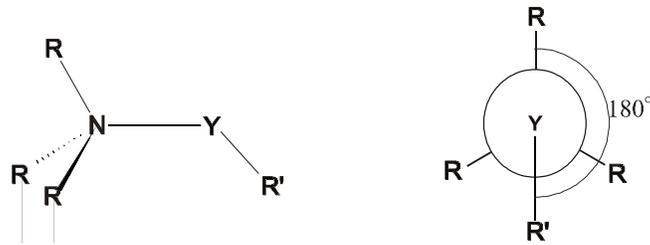


Figura 42: Esquema geométrico para la mayoría de iluros de pnícógeno.

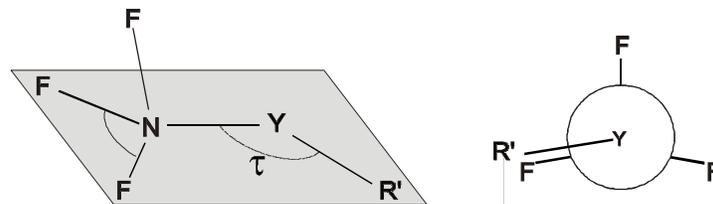


Figura 43: Esquema geométrico para aquellos iluros donde el F está conectado al N y donde Y=P, As. En estas estructuras dos átomos de F están muy próximos al plano representando.

6.2.2 Topología de $\rho(r)$

Atendamos primeramente los iluros de N (compuestos donde el nitrógeno se encuentra en la posición Y). Para estos compuestos, cuando se encuentran sustituidos con H (**7a-9a**) los valores de $\rho(r)$ en el BCP ronda los $0.2 \text{ e}^- \text{ a}_0^{-3}$, los valores de $\nabla^2\rho(r)$

Tabla 11: Propiedades electrónicas del punto crítico del enlace X-Y en los compuestos estudiados: densidad electrónica, $\rho(r_c)$, Laplaciana de la densidad de carga, $\nabla^2\rho(r_c)$, elipticidad ϵ , densidad de energía electrónica, $E_d(r_c)$, índice de deslocalización entre las cuencas de los átomos X e Y, $\delta(X,Y)$, así como carga total integrada en dichos átomos q_x y q_y . Todos calculados al nivel de teoría B3LYP/6-311++G**.

		$\rho(r_c)$ (e a_0^{-3})	$\nabla^2\rho(r_c)$ (e a_0^{-5})	ϵ	$E_d(r_c)$ (hartree a_0^{-3})	$\delta(X,Y)$	q_x (e^-)	q_y (e^-)
7a	H ₃ N-NH	0.259	-0.201	0.194	-0.207	1.16	-0.80	-0.79
8a	H ₃ P-NH	0.210	0.694	0.160	-0.188	0.98	3.03	-1.69
9a	H ₃ As-NH	0.188	0.131	0.139	-0.139	2.56	1.84	-1.28
10a	H ₃ N-PH	0.089	0.040	0.722	-0.055	0.7	-1.23	0.50
11a	H ₃ P-PH	0.118	-0.134	0.634	-0.085	1.12	1.78	0.44
12a	H ₃ As-PH	0.101	-0.073	0.496	-0.053	2.32	1.12	-0.32
13a	H ₃ N-AsH	0.074	0.154	0.244	-0.020	1.34	-1.2	0.31
14a	H ₃ P-AsH	0.096	0.035	0.398	-0.042	1.24	1.82	0.21
15a	H ₃ As-AsH	0.083	0.033	0.428	-0.031	2.18	1.08	0.19
7b	F ₃ N-NH	0.496	-1.250	0.231	-0.735	1.72	0.67	-0.30
8b	F ₃ P-NH	0.237	1.056	0.157	-0.213	0.96	3.53	-1.77
9b	F ₃ As-NH	0.207	0.196	0.177	-0.162	2.76	2.62	-1.22
10b	F ₃ N-PH	0.148	0.508	0.466	-0.103	0.98	0.13	1.30
11b	F ₃ P-PH	0.131	-0.015	1.096	-0.113	1.28	2.07	0.67
12b	F ₃ As-PH	0.106	-0.070	0.860	-0.067	2.58	1.83	0.53
13b	F ₃ N-AsH	0.114	0.321	0.374	-0.052	1.00	0.29	0.95
14b	F ₃ P-AsH	0.110	0.067	0.503	-0.055	1.24	2.2	0.33
15b	F ₃ As-AsH	0.088	0.063	0.602	-0.036	2.46	1.83	0.38
7e	H ₃ N-NMe	0.280	-0.276	0.204	-0.171	1.14	-0.76	-0.77
8e	H ₃ P-NMe	0.212	0.737	0.166	-0.188	0.96	3.02	-1.62
9e	H ₃ As-NMe	0.188	0.136	0.146	-0.139	2.48	1.30	-1.21
10e	H ₃ N-PMe	0.089	0.040	0.793	-0.055	0.70	-1.20	0.52
11e	H ₃ P-PMe	0.119	-0.134	0.686	-0.085	1.12	1.74	0.52
12e	H ₃ As-PMe	0.100	-0.069	0.542	-0.052	2.32	1.10	0.27
13e	H ₃ N-AsMe	0.072	0.152	0.280	-0.019	0.64	-1.18	0.34
14e	H ₃ P-AsMe	0.096	0.036	0.430	-0.041	1.08	1.79	0.14
15e	H ₃ As-AsMe	0.082	0.035	0.469	-0.031	1.18	1.06	0.14
7f	F ₃ N-NMe	0.511	-1.312	0.210	-0.767	1.74	0.63	-0.29
8f	F ₃ P-NMe	0.238	1.300	1.060	-0.201	0.94	3.55	-1.79
9f	F ₃ As-NMe	0.205	0.255	0.167	-0.158	2.74	2.60	-1.17
10f	F ₃ N-PMe	0.153	0.597	0.447	-0.107	0.96	0.14	1.22
11f	F ₃ P-PMe	0.131	-0.018	1.263	-0.112	1.30	2.02	0.62
12f	F ₃ As-PMe	0.104	-0.064	0.939	-0.062	2.60	1.79	0.45
13f	F ₃ N-AsMe	0.134	0.329	0.299	-0.072	0.98	0.29	0.87
14f	F ₃ P-AsMe	0.109	0.068	0.556	-0.054	1.26	2.17	0.31
15f	F ₃ As-AsMe	0.085	0.064	0.674	-0.034	1.24	1.71	0.28

son dispares en estos compuestos de la serie **a**, siendo **7a** el único que presenta valores negativos de $\nabla^2\rho(r)$ (esta tendencia se repetirá en el resto de las series). Lo que demuestra que en este tipo de compuestos la combinación de nitrógeno con nitrógeno en el enlace central es la única que presenta un esquema de enlace claro, y expresamente covalente, ya que el punto crítico se encuentra en zona de concentración de carga, mostrado nitidamente en la representación de $\nabla^2\rho(r)$ (**Figura 44**). Además, la densidad de energía electrónica $E_d(r)$, nos muestra que esta combinación N-N es la que aporta un enlace más estable, ya que la tendencia general es que el valor absoluto de este valor es el más elevado en el caso del nitrógeno.

Cuando sustituimos estos compuestos con flúor (**7b-9b**) junto a posición X el cambio más notable corresponde al compuesto **7b**, que casi dobla su valor de la densidad electrónica, e igual sucede con la densidad de energía electrónica, por lo que el flúor en esta posición fortalece y estabiliza el enlace central. El índice de deslocalización, que nos da una medida del orden de enlace, se ve notablemente incrementado de 1.16 a 1.72. Para el caso del fósforo y el arsénico también se producen incrementos, pero en menor medida. El comportamiento de estos enlaces con la presencia del grupo metilo en el átomo Y, en este caso el nitrógeno, apenas produce modificaciones (serie **e**), Es en la serie **f** donde se combinan ambos sustituyentes y se alcanzan los valores más altos tanto de densidad electrónica, valor absoluto de la $\nabla^2\rho(r)$ como de elipticidad, que para el compuesto **8f** (P-N) alcanza un valor de 1.06.

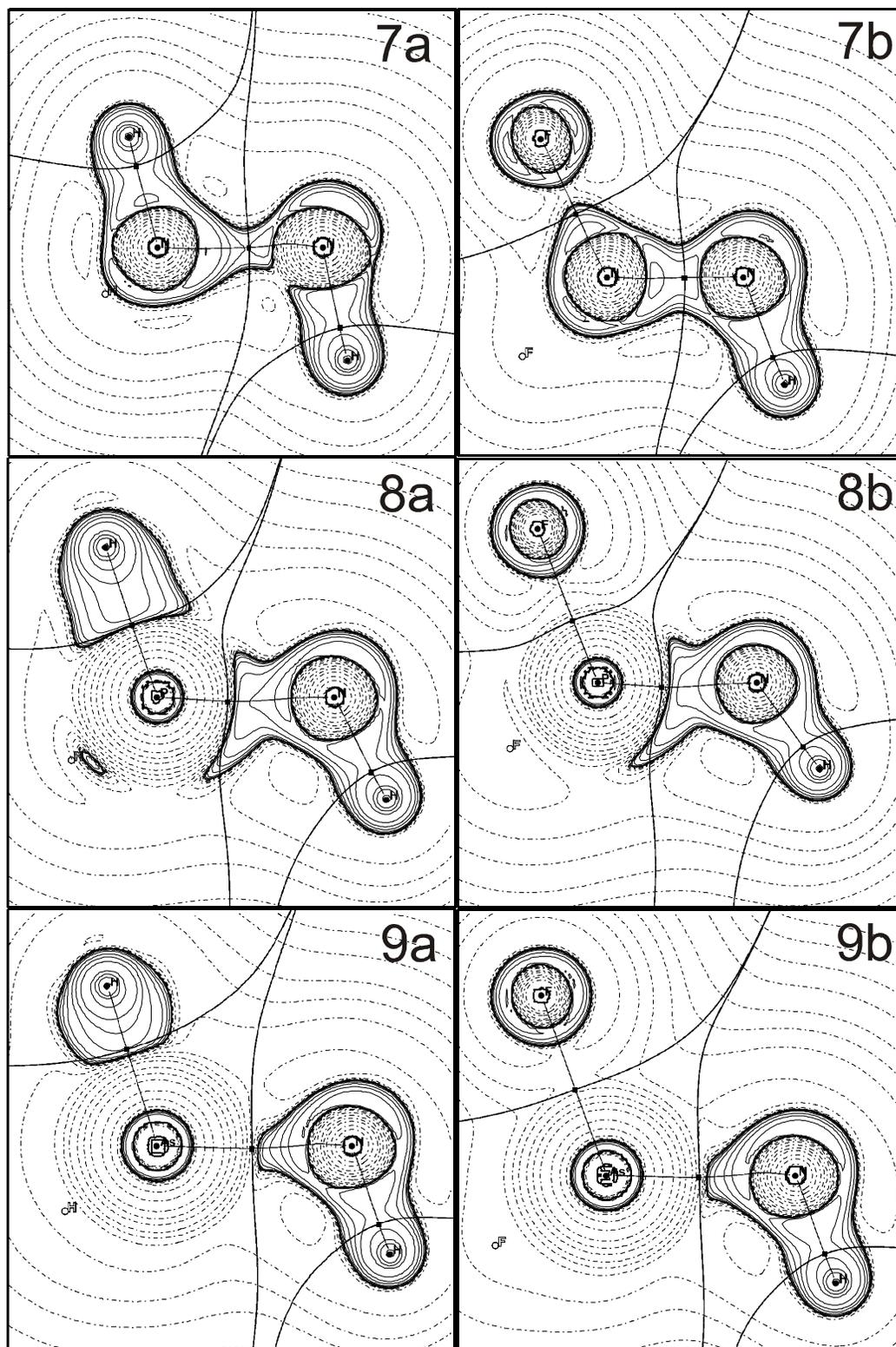


Figura 44: Mapas de $\nabla^2\rho(r)$ para los compuestos 7a-9a y 7b-9b.

Visto lo anterior, si centramos nuestra atención en los iluros de pnicógeno-fósforo, se aprecian diferencias importantes en las propiedades de la densidad electrónica. Para empezar, el compuesto **10a**, con el nitrógeno en la posición X presenta un valor muy bajo de $\rho(r)$ ($0.089 e^-$). Además, dentro de esta serie de iluros de fósforo destacan los compuestos **11a** y **12a** en los que la $\nabla^2\rho(r)$ presenta valores negativos, mientras que con nitrógeno, **10a**, al tener el nitrógeno más electronegatividad en este compuesto, el punto crítico queda completamente en una zona de dispersión de carga (**Figura 45**). En esta serie se aprecian elipticidades muy altas y también es destacable la poca estabilidad de los enlaces, ya que presentan valores absolutos de $E_d(r)$ muy bajos, que están en concordancia con los también bajos valores de $\rho(r)$.

La presencia del flúor en estos iluros de fósforo se hace notar en una ligera estabilización de los enlaces, incrementando los valores absolutos de $E_d(r)$. Aparte de esta variación, los valores de elipticidad se incrementan ligeramente y el resto de las propiedades de la $\rho(r)$ apenas se ven modificadas. Sin embargo de modo apreciable, los mapas de $\nabla^2\rho(r)$ revelan que el **10b** muestra un cambio en la zona de concentración de carga que hay entre los dos átomos centrales. Esta zona es sensiblemente más alargada con la influencia del flúor. Para **10b** sí se producen modificaciones significativas; la elipticidad toma un valor considerable, relacionado con las peculiares estructuras ya mencionadas anteriormente donde el nitrógeno sustituido con tres átomos de flúor y unido al fósforo y arsénico adopta una configuración de doble enlace.

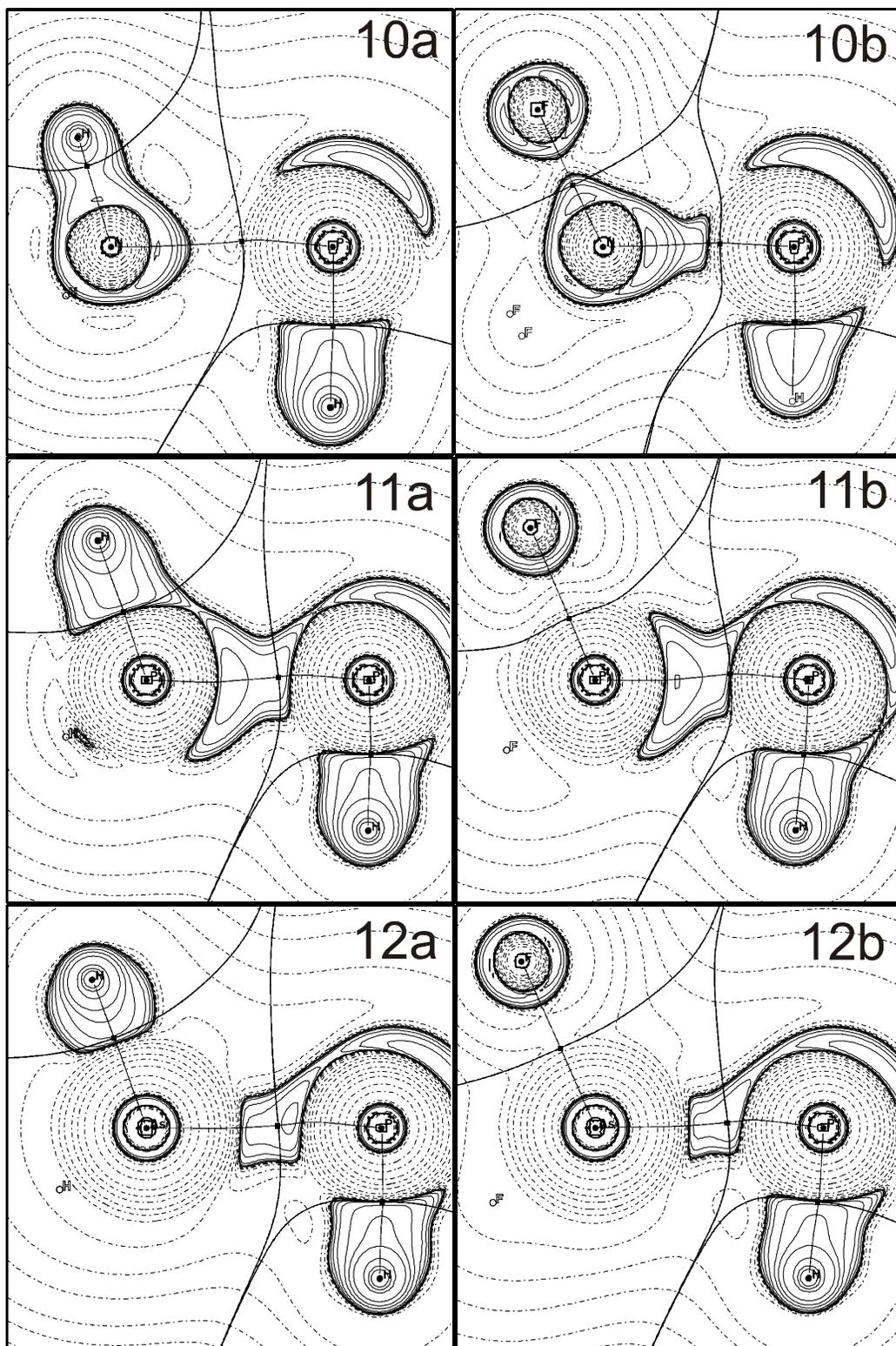


Figura 45: Mapas de $\nabla^2\rho(r)$ para los compuestos 10a-12a y 10b-12b.

Ahora centraremos nuestra atención en los compuestos de arsénico, de la serie **13a-15a**. Podemos observar que en el enlace central el valor de la $\rho(r)$ en el BCP es muy baja y apenas llega a valores de $0.1 e^-$. La misma tendencia se ve reflejada en los valores de la $E_d(r)$, los cuales tienen un valor absoluto inferior a $0.05 \text{ hartree}/a_0^{-3}$.

Para el resto de series, los sustituyentes apenas logran reforzar el enlace central, exceptuando los casos donde el nitrógeno se encuentra en posición X, que es donde más se deja influir la topología de la densidad electrónica, y en los valores de $\rho(r)$ y $E_d(r)$. Cuando en el enlace central se encuentra presente el átomo de arsénico, la influencia del flúor queda amortiguada y se deja notar escasamente para los compuestos **13b-15b**. Esta escasa influencia se aprecia tanto en los valores de $\rho(r)$ de los BCPs, como en los mapas de $\nabla^2\rho(r)$. En definitiva, el arsénico se modifica poco ante la presencia del flúor.

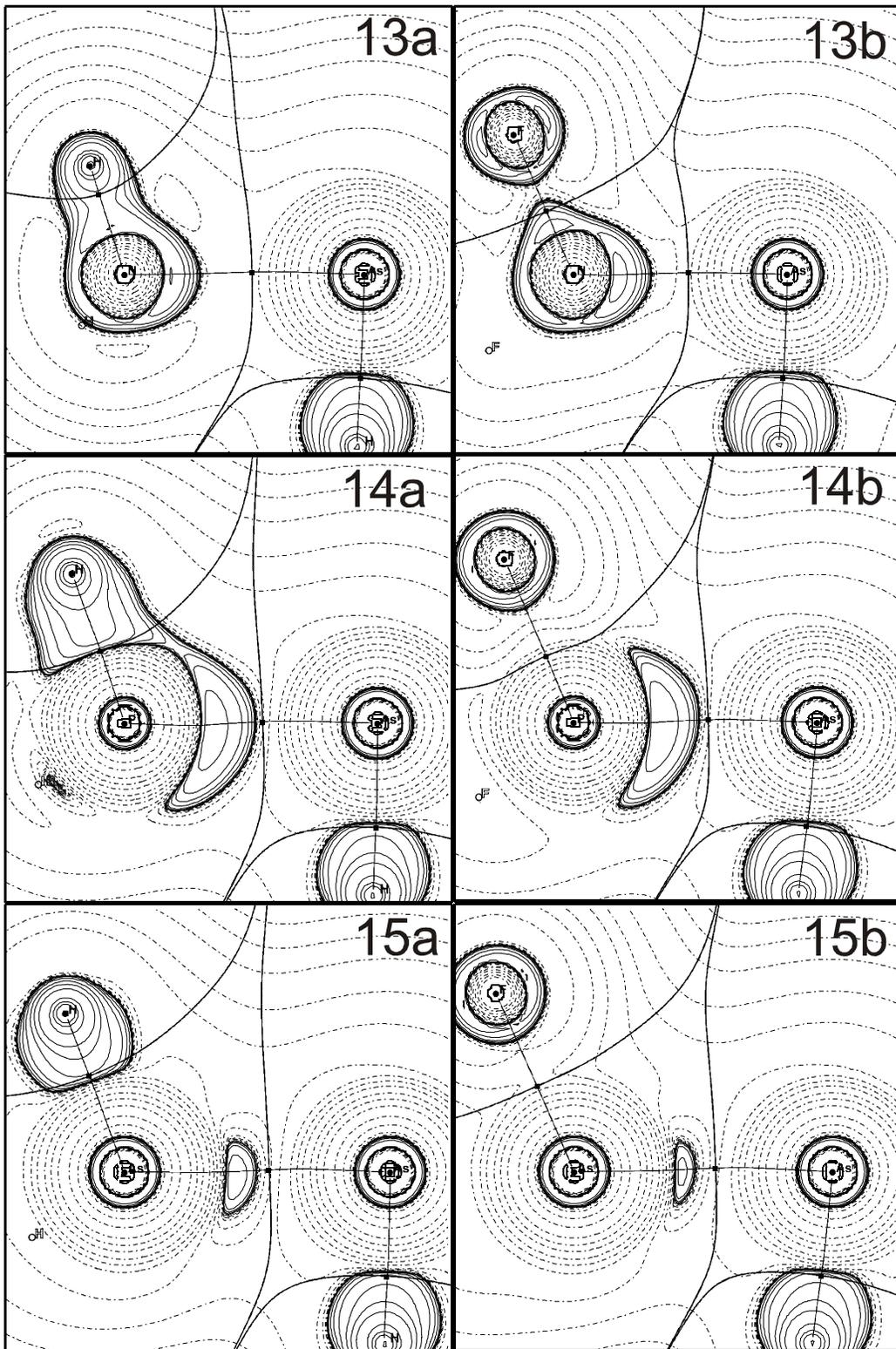


Figura 46: Mapas de $\nabla^2\psi(r)$ para los compuestos 13a-15a y 13b-15b.

6.2.3 Análisis de la función de localización electrónica (ELF)

Compuestos con fórmula química R'_3X-NR

Para comenzar el análisis ELF, nos fijaremos en los compuestos de nitrógeno (allí donde el nitrógeno se encuentra en posición Y). En los compuestos de nitrógeno sustituidos únicamente con hidrógeno, se aprecia que el compuesto **7a** (el nitrógeno en posición X) se diferencia notablemente de los otros dos **8a** y **9a**.

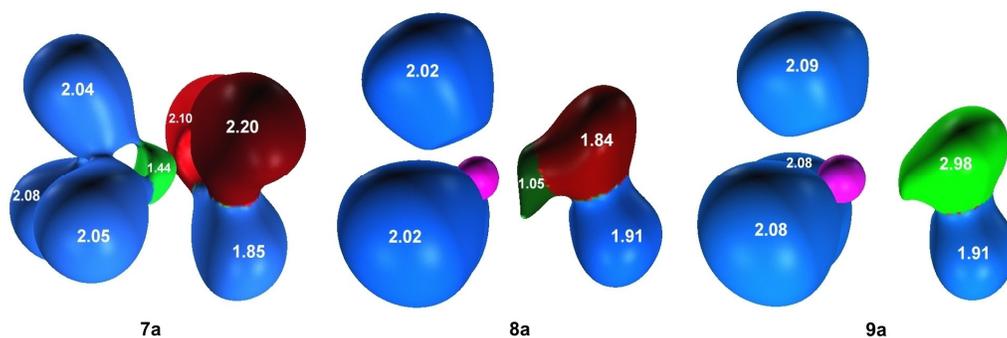


Figura 47: Representaciones de ELF para los compuestos **7a**, **8a** y **9a**.

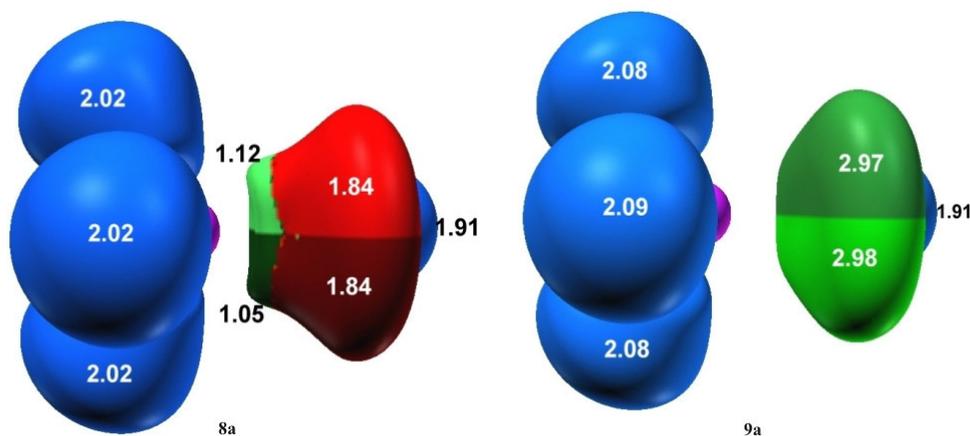


Figura 48: Vista vertical de los compuestos **8a** y **9a**, respectivamente.

En el compuesto **7a** se observa una cuenca disináptica, de población 1.44 e^- que se encuentra solapada con las cuencas hidrogenadas del nitrógeno en posición X mientras que los pares de electrones del nitrógeno en posición Y se encuentran

totalmente separados. Pero en los compuestos **8a** y **9a**, vemos que hay dos cuencas disinápticas en el enlace central, donde se aprecia una mayor participación de los pares de electrones no compartidos del nitrógeno en posición Y. Dichos pares están distorsionados y desviados hacia el centro de la molécula, siendo mucho más acusado este efecto en el compuesto **9a**, donde los pares de electrones que antes eran no compartidos, ahora pasan a formar parte de las cuencas disinápticas del enlace central.

En estos iluros de nitrógeno la situación cambia bruscamente al sustituir con flúor el pnícógeno que se encuentra en posición X. El compuesto **7b** cambia radicalmente en su topología de las cuencas de ELF al verse afectado por la presencia del flúor. Como efectos más significativos podemos destacar que el nitrógeno que se encuentra en posición Y ahora soporta una única cuenca de $3.05 e^-$, y que el enlace central presenta una cuenca prolongada y estirada alrededor del nitrógeno que soporta los tres átomos de flúor. Pero lo más llamativo es la diferente composición de los enlaces que nos muestra la función ELF referente a los átomos de flúor. Se distingue claramente el carácter del enlace entre el flúor que se encuentra contenido en el plano de simetría con respecto a los otros dos. El que se encuentra en el plano de simetría posee una cuenca disináptica compartida con el nitrógeno con un valor de $1.04 e^-$. Mientras que los otros dos sólo se aprecian en el nitrógeno sendas cuencas monosinápticas al rededor del nitrógeno con una cuenca entorno a $0.8 e^-$, que aunque apuntan hacia los átomos de flúor, su carácter es monosináptico ya que los átomos de flúor están rodeados de su propia cuenca monosináptica con población cerca de $7 e^-$.

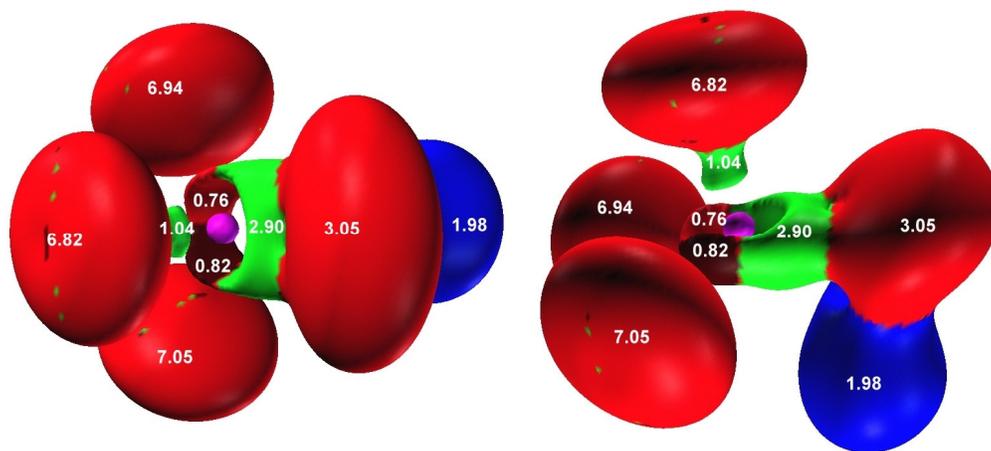


Figura 49: Representaciones vertical y lateral de ELF para el compuesto **7b**.

El compuesto **8b** no manifiesta grandes cambios en la representación de ELF en lo que respecta al enlace central, que se ven incrementadas levemente las poblaciones de sus dos cuencas disinápticas centrales respecto al compuesto **8a**. El cambio más notable que sucede en la única cuenca monosináptica que aparece sobre el nitrógeno (en la posición Y) con una población global disminuida hasta $3.31 e^-$. Otra diferencia notable es que todos los enlaces entre el flúor y el fósforo son de la misma condición, mostrando siempre una cuenca disináptica entre el halógeno y el pnicógeno, cosa que no sucedía con el nitrógeno en posición X.

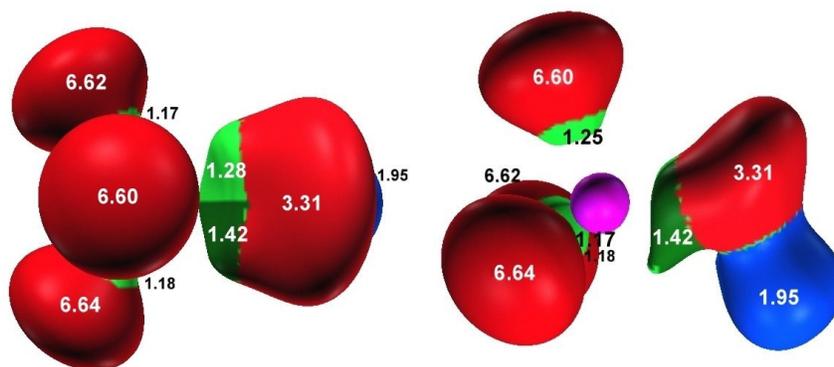


Figura 50: Representaciones vertical y lateral de ELF para el compuesto **8b**.

En el caso del compuesto **9b** (F_3As-NH), las cuencas que rodean al nitrógeno tienen una forma muy similar a la situación que se da en **9a** lo único remarcable es que las cuencas del flúor tienen un carácter disináptico con el arsénico.

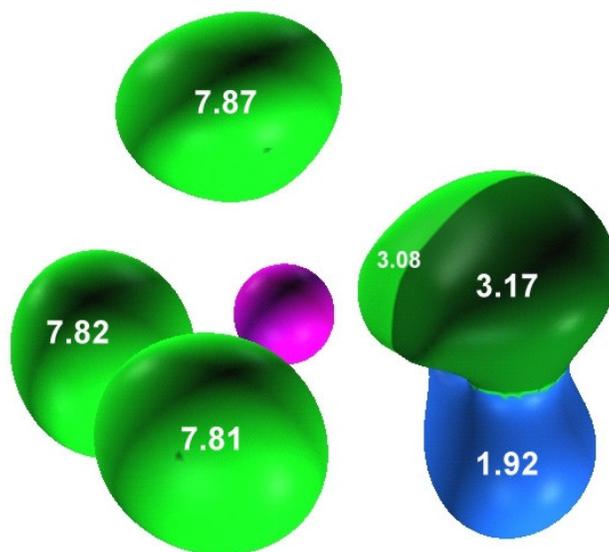


Figura 51: Representación de ELF para el compuesto **9b**.

Una vez vista la influencia del flúor en la serie **b**, donde se destaca que los cambios, han seguido la tendencia que se mostraba en los datos geométricos y de $\rho(r)$ en los BCPs. También se espera que los diagramas de ELF con el metilo no se vean alterados y la serie **e** sea análoga a la **a** y la **f** a la **b**. Las representaciones de ELF de las series **e** y **f** para los iluros de nitrógeno (R_3X-NR') se muestran en las **Figuras 52** y **53**. Es notable la diferencia en el enlace central del compuesto **8f** con respecto a las demás estructuras, en este compuesto, el enlace central aparece con una configuración muy característica donde los pares de electrones del nitrógeno en posición Y forman parte de un enlace central con 4 cuencas disinápticas muy peculiares. Aquí, las cuencas de enlace y las no compartidas se mezclan con forma indefinida, por lo que se hace difícil visualizar apropiadamente esta situación.

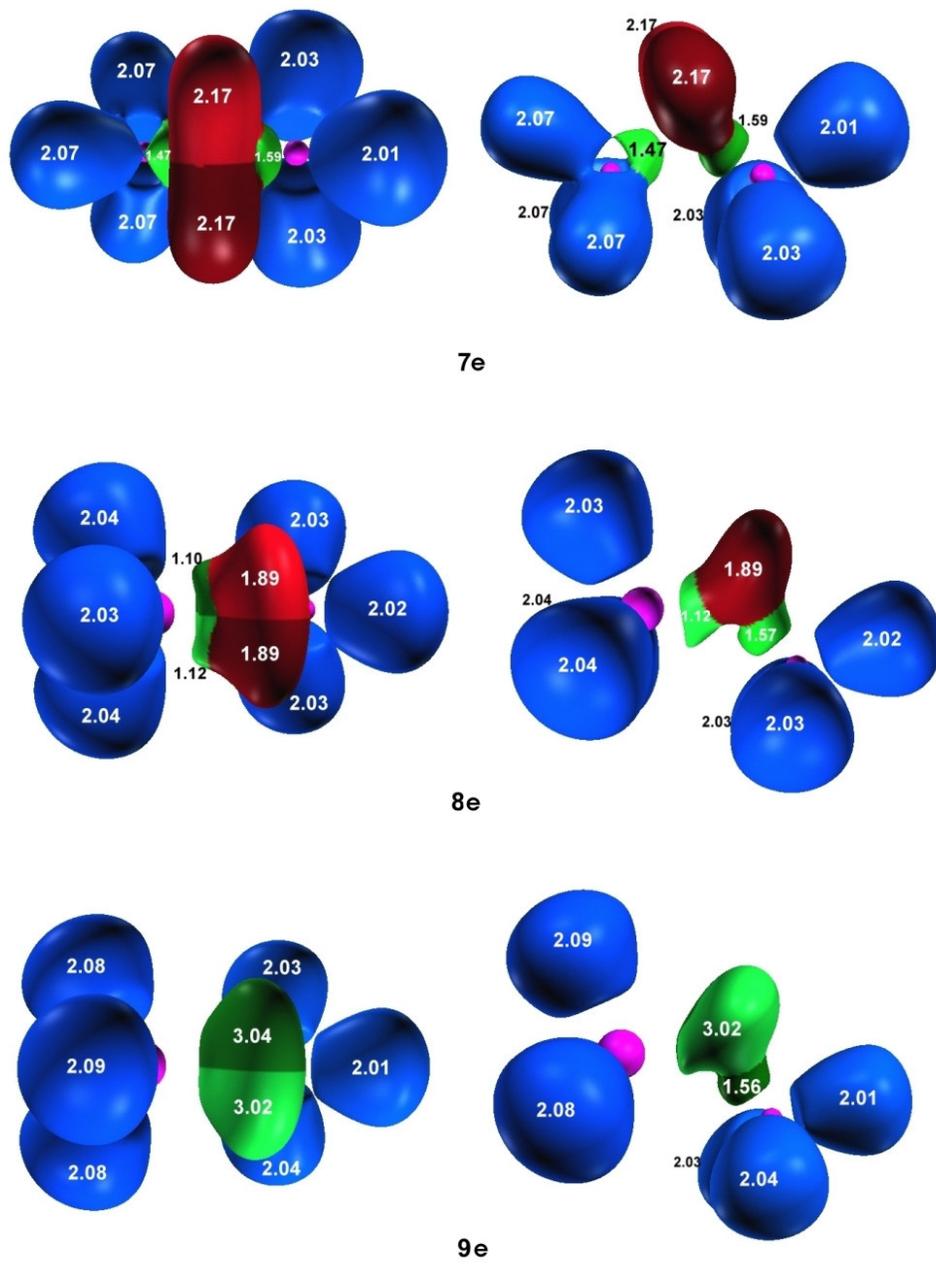
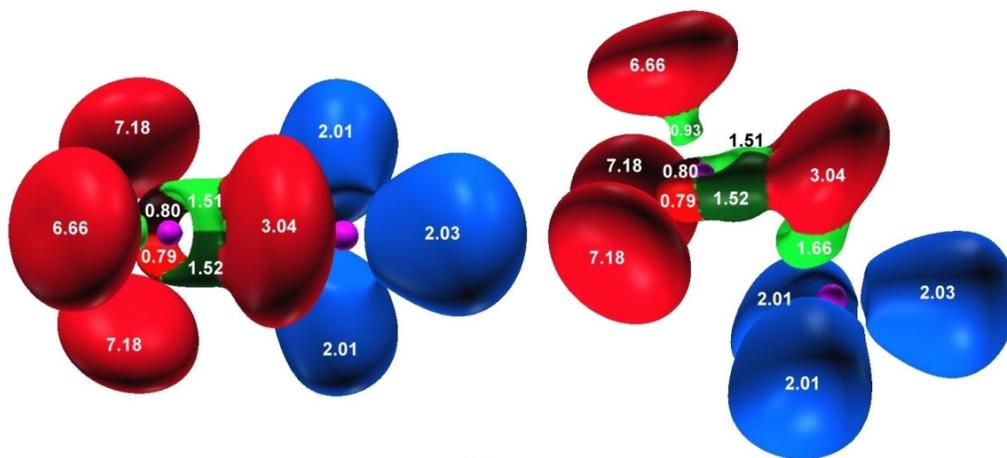
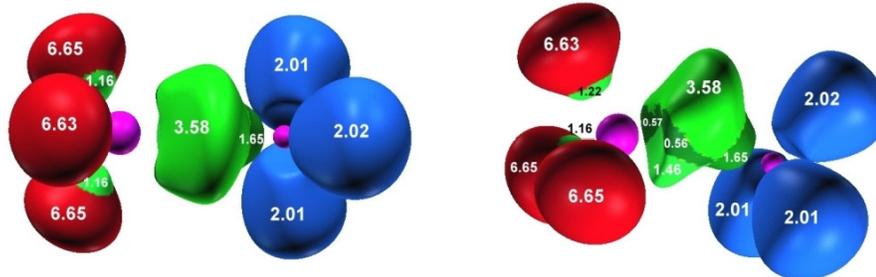


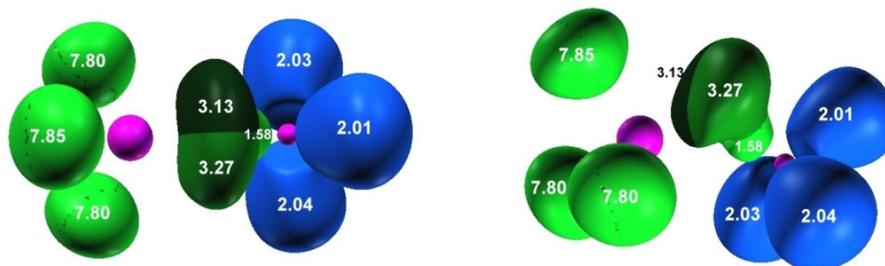
Figura 52: Representación de ELF para los compuestos 7e, 8e, y 9e.



7f



8f



9f

Figura 53: Representación de ELF para los compuestos 7f, 8f, y 9f.

Compuestos con fórmula química R'_3X-PR

Ahora describiremos las representaciones de ELF para los iluros donde el fósforo se encuentra en posición Y. Comenzaremos por los compuestos sustituidos únicamente por hidrógeno, **10a**, **11a**, y **12a**, mostrados en la siguiente figura:

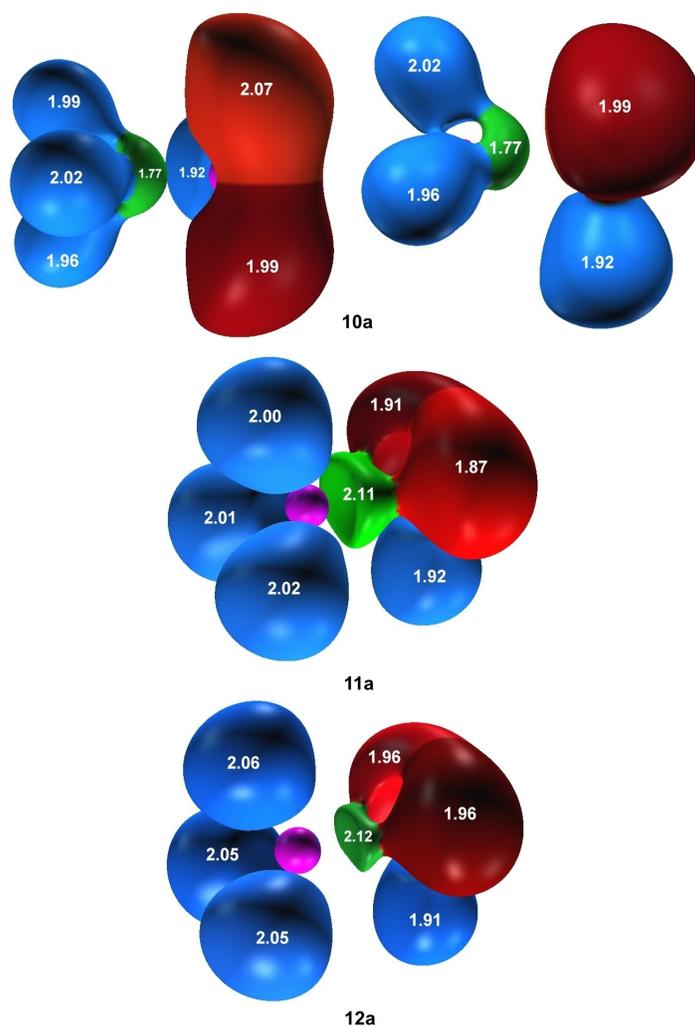


Figura 54: Representaciones de ELF para los compuestos **10a**, **11a** y **12a**.

Es evidente que en esta serie, correspondiente al fósforo, la situación se hace uniforme y todos los compuestos se corresponden con un enlace sencillo entre los dos pnícógenos centrales, todos los compuestos presentan una única cuenca disináptica entre los dos pnícógenos con una población en torno a los $2 e^-$. Lo único destacable

nuevamente es la distinción entre el nitrógeno y los elementos fósforo y arsénico. Lo que sucede es que la cuenca de enlace en el compuesto **10a** se encuentra solapada al grupo R_3X , mientras que en los otros dos casos la cuenca de enlace se conecta con el grupo del átomo Y.

Con la presencia del flúor en la molécula se darán cambios sustanciales, en la siguiente figura se muestran los compuestos **10b**, **11b**, y **12b**.

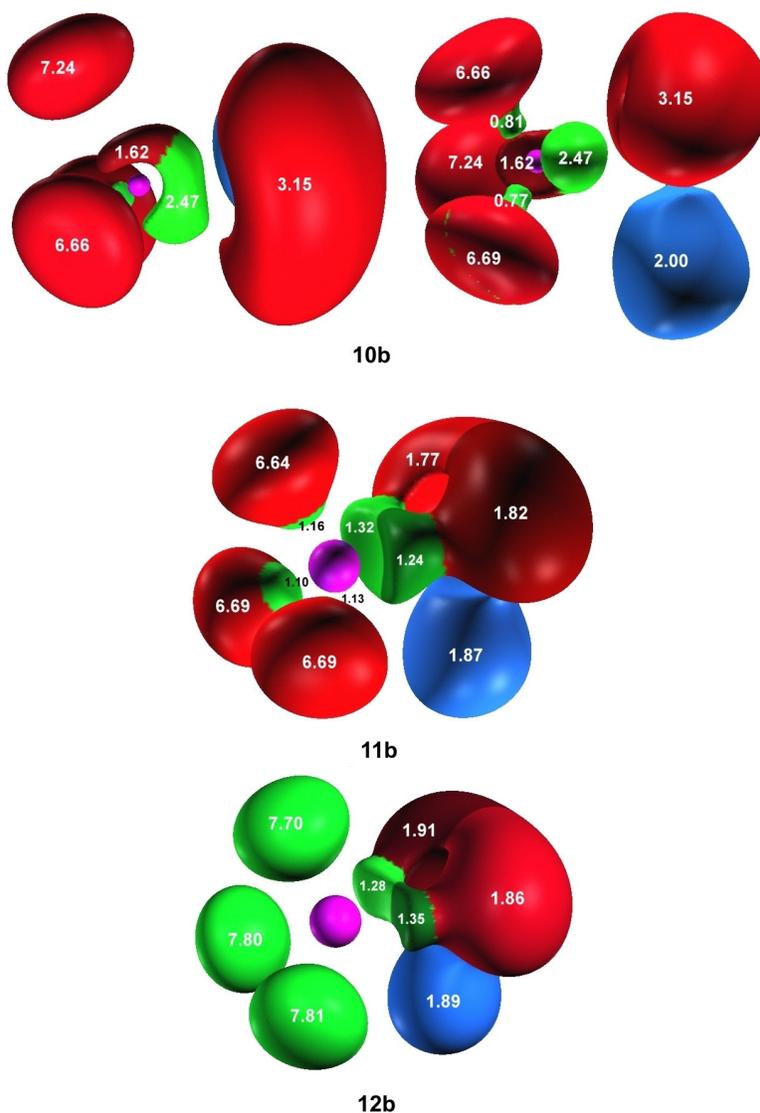


Figura 55: Representaciones de ELF para los compuestos **10b**, **11b** y **12b**.

Lo más llamativo es la configuración que adopta el nitrógeno en el compuesto **10b**. Este compuesto es de las excepciones geométricas en las que la molécula no pertenece al grupo de simetría C_s , algo que es capaz de explicar el análisis ELF. Aquí, dos de los átomos de flúor presentan cuenca enlazante con el nitrógeno, dichos átomos están muy cerca de pertenecer a un hipotético plano formado por el nitrógeno, fósforo (en posición Y) y el hidrógeno sustituido en el fósforo. Esta situación recordaría, geoméricamente, a un doble enlace entre el nitrógeno y el fósforo. Pero electrónicamente, la cuenca disináptica entre el nitrógeno y fósforo presenta una población de $2.47 e^-$. Lo realmente trascendente de esta estructura es que el nitrógeno es incapaz de mantener la elevada sustitución por lo que uno de los átomos de flúor queda relegado a una interacción iónica. En este caso, la aparición de la cuenca semitoroidal que rodea al N hace que sólo pueda haber dos enlaces covalentes con F, uno a cada lado del toroide, con posición más estable. El tipo de interacción del F restante ha de ser más iónico y su posición será más flexible, esto se demostrará en la exploración de la superficie de energía potencial. En lo referente a los otros dos compuestos, **11b** y **12b**, también se observan diferencias con respecto a sus homólogos de la serie **a**, no tan marcadas pero si de considerable importancia. Lo que sucede es que donde anteriormente teníamos una cuenca disináptica, ahora aparecen dos con una población cada una que supera $1e^-$, indicando que el carácter doble de este enlace central ha aumentado considerablemente, según las representaciones de ELF.

De igual modo y siguiendo la misma línea de discusión observada en los resultados anteriores, el metilo al producir escasos cambios o modificaciones en la topología de $\rho(r)$, lleva a la situación en la que la serie **e** es homologa a la **a** y la **b** es

homologa a la serie **f**. En las siguientes figuras se observan las representaciones de ELF para las series **e** y **f**.

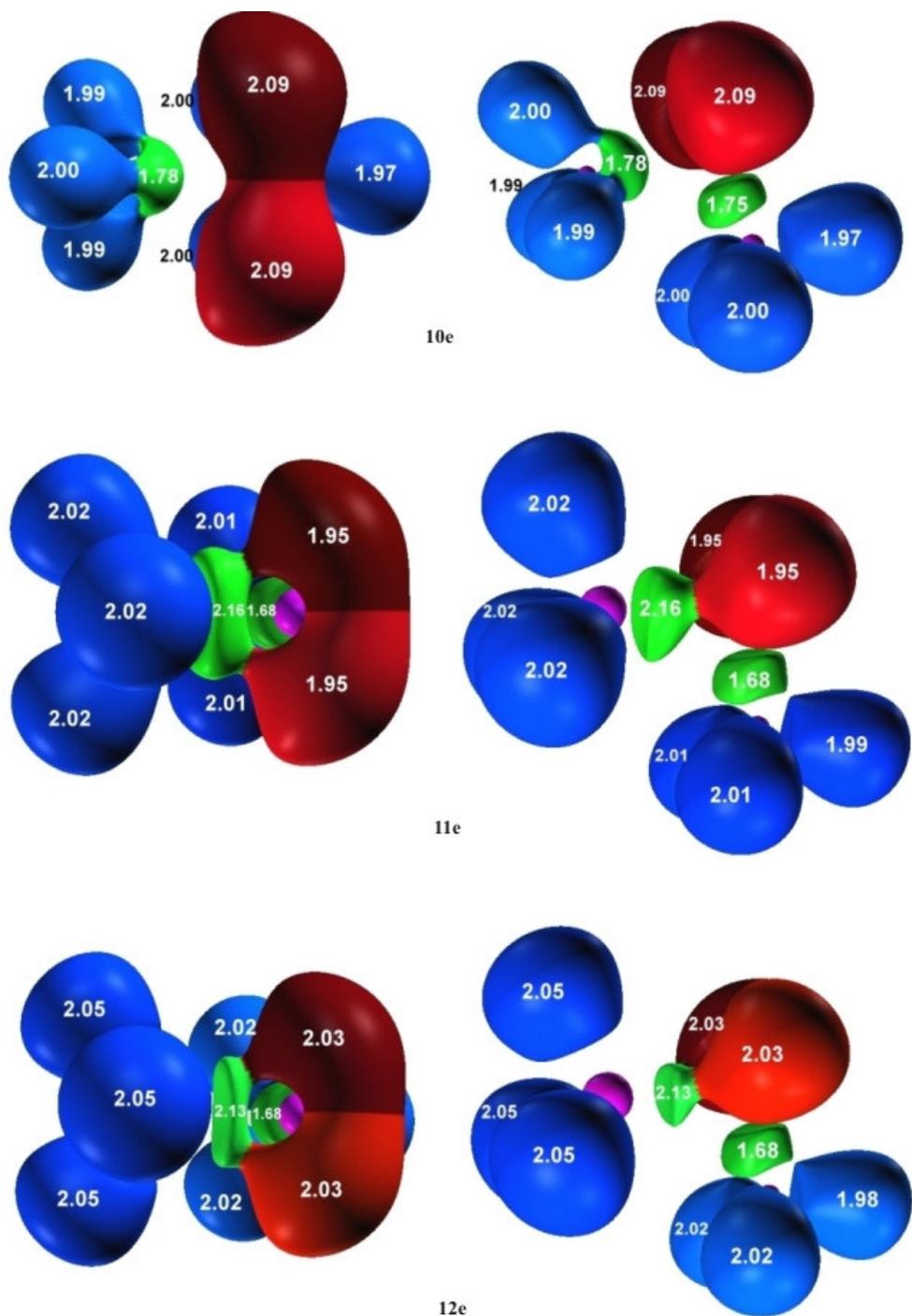


Figura 56: Representaciones de ELF para los compuestos **10e**, **11e** y **12e**.

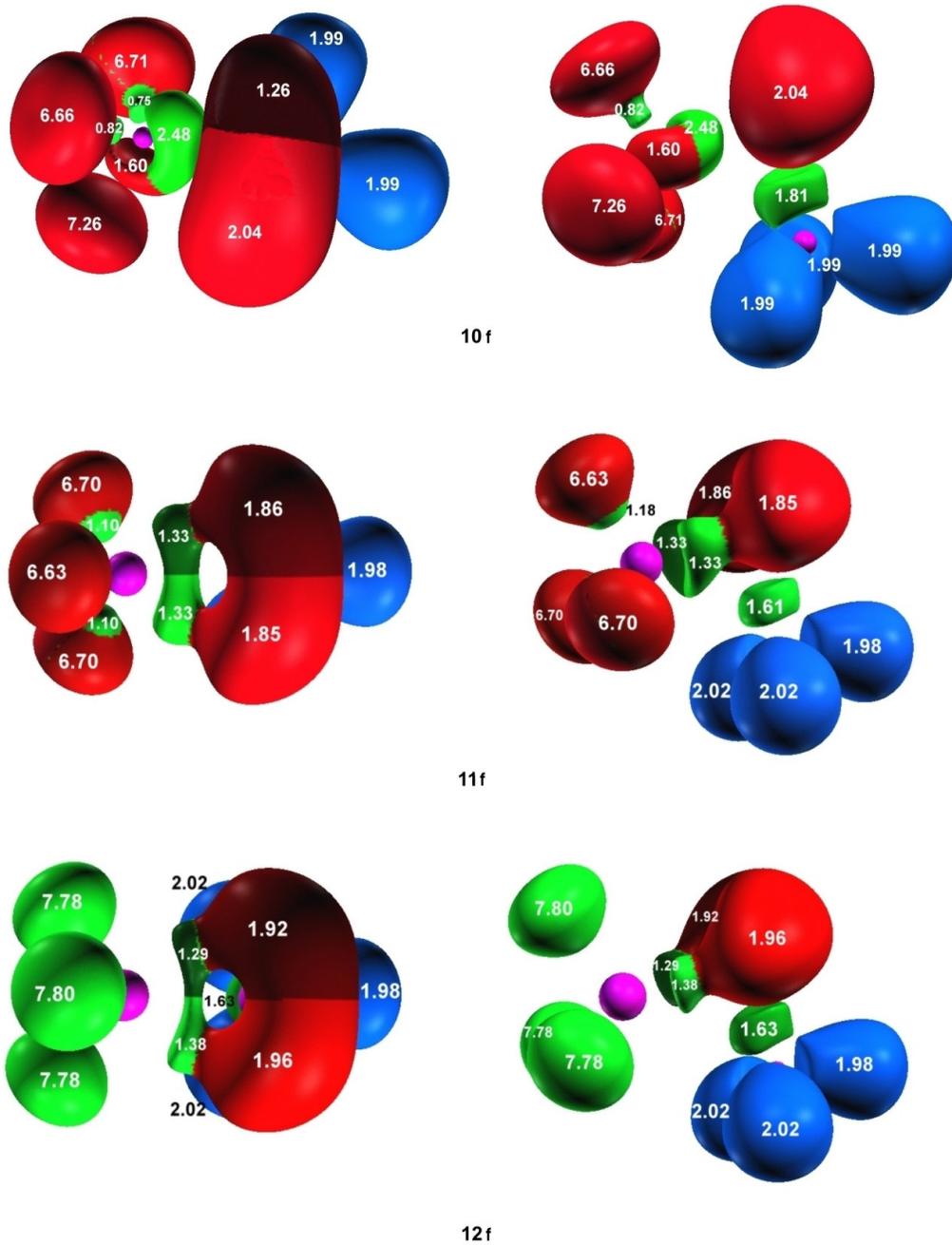


Figura 57: Representaciones de ELF para los compuestos 10f, 11f, y 12f.

Compuestos con fórmula química R'_3X-AsR

Seguidamente pasaremos a analizar la topología de $\rho(r)$ según la función ELF en los compuestos donde el arsénico debe alojar la carga formal negativa. Comencemos por los compuestos sustituidos únicamente por hidrógeno **13a**, **14a** y **15a** cuyas representaciones de ELF se muestran en la **Figura 58**. Se observa que el arsénico que se encuentra en posición Y tiene una característica común en todos los compuestos, que es la disposición de los pares de electrones sin compartir. Dichos pares forman cuencas muy voluminosas y extendidas hacia el exterior. En lo referente al enlace central, los compuestos de nitrógeno y fósforo (**13a** y **14a**) presentan una única cuenca central. En el caso del compuesto **13a**, ésta queda muy solapada hacia el nitrógeno, con una población característica del doble enlace, mientras que en el **15a** el enlace entre los dos átomos de arsénico, está constituida por dos cuencas disinápticas de algo más de un electrón cada una.

Nuevamente, el flúor se hace notar con una drástica modificación de las características del enlace (**13b**), como ya se ha visto anteriormente en repetidas ocasiones. El nitrógeno es incapaz de mantener el mismo carácter de enlace con los tres átomos de flúor simultáneamente en estos sistemas. Dándose la misma situación que en el compuesto **10b**, con la excepción de que donde el nitrógeno se encontraba rodeado por cuencas disinápticas, ahora la cuenca que apunta hacia el flúor, presenta frontera con el átomo de arsénico, cosa que no sucedía cuando el nitrógeno se enlazaba con el fósforo en el compuesto **10b**. Los compuestos **14b** y **15b** muestran claramente cómo el flúor refuerza el enlace central. En el caso del fósforo (**14b**) el enlace central muestra dos cuencas donde antes sólo aparecía una y la población general de la zona central se ve reforzada. Para el caso del arsénico (**15b**) aunque ya

aparecían dos cuencas cuando sólo se sustituía el compuesto por hidrógeno, aquí estas cuencas aparecen mucho más pronunciadas y pobladas.

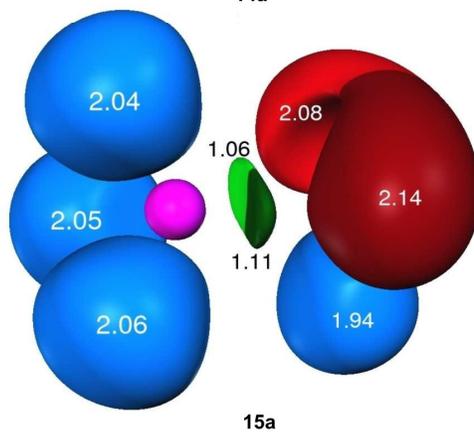
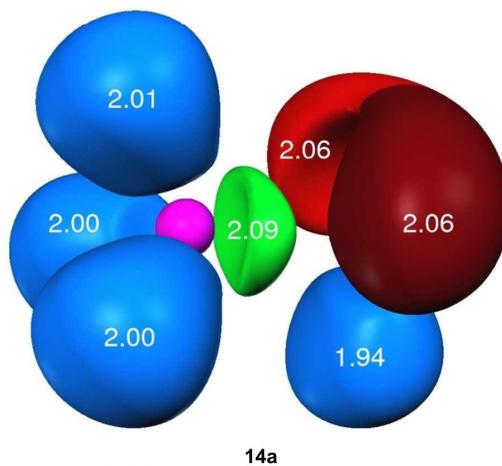
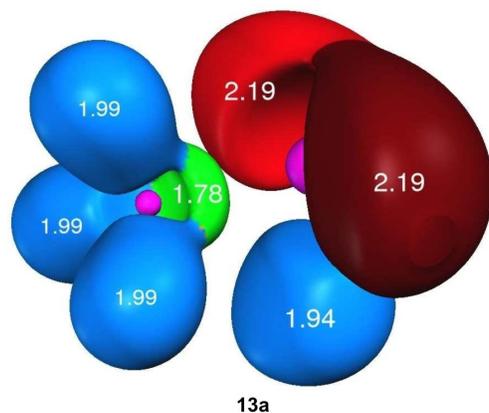
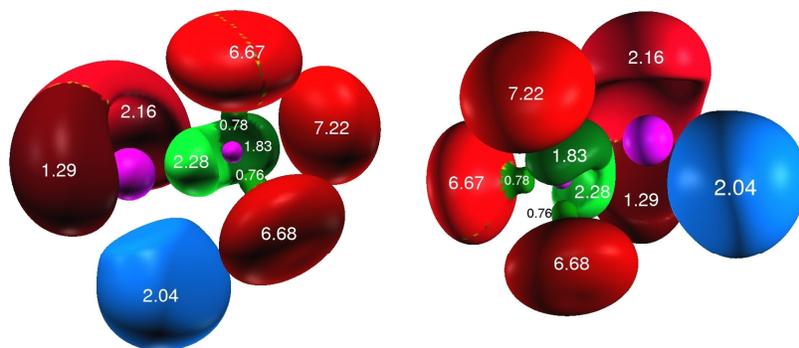
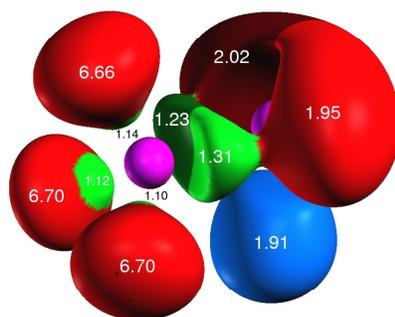


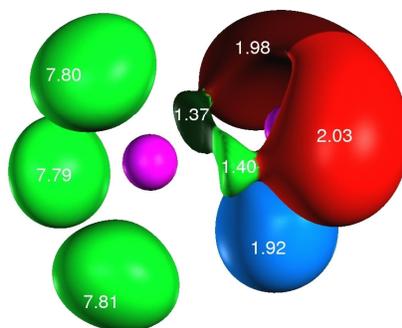
Figura 58: Representaciones de ELF para los compuestos 13a, 14a y 15a.



13b



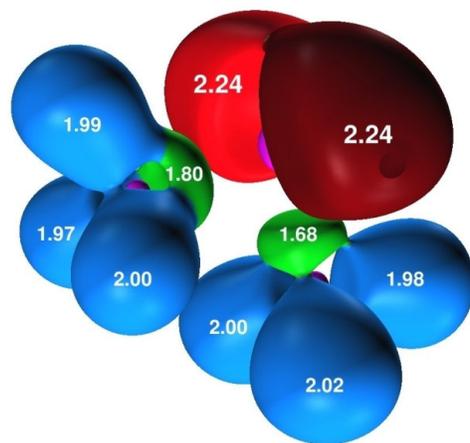
14b



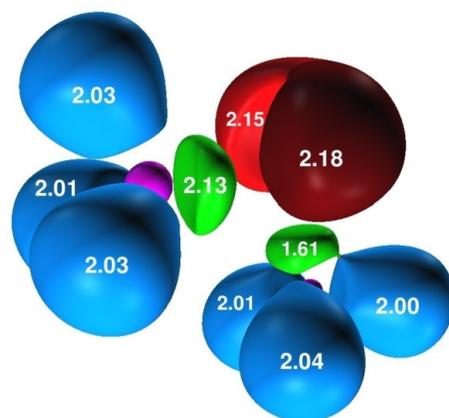
15b

Figura 59: Representaciones de ELF para los compuestos **13b** **14b** y **15b**.

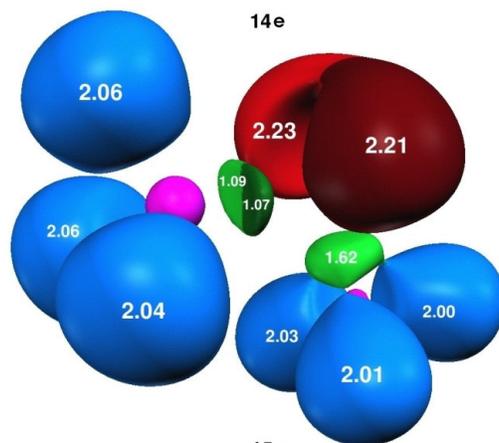
En las series **e** y **f** se ven las mismas tendencias que se aprecian en las series previas, demostrando la baja influencia que provoca el metilo, en la densidad electrónica del enlace central, cuando éste es sustituido en el átomo del iluro que soporta la carga formal negativa.



13e

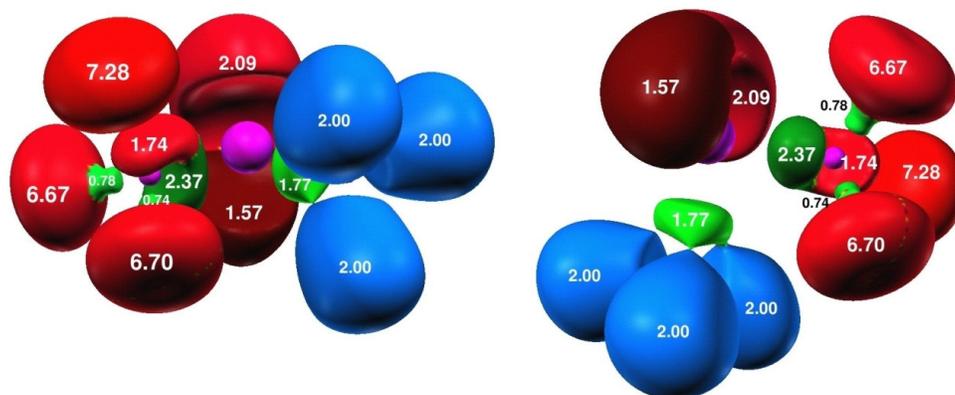


14e

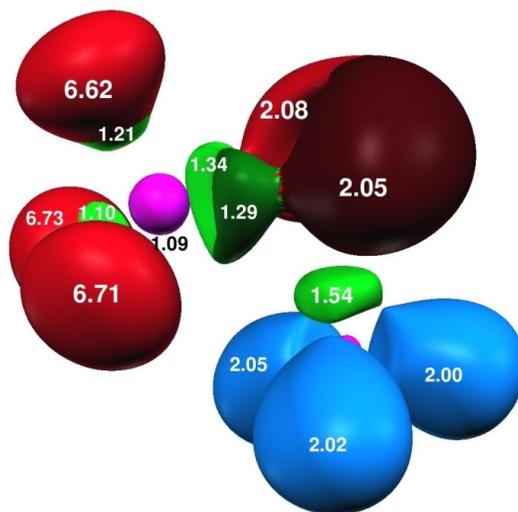


15e

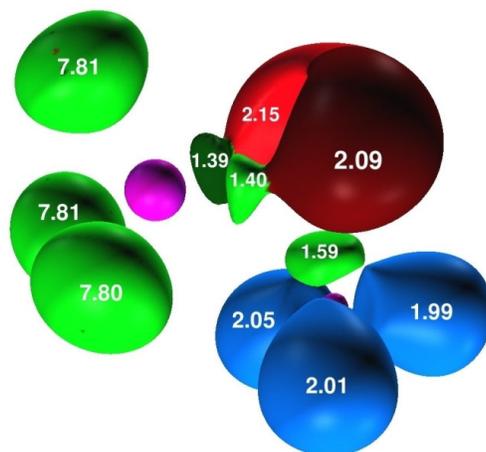
Figura 60: Representaciones de ELF para los compuestos **13e**, **14e** y **15e**.



13f



14f



15f

Figura 61: Representaciones de ELF para los compuestos 13f, 14f y 15f.

6.2.4 Barreras de rotación

Seguidamente pasaremos a completar el estudio de los iluros de pnícógeno-pnícógeno con datos que incluyen la caracterización de sus barreras de rotación, ampliando la visión del enlace que presentan estas estructuras. Debido a los resultados anteriores en los que se demuestra que el metilo tiene escasa relevancia en las características del enlace central (de igual modo que en los iluros de carbono y boro), el estudio energético solo abarcará las series **a** y **b**, donde se verán las modificaciones que introduce la presencia de los átomos de flúor en las barreras energéticas de estos compuestos.

Análogamente a los estudios anteriores de iluros de carbono y boro, se ha hecho rotar una parte de la molécula respecto de la otra a lo largo del eje central, manteniendo las geometrías de los grupos, para que se mantengan las características geométricas y electrónicas en el enlace central.

Iluros de pnícógeno-N.

El compuesto **7a** ($\text{H}_3\text{N-NH}$) presenta un perfil de rotación de su enlace central bastante bajo, alcanzando apenas las 5 Kcal/mol como un valor máximo, en los gráficos se puede observar tres máximos muy atenuados que se corresponden con la repulsión estérica de los pares de electrones no compartidos del nitrógeno en posición Y con los hidrógenos del grupo NH_3 . La situación es completamente distinta bajo la influencia del flúor en el compuesto **7b** ($\text{F}_3\text{N-NH}$) donde ahora el perfil energético es

coherente con la torsión de un enlace doble, alternándose dos máximos y un mínimo con un intervalo de 90° (**Figura 62**).

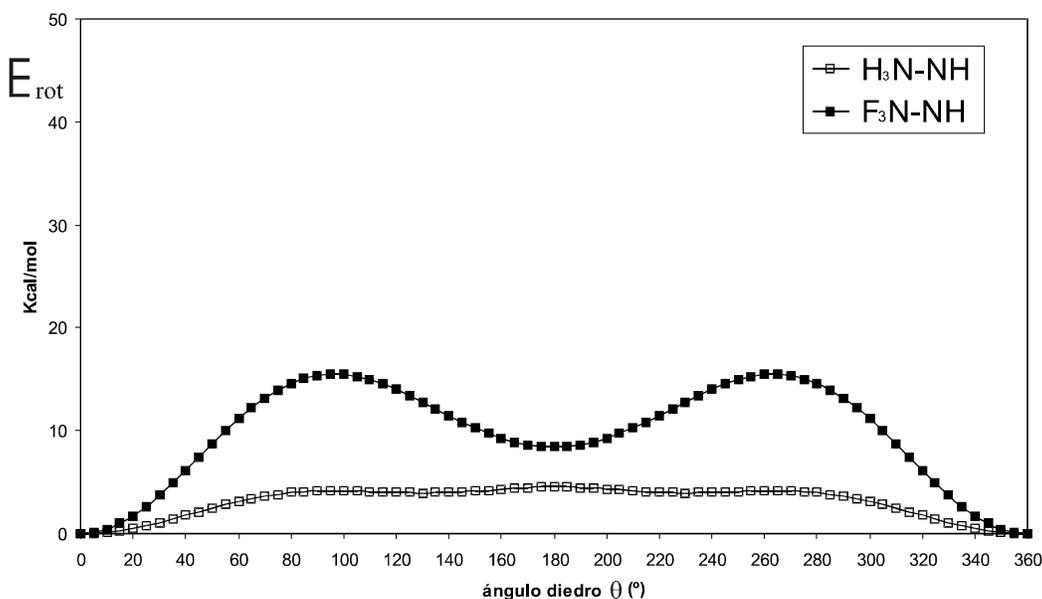


Figura 62: Perfil energético de la rotación de los compuestos **7a** y **7b**.

Cuando el fósforo forma parte de la molécula en la posición X (compuestos **8a** y **8b**), apenas se deja influir el perfil energético del giro de ese enlace, ambas curvas son muy similares con un valor alrededor de 6 Kcal/mol y con un máximo centrado en la gráfica a 180° . Esto concuerda de nuevo con los resultados del análisis de $\rho(r)$, tanto el análisis ELF como el análisis QTAIM, mostrando que el iluro es reticente a modificar las características del enlace central cuando el fósforo se combina con el nitrógeno.

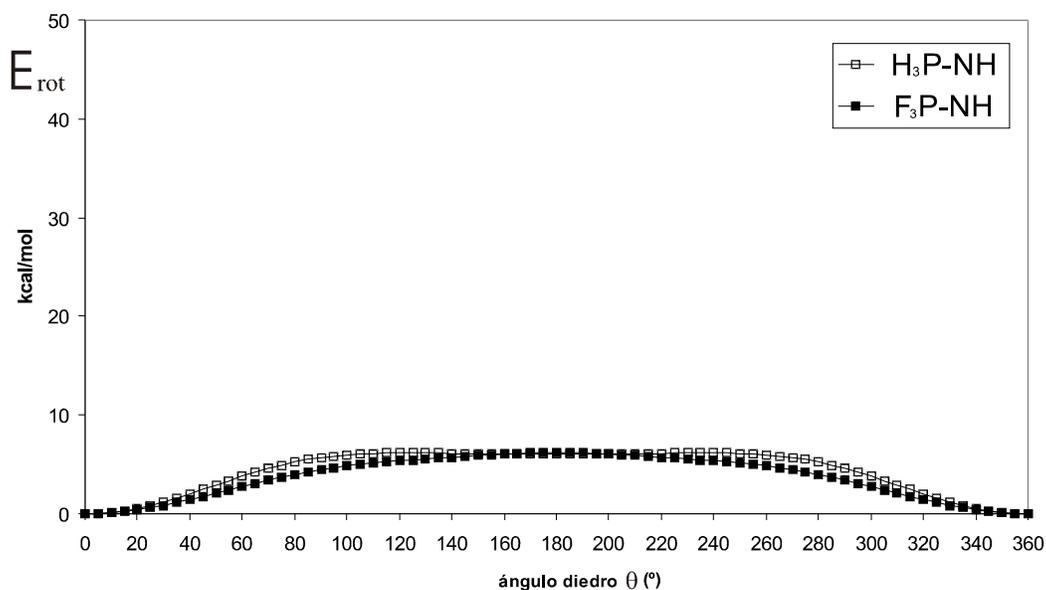


Figura 63: Perfil energético de la rotación de los compuestos 8a y 8b.

Para los iluros de arsénico-nitrógeno podemos apreciar el mismo comportamiento que se da en el caso anterior. El flúor no cambia sustancialmente la naturaleza del enlace central.

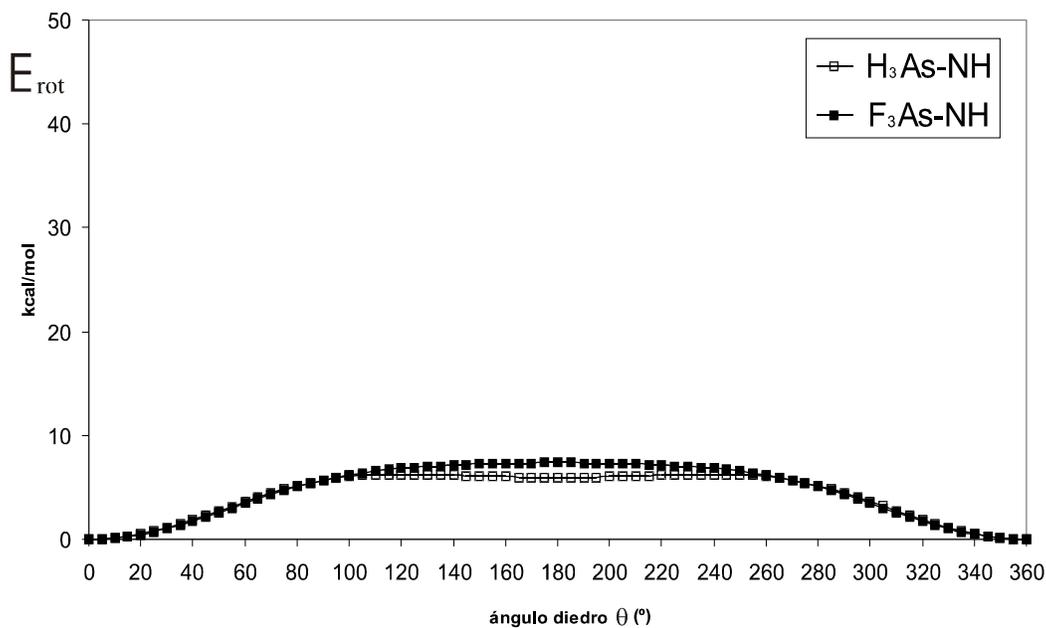


Figura 64: Perfil energético de la rotación de los compuestos 9a y 9b.

Estos resultados muestran una característica fundamental de los iluros, en la que el nitrógeno se distingue en comportamiento respecto del fósforo y el arsénico. Además, no sólo los resultados energéticos muestran esta tendencia, puesto que corroboran los resultados anteriormente discutidos del análisis de $\rho(r)$.

Iluros de nitrógeno-P

Comenzando por los compuestos **10a** y **10b**, observamos que con esta combinación de pnícógenos (el nitrógeno en posición X y el fósforo en posición Y) se dan dos situaciones completamente extremas con respecto a la sustitución del hidrógeno por el flúor. En el caso de la sustitución con hidrógeno tenemos una barrera de rotación típica de un enlace sencillo, donde los máximos escasamente alcanzan las 2.5 Kcal/mol. Además, el perfil de la curva se corresponde perfectamente con la simetría del grupo NH_3 . Cuando hay átomos electronegativos de flúor en el nitrógeno, aparecen cambios drásticos, ahora nos encontramos máximos que superan valores de 40 Kcal/mol, correspondientes a rotaciones de 90° . Si recordamos la geometría inesperada que daba este compuesto **10b**, la cual no correspondía al grupo de simetría C_3 , junto a la característica distribución de cuencas de ELF, estamos en condiciones de afirmar que el nitrógeno forma un enlace doble muy fuerte con el fósforo a costa de discriminar uno de los átomos de flúor a una mera interacción electrostática.

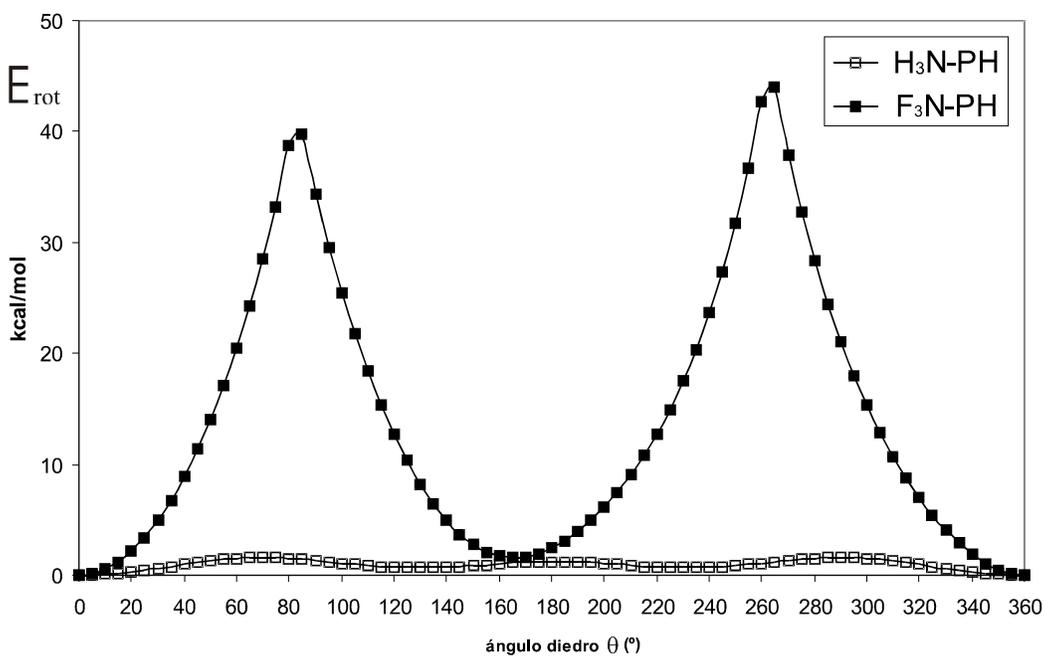


Figura 65: Perfil energético de la rotación de los compuestos **10a** y **10b**.

Cuando son el fósforo y el arsénico los átomos que se combinan con el fósforo que se encuentran en posición Y, la situación es bastante homogénea para todas las curvas; los máximos rondan las 5 Kcal/mol en zonas localizadas a los 90° de giro y mínimos locales entre dichos máximos, aunque la energía de la barrera no se corresponda con un valor alto. Además, la simetría de los perfiles son acordes a la rotura de un enlace doble, es de esta manera donde se ve un leve carácter doble, el cual apenas se modifica por las características de los tres sustituyentes que soporta el átomo X. Esto indica que tanto el fósforo como el arsénico son capaces de amortiguar los efectos electrónicos inducidos por el entorno.

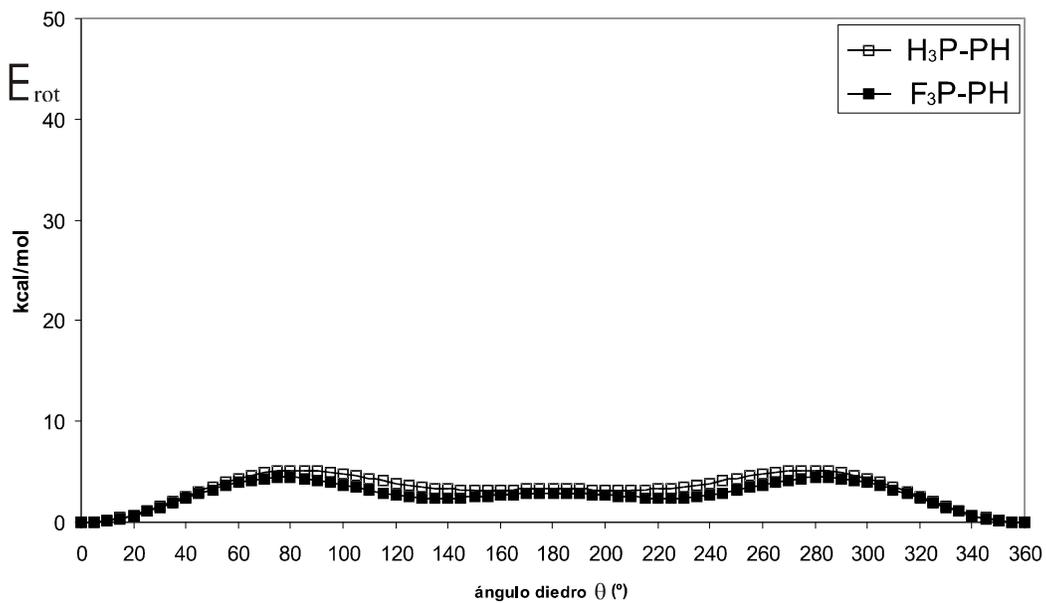


Figura 66: Perfil energético de la rotación de los compuestos 11a y 11b.

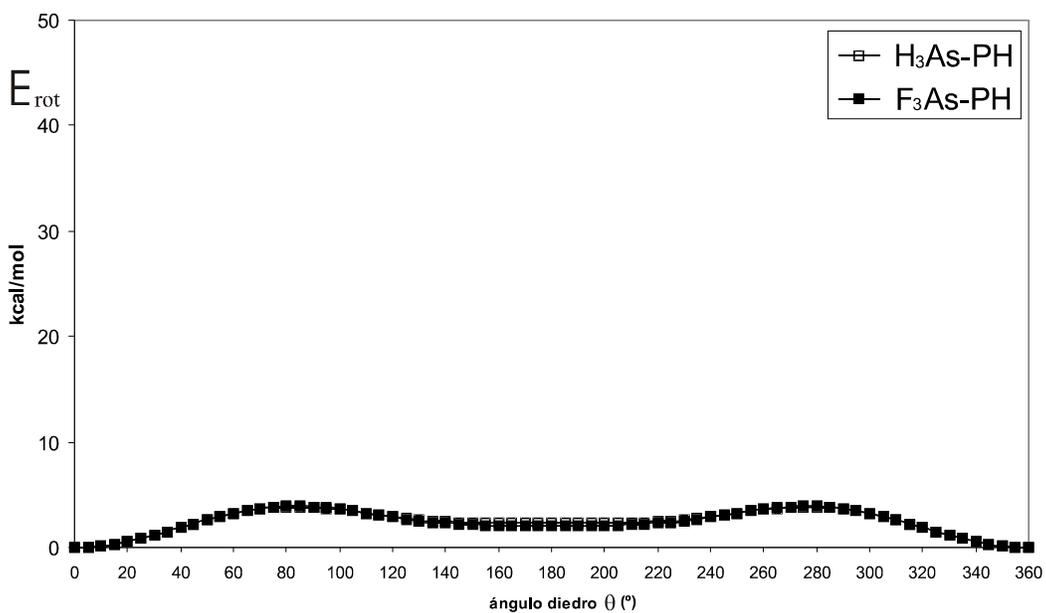


Figura 67: Perfil energético de la rotación de los compuestos 12a y 12b.

Iluros de pnícógeno-As

Finalizaremos el estudio rotacional con el análisis de los iluros de arsénico, aquellos compuestos donde el arsénico ocupa la posición Y de nuestro esquema molecular. El compuesto **13a** ($\text{H}_3\text{N-AsH}$) presenta claramente una barrera de rotación de un enlace sencillo con unos máximos dispuestos de forma acorde con la simetría del grupo H_3N , y dichos máximos tienen un perfil muy atenuado. Pero en el compuesto **13b** ($\text{F}_3\text{N-AsH}$) nos encontramos una forma completamente acorde con el enlace doble, dos máximos muy acentuados a 90° respecto de la posición de equilibrio que alcanzan las 45 Kcal/mol y un mínimo a 180° .

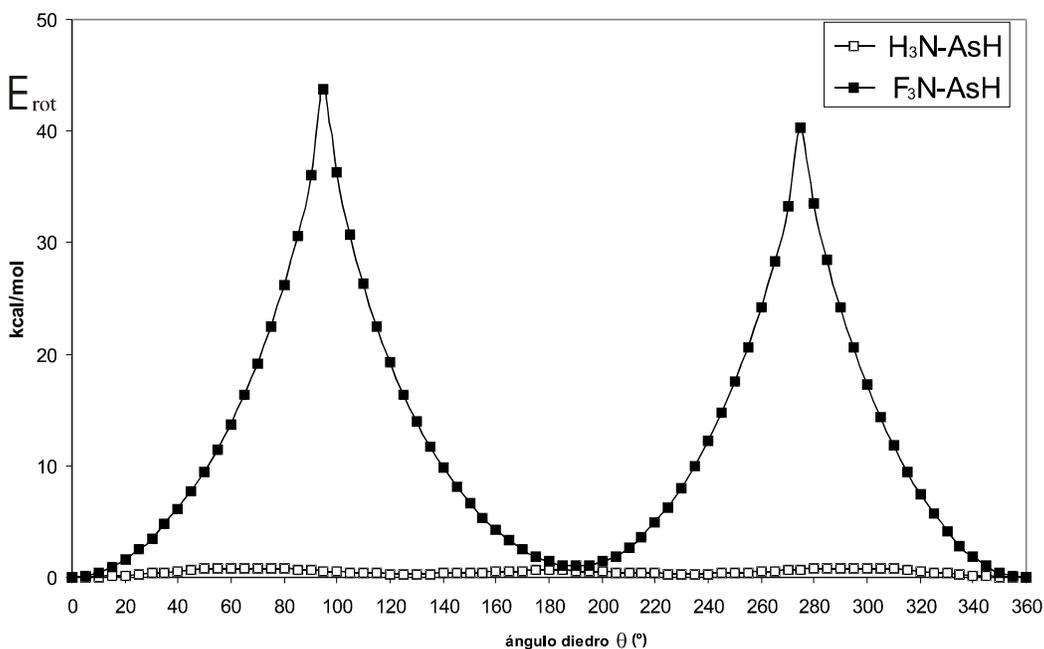


Figura 68: Perfil energético de la rotación de los compuestos **13a** y **13b**.

Cuando cambiamos el nitrógeno por el fósforo o arsénico, nos encontramos con los compuestos **14a**, **15a**, **14b** y **15b**. Ahora la situación es distinta puesto que las curvas son casi planas, pero hay que resaltar que, aunque los perfiles correspondan a barreras energéticas muy bajas, no se corresponden a perfiles típicos de enlace sencillo (como la del compuesto **13a**) ya que representan aproximadamente el doble de energía y con un perfil característico de dos máximos muy atenuados en los límites de una meseta que ronda las 5 kcal/mol y un mínimo local entre ambos máximos. En este perfil se puede intuir cierta contribución débil de un enlace doble en el enlace central del compuesto.

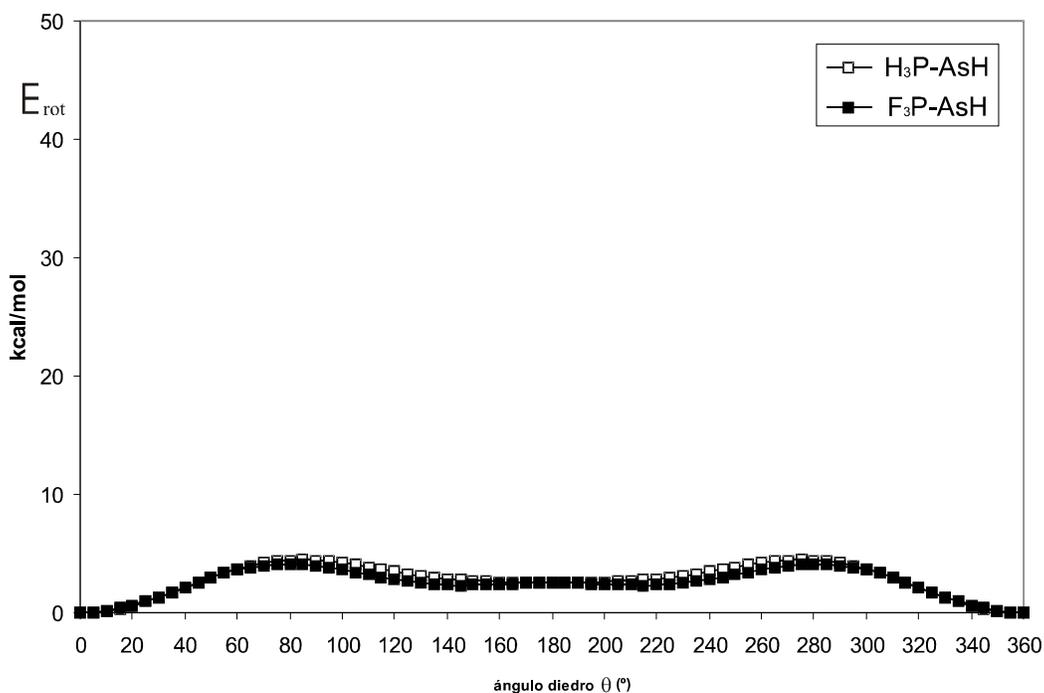


Figura 69: Perfil energético de la rotación de los compuestos **14a** y **14b**.

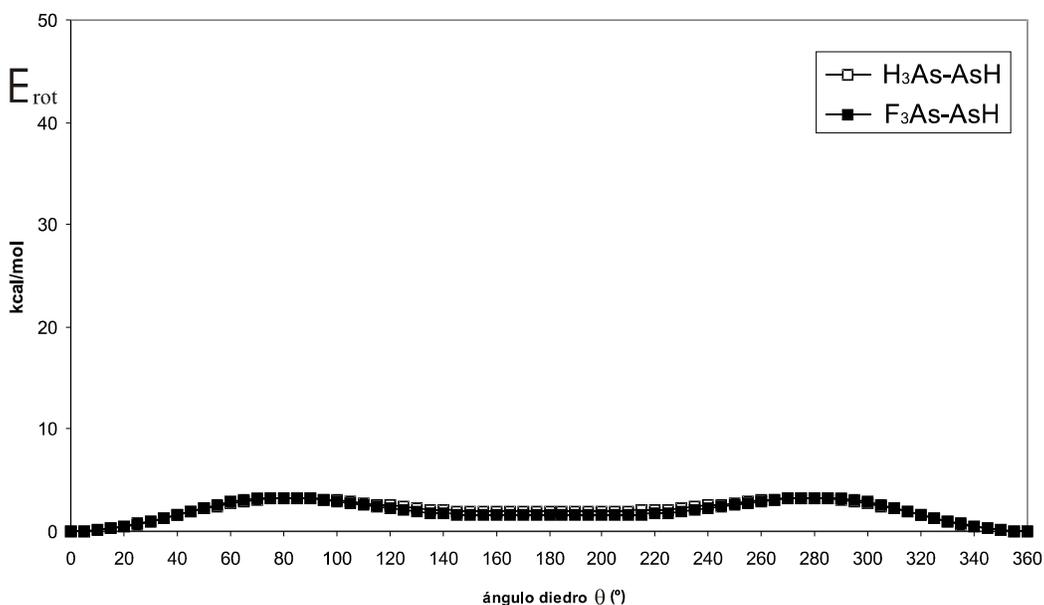


Figura 70: Perfil energético de la rotación de los compuestos **15a** y **15b**.

El estudio de las barreras de rotación nos ha dado una idea muy clara de las características del enlace central que corroboran los resultados del análisis ELF. Recordemos además lo que se observó en los resultados del análisis ELF, relativo al caso peculiar de la serie **b** cuando el nitrógeno en posición X soporta tres átomos de flúor. En estos compuestos (**7b**, **7f**, **10b** y **10f**), se ve que no todos los átomos de flúor forman el mismo enlace con el nitrógeno. Para aclarar esta situación se han realizado cálculos del perfil energético de la migración de un átomo de flúor desde la posición X hasta la posición Y, es decir, la transición desde el compuesto iluro al compuesto que posee un enlace doble formal. El perfil energético se ha realizado mediante la variación de los ángulos γ_1 y γ_2 .

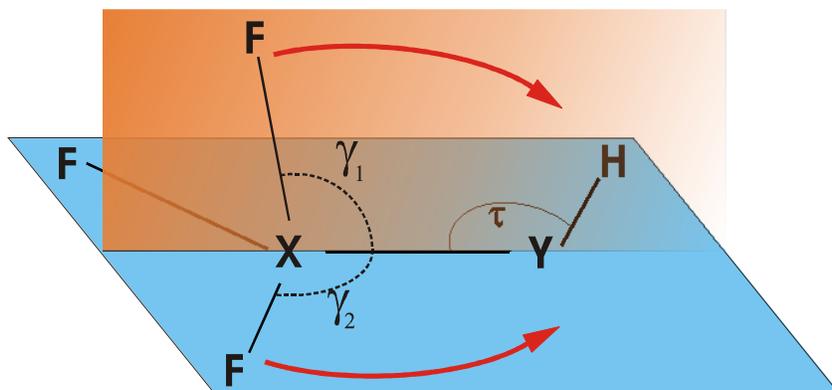


Figura 71: Esquema de la migración interna del flúor.

El compuesto **7b** fue el primero en el que anteriormente pudimos apreciar esta característica distribución del grupo F_3N , donde el flúor que se encuentra en el plano de simetría posee una cuenca disináptica mirando hacia el núcleo de nitrógeno. Si realizamos un barrido en el que este flúor pase al otro extremo de la molécula al átomo que soporta el par de electrones no compartido, si se trata del átomo contenido en el plano de simetría, el perfil presenta un pico energético que no tiene lugar con la migración de otro átomo de flúor, este pico energético indica que la rotura de ese enlace contenido en el plano de simetría requiere 10 kcal/mol más que los otros dos. Otra conclusión que se puede extraer de esta gráfica es la diferencia de estabilidad entre los dos tautómeros, que corresponde a un valor que ronda las 80 Kcal/mol.

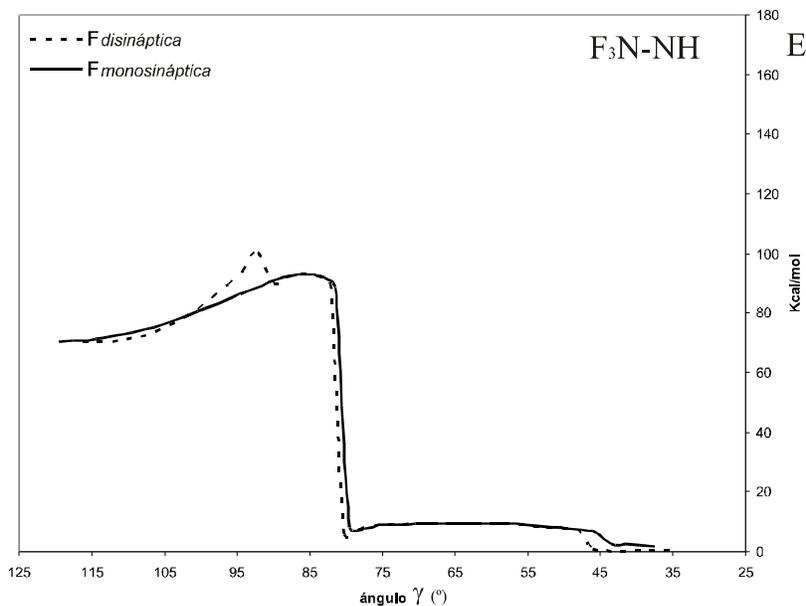


Figura 72: Migración de dos átomos de flúor distintos para el compuesto **7b**.

Esta situación se repite en el compuesto **10b** (F_3N-PH) pero con una diferencia mucho mayor, tanto en la rotura de los distintos enlaces de flúor, cuya diferencia es de unas 40 Kcal/mol, como en la diferencia energética entre tautómeros que llega a alcanzar las 130 Kcal/mol.

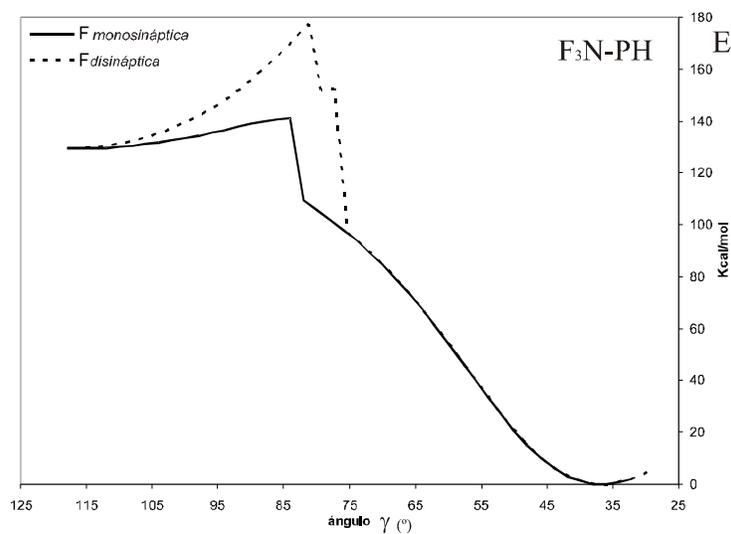


Figura 73: Migración de dos átomos de flúor distintos para el compuesto **10b**.

El mismo patrón de comportamiento lo encontramos en el iluro de arsénico (F_3N-AsH). En este caso la rotura del flúor enlazado con cuenca disinápica tiene lugar un poco antes, aunque se mantiene una característica común al iluro de fósforo en lo referente a la gran diferencia de estabilidad entre tautómeros.

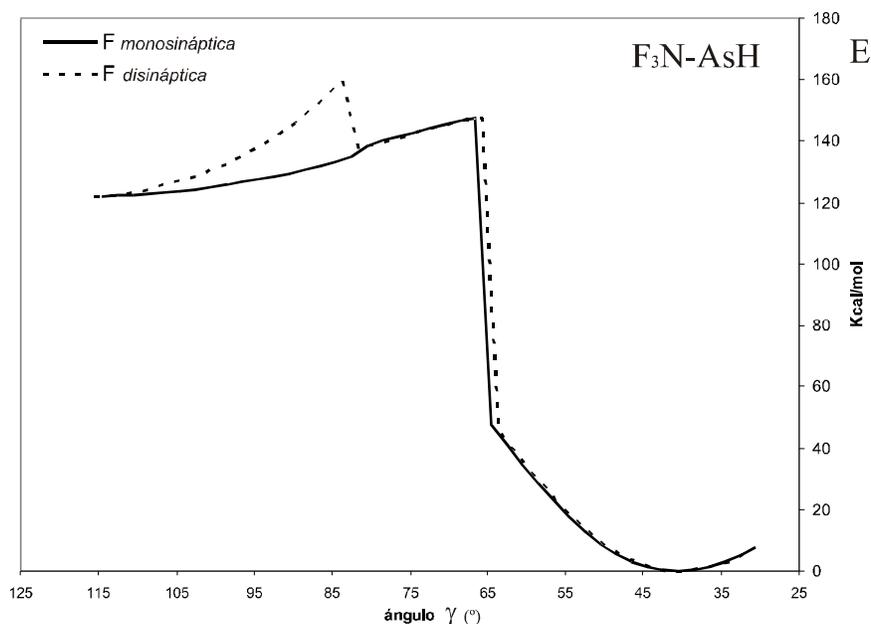


Figura 74: Migración de dos átomos de flúor distintos para el compuesto **13b**.

Los datos de este estudio nos han mostrado que estos iluros pnícógeno-pnicógeno presentan principalmente un enlace sencillo cuando el N está presente, y con ciertas contribuciones de doble enlace para los compuestos con enlace entre el P y el As, que pueden apreciarse en las barreras rotacionales que, aunque con valores muy bajos, presentan una simetría de rotación acorde con la rotura de un enlace doble. El flúor tiende a reforzar la contribución de doble enlace en los compuestos, destacando la disposición que adopta el N en posición X cuando es sustituido con F. En este caso el nitrógeno no puede soportar la deficiencia de carga que inducen los átomos de F, con lo que adopta una geometría y distribución electrónica completamente distintas.

6.3 Reacciones aza- y arsa-Wittig

En esta parte de la memoria se estudia la reactividad de los iluros vistos anteriormente, en particular se analizan las reacciones de aza- y arsa-Wittig. La reacción de aza-Wittig ya ha sido ampliamente aplicada en síntesis química, mientras que la reacción de arsa-Wittig acaba de hacer su aparición en la química experimental.⁶⁸⁻⁷⁰ Por ello en este trabajo se explora mayormente la reacción de aza-Wittig y su distinta reactividad resultante de la presencia o no de sustituyentes electronegativos o no en el iluro, es decir, las diferencias entre los compuestos de la serie **a** y **b**. El esquema general de estas dos reacciones nos indica que son muy apropiadas para la funcionalización de carbonos con heteroátomos de nitrógeno y arsénico, mostrando una gran utilidad en síntesis orgánica.

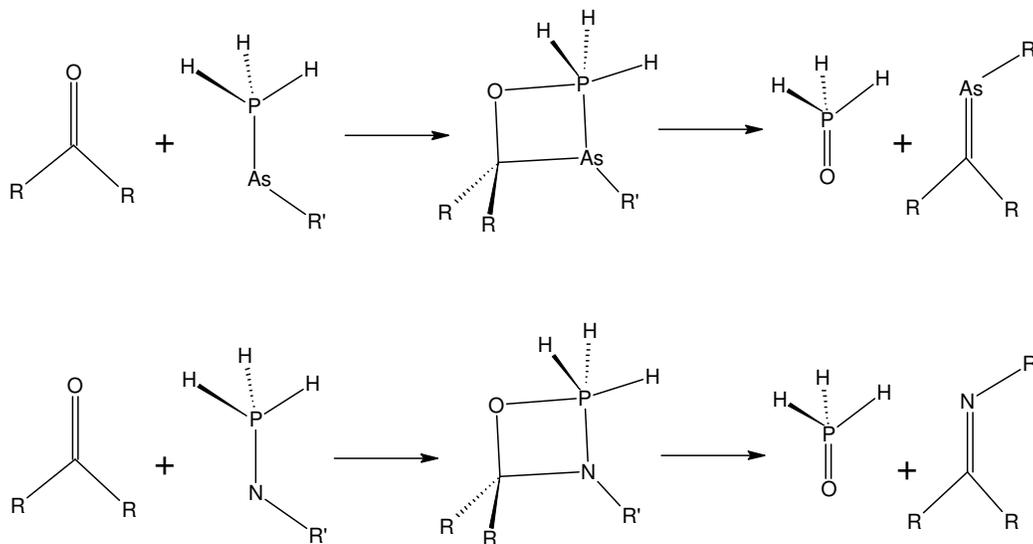


Figura 75: Esquemas para las reacciones arsa- y aza-Wittig respectivamente.

6.3.1 Estudio estructural y perfiles energéticos de reacción

Se han calculado geometrías y energías, así como las funciones de onda de los sistemas para un posterior análisis de la topología de $\rho(r)$, tanto para los reactivos, productos, estados de transición e intermedios. Estas reacciones tienen lugar a través de dos estados de transición, con un intermedio cíclico relativamente estable entre dichos estados de transición.

Comencemos describiendo las características geométricas que se dan a lo largo de las distintas reacciones estudiadas. Estos resultados geométricos se mantienen bastante homogéneos para las distintas reacciones. Si comparamos los datos geométricos de los estados de transición e intermedios, mostrados en la **Tabla 12** y **Figuras 76-78**, podemos encontrar que la distancia fósforo-oxígeno queda considerablemente reducida, respecto a la encontrada en los reactivos, tanto en el primer estado de transición como en el intermedio. Este cambio en la distancia revela al incipiente enlace fósforo-oxígeno como un factor determinante en el transcurso de estas reacciones. Hay que remarcar que en ambas reacciones aza-Wittig, con y sin flúor, el anillo de cuatro miembros PNCO es más plano de modo que, al comienzo de la reacción el carbono se encuentra apuntando directamente sobre el nitrógeno del iluro. Esto no sucede en la reacción arsa-Wittig, lo que se ve reflejado en la **Tabla 12** a través del ángulo diedro (42.1°) que está muy alejado de la planaridad en el primer estado de transición en la reacción arsa-Wittig. También hay que remarcar que la reacción de aza-Wittig con el iluro halogenado (**8b**) se ve influenciada notablemente por la distancia de ataque entre el fósforo y el oxígeno, siendo aproximadamente 0.3 Å mayor que el iluro halogenado que con el reactivo sin halogenar. Otro aspecto geométrico que puede apreciarse para el caso de la reacción arsa-Wittig en la **Figura**

76 es la disposición de la estructura del protón unido al átomo Y del iluro. Este protón adopta una posición durante el transcurso de la reacción en la que queda próximo al resto de la estructura (en el intermedio, el ángulo que adopta este protón con respecto al anillo, le confiere una posición axial respecto al plano PCNO), esto se aprecia en que los ángulos diedros $\angle\text{PAsCO}$ son muy próximos a 90° (**Tabla 12**) Este fenómeno no tiene lugar en ninguna de las reacciones con nitrógeno donde, el protón unido a este, adopta geometrías en las que se mantiene lo más alejado posible del resto de la estructura durante el transcurso de la reacción. Por ello los ángulos diedros donde interviene este hidrógeno están más próximos a la planaridad que en el caso del iluro de arsénico (**14a**).

Tabla 12: Datos geométricos^a calculados a nivel de teoría MP2/6-311++G** para las distintas reacciones estudiadas.

Arsa-Wittig	TS1	INT (16)	TS2
P-As	2.292	2.373	3.122
As-C	2.342	2.002	1.882
C-O	1.279	1.414	1.766
O-P	2.363	1.803	1.552
$\angle\text{PAsCO}$	42.1	22.0	-3.1
$\angle\text{PAsCH}$	-80.6	-89.9	-88.4
Aza-Wittig	TS1	INT (18a)	TS2
P-N	1.611	1.689	2.272
N-C	1.904	1.467	1.341
C-O	1.260	1.406	1.788
O-P	2.501	1.795	1.568
$\angle\text{PNCO}$	10.4	10.5	12.1
$\angle\text{PNCH}$	-143.1	-142.6	107.6
Aza-Wittig F	TS1	INT (18b)	TS2
P-N	1.573	1.638	1.953
N-C	1.977	1.455	1.321
C-O	1.255	1.424	1.988
O-P	2.258	1.689	1.533
$\angle_{(\text{P-N-C-O})}$	15.9	0.0	16.6
$\angle_{(\text{P-N-C-H})}$	-157.2	180.0	118.3

^aSe indican distancias (Å) y ángulos diedros ($^\circ$). Valores positivos del ángulo diedro corresponden a posiciones por encima del papel.

En el caso de los intermedios, para la reacción de arsa-Wittig este anillo (**16**), esta muy distorsionado, el ángulo diedro $\angle\text{PAsCH}$ tiene un valor de -89.9° . Este efecto es menor en la reacción de aza-Wittig (**18a**) donde el protón del nitrógeno no presenta un ángulo tan forzado (**Tabla 12**), este valor es de -142.6° que esta mucho mas próximo a la planaridad que en el caso anterior, y el anillo no está tan distorsionado. La situación extrema es en la reacción de aza-Wittig donde el iluro se encuentra halogenado (**8b**), en este caso la geometría del anillo es completamente plana, mostrando un plano de simetría, estando contenidos en este plano los cuatro átomos del anillo, así como el protón del nitrógeno. La conclusión inmediata al evaluar estos sistemas, es que la presencia del flúor retirando carga del átomo más sustituido del iluro, modifica drásticamente la estructura electrónica del compuesto y cambia profundamente las características del átomo menos sustituido, produciendo cambios apreciables en la geometría.

Seguidamente, pasaremos a describir los resultados energéticos obtenidos en el estudio de estas reacciones. Inicialmente, compararemos los perfiles de las reacciones aza- y arsa-Wittig. El primer resultado relevante es que la reacción con arsénico es menos favorable desde el punto de vista energético. Podemos ver que apenas hay diferencia entre los reactivos y el intermedio, con una barrera central correspondiente al primer estado de transición, que muestra un valor de 10.3 Kcal/mol (**Figura 76**). Además, teniendo en cuenta que el segundo estado de transición implica un aporte de 17.8 Kcal/mol y el paso a productos conlleva sólo un desprendimiento de 10.2 Kcal/mol, esta reacción no es tan exotérmica como la que describiremos a continuación, la aza-Wittig.

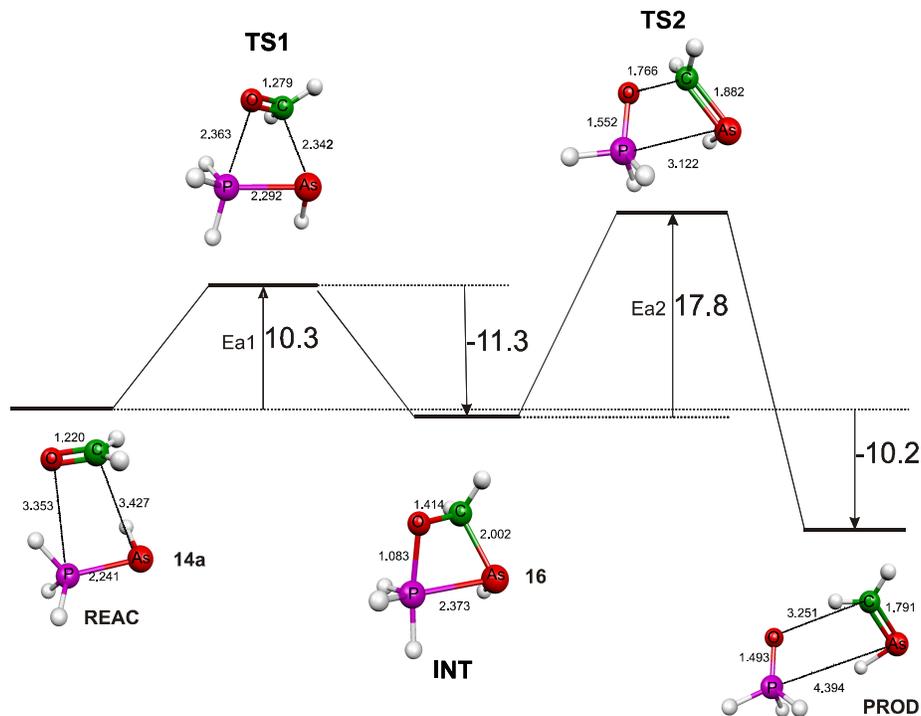


Figura 76: Perfil energético de la reacción arsa-Wittig.

La reacción de aza-Wittig muestra un perfil mucho más favorable, pues llegar a los estados de transición necesita un aporte energético muy similar a la reacción anterior, pero con la diferencia de que tanto el intermedio (**18a**) como los productos son más estables respecto de los reactivos. En la última de las tres reacciones estudiadas se deja notar la presencia del halógeno, el cual influye negativamente en el proceso, ya que incrementa notablemente el aporte de energía necesario para llegar a ambos estados de transición.

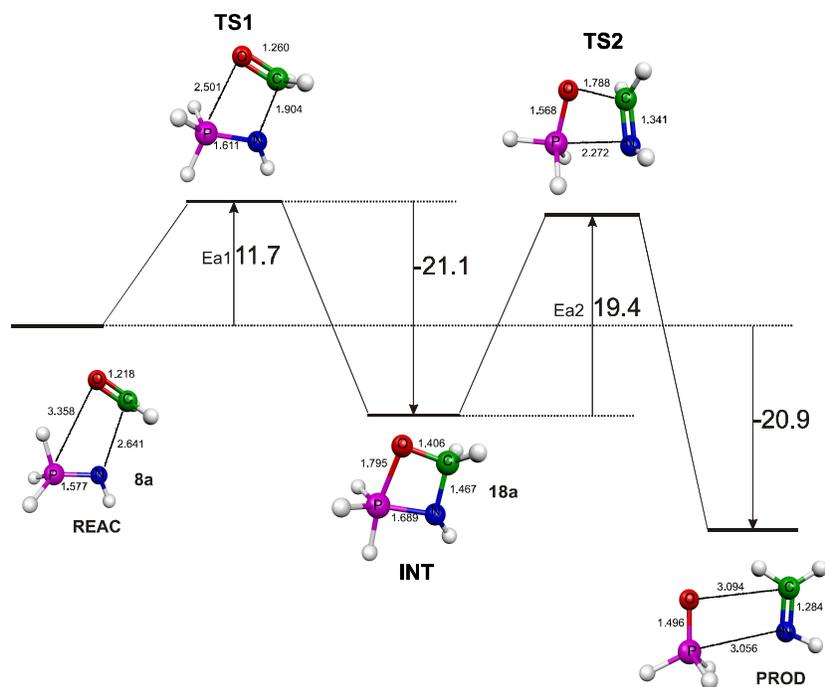


Figura 77: Perfil energético de la reacción aza-Wittig.

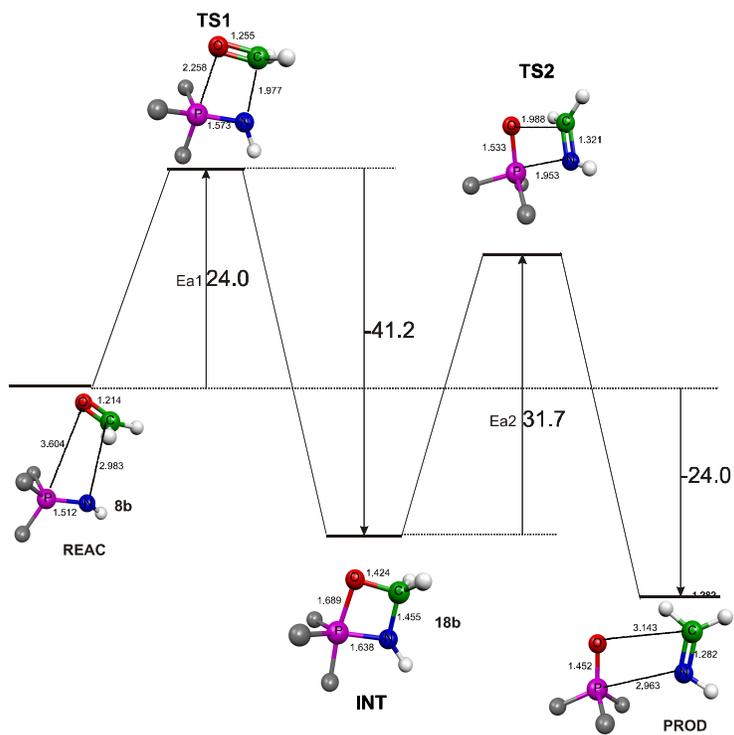


Figura 78: Perfil energético de la reacción aza-Wittig donde el iluro se encuentra halogenado.

6.3.2 Topología de $\rho(r)$

En este apartado describiremos las características de $\rho(r)$ de todas las estructuras que se encuentran a lo largo de las reacciones estudiadas, se analizarán con detalle la $\rho(r)$ con la teoría QTAIM, y paralelamente se usará el análisis ELF. Los valores de los puntos críticos de enlace de las especies que aparecen en las reacciones se listan en la siguiente tabla.

Tabla 13: Propiedades electrónicas de los puntos críticos de enlace en los estados de transición e intermedio para la reacción de arsa-Wittig, calculados al nivel de teoría B3LYP/6-311++G**.

Arsa-Wittig	Enlace	$\rho(r)$ $e a_0^{-3}$	$\nabla^2\rho(r)$ $e a_0^{-5}$	ϵ	$E_d(r)$ (hartree a_0^{-3})	δ
TS1	P-As	0.093	-0.007	0.226	-0.038	0.84
	As-C	0.070	0.004	0.066	-0.021	0.54
	C-O	0.035	-0.484	0.017	-0.550	1.14
	O-P	0.044	0.084	0.085	-0.005	0.20
INT(16)	P-As	0.091	-0.048	0.130	-0.035	0.74
	As-C	0.127	-0.074	0.054	-0.068	0.86
	C-O	0.268	-0.572	0.006	-0.350	0.92
	O-P	0.123	0.024	0.036	-0.096	0.52
TS2	P-As	0.022	0.032	1.978	-0.001	0.12
	As-C	0.143	0.042	0.217	-0.090	1.20
	C-O	0.103	0.116	0.023	-0.037	0.56
	O-P	0.199	0.895	0.077	-0.151	0.76

Tabla 14: Propiedades electrónicas de los puntos críticos de enlace en los estados de transición e intermedio para la reacción de aza-Wittg. Calculados al nivel de teoría B3LYP/6-311++G**.

Aza-Wittg	Enlace	$\rho(r)$ $e a_0^{-3}$	$\nabla^2 \rho(r)$ $e a_0^{-5}$	ϵ	$E_d(r)$ (hartree a_0^{-3})	δ
TS1	P-N	0.200	0.536	0.243	-0.178	0.90
	N-C	0.086	0.091	0.059	-0.026	0.46
	C-O	0.373	-0.481	0.066	-0.604	1.24
	O-P	0.030	0.080	0.450	-0.005	0.12
INT(18a)	P-N	0.171	0.364	0.123	-0.146	0.68
	N-C	0.258	-0.662	0.078	-0.281	0.92
	C-O	0.276	-0.664	0.073	-0.364	0.92
	O-P	0.125	0.060	0.072	-0.100	0.48
TS2	P-N	0.061	0.046	0.117	-0.017	0.30
	N-C	0.345	-1.088	0.061	-0.452	1.30
	C-O	0.107	0.114	0.070	-0.040	0.54
	O-P	0.194	0.796	0.109	-0.149	0.80

Tabla 15: Propiedades electrónicas de los puntos críticos de enlace en los estados de transición e intermedio para la reacción de aza-Wittg donde el iluro esta sustituido con F. Calculados al nivel de teoría B3LYP/6-311++G**.

Aza-Wittg F	Enlace	$\rho(r)$ $e a_0^{-3}$	$\nabla^2 \rho(r)$ $e a_0^{-5}$	ϵ	$E_d(r)$ (hartree a_0^{-3})	δ
TS1	P-N	0.221	0.642	0.329	-0.209	0.90
	N-C	0.066	0.118	0.067	-0.014	0.36
	C-O	0.379	-0.448	0.105	-0.619	1.24
	O-P	0.047	0.076	0.138	-0.009	0.16
INT(18b)	P-N	0.189	0.505	0.196	-0.168	0.64
	N-C	0.264	-0.701	0.094	-0.297	0.92
	C-O	0.261	-0.598	0.087	-0.336	0.88
	O-P	0.160	0.339	0.076	-0.134	0.48
TS2	P-N	0.114	-0.078	0.092	-0.093	0.38
	N-C	0.356	-1.139	0.072	-0.508	1.34
	C-O	0.068	0.159	0.233	-0.010	0.40
	O-P	0.251	0.993	0.139	-0.173	0.78

En la reacción arsa-Wittg el átomo de arsénico esta involucrado en un cambio acusado de las propiedades de $\rho(r)$, donde se aprecia la creación del doble enlace

entre el arsénico y el carbono, a través del incremento notable del valor de $\rho(r)$ y sobre todo en la elipticidad, que pasa de 0.066 del primer estado de transición a 0.217 en el segundo estado de transición. Además, el índice de deslocalización indica un incremento del orden de enlace C-As durante el transcurso de la reacción. Conjuntamente a esto, aumentan los valores de $\delta(\text{O-P})$, precisamente, este enlace presenta altos valores tanto para $\rho(r)$ como $E_d(r)$, es decir, formando un enlace fuerte y estable. Esto corrobora el hecho conocido de que la formación del enlace P-O es la fuerza impulsora de esta reacción.

A lo largo de la reacción de aza-Wittig, el enlace N-C se forma, por lo que los valores de $\rho(r)$ entre el nitrógeno y el carbono, marcan el fortalecimiento de este enlace. Igualmente sucede con la estabilización que sufre la interacción entre el carbono y el nitrógeno, la cual se manifiesta mediante un aumento significativo en la $E_d(r)$. El valor de $\delta(\text{C-N})$ también nos indica cambios importantes en el enlace C-N a lo largo de la reacción, mostrando que el orden de enlace aumenta significativamente entre estos dos átomos. Estos efectos no son tan acusados en el caso de la formación del enlace As-C. Debido a que en la reacción aza-Wittig se forman dos enlaces muy estables y fuertes (P-O y N-C), esta reacción es más favorable que la arsa-Wittig (en la cual el enlace P-O era el principal factor) lo que coincide con los perfiles energéticos calculados.

En la reacción de aza-Wittig con el iluro sustituido con flúor (**8b**), destacan las características del enlace central en el iluro. Estos valores del BCP indican que el enlace P-N es fuerte debido a su alta $E_d(r)$ en el punto crítico, y un valor $\delta(\text{P-N})$ relativamente alto. El hecho de que este enlace tenga estas características, debido a la presencia de los átomos de flúor, implica que la reacción necesite un aporte

energético considerable para romper esa interacción tan notable entre el nitrógeno y el fósforo. Esto se manifiesta en el perfil energético que muestra una barrera elevada en el primer estado de transición. El segundo estado de transición también requiere un elevado aporte energético ya que los enlaces del anillo que forma el intermedio (**18b**) también son estables y consistentes, a causa de la presencia del efecto electrón atrayente de los átomos de flúor. Esto último se verá de una forma mucho más gráfica con el estudio ELF.

En los mapas de $\nabla^2\rho(r)$ pueden apreciarse las zonas donde quedan ubicados los puntos críticos de enlace y la disposición de las zonas de concentración de carga. En el transcurso de la reacción arsa-Wittig se aprecia una zona de concentración de carga perteneciente al átomo de carbono que se dispone a interaccionar con el arsénico, zona que queda ya desarrollada en el intermedio y envuelve al BCP.

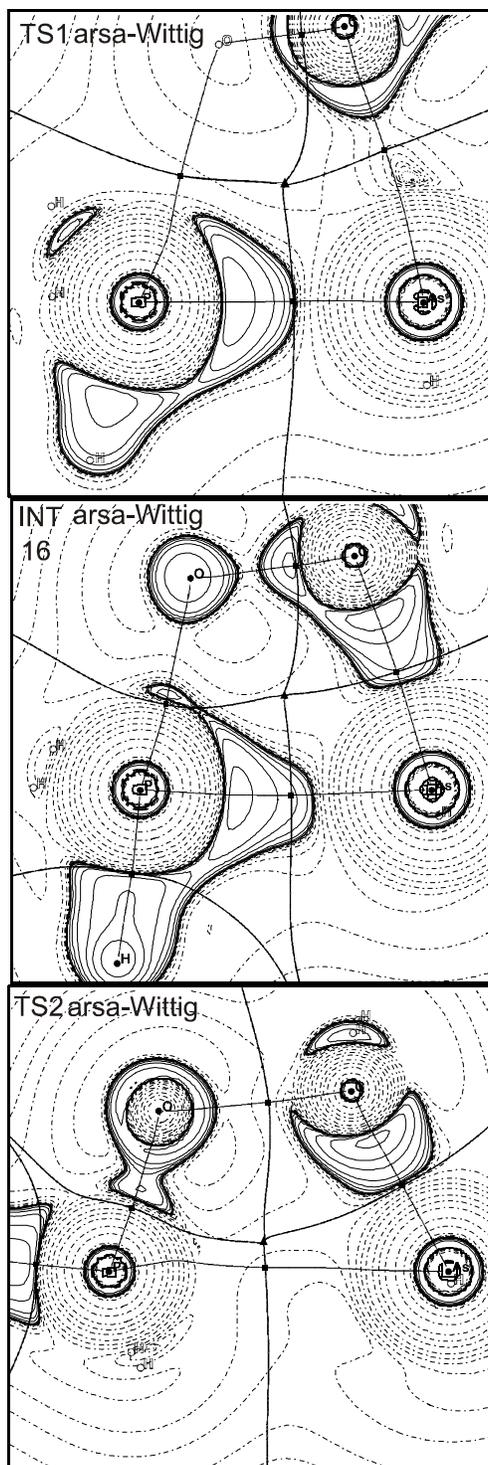


Figura 79: Mapas de $\nabla^2\rho(r)$ para el intermedio (INT) y estados de transición (TS1 y TS2) de la reacción arsa-Wittig

Para la reacción aza-Wittig, donde la estructura está menos torsionada que en el caso del arsénico, el protón del nitrógeno queda mucho más visible en la representación del plano. El intermedio presenta un enlace con una amplia zona de concentración de carga entre los átomos de carbono y nitrógeno, envolviendo un punto crítico de enlace. Aquí se manifiesta la formación de ese enlace fuerte y estable representado en las propiedades del BCP (**Tabla 14**), que ya en el segundo estado de transición esta zona de concentración de carga es amplia y robusta (valores altos de $\nabla^2\rho(r)$ y valor absoluto de $E_d(r)$).

Cuando estudiamos la reacción con flúor, al ser plano el anillo PNCO, el enlace entre el protón y el nitrógeno esta completamente contenido en la representación del plano. Pero si realmente hay que destacar algo es en el segundo estado de transición, debe ser la zona de concentración de carga entre el fósforo y el nitrógeno, que contiene el punto crítico de enlace. Esta zona de concentración, no se constata en la reacción sin flúor, esto indica que la presencia del halógeno, fija y fortalece de tal manera los enlaces adyacentes (P-N y P-O) que incluso en el último TS, se mantienen estabilizados dichos enlaces, esto se debe a su carácter electrón-atrayente, lo que se aprecia en una caída brusca en el ultimo estado de transición.

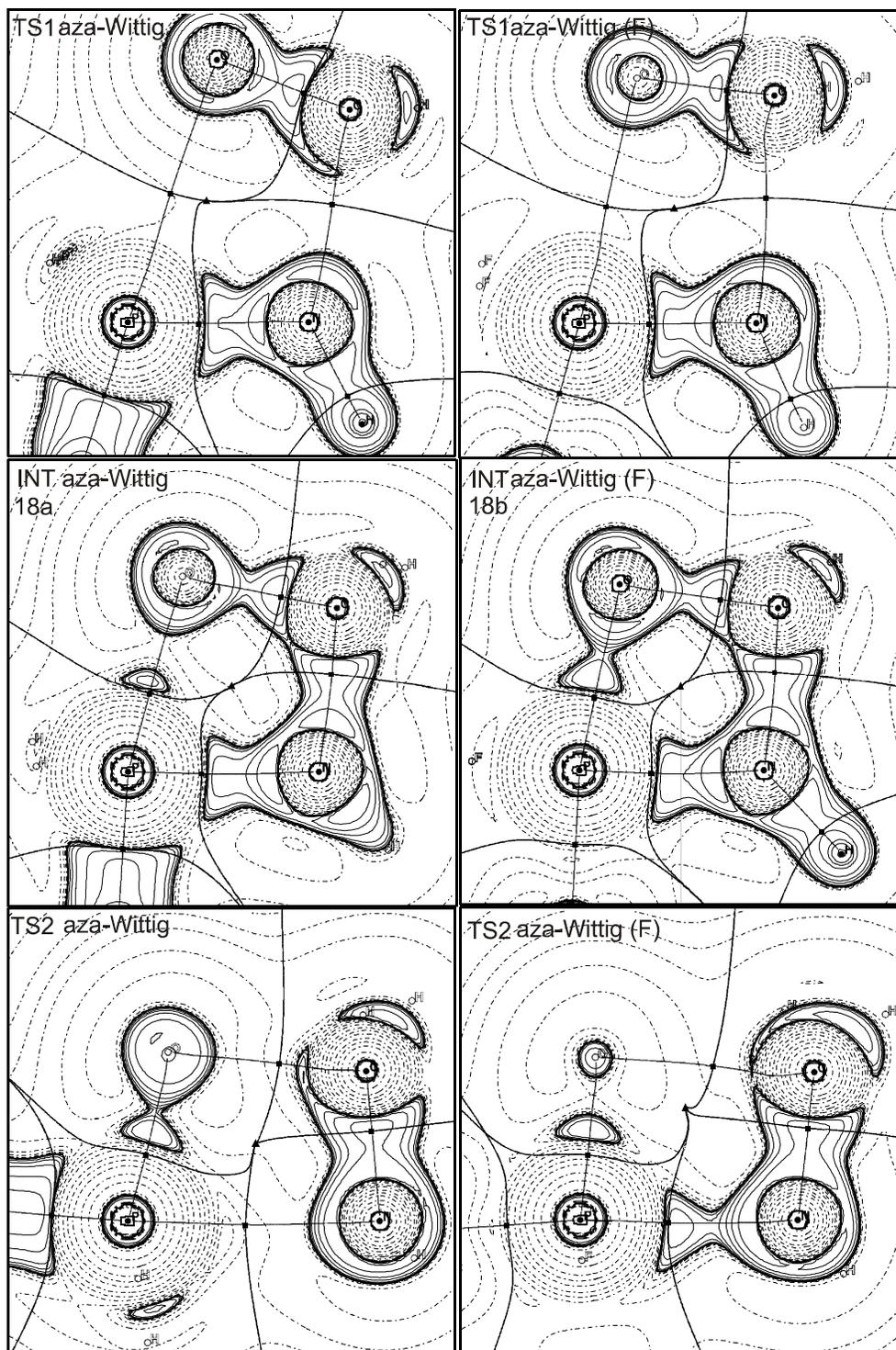


Figura 80: Mapas de $\nabla^2\rho(r)$ para el intermedios (INT) y estados de transición (TS1 y TS2) para las reacciones de aza-Wittig, sin flúor a la izquierda, y sustituida con flúor a la derecha.

6.3.3 Análisis ELF

Una vez caracterizadas las especies que intervienen en estas reacciones desde el punto de vista de QTAIM, seguidamente centraremos este estudio en el análisis ELF. Comenzaremos por la reacción con arsénico. El primer estado de transición de la reacción con arsénico muestra una característica peculiar; el iluro se encuentra en dirección hacia el formaldehído pero de la cuenca monosináptica del arsénico se ha escindido una parte (**Figura 81**). Esta escisión forma una cuenca disináptica con el carbono, con una población de $1.35 e^-$. La influencia de esta cuenca disináptica, se hace notar en el formaldehído, ya que logra modificar la estructura entre el carbono y el oxígeno, pues sólo presenta una cuenca, y las cuencas monosinápticas del oxígeno correspondientes a los pares no compartidos presentan una población muy superior a los $2 e^-$ (2.71 y 2.96).

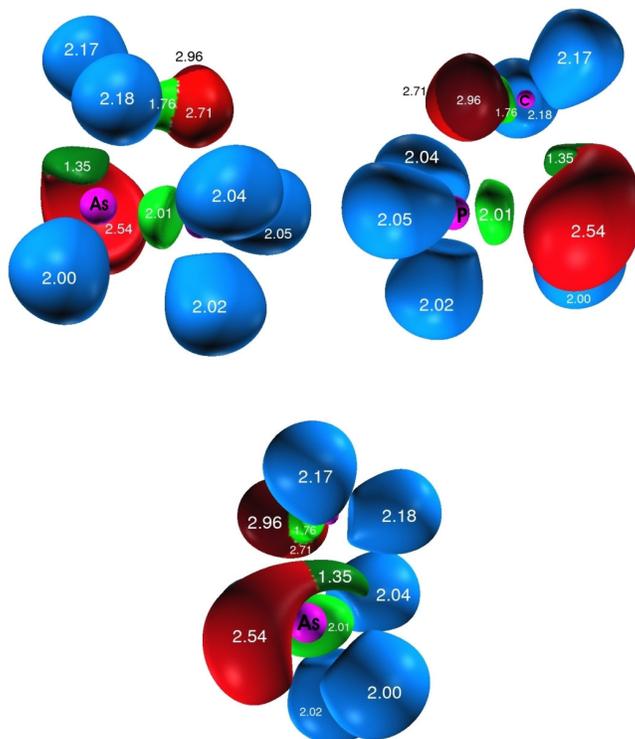


Figura 81: Representación de ELF para tres orientaciones del TS1 de la reacción arsa-Wittig.

El intermedio de la reacción de arsa-Wittig (**Figura 82**) muestra la disposición de las distintas cuencas disinápticas que representan los enlaces en la estructura cíclica. Se puede apreciar que las cuencas de enlaces más pobladas corresponden al enlace arsénico-fósforo y fósforo-oxígeno con 1.85 y 1.81 e^- respectivamente. Por el contrario, las cuencas disinápticas que conectan el oxígeno con el carbono y el fósforo tienen una menor población y se encuentran en una posición más localizada entorno al átomo de oxígeno (**Figura 82**). Además, se mantiene la disposición casi perpendicular, al hipotético plano que describe el anillo de la cuenca monosináptica del arsénico y de la cuenca hidrogenada que se encuentra unida a éste.

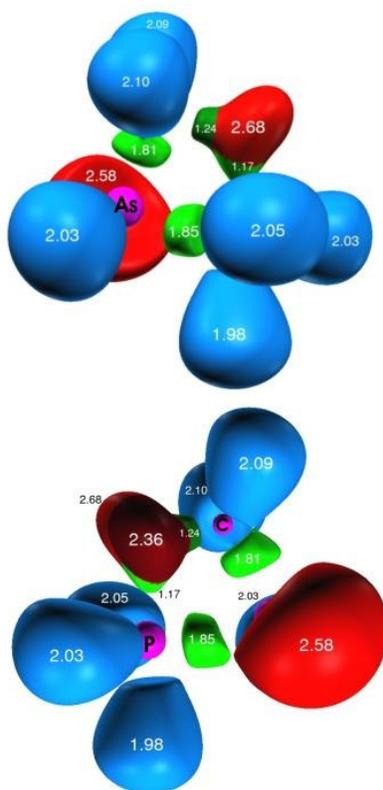


Figura 82: Representación de ELF para dos orientaciones del intermedio de la reacción arsa-Wittig (**16**).

En el estado de transición de salida se aprecia que persiste la disposición perpendicular del hidrógeno del arsénico con sus cuencas monosinápticas y lo único que persiste de la estructura cíclica es una tímida cuenca enlazante entre el carbono y el oxígeno, que prácticamente esta desapareciendo entre los electrones no compartidos del oxígeno.

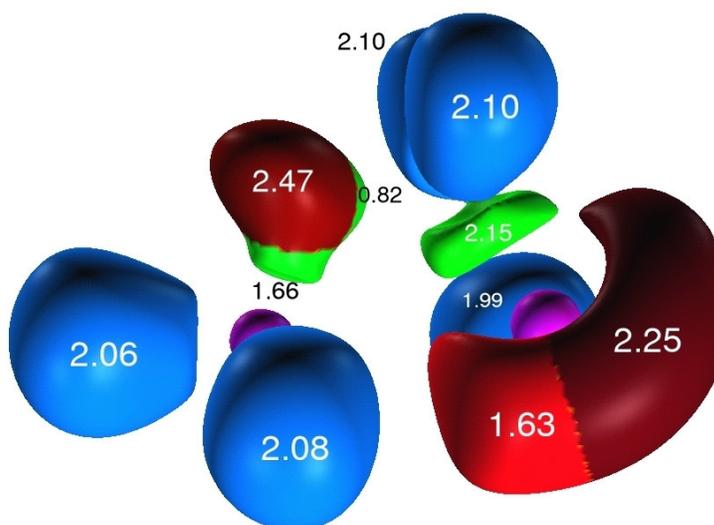


Figura 83: Representación de ELF para el TS2 de la reacción arsa-Wittig

En el caso de la reacción aza-Wittig nos encontramos resultados muy similares en el primer estado de transición. Originalmente, el iluro de fósforo y nitrógeno (**8a**) presentaba dos cuencas monosinápticas que pertenecían al nitrógeno. Aquí, en el primer estado de transición se observa que una de estas cuencas se ha tornado disináptica y forma frontera con el carbono, permaneciendo la otra cuenca con carácter monosináptico. De esta última cuenca destaca su forma lobulada y orientada hacia el exterior, la cual presenta una población de $1.82 e^-$ (**Figura 84**).

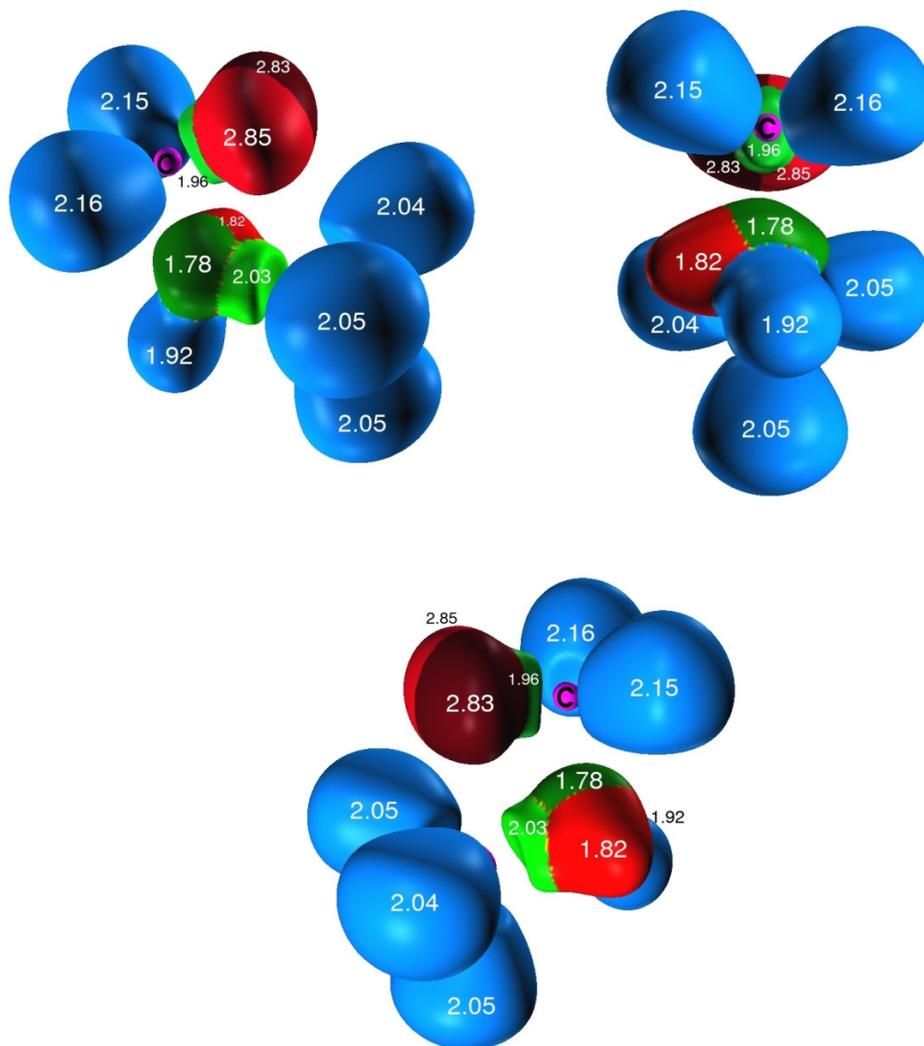


Figura 84: Representación de ELF para tres orientaciones del TS1 de la reacción aza-Wittig

En el intermedio de esta reacción se sigue manteniendo esa forma lobulada orientada al exterior, que correspondería a un par de electrones no compartido del nitrógeno. Por el contrario, entre el nitrógeno y el carbono aparece una cuenca disináptica con una población de $1.64 e^-$ que se ha formado a costa del otro par no compartido que poseía anteriormente el nitrógeno.

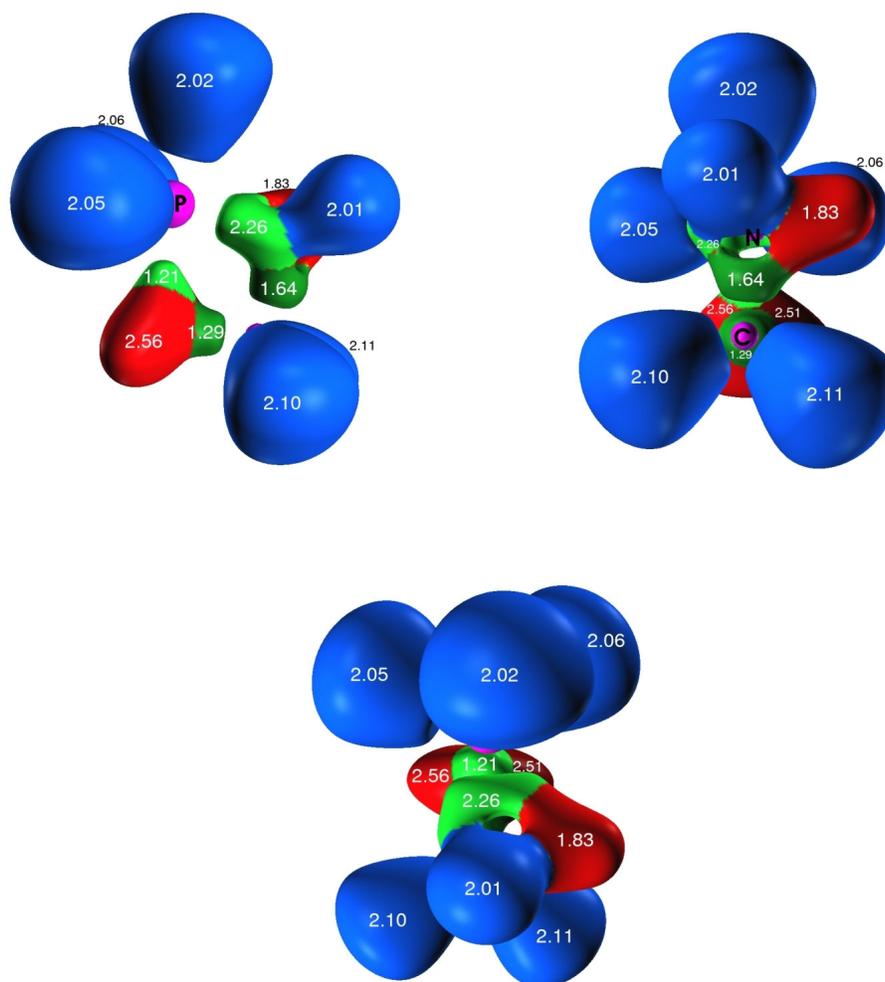


Figura 85: Representación de ELF para tres orientaciones dell intermedio de la reacción aza-Wittig (**18a**).

En el segundo estado de transición de esta reacción se obtienen algunos resultados similares a los de la reacción con arsénico. El carbono ya ha quedado funcionalizado con el nitrógeno, apreciándose ya su estructura final, pero se mantiene una interacción entre el oxígeno y el carbono, con una cuenca que apenas llega un electrón y con un volumen muy pequeño, por lo que se puede considerar prácticamente absorbida por las cuencas monosinápticas del oxígeno.

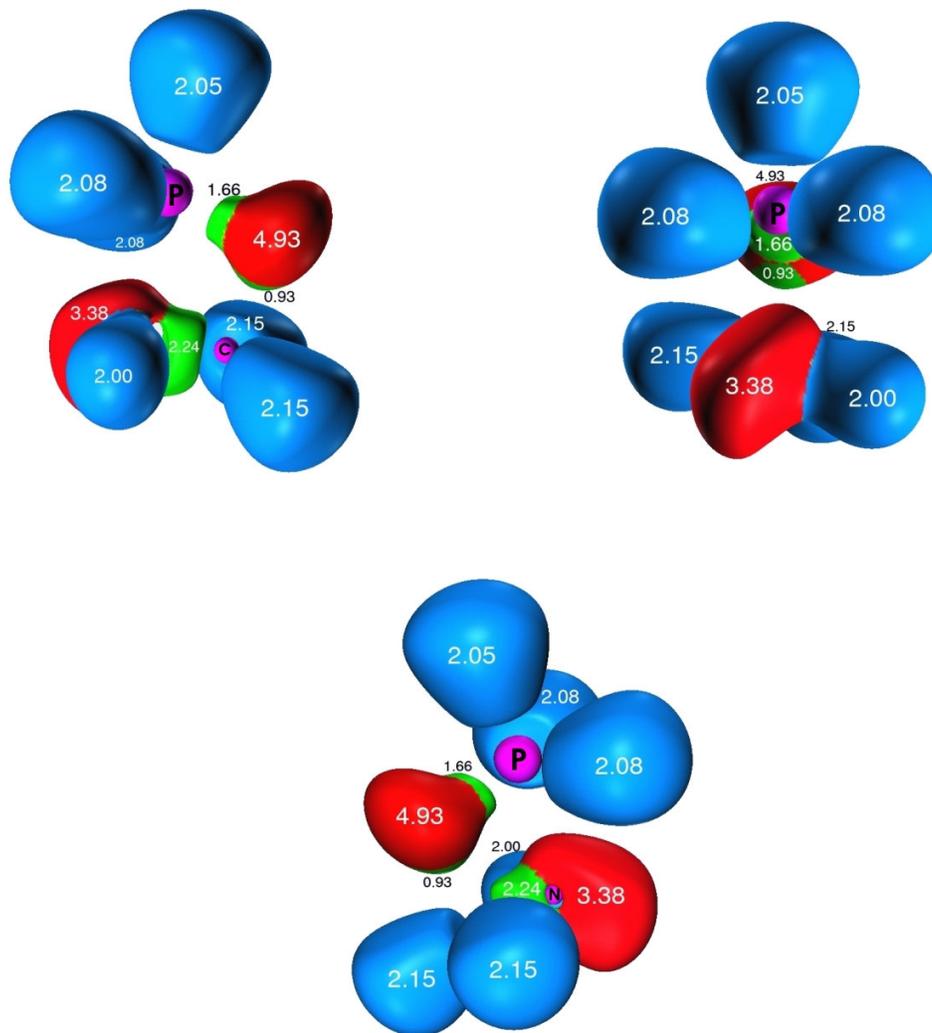


Figura 86: Representación de ELF para tres orientaciones del TS2 de la reacción aza-Wittig.

Los cambios sustanciales los encontraremos en la reacción donde el iluro se encuentra sustituido con el halógeno. En los resultados de ELF de la reacción estudiada se pueden ver diferencias notables que corroboran tanto los perfiles energéticos, como datos geométricos y resultados QTAIM obtenidos anteriormente.

Para el primer estado de transición de la reacción aza-Wittig donde el iluro esta sustituido con flúor, los resultados teóricos muestran que es un estado de transición con una sola frecuencia negativa que corresponde con la aproximación del

carbono al nitrógeno. Lo primero que destaca en el primer estado de transición es que ahora no tenemos cuenca disináptica entre el carbono y el nitrógeno. La cuenca monosináptica del nitrógeno está muy contraída a consecuencia del efecto electrón-atrayente del flúor. En este punto de la reacción, el iluro mantiene su distribución electrónica, no sólo por conservar la cuenca monosináptica, sino que además su enlace central sigue muy fortalecido con las dos cuencas que presenta. Sólo se aprecia una leve distorsión de los pares no compartidos del oxígeno hacia el fósforo, así como una leve piramidalización en los hidrógenos del formaldehído.

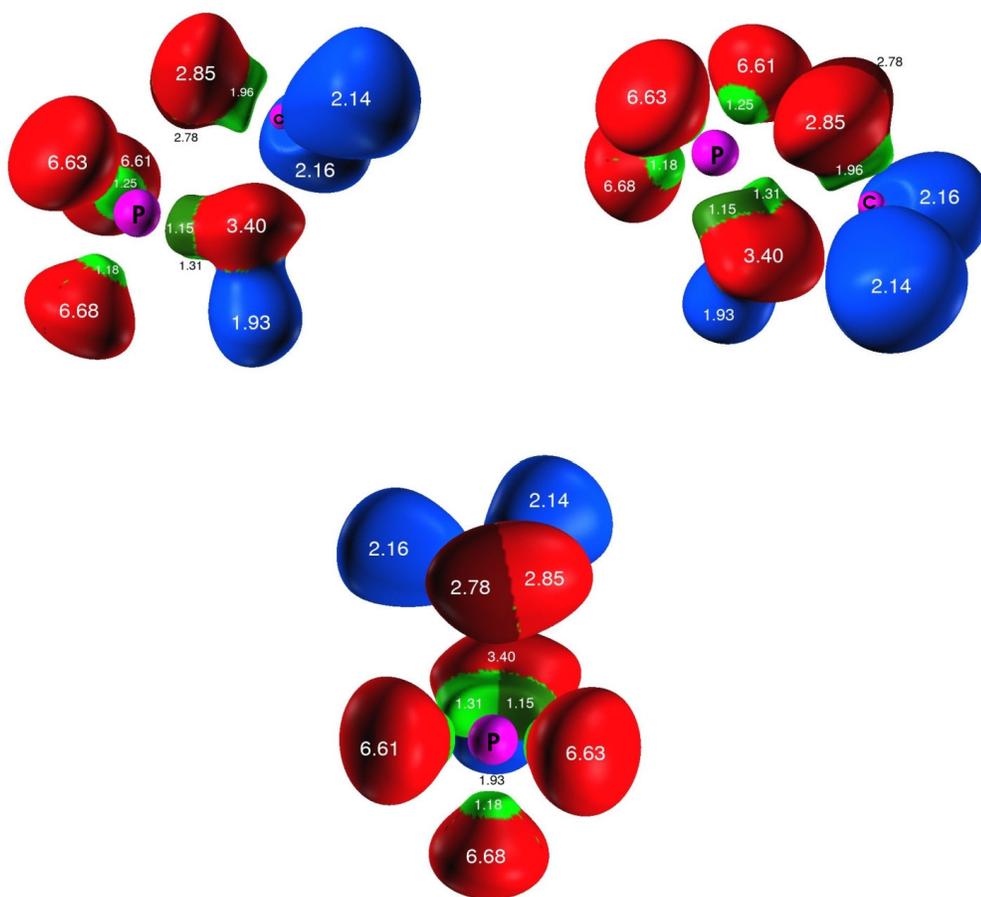


Figura 87: Representación de ELF para tres orientaciones del TS1 de la reacción aza-Wittig con F.

En el intermedio **18b** (**Figura 88**) también se notan cambios profundos debidos a la presencia de flúor, lo más notorio es el entorno del nitrógeno, donde ha

desaparecido la cuenca monosináptica, y en su lugar tenemos una gran cuenca con una poblaci3n de 4.20 e⁻, con forma simétrica lobulada en los extremos. La imagen de perfil muestra la disposici3n plana del hidr3geno unido al nitr3geno, mientras que en las situaciones anteriores este átomo de hidr3geno presentaba cierta piramidalizaci3n. Aquí se vuelven a hacer patentes los efectos del flúor a la hora de fijar la estructura y estabilizarla.

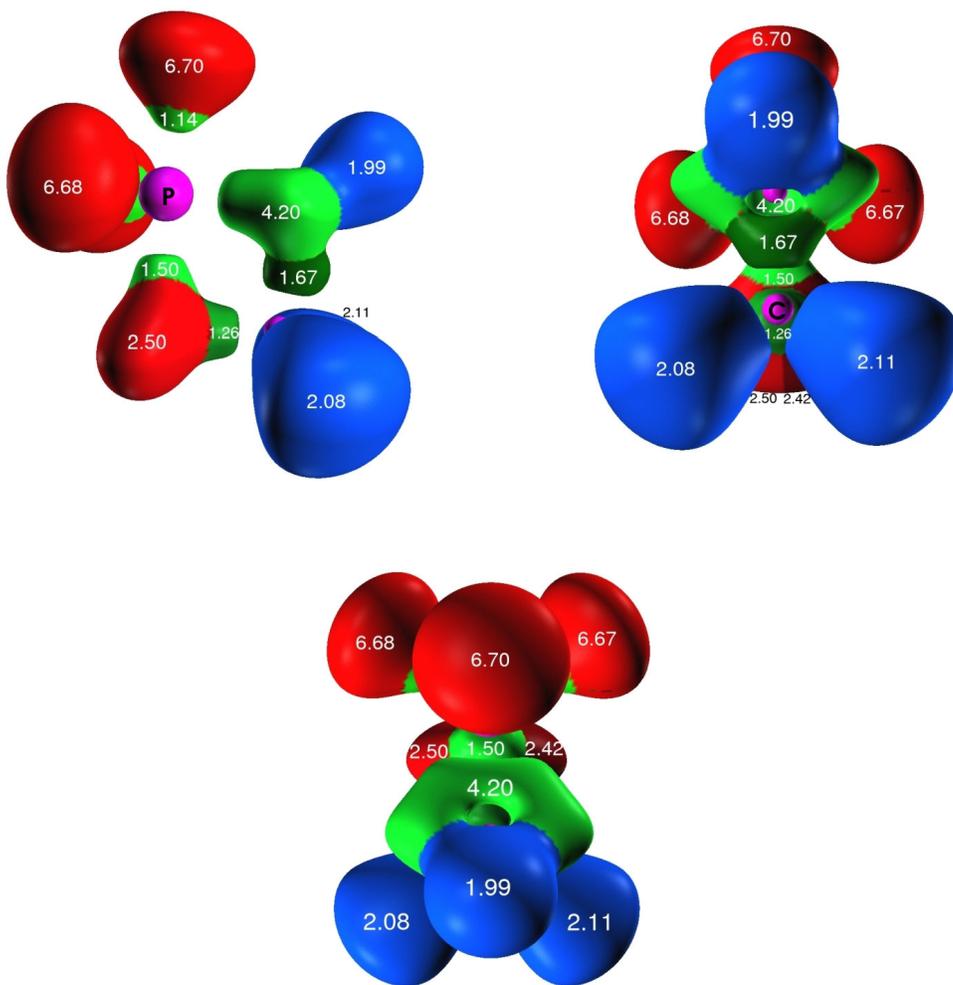


Figura 88: Representaci3n de ELF para tres orientaciones del intermedio de la reacci3n aza-Wittig con F (**18b**).

Por último, en el segundo estado de transici3n se mantiene esta tendencia que se aprecia en la cuenca disináptica localizada entre el nitr3geno y el f3sforo. La

interacción inducida por el halógeno es muy significativa ya que la cuenca P-N muestra una considerable población ($1.59 e^-$).

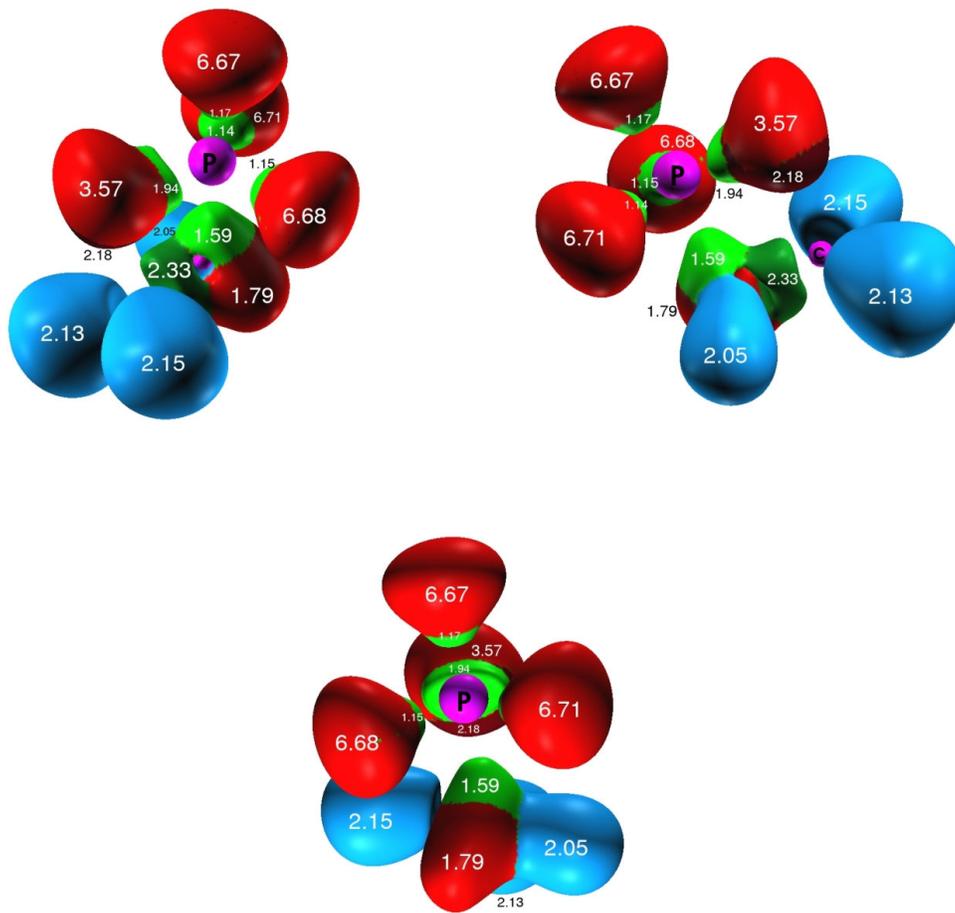


Figura 89: Representación de ELF para tres orientaciones del TS2 de la reacción aza-Wittig con F.

Lo visto anteriormente nos indica que ambas reacciones tienen lugar a través de dos etapas. En la primera se forma el anillo de cuatro miembros en un paso concertado que consiste en un ataque nucleofílico de los electrones no compartidos del iluro al carbono. La segunda etapa consiste en la rotura de este anillo.

Desde el punto de vista de la reactividad, la reacción aza-Wittig está más favorecida que la arsa-Wittig, debido a que esta última conduce a un intermedio y un producto poco estabilizado respecto de los reactivos.

La presencia del flúor en el átomo más sustituido del iluro, perjudica la reacción ya que éste estabiliza las especies que se dan a lo largo de la reacción y las separa de los estados de transición, lo que provoca energías de activación más altas. Esto se debe a que los halógenos retiran carga de la parte reactiva del iluro y fijan la densidad electrónica.

6.4 Naturaleza del enlace químico en boranos con boro hipervalente: captación de hidrógeno

6.4.1 Triboranos

En este apartado se estudiarán distintos compuestos, donde átomos de boro se encuentran en situación atípica y enlazados a un número elevado de átomos. Estos compuestos que se estudiarán son varios derivados del triborano, los cuales han mostrado experimentalmente su viabilidad como almacén de hidrógeno. Este átomo de hidrógeno que es captado también se encuentra en una situación peculiar, ya que se encuentra compartido, y no enlazado únicamente a un átomo.

En este estudio se pretende caracterizar el enlace químico de estas estructuras utilizando distintas metodologías, además del análisis de la $\rho(r)$ con las metodologías QTAIM y ELF, se utiliza el análisis NBO, como referencia a los estudios tradicionales usados en metodología. Los compuestos basados en el triborano que se van a estudiar, se encuentran representados en el siguiente esquema:

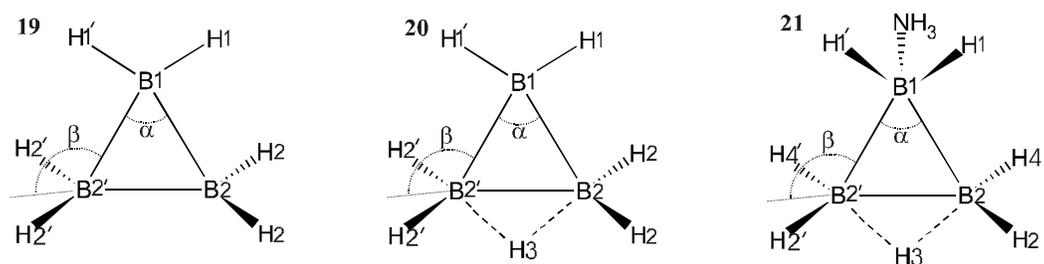


Figura 90: Esquema de los triboranos **19**, **20** y **21** respectivamente. Los tres compuestos presentan un plano de simetría donde se encuentra contenido el boro del vértice superior. Los compuestos **19** y **20** pertenecen al grupo puntual C_{2v} , mientras que el **21** pertenece al grupo puntual C_s . Además, se encuentran definidos los ángulos α y β .

Datos geométricos y energéticos

Los valores geométricos obtenidos para estos compuestos se desglosan en la siguiente tabla.

Tabla 16: Datos geométricos^a de los compuestos **19**, **20** y **21**.

	19 (B ₃ H ₆)	20 (B ₃ H ₇)	21 (B ₃ NH ₁₀)
B1-B2	1.776	1.797	1.850
B2-B2'	1.746	1.736	1.731
B1-H1	1.187	1.188	1.202
B2-H2	1.192	1.194	1.192
B2-H3	-	1.314	1.323
B1-N	-	-	1.626
B2-H4	-	-	1.204
α	58.9	57.8	55.8
β	136.2	124.1	128.6

^aDistancias (Å) y ángulos (°). La numeración y definición de ángulos se indica en la **Figura 90**.

La principal tendencia que se aprecia es una distancia más corta entre los boros simétricos que la que se presenta entre uno de los boros simétricos y el boro que se encuentra en el vértice superior. Esta diferencia se hace mucho mayor en el compuesto **21**, donde tenemos el triborano sustituido con amoníaco y con un protón unido a la estructura (compuesto propuesto por Sneddom).

Un aspecto importante es la simetría de los compuestos: mientras que **19** y **20** presentan simetría C_{2v} , el compuesto **21** posee simetría C_s , este último compuesto presenta una torsión que hace que los hidrógenos unidos a los dos átomos de boro simétricos entre si interactúen con el amoníaco. Este tipo de interacción ya fue comunicada por Epstein.¹⁴³ Como consecuencia de esto, en el compuesto **21**, la unidad B₂H₅ que contiene el hidrógeno almacenado bascula. Esto hace que el

hidrógeno almacenado se encuentre fuera del plano definido por los tres átomos de boro.

De estos datos geométricos se extrae una idea principal, que consiste en el alargamiento de la estructura inducida por la presencia del amoníaco, lo que indica que la estructura se debilitará en los enlaces B1-B2. Los ángulos apenas se ven afectados, por lo que la sustitución con amoníaco no afecta a la piramidalización de los átomos de boro simétricos. Sin embargo, el hidrógeno captado sí que se deja influir en la piramidalización de estos, ya que rebaja el ángulo cerca de 10° en el ángulo β .

Sneddon, en su estudio experimental sobre triboranos,⁸² afirma que el grupo NH_3 es necesario para la estabilidad del compuesto hidrogenado. El compuesto **20** presenta un isómero, al que llamaremos compuesto **22** el cual ha perdido la situación peculiar de un hidrógeno conectado a dos átomos de boro.

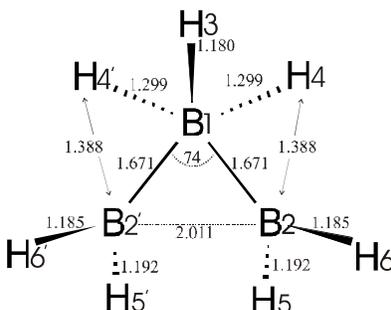


Figura 91: Esquema estructural del compuesto **22**, el cual pertenece al grupo puntual C_s . Distancias (Å) y ángulo formado por los tres átomos de B.

Esta estructura **22** fue estudiada teóricamente por Cioslowski⁹⁷ a través de la teoría QTAIM y encontró la conectividad que se representa en la **Figura 91** para el compuesto **22** mediante sus BCPs. Aquí, se ha comparado la estabilidad relativa entre el compuesto **20** y el compuesto **22**, este último es 4.4 Kcal/mol más estable,

por lo que el compuesto **20** se transformara exotérmicamente en el **22** mediante una desconexión del hidrógeno almacenado con uno de los átomos de boro.

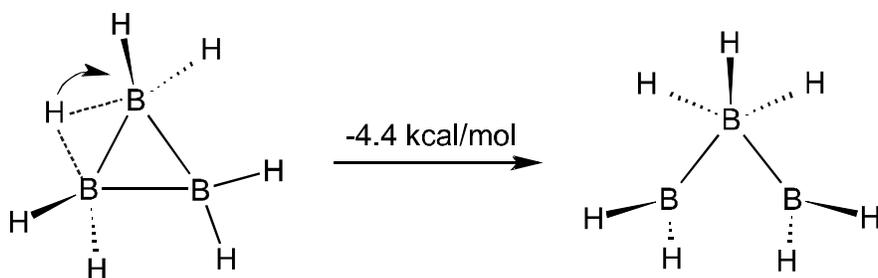


Figura 92: Esquema de la transformación del compuesto **20** al **22** mediante la migración del hidrógeno captado.

Esta transformación impide que el compuesto **20** tenga el mismo comportamiento que el **21**, se necesita el amoníaco en la estructura. Como se verá más adelante en el estudio de la densidad electrónica, las características de los enlaces donde intervienen los átomos de hidrógeno del compuesto **22** presentan ciertas peculiaridades entre las cuales destaca la pérdida de la capacidad de servir como almacén de hidrógeno.

Una vez establecida la importancia de la presencia del amoníaco en la estructura para añadir estabilidad al compuesto, se ha hecho un estudio energético para el compuesto **21**, basado en la exploración relajada de la distancia entre el hidrógeno susceptible de ser expulsado y el resto de la estructura. El resultado de este estudio encaja con los datos geométricos, donde se aprecia un alargamiento de la distancia en el enlace entre el boro unido al amoníaco (B1) y el boro simétrico (B2). La curva energética revela que este enlace es el más débil de la estructura. Si se fuerza el alejamiento del protón almacenado, los dos boros simétricos persiguen a éste, mientras que, por otro lado el boro que formaba el vértice permanece unido al amoníaco. Estos resultados muestran que el protón presenta una fuerte interacción con los dos átomos de boro simétricos.

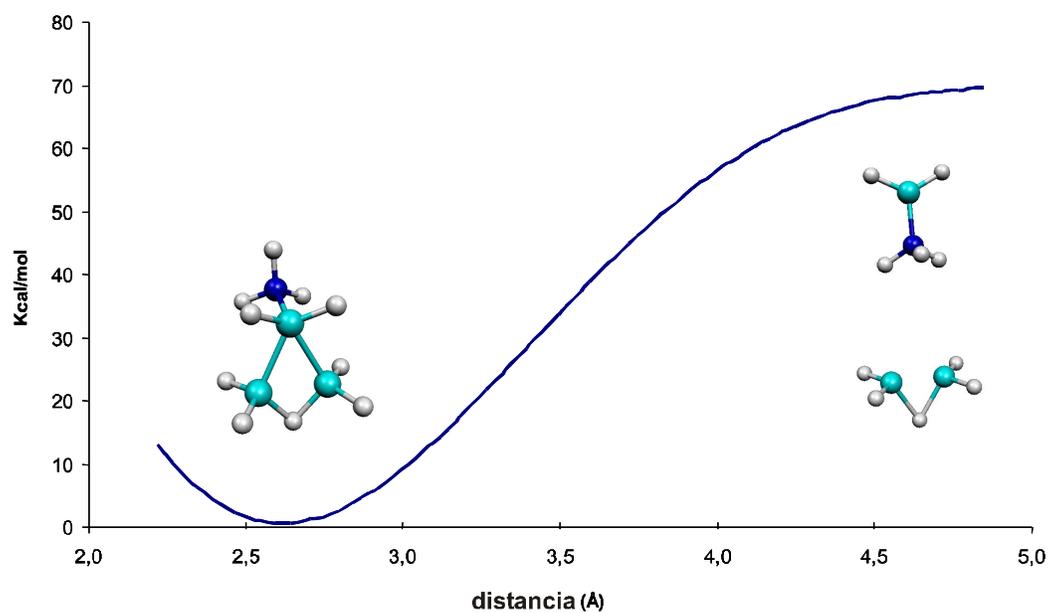


Figura 93: Curva de disociación del compuesto **21**, calculada mediante un barrido relajado donde se incrementa el valor de la distancia B1-H3 (ambos átomos contenidos en el plano de simetría).

Estudio de la densidad electrónica

Las principales características de los enlaces en estos compuestos han sido analizadas con la teoría QTAIM y la función ELF. El compuesto **19** se diferencia en que este contiene un electrón desapareado, al contrario que los compuestos **20** y **21** motivo por el cual los cálculos sobre el compuesto **19** se han realizado como doblete. Para estos tres compuestos, los BCPs junto a los caminos de enlace resultantes de la teoría QTAIM se muestran en la **Figura 94**.

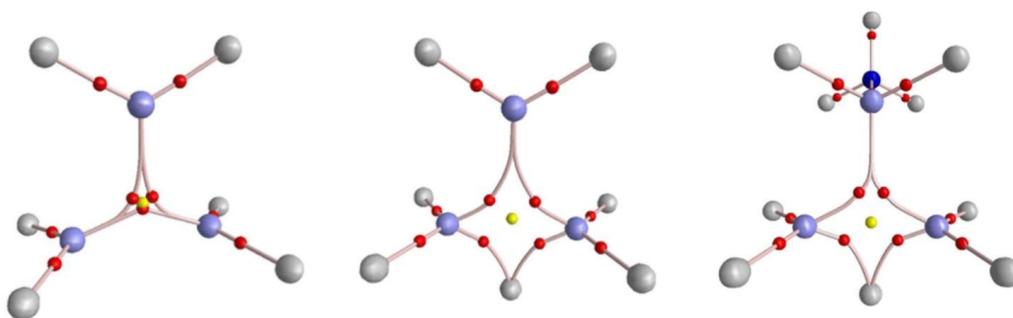


Figura 94: Puntos críticos y caminos de enlace para los compuestos **19**, **20** y **21**. Los BCPs están representados por puntos rojos, mientras que los RCPs están representados por puntos amarillos.

En la figura se muestra cómo para todos los compuestos, los caminos de enlace entre cada par de átomos de boro poseen una marcada curvatura de enlace, la cual es una característica habitual en los compuestos de boro.³⁴ En los tres compuestos hay una estructura de anillo con su correspondiente RCP, aunque en el compuesto **19** los BCPs están extremadamente cerca del punto de anillo, en una situación muy próxima a un punto de catástrofe, algo que no sucede en los compuestos **20** y **21**.

En la **Tabla 17** se proporcionan los valores calculados para los BCPs. Los resultados muestran que el átomo de hidrógeno almacenado posee un enlace con el boro significativamente distinto con respecto a los demás enlaces H-B. En general,

los enlaces entre los átomos de boro tienden a ser bastante débiles mostrando un valor de densidad electrónica en el punto crítico alrededor de $0.120 \text{ e}^- \text{a}_0^{-3}$ en los tres casos. Los valores de elipticidad son muy dispares, lo que probablemente sea debido a la deficiencia de electrones en los compuestos de boro y a la escasa densidad electrónica que hay en estos anillos, ya que ésta se ve compartida por los tres átomos de boro. Esta baja densidad electrónica induce a que la anisotropía de la densidad en torno a los puntos críticos de enlace sea elevada. Lo más concluyente para este estudio se encuentra en los valores de $\nabla^2\rho(r)$, $\rho(r)$, E_d y el índice de deslocalización.

En los valores de $\nabla^2\rho(r)$ se observa, para el enlace en el compuesto **21** entre el hidrógeno almacenado y los átomos de boro, un valor positivo, indicando que el BCP se encuentra en una zona de dispersión de carga, lo que le confiere un cierto carácter iónico a este enlace. Además, dicho enlace posee valores absolutos muy bajos de la $E_d(r)$, en comparación con los otros enlaces B-H. El hidrógeno almacenado muestra valores en torno a -0.1 mientras que los demás enlaces convencionales B-H muestran un valor cercano a -0.2. Esto indica que este enlace es relativamente inestable. También se manifiestan como enlaces aún más inestables los enlaces entre el boro del vértice superior (B1) y los boros simétricos (B2) con valores de -0.065, -0.091 y -0.071 para los compuestos **19**, **20** y **21** respectivamente. Estos valores justifican la ruptura del compuesto **21**, precisamente por esos enlaces, cuando se intenta apartar el átomo de hidrógeno, del resto de la molécula.

También el índice de deslocalización apunta hacia los mismos resultados, este valor nos indica un orden de enlace bajo para los enlaces B1-B2 y B2-H3.

Tabla 17: Propiedades de $\rho(r)$ en los BCPs para los compuestos **19**, **20** y **21**

	Enlace	$\rho(r_c)$ ($e a_0^{-3}$)	$\nabla^2\rho(r)$ ($e a_0^{-5}$)	ϵ	$E_d(r)$ (hartree a_0^{-3})	δ
19 (B_3H_6)	B1-H1	0.182	-0.301	0.423	-0.198	0.66
	B1-B2	0.122	-0.138	9.625	-0.065	0.40
	B2-B2	0.122	-0.141	17.222	-0.068	0.40
	B2-H2	0.174	-0.191	0.132	-0.184	0.62
20 (B_3H_7)	B1-H1	0.182	-0.296	0.410	-0.198	0.66
	B1-B2	0.120	-0.169	3.133	-0.091	0.38
	B2-H2	0.173	-0.186	0.112	-0.183	0.56
	B2-H3 ^a	0.124	-0.111	2.293	-0.103	0.36
21 (B_3NH_{10})	B1-N	0.108	0.564	0.089	-0.059	0.38
	B1-H1	0.168	-0.070	0.235	-0.171	0.56
	B1-B2	0.122	-0.180	4.517	-0.071	0.36
	B2-H2	0.175	-0.127	0.102	-0.183	0.50
	B2-H3 ^a	0.121	0.110	3.677	-0.098	0.34

^a átomo de hidrogeno que se encuentra almacenado, en ambos casos se encuentra dentro del plano de simetría

En la **Figura 95**, donde se muestra $\nabla^2\rho(r)$ para los compuestos **19**, **20** y **21**, se puede apreciar la influencia del grupo amonio en el centro del anillo, cambiando la disposición geométrica y modificando la curvatura de los enlaces B1-B2. Otro punto importante es que el punto crítico de enlace entre el hidrógeno almacenado y el boro simétrico se dispone en una zona de dispersión de carga, lo que le confiere un carácter iónico, distinto a todos los demás enlaces con hidrógeno del triborano.

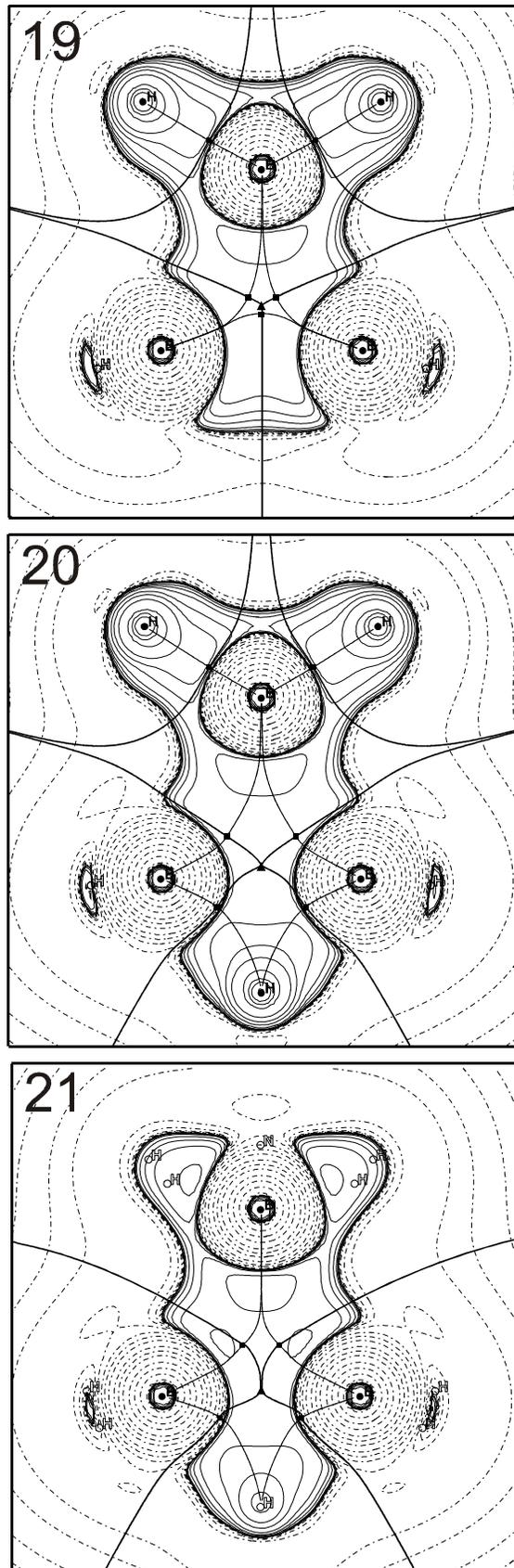


Figura 95: Mapas de $\nabla^2\rho(r)$ para los compuestos 19, 20 y 21.

La función de localización electrónica muestra (**Figura 96**) que el compuesto **19** posee una cuenca en el centro con una población de $2.07 e^-$ y que forma frontera con los tres átomos de boro, es decir, esta cuenca tendría un carácter trisináptico. Esto indica un enlace con tres centros y dos electrones. A este mismo resultado se llega con el análisis NBO, que también se ha llevado a cabo con estos compuestos y cuyos resultados se mostrarán más adelante. El compuesto **19**, además, muestra una cuenca que forma frontera con los dos boros simétricos, con una población de $0.71 e^-$. Cuando el triborano posee el hidrógeno almacenado la situación es diferente, ya que este átomo de hidrógeno ha ocupado la cuenca mencionada anteriormente para formar el enlace y dar lugar a una cuenca de $1.93 e^-$, la cual forma frontera con los dos boros simétricos. Nuevamente, nos encontramos con un enlace de tres centros y dos electrones ($3c-2e$) entre los tres boros. La presencia del amoníaco sólo se hace notar con una leve modificación en las poblaciones de las cuencas y en un solapamiento entre estas, pero igualmente tenemos en el compuesto **21** dos enlaces $3c-2e$, entre los tres boros y con el hidrógeno susceptible de ser liberado.

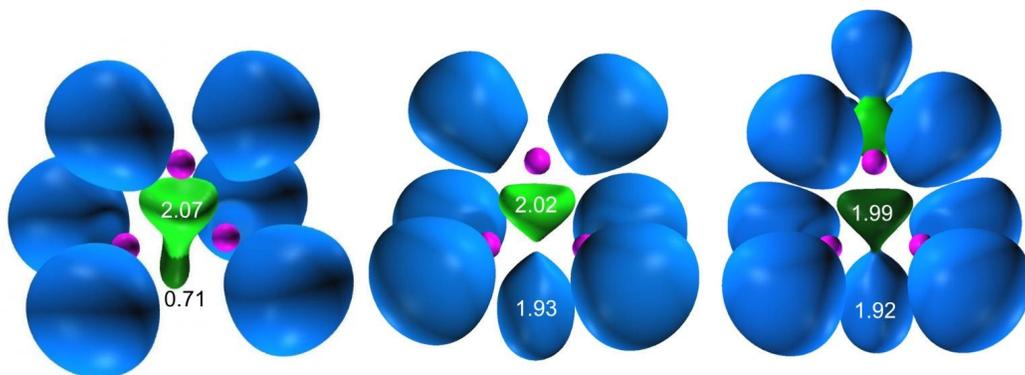


Figura 96: Representaciones de ELF para los compuestos **19**, **20** y **21**, respectivamente.

Las cargas para estos compuestos se encuentran en la **Tabla 18**, sumadas para los diferentes grupos que intervienen individualmente, con el fin de entender las distintas interacciones dentro de los compuestos. Consideraremos separadamente el

grupo que forma el vértice superior, el grupo BH₂-BH₂ y por último el hidrógeno almacenado.

En el compuesto **19** ambas partes poseen cargas complementarias, porque la molécula se compone sólo de dos partes, con una polarización muy reducida. Lo más llamativo sucede en los compuestos **20** y **21**. El hidrógeno almacenado presenta una carga negativa con un valor muy próximo a 1e⁻ mientras que el grupo BH₂-BH₂ en la situación contraria, muestra un valor de carga positiva alrededor de 1. Esta situación revela que el hidrógeno capta un electrón de la estructura del triborano, este electrón se correspondería con el de la cuenca disináptica obtenida entre los boros simétricos del compuesto **19**.

Tabla 18: Cargas para los distintos grupos obtenidas mediante la teoría QTAIM y poblaciones NBO para los distintos enlaces.

Compuesto	Grupo	Carga	Enlace	Población NBO
19 (B ₃ H ₆)	BH ₂	-0.08	B1-B2-B2'	1.95
	B ₂ H ₄	+0.10	B2-B2'	0.98
20 (B ₃ H ₇)	BH ₂	-0.31	B1-B2-B2	1.94
	B ₂ H ₄	+1.04	B2-B2-H3 ^a	1.95
	H ^a	-0.66		
21 (B ₃ NH ₁₀)	NH ₃ BH ₂	-0.03	B1-B2-B2'	1.92
	B ₂ H ₄	+0.84	B2-B2'-H3 ^a	1.95
	H ^a	-0.72		

^a indica el átomo de hidrógeno captado

En la **Tabla 18** también se encuentran los resultados del análisis NBO, los cuales muestran los los enlaces 3c-2e correspondientes a cada cuenca trisináptica de ELF, aportando valores muy similares en la población electrónica. Además para el compuesto **19**, entre los dos boros simétricos, el análisis NBO da un resultado de un enlace con una población de 0.98 e⁻.

Anteriormente, en el estudio energético se justificó la necesidad del amoníaco tal y como afirmaba Sneddon. En el apartado anterior se vio que el compuesto **20**

puede transformarse en el compuesto **22** mediante una migración del protón a uno de los boros, y veremos que en este compuesto se apreciará una pérdida de la capacidad reactiva de su protón. En la **Figura 97** se muestra el esquema QTAIM de puntos críticos de enlace para el compuesto **22**.

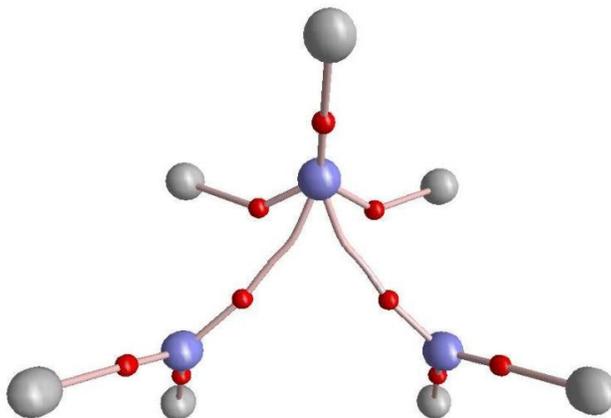


Figura 97: Representación de puntos críticos de enlace y caminos de enlace para el compuesto **22**.

Desde el punto de vista de la teoría QTAIM, cada átomo de hidrógeno se encuentra enlazado solamente con un boro en este compuesto. Por la simetría de la molécula el número de enlaces distintos se reduce a cinco. En este compuesto todos los enlaces que presentan los átomos de hidrógeno muestran valores convencionales de densidad electrónica (**Tabla 19**). Además, los valores de la densidad de energía electrónica muestran unos enlaces B-H estables y fuertes, con los índices de deslocalización apuntando en el mismo sentido, siendo el índice más bajo el correspondiente al enlace entre los dos átomos de boro. A pesar de ello, también presentan un valor de $E_d(r)$ que indica un enlace más estable que en los compuestos **19**, **20** y **21**, con lo que se concluye que esta geometría no es capaz de comportarse como un almacén de hidrógeno análogo al compuesto de Sneddon.

Tabla 19: Propiedades de la densidad electrónica en los BCPs del compuesto **22** (**Figura 91**), así como sus índices de deslocalización.

Enlace	$\rho(r_c)$ ($e a_0^{-3}$)	$\nabla^2\rho(r_c)$ ($e a_0^{-5}$)	$Ed(r_c)$ (hartree a_0^{-3})	ϵ	δ
B1-H3 ^a	0,183	-0,266	-0,334	0,008	0.64
B1-H4	0,138	-0,050	-0,235	2,457	0.54
B2-B1 ^b	0,127	-0,154	-0,178	1,332	0.40
B2-H5	0,179	-0,242	-0,326	0,146	0.58
B2-H6	0,176	-0,218	-0,322	0,196	0.58

^a H3 representa al átomo de hidrógeno contenido en el plano de simetría. ^b B¹ representa el átomo de boro contenido en el plano y B² representa el átomo de boro reflejado en el plano.

Las cargas integradas mediante la teoría QTAIM se muestran en la **Tabla 20**, indican que todos los átomos de hidrógeno presentan casi la misma carga negativa, entorno a 0.60 e⁻, esto no sucedía en los compuestos **19**, **20** y **21**, donde el hidrógeno almacenado poseía una carga negativa mayor. Desde el punto de vista de los grupos el BH₃ que se encuentra en el vértice superior posee un electrón neto, y precisamente los dos grupos de los boros simétricos tienen una carencia conjunta de un electrón. La conclusión principal que se debe de extraer de esta estructura es que todos los hidrógenos son semejantes en las propiedades que poseen por lo que se ha perdido la opción que antes teníamos, de un hidrógeno preferente para ser donado o reaccionar.

Tabla 20: Valores de las cargas AIM para los átomos y grupos del compuesto **22** (**Figura 91**).

átomo	carga	grupo	carga
B1 ^a	0.90		
H3 ^b	-0.60	BH ₃	-0.92
H4	-0.61		
H4'	-0.61		
B2	1.72		
H5	-0.61	BH ₂	0.49
H6	-0.62		
B2'	1.72		
H5'	-0.61	BH ₂	0.49
H6'	-0.62		

^aB1 representa el boro contenido en el plano. ^bH3 indica el hidrógeno contenido en el plano de simetría y B2 a los átomos de boro simétricos.

El análisis ELF de esta estructura resulta revelador en varios aspectos. En la **Figura 98** se muestra el diagrama de ELF para este compuesto, donde se puede apreciar que en el centro de la estructura se forma una cuenca trisináptica que presenta frontera con los tres núcleos de boro, aunque este hecho era ya común a los triboranos anteriormente descritos. Lo novedoso se basa en los dos átomos simétricos unidos al boro contenido en el plano de simetría. Cada uno de estos hidrógenos se encuentra próximo a cada átomo B2, (en la **Figura 91**, en los datos geométricos del apartado anterior, la distancia entre ellos toma un valor de 1.388 Å). Los resultados muestran una interacción entre el hidrógeno y el boro, dando un índice de deslocalización de 0.3 para estos dos átomos. Además en la gráfica de ELF, estas cuencas hidrogenadas adoptan un carácter trisináptico, formando frontera con los dos átomos de boro simultáneamente. Por este motivo, dichas cuencas se han representado con un color azul ligeramente más oscuro.

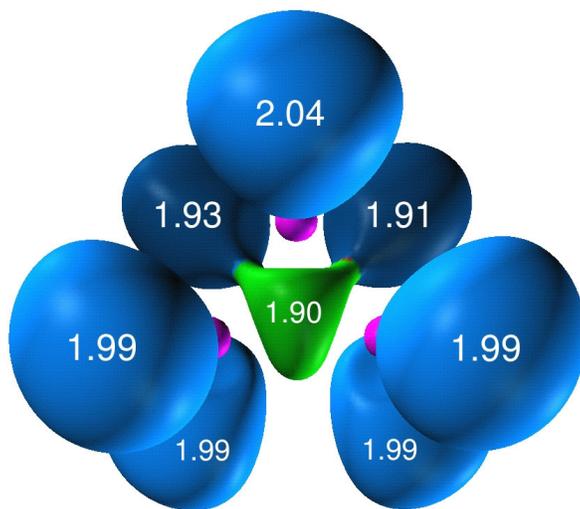


Figura 98: Diagrama de ELF para el compuesto **22**.

El análisis NBO apunta hacia los mismos resultados de ELF, para este compuesto NBO da una peculiar combinación de enlaces tricéntricos en la molécula, estos enlaces son el enlace tricéntrico formado por los tres átomos de boro (que se correspondería con la cuenca central del diagrama de ELF), y además se encuentran dos enlaces tricéntricos formados por el hidrógeno lateral del grupo BH_3 , el propio boro de este grupo y el boro simétrico. Este último tipo de enlace tricéntrico se corresponde con las cuencas hidrogenadas que forman frontera con dos boros en el diagrama de ELF. Las poblaciones que dan NBO para estos enlaces se muestran en la **Tabla 21**, estos valores están muy próximos a $2 e^-$. El presente trabajo donde se estudia estos compuestos de boro ha sido publicado recientemente.¹⁴⁴

Tabla 21: Enlaces 3c-2e para el compuesto **22** (**Figura 91**).

Enlace	Población.
B1-B2-B2'	1,95
B1-B2-H4 ^a	1,95
B1-B2'-H4' ^a	1,95

^a H4 átomo de hidrógeno que está fuera del plano de simetría y que pertenece al grupo BH_3 .

6.4.2 Borosilanos

Vistas las posibilidades que se brindan en el capítulo anterior, se ha decidido ampliar el estudio a borosilanos, compuestos de boro y silicio que han sido probados estables computacionalmente¹⁴⁵ por lo que se ha ampliado el estudio de los triboranos estudiados anteriormente a la sustitución con grupos SiH_2 en un boro tetravalente, para explorar la naturaleza de su enlace químico, así como su comparativa con el almacén de hidrógeno propuesto por Sneddon. Los compuestos estudiados se detallan en la siguiente figura:

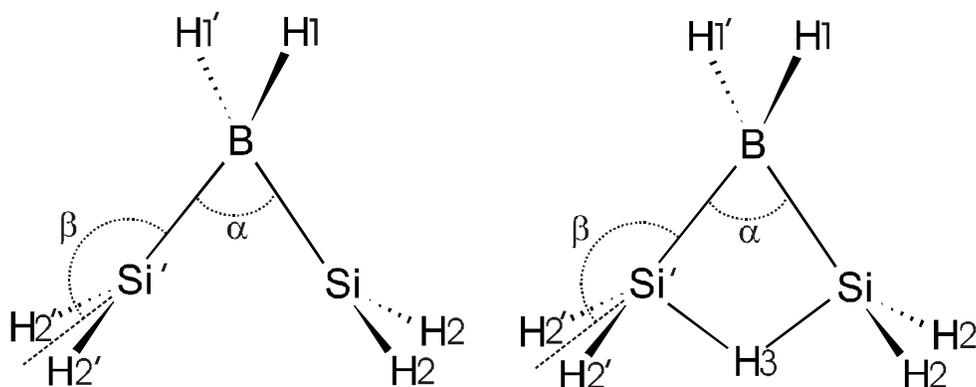


Figura 99: estructuras de los compuestos estudiados, 23 y 24 respectivamente.

Datos geométricos y energéticos

Las geometrías optimizadas para estos compuestos se detallan en la **Tabla 22**, lo más llamativo, y que distingue a estos compuestos de los de boro estudiados anteriormente, es la escasa o casi nula piramidalización que presentan los átomos de silicio. En el compuesto no protonado el ángulo β tiene un valor de 182.7° , ángulo que está considerado desde la parte externa del compuesto, por lo que al ser el ángulo superior a 180° , nos indica que los átomos de hidrógeno del silicio están ligeramente dispuestos hacia el interior de la estructura triangular.

La presencia del protón entre los dos átomos de silicio se refleja en el cambio del valor para el ángulo β . Ahora, los hidrógenos del silicio se disponen hacia el exterior de la estructura. La distancia entre los átomos de silicio se ve afectada, quedando reducida ligeramente. Ambas estructuras pertenecen al grupo de simetría C_{2v} , al igual que los triboranos **19** y **20**, pero en este caso los hidrógenos están orientados de modo perpendicular al plano de simetría, configuración que evidentemente está relacionada con la nula piramidalización de los grupos SiH_2 .

Tabla 22: Datos geométricos Distancias (\AA) y ángulos α y β ($^\circ$) para los compuestos **23** y **24**.

	23	24
B1-Si2	1.975	1.988
Si2-Si2'	2.563	2.483
B1-H1	1.197	1.197
Si2-H2	1.475	1.476
Si2-H3 ^a	-	1.688
α \angle SiBSi	80.9	77.3
β \angle BSipmHH ^b	182.7	170.3

^a H3 indica hidrógeno almacenado. ^b pmHH indica el punto medio entre los dos átomos de hidrógeno.

El hidrógeno almacenado que se encuentra entre los dos átomos de silicio está justamente contenido en la intersección de los dos planos de simetría del compuesto **24**. Este hidrógeno captado presenta el perfil energético que se muestra en la **Figura 100**. Según se aumenta la distancia respecto del boro, la gráfica muestra que la energía de rotura es mucho más alta que para el compuesto de Sneddon, en este caso la barrera alcanza las 120 Kcal/mol, indicando que este compuesto es mucho más estable que el triborano. Pero lo importante y destacable, es que el compuesto base (compuesto **23**) permanece y resiste a la disociación del protón, mientras que en los triboranos la estructura principal quedaba rota, esto nos indica que el compuesto **23** y **24** posee una fortaleza importante en los enlaces B-Si, y que puede repetir el proceso de captar y expulsar el hidrógeno repetidamente.

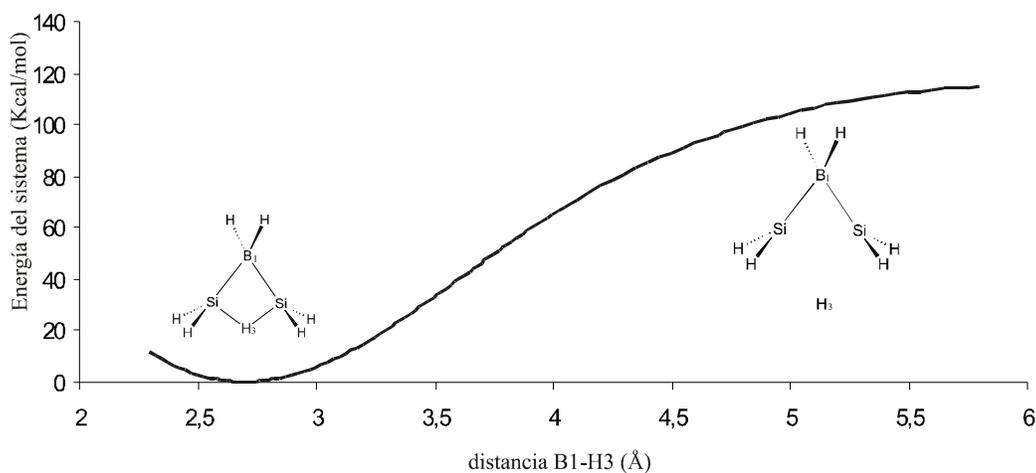


Figura 100: Curva de disociación del H captado para el compuesto **24**

Estudio de la densidad electrónica

En este apartado se exploraran las características de la densidad electrónica de estos compuestos de boro y silicio. Desde el punto de vista de la teoría QTAIM, la conectividad de los átomos en estos compuestos es la que se muestra en la **Figura 101**. En el compuesto **23** no existe punto crítico de enlace entre los átomos de silicio, aunque ambos átomos no están plenamente sustituidos ya que la distancia entre ambos es elevada (2.483 Å). Por otro lado, para el compuesto **24** ámbos átomos de silicio aparecen tetracoordinados gracias al hidrógeno almacenado. Como efecto adicional esta estructura presenta un RCP.

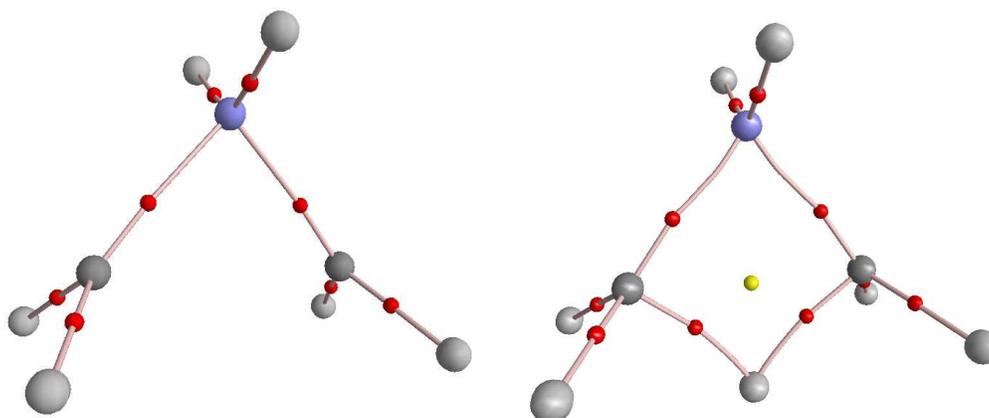


Figura 101: Diagrama de AIM para los compuestos **23** y **24** respectivamente.

Si atendemos a las características de la densidad electrónica de los puntos críticos que se listan en la **Tabla 23**, podremos ver comportamientos muy similares a los triboranos estudiados con antelación. En el compuesto **23** todos los enlaces tienen valores similares para la densidad electrónica en los puntos críticos, valores que oscila al rededor de $0.1 \text{ e } a_0^{-3}$. Los valores de $E_d(r)$ son todos negativos y de valor absoluto alto. Esto, junto a los valores del índice de deslocalización, cuyo valor mínimo es de 0.58, nos dice que esta estructura esta formada con enlaces estables.

Llama la atención el valor positivo y elevado de $\nabla^2\rho(r)$ del enlace Si2-H2, lo que nos indica que este enlace posee cierto carácter iónico. En el compuesto **24** se sigue la misma tendencia para los enlaces comunes al compuesto no protonado, pero en el enlace con el H captado, las características de la densidad electrónica en el punto crítico difieren bastante. El valor de $\rho(r)$ es muy bajo ($0.07 e^-a_0^{-3}$), lo que muestra que el enlace es débil. Los valores positivos de $\nabla^2\rho(r)$ indican que el punto crítico se encuentra en una zona de dispersión de carga y el índice de deslocalización es el más bajo (0.30).

Tabla 23: Propiedades $\rho(r)$ en de los BCPs en los compuestos **23** y **24**.

	Enlace	$\rho(r)$ ($e a_0^{-3}$)	$\nabla^2\rho(r)$ ($e a_0^{-5}$)	$Ed(r)$ (hartree a_0^{-3})	ϵ	δ
23 (BSi ₂ H ₆)	B1-H1	0.164	-0.117	-0.306	0.025	0.74
	Si2-B1	0.108	-0.113	-0.138	0.580	0.78
	Si2-H2	0.119	0.269	-0.214	0.050	0.58
24 (BSi ₂ H ₇)	B1-H1	0.163	-0.100	-0.306	0.020	0.76
	Si2-B1	0.112	-0.134	-0.142	0.272	0.72
	Si2-H2	0.119	0.268	-0.215	0.038	0.54
	Si2-H3 ^a	0.070	0.145	-0.104	0.716	0.30

^aH3 indica el hidrógeno captado que se encuentra contenido en el plano de simetría.

La distribución de las cargas en estos compuestos (**Tabla 24**), nos revela que en ambos casos el grupo BH₂ soporta una considerable carga negativa que es aportada por los átomos de silicio. Esta carga negativa está fundamentalmente ubicada en las cuencas del hidrógeno, ya que el boro posee una carga cercana a $-0.1e^-$, mientras que los hidrógenos superan los $-0.5e^-$.

Los átomos de silicio aportan también carga a sus hidrógenos. En todos los casos, tanto en el compuesto **23** como en el **24**, los hidrógenos enlazados con silicio presentan un valor de carga negativa cercano a $-0.7e^-$. En éste sentido, el hidrógeno captado no se distingue de los demás hidrógenos del silicio, ya que éste posee una carga negativa de $0.73e^-$. Pero lo destacable de este análisis está en el compuesto **24**,

en el que se produce una distinción de cargas similar a los triboranos estudiados con antelación, donde el hidrógeno captado tiene carga negativa ($-0.73 e^-$), y el grupo Si_2H_4 positiva, que contrasta con el grupo BH_2 .

Tabla 24: Cargas integradas mediante la teoría QTAIM para los átomos de los compuestos **23** y **24**. H^a representa el átomo de hidrógeno captado.

Comp. 23				Comp. 24			
átomo	carga	grupo	carga	átomo	carga	grupo	carga
B1	-0.08			B1	-0.13		
H1	-0.59	BH_2	-1.26	H1	-0.61	BH_2	-1.35
H1'	-0.59			H1'	-0.61		
Si2	+2.07			Si2	+2.44		
H2	-0.72	SiH_2	+0.63	H2	-0.70	SiH_2	+1.04
H2'	-0.72			H2'	-0.70		
Si2'	+2.07			Si2'	+2.44		
H2	-0.72	SiH_2	+0.63	H2	-0.70	SiH_2	+1.04
H2'	-0.72			H2'	-0.70		
				H3^a	-0.73	H3^a	-0.73

^aH representa el átomo de hidrógeno captado.

En la **Figura 102** podemos contemplar los mapas de $\nabla^2\rho(r)$ para estos compuestos. En ambos casos se aprecia que los BCPs entre el B y el Si se encuentran en zona de concentración de carga. Además, para el compuesto **23** entre los átomos de silicio, se observa una amplia zona de concentración de carga, aunque no se encuentra BCP alguno entre estos dos átomos. Con respecto a la zona de concentración de carga, en el compuesto **24** muestra una diferencia muy notable con la estructura principal del triborano. En el caso de los triboranos, toda la zona central dentro del anillo estaba dominada por la concentración de carga, lo que posteriormente se corroboró con el análisis ELF, afirmándose que los electrones están localizados principalmente en el interior del anillo. Para el compuesto **24**, en el centro de la estructura y rodeando el punto crítico de anillo, nos encontramos una zona de dispersión de carga. En este caso toda la zona donde $\nabla^2\rho(r)$ es negativa, y ésta se distribuye en la dirección de los enlaces B-Si y alrededor del hidrógeno captado. Esto

apunta a una situación más convencional, donde los electrones se disponen entre cada pareja de átomos.

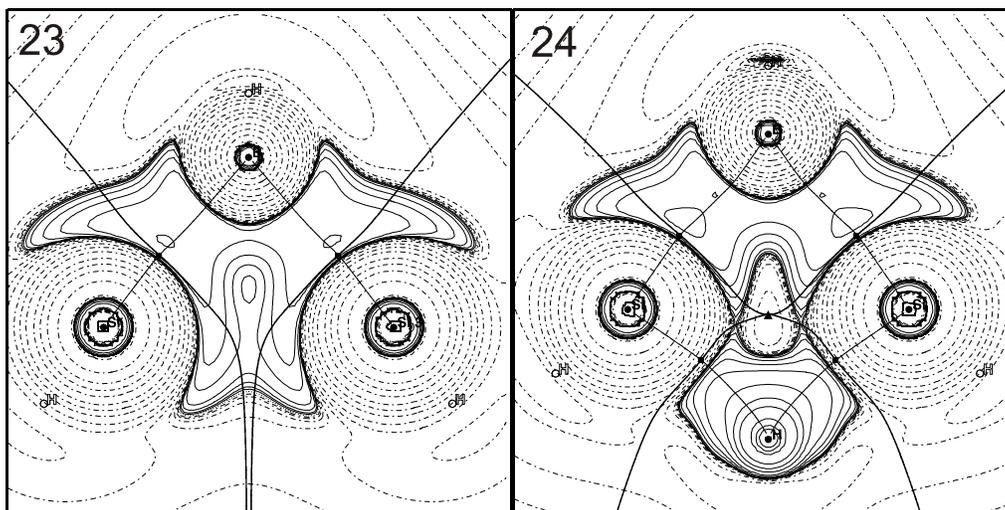


Figura 102: Representación de $\nabla^2\rho(r)$ para los compuestos **23** y **24**.

El análisis ELF para los compuestos **23** y **24** se detalla en la **Figura 103**. En esta figura se aprecia para el compuesto **23** una cuenca disináptica entre los dos átomos de Si, al igual que el compuesto **19**, con una población de $1 e^-$ debido a que la estructura tiene un número impar de electrones. Esta cuenca está relacionada con la amplia zona de concentración de carga que se aprecia en el mapa de $\nabla^2\rho(r)$ entre los dos átomos de silicio.

Pero a pesar de todo lo anterior la característica más llamativa, es que a diferencia de los triboranos, donde se disponía de una cuenca enlazante justo en el centro del anillo, los atractores sitúan las cuencas en lóbulos que se interponen entre los átomos enlazados. Aunque queda un remanente de este comportamiento al observarse que estos dos lóbulos que enlazan el silicio con el boro, convergen en la zona central de la estructura. Pero ya no se da la situación de dos electrones en el centro del anillo interaccionando con los tres átomos.

En el caso del hidrógeno captado, se da la misma circunstancia, este protón capta el electrón desapareado que se muestra entre los dos átomos de silicio y lo utiliza para formar la cuenca hidrogenada que adopta carácter trisináptico al formar frontera con los dos átomos de silicio simultáneamente. Sin embargo a diferencia de **21**, no hay cuenca trisináptica en esta estructura.

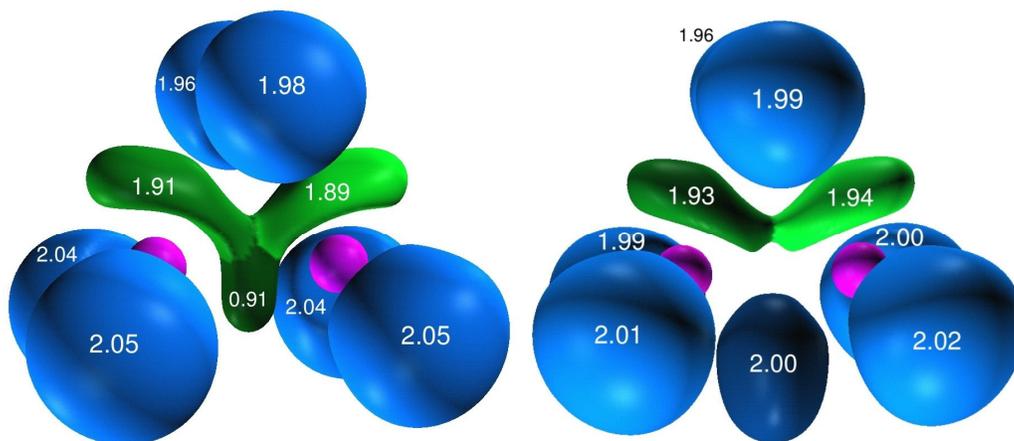


Figura 103: Representaciones de ELF de los compuestos **23** y **24**, respectivamente.

Los resultados mostrados en el trabajo anterior indican que en el caso de los triboranos, la densidad electrónica que cohesionan la estructura se encuentra muy localizada en el interior del anillo, y estos electrones son compartidos por los núcleos de boro que forman el anillo.

Esta estructura es capaz de sostener un átomo de hidrógeno entre dos átomos de boro a los que se une simultáneamente, y el enlace de este posee características iónicas, además de una carga negativa que lo hace susceptible a reaccionar. Pero para que la conformación se mantenga se requiere la presencia del amoníaco coordinado con el boro que está contenido en el plano de simetría.

Estas condiciones también se cumplen para el compuesto en el que los dos boros simétricos han sido sustituidos por grupos SiH_2 . Pero cuando el silicio está presente, la densidad electrónica que cohesiona el anillo ya no está tan localizada en el centro de este, ahora se distribuye en mayor grado hacia los lados en la línea de intersección entre el boro y el silicio. A pesar de estas diferencias, la disociación que resulta de expulsar el átomo de H preserva la molécula ($\text{BH}_2\text{Si}_2\text{H}_4$).

7. Conclusiones

Vistos los resultados obtenidos de las investigaciones realizadas en el presente trabajo, se puede concluir:

- Los resultados obtenidos a niveles de teoría MP2 y B3LYP con funciones base 6-311+G* y 6-311++G** indican que esta metodología describe adecuadamente los sistemas estudiados tanto desde el punto de vista geométrico como electrónico.
- Los enlaces N-C y N-B para iluros no sustituidos muestran características de enlaces sencillos, mientras que en el compuesto $\text{H}_3\text{P-CH}_2$ tiene propiedades de doble enlace, a partir de los resultados del análisis de $\rho(r)$ y barreras de rotación. La sustitución con F conduce a un reforzamiento del enlace central e incrementa el carácter doble.
- Los resultados para los iluros pnícógeno-pnícógeno indican que el N tiene un comportamiento muy distinto en estos sistemas respecto del P y As. Los enlaces formados entre P y As tienen características de enlace doble aunque bastante suaves. En cambio, en los iluros no sustituidos con N, el enlace tiene un carácter sencillo. La sustitución con F refuerza el enlace central y conduce a una situación de doble enlace, pero el N no puede mantener tres átomos de F enlazados y uno de ellos queda relegado a una interacción electrostática.

- Las reacciones arsa- y aza-Wittig donde ciertos iluros pnícógeno-pnícógeno están implicados transcurren en dos etapas con dos estados de transición y un intermedio cíclico. La reacción arsa-Wittig es menos favorable que la reacción de aza-Wittig, ya que en ésta tanto el intermedio como los productos son más estables. La sustitución con F para la aza-Wittig introduce un efecto desfavorable en la reacción, ya que tanto los reactivos como el intermedio son menos reactivos, pues su distribución electrónica ha quedado congelada con la presencia del átomo de F y las energías de activación sufren un considerable incremento.
- Los resultados obtenidos para el compuesto (**21**) propuesto por Sneddon como almacén de hidrogeno indican que la estructura está cohesionada por un par de electrones compartidos por los tres átomos de boro que conforman el anillo. Para mantener las propiedades descritas por Sneddon, es absolutamente necesaria la presencia del grupo NH₃ para mantener la rigidez conformacional, y evitar la migración del H almacenado a un boro adyacente.
- Los compuestos derivados del triborano donde el Si sustituye a los dos átomos de B laterales permiten la captación de H entre los dos átomos de Si y dicha estructura no necesita de ningún ligando para la estabilidad conformacional de la estructura.
- En ambos casos, triboranos y análogos de Si, el átomo de H retenido se mantiene en la estructura gracias a la participación de un electrón desapareado que presenta la estructura receptora. El átomo de H está enlazado simultáneamente a los dos átomos laterales (B o Si).

8. Apéndice

8.1 English translated excerpt

8.1.1 Introduction

Chemical bond: Historical records

This section deals with the historical concepts and aspects of the matter and about the chemical bond, which have been developed during the last two centuries. In the beginning of the 19th century, scientists studied the matter employing chemical methods. Those lead to concepts about the proportionality of the elements in any compound, which was later better explained by the more complex idea of “chemical structure”, even before discovering that this has spatial implications (3-D Structure). Once the concept of bond was introduced, it was necessary to clarify what is the chemical bond. Frankland¹ gave the first definition of the chemical valence in 1852. Since then, this concept was used with astonishing success in explaining the chemical behaviour of molecules.

After to definition by Frankland, Kekule² and Kolbe³ extended this concept for the carbon atom, which was given a value of 4. The most important contribution for the carbon chemistry was given by Kekule,⁴ solving the solution for the benzene structure. Couper⁷ made also important contributions for the organic chemistry too, and it is attributed to have drawn a line between two atoms to mark a bond.

The concept of “chemical structure” was used for the first time by Butlerov⁸ and reported the links between the molecular properties and structure. Furthermore, according to Butlerov,⁸ knowledge of the steps taken in the compound’s synthesis allows to discover connectivity between the composing atoms.

The next step in the understanding of the chemical bond as key stone for the structure of the matter was given by van’t Hoff⁹ and Le Bel,¹⁰ who suggested the tetrahedron disposition for the carbon connectivity. Werner¹¹ also made the equivalent for inorganic compounds.

Later, the discovery of the electron by Thomson,¹² together with the Bohr’s atomistic model,¹³ gave to Lewis¹⁴ the opportunity to reinterpret the covalent bond and the formation of ions. The chemical bond was then called covalent bond when two atoms were sharing an electron pair. The arrangement of 8 (shared or not) electrons forming ‘octets’ was described too, but Lewis’ idea had a misleading point. Lewis model implicitly considered that every covalent bond has the same properties, which does not. Heitler and London¹⁸ suggested a theory about the chemical bond structure, affirming that this is formed by atomic orbitals sharing the same place in space. However, this theory could not explain the properties of paramagnetic materials, because it did not take account for the unpaired electrons. Subsequently, the Molecular Orbitals Theory (MOT), developed by Hund, Mulliken, Slater, and Jones,¹⁹⁻²¹ and favoured from the advances of Schrödinger²² appeared, which notably allows the introduction of symmetry concepts for a better understanding of the atomic orbital participation in the molecular orbitals.

At the end, even for the most unusual situations regarding the electron pairing, the general trend has been to classify the chemical bond into three main categories:

electrostatic, covalent, and metallic bonds, something that in certain situations is not straightforward.

Criterion for the determination of the chemical bond

Different properties may be used to describe a chemical bond. The geometrical properties, spectroscopic data, energetic data, etc., are usually considered for its description. For many authors, the geometry has constituted the main analysis tool, as the orientation of the different atoms may indicate the atomic hybridisation, and also the distance between atoms lead to identify the nature of some chemical bonds. This idea may lead, under certain circumstances, to misunderstanding, because distances and angles may appear deformed by repulsion forces and are highly dependant from the chemical environment.

Spectroscopic data are also used for the chemical bond description, but this method has the inconvenience of its inapplicability for large molecules where the spectra may be quite complicated to solve.

The computational chemistry allows the study of the electronic structure through the analysis of the molecular orbitals. Within the methods comprised into the computational chemistry, some of them are worth mentioning. The Natural Bond Analysis, developed by Weinhold³¹ studies the contribution of the different atomic orbitals for a specific molecular orbital. Another way to study the chemical bond was the EDA, proposed by Morokuma,³² which tries to decompose the molecular energy in various components, in order to study the chemical bond.

However, the computational methods mentioned above are rooted in mathematical concepts, not in physically observable magnitudes. Therefore, this work

is mainly based on the analysis of the electron density, which is an observable that can be compared with X-Ray experiments. These tools are the QTAIM^{33,34} theory and ELF³⁵ analysis.

8.1.2 Objectives

Ylides may be defined as compounds with an opposite charge in adjacent atoms. Carbon ylides are mainly used in the well-know Wittig³⁶ reaction, but also analogue compounds arising from the substitution of the carbon atom with a pnicoen (N or As) are of similar interest. A goal of this work is to describe the chemical bond in these and other compounds, in which the bond situation is not clearly defined or characterised. This has to be achieved with the following objectives:

- To obtain a precise enough geometry, for the extraction of an accurate wavefunction and to analyse the electron density within the QTAIM theory and ELF methodology, pursuing the determination the nature of the chemical bond present. This electron density will be studied with different environments for the central bond. Furthermore, an exploration of the rotational barriers around the central bond will provide insight on the bond nature.
- Determine the reactivity for the pnicoen-pnicoen ylides applied to the aza- and arsa-Wittig reactions, and describe the evolution of the electron density along the reaction evolution. A comparison between different substituents next to de ylidic bond also is performed.
- Study the electron density in triborane derivates, as promising hydrogen-storage compounds. Clarify the bond nature of these compounds and

understand the electronic properties related with the capacity to store and yield hydrogen atoms.

8.1.3 Background

The problem behind the compounds called ylides can be found in the determination of a Lewis structure for these. The hypervalence present on these causes that Lewis rules may yield multiple possibilities, either with a multiple bond or with charges located in neighbour atoms. In bibliography, there may be found some controversy about the bond situation in these ylides, and more precisely, about which Lewis structure best describes the bond. Also, for other boron compounds there are hypervalence situations in where the nature of chemical bond remains elusive.

The ylides where discovered by Stevens³⁷ and the interest on them for the organic chemists has been growing in the last years.³⁹⁻⁴¹ One of the first studies about the phosphorous ylide (H_3PCH_2) was carried out by Bachrach,⁵⁰ where the HF methodologies gave distances for the P-C bond and carbon pyramidalization different to that believed at the moment, which lead the authors to indicate the presence of a single bond in this ylide. Other study by Takashi⁵² resulted in the identification of a double bond, based in the bond distances (**Table 1**). Other works,⁵³ in where the MO's are analysed for yielding a description of the bond nature, results also in a double bond character (**Figure 9**). However, other works based on the examination of the potential energy surface point to a different situation, as Aljarin⁵⁶ affirms the presence of a single bond, because the rotational barrier around this bond was reported very low. But, again, other bond strength estimations by Veszprémi⁵⁷ resulted in suggesting a double bond.

Other point of view is given by Mitrasinovic⁵⁹⁻⁶¹ with the use of the “sharing index”. This value measures the ability to share electrons between two volumes in the molecule, but the result of this study was highly dependent on the chosen volumes.

With respect to the experimental advances, the pnictogen-pnictogen ylides were isolated by Staudinger and Meyer⁶² have been demonstrated useful in organic chemistry.⁶³⁻⁶⁶ Mimicking the reactivity of ylides with nitrogen-equivalent ylide analogues, the aza-Wittig reaction was developed in 70's decade.⁶⁶⁻⁶⁷ This tendency has been continued in the last years as the arsa-Wittig reaction was introduced by Protasiewicz.⁶⁸⁻⁷⁰ However, the question for the nature of the chemical bond still remains elusive.

But bonding situation does not always show such discrepancies in the literature. Agreement is reached in certain compounds, such as in $\text{H}_3\text{N}-\text{NH}_2$, for which all authors have pointed out that the chemical bond between the nitrogen atoms is a bond with a single character. But for the remain pnictogen-pnictogen ylides, the controversy continues. Most of the research has been performed with energetic and geometric properties,⁷⁷⁻⁸¹ but there is an absence of rigorous studies of the electron density.

Triborane derivatives possess an important scientific background, plenty of studies mainly based on conformational studies.⁹⁶ The potential application of these compound in hydrogen storage was given by Sneddon⁸² in an experimental work which demonstrates the ability of ammonia triborane to store a hydrogen atom. Other computational studies⁹⁴ with triborane derivatives with Si show that the boron atoms could form a similar and stable compound. The electron density of triborane derivatives

only was studied by Cioslowski,⁹⁷ where the QTAIM theory was used to characterise various diborane and triborane derivatives.

8.1.4 Methodology

Ab initio, DFT, and perturbational methods

Quantum mechanic methods were used for obtaining the electron structure, methods in which the system is studied under the assumption that all the magnitudes of a particle cannot be known simultaneously (Heisenberg's principle). The main postulate of quantum mechanic is that the observable properties of the system can be known through an eigenvalue equation (Eq.1). If the observable is the system's energy, the equation is the Schrödinger one (Eq. 2) in which the resolution yields the wavefunction (eigenfunction) and the energy of the system (eigenvalue).

The Hamiltonian operator includes all the energetic terms and interactions present in the system. The time-independent wavefunction depends on all particles, electrons and nuclei, but, fortunately nuclei are so big so they cannot be considered as waves, and their position can be extracted out from the equation. So we only study a Hamiltonian where the electronic wavefunction is involved. This consideration is what relies under the Born-Oppenheimer approximation. The wavefunction must also fulfill the antisymmetry requirement for spatial and spin variables (Pauli's exclusion principle) so a method to achieve this from a combination of mono-electronic functions is through a Slater determinant (Eq. 10). If we introduce these functions into the Schrödinger equation, we obtain the Fock equations (Eq. 12), where the Fock operator contains variables for only one electron, although it contains parametric terms related with the position of the remaining electrons, which causes the coupling of all

Fock equations. This set of equations is said to be solved when the sum of all mono-electronic structures yields the same electrostatic field that was introduced in all Fock equations, so this is called the Self Consistent Field (SCF). However, HF equations do not account for electron correlation, which is partially solved with the DFT methods.

In order to obtain a wave-function as a solution from the HF method, we have to use a function constructed from primitive functions, with a reasonable number of variational parameters. The most accurate functions are the Slater orbitals, but the calculations of integrals are much time-consuming. Generally, wave-functions are constructed from generalized Boys functions (Eq. 18). So, a sum of Gaussian functions give an approximation to Slater orbitals, leading to the concept of basis sets.¹¹⁰⁻¹¹¹

The DFT methods are able to compute part of the correlation energy. Instead of using the wave-function as an input for the equations, this method is based in the use of a functional of the electron density to reproduce certain terms of the Hamiltonian. Unfortunately, there is no way to know the functional the whole correlation term. The method mostly used nowadays is the B3LYP¹¹⁵⁻¹¹⁷

Other methods to include the correlation energy are the so-called perturbational methods. By applying a small perturbation to the Hamiltonian (Eq. 25), Both the wave-function and the energy of the system are expressed a sum of expansion terms, as expressed in equation 28. The energy provided with this methods is usually able to yield around a 70% from the correlation energy.

Topological analysis of electron density, $\rho(r)$

Once the wavefunction is obtained, there are two powerful tools to analyze this, the QTAIM theory and the ELF analysis. In the first one, the atom is separated from the rest of the molecule, being considered as isolated (“open”) systems with boundary conditions with the neighbour atoms. With the ELF, are the electron pairs who take prominence. Quantum Theory of Atoms In Molecules (QTAIM) framework was introduced by Bader,³³ and separates atom volumes from the remaining space through the zero flux surface (Eq. 32), which is always parallel to the gradient vector lines of the electron density. Each zero-flux surface contains a local maximum of the electron density, which is always close to the nucleus of that basin. Within the zero-flux surfaces there are special points (critical points – CP) which are maxima or minima within that surface. The most relevant is the Bond Critical Point (BCP) that shows a minimum in a particular direction, but maximum in the plane perpendicular to that. The properties of the electron density in a BCP provide an useful information about the chemical bond, such as the values of $\rho(r)$, which are proportional to the bond order and strength, the $\nabla^2\rho(r)$, related with the ionicity or covalent character of the interaction, and the ellipticity ε (Eq. 37) for measuring the anisotropy of the electron density in the bond. The maps of the $\nabla^2\rho(r)$ also provide a useful information about the volumes in where charge is concentrated or depleted. Charge concentration zones are associated with the presence of electron pairing.

The Electron Localization Function (ELF) is conceived to describe the position of electron pairs within a molecule, and was introduced by Becke and Edgecombe.³⁵ This measures the probability of finding two electrons with the same quantum numbers but with antiparallel spin. The function, as defined in equation 43,

is comprised between 0 and 1, corresponding the 0.5 value to an uniform electron gas. Values near 1 indicate pairing regions and lower values correspond to depletion zones. The ELF can be analyzed topologically similarly as in QTAIM theory, so regions of the space (basins) can be associated with an attractor and the basin population computed from measuring the number of paired electrons. The valence basins are classified also in mono-, di-, and polysynaptic order, according to the number of core basins to which this is connected.

NBO analysis

The Natural Bond Orbital (NBO) analysis, developed by Weinhold,¹³³ is useful to obtain the electronic distribution in the molecular orbitals in such a way that it is possible to obtain population bonds and molecular bonds. This analysis uses the monoelectronic density matrix in order to define the atomic orbitals. The density matrix is expressed in terms, in where these terms are base functions (Eq. 48). The resulting have to be ortogonalized, and at the end of the process, the terms located in the diagonal of the density matrix constitute the population of the orbitals, having the core contributions and lone pairs removed. Being the remaining electrons the Natural Bond Orbitals.

8.1.5 Computational details

The calculations have been carried out at B3LYP^{115,116} and MP2¹¹⁸ levels with a triple- ξ basis set with diffuse and polarization functions, using the software packages GAUSSIAN98¹³⁵ and GAUSSIAN03.¹³⁶ All structures have been optimized with the MP2/6-311++G**//MP2/6-311++G** and B3LYP/6-311++G**//B3LYP/6-

311++G** methods, yielding always real minima with positive frequencies, unless specified.

The QTAIM^{33,34} theory and ELF have been used to analyze the electron density obtained with MP2/6-311++G**//MP2/6-311++G** and B3LYP/6-311++G**//B3LYP/6-311++G** basis set, and the programs used for the study of electron density were AIMPAC¹³⁷ and ToPMoD.¹³⁸ The results of the study for the electron density have been explored with $\nabla^2\rho(r)$ contour maps, obtained with the program MORPHY98¹³⁹ and finally, the three dimensional plots for the QTAIM analysis were performed with the program AIM2000.¹⁴⁰

The rotational barriers were calculated at MP2/6-311++G** level, starting in the absolute minimum and scanning the surface along the variation of the dihedral angle (**Figure 21**). For the determination of the barrier heights that appear in these scans, single point calculations in these maxima were performed at CASSCF(4,4)/6-311//MP2/6-311+G* level. Finally, for the triborane compounds, the NBO study was performed with MP2/6-311++G**//MP2/6-311++G** level.

8.1.6 Results

Pnicogen-carbon ylides and boron analogues

The geometrical results showed in table 3 indicate that the effects of the fluorine in the ylide consist basically in the shortening of the bond distance. On the other hand, if the SiH₃ group is located next to the Y atom (**Figure 22**), the τ angle has a increase due to the steric repulsion. The analysis of the $\rho(r)$ shows that the F

atom changes drastically the properties of the bond between the X and Y atoms, indicating that the bond strength has been increased. The same trend could be appreciated in the values for ϵ and δ , showing that F increases the bond order. The electronic effects in the central bond are less evident with the SiH₃ group in the Y atom, as the charge pull caused by F next to X cannot be fully assimilated to the charge injection from Si next to Y. So, the compounds were the electronic and geometric properties have been changed belong to the **b** and **d** series, where the F atom is present. Furthermore, the compounds, where the pnictogen atom is bonded to the carbon atom, show the high values of the electronic properties, indicating the presence of double bond.

The ELF analysis in these compounds indicates that, without F, only for compound **5a** a double bond structure is showed, while the remaining structures present a single bond. The situation changes drastically when F atom appears bonded to X atom, as most ylides begin to show a double bond in the centre of the molecule, characterised with two disynaptic basins between the X and Y atoms. The same trend is visible after addition of SiH₃ group next to Y, but in a much less extent. The general consideration is that **a** series is very similar to **c**, and **b** to **d**, because this smoother effect of SiH₃.

For the carbon ylides, the rotational barriers result in that the P atoms have a clear double bond with C atom. The barriers for these compounds have relatively low values, around 10 Kcal/mol, but the symmetry of the maxima fits nicely in a typical double bond profile. For the ylide with N bonded to C, the presence of F is absolutely necessary to form a double bond within them, but the rotational barrier for compound **4b** gives a high one, around 55 kcal/mol (**Figure 37**).

Only the boron ylide **5a** showed a clear single bond situation, but the remain compounds show a behavior that does not fit into a double or single bond character. For the compound **5a** there are results in bibliography^{55,56} about its low rotation barrier, which was obtained as the energetic difference between two conformers (**Figure 38**) but the current calculations with the ELF analysis indicate that such conformer, supposedly representing the breakdown of double bond kept, in fact, the double bond character (**Figure 40**).

Pnicogen-Pnicogen ylides

In this study, the ylides formed between two pnicogen atoms (**Figure 41**) were analyzed mainly with the QTAIM theory and ELF analysis. The studied compounds are the analogue to those studied above, with the possibility of substitution with F in the X atom, but this time, next to atom Y may appear substituted with the CH₃ group (**Table 10**). The geometrical study shows a similar behaviour to the previous pnicogen-carbon ylides. The F induces a shortening of the X-Y bond distance, while the CH₃ group shows a weak, although visible, contribution to the bond shortening, so the most important changes will be for the compounds **7-15f**, where both substituents are combined. In those compounds with either As and P atoms contained in the structure, the geometrical changes are less pronounced. The values for the τ angle indicate that the behaviour of N atom is substantially different from the As and P atoms, as when As and P are located in Y position the τ angle is lower than 90°, while for the N these values are always higher than 100°.

Furthermore, when the F atoms are attached in the N atom in X position, the structure presents a special conformation (**10b**, **13b**, **10f**, and **13f**), shown in **Figure 42**. The remaining structures show always a C_s symmetry group, what it is not the case for fluorinated ylides with N, as this cannot support a triple covalent F substitution, forcing one of them to shown a ionic character.

The study of electron density demonstrated also the different character of the N for the remain pnicogens. Generally speaking, when $Y=N$, the electron density shows the highest values in the central bond, values that are very sensitive to the F presence next to X atom. Similarly, E_d values are higher for these compounds (**7-9** for all series). This indicates that the N in Y position favors a stable and strong bond, supporting the N atom a negative charge (**Table 11**). In the other hand, the P and As have the same behaviour, with similar electron density, E_d and ϵ values, almost independent from the F substitution. The general trend for these compounds is a weak bond, but with high values of ϵ and δ indicating a higher bond order. The maps for the $\nabla^2\rho(r)$ give the idea that the N atom bonded to P or As allow a bond with a more ionic character, because in the BCP is situated into a charge depletion zone. In the other hand, when the P or As are bonded one to each other, the BCP is located in a charge concentration zone. This is other point of view where the distinction between the N and the other pnicogens is obvious.

The ELF study for these compounds indicates that for the compound **7a** there is a typical single bond situation in the middle of the two N atoms (**Figure 47**). But for the compounds **8a** and **9a**, there are two disynaptic basins, coherently with the double bonds described above. The presence of F in the structure, as happened before, reinforces the population of the central basins, and for the compound **7b** differentiates

the F-N bonds in two classes. The F atom contained in the symmetry plane has a disynaptic basin with $1.04 e^-$, while the other two F atoms show a ionic interaction without disynaptic basin.

When the P is in Y position, for **a** series, the central bond is quite similar to a single bond, with only one disynaptic basin and the population of this basin is close to $2 e^-$ (**Figure 54**). The compounds substituted with F (**10b-12b Figure 55**) shows that the double bond character has been induced (**11b, 12b**) but, for the compound **10b**, again the F-N bonds are differentiated. There are only disynaptic basins with two F atoms and one of them is relegated to an electrostatic interaction. The general trend induced with F is the increase of population in the central bond, even introducing a double bond. If N participates of this bond, has to expel one of its substituents (F, in this case) from the covalent interaction to an ionic one, at higher bond distances.

The As behaviour in position Y is similar to P from the ELF standing point. For the **a** series, we find a main basin with a population close to $2 e^-$, except for the compound **15a**, where in the central bond two basins with 1 electron each basin are showed (**Figure 58**). The results with F is also quite similar to the analysis showed above with P in Y position, with the reinforcement of the double bond character in compounds **13b, 14b** and **15b** having **13b** an electrostatic interaction with F (**Figure 59**). However, The influence of the CH_3 group hardly changes the electronic properties both ELF and AIM studies, because all values for the series **e** are quite similar to **a** series, and the **b** is comparable to **f** one.

The rotational barriers for the pnictogen-pnictogen compounds yield different results. While for the compound **7a** the rotation profile is in agreement with a single bond, (values below 5 kcal/mol) for **7b** (with F) barriers close to 20 kcal/mol with a

double bond character arise, with maxima located at 90° and 270° (**Figure 62**). The rotation for the compounds **8a**, **8b**, **9a** and **9b** shows only one wide maximum, close to 10 kcal/mol, whose shape is similar to that for a single bond.

Within the compounds in where the P atom is located in Y position, only the compound **10b** shows a typical double bond profile. **10a** shows, on the other hand a clear single bond profile with three faint maxima around 2 kcal/mol (**Figure 65**). The remaining compounds **11a**, **11b**, **12a** and **12b** show also low barriers, but the symmetry indicates a perceivable double bond contribution, with maxima at 90° and 270°. These results are the same for those compounds where the As is located in the Y position, reinforcing the idea that the P and As present a similar behaviour different to the N characteristics.

In order to clarify the differentiated F-N bond situations in those compounds with no symmetry, the energetic profiles corresponding to the migration of F from X to Y position have been performed. The migration is explained in **Figure 71**. This is performed in order to find if the different basin shape for F substituents has energetic consequences. The results indicate that the F atom which has a disynaptic basin gives a stronger bond, harder to deform, whose breakdown resulting in the migration from X to Y position requires more energy than the other one (**Figures 76, 77 and 78**).

Aza- and arsa-Wittig reactions

The reactions of arsa- and aza-Wittig, where some of the previously studied ylides are involved, have been studied computationally to clarify the role of the chemical bonds of these ylides in the reaction. For all reactions, the profile includes two transition states with a cyclic intermediate. The arsa-Wittig reaction shows a profile with a low barrier for the first transition state. Geometrically, the main

characteristic is the perpendicular orientation of the H bonded to As atom, (**Figure 82**) which, for other reactive complexes, this is always orientated away from the rest of the molecule.

For the aza-Wittig reaction, the profile indicates that the reaction is more favourable than the arsa-Wittig, because the intermediate and products are more stable, showing a difference of about 20.9 kcal/mol between the reactive and products. Furthermore, the intermediate presents a less distorted central ring because the lone H of the N is located away (**Figure 83**). For the aza-Wittig reaction, if F is attached to P atom, results in an unfavourable profile, because the electron density of the central bond is strengthened because of the F presence, avoiding an easy rupture of the ylide, required for the completion of the reaction. This result is illustrated with the geometry of compound **18b**, this compound has C_s symmetry and the H attached to N is contained in the symmetry plane (**Figure 78**).

The study of the electron density shows that the formation of the bond between the P and O, is the main impulse of the reaction, because the formed bond has stability and strength. Moreover, the formation of the carbon-pnicogen bond yields values in where the increase of the bond order is appreciable during the reaction (**Tables 13-15**).

The ELF study of the reactions provides also a complementary point of view of the electronic evolution along the reaction. The arsa-Wittig reaction starts with an interaction between the unshared electrons of the As to C atom (**Figure 81**) and, in the second transition state, the As appears completely attached to the C atom. The same situations are given in the aza-Wittig reaction. With respect to the aza-Wittig reaction with F, this provides different results, characterised by the absence of

disynaptic basins between the N and C atom for the first transition state, because the electron density is contracted. Furthermore, the intermediate compound has a strongly populated basin between the P and N (**Figure 92**), indicating its strong interaction.

Nature of the chemical bond in borane derivatives for hydrogen storage

The experimental study made by Sneddon⁸² on ammonia triborane reveals that this compound has the ability to trap and release hydrogen atoms, thus may be used for hydrogen storage. In the present computational study, different triborane derivatives have been analysed through its computed electron density (**Figure 90**).

The geometric results are listed in the **Table 16**. This table indicates relatively short B2-B2' distances, between the two borons equivalent by symmetry. However, this distance is even reduced for compound **21**, in where the ammonia group allows the attachment of an H atom. The compounds **19** and **20** have C_{2v} symmetry while the **21** has C_s . The presence of ammonia leads to increase the distance of the lateral B1-B2 bond. Sneddon concluded that the ammonia was required to produce the hydrogen storage behaviour. This situation is explained here with the compound **20**, which does not have the ammonia group. There is an exothermic transition from **20** to **22** by means of a migration of the stored H (**Figures 92**).

In this work, we simulate the potential curve representing the dissociation of the stored H. This was attempted through increasing the distance between the stored H and the rest of the molecule (using the H3-B1 distance as a parameter) but the result of such elongation was the simultaneous breakdown of both B1-B2 bond, yielding the plot represented in **Figure 93**, with a barrier value of about 70 kcal/mol. This rupture is predicted within the QTAIM analysis, indicating the weakness of these bonds are weak through the low values for E_d . Furthermore, the maps for the

$\nabla^2\rho(r)$ indicate that electron density is concentrated maximally just in the middle of the ring, but not between the B1 and B2 atoms (**Figure 95**). The ELF analysis shows the same trend, a basin is placed in the centre of the ring with trisynaptic, bordering the three boron atoms at the same time. Is noteworthy for the compound **19**, which has a unpaired electron, how a basin with $0.71 e^-$ (**Figure 96**) appears below the central basin, in an outward position, where the entering H atom may fit easily. Also, the integrated AIM charges (**Table 18**) indicates that the stored H has a negative charge, similar to the value of the $0.71 e^-$ basin. These properties of the electron density are not observed in compound **22** (**Table 19**), so there are enough reasons to justify why the ammonia group is needed to have the H storage properties.

This study has been extended to the Si derivatives of triborane, compounds **23** and **24**. The geometrical results for these structures indicate that the structure is insensitive to the presence of the stored H. The energetic profile for the dissociation of the H atom has been performed, and this time the result indicate that the main structure is stable without the use of the ammonia group, and even the dissociation barrier does not disintegrate the molecule, but this is kept for repeated uses, although the barrier presents a higher value of 120 Kcal/mol (**Figure 100**). The study of its electronic properties indicates that the bond formed by the Si and the stored H has the lowest delocalization index together with the lowest stability and strength. Also, the absorbed H atom has a negative charge, (**Table 24**) fact that is related with the reactivity mentioned by Sneddon, as has been verified with the ammonia triborane. These compounds have various differences with the triboranes, and these differences are most visible in the $\nabla^2\rho(r)$ maps and the ELF distribution. For the $\nabla^2\rho(r)$, we observed that there is no concentration charge zone surrounding the RCP, and the charge is located mainly in the zones close to the Si-B bond line (**Figure 102**). The

ELF study gives a different configuration for the basin distribution, now showing the Si derivates a different ELF basin for each Si-B bond, while triborane showed only one basin in the centre of the ring.

8.1.7 Conclusions

- The results obtained at MP2 and B3LYP with a 6-311+G* and 6-311++G** basis set, indicate that these computational methods describe adequately the systems studied in this work.
- The N-C and N-B bonds in unsubstituted ylide compounds indicate single bond properties, while the H₃P-CH₂ (**5a**) compound has a clear double bond character noticed in the $\rho(r)$ analysis and rotation barriers.
- The substitution with F leads to double bond character, and severe changes appreciated in the ELF results and rotational barriers also.
- The pnicogen-pnicogen ylides results indicate that the N has a different behaviour than P and As. While with P and As the bonds have a mostly double bond contribution, also with a weak character, N ylides present an evident single bond character.
- The substitution with F always reinforces the central bond, leading always to double bond situation, even with N ylides. However, because N is not able to carry on with 5 covalent bonds, one of the F interactions is relegated to higher bond distances, as an electrostatic interaction.

- The aza- and arsa-Wittig reactions where the pnictogen-pnictogen ylides are involved, proceed through two steps mechanism with a stable cyclic intermediate. The arsa-Wittig reaction is less favourable than the aza-Wittig one, and the substitution with F on the ylide affect in the reaction, as stabilizes the reactants and keeps frozen the electronic structure of the intermediate, so the barriers for the transition states suffer an important increase.
- The most important properties of ammonia triborane for the hydrogen storage are rooted in the central trisynaptic basin populated for two electrons, which is linked to a smaller basin with a single electron, responsible for the trapping of H atoms. This is only possible if the ammonia is attached to the apical B₁ atom. Ammonia avoid the internal decomposition of the molecule hosting the H atom, so the compound is allowed to expel the H atom..
- The silicon derivatives of triboranes are allowed to keep a H atom between the Si atoms in a different fashion than ammonia triborane. The tricentric bond is not present here, so the molecule is more stable, although the hydrogen emission requires a higher amount of energy.

9. Artículos Publicados

Chemical Bonding to N, P, and As in Ylides and Their Boron Analogues

Angel Sánchez-González,[†] Henar Martínez-García,[‡] Santiago Melchor,[†] and Jose A. Dobado^{*,†}

Grupo de Modelización y Diseño Molecular, Instituto de Biotecnología, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, E-18071 Granada, Spain, and Departamento de Química Orgánica, ETSII, Universidad de Valladolid, E-47071 Valladolid, Spain

Received: June 7, 2004; In Final Form: August 6, 2004

Ab initio (MP2/6-311+G*) and density functional theory (B3LYP/6-311+G*) calculations have been performed to determine the bonding nature of N, P, and As (pnictogens) with B or C in ylides and their boron analogues. The compounds studied refer to the formulas $R_3XCR'_2$ and R_3XBR' (X = N, P, As; R = H, F; R' = H, SiH₃). The computed electron density has been analyzed by means of the atoms in molecules (AIM) theory and the electron localization function (ELF) method. In addition, the rotational barriers were calculated for X–C and X–B bonds at the CASMP2/6-311+G* level to elucidate the multiple bonding character for these bonds. The geometric and electronic results indicated that the N ylides differ remarkably from the remaining pnictogen (P, As) ylides, with the former yielding clear single bonds while the latter showed stronger multiple bonds. Moreover, the fluorine substituents strengthened the X–C and X–B bonds, reducing the bond distance, increasing the electron density, and augmenting the planarity at the C and B atoms. However, the SiH₃ groups affected only the planarity at the C atoms for the organic ylides. This indicates how the electronegativity of the different substituents influence the central X–C and X–B bonds: if the substituent pulls charge from the bond in the direction toward the pnictogen, the bond is reinforced and it is more likely to present double-bond characteristics. This is not accomplished by substituents pushing charge in the aforementioned direction. Differences between the organic ylides and their boron derivatives have been found. Boron analogues presented remarkable asymmetric X–B bonds, with a rotation barrier of ca. 30 kcal/mol, caused by a strong repulsion between the lone pairs of the XH₃ unit and that of boron.

Introduction

Ylides are usually defined as organic molecules that have a contributing Lewis structure with opposite charges on adjacent atoms, each of which has an octet of electrons. Within ylides, the ammonium and phosphonium derivatives have been demonstrated to be extremely useful¹ in organic synthesis as intermediates in the preparation of highly functionalized compounds and as synthons for constructing C=C double bonds. Since the discovery of ylides in 1928 by Stevens,² their use and interest have grown rapidly, particularly in recent decades, and now these molecules are considered powerful tools in the synthesis of olefins^{3,4} and small rings.⁵ Although ylides are mainly organic compounds, the concept can be extended also to a broader set of molecules, including inorganic structures with a zwitterionic character, where carbon is replaced by an heteroatom and thus may not have eight electrons in the external valence shell.

In the above-mentioned simplified scheme, the pnictogen–carbon (X–C) bond is considered to be a conventional single σ -bond, although the interaction between these charged atoms is strengthened due to electrostatic contributions.⁶ Within this framework, the carbon atom shows a lone pair and two substituents, while the pnictogen accepts three substituents.

A similar behavior is expected for all the pnictogen ylides, where electronegativity is manifested merely in the polarization of the central bond. However, there are significant geometric

differences between N and the remaining pnictogen (P and As) ylides that need further investigation.

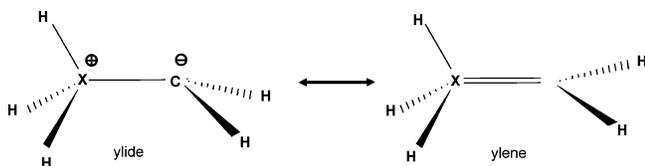
Although bonding in ammonium ylides has been clearly determined as a single one,⁷ in recent years, the controversy for phosphonium ylides still continues.⁸ Although these compounds have been extensively studied, a clear characterization for the central P–C bond remains elusive. On the other hand, there is a clear agreement on its covalency, with a strong polar character, its bond length being determined mainly by electrostatic interactions.⁶ Most authors assign it a single nature, based on structural, energetic, and/or electronic studies. The first geometric and conformational studies⁹ describe a nonplanar structure for the carbon moiety, supporting a single P–C bond. Moreover, the first rotational-barrier studies on these compounds yielded very low (<1 kcal/mol) values, also supporting this single-bond character.^{10–12} It is noteworthy that, although these authors clearly supported a single P–C bond, they also kept open the possibility of a double P=C one. In addition, Nyulászi reported similarities between the P–C bond in ylides and the standard P=C bond, explaining the bonding nature as a pure ylene form,^{11,12} while trying to discard completely the ylide form. On the other hand, we recently calculated the NMR chemical shifts in some of these compounds,⁶ finding values very similar to those of standard single bonds.

The typical bonding scheme for these compounds is explained by contributions to the ylide and ylene forms depicted in Scheme 1, which accounts for the relative multiple character of some ylides. Nevertheless, the ylene form requires a dsp^3 hybridization to allow a multiple bond for P and As atoms, but not for N. This possibility was discarded, and there is general agreement

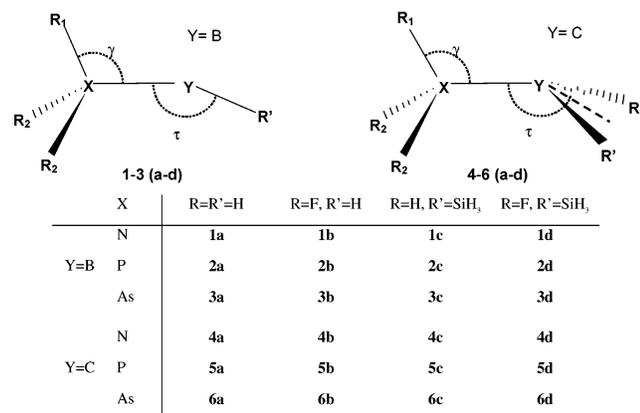
* Corresponding author. E-mail: dobado@ugr.es.

[†] Universidad de Granada.

[‡] Universidad de Valladolid.

SCHEME 1: Ylide and Ylene Forms ($X = P$ and As)

SCHEME 2: Schematic Geometries for Pnictogen-Boron 1-3(a-d) and Pnictogen-Carbon 4-6(a-d) Compounds of the Ylide Series Studied in This Work



that the computational use of a d shell is necessary only as polarization functions, not participating in the bonding.¹³⁻¹⁶ Different molecular orbital (MO) calculations support the possibility of a double bond,⁸ describing a HOMO that consists of a carbon p_x orbital extended clearly to the phosphorus. Another fact that reveals a strong interaction is the short P-C bond distance (ca. 1.670 Å),⁶ not much longer than a standard double P=C bond, and a bond strength similar to that in the HP=CH₂ compound.

There are also alternative descriptions defining fractional bond orders (about 1.3) between single and double values.¹⁷ An example of the difficulty in assigning a specific P-C bond order has recently been reported, where different interpretations arise from the sharing indices used by Mitrasinovic. Intergroup and interbasin sharing indices yield double- and single-bond interpretations, respectively.¹⁸⁻²⁰

All the above highlights the need to clarify and analyze the main differences in the pnictogen ylide series, in order to understand their respective bonding to carbon. In the present work, we focus on ylides with a negative charge on the carbon atom, and we extend this study to their boron analogues. These two first-row elements show different abilities in filling their valence shell and therefore will be used to test the dependence of the bonding characteristics on the population of the valence shells. We have performed ab initio and density functional theory (DFT) calculations for a series of compounds (see Scheme 2), with different substituents ($R, R' = H, F, SiH_3$) that are expected to change the central X-C and X-B bond properties. The electron density has been analyzed by means of the atoms in molecules theory (AIM) and the electron localization function (ELF) in order to locate the electron pairing regions, shedding light on the chemistry involving these compounds. Additionally, rotational barriers have also been computed to explore the differences in the bonding nature caused by the substituents.

Methodology

Ab initio and DFT calculations, at the Møller-Plesset²¹ second-order-corrected (MP2) and B3LYP^{22,23} theoretical levels, respectively, have been performed with the 6-311+G* basis set for the pnictogen-carbon 1-3(a-d), and pnictogen-boron 4-6(a-d) ylides studied, using the Gaussian98²⁴ program. All the structures were fully optimized using the above-mentioned MP2/6-311+G*/MP2/6-311+G* and B3LYP/6-311+G*/B3LYP/6-311+G* theoretical levels, with all the structures yielding true minima and showing no imaginary frequencies. Due to the different characteristics and advantages of B3LYP and MP2 methodologies, we decided to compute each physical magnitude with the best available method. Although both methods include the electronic correlation, the MP2 provides more accurate geometries and precise energies. Nevertheless, the description of the electronic structure, and particularly the electronic density, is best given by density functional methods such B3LYP, due to the explicit consideration of the electronic density as the magnitude that is optimized variationally. This is why B3LYP-obtained wave functions have been employed in the following electronic structure analyses.

The atoms in molecules (AIM) theory explores the topology of electron density and describes accurately the chemical concepts of atom, bond, and structure.^{25,26} Another complementary electron-density-based topological analysis which provides useful information on the bond structure is the electron localization function (ELF), as defined by Becke and Edgecombe.²⁷ The AIM and ELF analyses have been carried out from the computed B3LYP/6-311+G*/B3LYP/6-311+G* electron density, with the AIMPAC²⁸ and ToPMoD²⁹ software packages. The ELF plots consist of the ELF isosurfaces at a fixed value of 0.7, and were obtained with the SciAn³⁰ scientific visualization program. The color convention represents core basins in magenta, and the remaining valence basins are classified depending on their synaptic order:³¹ red for monosynaptic, green for disynaptic, and cyan for disynaptic hydrogenated basins.

Rotational barriers were calculated using the multiconfigurational CASMP2/6-311+G*/MP2/6-311+G* method, with an active space of two electrons and two MOs. Complete active space calculations were performed and compared in order to determine more precisely the barrier heights, through a correct determination of the electronic state in the geometries near the maxima.

The rotational barriers were calculated for compounds 1, 2, 4, and 5(a,b), starting from the minimum structures optimized at MP2/6-311+G* level, and modifying only the $R_1-X-Y-Z$ dihedral angle (where R_1 lies on the symmetry plane and Z is the centroid of all R' substituents; see Scheme 2). The remaining geometric parameters were kept frozen during the potential energy scan in order to preserve the electronic environment around the pnictogen, because the rearrangement of the substituents leads to the same conformation every 120°, masking the presence of a possible double bond.

Results and Discussion

I. Geometry and Energetic Stability. We performed a series of theoretical calculations on the molecules described in Scheme 2, corresponding to the R_3XBR' and $R_3XCR'_2$ formulas (where $X = N, P, \text{ and } As$).³² Table 1 lists the geometric parameters calculated at the MP2/6-311+G*/MP2/6-311+G* level for all 1-6(a-d) structures, while the AIM electronic data calculated at the B3LYP/6-311+G*/B3LYP/6-311+G* level are tabulated in Table 2. The main geometric trend consisted of the shortening

TABLE 1: Geometric Parameters for Compounds 1–6(a–d): X–Y, R₁–X, R₂–X, and Y–R' Bond Distances, Angles τ and γ , and Bond Dissociation Energies E_{BDE} , Calculated at the MP2/6-311+G*/MP2/6-311+G* Level

		D^a (Å)	$D_{\text{R}_1\text{X}}$ (Å)	$D_{\text{R}_2\text{X}}$ (Å)	$D_{\text{YR}'}$ (Å)	τ^a (deg)	γ^a (deg)	E_{BDE} (kcal/mol)
1a	H ₃ N–BH	1.691	1.012	1.022	1.230	97.0	116.6	16.5
2a	H ₃ P–BH	1.987	1.442	1.402	1.214	110.6	142.9	13.1
3a	H ₃ As–BH	2.163	1.554	1.510	1.221	106.4	147.0	7.4
4a	H ₃ N–CH ₂	1.551	1.027	1.015	1.098	113.5	120.2	18.2
5a	H ₃ P–CH ₂	1.678	1.438	1.403	1.085	148.7	129.4	46.7
6a	H ₃ As–CH ₂	1.817	1.555	1.507	1.090	132.9	135.2	30.6
1b	F ₃ N–BH	1.455	1.785	1.357	1.183	124.0	127.2	22.3
2b	F ₃ P–BH	1.904	1.610	1.572	1.198	119.2	146.6	11.2
3b	F ₃ As–BH	2.145	1.773	1.731	1.211	112.8	158.0	2.8
4b	F ₃ N–CH ₂	1.313	1.722	1.359	1.079	157.7	121.6	52.5
5b	F ₃ P–CH ₂	1.613	1.586	1.583	1.081	164.2	126.5	59.8
6b	F ₃ As–CH ₂	1.756	1.747	1.712	1.087	139.2	135.2	31.0
1c	H ₃ N–BSiH ₃	1.650	1.028	1.020	2.060	103.2	120.3	122.6
2c	H ₃ P–BSiH ₃	1.913	1.441	1.403	2.018	112.6	136.6	189.2
3c	H ₃ As–BSiH ₃	2.067	1.551	1.508	2.043	107.2	139.9	346.0
4c	H ₃ N–C(SiH ₃) ₂	1.499	1.023	1.024	1.809	178.6	115.7	202.8
5c	H ₃ P–C(SiH ₃) ₂	1.676	1.422	1.408	1.833	176.8	122.8	300.6
6c	H ₃ As–C(SiH ₃) ₂	1.797	1.531	1.509	1.833	173.4	122.8	447.1
1d	F ₃ N–BSiH ₃	1.441	1.776	1.356	1.998	126.4	125.2	173.7
2d	F ₃ P–BSiH ₃	1.863	1.607	1.570	1.996	123.0	140.2	225.0
3d	F ₃ As–BSiH ₃	2.117	1.776	1.729	2.046	117.3	153.6	374.2
4d	F ₃ N–C(SiH ₃) ₂	1.304	1.711	1.384	1.887	164.6	119.7	267.8
5d	F ₃ P–C(SiH ₃) ₂	1.607	1.578	1.565	1.857	176.7	120.5	347.9
6d	F ₃ As–C(SiH ₃) ₂	1.729	1.734	1.717	1.865	172.1	124.7	478.5

^a See Scheme 2 for definition.**TABLE 2: Electronic Properties for X–Y Bonds in 1–6(a–d): Electron Density at the Bond Critical Point $\rho(r_c)$, Its Laplacian $\nabla^2\rho(r_c)$, Ellipticity ϵ , and Electronic Energy Density E_d , Delocalization Index between X and Y Basins $\delta(X,Y)$, and Total Charges Integrated over X and Y Basins q_X and q_Y , Computed at the B3LYP/6-311+G*/B3LYP6-311+G* Level**

		$\rho(r_c)$ (e a ₀ ⁻³)	$\nabla^2\rho(r_c)$ (e a ₀ ⁻⁵)	ϵ	$E_d(r_c)$ (hartree a ₀ ⁻³)	$\delta(X,Y)$	q_X (e)	q_Y (e)
1a	H ₃ N–BH	0.100	0.224	4.49	–0.065	0.60	–1.24	0.64
2a	H ₃ P–BH	0.109	–0.162	0.29	–0.065	0.92	1.16	0.55
3a	H ₃ As–BH	0.082	–0.062	0.22	–0.035	0.82	0.68	0.51
4a	H ₃ N–CH ₂	0.173	–0.160	0.26	–0.171	0.92	–0.94	–0.20
5a	H ₃ P–CH ₂	0.115	–0.007	0.44	–0.198	1.20	2.31	–1.16
6a	H ₃ As–CH ₂	0.097	–0.116	0.23	–0.106	1.30	1.16	–0.67
1b	F ₃ N–BH	0.218	0.627	0.80	–0.207	0.90	–0.09	1.47
2b	F ₃ P–BH	0.129	–0.226	0.29	–0.085	1.04	1.99	0.72
3b	F ₃ As–BH	0.081	–0.044	0.11	–0.032	0.80	1.40	0.68
4b	F ₃ N–CH ₂	0.336	0.137	0.37	–0.508	1.38	0.17	0.38
5b	F ₃ P–CH ₂	0.217	0.142	0.72	–0.233	1.16	3.21	–1.26
6b	F ₃ As–CH ₂	0.172	–0.125	0.31	–0.123	1.36	2.12	–0.57
1c	H ₃ N–BSiH ₃	0.109	0.268	2.58	–0.072	0.74	–1.27	–0.32
2c	H ₃ P–BSiH ₃	0.124	–0.223	0.50	–0.089	1.08	1.15	–0.50
3c	H ₃ As–BSiH ₃	0.097	–0.101	0.36	–0.049	1.02	0.67	–0.57
4c	H ₃ N–C(SiH ₃) ₂	0.201	–0.119	0.43	–0.234	1.04	–1.01	–1.53
5c	H ₃ P–C(SiH ₃) ₂	0.192	0.000	0.26	–0.195	1.16	2.31	–2.42
6c	H ₃ As–C(SiH ₃) ₂	0.166	–0.111	0.17	–0.114	1.34	1.21	–2.00
1d	F ₃ N–BSiH ₃	0.221	0.672	0.73	–0.209	0.94	–0.13	0.46
2d	F ₃ P–BSiH ₃	0.145	–0.298	0.48	–0.117	1.20	1.85	–0.29
3d	F ₃ As–BSiH ₃	0.098	–0.076	0.19	–0.044	1.00	1.71	–0.45
4d	F ₃ N–C(SiH ₃) ₂	0.333	0.328	0.11	–0.498	1.50	0.11	–0.63
5d	F ₃ P–C(SiH ₃) ₂	0.216	0.147	0.41	–0.230	1.16	3.23	–2.45
6d	F ₃ As–C(SiH ₃) ₂	0.182	–0.123	0.28	–0.137	1.50	2.19	–1.82

of the central X–Y distance after substituting the hydrogen with F and SiH₃ groups for all compounds **1–6**, this effect being much higher in the case of fluorination. For compounds with both substitutions, **1d–6d**, the X–Y distance shortened to the minimum values, but the differences between **b** and **d** series were very low, confirming that F substitution was the main responsible for this effect. This shortening differed for **1–6**. The bond distance was drastically decreased in ammonium ylides **1b** and **4b**, by 0.236 and 0.238 Å, respectively, while the other variations remained below 0.08 Å. Similar effects were observed in the τ -angle, which measures the degree of planarity at the Y atom. The substitution in both X and Y positions increased the planarity on Y, and again the effects were much more noticeable in the nitrogen compounds, with τ augmenting ca. 27° from **1a** to **1b**, and ca. 44° from **4a** to **4b**. Similarly, the effects of the SiH₃ groups were less pronounced, with the notable exception of the carbon derivatives, where the SiH₃

steric repulsion forced the τ -angle to be close to 180°. All these geometric data are compatible with an increase in the bond multiplicity due to the fluorination next to N, P, and As atoms, being much more noticeable for N compounds, and are accompanied by a reduction in the CH₂ pyramidalization (or in the XBH angle).

Under some circumstances, the XR₃ group presented a different orientation, depending on the substituents attached, and therefore the γ -angle, which measures this orientation, also merits attention. As a general trend, the heading angle γ increased progressively with the size of the X atom; 120–135° is the usual range for carbon compounds and 120–150°, significantly wider, is the range for boron compounds. Only for boron compounds **1b–3b** was this angle affected by the fluorine substituents, augmenting γ an average of ca. 10°. For the SiH₃ derivatives **1c–6c**, γ is reduced, but not more than 10° for both boron and carbon compounds. This displacement

in the γ values cannot be associated with any repulsion or attraction between substituents, because of their wide separation. This effect is much more noticeable for compounds with second-row and beyond atoms. This effect seems to be produced by a larger electron concentration zone close to the valence shells for P and As, which repels the substituents attached to X. This is shown below in the analysis of the electronic structure.

We compared also the bonding dissociation energies (BDE) for the studied compounds, calculated as the energy difference relative to the fragments R_3X and CR'_2 (or BR'), and corresponding to the heterolytic breakdown of the bond. Homolytic dissociation energies were also computed, but were more energetically unfavorable than the heterolytic ones. The BDEs listed in Table 1 support the effect described above: the strength of N–Y bonds is enlarged, especially for organic ylides, where the BDE rises from 18.2 to 52.5 kcal/mol. On the contrary, the effect of fluorination in the P–Y bonds is less pronounced: before and after fluorination, the strength of the P–C bond in **5a** and **5b** is near 50 kcal/mol, which indicates that **5a** already presented a typically double bond strength that can be only moderately increased with the fluor substituents. This behavior contrasts with that of As compounds, whose bond strength is barely affected by fluorination.

II. AIM Analysis. The main characteristics of the central X–Y bond were analyzed using the AIM theory, through evaluation of the properties of the corresponding bond critical point (BCP) shown in Table 2. The charge density of a BCP usually marks the bond strength, as it measures the population in areas between two bonded atoms where the density is thinnest. To some extent, it also measures the degree of multiplicity, although this analysis must be performed carefully, because the density may be influenced by other phenomena. For the unsubstituted compounds **1a–6a**, the electron density usually falls within the range of 0.08–0.12 $e a_0^{-3}$ (except in an abnormally high value for **4a**). If we compare these values with those corresponding to the fluorinated compounds (series **b** and **d**), the density generally is augmented, but to a different degree depending on the pnictogen involved. The density in ammonium ylides almost doubled, while for the rest the increase was less pronounced. Generally, the density in boron compounds with P and As remained almost the same after F substitution, while conventional phosphonium and arsenium ylides still underwent strong modifications induced by the fluorine. On the contrary, the SiH_3 affected only the organic ylides, noticeably increasing the density, because the aforementioned repulsion between both SiH_3 groups forced sp^2 hybridization to the carbon atom and also possibly increased the double-bond character. As this repulsion was possible only for tricoordinated Y atoms, the effects of the SiH_3 groups in boron compounds were negligible.

The same trends were also found for the $E_d(r)$ values. All the $E_d(r)$ data were negative, indicating more stabilized bonds, especially for organic ylides, presenting higher absolute values. The F substituents noticeably increased bond stability, while the SiH_3 groups induced a moderate stabilization, with the ammonium ylides yielding the maximum values.

On the other hand, the Laplacian values calculated at the BCP showed dissimilar results, even for compounds with the same substituents. This result is related to the different electronegativities between N and the remaining P and As atoms. For example, the Laplacian plots for the N and P compounds (see Supporting Information, Figure S1) showed changes in the concentration and depletion charge zones that were less significant than the displacement of the interatomic surface. Consequently, the charges on the X basins were generally much

more negative for the N atom. Therefore, the BCP contained in the interbasin surface can be located in the charge-depletion or charge-concentration zones, yielding to positive and negative Laplacian values, respectively. Accordingly, Table 2 presents high positive Laplacian values for most N compounds (except for the **4a** and **4c** ylides). Again, the effects of fluorine were noticeable, as opposed to the SiH_3 ones. Generally, the values increased with the F substituents. Meanwhile, the boron compounds with As and P remained unaffected. Moreover, the steric effects between SiH_3 groups were not reflected in these values, indicating that the repulsion affected only the electronic distribution in the perpendicular direction of the X–Y bond.

After the discussion of the electronic structure changes with the substituents, it is appropriate to compare the ellipticity.³³ The most striking values corresponded to **1a** and **1c**, with unusually high values. The As compounds showed the lowest values, the remaining ones normally being greater than 0.30. For comparison, a conventional C=P double bond shows an ellipticity of 0.39 and a C–P single bond shows 0.09.⁶ The high ϵ -values in **1a** and **1c** can be attributed to a low variation of the electron density in one of the two directions perpendicular to the bond. This indicates a certain predisposition of the BCP to be divided in two, or at least to become a (2,0) critical point instead of a (3,–1). This reflects the relative instability of the electronic structure around these BCPs.

Another parameter usually involved in the bond multiplicity determination is the delocalization index $\delta(X,Y)$, which measures the number of electron pairs shared between two neighboring basins. Although it is immediately related to the bond order, there is agreement for $\delta(X,Y)$ to usually be lower than the corresponding bond order,^{6,34,35} and indeed, the linear relationship between bond order and delocalization index is not proven. In Table 2, we report these indices, some of them calculated previously elsewhere. We may note that most values remained <1 for the unsubstituted **1a–6a** molecules. In comparison, with the F-substituted **1b–6b**, the changes were clear, but there was also a dependence on the participating pnictogen. The most remarkable changes corresponded to the ammonium ylides **1** and **4**, augmenting the delocalization indices in ca. 50%. The P and As ylides also showed a general increase, but invariably $<10\%$. This was also noted comparing the **c** and **d** series. The delocalization indices $\delta(X,Y)$ for single, double, and triple bonds for various molecules are reported in the literature.^{6,34,35} For instance, in C–C bonds, these indices take values of 0.95, 1.89, and 2.85 for single, double, and triple bonds,³⁵ respectively, in a 1:0.95 ratio, while in C–N bonds the values for a single bond and a double bond are 1.04 and 1.79, respectively.⁶ Therefore, although the values for **5a** and **5b** remained between those of a P–C single and those of a double bond⁶ (0.92 and 1.70, respectively), the increase with respect to 0.92 was notable, similar to the proportional increase between **4a** and **4b**, which has been shown as an abrupt differentiation between single and double bonds, respectively.

From all the above, we can draw some preliminary conclusions that reveal the main electronic characteristics of the bond in those systems. Both SiH_3 and F substitutions at Y and X positions, respectively, induced a push–pull electron displacement throughout the whole molecule from the right to the left (following the orientation in Scheme 2), as can be appreciated in the AIM charges integrated on the X and Y basins (see Table 2). This electron displacement is manifested in the decrease (pull effect) of ca. 1 e for the X basins of the compounds **1b–6b**, and in the increase (push effect) of the same magnitude for the Y basins (**1c–6c**). In **1d–6d**, both effects (push–pull) were

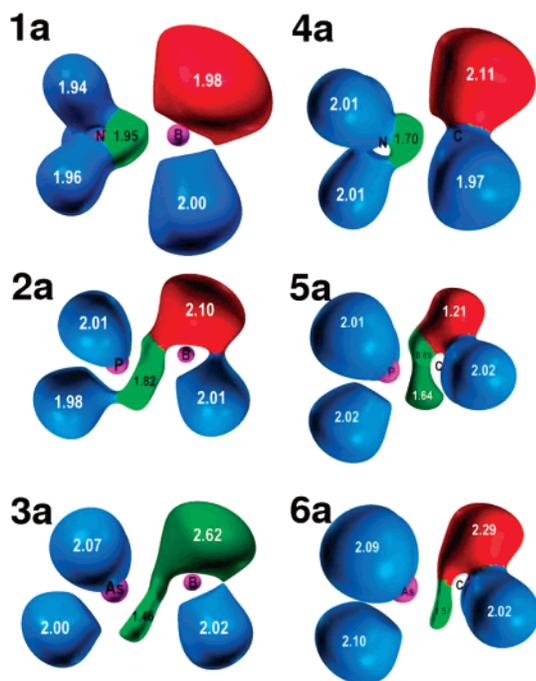


Figure 1. ELF representation at 0.7 for **1a–6a**, at the B3LYP/6-311+G**/B3LYP/6-311+G* level.

present, yielding an overall electron displacement throughout the whole molecule. This is associated with two main geometric changes, the shortening of the bond length and the τ -angle, together with electronic differences, and also the increase of the electron density and delocalization indices between X and Y. All these changes are qualitative for nitrogen species **1** and **4**, yielding values compatible with the presence of a double bond for fluorinated compounds. These modifications were slight for the arsenium ylides, producing a very low bond strengthening, while the phosphonium ylides **2** and **5** behaved differently, the latter presenting, overall, more changes than the boron derivative **2**. Moreover, the differences between **5a** and **5b** were clear in the electron density, ellipticity, and τ -angle, with minimal changes for **2**. It is worth mentioning that not all these substantial changes were reflected in the delocalization indices, yielding values of 1.20 and 1.16 for **5a** and **5b**, respectively. This indicates that the delocalization index should not be the only parameter considered in the determination of bond multiplicity.

III. ELF Analysis. After the magnitude of the changes induced by these substitutions was estimated, the electronic structure was analyzed in detail through the representation of the ELF. Figures 1 and 2 show the ELF isosurfaces for **1a–6a** and **1b–6b**, respectively. Representations of the remaining molecules are included as Supporting Information (Figures S2 and S3). Differences between the ammonium and the remaining phosphonium and arsenium ylides, for unsubstituted compounds **1a–6a**, became clear and straightforward in these representations. The ammonium ylides **1a** and **4a** presented only one valence basin (depicted in light green) for the X–Y bonds, located close to the N atom, and showing almost cylindrical symmetry. On the other hand, the remaining compounds presented an elongated shape for this basin, located within the molecular symmetry plane and almost perpendicular to the bond, and in some cases, divided into two or more basins. These results indicated a different bonding scheme for the ammonium and the remaining P and As ylides. The N–B and N–C bonds in **1a** and **4a**, respectively, clearly resembled a dative bond, highly

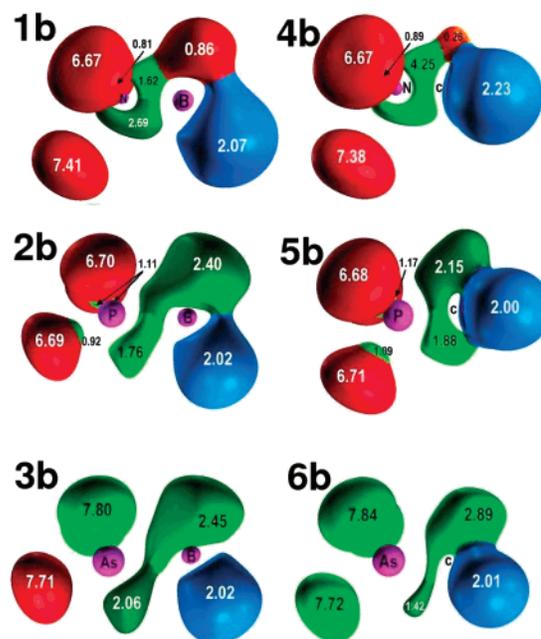


Figure 2. ELF representation at 0.7 for **1b–6b**, at the B3LYP/6-311+G**/B3LYP/6-311+G* level.

polarized toward the nitrogen, while the remaining molecules presented bonds clearly interacting with the lone pair from the methylene (borylene) moieties, which in some cases appeared as double.

The aspects related to the bond multiplicity have to be discussed carefully, because the limits are not always clear, especially in ylides. In most of the P and As ylides, the X–Y basins were located perpendicularly to the bond and extended toward a monosynaptic basin at the carbon/boron position (depicted in red as monosynaptic) with a varied population. Within the unsubstituted molecules, the most defined bond scheme corresponded to **5a**, where the bond valence basin acquired a standard double-bond shape, and the monosynaptic basin had a very low population of 1.12 e. In the other cases, for **2a**, **3a**, and **6a**, there were only two basins between X and Y atoms, the population of the upper monosynaptic basin being ca. 2 e, with a standard lone-pair configuration at the B and C atoms. It is noteworthy that the frontiers between the fused basins in **2a**, **3a**, and **6a** were numerically undefined and difficult to determine. For example, in **3a** the frontier lies below the As–B bond line, while in **2a** the separation is slightly over the P–B bond (see Figure 1), indicating an almost constant ELF region between the attractors of both basins.

The effects of the F substitution next to X are clearly visible in Figure 2. As discussed above in the AIM analysis, the changes for the nitrogen compounds were the most relevant. The formerly single N–Y basins (**1a**, **4a**) are now split in two (**1b** and **4b**), but the overall population of the new basins was 4.25, larger than twice the former population, and corresponding to two electron pairs. This is because the previous lone-pair basin, at B and C atoms, has been destroyed (almost totally in **4b**), favoring the X–Y central bond and resulting in a clear double-bond character. Moreover, the hybridization changed at carbon (totally) and at boron (partially). This sharp change induced all the geometric and electronic modifications discussed above.

In Figure 2, the N–C valence basin of **4b** appeared as a single one, contrary to **1b**, this being caused by a region of ELF values very close to 1, distributed perpendicularly to the bond. This illustrates again the numerical difficulties in the precise determination of the different attractors and basins in the ELF.

Additionally, the N atom is bonded with single bonds to the two upper F atoms, but the bond with the lower one, located in the symmetry plane, proved to have an ionic character. This was also corroborated by an electron population of 1 e higher and a very long F–N bond distance. All this leads us to consider **1b** and **4b** as complexes formed by F⁻ and the F₂NCH₂⁺ and F₂NBH⁺ cations, respectively.

The ELF diagrams for the remaining molecules (**2b**, **3b**, **5b**, and **6b**) were in agreement with the above-mentioned trends: the X–Y bond in As ylides showed slight modifications, while the P ylides underwent substantial differences, especially from **5a** to **5b**. In this case, the lone-pair basin at the C atom disappeared completely, although a slight asymmetry between the upper lobe and lower lobe from the double bond still appeared. This was not the case of the boron derivatives **2b** and **3b**, where the shape remained unchanged and only their population and volume increased.

The presence of SiH₃ groups does not generally induce substantial changes in the central X–Y bond, except for the steric repulsion in the organic ylides. For example, the ELF basin for the N–Y bond remained almost unchanged, in contrast to the effect caused by the fluorine. The boron derivatives presented no differences upon SiH₃ substitution, while for organic ylides the lone-pair basin was destroyed, without reinforcing the central X–C bond. Instead, two basins (above and below the C position) appeared, but they were not oriented toward the pnictogen. This was also noted in the appearance of a lobe (not a basin) below the C atom, which was fused with both valence C–Si basins, causing these basins to have a population >2 for containing half of the lower lobe. For **1d**–**6d** compounds, with the F and SiH₃ groups, the effects were similar to those mentioned above, but for the organic ylides **4d**–**6d** the double bond was reinforced due to the convergence of both effects in the disruption of the lone pair at the carbon atom (see Supporting Information, Figures S2 and S3).

This leads us to propose a general bonding scheme for these ylides and their boron analogues. The N–Y bond in the unsubstituted compounds is a dative single one which, after F substitution, turned into a double one. The restrictions (in its valence) for the N atom to form five bonds forces the breakdown of one of the F–N covalent bonds, augmenting the F–N distance and changing it into an ionic one, thus forming the above-mentioned complexes. For the remaining pnictogen (P, As) ylides, the situation was different. For the organic ylides, the unsubstituted molecules showed a clear but relatively weak double X–C bond that is progressively strengthened after F and SiH₃ substitutions at the X and Y atoms, respectively. There was a charge redistribution from the carbon lone pair to the central bond that became double, these changes being induced mainly by the F substituents. However, the boron compounds showed remarkably different bonds. The ELF basins for the lone pairs of phosphine and arsine moieties were not located directly toward the B atom, but rather sideways. Accordingly, the electron-pairing basin in the bond region was divided into two basins, each belonging to X and B atoms.

IV. Rotational Barriers. We also explored the rotational barriers for further analysis of the X–Y bonding nature. Considering the scant differences induced by the SiH₃ groups and the approximated behavior of P and As compounds, we performed the potential energy scan only for **1**, **2**, **4**, and **5** (**a,b**).

This scanning had to be executed carefully, due to the special geometric and bonding characteristics for these ylides, in order to achieve accurate determinations of the magnitudes we intend to explore. In our case, we tested the multiplicity of the central

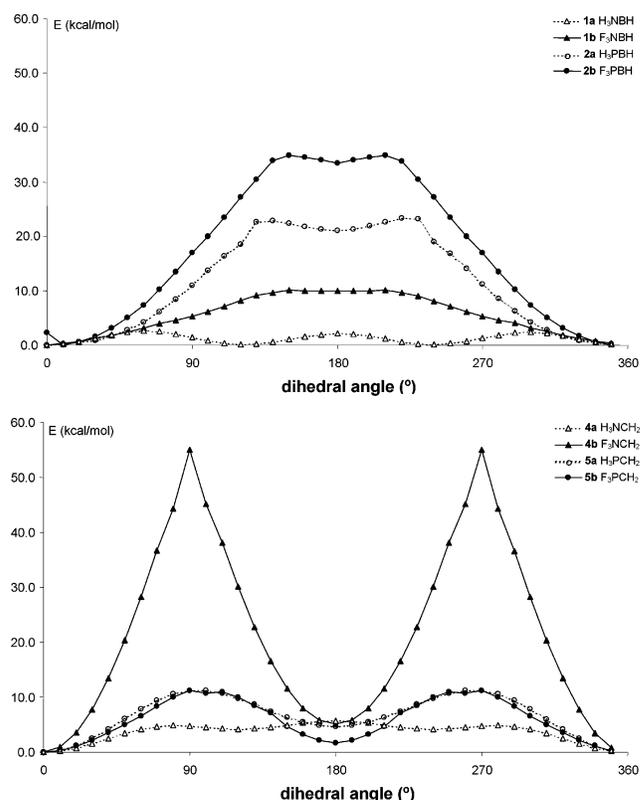


Figure 3. Restricted potential-energy curves corresponding to the torsion around X–B (top) and X–C (bottom) bonds for **1,2(a,b)** and **4,5(a,b)**, respectively, at the CAS(2,2)MP2/6-311+G**/MP2/6-311+G* level.

bond, and therefore, in order to estimate the double-bond strength, the torsion has to break the double bond at ca. 90°. For comparing the rotational barrier with the experimental values, the most correct procedure involves a relaxed scanning. However, due to the geometric aspects for these molecules, a relaxed scan leads to the initial conformation every 120°, after the optimization, yielding lower values for the barriers (ca. 1 kcal/mol) and a periodic potential energy curve. Therefore, a hypothetical double bond could not be broken during the dihedral angle torsion in a relaxed scan because the same conformation would appear at 0°, 120°, and 240°.

The calculated potential energy scans are depicted in Figure 3. Filled symbols correspond to the fluorinated molecules. The curves for **1a** and **4a** were below 5 kcal/mol and showed three alternative maxima and minima, corresponding to a clear single-bond rotation where the 3-fold symmetry results from repulsion between substituents. On the contrary, upon fluorination, these compounds showed remarkable rotational barriers (ca. 55 and 10 kcal/mol for organic ylides and their boron analogues, respectively). However, the remaining phosphonium ylides showed pronounced patterns regardless of the substituents. All the above trends supported the bonding-nature scheme discussed above. The barrier heights for the F derivatives were generally more pronounced than those from the unsubstituted molecules, indicating that the double-bond character was reinforced.

In addition, for the remaining curves, there was also a substantial difference in the positions of the maxima between the boron and carbon compounds. The organic ylides (Figure 3, bottom) showed two maxima located at 90° and 270° and two similar minima at 0° and 180°, while the boron analogues (Figure 3, top) showed the maxima at values >100° and a relative minimum at 180°, raised to values near those of the maxima. This supports the bonding scheme proposed previously

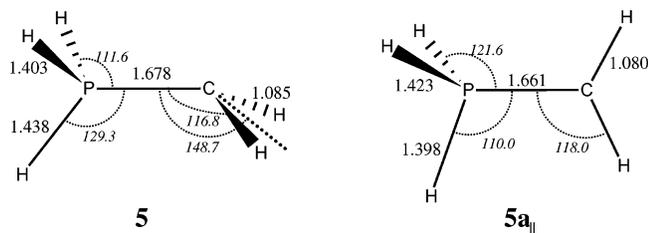


Figure 4. Geometric details for **5a** and its rotamer **5a_{||}**, at the MP2/6-311+G**/MP2/6-311+G* level.

for second-row and beyond X atoms. The reinforcement of the central P–C and P–B bonds yldes, visible in the rotation potential energy curve, is moderate, as happened similarly with the electronic properties. Even after fluorination, the same bond characteristics (double-bond barrier in **5a** and a barrier with a very high relative minimum in **2a**) were already present, yielding only to quantitative changes, not qualitative as observed in the ammonium compounds.

The P–B bond showed different characteristics, not presenting a neat single- or double-bond character. This is especially clear for compounds **2a** and **2b**, because at 180° the lone pairs of the phosphine moiety and the boron atom repelled each other. This repulsion resulted in values at 180° close to those of the maxima. For **1b**, whose central N–B bond had been considered as double, the maxima were nearer 90°, in accordance with its higher double-bond character, although the energy difference between the two minima persisted. The repulsion effects at 180° were not as clear as in **1b**, but the difference of ca. 12 kcal/mol accounted for the relatively high volume and population of the lone pair, in comparison with **4b** (see ELF representations in Figure 2). This remarks the importance of the rigid scan. In the case of a relaxed scan, the aforementioned differences would have been masked had the phosphine and ammonia units been allowed to rearrange in such a way that their lone pairs avoided each other.

On the graphs presented, the rotational barrier of ca. 10 kcal/mol in the phosphonium ylide **5a** clearly indicates the presence of a double bond, although the barrier is relatively low in comparison with a conventional P=C bond. This contrasts with numerous reports in the literature^{10,11,36} concerning these values, where all the authors agree on a low rotational barrier <1 kcal/mol. The rotational barriers reported here preserved the rest of the geometry intact, while the values reported in the literature were obtained as the difference between two optimized conformations, the minimum **5a** and the rotamer with a planar CH₂ group turned 90° (called **5a_{||}** in Figure 4).

To explain these differences, we calculated and analyzed the same structures used by Molina,¹⁰ Eades,³⁶ and, more recently, Nyulászi.¹¹ The resulting optimized geometries are depicted in Figure 4, both showing C_s symmetry. The CH₂ group was kept planar, but both CH distances and PCH valence angles were able to optimize, as was the PH₃ moiety. The energy difference between the **5a** and **5a_{||}** proved to be 1.3 kcal/mol, calculated at the MP2 level, and 1.2 kcal/mol at the B3LYP level, in agreement with the results reported.

The differences between these two approaches for evaluating the double-bond character of the P–C bond requires further explanation. For molecules such as ethylene, the energetic comparison between the different conformers with the CH₂ groups parallel and perpendicular is an appropriate technique for analyzing the double-bond strength, but here the situation is different. In ethylene, a 90° turn produces perpendicular orientation of the p_z orbitals, avoiding the formation of a double bond. Contrarily, in **5a**, due to the approximate local C₃

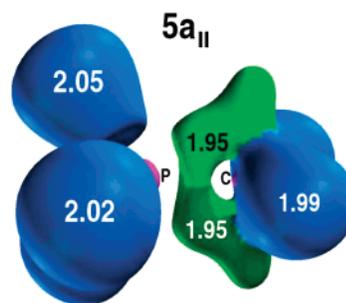


Figure 5. ELF representation at 0.7 for rotamer **5a_{||}**, at the B3LYP/6-311+G**/B3LYP/6-311+G* level.

symmetry of the H₃P group, there is always a similar overlap between the carbon p_z orbital and those hybrid in X.

Nevertheless, there are mainly two geometric features that lead to a different orbital overlap in compounds similar to **5a**, depending on the relative orientation of both groups. The first feature consists of the different positions of the substituents attached to P, denoted by a heading angle $\gamma > 109^\circ$, and the second is the nonplanarity of the CH₂ group. This is why the geometries of the substituents were preserved during the scan, in order to clarify how the electronic environment around the P atom affected the bond multiplicity in **5a**.

The discrepancies in the two procedures for the rotational barrier estimation can be explained more specifically from the geometric data displayed in Figure 4. There were noticeable changes in the PH₃ group after rotating by 90° a planar CH₂ group, consisting of the shortening of the P–C bond as well as the reduction of the P–H bond and valence angle located in the symmetry plane, while the remaining P–H bonds were lengthened and located away from the central bond. These effects cannot be attributed to the hydrogen repulsion, because in the **5a_{||}** rotamer, with two H atoms eclipsed with themselves, the in-plane P–H bond was displaced toward the central P–C bond, with any kind of repulsion not existing.

Moreover, the double-bond strength calculated as the energetic difference between **5a** and **5a_{||}** is demonstrated to be inapplicable here, after the electronic structures of both rotamers are compared. A detailed AIM and ELF analysis of the bond characteristics for **5a_{||}** yielded the ELF plot depicted in Figure 5, where two pairing basins with high population (1.95 e) were located over and under the P–C bond, slightly extended toward the carbon. This, together with a shorter bond length in **5a_{||}** and the forced sp² hybridization, indicated clearly that the bond in **5a_{||}** had even more double-bond character than had **5a**. Therefore, the values reported in the literature do not estimate the double-bond strength; rather, they compare the relative stability of the different rotamers with similar double-bond character. The double bond is not broken in **5a_{||}** and, therefore, does not constitute a reference for comparing the double-bond character in **5a**.

From all the above, structure **5a_{||}** can be considered a transition state between two of the three configurations equivalent to **5a** which the molecule encounters during a 360° rotation. In **5a_{||}**, the double bond is preserved, but this does not mean that the π -bond cannot be broken. Rather, it cannot be broken in this way. For an estimation of the strength of a double bond, the dihedral angle has to be rotated, preserving the geometric conditions that allowed the bond to be double. These conditions consist of the same τ - and γ -angles for the carbon planarity and orientation of the PH₃ moiety, respectively, as well as the same bond distances with H. All of the above explains the differences between the rotational barriers reported in the

literature^{10,11,36} and the values presented in the present work, removing a key argument for considering the central bond in **5a** as single.

Conclusions

The ylides and boron derivatives studied in this work presented different characteristics for the central X–Y bond. For conventional organic ylides, the behavior ranged between two extreme situations, one with X–C central single bond and a sp³ carbon atom, and the other with a X–C double bond and a sp² carbon. The resemblance to one of those models depends strongly on the substituents at the central bond and the subsequent electronic displacement induced by them. For the double-bond character (ylene form) to be increased, the carbon lone pair has to be destroyed and its charge directed toward the bond. This is accomplished by the F substituents attached to X that pull charge from the bond, but not by the SiH₃ groups that push charge at the C atom, whose presence was noted only as a steric repulsion.

On the other hand, the boron analogues presented a different situation. Although there were similarly two extreme forms, where the X–B bonds appeared as single and double, the intermediate situations differed due to a clear bond asymmetry. From the ELF analysis, we concluded that the paired electrons participating in the bond were not located directly between the X and B atoms, but sideways. This anisotropy was also reflected in the rotational barriers with a maximum close to 180° and values ca. 30 kcal/mol, produced by repulsion between pairing basins from X and B.

Among all the pnictogen atoms, N showed the highest variability on substitution, presenting the most single- and double-bond characters in **1a**, **1b**, **4a**, and **4b**. Although all of these receive the same ylide denomination, our analysis indicated a clear bond difference between the ammonium and the other ylides.

Also, the present study has used different topological, energetic, and geometric analyses for the determination of the bond multiplicity. Several structural and electronic effects showed that some increases in the bond multiplicity are not reflected in the delocalization indices, indicating that future multiplicity estimations cannot be performed with only a single parameter, such as the electron-delocalization index. Our results for the potential-energy scan revealed barriers higher than 10 kcal/mol, indicating that the disputed nature of the P–C bond on the phosphonium ylide **5a** has to be considered as a double, especially in the presence of highly electronegative substituents. The barriers reported in the literature^{10,11,36} (pointing out values <1 kcal/mol) should not be considered incorrect, because they are intended to reproduce the experimental rotation barrier but not the double-bond strength; therefore, these values should not be used as an argument against the double bond. Moreover, the conformation corresponding to the maximum in a relaxed scan (**5a_{||}**) also presented a double-bond character, and therefore the energy differences between the rotamers **5a** and **5a_{||}** is not indicative of the double-bond strength.

Acknowledgment. This work was financed by Ministerio de Ciencia y Tecnología (BQU2002-01207). Computing time was provided by the Universidad de Granada. We are grateful to Professors R. F. W. Bader and B. Silvi for supplying us a copy of the AIM-PAC and ToPMoD software packages. Mr. David Nesbitt corrected the original English manuscript.

Supporting Information Available: Laplacian representations for **4a** and **5a** (Figure S1) and ELF representations for

1c–6c and **1d–6d** (Figures S2 and S3). This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

References and Notes

- (1) Clark, J. S. *Chemistry. A Practical Approach in Chemistry*; Oxford University Press: Oxford, 2002.
- (2) Stevens, T. S.; Creighton, E. M.; Gordon, A. B.; MacNicol, M. J. *Chem. Soc. 1928*, 3193.
- (3) Kolodiazhnyi, O. I. *Phosphorus Ylides: Chemistry and Application in Organic Synthesis*; Wiley-VCH: New York, 1999.
- (4) Maryanoff, B. E.; Reitz, A. B. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 863.
- (5) Li, A. H.; Dai, L. X.; Aggarwal, V. K. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2341.
- (6) Dobado, J. A.; Martínez-García, H.; Molina, J.; Sundberg, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1144.
- (7) Naito, T.; Nagase, S.; Yamataka, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10080.
- (8) Dransfeld, A.; Forro, A.; Veszprémi, T.; Flock, M.; Nguyen, M. T. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2000**, 2475.
- (9) Bachrac, S. M. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4367.
- (10) Molina, P.; Alajarin, M.; Lopez, C.; Claramunt, R. M.; Foces, M. C.; Hernández, F.; Catalan, J.; de Paz, J. L.; Elguero, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 355.
- (11) Nyulási, L.; Veszprémi, T.; Réffy, J. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 10142.
- (12) Nyulási, L.; Veszprémi, T. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 6456.
- (13) Reed, A. L.; Weinhold, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3586.
- (14) Reed, A. L.; Schleyer, P. v. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1434.
- (15) Magnusson, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7940.
- (16) Gilheany, D. G. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1339.
- (17) Chesnut, D. B. *Heteroat. Chem.* **2000**, *11*, 341.
- (18) Mitrasinovic, P. M. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 1387.
- (19) Mitrasinovic, P. M. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 7026.
- (20) Mitrasinovic, P. M. *Chem. Phys.* **2003**, *286*, 1.
- (21) Møller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.
- (22) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- (23) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- (24) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A., Jr.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Rega, N.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98*, Revision A.11.4; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 2002.
- (25) Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*; Clarendon Press: Oxford, 1990.
- (26) Bader, R. F. W. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893.
- (27) Becke, A. D.; Edgecombe, K. E. *J. Chem. Phys.* **1999**, *98*, 5397.
- (28) Biegler-Köning, F. W.; Bader, R. F. W.; Tang, T. H. *J. Comput. Chem.* **1982**, *3*, 317.
- (29) Noury, S.; Kokridis, X.; Fuster, F.; Silvi, B. *ToPMoD*; Laboratoire de Chimie Théorique, Université Pierre et Marie Curie: Paris, 1999.
- (30) Pepcke, E.; Lyons, J. *SciAn 1.2*; SCRI, Florida State University: Tallahassee, 1996.
- (31) Synaptic order is defined for a valence basin as the number of connections with core basins. Hydrogenated basins, although they do not contain core basins, are considered disynaptic if they contain H nuclei.
- (32) The different substitutions are marked with **a–d**, indicating **a** the unsubstituted molecules, **b** those with F bonded to X, **c** those with the SiH₃ group bonded to Y, and finally **d** presenting both substitutions.
- (33) Defined as the ratio between the most pronounced curvatures in the electron density minus one, $\epsilon = 1 - \lambda_1/\lambda_2$, computed at the BCP.
- (34) Chesnut, D. B. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4307.
- (35) Chesnut, D. B. *Chem. Phys.* **2001**, *271*, 9.
- (36) Eades, R. A.; Gassman, P. G.; Dixon, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1066.

Hydrogen storage in ammonia triborane: Properties and behavior of the chemical bonds

Markku R. Sundberg^{*}, Angel Sanchez-Gonzalez

Department of Chemistry, Laboratory of Inorganic Chemistry, University of Helsinki, P.O. Box 55 (A.I. Virtasen aukio 1), FIN-00014 Helsinki, Finland

Received 25 May 2007; accepted 25 July 2007

Available online 3 August 2007

Abstract

We show in this paper by using quantum chemical methods how added hydrogen to cyclic triborane forms a 3c–2e bond to two boron atoms. Attached ammonia renders the stored hydrogen more easily detached. The optimization of the structures were carried out at the MP2/6-311++G** level of theory and the bonding properties were then analyzed by topological methods applied to charge density as well as by the methods based upon natural bonding orbital theory.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Hydrogen storage; Chemical bonding; QTAIM; ELF; NBO; Triborane

Recently a solid boron compound (compound **c** in the Scheme) has been proposed to act as a new hydrogen storage material [1]. The compound is obviously more stable than its predecessor $\text{NH}_3\text{B}_3\text{H}_7$ [2].

It is also known that dehydrogenation takes place in ammonia–borane catalyzed by base metal [3], but also initialized by acid [4]. Although there are many experimental reports for hydrogen storage in general, there is only one paper dealing with bonding properties [5]. To understand the underlying electronic properties in the hydrogen storage in the triborane-based systems, we carried out a computational study for compounds **a**, **b** and **c** shown in the Scheme 1. Their bonding properties were then analyzed by Quantum Theory – Atoms-in-Molecules (QTAIM hereafter) [6] and Electron Localization Function (ELF hereafter) [7] analysis, as well as Natural Bond Orbital (NBO hereafter) [8] calculations.

Compound **a** is the basic structure for hydrogen storage, and in **b** the hydrogen is already attached to it. Moreover we have studied the structure **c** which was utilized in the

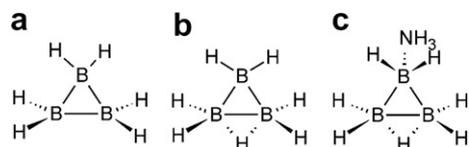
previous experimental work [1]. The structures were optimized at the MP2 [9] level with 6-311++G** basis set using GAUSSIAN03 [10] program. Each optimized compound represents a true energy minimum in the potential energy surface.

The important property of compound **a** is, that it contains one unpaired electron. On the contrary, in compounds **b** and **c**, containing one additional hydrogen, there are none of them. The consequences are clearly seen in the results obtained by NBO and ELF based analyses, as shown below. The QTAIM analysis based on the topology of the charge density provides information of the bonding in terms of bond paths, bond critical points and ring critical points. Fig. 1 shows that the bond paths between the boron atoms display marked curvature, which is the usual property in boranes [6a]. In every compound there is also a ring critical point in the triangle formed by three boron atoms. The bond critical points are very close to the center of the ring in **a** (Fig. 1) while the structures **b** and **c** the bond critical points are further away from the ring critical point.

Selected descriptive parameters for bond lengths and bond critical points are given in Table 1. There are three boron atoms in the ring. Hereafter the top boron is referred

^{*} Corresponding author.

E-mail address: markku.sundberg@helsinki.fi (M.R. Sundberg).



Scheme 1.

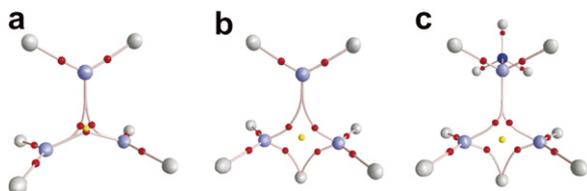


Fig. 1. The bond paths for the calculated compounds at the MP2/6-311++G** level, with bond critical points (red) and ring critical points (yellow) obtained by QTAIM methods. (For interpretation of the references in colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

to as B, while the other two will be marked by B*, while the stored hydrogen will be H#. The bonding properties vary clearly in the three compounds. The additional hydrogen does not bring along marked differences in the distance between the symmetric boron atoms. The B*B* distances are 1.746, 1.736 and 1.731 Å for **a**, **b** and **c**, respectively. No related bond critical point was found for either **b** or **c**, however. Related Laplacian contour plots drawn at the ring plane are given as [Supplementary material](#) for each compound. However, there is a clear variation in the B–B* distances, which are 1.776 (**a**), 1.797 (**b**) and 1.850 (**c**) Å. There are also changes in the bonding properties, as can be seen especially in the Laplacian value of the charge density at bond critical points. An illustrative example is the interaction between the symmetrical boron and the adjacent boron. The values show increasing charge deple-

tion in the series **a**, **b** and **c** with the respective values of –0.138, –0.169 and –0.180.

The influence of the attached ammonia in the compound **c** is clearly seen in the Laplacian values in the bond critical points between the stored hydrogen and the adjacent boron atoms. In compound **b** the value is –0.111, whereas in the more stable compound **c** it is +0.110. This suggests that the stored hydrogen in the compound **c** has ionic character. Furthermore, obviously the stored hydrogen atom is more weakly bonded to boron than the hydrogen atoms in the other B–H bonds, which is also seen in the energy density values $E_d(\rho)$ (high absolute values indicate a stable bond and attractive interaction with negative values). The electronic energy values $E_d(\rho)$ are all negative, indicating thus attractive interaction. The values for the B*–H# have clearly smaller absolute values than for the other B–H bonds. Again, the parameters produced by the addition of ammonia have the smallest absolute values (–0.098 for compound **c**). Taken together, the low stability (low absolute values for electronic energy) and the positive value of the Laplacian of the electron density for the stored hydrogen indicates that compound **c** is a good choice for hydrogen storage, so the results of QTAIM are in agreement with the Sneddon's experimental work.

A useful descriptive parameter for a chemical bond is the delocalization index (δ), which measures the numbers of electron pairs shared between two neighboring basins. Although it is immediately related to the bond order, the values usually tend to have lower than the corresponding bond order [11]. It is noteworthy that this index for the stored hydrogen (H#) has the half of the normal value for the rest of B–H bonds. Furthermore, the bond between the upper boron and the symmetrical boron has a low value of 0.4 (this low value is in agreement with the low stability of this bond showed in $E_d(\rho)$).

The charges are reported in [Table 2](#) for different groups in order to understand the different interactions inside a

Table 1
Bond lengths and electronic properties for bond critical points in the studied compounds

	Bond	Dist. (Å)	$\rho(r_c)$	$\nabla^2\rho(r_c)$	ϵ	$E_d(r_c)$	δ
A	B–H	1.187	0.182	–0.301	0.423	–0.198	0.66
	B–B*	1.776	0.122	–0.138	8.3	–0.065	0.4
	B*–B*	1.746	0.122	–0.141	16	–0.068	0.4
	B*–H	1.192	0.174	–0.191	0.132	–0.184	0.62
B	B–H	1.188	0.182	–0.296	0.410	–0.198	0.66
	B–B*	1.797	0.120	–0.169	2.07	–0.091	0.38
	B*–H	1.194	0.173	–0.186	0.112	–0.183	0.56
	B*–H#	1.314	0.124	–0.111	1.12	–0.103	0.36
C	B–N	1.626	0.108	+0.564	0.089	–0.059	0.38
	B–H	1.202	0.168	–0.070	0.235	–0.171	0.56
	B–B*	1.850	0.122	–0.180	4.517	–0.071	0.36
	B*–H	1.192	0.175	–0.127	0.102	–0.183	0.50
	B*–H#	1.323	0.121	+0.110	3.677	–0.098	0.34

Electron density at the bond critical point $\rho(r_c)$, its Laplacian, ellipticity $\nabla^2\rho(r_c)$, electronic energy density $E_d(r_c)$ and delocalization index δ . B* and H# refer to symmetrical boron and stored hydrogen, respectively.

Table 2
Total QTAIM charges integrated for the group basins for different compounds together with selected bonds analyzed by NBO methods

Compound	Group	Charge	Bond	Population
a	BH ₂	−0.08	B–B*–B*	1.95
	B ₂ H ₄	+0.1	B*–B*	0.98
b	BH ₂	−0.31	B–B*–B*	1.94
	B ₂ H ₄	+1.04	B*–B*–H [#]	1.95
	H [#]	−0.66		
c	NH ₃ BH ₂	−0.03	B–B*–B*	1.92
	B ₂ H ₄	+0.84	B*–B*–H [#]	1.95
	H [#]	−0.72		

molecule. If we consider the total charge in the upper boron moiety (BH₂) separately from the remaining moiety (B₂H₂) in the compound **a**, both parts are almost neutral but the compounds **b** and **c** show an important difference. The stored hydrogen has a negative charge with a value near to 1 electron while the B₂H₂ moiety displays the opposite value of approximately +1. This situation points out that the hydrogen absorbs 1 electron from the whole molecule.

It is also important to note that the hydrogen atom stored in **b** and **c** carries the charge of −0.66 and −0.72, respectively. It will be then very likely that in both compounds the hydrogen will be susceptible to react either with another hydrogen of a water molecule, and even more likely with a proton in an acidic aqueous solution. Again, the bond analysis gives a nice agreement with the observation; the stored hydrogen in compound **c** has the more negative value in addition to the ionic character for the positive value of the Laplacian.

The bonding characteristics were also analyzed by NBO methods. The results are given in Table 2. By using the 3C option during the analysis, it was readily seen that the three boron atoms form 3c–2e bonding system. It seems that the population in the bond remains fairly constant varying in the range 1.92–1.95 electrons in the three compounds. Furthermore, it is clearly seen that the unpaired electron in compound **a** can be found in the B*–B* bond. Upon hydrogen storage the attached hydrogen brings along its electron, which results in the disappearance of the B*–B* bond. Instead, both in **b** and **c** there is now a new 3c–2e

bond formed by two adjacent boron atoms and the bridging hydrogen atom.

The electron localization function (Fig. 2) shows that triborane (**a**) has a basin in the center of the boron atoms with the population of 2.07e. It has a frontier with the three boron atoms, indicating a 3c–2e bond in accordance with the NBO results. Compound **a** has a disynaptic basin between the symmetric boron atoms with 0.71e. This result is in accordance with the value obtained by NBO methods for compound **a** (Table 2). When the triborane molecule has the stored proton, the situation is quite different. In **b** the stored hydrogen uses the monoelectronic basin mentioned before and forms a hydrogenated basin which has frontier with two symmetrical boron atoms indicating a 3c–2e bond. For the compound **c** we found the same situation with two 3c–2e bonds, but now with an interaction between these two basins.

The results obtained here give an extensive view into the bonding characteristics. More specifically, they characterize very clearly the effect of attachment of ammonia into triborane in hydrogen storage. Furthermore, they are in good accordance with the observed experimental behavior of compound **c**.

Acknowledgments

The authors acknowledge the grant of CIMO (TM-06-4394) and the generous computing time given by the CSC (Centre of Scientific Computing, Espoo, Finland).

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.inoche.2007.07.019.

References

- [1] C.W. Yonn, L.G. Sneddon, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 13992–13993.
- [2] M. Chandra, Q.J. Xu, *J. Power Sources* 156 (2006) 190–194.
- [3] R.J. Keaton, J.M. Blacquiere, R.T. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* doi:10.1021/ja066860i.
- [4] F.H. Stephens, R.T. Baker, M.H. Matus, D.J. Grant, D.A. Dixon, *Angew. Chem., Int. Ed.* 46 (2007) 746.
- [5] U. Häussermann, H. Blomqvist, D. Noréus, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 3684.
- [6] (a) R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Clarendon Press, Oxford, 1990;
(b) P. Popelier, *Atoms in Molecules – An Introduction*, Prentice Hall, Singapore, 2000;
(c) MORPHY98, a program written by P.L.A. Popelier with a contribution from R.G.A. Bone, UMIST: Manchester, England, 1998;
(d) F.W. Biegler-König, R.F.W. Bader, T. Ting-Hua, *J. Comput. Chem.* 3 (1982) 317;
(e) F.W. Biegler-König, J. Schönborn, AIM2000 Version 2.0, University of Applied Sciences, Bielefeld, Germany, 2002.
- [7] (a) A.D. Becke, K.E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* 98 (1999) 5397;
(b) ToPMoD input Manual, Stéphane Noury, Xénophon Krokidis, Frank Fuster and Bernard Silvi, Laboratoire de Chimie Théorique

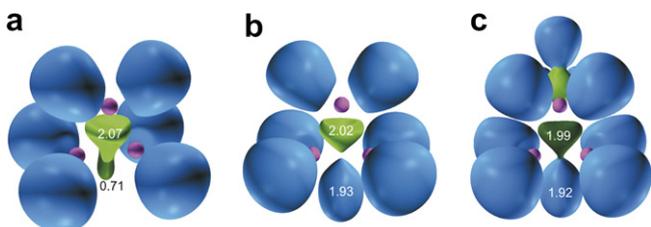


Fig. 2. ELF representation at 0.7 for the triborane compounds **a**, **b** and **c** studied at MP2/6-311++G**.

- (UMR-CNRS 7616) Université Pierre et Marie Curie, 75252 Paris
cédex, France.
- [8] (a) A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* 88 (1988) 899;
(b) F. Weinhold, C. Landis, *Valency and Bonding – A Natural Bond
Orbital Donor–Acceptor Perspective*, Cambridge University Press,
Cambridge, 2005;
- (c) E.D. Glendening, J.K. Badenhoop, A.E. Reed, J.E. Carpenter,
J.A. Bohmann, C.M. Morales, F. Weinhold, *NBO 5.0*, Theoretical
Chemistry Institute, University, Wisconsin, Madison, 2001.
- [9] C. Møller, M.S. Plesset, *Phys. Rev.* 46 (1934) 618.
- [10] M.J. Frisch et al., *Gaussian 03*, Revision C.02, 2004.
- [11] D.B. Chesnut, *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 4307.

10. Referencias bibliográficas

- (1) E. Frankland, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, **142**, 417, (1852).
- (2) F. A. Kekulé, *Ann. Chem.* **104**, 129, (1857).
- (3) A. W. H. Kolbe, *Ann. Chem.* **101**, 257, (1857).
- (4) F. A. Kekulé, *Ann. Chem.* **106**, 129, (1858).
- (5) F. A. Kekule, *Bulletin de la Societe Chimique de Paris*. **3**, 98, (1865).
- (6) F.A. Kekule, *Liebigs Annalen der Chemie*. **137**, 129, (1866).
- (7) A. S. Couper, *Ann. Chim. Phys.* **53**, 469, (1858).
- (8) A. M. Buterlov, *Z. Chem. Pharm.* **4**, 549, (1861).
- (9) J. H. Van't Hoff, *Arch. Neerland. Sci.* **9**, 445, (1874).
- (10) J. A. Le Bel, *Bull. Soc. Chim. France*. **22**, 337, (1874).
- (11) A. Werner, *Z. Anorg. Chem.* **3**, 267, (1893).
- (12) J. J. Thomson, *Phil. Mag.* **44**, 293, (1897).
- (13) N. Bohr, *Phil. Mag.* **26**, 1, (1913).
- (14) G. N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **38**, 762, (1916).
- (15) W. Kossel, *Ann. Physik.* **49**, 229, (1916).
- (16) I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **41**, 1543, (1919).
- (17) G. N. Lewis, *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, The Chemical Catalog Co.: New York, (1923).
- (18) a) W. Heitler; F. London, *Z. Phys.* **44**, 455, (1927). b) F. London, *Sommerfeld Festschrift*. 104, (1928). c) H. Eyring; M. Z. Polanyi, *Phys. Chem. B.* **12**, 279, (1931). d) M. Polanyi, *Atomic Reactions*; Williams & Norgate: London, (1932).
- (19) F. Hund, *Z. Phys.* **36**, 657, (1926).
- (20) R. S. Mulliken, *Phys. Rev.* **32**, 186, (1927).
- (21) J. E. Lennard-Jones, *Trans. Faraday Soc.* **25**, 668, (1929).
- (22) E. Schrödinger, *Ann. Phys.* **79**, 361, (1926).
- (23) R. J. Gillespie, *J. Chem. Educ.* **47**, 18, (1970).
- (24) L. Pauling, *The Nature of Chemical Bond*; Cornell University Press: London (1959).
- (25) E. N. Lassettre, *Chem. Rev.* **20**, 259, (1937).

- (26) I. Langmuir, *Science* **54**, 59, (1921).
- (27) T. M. Lowry, *Trans. Faraday Soc.* **18**, 285, (1923).
- (28) T. M. Lowry, *J. Chem. Soc.* **123**, 822, (1923).
- (29) N. V. Sidgwick, *The Electronic Theory of Valency*, Clarendon Press: Oxford. (1927).
- (30) O. Mó; M. Yañez. *Enlace Químico y Estructura Molecular*. J. M. Bosch Editor: Barcelona: (2000).
- (31) A.E. Reed; L. A. Curtis; F. Weinhold, *Chem. Rev.* **88**, 899, (1988).
- (32) K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* **55**, 1236, (1971).
- (33) R. F. W. Bader, *Chem. Rev.* **91**, 893, (1991).
- (34) R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules a Quantum Theory*. Clarendon Press: Oxford (1990).
- (35) A. D. Becke; K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **98**, 5397, (1999).
- (36) G. Wittig; U. Schollkopf, *Chem. Ber.* **87**, 1318, (1954).
- (37) S. Stevens; E. M. Creighton; A.B. Gordon; M. MacNicol, *J. Chem. Soc.*, 3139, (1928).
- (38) J. S. Clark, *Chemistry, a Practical Approach in Chemistry*. University Press: Oxford. (2002).
- (39) O. I. Kolodiazhnyi, *Phosphorus Ylides: Chemistry and Application in Organic Synthesis*, Wiley-VHC: Weinheim (1999).
- (40) B. E. Maryanoff; A. B. Reitz, *Chem. Rev.* **89**, 863, (1989).
- (41) A. H. Li; L. X. Dai; K. Aggarwal, *Chem. Rev.* **97**, 2341, (1997).
- (42) D-Cai Fang; Xiao-Yuan Fu, *Theochem* **59**, 455, (1998).
- (43) W. C. Lu; N. B. Wong; R. Q. Zhang, *Theor. Chem. Acc.* 206, (2002).
- (44) A. L. Reed; F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 3586, (1986).
- (45) A. L. Reed; P.v.R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 1434, (1990).
- (46) E. Magnusson, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 7940, (1990).
- (47) D. G. Gilheany, *Chem. Rev.* **94**, 1339, (1994).
- (48) H. Schmidbaur; W. Buchner; D. Scheutzow, *Chem. Ber.* **106**, 1251, (1973).
- (49) T. Naito; S. Nagase; H. Yamataka, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 10080, (1994).
- (50) S. M. Bachrach, *J. Org. Chem.* **57**, 4367, (1992).
- (51) J. A. Dobado; H. Martínez-García; J. Molina; M. R. Sundberg, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 1144, (2000).

- (52) N. Takashi; S. Nagase; H. Yamakata, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 10080, (1994).
- (53) A. Dransfeld; A. Forro; T. Veszprémi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 2475, (2000).
- (54) L. Nyulászi; T. Veszprémi; J. Réffy, *J. Phys. Chem.* **99**, 10142, (1995).
- (55) R. A. Eades; P. G. Gassman; D. A. Dixon, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 1066, (1981).
- (56) P. Molina; M. Aljarin, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 355, (1989).
- (57) L. Nyulászi; T. Veszprémi, *J. Phys. Chem.* **100**, 6456, (1996).
- (58) D. B. Chesnut, *Heteroatom Chem.* **11**, 341, (2000).
- (59) P. M. Mitrasinovic, *J. Comput. Chem.* **22**, 1387, (2001).
- (60) P. M. Mitrasinovic, *J. Phys. Chem. A.* **106**, 7026, (2002).
- (61) P. M. Mitrasinovic, *Chem. Phys.* **286**, 1, (2003).
- (62) H. Staudinger; J. Meyer, *Helv. Chim. Acta.* **2**, 635, (1919).
- (63) P. M. Fresneda; P. Molina, *Synlett* **1**, 1 (2004).
- (64) H. Wamhoff; G. Richardt; S. Stölben, *Adv. Heterocycl. Chem.* **64**, 159 (1995).
- (65) J. Barluenga; F. Palacios, *Org. Prep. Proced. Int.* **23**, 1, (1991).
- (66) M. Pailer; E. Haslinger, *Monatsh. Chem.* **101**, 508, (1970).
- (67) J. A. Kloeck; K. L. Leschinski, *J. Org. Chem.* **43**, 1460, (1978).
- (68) C. Raeck; S. Berger, *J. Org. Chem.* **21**, 4934, (2006).
- (69) R. Smith; P. Gantzel; A. Rheinhold; L. Arnold ; J. Protasiewicz, *Organomet.* **23**, 5124, (2004).
- (70) H. Zhi-Zhen; H. Xian; H. Yao-Zeng, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, **2**, 95, (1995).
- (71) V. Pamidighantan; J. Sudhakar, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 1899 (1991).
- (72) W. C. Lu; C. C. Sun, *Theochem*, **593**, 1, (2002).
- (73) A. Koopel, *J. Phys. Chem. A.* **105**, 9575 (2001).
- (74) K. A. Ostoja, *Inorg. Chem.* **18**, 3307, (1979).
- (75) J. Rack, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 2638, (1995).
- (76) P. Skurski, *J. Chem. Phys.* **110**, 274, (1999).
- (77) J. Cossio, *J. Org. Chem.* **71**, 2839, (2006).
- (78) Y. Xue, *J. Phys. Chem. A.* **106**, 9053 (2002).
- (79) W. C. Lu, *Chem. Phys. Lett.* **311**, 491, (1999).

- (80) W. C. Lu, *J. Phys. Chem. B.* **107**, 2061 (2003).
- (81) J. Koketsu, *Inorg. Chem.* **36**, 694, (1997).
- (82) L. G. Sneddon; C. W. Yonn, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 13992, (2006).
- (83) U. Haussermann, *Inorg. Chem.* **41**, 3684, (2002).
- (84) V. Sudhakar, *J. Phys. Chem. B.* **110**, 8769, (2006).
- (85) L.G. Scanlon, *J. Phys. Chem. B.* **110**, 7688, (2006).
- (86) G. Mpourmpakis, *Nano Lett.* **6**, 1581, (2006).
- (87) D. Cao, *Nano Letters.* **4**, 1489, (2004).
- (88) X. Chen, *J. Phys. Chem. B.* **109**, 11525, (2005).
- (89) D. Resselhaus, M., Crabtree, G., Buchanan, M., Eds. *Basic Energy Needs for the Hydrogen Economy*; Basic Energy Sciences, Office of Science, U.S. Department of Energy: Washington, DC, 2003
- (90) R. J. Keaton, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 1844, (2007).
- (91) S. C. Amendola, *J. Power Sources* **85**, 186, (2000).
- (92) K. Fukumoto, *Int. J. Hydrogen Energy* **27**, 1029, (2002).
- (93) M. Chandra, *J. Power Sources* **156**, 190, (2006).
- (94) D. Jemmis, *Inorg. Chem.* **33**, 2317, (1994).
- (95) J. Li, *J. Phys. Chem.* **111**, 3294, (2007).
- (96) N. Gantasala, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 16397 (2003).
- (97) J. Cioslowski, *J. Phys. Chem.* **96**, 9264 (1992).
- (98) J. D. Hoefelmeyer; P. Gabbai, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 9054, (2000).
- (99) E. Krause; H. Polack, *H. Ber.* **59**, 777, (1926).
- (100) T. L. Chu; T. J. Weissman, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 23, (1956).
- (101) C. J. Harlan; T. Hascall; E. Fujita; J. R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 7274, (1999).
- (102) H. C. Brown; V. H. Dodson, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 2302, (1957).
- (103) S. I. Weissman; van Willigen, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 2285, (1965).
- (104) C. Elschenbroich; P. Kuhlkamp; A. Behrendt; K. Harms. *Chem. Ber.* **129**, 859, (1996).
- (105) I. Vidal; S. Melchor; I Alkorta; J. Elguero; M. R. Sundberg; J. A. Dobado, *Organometallics*, **25**, 5638, (2006).

- (106) I. Alkorta; I. Rozas; J. Elguero, *Theochem*, **537**, 139, (2001).
- (107) B. H. Bransden; C. J. Joachain, *Physics of Atoms and Molecules*, Longman Scientific & Technical: Nueva York, (1980).
- (108) W. J. Hehre; R. F. Stewart; J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **51**, 2657, (1969).
- (109) J. B. Collins; P.v.R. Schleyer; J. S. Binkely; J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **64**, 5142, (1976).
- (110) J. S. Binkley; J. A. Pople; W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 939, (1980).
- (111) M. S. Gordon; J. S. Binkley; J. A. Pople; W.J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 2979, (1982).
- (112) A. J. H. Watchers, *J. Chem. Phys.* **91**, 1062, (1970).
- (113) P. Hohenberg; H. Hohn, *Phys. Rev. B.* **136**, 864, (1964).
- (114) A. D. Becke, *Phys. Rev. Lett.* **38**, 3098, (1988).
- (115) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648, (1993).
- (116) C. Lee; W. Yang. R. G. Parr, *Phys. Rev B.* **37**, 785, (1988).
- (117) A. Savin; A. D. Becke; J. Flad; R. Nesper; H. Preuss; H. G. V. Schnering, *Angew. Chem. Int. Ed.* **30**, 409, (1991).
- (118) C. Møller; M.S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 618, (1934).
- (119) B. Roos; P. Taylor, *Chem. Phys.* **48**, 157, (1980)
- (120) R. J. Gillespie; I. Hartigai, *The VSEPR Model of Molecular Geometry*. Allyn & Bacon: Boston (1991).
- (121) R. J. Gillespie; P. L. A. Popelier, *Chemical Bonding and Molecular Geometry From Lewis to Electron Densities*. Oxford University Press: Oxford (2001).
- (122) R. J. Gillespie; E. A. Robinson, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **35**, 495, (1996).
- (123) R. F. W. Bader; P. J. MacDougal; C. D. H. Lau, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 1594, (1984).
- (124) R. J. Gillespie, *Coord. Chem. Rev.* **197**, 51, (2000).
- (125) R. J. Gillespie; I. Bytheway; E. A. Robinson, *Inorg. Chem.* **37**, 2911 (1998).
- (126) R. F. W. Bader; M. E. Stephens, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 7391, (1975).
- (127) X. Fradera; M. A. Austen; R. F. W. Bader, *J. Phys. Chem. A*, **103**, 304, (1999).
- (128) G. Hunter, *Int. J. Quantum Chem.* **29** 197 (1986).
- (129) W. L. Luken; J. C. Culberson, *Int. J. Quantum Chem.* **16**, 265, (1982).
- (130) A. Savin; A. D. Becke; J. Flad; R. Nesper; H. Preuss; H. G. V. Schnering, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **30**, 409 (1991).

- (131) B. Silvi; A. Savin, *Nature* **371**, 683 (1994).
- (132) R. M. Dreizel; E. K. U. Gross, *Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many Body*. Springer Verlag: Berlin (1990).
- (133) A. E. Reed; A. Curtis; F. Weinhold, *Chem. Rev.* **88**, 899 (1988).
- (134) P.O. Löwdin, *Adv. Quantum. Chem.* **5**, 185, (1970).
- (135) Gaussian 98, M. J. Frisch; G. W. Trucks; H. B. Schlegel; G. E. Scuseria; M. A. Robb; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery Jr; J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Rega, N.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. Gaussian 98, Revision A.11.4. Gaussian, Inc.; Pittsburgh PA, 2002
- (136) Gaussian 03, Revision B.05, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003
- (137) F. W. Biegler-Köning; R. F. W. Bader; T. H. Tang, *J. Comp. Chem.* **3**, 317, (1982).
- (138) S. Noury; X. Kokridis; F. Fuster; B. Silvi, *ToPMoD*; Laboratoire de Chimie Théorique, Université Pierre et Marie Curie: Paris, 1999.
- (139) P. L. A. Popelier; R. G. A. Bone, UMIST : Manchester, England, 1998.
- (140) F.W. Biegler-Köning; J. Schönbohm, AIM2000 Version 2.0, University of Applied Sciences, Bielefeld, Germany, 2002.
- (141) E. Pepcke; J. Lyons, *SciAn 1.2* SCRI Florida State University Tallahassee, 1996.
- (142) A. Sánchez-González; H. Martínez; S. Melchor; J. A. Dobado, *J. Phys. Chem. A.* **108**, 9188, (2004).
- (143) M. Epstein et al. *Inorg. Chem.* **37**, 3013, (1998).
- (144) M. R. Sundberg; A. Sánchez-Gonzalez, *Inorg. Chem.* **10**, 1229, (2007).
- (145) K. T. Giju, A. K. Phukan, E. D. Jemmis, *Angw. Chem. Int.* **42**, 539, (2003).