
Area: CE - Cs. Exactas y Naturales

Título del Trabajo: ESTUDIO ELECTRÓNICO DE LAS INTERACCIONES S...CL. UN ANÁLISIS BASADO EN LA TOPOLOGÍA DEL LAPLACIANO DE LA DENSIDAD ELECTRÓNICA.

Autores: BURALLI, GABRIEL J. - DUARTE, DARÍO J. R. - PERUCHENA, NÉLIDA M.

E-mail de Contacto: arabeshai@yahoo.com.ar

Teléfono: 0379-4457996 int. 101

Tipo de Beca: CIN - EVC

Resolución N°: 160/12

Período: 01/09/2012 - 01/04/2013

Proyecto Acreditado: 2010-F23. Interacciones moleculares inusuales. Densidad electrónica y Laplaciano en sistemas químicos de interés biológico y tecnológico. Secretaría General de Ciencia y Técnica. Período: 2011-2014.

Lugar de Trabajo: Facultad de Cs. Exactas y Naturales y Agrimensura

Palabras Claves: Laplaciano, Enlace de halógeno, Ácido/Base de Lewis

Resumen:

El enlace de halógeno EX, es una interacción del tipo (D-X...B) donde X puede ser yodo, bromo, cloro y en menor medida flúor, (D) es un átomo o grupo al que el halógeno se halla covalentemente unido y (B) es una especie química con pares electrónicos libres. La gran direccionalidad que presentan los EXs, los hacen únicos para determinadas aplicaciones en el campo de la ingeniería cristalina, la nanotecnología y el diseño de nuevos materiales y fármacos. Estudios anteriores demostraron que el tamaño y electro-positividad del agujero σ (en la región opuesta al enlace D-X) sobre el átomo de halógeno, aumenta cuando mayor es la electronegatividad del átomo/grupo D, formando EXs más fuertes y con distancias de interacción más cortas cuando se los enfrenta a bases de Lewis como NH_3 , OH_2 , $\text{O}(\text{CH}_3)_2$, SH_2 , etc.

En el presente trabajo se estudiaron los sistemas $\text{F-Cl}\cdots\text{SX}_2$ (con X= -H, -F, $-\text{CH}_3$) en donde se han sustituido los átomos de H de la base SH_2 por átomos/grupos de diferente electronegatividad (-F, $-\text{CH}_3$). La sustitución por estos átomos/grupos químicos de tan diferente naturaleza nos ha llevado a preguntarnos ¿Qué efecto tiene la adición de dichos grupos sobre la distribución de la densidad de carga electrónica sobre el átomo de azufre? ¿Cómo influyen sobre la geometría y fortaleza de estos complejos? ¿Cómo afecta la interacción a la concentración de carga de la capa de valencia (CCCV) de los átomos de Cl y S? son algunas de las preguntas directrices que este trabajo intenta responder. Para ello se realizaron cálculos de optimizaciones geométricas de monómeros y dímeros al nivel MP2/6-311++G(2d,2p) y un análisis topológico de la densidad de carga electrónica y de su función Laplaciana, en el marco de la Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (QTAIM), al nivel B3LYP/6-311++G(d,p).

Los resultados obtenidos demuestran que en todos los complejos los parámetros QTAIM: $\rho(r_b)$, $L(r_b)$, $V(r_b)$, $G(r_b)$ y $H(r_b)$ aumentan a medida que disminuye la distancia de interacción. El análisis topológico del Laplaciano de la densidad electrónica mostró que la interacción se produce entre la zona de concentración de carga que presenta la base de Lewis y la zona de disminución de carga que presenta el átomo de cloro. Además, se comprobó que los átomos de flúor y los grupos metilo en la base de Lewis tienden a concentrar densidad electrónica en la región donde se localizan los pares libres del átomo de azufre. Por otra parte, el estudio de los puntos críticos (pc) de la distribución $L(r)=-1/4\nabla^2\rho(r)$ muestra que las moléculas se orientan de modo que el pc (3,-3) "lumps" en la región de concentración de carga de la capa de valencia del átomo de S de la base de Lewis se alinea con el pc (3,+1) correspondiente al agujero ("hole") en la CCCV del átomo de cloro del ácido de Lewis. La evaluación de las propiedades topológicas sobre dichos puntos críticos pone de manifiesto que se produce un aumento de densidad electrónica en el pc (3,+1), mientras que en el pc (3,-3) se produce una disminución de la misma, siendo dicha variación máxima en los complejos con derivados fluorados y metilados. La información cuantitativa obtenida del análisis de estos puntos críticos resultó fundamental para profundizar acerca de la naturaleza de este tipo de interacciones.