

# 4

---

*Estudio topológico de los iones  
metonio y etonio*

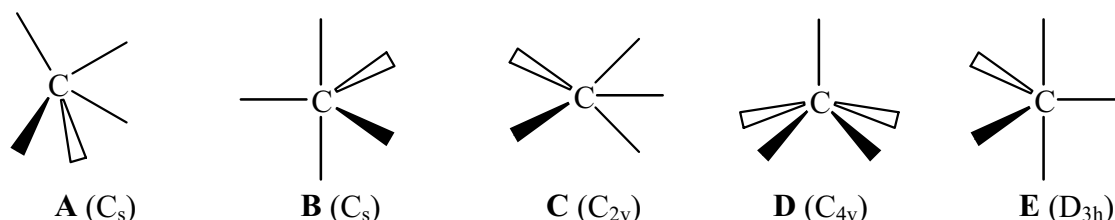
## 4.1 Ion metonio ( $\text{CH}_5^+$ ): metano protonado

### 4.1.1 Introducción

La estructura del ión metonio es la más simple y la más estudiada entre los iones carbonio, tanto a través de métodos teóricos como por medio de técnicas experimentales. El ión  $\text{CH}_5^+$  fue descubierto en 1952 por Tal'roze y Lyubimova [140] en estudios de espectrometría de masas.

Las evidencias para la formación del ión  $\text{CH}_5^+$  y de otros iones carbonios en fase gaseosa se obtuvieron por observación del intercambio H/D de alcanos en medios superácidos deuterados, ya que la observación directa de estos iones en solución es muy difícil debido a la baja concentración esperada y a su alta reactividad.

El interés acerca de este ión ha conducido a numerosos estudios, principalmente por la aparente dificultad de encontrar estructuras de mínima energía de geometría definida, un hecho que aún no ha sido probado experimentalmente. No obstante, se han propuesto teóricamente diversas estructuras [141] (Figura 4.1) y la energética de estos sistemas ha sido rigurosamente estudiada con los más sofisticados niveles de teoría [142-147].



**Figura 4.1:** Estructuras propuestas para el ion metonio ( $\text{CH}_5^+$ )

Cálculos *ab initio* de alta calidad [142] mostraron que la estructura A, con simetría  $C_s$ , es la más estable y corresponde a un mínimo en la superficie de energía potencial. Por lo tanto, es posible que esta especie pueda observarse experimentalmente.

El metano protonado posee una superficie de energía potencial que involucra unos 120 mínimos idénticos, cada uno de los cuales involucra una estructura con un enlace de 3c-2e en el grupo  $\text{CH}_2$ , y son interconvertibles con barreras de sólo unos 0,1 a 0,8 kcal mol<sup>-1</sup> [145].

Los cálculos han mostrado que, aunque la estructura A (Figura 4.1) representa el verdadero mínimo de energía, las otras estructuras (B-E) son prácticamente degeneradas. La barrera de interconversión para A-C calculada es de aproximadamente  $0,1 \text{ kcal mol}^{-1}$ , por lo que Schleyer y colaboradores [143] sugieren que el catión  $\text{CH}_5^+$  no tiene una estructura definida dado que los protones son sumamente móviles y, por lo tanto, la representación con un enlace 3c-2e es una simplificación.

Marx y Parrinello, usando cálculos de dinámica molecular *ab initio* [147], concluyeron que la especie  $\text{CH}_5^+$  se describe mejor por la estructura con simetría  $C_s$  (A), con un enlace 3c-2e, como había sido sugerido por Olah y colaboradores en 1969 [148]. De una manera general, los cálculos muestran que el catión  $\text{CH}_5^+$  sufre reordenamientos internos con suma facilidad (o, como Olah denomina, “bond-to-bond rearrangements”), y que el ión está mejor representado por la estructura A.

A pesar de los numerosos estudios experimentales [149-155] realizados, el ión  $\text{CH}_5^+$  ha resistido la caracterización espectroscópica hasta que Oka y col. [156] lograron obtener un espectro infrarrojo de alta resolución de esta especie. Si bien no fue posible realizar una asignación detallada de las líneas individuales dada la complejidad del espectro obtenido, los resultados no son inconsistentes con las predicciones teóricas [143, 146] de que esta especie sufre rápidos reordenamientos geométricos y que el término estructura debe ser refinado para describirla [157]

Para llegar a una mayor comprensión de la naturaleza del ión  $\text{CH}_5^+$  se hacen necesarios refinados estudios teóricos y experimentales [158]. Con ello, se espera sea posible inferir representaciones como las de la Figura 4.1 a partir de datos experimentales.

Sobre la base de cálculos *ab initio* [159], se ha propuesto la existencia de iones de mayor grado de coordinación ( $\text{CH}_6^+$ ,  $\text{CH}_7^+$ ). Estas especies, termodinámicamente inestables frente a procesos tales como protonación, pérdida de  $\text{H}_3^+$ , etc., resultan de interés dado que contribuyen a aumentar el conocimiento de carbocationes con alto grado de coordinación [159c]. Asimismo, la comprensión de la estructura y reactividad de estas especies puede contribuir a la comprensión de procesos químicos que ocurren en medios extremadamente ácidos, en los cuales se propone la existencia de intermediarios superelectrofilicos [160].

Con el objeto de realizar un aporte en la discusión acerca de la estructura del ión  $\text{CH}_5^+$ , se procedió al estudio topológico de la estructura A de la Figura 4.1.

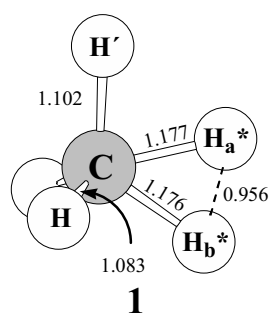
### 4.1.2 Método de cálculo

Las geometrías de equilibrio y las correspondientes frecuencias vibracionales del metano y del ión metonio (estructura A) fueron obtenidas a nivel MP2/6-31G\*\* sin restricciones e incluyendo todos los electrones. Las estructuras se caracterizaron como mínimos en la superficie de energía potencial por la ausencia de frecuencias armónicas vibracionales imaginarias. Los cálculos se realizaron con el programa Gaussian98 [161].

El análisis topológico y la evaluación de las propiedades locales se realizaron con el programa PROAIM [162] utilizando las funciones de onda obtenidas a nivel MP2(full)/6-311++G\*\* con el programa Gaussian98 [161].

### 4.1.3 Resultados y discusión

La geometría optimizada del catión  $\text{CH}_5^+$ , **1**, se muestra en la Figura 4.2, junto con los parámetros geométricos más relevantes.



**Figura 4.2:** Geometría del ión metonio ( $\text{CH}_5^+$ ) calculada a nivel MP2(full)/6-31G\*\*

En la estructura **1**, el grupo  $\text{CH}_2$  del enlace 3c-2e está ubicado en el plano que contiene un enlace C-H. La molécula de metano se ha distorsionado por la protonación de un enlace C-H (1,084 Å), resultando enlaces C-H\* considerablemente más largos (1,177 Å) y un ángulo  $\text{H}^*\text{-C-H}^*$  de  $48^\circ$ . El átomo de H que es coplanar con los enlaces C-H\* presenta una longitud

de enlace de 1,102 Å y forma un ángulo de 78,5° con el H\*. Los otros dos enlaces prácticamente no se modifican (1,083 Å con un ángulo H-C-H de 119,5°).

La Tabla 4.1 muestra las propiedades de la densidad de carga electrónica en algunos PCE seleccionados de metano y del catión metonio.

**Tabla 4.1:** Propiedades topológicas de la densidad de carga electrónica en los PCE de metano y el ión metonio<sup>a</sup>

Enlace	$\rho(\mathbf{r})$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$ \lambda_1 /\lambda_3$	$\varepsilon$	$G/\rho(\mathbf{r})$	$E_d$
<b>Metano</b>									
C-H	0,2813	-1,0106	-0,7029	-0,7029	0,3951	1,7790	0,0000	0,1578	-0,2970
<b>Metonio<sup>b</sup></b>									
C-H	0,2895	-1,1011	-0,8223	-0,7979	0,5190	1,5844	0,0305	0,0953	-0,3028
C-H'	0,2685	-0,9491	-0,7178	-0,6981	0,4668	1,5377	0,0281	0,1255	-0,2709
C-H <sub>a</sub> *	0,2251	-0,5468	-0,4993	-0,1637	0,1163	4,2930	2,0495	0,2687	-0,1972
C-H <sub>b</sub> *	0,2198	-0,5065	-0,5309	-0,1448	0,1691	3,1396	2,6674	0,2502	-0,1816

<sup>a</sup> R en Ångstrom y  $\rho(r_c)$ ,  $\nabla^2\rho(r_c)$ ,  $\lambda_i$  y  $E_d$  en u.a.

<sup>b</sup> H<sub>a</sub>\* y H<sub>b</sub>\* son los átomos de hidrógeno involucrados en el enlace 3c-2e y H' es el átomo de hidrógeno coplanar con dicho enlace.

Las propiedades topológicas en los enlaces C-H en metano y en el ión CH<sub>5</sub><sup>+</sup> son similares y corresponden a enlaces covalentes típicos, es decir, grandes valores de  $\rho(\mathbf{r})$ , valores negativos y considerablemente altos de  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ , valores de  $|\lambda_1|/\lambda_3$  mayores que 1, valores relativamente bajos de la relación  $G/\rho(\mathbf{r})$  y valores negativos considerables de E.

Los enlaces C-H\* del catión muestran valores más bajos de  $\rho(\mathbf{r})$  y valores menos negativos de  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  aunque, de todos modos, los valores de las propiedades corresponden a interacciones de tipo covalente. Es interesante destacar, sin embargo, que el valor del laplaciano en los enlaces C-H\* se reduce aproximadamente a la mitad en comparación con dicho valor en metano (ver Tabla 4.1).

Teniendo en cuenta que el Laplaciano da cuenta de la acumulación de la densidad de carga electrónica, sobre la base de estos valores puede decirse que en el metano la densidad de carga se acumula en la dirección de los enlaces C-H en cambio en los enlaces C-H\* del metonio se produce una redistribución de la carga en el enlace 3c-2e. Así, se observa que el valor del Laplaciano se reduce a aproximadamente la mitad en cada enlace.

Es de destacar que el análisis topológico indica la existencia de un punto crítico en cada enlace C-H\* en el enlace 3c-2e, con propiedades similares, contrariamente a lo que ocurre en iones carbonio superiores donde se encuentra un PC en un enlace C-H\* y otro PC en el enlace

H\*-H\* [163]. En el contexto de la teoría AIM, la ausencia de PCE entre los átomos de H\* indica que formalmente no existe enlace entre ellos. La inexistencia de PCE entre los átomos de hidrógeno involucrados en el enlace 3c-2e podría ser la causa del fácil reordenamiento estructural que experimenta el ión CH<sub>5</sub><sup>+</sup>. Debido a que en los iones carbonio superiores existe un PCE entre los átomos de hidrógeno y las barreras de activación para los rearrreglos enlace-a-enlace no son nulas, puede pensarse que el reordenamiento de los enlaces se torna más difícil ya que exige la rotura del enlace H\*-H\*.

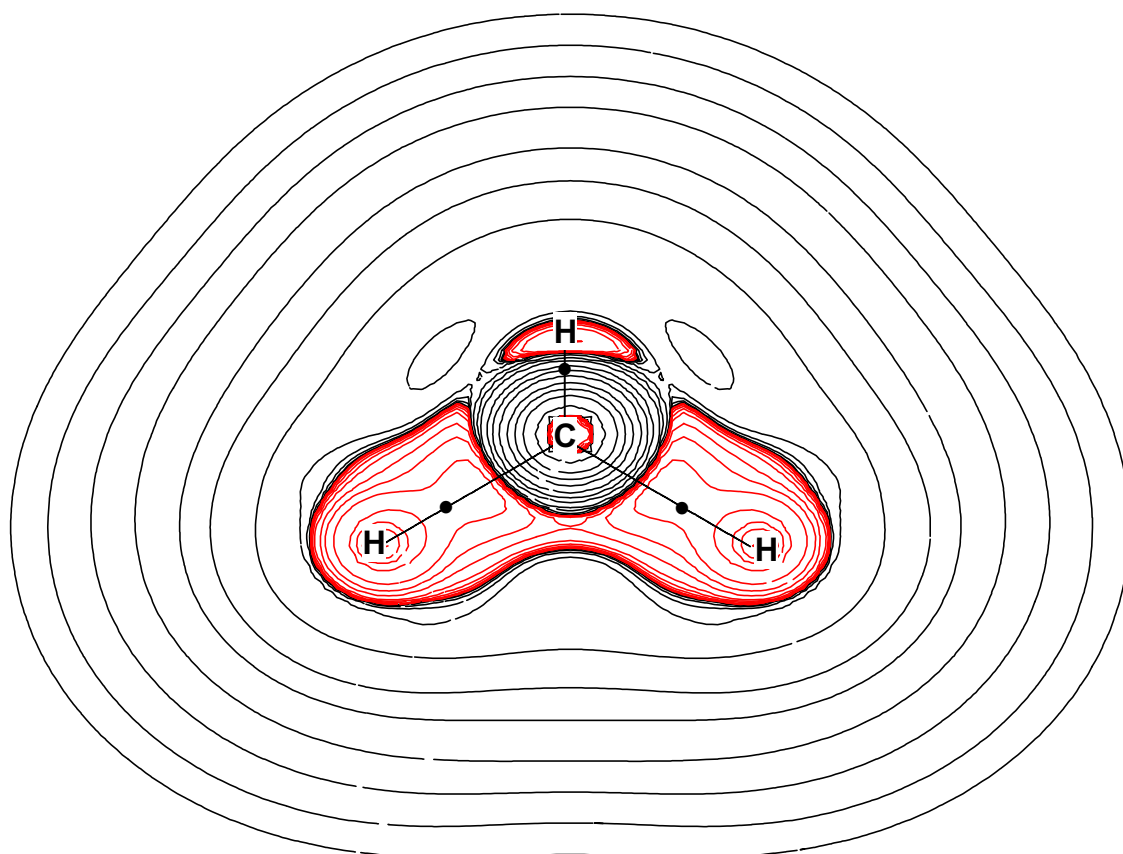
Resulta interesante imaginar una relación entre el grado de flexibilidad del ión metonio y la existencia de PC en los enlaces C-H\* asumiendo una muy pequeña barrera para la interconversión de los enlaces debido a que no resulta necesario romper el enlace H\*-H\*. Así, existe una diferencia muy pequeña entre los distintos átomos de hidrógeno enlazados al átomo de carbono, lo que puede explicar la alta interconvertibilidad del ión CH<sub>5</sub><sup>+</sup>, como se observa experimentalmente.

Los altos valores de elipticidad de los enlaces C-H\* reflejan una inestabilidad estructural [164, 165], probablemente asociada a la existencia de enlaces de tres-centros-dos-electrones.

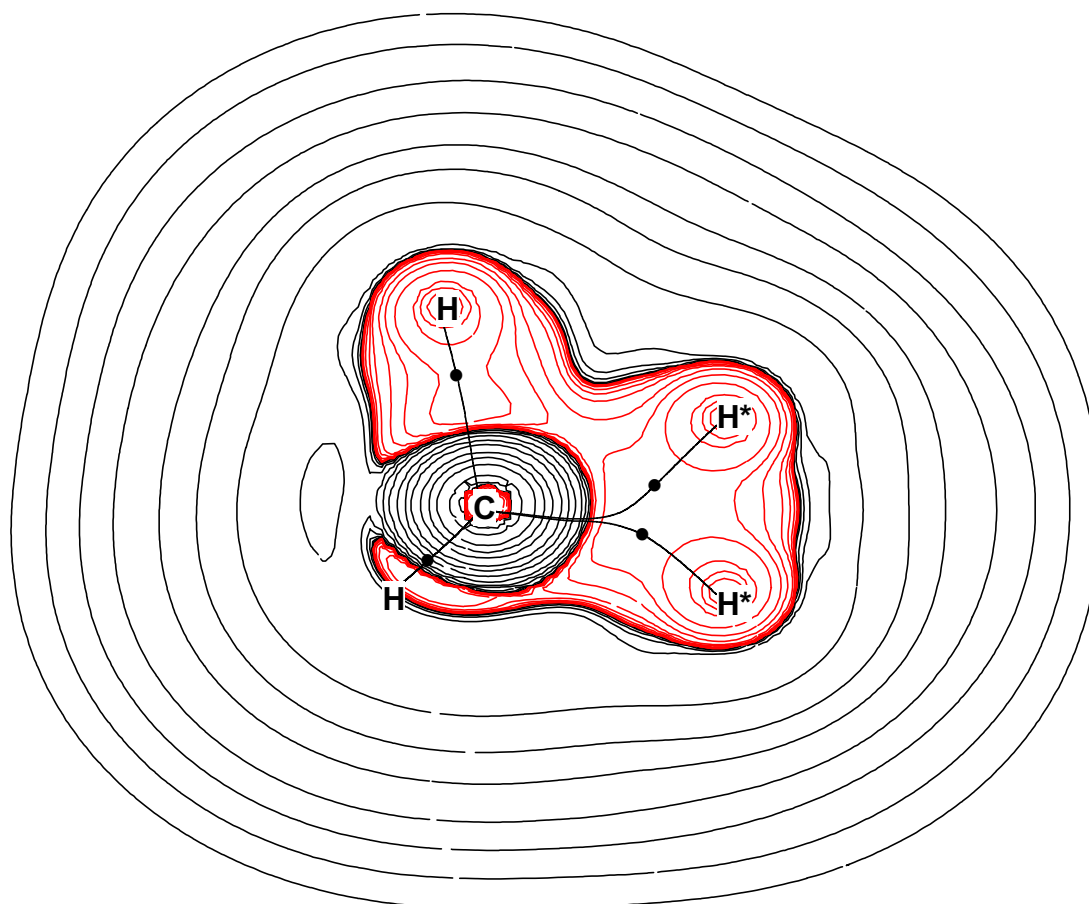
En las Figuras 4.3 y 4.4 se muestran los mapas de contorno de la distribución del Laplaciano de la densidad  $\nabla^2\rho$  con los grafos superpuestos para metano y el ión metonio, respectivamente. En el primer caso el plano de la figura contiene al átomo de carbono y a dos átomos de hidrógeno. En el segundo caso, el plano contiene al átomo de carbono y a los dos átomos de hidrógeno del enlace 3c-2e, y a un átomo de hidrógeno.

El análisis de las Figuras 4.3 y 4.4 permite visualizar las características topológicas de los enlaces C-H. Coincidentemente con el análisis realizado precedentemente de las propiedades de  $\rho(\mathbf{r}_c)$ , puede verse que los puntos críticos de enlace entre los átomos de carbono y de hidrógeno se encuentran en una región de acumulación de carga, evidenciando el carácter covalente de la interacción entre estos átomos.

En la Figura 4.4 puede apreciarse claramente la naturaleza covalente de los enlaces C-H\*. El ángulo de enlace H\*-C-H\* relativamente pequeño en CH<sub>5</sub><sup>+</sup> conduce a una concentración de la carga electrónica que involucra a los tres átomos, dando lugar a un enlace de tres centros-dos electrones del tipo H\*-C-H\*, bien caracterizado por la topología de  $\nabla^2\rho(r)$ .



**Figura 4.3:** Mapa de contorno de la distribución del Laplaciano de la densidad,  $\nabla^2\rho$ , en el plano que contiene un grupo H-C-H de metano. Las líneas de color rojo representan regiones de concentración de carga electrónica y las líneas de color negro denotan regiones de disminución de carga electrónica. También se indica el grafo molecular en el cual los puntos críticos de enlace se indican con puntos negros. Los contornos del Laplaciano de la densidad de carga electrónica aumentan y disminuyen desde el contorno cero en pasos de  $\pm 2 \times 10^n$ ,  $\pm 4 \times 10^n$  y  $\pm 8 \times 10^n$ , con n desde  $-3$  e incrementándose por unidad.



**Figura 4.4:** Mapa de contorno de la distribución del Laplaciano de la densidad,  $\nabla^2\rho$ , para el ión metonio con el grafo molecular superpuesto. El plano de la figura contiene al átomo de carbono, a los dos átomos de hidrógeno del enlace 3c-2e y a un átomo de hidrógeno. Las líneas de color rojo corresponden a valores negativos de  $\nabla^2\rho$  mientras que la de color negro corresponden a valores positivos. Los puntos críticos de enlace se marcan con puntos. Los contornos del Laplaciano de la densidad de carga electrónica aumentan y disminuyen desde el contorno cero en pasos de  $\pm 2 \times 10^n$ ,  $\pm 4 \times 10^n$  y  $\pm 8 \times 10^n$ , con n desde  $-3$  e incrementándose por unidad.



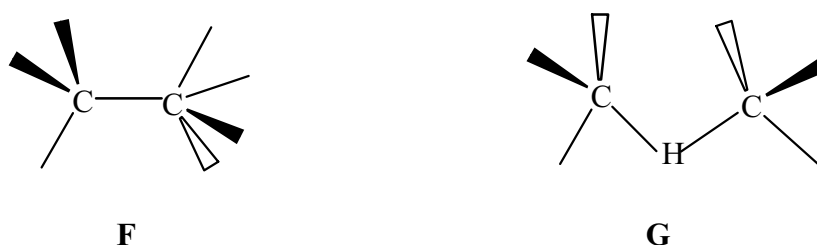
La Figura 4.4, en coincidencia con los valores del Laplaciano de la densidad reportados en la Tabla 4.1, permite distinguir diferencias entre los enlaces C-H\* involucrados en el enlace 3c-2e y los otros enlaces C-H. Sin embargo, aún cuando en el primer caso los valores del Laplaciano son más bajos, todos los enlaces C-H pueden caracterizarse como interacciones de carga compartida, con acumulación de carga electrónica entre los núcleos. También puede observarse en la Figura 4.4 la red de trayectorias de los enlaces donde puede apreciarse en el enlace 3c-2e la existencia de dos PC, uno en cada enlace C-H\* y la ausencia de PC entre los átomos de hidrógeno designados por H\*.

La ausencia de PCE entre los átomos H\* permite decir que, al menos desde el punto de vista topológico, el átomo de carbono en el ión  $\text{CH}_5^+$  está realmente enlazado a cinco átomos de carbono.

## 4.2 Ion etonio ( $\text{C}_2\text{H}_7^+$ ): etano protonado

### 4.2.1 Introducción

En el caso de la protonación de etano, el ataque del electrófilo puede ocurrir tanto en el enlace  $\sigma_{\text{C-H}}$ , generando el ion H-etonio, como en el enlace  $\sigma_{\text{C-C}}$ , con un hidrógeno puente entre los átomos de carbono, generando en este caso el ion C-etonio (Estructuras F y G de la Figura 4.5).



**Figura 4.5:** Estructuras de los iones H-etonio (F) y C-carbonio (G)

\b(H\)

Estudios experimentales de protonación en fase gaseosa [166] mostraron la existencia de cationes  $C_2H_7^+$  isoméricos, con una diferencia de energía del orden de 7-8 Kcal.mol<sup>-1</sup>. Estas especies también fueron identificadas por espectroscopía IR en fase gaseosa [167].

Carneiro y colaboradores [168] realizaron cálculos ab initio y mostraron que el ion C-etonio es más estable que el catión H-etonio por 4,4 Kcal.mol<sup>-1</sup>. Este resultado es consistente con las reacciones de intercambio H/D en superácidos marcados isotópicamente [169].

Más recientemente [170] se ha demostrado que el ión  $C_2H_7^+$  presenta tres isómeros a baja temperatura: el isómero protonado en el enlace  $\sigma_{C-C}$ , un isómero protonado en el enlace  $\sigma_{C-H}$  y un isómero resultante de la interacción de una molécula de  $H_2$  con el ión  $C_2H_5^+$ . La estructura más estable es la que corresponde al ión C-etonio, seguida por el ión H-etonio y el complejo  $C_2H_5^+.H_2$ , de mayor energía.

La predicción teórica realizada por East y col. [170] ha abierto la posibilidad para la reinterpretación de algunos resultados experimentales. Particularmente, el isómero de alta energía en experimentos realizados por Hiraoka y Kebarle [166] y Yeh, Price y Lee [167] puede caracterizarse mejor como el complejo  $C_2H_5^+.H_2$  que como el isómero H-etonio, contrariamente a lo que se sostenía hasta el momento [166-168]. Sin embargo, las discrepancias con los experimentos son aún serias y se hacen necesarios posteriores experimentos para resolverlas.

En un intento por contribuir a un mayor conocimiento de las características estructurales de los isómeros del ión  $C_2H_7^+$ , en este trabajo se estudian las propiedades topológicas de las tres especies mencionadas.

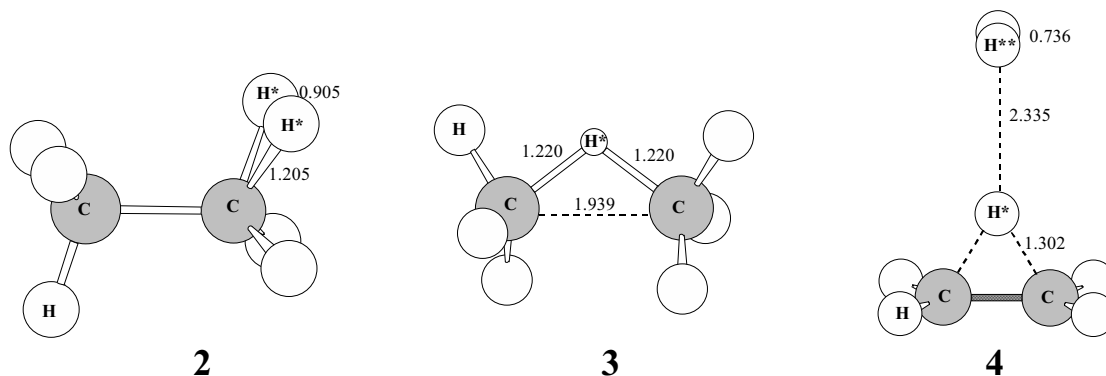
#### 4.2.2. Método de cálculo

Las geometrías de equilibrio y las correspondientes frecuencias vibracionales del etano y de los distintos isómeros del ión etonio se optimizaron a nivel MP2/6-31G\*\* sin restricciones e incluyendo todos los electrones. Las estructuras se caracterizaron como mínimos en la superficie de energía potencial por la ausencia de frecuencias armónicas vibracionales imaginarias. Los cálculos se realizaron con el programa Gaussian98 [161].

El análisis topológico y la evaluación de las propiedades locales se realizaron con el programa PROAIM [162] utilizando las funciones de onda obtenidas a nivel MP2(full)/6-311++G\*\* con el programa Gaussian98 [161].

### 4.2.3. Resultados y discusión

Las geometrías optimizadas de los cationes H-etonio, C-etonio y del complejo  $C_2H_5^+ \cdot H_2$  se muestran en la Figura 4.6, junto con los parámetros geométricos más relevantes.



**Figura 4.6:** Geometrías de los cationes  $C_2H_7^+$  calculadas a nivel MP2(full)/6-31G\*\*

La Tabla 4.2 muestra las propiedades de la densidad de carga electrónica en algunos PCE seleccionados de etano y de los tres isómeros estudiados del etano protonado. También se incluyen las longitudes de enlace.

La protonación de un enlace C-H al formar el ión H-etonio (2) no produce cambios geométricos ni electrónicos importantes en el resto de la molécula de etano, a juzgar por las longitudes de enlace C-C y C-H y las propiedades topológicas en los PCE del grupo  $CH_3$  no protonado. Los enlaces C-H\* pertenecientes al enlace 3c-2e son considerablemente más largos (1,205 Å) que los correspondientes enlaces en etano (1,088 Å), con un ángulo H\*-C-H\* de 44°. Los valores de densidad y del Laplaciano de la densidad en los PC de estos enlaces son más bajos que en la molécula de etano. Cabe destacar que la longitud de los enlaces C-H\* es mayor y el ángulo H\*-C-H\* es menor que los correspondientes valores encontrados en el ión metonio, sugiriendo un menor compromiso del átomo de carbono en el enlace de tres centros. La alta elipticidad en el PC del enlace C-H\* está asociada con la disminución del valor de  $\lambda_2$  respecto de  $\lambda_1$ . Estos altos valores, también encontrados en enlaces 3c-2e de otros iones carbonio [163], reflejan una inestabilidad estructural [164, 165].

Es necesario destacar que, a diferencia de lo observado en el ión metonio, existe un enlace H\*-H\*. Este enlace presenta un valor de  $\rho(\mathbf{r})$  de 0,2217 u.a. y un valor de  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  de -0,5989 u.a., con el resto de las propiedades típicas de un enlace covalente.

En el caso del ión C-etonio, **3**, la inserción de un H en el enlace C-C no produce cambios importantes en las longitudes ni en las propiedades topológicas de los enlaces C-H de los grupos metilo (1,091 Å). La longitud del enlace C-H\* es mayor que en el caso del ión H-etonio (1,220 Å) y el ángulo C-H\*-C es de 105,3°, en esta estructura con alta simetría.

**Tabla 4.2:** Propiedades topológicas de la densidad de carga electrónica en los PCE de etano y los iones etonio<sup>a</sup>. También se incluyen las longitudes de enlace.

Enlace	R	$\rho(\mathbf{r})$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$ \lambda_1 /\lambda_3$	$\varepsilon$	G/ $\rho(\mathbf{r})$	$E_d$
<b>Etano</b>										
C-H	1,088	0,2820	-1,0147	-0,7055	-0,6995	0,3904	1,8071	0,0085	0,1578	-0,2983
C-C	1,522	0,2539	-0,6839	-0,4817	-0,4817	0,2795	1,7234	0,0000	0,2044	-0,2229
<b>H-etonio</b>										
C-H*	1,205	0,2123	-0,3872	-0,3569	-0,1022	0,0719	4,9638	2,4911	0,6585	-0,2366
H*-H*	0,905	0,2217	-0,5989	-0,5556	-0,2019	0,1586	3,5031	1,7518	0,1727	-0,1880
C-H <sub>(CH3)</sub>	1,084	0,2893	-1,0645	-0,7652	-0,7480	0,4485	1,7061	0,0230	0,1279	-0,3031
C-H <sub>(CH4)</sub>	1,092	0,2844	-1,0503	-0,7871	-0,7579	0,4947	1,5911	0,0385	0,1093	-0,2937
C-C	1,517	0,2483	-0,6929	-0,4504	-0,4450	0,2025	2,2242	0,0121	0,3045	-0,2488
<b>C-etonio</b>										
C-H*	1,220	0,1774	-0,3329	-0,3087	-0,2227	0,1985	1,5552	0,3864	0,4921	-0,1705
C-H <sub>(CH3)</sub>	1,091	0,2881	-1,0764	-0,7934	-0,7761	0,4931	1,6090	0,0224	0,1052	-0,2995
<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>.H<sub>2</sub></b>										
C-C	1,380	0,3227	-1,0035	-0,6825	-0,5452	0,2242	3,0441	0,2519	0,3387	-0,3602
C-H <sub>(CH2)</sub>	1,082	0,2978	-1,1650	-0,8560	-0,8400	0,5310	1,6120	0,0190	0,0772	-0,3142
C-H*	1,302	0,1967	-0,3055	-0,4237	-0,1650	0,2833	1,4956	1,5676	0,3381	-0,1428
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> -H <sub>2</sub>	2,335	0,0073	0,0209	-0,0068	-0,0062	0,0339	0,2006	0,1003	0,5890	0,0008
H**-H**	0,736	0,2660	-1,1210	-0,9043	-0,9025	0,6858	1,3186	0,0021	0,0000	-0,2803

<sup>a</sup> R en Ångstrom y  $\rho(r_c)$ ,  $\nabla^2\rho(r_c)$ ,  $\lambda_i$  y E en u.a.

Las propiedades topológicas en los enlaces C-H del ión H-etonio son similares a las de los enlaces C-H en etano. Éstas corresponden a enlaces covalentes típicos, es decir, grandes valores de  $\rho(\mathbf{r})$ , valores negativos y considerablemente altos de  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ , valores de  $|\lambda_1|/\lambda_3$  mayores que 1, valores relativamente bajos de la relación G/ $\rho(\mathbf{r})$  y valores negativos considerables de E. Igual situación se presenta en el enlace C-C del catión, en comparación con el mismo enlace en etano

La formación del catión C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>.H<sub>2</sub>, **4**, en cambio, produce importantes cambios en la geometría y, consecuentemente, en la distribución electrónica. La longitud del enlace C-C es

mucho menor que en etano (1,380 Å) y, aunque los enlaces C-H son sólo algo más cortos (1,082 Å), son coplanares con el enlace C-C. La longitud de los enlaces C-H\* es mayor que en el caso del ión C-etonio, con una menor apertura en el ángulo H\*-C-H\* (64°). La pseudomolécula de hidrógeno está a una distancia de 2,331 Å del fragmento C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>, ubicada de modo que el enlace es perpendicular al enlace C-C, y la longitud del enlace H\*\*<sup>-</sup>-H\*\* es 0,736 Å (al mismo nivel de cálculo, la longitud del enlace en la molécula H<sub>2</sub> es 0,734 Å).

El enlace C-H\* del enlace 3c-2e, en cambio, muestra valores más bajos de  $\rho(\mathbf{r})$  y valores menos negativos de  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ . De todos modos, los valores de las propiedades corresponden a una interacción de carga compartida como en la de un enlace de tipo covalente.

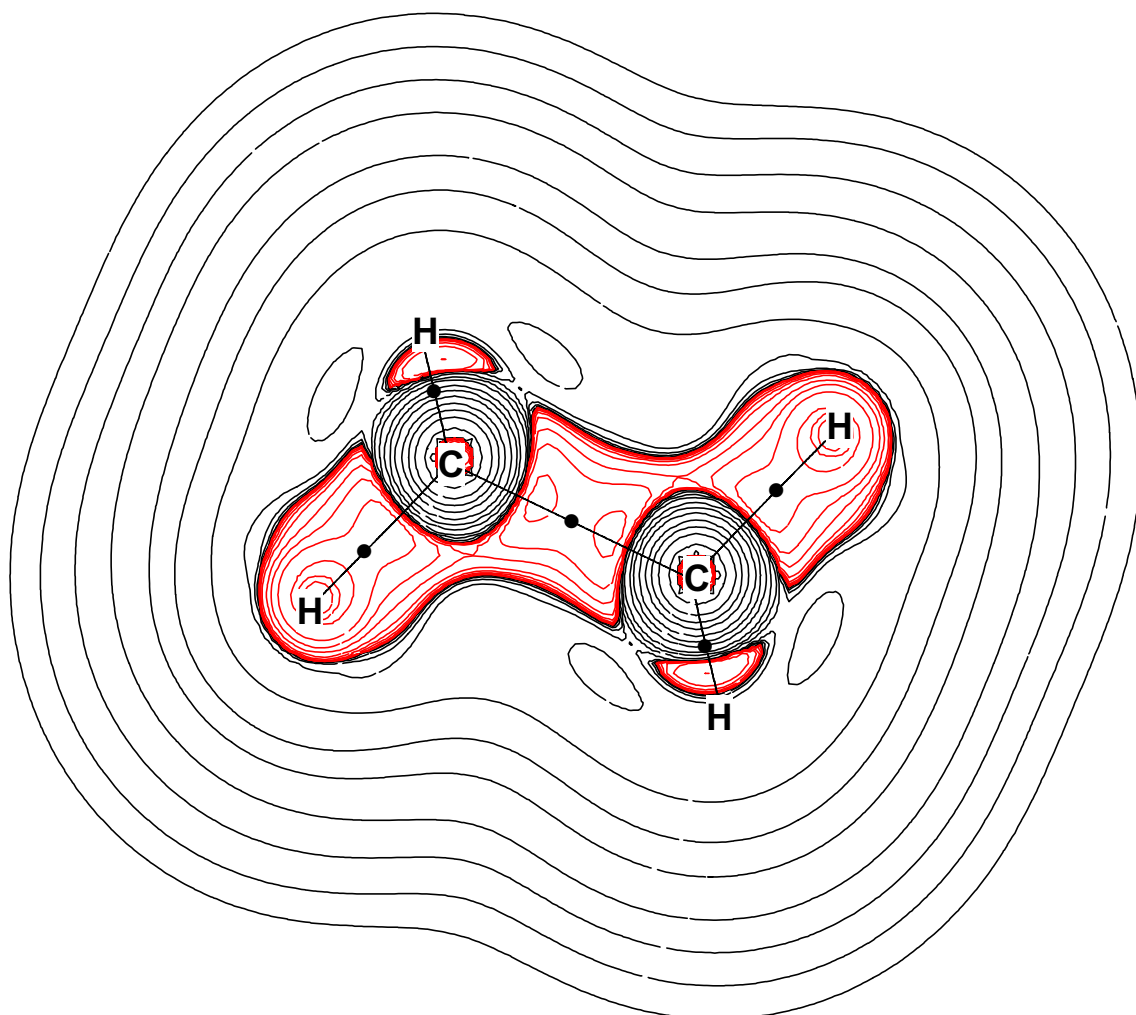
En la Figura 4.7 se muestra el mapa de contorno de la distribución del Laplaciano de la densidad  $\nabla^2\rho$ , con el grafo superpuesto, para etano. El plano de la figura contiene a los dos átomos de carbono y a dos átomos de hidrógeno.

Coincidentemente con las propiedades reflejadas en la Tabla 4.2, la Figura 4,7 permite observar que los enlaces C-C y C-H son de naturaleza covalente y que los puntos críticos de estos enlaces se ubican en zonas de acumulación de carga.

En la Figura 4.8 se muestra el mapa de contorno de la distribución del Laplaciano de la densidad  $\nabla^2\rho$  para el ión H-etonio, **2**. Se ha superpuesto el grafo respectivo y el plano de la figura contiene a los átomos de carbono y al enlace C-H\* del enlace 3c-2e.

El análisis de la figura permite visualizar las características topológicas de los enlaces anticipadas con el análisis de los valores de la Tabla 4.2. En el caso del enlace 3c-2e puede apreciarse que los puntos críticos correspondientes a los enlaces C-H\* y H\*-H\* se encuentran en una región de acumulación de carga, evidenciando el compromiso de los tres átomos en dicho enlace.

Las diferencias entre el ión H-etonio y el ión metonio se observan claramente si se comparan las Figuras 4.4 y 4.8. En el ión metonio, las trayectorias de los enlaces muestran que todos los átomos de hidrógeno están enlazados al átomo de carbono. En cambio, en el ión H-etonio se observa un el enlace 3c-2e del tipo C-H\*-H\*.



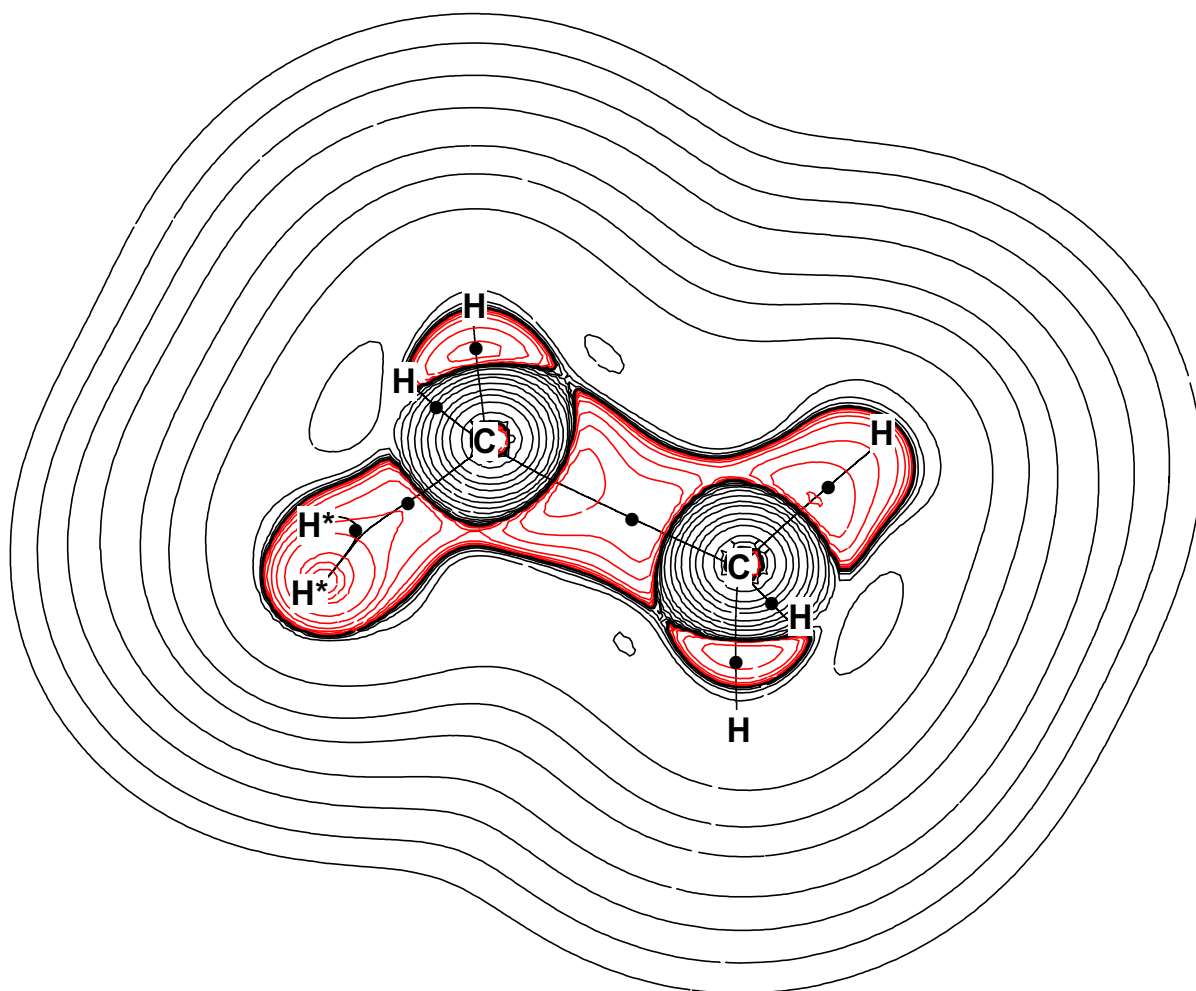
**Figura 4.7:** Mapa de contorno de la distribución del Laplaciano de la densidad,  $\nabla^2\rho$ , para etano. El plano de la figura contiene a los dos átomos de carbono y a dos átomos de hidrógeno. Las líneas de color rojo corresponden a valores negativos de  $\nabla^2\rho$  mientras que la de color negro corresponden a valores positivos. Los contornos del Laplaciano de la densidad de carga electrónica aumentan y disminuyen desde el contorno cero en pasos de  $\pm 2 \times 10^n$ ,  $\pm 4 \times 10^n$  y  $\pm 8 \times 10^n$ , con  $n$  desde  $-3$  e incrementándose por unidad. También se indica el grafo molecular en el cual los puntos críticos de enlace se indican con puntos negros.

En el ión C-etonio, **3**, la inserción de un átomo de hidrógeno puente (H\*) entre los átomos de carbono, conduce a la formación del enlace de tres centros de tipo C-H\*-C en el que no se encuentra punto crítico entre los átomos de carbono. Los enlaces C-H de los grupos metilo, comparados con los mismos enlaces en etano, no presentan diferencias apreciables en las propiedades topológicas, las que corresponden a enlaces de tipo covalente.

La observación de los valores de las propiedades topológicas para los enlaces C-H\* (Tabla 4.2) revela valores más bajos de densidad ( $\rho(\mathbf{r}) = 0,1774$  u.a.) y, aunque negativos, valores más bajos del Laplaciano de la densidad ( $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = -0,3329$  u.a.). De todos modos, los valores de densidad y de Laplaciano, junto con la relación  $|\lambda_1|/\lambda_3$  mayor que 1, el valor relativamente bajo de la relación  $G/\rho(\mathbf{r})$  y el valor negativo de  $E$ , revelan la naturaleza covalente de estos enlaces. Si bien el valor de elipticidad (0,3864) es mayor que los encontrados en los otros enlaces, en comparación con el valor de la misma propiedad en el enlace C-H\* del ión H-etonio, **2**, es notablemente más bajo. Esta situación puede asociarse a la mayor estabilidad del catión C-etonio respecto del catión H-etonio.

En la Figura 4.9 se muestra el mapa de contorno de la distribución del laplaciano de la densidad  $\nabla^2\rho$  para el ión C-etonio, **3**, en el plano que contiene el enlace 3c-2e y en la cual se ha superpuesto el grafo respectivo.

La inspección de la Figura 4.9 permite observar las características anticipadas para los enlaces C-H y C-H\*. En el grafo molecular puede verse que el par de trayectorias que se originan en los PC de cada uno de los enlaces C-H\* finalizan por un lado, en cada uno de los átomos de carbono, y por otro, en el núcleo de H\*, definiendo los respectivos caminos de enlace. Esta situación es similar a la encontrada en los cationes C-proponio y C-butonio [163].



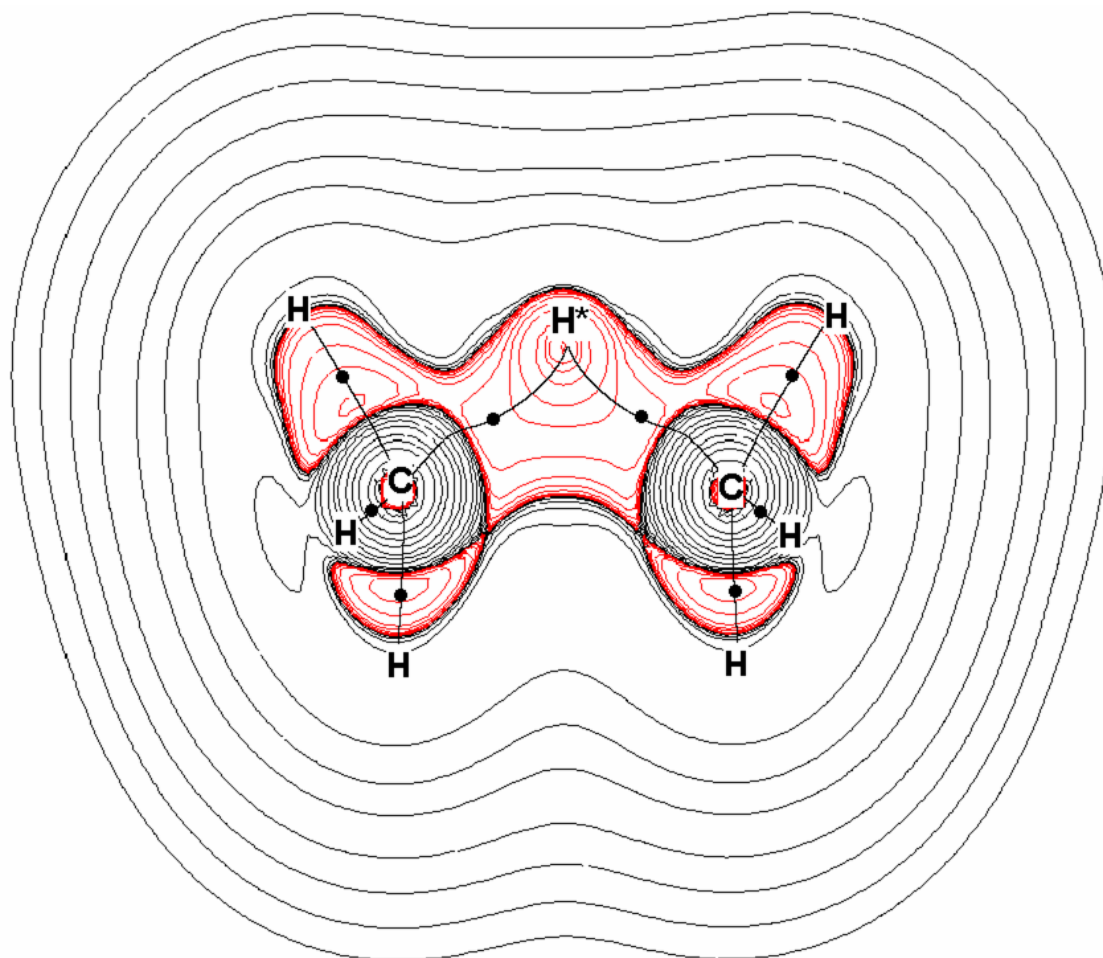
**Figura 4.8:** Mapa de contorno de la distribución del Laplaciano de la densidad  $\nabla^2\rho$  para el ión H-etonio, **2**, en un plano que contiene a los dos átomos de carbono y a uno de los átomos de hidrógeno del enlace 3c-2e. Las líneas de color rojo representan regiones de concentración de carga electrónica y las líneas de color negro denotan regiones de disminución de carga electrónica. Los contornos del Laplaciano de la densidad de carga electrónica aumentan y disminuyen desde el contorno cero en pasos de  $\pm 2 \times 10^n$ ,  $\pm 4 \times 10^n$  y  $\pm 8 \times 10^n$ , con n desde  $-3$  e incrementándose por unidad. También se indica el grafo molecular en el cual los puntos críticos de enlace se indican con puntos negros.



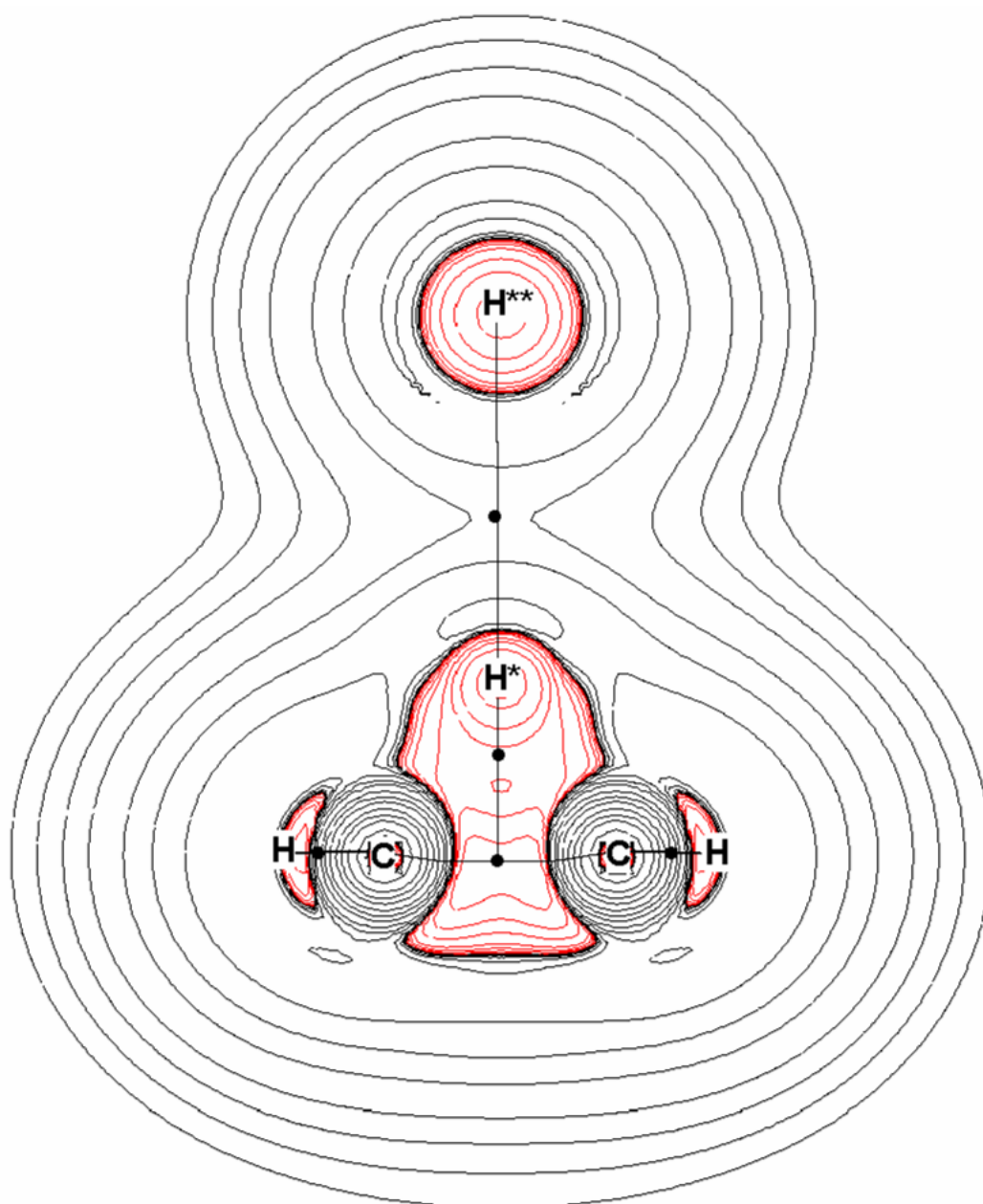
En el complejo  $C_2H_5^+ \cdot H_2$ , **4**, el enlace C-C presenta altos valores de densidad y de Laplaciano ( $\rho(\mathbf{r}) = 0,3227$  u.a. y  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = -1,0035$  u.a.), con una relación  $|\lambda_1|/\lambda_3 > 1$ , un valor bajo de la relación  $G/\rho(\mathbf{r})$  y un valor negativo y considerablemente alto de  $E$ . El valor de elipticidad encontrado en este enlace es considerablemente mayor al encontrado en el correspondiente enlace en etano, indicando que la distribución de densidad se aleja de la simetría axial ( $\lambda_2 \neq \lambda_1$ ), como ocurre generalmente en los enlaces de tipo  $\pi$ . Los enlaces C-H de los grupos  $CH_2$ , coplanares con enlace C-C, presentan propiedades topológicas que permiten caracterizarlos como de naturaleza covalente. Los enlaces C-H\*, también de naturaleza covalente, presentan propiedades topológicas que no difieren en gran medida de las que presentan los enlaces C-H\* en el catión C-etonio, **3**. La única diferencia notable es el mayor valor de elipticidad, que puede ser indicativo de que estos enlaces están próximos a romperse [164, 165].

El enlace H\*\* $\cdots$ H\*\* de la pseudomolécula de hidrógeno posee todas las características de un enlace de carga electrónica compartida y, además, son muy similares a los correspondientes valores encontrados en la molécula de hidrógeno (al mismo nivel de cálculo, en  $H_2$   $\rho(\mathbf{r}) = 0,2744$  u.a. y  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = -1,4407$  u.a.).

Por último, se encuentra un punto crítico entre el fragmento  $C_2H_5^+$  y la pseudomolécula de hidrógeno. En este caso, los valores de densidad y de Laplaciano son menores que los encontrados en los otros enlaces, mostrando las características típicas de una interacción de capa cerrada ( $\rho(\mathbf{r}) = 0,0073$  u.a. y  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = 0,0209$  u.a.). También puede verse que la relación  $|\lambda_1|/\lambda_3 < 1$  (0.2006), como ocurre generalmente en un complejo de van der Waals. La elipticidad presenta un valor mayor al del otro enlace entre átomos de hidrógeno (0,1003), y puede interpretarse como la tendencia a la descomposición del complejo en los fragmentos  $C_2H_5^+$  e  $H_2$ .



**Figura 4.9:** Mapa de contorno de la distribución del Laplaciano de la densidad,  $\nabla^2\rho$ , para el ión C-etonio, **3**, en el plano que contiene el enlace 3c-2e. Las líneas de color rojo representan regiones de concentración de carga electrónica y las líneas de color negro denotan regiones de disminución de carga electrónica. Los contornos del Laplaciano de la densidad de carga electrónica aumentan y disminuyen desde el contorno cero en pasos de  $\pm 2 \times 10^n$ ,  $\pm 4 \times 10^n$  y  $\pm 8 \times 10^n$ , con  $n$  desde  $-3$  e incrementándose por unidad. Se ha superpuesto el grafo molecular en el cual los puntos críticos de enlace se indican con puntos negros.



**Figura 4.10:** Mapa de contorno de la distribución del Laplaciano de la densidad,  $\nabla^2\rho$ , para el complejo  $C_2H_5^+.H_2$  en un plano que contiene el enlace de tres centros C-H\*-C. Las líneas de color rojo representan regiones de concentración de carga electrónica y las líneas de color negro denotan regiones de disminución de carga electrónica. Los contornos del Laplaciano de la densidad de carga electrónica aumentan y disminuyen desde el contorno cero en pasos de  $\pm 2 \times 10^n$ ,  $\pm 4 \times 10^n$  y  $\pm 8 \times 10^n$ , con n desde  $-3$  e incrementándose por unidad. Se ha superpuesto el grafo molecular en el cual los puntos críticos de enlace se indican con puntos negros.

En la Figura 4.10 se muestra el mapa de contorno de la distribución del Laplaciano de la densidad  $\nabla^2\rho$  para el complejo  $C_2H_5^+.H_2$  en un plano que contiene el enlace de tres centros C-H\*-C. Se ha superpuesto el grafo respectivo. Puede apreciarse en la figura que el enlace 3c-2e se encuentra en una zona de acumulación de carga, revelando el grado de compromiso de los tres átomos en dicho enlace. Paralelamente se observa que el punto crítico del enlace entre ambos fragmentos se ubica en una zona de disminución de carga, en coincidencia con la descripción realizada precedentemente.

### 4.3 Conclusiones

Se realizó el estudio topológico del ión  $CH_5^+$  y de los tres isómeros estructurales del ión  $C_2H_7^+$ : el isómero protonado en el enlace  $\sigma_{C-C}$ , un isómero protonado en el enlace  $\sigma_{C-H}$  y un isómero resultante de la interacción de una molécula de  $H_2$  con el ión  $C_2H_5^+$ .

La geometría optimizada del catión  $CH_5^+$  corresponde a una estructura con un enlace de 3c-2e en el grupo  $CH_2$ , ubicado en un plano que contiene un enlace C-H. Los cálculos de la distribución de la carga electrónica revelan la naturaleza covalente de todos los enlaces C-H, de este ión, incluidos los correspondientes al enlace 3c-2e.

El grafo molecular del ión  $CH_5^+$  revela la existencia de un átomo de carbono pentacoordinado. Este hecho, inédito entre los iones  $C_nH_{2n+3}^+$  ( $n = 1, 2, 3$  y  $4$ ) estudiados [163], puede tener relación con que, en este caso, se protona directamente el átomo de carbono.

En los cationes etonio, las propiedades topológicas revelan la existencia de interacciones covalentes en los enlaces C-C y C-H, incluyendo las interacciones en los enlaces 3c-2e. Sólo en el enlace entre los fragmentos  $C_2H_5^+$  e  $H_2$  del complejo  $C_2H_5^+.H_2$  se encuentra un punto crítico cuyas propiedades topológicas locales presentan valores similares a los encontrados usualmente en complejos de van der Waals.

En el ión H-etonio el enlace 3c-2e revela la presencia de un punto crítico en el enlace C-H\* y de otro punto crítico entre H\* y H\* dando un enlace del tipo C-H\*-H\*. En cambio en el ión metonio este enlace es del tipo H\*-C-H\*.