

# Anexo

---

*Estudio topológico  
de iones carbonio  $C_3H_9^+$  y  $C_4H_{10}^+$*

## A.1 Iones propano ( $C_3H_9^+$ ): propano protonado

### A.1.1 Introducción

Los productos de la protonación de propano pueden ser C-propano, 2-H-propano y 1-H-propano, dependiendo de si el proceso ocurre sobre un enlace C-C, un enlace C-H secundario o un enlace C-H primario.

La estructura de los iones propano y sus energías asociadas fueron experimentalmente investigadas por Hiroaka y Kebarle [1]. Diversos estudios teóricos [2] permitieron, además, calcular las energías y las estructuras de cationes 2-H-propano y C-propano.

Con los trabajos de Esteves y colaboradores [3] fue posible obtener una mayor comprensión de los mecanismos involucrados en la formación de los iones propano así como de la naturaleza de estas especies. Estos autores calcularon la superficie de energía potencial para el catión  $C_3H_9^+$  a nivel MP4(SDTQ)/6-311++G\*\*//MP2(full)/6-31G\*\*, logrando caracterizar seis estructuras de mínima energía sobre dicha superficie (Figura A.1). Además de los tres cationes H-propano, hipotéticamente formados por la protonación de un enlace C-H sobre un C primario (**A1** y **A2**) o de un enlace C-H sobre un carbono secundario (**A3**), y del ion C-propano, resultante de la protonación de un enlace C-C (**A4**), también obtuvieron dos mínimos en la superficie de energía potencial, correspondientes a dos complejos de van der Waals. La estructura **A5** representa el complejo entre el catión etilo ( $C_2H_5^+$ ) y metano y la estructura **A6**, al complejo entre el catión isopropilo ( $C_3H_7^+$ ) e hidrógeno.

Al nivel de cálculo mencionado, el catión C-propano (**A4**) es la estructura de más baja energía, seguida por los complejos de van der Waals (**A5** y **A6**). Los cationes H-propano son las estructuras de mayor energía entre los mínimos calculados.

Los parámetros geométricos obtenidos para los iones carbono y los complejos de van der Waals revelan que la geometría de las estructuras **A1** y **A2** son muy similares, con una distancia H-H en el enlace de 3c-2e de 0,909 Å, valor significativamente mayor a 0,741 Å que corresponde a la molécula de  $H_2$  [4]. Dicha distancia es menor (0,867 Å) en el isómero **A3**. El catión C-propano (**A4**) presenta una asimetría en el enlace 3c-2e. Todos los iones carbono calculados presentan un enlace 3c-2e aproximadamente trigonal. Los parámetros de los complejos de van der Waals son similares a los respectivos parámetros de los iones carbenio y de las moléculas de metano y de hidrógeno [4, 5].

Los cálculos mostraron que la estabilidad de los iones proponio sigue el siguiente orden:



en acuerdo con la protonación en fase gaseosa [6] y en solución [7], que favorece los productos resultantes de la protonación del enlace C-C.

Los resultados obtenidos por Esteves y colaboradores indican que existe buena concordancia entre las energías calculadas para la reacción  $C_2H_5^+$  con  $CH_4$ , para formar  $C_3H_9^+$  y el catión isopropilo más hidrógeno, y los resultados experimentales existentes. Este hecho se interpreta admitiendo la formación inicial del catión C-isopropilo, que se rearregla al catión 2-H-proponio, el que a su vez se descompone para formar el catión isopropilo e  $H_2$ . Los cálculos mostraron que la interconversión de los iones carbonio es un proceso termodinámicamente factible. La conversión de **A2** a **A4** necesita sólo de  $0,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ , mientras que el rearreglo de **A1** a **A4** es un proceso sin barrera de activación.

Los resultados teóricos pueden explicar, también, la formación de productos resultantes de la protonación directa de los enlaces C-C de alcanos en sistemas superácidos líquidos y sólidos. De esta manera, la protonación puede ocurrir en los enlaces C-H primarios, más externos y accesibles, seguida de una migración interna del protón para formar el catión C-carbonio, que es termodinámicamente más estable, y da los productos de descomposición de este catión.

En esta sección se estudia la topología de la densidad de carga electrónica para las especies  $C_3H_9^+$  (Figura A.1) a nivel *ab initio* usando la teoría de átomos en moléculas (AIM) [8]. La predicción de los cambios estructurales en la geometría de los cationes proponio se presenta sobre la base de las propiedades de la elipticidad de los enlaces y la curvatura de los caminos de enlace, definidas en términos de la distribución de carga [9, 10].

Los resultados de este trabajo fueron publicados y mayores detalles pueden encontrarse en la referencia [20].

### **A.1.2 Método de cálculo**

Las geometrías de equilibrio de los puntos estacionarios en la superficie de energía potencial se determinaron a nivel MP2/6-31G\*\* sin restricciones e incluyendo todos los

electrones Las funciones de onda para el cálculo de las propiedades topológicas fueron obtenidas a nivel HF/6-311++G\*\*, utilizando el programa Gaussian 94 [11]. En el caso de la estructura **A6**, y con fines comparativos, la función de onda se obtuvo también a nivel MP2(full)/6-311++G\*\*. Las propiedades topológicas de la densidad de carga electrónica en los PCE se calcularon con el paquete de programas AIMPAC [12].

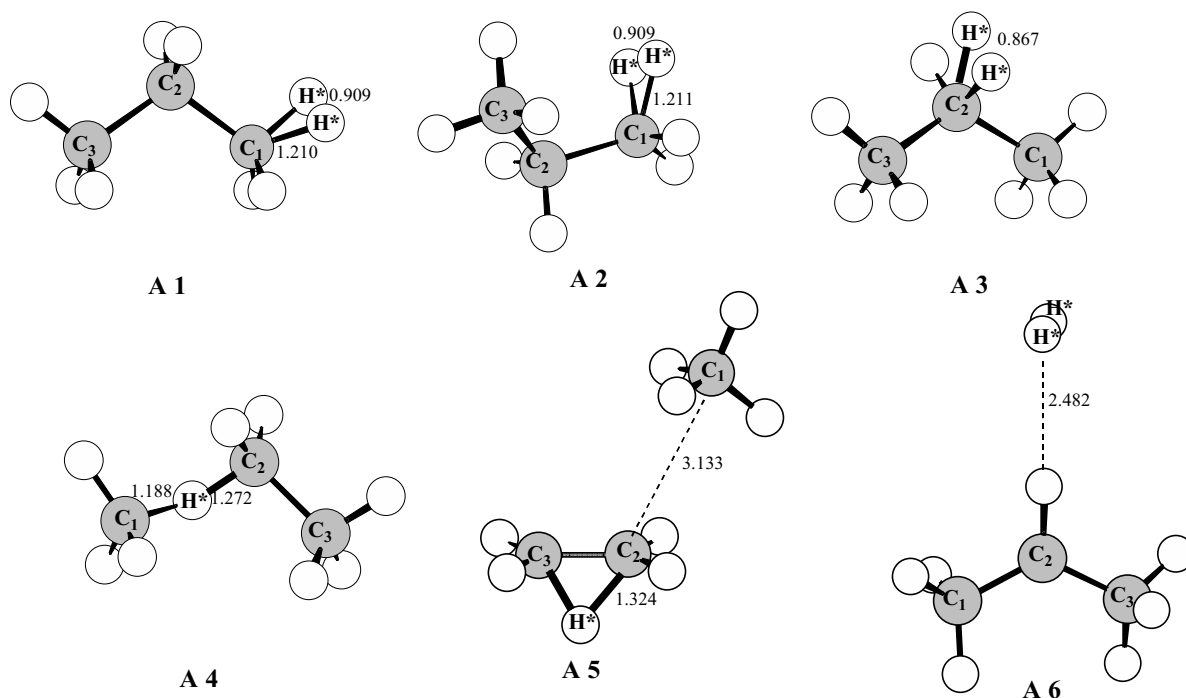


Figura A.1: Geometrías de los isómeros  $C_3H_9^+$  a nivel MP2(full)/6-31G\*\*.

### A.1.3 Resultados y Discusión

*Cationes proponio.* La Tabla A.1 muestra las propiedades topológicas más significativas en los PC (3, -1) para las estructuras **A1**, **A2** y **A3** que corresponden a los cationes H-proponio.

La distribución topológica de la densidad de carga electrónica sobre el catión H-proponio, **A1**, no muestra diferencias sustanciales con respecto a la estructura **A2**. En los cationes 1-H-proponio, el enlace de tres centros  $C_1-H^*-H^*$  sobre el carbono primario es energéticamente menos estable que sobre el carbono secundario en el 2-H-proponio, **A3**. La densidad electrónica en los PC de los enlaces C-H\* de los enlaces de tres centros  $C_{1,2}-H^*-H^*$

son algo diferentes. Así, la densidad de los PC del enlace  $C_1-H^*$  de un ion H-carbonio primario es mayor que la correspondiente densidad en el enlace  $C_2-H^*$  en el ion H-carbonio secundario. Ambos puntos críticos muestran diferentes características topológicas respecto de los valores de las curvaturas de la densidad, lo que permite caracterizarlos como interacciones covalentes. En estos enlaces 3c-2e el Laplaciano de la densidad  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$  es negativo y  $|\lambda_1|/\lambda_3$  es  $> 1$  para las estructura **A1** y **A3** (ver Tabla A.1). Si se comparan las propiedades locales de los enlaces  $C_{1,2}-H^*$  con los otros enlaces C-H de grupo metilo (tomados como enlaces de referencia) puede verse que los valores de densidad y de Laplaciano están disminuidos, indicando una interacción débil.

**Tabla A.1:** Propiedades topológicas locales en los PCE de las estructuras **A1**, **A2** (entre paréntesis) y **A3** (entre corchetes)<sup>a</sup>. También se incluyen las longitudes de enlace, R.

Enlace	R	$\rho(\mathbf{r}_c)$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$ \lambda_1 /\lambda_3$	$\epsilon$
$C_1-C_2$	1,529 (1,527) [1,524]	0,2414 (0,2431) [0,2487]	-0,6581 (-0,6645) [-0,6840]	-0,4307 (-0,4379) [-0,4592]	-0,4260 (-0,4263) [-0,4486]	0,1986 (0,1997) [0,2237]	2,1687 (2,1928) [2,0527]	0,0112 (0,0274) [0,0236]
$C_2-C_3$	1,525 (1,522) [1,524]	0,2516 (0,2546) [0,2486]	-0,6781 (-0,6913) [-0,6838]	-0,4728 (-0,4823) [-0,4591]	-0,4703 (-0,4783) [-0,4485]	0,2650 (0,2692) [0,2237]	1,7841 (1,7916) [2,0523]	0,0054 (0,0841) [0,0237]
$C_1-H$	1,101 (1,102) [1,086]	0,2746 (0,2747) [0,2864]	-0,9765 (-0,9763) [-1,0445]	-0,7239 (-0,7246) [-0,7528]	-0,7135 (-0,7119) [0,7405]	0,4610 (0,4602) [0,4488]	1,5703 (1,5745) [1,6774]	0,0144 (0,0179) [0,0166]
$C_2-H$	1,088 (1,087) [1,100]	0,2891 (0,2899) [0,2817]	-1,0621 (-1,0660) [-1,0206]	-0,7571 (-0,7619) [-0,7420]	-0,7422 (-0,7456) [-0,7398]	0,4371 (0,4415) [0,4612]	1,7321 (1,7257) [1,6088]	0,0200 (0,0218) [0,0029]
$C_3-H$	1,086 (1,085) [1,086]	0,2863 (0,2865) [0,2864]	-1,0422 (-1,0438) [-1,0446]	-0,7454 (-0,7479) [-0,7528]	-0,7362 (-0,7394) [-0,7405]	0,4393 (0,4435) [0,4488]	1,6968 (1,6863) [1,6774]	0,0125 (0,0114) [0,0166]
$C_n-H^{*b}$	1,210 (1,211) [1,245]	0,2125 (0,2123) [0,1946]	-0,4089 (-0,4081) [-0,2276]	-0,3572 (-0,3574) [-0,2544]	-0,1267 (-0,1276) [-0,1145]	0,0750 (0,0769) [0,1413]	4,7626 (4,6476) [1,8004]	1,8179 (1,8015) [1,2227]
$H^*-H^*$	0,909 (0,909) [0,867]	0,2198 (0,2197) [0,2267]	-0,5849 (-0,5852) [-0,6844]	-0,5542 (-0,5553) [-0,6192]	-0,2109 (-0,2140) [-0,3542]	0,1802 (0,1841) [0,2890]	3,0755 (3,0163) [2,1425]	1,6274 (1,5945) [0,7482]

<sup>a</sup> R en Ångstrom y  $\rho(\mathbf{r}_c)$ ,  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$  y  $\lambda_i$  en u.a.

<sup>b</sup> n=1 para las estructuras **A1** y **A2**, n=2 para la estructura **A3**.

Las elipticidades en los enlaces 3c-2e son significativamente más altas. Las distancias de enlace  $C_2-H$  en las estructuras **A1**, **A2** y **A3** son 1,088, 1,078 y 1,100 Å, respectivamente. Tal como se indica en la Tabla A.1, el PC del enlace  $C_2-H$  exhibe las características de una interacción covalente, donde los valores de  $\rho(\mathbf{r}_c)$  y  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$  son considerablemente altos para las estructuras **A1**, **A2** y **A3** y la relación  $|\lambda_1|/\lambda_3$  es mayor que la unidad, como ocurre

generalmente en las interacciones de carga compartida. Es interesante notar que los valores de elipticidad de los enlaces  $C_2-H$  en las estructuras **A1** y **A2** son mayores que en los otros enlaces C-H mientras que en la estructura **A3** este valor es menor.

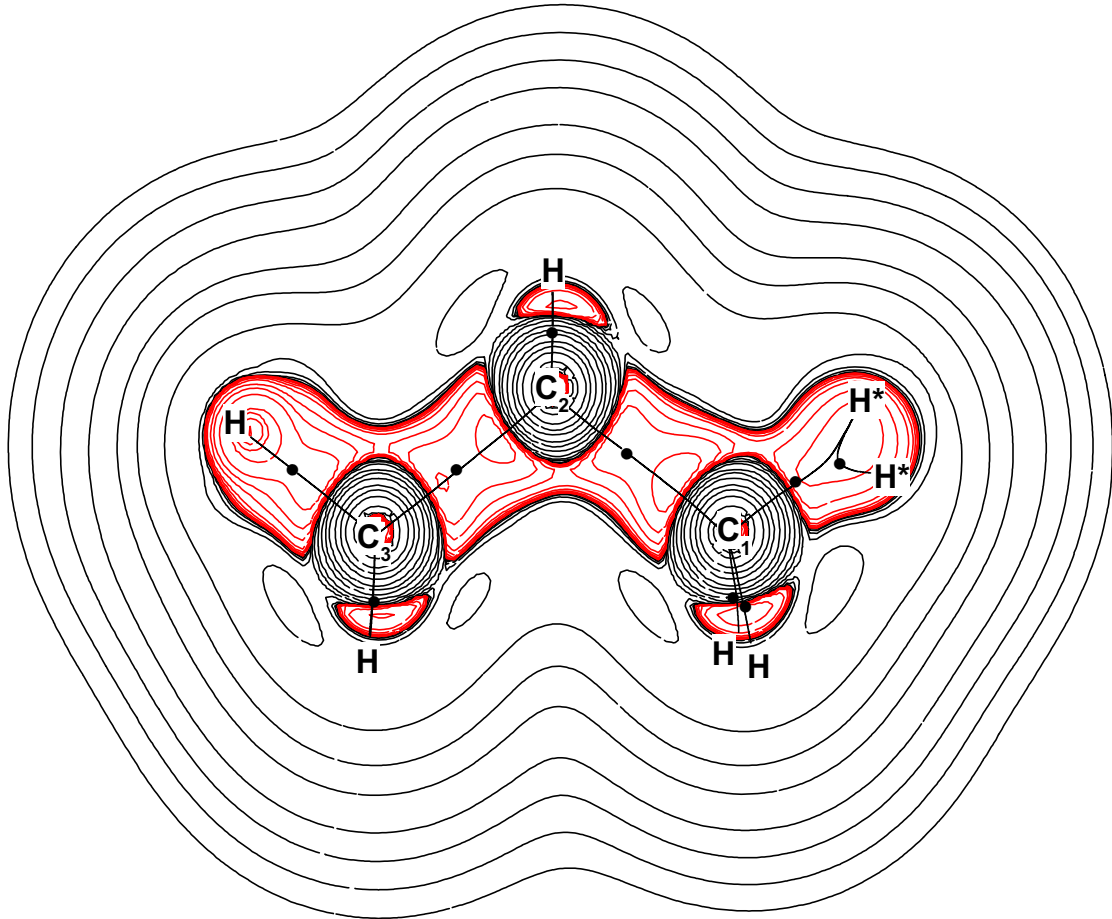
Dado que la elipticidad surge de la relación entre las curvaturas negativas ( $\lambda_1$  y  $\lambda_2$ ) a lo largo de los ejes perpendiculares al cambio de enlace, su incremento constituye una medida de cuánto se distorsiona la distribución de la densidad con respecto a la simetría axial en el enlace.

En las estructuras **A1**, **A2** y **A3** puede caracterizarse un PC en el enlace  $H^*-H^*$ , que corresponde a una interacción covalente. Cuando el enlace 3c-2e se forma sobre el carbono secundario, la distancia  $H^*-H^*$  es más corta y el valor de la densidad en el PCE es más alto que los correspondientes valores en los iones 1-H-carbonio (ver Tabla A.1). La elipticidad en los PC del enlace  $H^*-H^*$  en la estructura **A1** es mayor, lo que indica que esta especie es la menos estable entre las diferentes estructuras  $C_3H_9^+$  estudiadas. Para la molécula  $H_2$  los valores de las propiedades en el PCE son:  $\rho(\mathbf{r}_c) = 0,2617$  ua,  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c) = -1,1279$  ua y  $\varepsilon = 0$ .

Las elipticidades en los enlaces  $C_2-C_1$  y  $C_2-C_3$  son mucho más altas que las encontradas en los correspondientes enlaces en propano ( $\varepsilon = 0,0090$ ).

En la Figura A.2 se muestra el mapa de contorno de la distribución del Laplaciano,  $\nabla^2\rho$ , para el ión 1-H-proponio, **A1**, en el plano que contiene los átomos de carbono. La figura permite observar que los PC de las interacciones covalentes  $C_1-H^*$  y  $H^*-H^*$  están localizados en regiones de acumulación de carga. En el grafo puede observarse que en el enlace 3c-2e hay sólo dos PC de enlace, uno de ellos entre los átomos  $C_1$  y  $H^*$  y el otro entre los átomos  $H^*$  y  $H^*$ , no encontrándose PC de anillo.

La Tabla A.2 muestra las propiedades topológicas locales más significativas en los PC de enlace en la estructura **A4**, correspondiente al catión C-proponio, la estructura más estable entre los cationes proponio.



**Figura A.2:** Mapa de contorno de la distribución del Laplaciano de la densidad,  $\nabla^2\rho$ , para el ión 1-H-proponio, **A1**, en el plano que contiene los átomos de carbono. 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 muestra el grafo molecular en el cual los PCE 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.

La distribución topológica de la densidad de carga electrónica sobre el catión C-proponio, **A4**, muestra diferencias significativas con respecto a las estructuras de los cationes H-proponio. La densidad electrónica en los dos puntos críticos del enlace de tres centros  $C_2-H^*-C_1$  son diferentes. La densidad en los PC del enlace  $C_1-H^*$  del grupo metilo es mayor que la densidad sobre el enlace  $C_2-H^*$ . Estos resultados están de acuerdo con las distancias de enlace calculadas para la estructura **A4** (1,188 y 1,272 Å). En el enlace  $C_1-H^*$  el Laplaciano de la densidad es  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c) < 0$  y  $|\lambda_1|/\lambda_3 > 1$ , mientras que en el enlace  $C_2-H^*$   $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c) < 0$  pero la relación  $|\lambda_1|/\lambda_3$  es ligeramente inferior a la unidad.

Los resultados obtenidos indican que mientras el enlace  $C_1-H^*$  corresponde a una interacción compartida, el enlace  $C_2-H^*$  presenta un comportamiento que puede ser intermedio entre una interacción compartida y una de capa cerrada. Tampoco se encontró PC de anillo en el catión C-proponio.

**Tabla A.2:** Propiedades topológicas locales en los PCE de la estructura **A4**<sup>a</sup>. También se incluyen las longitudes de enlace, R.

Enlace	R	$\rho(\mathbf{r}_c)$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$ \lambda_1 /\lambda_3$	$\epsilon$
$C_2-C_3$	1,495	0,2644	-0,7732	-0,4989	-0,4897	0,2154	2,3161	0,0187
$C_1-H$	1,079	0,2967	-1,1321	-0,8275	-0,8035	0,4990	1,6583	0,0298
$C_2-H$	1,081	0,3008	-1,1648	-0,8546	-0,8236	0,5135	1,6643	0,0376
$C_3-H_{app}$ <sup>b</sup>	1,092	0,2803	-1,0057	-0,7259	-0,7188	0,4390	1,6535	0,0100
$C_2-H^*$	1,272	0,1456	-0,1725	-0,2165	-0,1833	0,2273	0,9525	0,1809
$C_1-H^*$	1,188	0,1893	-0,4256	-0,3380	-0,2797	0,1921	1,7595	0,2083

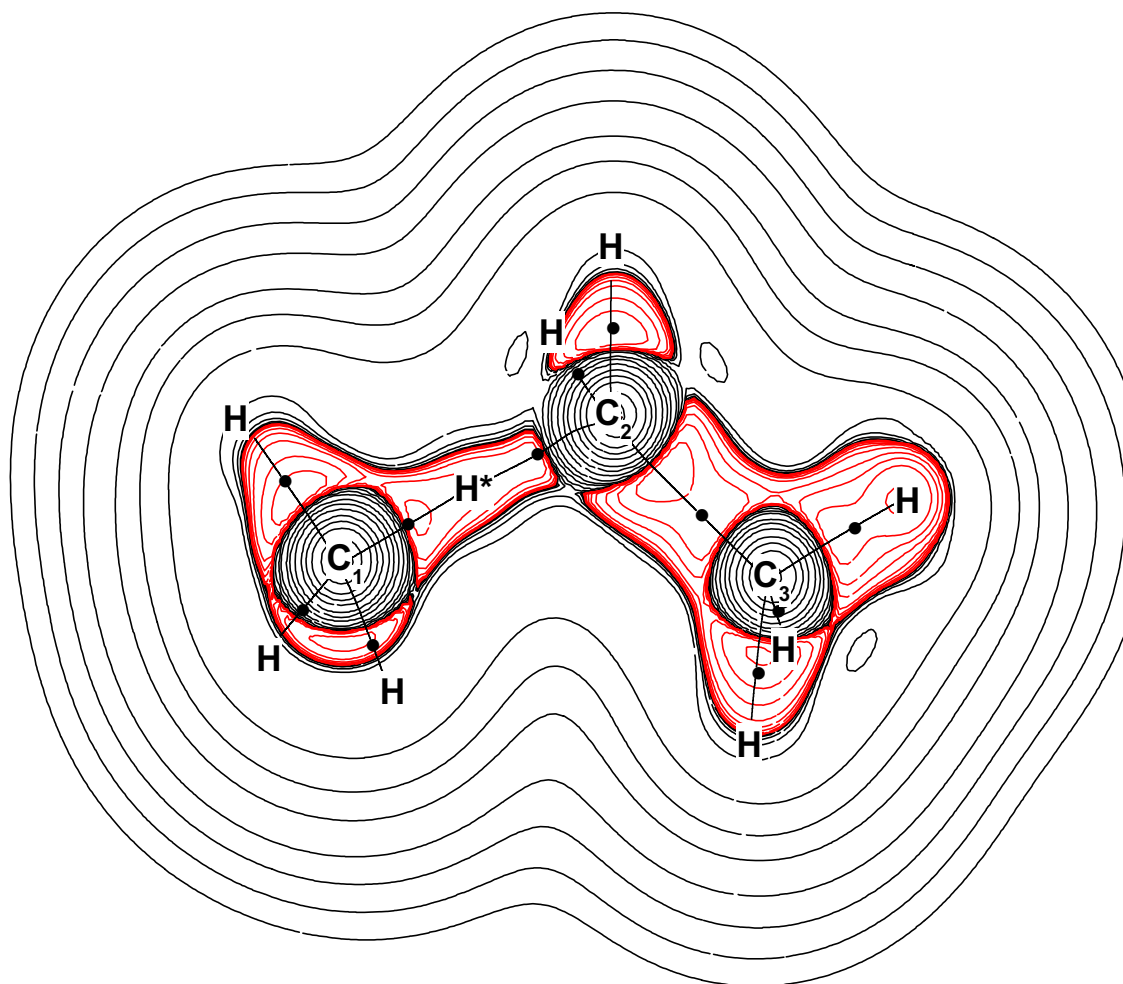
<sup>a</sup> R en Ångstrom y  $\rho(\mathbf{r}_c)$ ,  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$  y  $\lambda_i$  en u.a.

<sup>b</sup> H es antiperiplanar al enlace  $C_2-H^*$

La Figura A.3 muestra el mapa de contorno de la distribución del Laplaciano  $\nabla^2\rho$  para el ion C-proponio, **A4**, en el plano que contiene los átomos de carbono. Esta figura permite distinguir diferencias en los enlaces C-H involucrados en el enlace 3c-2e. También puede verse en el grafo molecular (que se ha superpuesto), que el enlace 3c-2e presenta dos puntos críticos, los que están localizados en una región de acumulación de carga.

*Complejos de van der Waals.* La Tabla A.3 muestra las propiedades topológicas locales más significativas en los PCE de la estructura **A5** que corresponde a la interacción entre el catión etilo y la molécula de metano. También se incluyen las distancias de enlace. Puede verse que





**Figura A.3:** Mapa de contorno de la distribución del Laplaciano de la densidad,  $\nabla^2\rho$ , para el ion C-proponio, **A4**, en el plano que contiene los átomos de carbono. 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 muestra 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.

la longitud del enlace  $C_1-C_2$  es 3,133 Å, lo que lo caracteriza como una interacción de capa cerrada, donde  $\rho(\mathbf{r}_c)$  posee un valor pequeño y  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c) > 0$ .

Es interesante notar que la elipticidad de los enlaces  $C_3-H^*$  y  $C_1-C_2$  presenta valores altos ( $\varepsilon = 1,4884$  y  $2,5752$ , respectivamente). Como la elipticidad deriva de la relación entre las curvaturas negativas, su aumento es una medida de la distorsión de la distribución de la densidad respecto de la simetría axial del enlace y podría explicar la mayor energía de estos complejos.

**Tabla A.3:** Propiedades topológicas locales en los PCE de la estructura **A5**<sup>a</sup>. También se incluyen las longitudes de enlace, R.

Enlace	R	$\rho(\mathbf{r}_c)$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$ \lambda_1/\lambda_3 $	$\varepsilon$
$C_1-C_2$	3,133	0,0056	0,0245	-0,0019	-0,0005	0,0269	0,0706	2,5752
$C_2-C_3$	1,381	0,3222	-1,0030	-0,6805	-0,5479	0,2254	3,0191	0,2420
$C_1-H$	1,086	0,2795	-0,9991	-0,6936	-0,6865	0,3810	1,8205	0,0105
$C_2-H$	1,082	0,2991	-1,1768	-0,8658	-0,8470	0,5361	1,6150	0,0221
$C_3-H$	1,082	0,2973	-1,1593	-0,8512	-0,8364	0,5283	1,6112	0,0176
$C_3-H^*$	1,280	0,1970	-0,3061	-0,4234	-0,1701	0,2875	1,4727	1,4884

<sup>a</sup> R en Ångstrom y  $\rho(\mathbf{r}_c)$ ,  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$  y  $\lambda_i$  en u.a.

La Tabla A.4 muestra las propiedades topológicas locales más significativas en los PCE de la estructura **A6**, correspondiente a la interacción entre el catión *sec*- $C_3H_7^+$  y la molécula de hidrógeno.

También se incluyen, entre paréntesis, los valores correspondientes a la estructura **A6** pero calculados con la matriz densidad obtenida a nivel MP2, con propósitos comparativos. Puede verse que se no obtienen diferencias significativas en los resultados en ambos casos.

Teniendo en cuenta que la estructura **A3** precede a la formación del complejo de van der Waals entre el catión isopropilo e  $H_2$ , pueden realizarse algunas comparaciones entre ambas estructuras. La Tabla A.4 muestra cambios en los valores de la densidad de carga en los enlaces homólogos, respecto de los valores reportados para la estructura **A3** en la Tabla A.1.

En **A6**, los enlaces C-C son más cortos y la densidad en el PCE es más alta que los valores correspondientes a la estructura **A3**. También se observan valores de elipticidad mayores en la estructura **A6**.

**Tabla A.4:** Propiedades topológicas en los PCE de la estructura **A6** (resultados a nivel MP2 entre paréntesis)<sup>a</sup>. También se incluyen las longitudes de enlace, R.

Enlace	R	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$ \lambda_1 /\lambda_3$	$\varepsilon$
C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub>	1,436	0,2978 (0,2978)	-0,9640 (-0,9639)	-0,5890 (-0,5888)	-0,5415 (-0,5413)	0,1665 (0,1661)	3,5375 (3,5441)	0,0877 (0,0877)
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1,436	0,2978 (0,2978)	-0,9640 (-0,9639)	-0,5890 (-0,5888)	-0,5415 (-0,5413)	0,1665 (0,1661)	3,5375 (3,5441)	0,0877 (0,0877)
C <sub>1</sub> -H	1,088	0,2840 (0,2839)	-1,0356 (-1,0356)	-0,7610 (-0,7609)	-0,7399 (-0,7399)	0,4653 (0,4653)	1,6355 (1,6355)	0,0284 (0,0284)
C <sub>2</sub> -H	1,088	0,3029 (0,3029)	-1,2091 (-1,2090)	-0,8948 (-0,8948)	-0,8593 (-0,8596)	0,5451 (0,5450)	1,6415 (1,6417)	0,0413 (0,0414)
C <sub>3</sub> -H	1,088	0,2840 (0,2839)	-1,0356 (-1,0356)	-0,7610 (-0,7609)	-0,7399 (-0,7399)	0,4653 (0,4653)	1,6355 (1,6355)	0,0284 (0,0285)
C <sub>2</sub> -H*	3,561	0,0047 (0,0047)	0,0156 (0,0156)	-0,0044 (-0,0044)	-0,0039 (-0,0039)	0,0239 (0,0239)	0,1841 (0,1841)	0,1411 (0,1411)
H*-H*	0,735	0,2664 (0,2264)	-1,1238 (-0,1382)	-0,9077 (-0,9077)	-0,9064 (-0,9064)	0,6903 (0,6903)	1,3149 (1,3149)	0,0014 (0,0014)

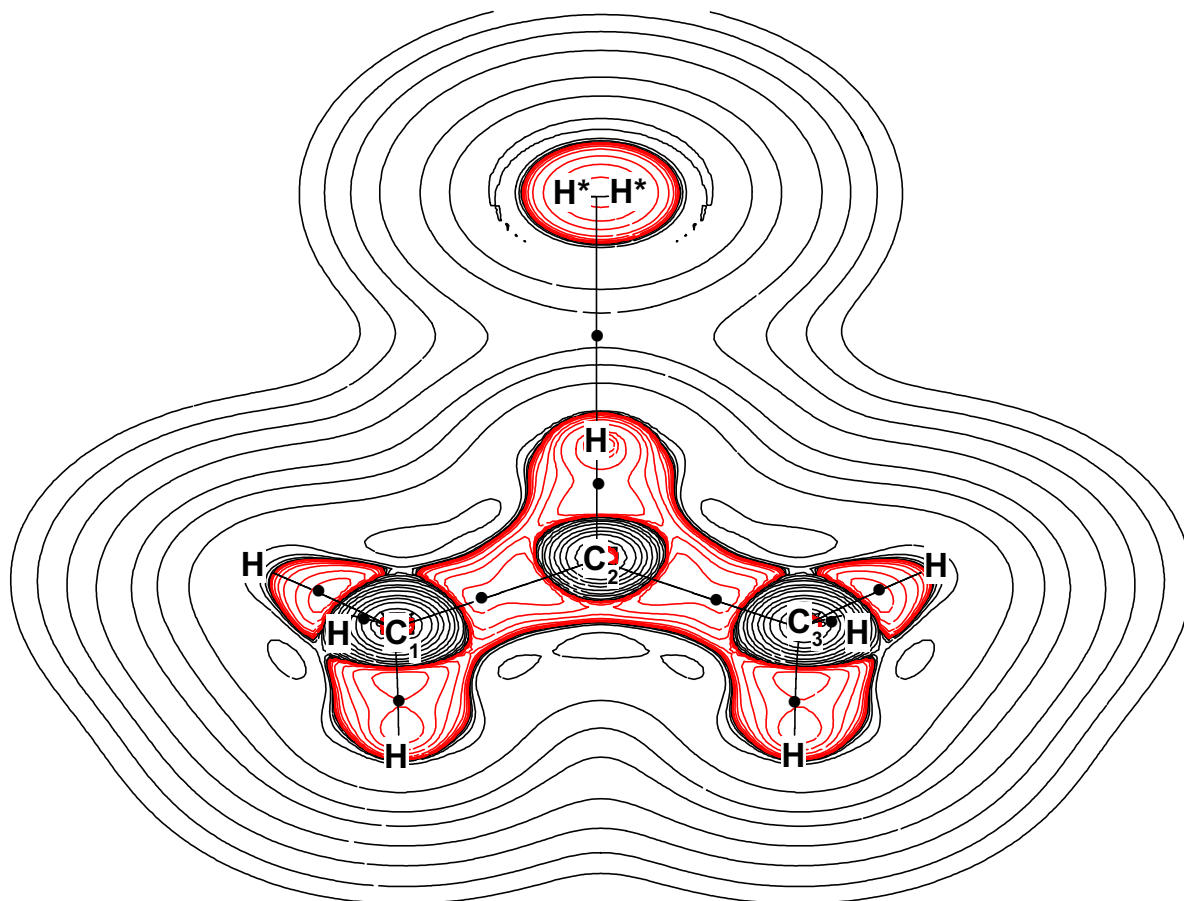
<sup>a</sup> R en Ångstrom y  $\rho(r_c)$ ,  $\nabla^2\rho(r_c)$  y  $\lambda_i$  en ua.

Por otro lado, los valores de la densidad de carga y del Laplaciano para el enlace C<sub>2</sub>-H\* (cuya longitud es 3,561 Å) de la estructura **A6** son inferiores en comparación con el enlace de la estructura **A3**, mostrando características de una interacción de capa cerrada. Además, la relación  $|\lambda_1|/\lambda_3 < 1$  como ocurre generalmente en una interacción de van der Waals. La elipticidad para el enlace C<sub>2</sub>-H\* es mayor que en los restantes enlaces C-H, indicando en qué medida la distribución de la densidad se aleja de la simetría axial y puede considerarse un indicio de que este enlace está próximo a romperse [13, 14].

La longitud del enlace H\*-H\* en la estructura **A6** es menor que en el correspondiente enlace de la estructura **A3** y los valores de la densidad de carga y del Laplaciano son más altos, mientras que el valor de la elipticidad son menores.

La Figura A.4 muestra el mapa de contornos de  $\nabla^2\rho$  para el complejo de van der Waals **A6** en el plano que contiene los átomos de carbono. Puede verse el PC del enlace C<sub>2</sub>-H\* está localizado en una región de disminución de carga, característica de una interacción de capa cerrada.

También puede apreciarse que los átomos H\* de la molécula de hidrógeno no están localizados en el plano definido por los átomos de carbono sino en un plano perpendicular a éste, en la dirección del enlace C<sub>2</sub>-H.



**Figura A.4:** Mapa de contorno de la distribución del Laplaciano de la densidad,  $\nabla^2\rho$ , para el complejo de van der Waals  $C_3H_7^+.H_2$ , **A6**, en el plano que contiene los átomos de carbono. 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 muestra 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.

#### **A.1.4 Conclusiones**

Se estudiaron seis estructuras diferentes para los cationes  $C_3H_9^+$ , cuatro cationes protonio y dos complejos de van der Waals. Entre los primeros, la estructura más estable corresponde al ion C-proponio. La distribución topológica de la densidad de carga electrónica en el catión C-proponio muestra diferencias significativas con respecto a los cationes H-proponio. Las propiedades topológicas en los dos PC de los enlaces  $C-H^*$  del enlace 3c-2e  $C_2-H^*-C_1$  son diferentes. Si bien ambos enlaces presentan propiedades que en general corresponden a enlaces covalentes, el enlace  $C_2-H^*$  debe considerarse de carácter intermedio debido al valor de  $|\lambda_1|/\lambda_3$ .

Los valores de  $\rho(\mathbf{r}_c)$  y  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$  en los PC de los enlaces  $C-H^*$  y  $H^*-H^*$  permiten discutir y predecir la naturaleza de los productos de disociación. En el ion H-carbonio resultante de la protonación de un enlace C-H secundario, estructura **A3**, la densidad de carga en el punto crítico es mayor para el enlace  $H^*-H^*$  que para  $C-H^*$ , por lo que puede esperarse una disociación en  $H_2 + CH_3CH^+CH_3$ , correspondiendo a la estructura **A6**. En el C-carbonio, isómero **A4**, los valores reportados en la Tabla A.2 para los enlaces  $C_1-H^*$  y  $C_2-H^*$  son consistentes con una disociación en  $CH_4 + CH_3CH_2^+$ .

Finalmente, para los isómeros H-carbonio (estructuras **A2** y **A3**) las diferencias en los valores de los enlaces  $C-H^*$  y  $H^*-H^*$  no indican claramente un canal de disociación y de este modo la transposición dando la estructura **A4** debería ser incompatible con la disociación  $CH_3CH_2CH_2 + H_2$ .

Entre los complejos de van der Waals, la estructura más estable corresponde a aquella que resulta de la interacción entre el ion isopropilo y la molécula de hidrógeno. La interacción entre el carbono y la molécula de hidrógeno fue caracterizada como de capa cerrada, con  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c) > 0$  y  $|\lambda_1|/\lambda_3 < 1$ .

## A.2 Iones butonio ( $C_4H_{11}^+$ ): butano protonado

El estudio de la naturaleza de los iones butonio ( $C_4H_{11}^+$ ), resultantes de la protonación de n-butano o de isobutano, posee especial importancia dado que estos cationes pueden ser los intermediarios de reacción en procesos de gran importancia como isomerización, alquilación y craqueo catalítico.

### A.2.1 Iones isobutonio ( $i-C_4H_{11}^+$ ): isobutano protonado

#### A.2.1.1 Introducción

El isobutano es el representante más simple de los alcanos de cadena ramificada. La molécula presenta tres tipos de enlaces capaces de protonarse: C-C, C-H primarios y C-H terciario. Olah y colaboradores [7a, 15] mostraron que los principales productos de protonación de isobutano en medios superácidos líquidos son el catión ter-butilo e  $H_2$ , aunque se observó una cantidad significativa de metano. Estos resultados son consistentes con la protonación de los enlaces C-H terciarios y C-C de isobutano y siguen el orden de reactividad previsto para los enlaces  $\sigma$ .

La transformación de isobutano utilizando zeolitas como catalizadores, a temperaturas de 400°C o mayores, es consistente con la protonación de los enlaces C-H y C-C [16]. Experimentalmente se observa una relación entre protonación de los enlaces C-H y C-C, determinada por la formación de metano e hidrógeno, mayor o igual a 1.

Existen pocos estudios relacionados directamente con la observación de los cationes  $i-C_4H_{11}^+$  y su química en fase gaseosa. Hiraoka y Kebarle [1] sugieren la formación inicial del catión C-isobutonio en la reacción entre  $C_3H_7^+$  y  $CH_4$ . Estudios de protonación de 2-<sup>2</sup>H-isobutano [6 a] muestran que la protonación del enlace C-H terciario es energéticamente más favorecida que la protonación de un enlace C-H primario (sin tener en cuenta el factor estadístico), y que la protonación del enlace C-C está ligeramente más favorecida que la protonación del enlace C-H terciario.

Con el objeto de lograr una mayor comprensión acerca de la reactividad de isobutano frente a la protonación en fase gaseosa, líquida y sobre superficies, Esteves y colaboradores

realizaron cálculos *ab initio* [17] de la superficie de energía potencial para el catión  $i-C_4H_{11}^+$  a nivel MP4SDTQ/6-311++G\*\*//MP2/6-31G\*\*, en el primer caso excluyendo las capas internas del cálculo de correlación y en el segundo caso (a nivel MP2) incluyendo todos los electrones en el cálculo de correlación. Los cálculos revelaron la existencia de cinco estructuras isoméricas de mínima energía (Figura A.5), tres de las cuales corresponden a cationes isobutonio (estructuras **A7**, **A8** y **A9**) y dos corresponden a complejos de van der Waals (**A10** y **A11**). Entre los cationes isobutonio, la estructura más estable corresponde al ion C-isobutonio, **A7**. Los cationes H-isobutonio, estructuras **A8** y **A9**, son los de más alta energía. En **A8**, el enlace de tres centros involucra a los átomos  $C_2-H^*-H^*$ , donde  $C_2$  es un carbono terciario. En **A9**, en cambio, el enlace se forma entre los átomos  $C_1-H^*$  y  $H^*$ , donde  $C_1$  es un carbono primario. Las dos estructuras favorecidas energéticamente corresponden a complejos de van der Waals: uno entre metano y el ion  $i-C_3H_7^+$ , estructura **A10** (Fig. 1), y otra, de menor energía, entre  $H_2$  y  $t-C_4H_9^+$ , estructura **A11**.

A nivel MP4SDTQ/6-311++G\*\*//MP2/6-31G\*\*, **A11** es  $4,26 \text{ kcal mol}^{-1}$  más baja en energía que **A10** y alrededor de  $5,5 \text{ kcal mol}^{-1}$  más estable que **A7**. El orden de estabilidad de los cationes isobutonio está de acuerdo con los resultados experimentales [6a] de la protonación de isobutonio en fase gaseosa, donde se favorece la formación de metano y cationes isopropilo, sugiriendo la protonación del enlace C-C. En líquidos superácidos los principales productos son hidrógeno y el ion *t*-butilcarbenio, en acuerdo con los cálculos que sugieren que **A11** es la más estable de las especies  $i-C_4H_{11}^+$ . Las razones para la gran estabilidad de C-isobutonio en comparación con el ion H-isobutonio se considera que está relacionada con la distribución de la carga entre los átomos y grupos de átomos que participan del enlace de tres centros. Así, en **A7**, la carga positiva está más deslocalizada entre los tres átomos, favoreciendo la estabilización del ión.

En este trabajo se estudia la topología de la densidad electrónica de carga para todas las especies  $i-C_4H_{11}^+$  mostradas en la Figura A.5, a nivel *ab initio*, usando la teoría de átomos en moléculas (AIM) [8]. La deslocalización electrónica que opera a través de los enlaces  $\sigma$  en estas especies se estudia por medio del análisis de la densidad de carga y del Laplaciano de la densidad de carga electrónica en los PC de enlace. Las predicciones de cambios estructurales en la geometría de los cationes isobutonio se presentan sobre la base de las propiedades de la elipticidad de los enlaces y la curvatura de los caminos de enlace, definidos en términos de la distribución de carga del sistema [9, 10].

Los resultados de este trabajo fueron publicados y mayores detalles pueden encontrarse en la referencia [21].

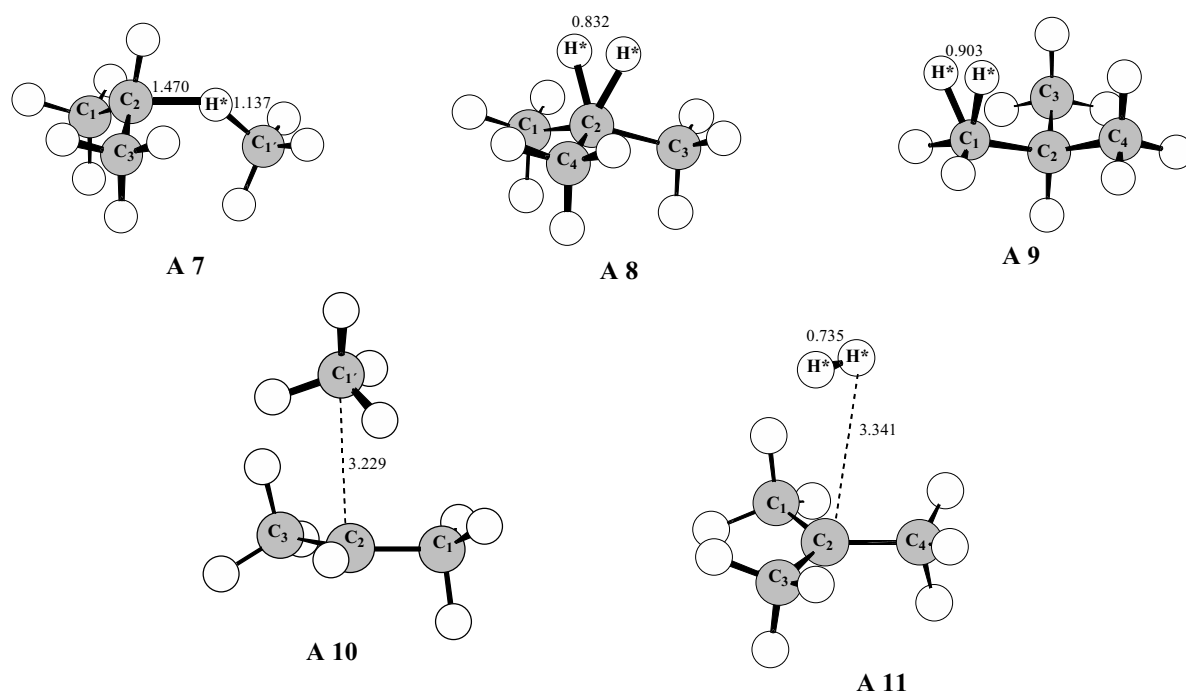


Figura A.5: Geometrías de los isómeros  $i-C_4H_{11}^+$  a nivel MP2/6-31G<sup>\*\*</sup>.

### A.2.1.2 Métodos de Cálculo

Los cálculos para la determinación de las geometrías de equilibrio de los cationes isobutonio y los complejos de van der Waals se realizaron a nivel MP2/6-31G<sup>\*\*</sup>, incluyendo todos los electrones. Las geometrías completamente optimizadas se caracterizaron como mínimos en la superficie de energía potencial por la ausencia de frecuencia vibracionales imaginarias. Los cálculos se realizaron con el programa Gaussian 94 [11].

Los cálculos topológicos de la distribución de la densidad de carga se realizaron utilizando el conjunto base 6-311++G<sup>\*\*</sup> y el método de cálculo mencionado más arriba. Las propiedades topológicas de la densidad electrónica de carga en los PCE se obtuvieron con el programa AIMPAC [12].



### A.2.1.3 Resultados y discusión

*Estructuras A7 y A10:* La Tabla A.5 muestra las propiedades topológicas locales más significativas en los PCE para las estructuras **A7** y **A10**. También se incluyen las longitudes de enlace.

La distribución de la densidad electrónica de carga en el catión C-isobutonio, **A7**, muestra notables diferencias respecto del complejo de van der Waals, **A10**. En el primer caso, la densidad electrónica en los dos PC del enlace C-H perteneciente al enlace de tres centros  $C_2-H^*-C_1$ , es muy diferente. La densidad electrónica en los PC del enlace  $C_1-H^*$  del grupo metilo es mayor que la densidad en el enlace  $C_2-H^*$  del grupo isopropilo. Ambos PC muestran características topológicas muy distintas de los valores que adoptan las curvaturas, lo que permite caracterizar al enlace  $C_1-H^*$  como covalente, donde el Laplaciano de la densidad  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c) < 0$  y  $|\lambda_1|/\lambda_3 > 1$ . Por otro lado, el PC entre  $C_2$  y  $H^*$  corresponde a una interacción de capa cerrada, como ocurre en una interacción de van der Waals, se comparan las propiedades locales del PC del enlace  $C_1-H^*$  con los otros PC de los enlaces C-H del grupo metilo (tomados como referencia), puede verse que tanto los valores de densidad como de Laplaciano se ven disminuidos, indicando una interacción débil.

Puede verse en la Tabla A.5 que la distancia entre los átomos  $C_2$  y  $H^*$  en el enlace de tres centros es 1,470 Å en **A7** y 3,174 Å en **A10**. De modo similar, el PC del enlace  $C_2-H^*$  en ambas estructuras exhibe las características de una interacción de capa cerrada, en la cual los valores de densidad son pequeños y los valores de Laplaciano de la densidad son positivos. Es interesante notar que los valores de las propiedades topológicas están de acuerdo con el hecho de que estas interacciones han sido caracterizadas como interacciones de van der Waals.

Es interesante notar que la elipticidad  $\epsilon$  en ambos casos es mayor que en los otros enlaces C-H (0,2171 y 0,5209, respectivamente). Dado que la elipticidad surge de la relación entre curvaturas negativas a lo largo de los ejes perpendiculares al camino de enlace, su incremento es una medida de cómo se aleja la distribución de densidad del eje de simetría en el enlace ( $\lambda_1 \neq \lambda_2$ ).

**Tabla A.5:** Propiedades topológicas locales en los PCE de las estructuras **A7** y **A10** (entre paréntesis)<sup>a</sup>. También se incluyen las longitudes de enlace, R.

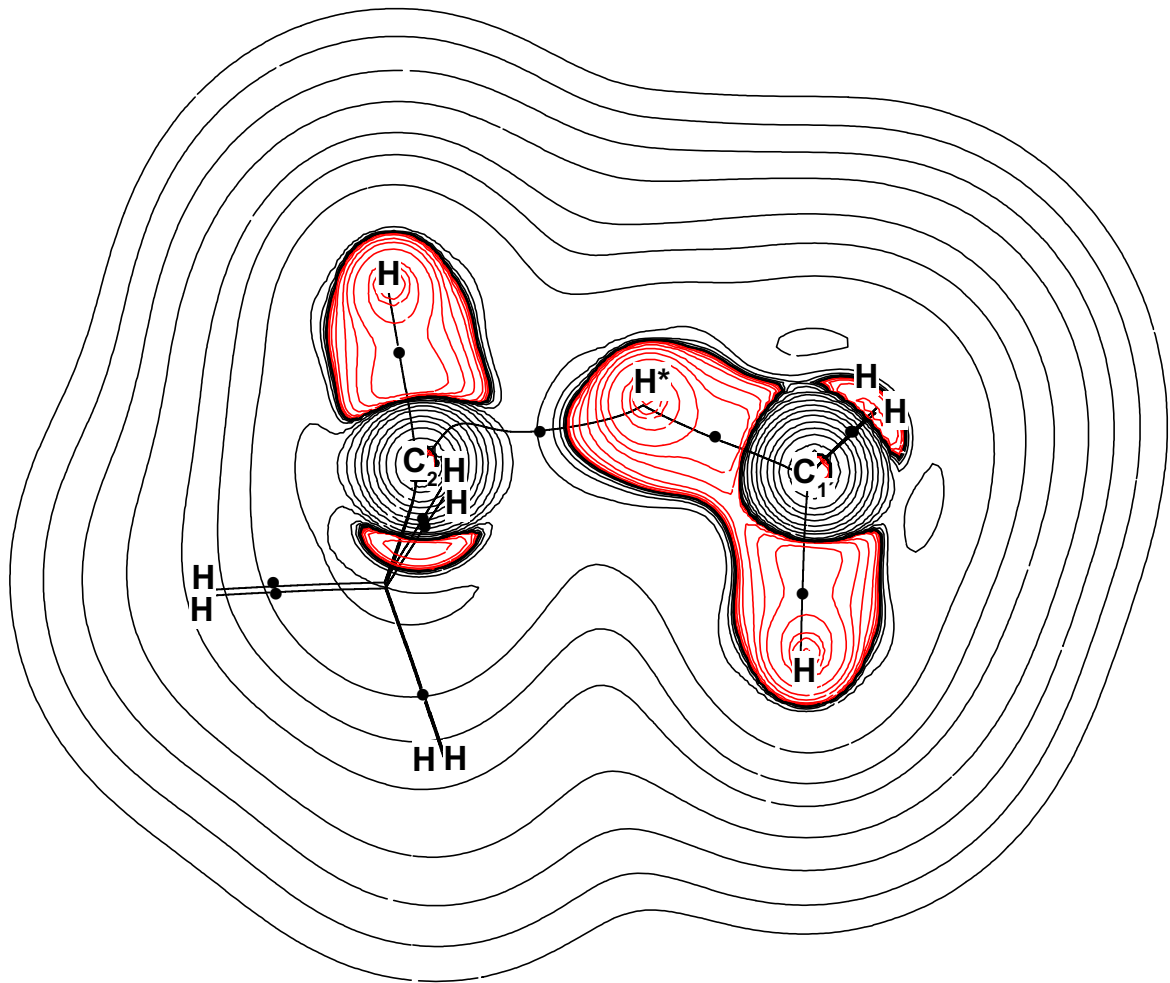
Enlace	R	$\rho(r_c)$	$\nabla^2\rho(r_c)$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$ \lambda_1 /\lambda_3$	$\varepsilon$
$C_1 - H^*$	1,1370 (1,0860)	0,2250 (0,2805)	-0,4447 (-1,0042)	-0,4447 (-0,7013)	-0,4411 (-0,6944)	0,2179 (0,3915)	2,0403 (1,7914)	0,0082 (0,0100)
$C_1 - H$	1,0840 (1,0860)	0,2888 (0,2800)	-1,0697 (-1,0017)	-0,7753 (-0,6980)	-0,7628 (-0,6908)	0,4684 (0,3870)	1,6552 (1,8035)	0,0164 (0,0104)
$C_2 - H^*$	1,4700 (3,1740)	0,0786 (0,0054)	0,0654 (0,0023)	-0,0998 (-0,0025)	-0,0820 (-0,0017)	0,2471 (0,0272)	0,4037 (0,0932)	0,2171 (0,5209)
$C_2 - H$	1,0890 (1,0870)	0,3003 (0,3035)	-1,1717 (-1,2117)	-0,8650 (-0,8969)	-0,8305 (-0,8599)	0,5238 (0,5451)	1,6513 (1,6453)	0,0415 (0,0429)
$C_3 - H$	1,0850 (1,0860)	0,2872 (0,2853)	-1,0521 (-1,0441)	-0,7586 (-0,7655)	-0,7443 (-0,7459)	0,4508 (0,4674)	1,6829 (1,6379)	0,0192 (0,0263)
$C_1 - C_2$	1,4750 (1,4380)	0,2778 (0,2969)	-0,8499 (-0,9586)	-0,5358 (-0,5855)	-0,5165 (-0,5390)	0,2024 (0,1659)	2,6476 (3,5293)	0,0374 (0,0863)
$C_2 - C_3$	1,4750 1,4360	0,2778 (0,2978)	-0,8499 (-0,9634)	-0,5358 (-0,5887)	-0,5165 (0,5421)	0,2024 (0,1674)	2,6476 (3,5161)	0,0374 (0,0858)

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

En la Tabla A.5 puede observarse que el enlace  $C_2-H$  (donde el H considerado no interactúa con el grupo metilo), presenta los valores más altos de densidad y Laplacianos. Las elipticidades en los enlaces  $C_2-C_1$  y  $C_2-C_3$  corresponden a valores más altos que los encontrados en los enlaces C-C en propano libre ( $\varepsilon = 0,009$ ).

La Figura A.6 muestra el mapa de contorno de la distribución del Laplaciano  $\nabla^2\rho$  para el ión C-isobutonio, **A7**, en el plano que contiene el enlace  $C_1-H^*-C_2$ . En dicha figura es posible diferenciar los enlaces respectivos ya que el PC en el enlace covalente  $C_1-H^*$  está localizado en una región de acumulación de carga mientras que el PC del enlace  $C_2-H^*$ , correspondiente al complejo de van der Waals, está en un área de disminución de carga. En el grafo molecular puede apreciarse claramente el enlace de tres centros de electrones  $C_1-H^*-C_2$ . La trayectoria del enlace  $C_2-H^*$  corresponde a la interacción de van der Waals entre el átomo de carbono del grupo isopropilo y el hidrógeno metílico.

*Estructuras A8 y A11.* La Tabla A.6 muestra las principales propiedades topológicas locales en los PC de enlace de **A8** y **A11**. También se reportan las distancias de enlace. Una comparación entre la estructura **A8** y el complejo de van der Waals, **A11**, permite apreciar los cambios en la distribución electrónica en los enlaces. En la estructura  $t-C_4H_9^+$ , los átomos de carbono primarios presentan propiedades similares en sus enlaces. En **A8**, en cambio, un enlace C-C es más largo que los otros dos.



**Figura A.6:** Mapa de contorno de la distribución del Laplaciano de la densidad,  $\nabla^2\rho$ , para el ión C-isobutonio, A7, en el plano que contiene el enlace  $C_1-H^*-C_2$ . 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.

En la estructura **A11**, los tres enlaces son de menor longitud y la densidad en los PC de los enlaces C-C es mayor en comparación con **A8**. Este puede explicarse por la hiperconjugación que se produce y que estabiliza al catión *terbutilo*. Puede verse que en **A8** el valor  $\lambda_2$  es próximo a cero (-0,0526) mientras que los otros dos valores son considerables ( $\lambda_1 = -0,1793$  y  $\lambda_3 = 0,1554$ ), lo que representa una característica topológica que corresponde a un punto crítico inestable. La alta elipticidad encontrada en el enlace  $C_2-H^*$  en **A8** sugiere que esta especie está próxima a un cambio estructural [9, 10].

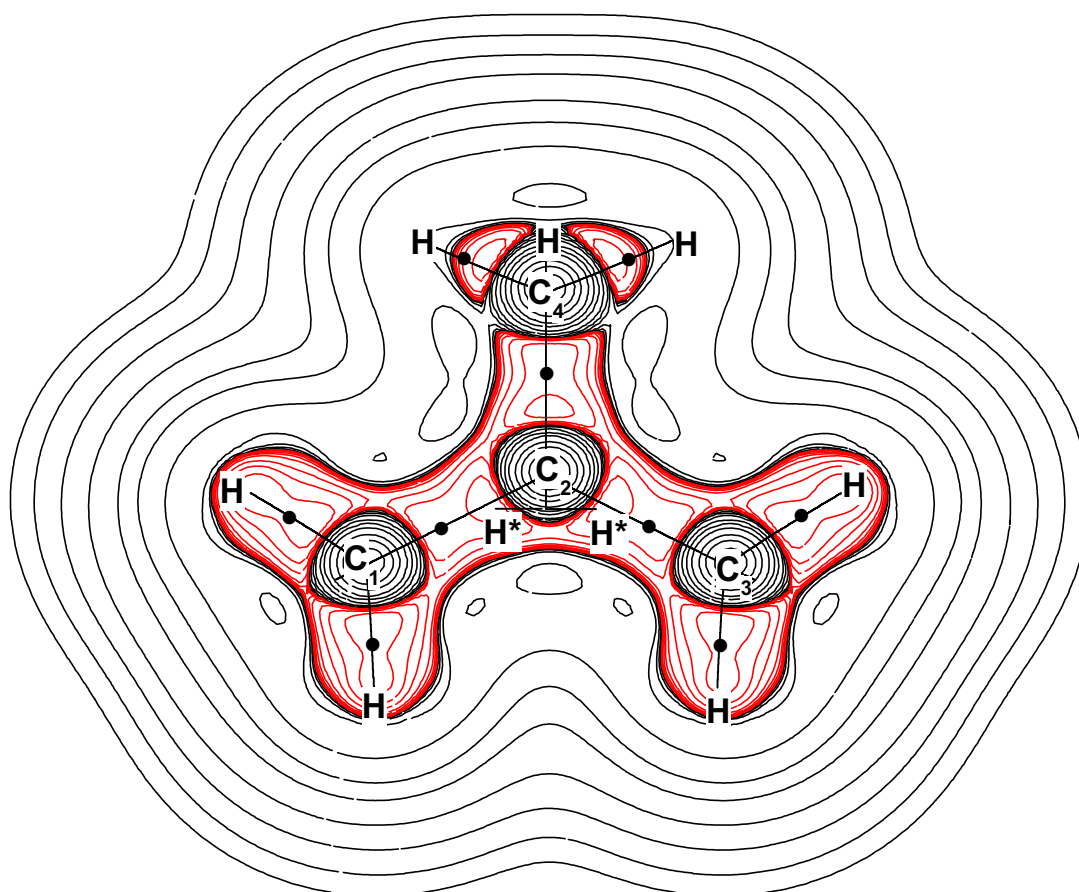
Estos resultados están de acuerdo con la superficie de energía potencial de  $i-C_4H_{11}^+$  que muestra que la interconversión de **A8** en el complejo de van der Waals **A11** ocurre con energía de activación negativa. Por razones prácticas, puede suponerse que **A8** se descompone espontáneamente dando **A11** y, de este modo, no puede formalmente considerarse un intermediario discreto.

**Tabla A.6:** Principales propiedades topológicas en los PCE de las estructuras **A8** y **A11** (entre paréntesis)<sup>a</sup>. También se incluyen las longitudes de enlace, R.

Enlace	R	$\rho(r_c)$	$\nabla^2\rho(r_c)$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$ \lambda_1/\lambda_3 $	$\varepsilon$
$C_2 - H^*$	1,2900 (3,3410)	0,1712 (0,0021)	-0,0764 (0,0078)	-0,1793 (-0,0005)	-0,0526 (-0,0004)	0,1554 (0,0088)	0,1535 (0,0592)	2,4080 (0,2046)
$H^* - H^*$	0,8320 (0,7350)	0,2354 (0,2667)	-0,7780 (-1,1255)	-0,6831 (-0,9090)	-0,4763 (-0,9082)	0,3814 (0,6917)	1,7911 (1,3141)	0,4343 (0,0008)
$C_1 - C_2$	1,5200 (1,4590)	0,2560 (0,2885)	-0,7150 (-0,9082)	-0,4807 (-0,5682)	-0,4735 (-0,5361)	0,2393 (0,1962)	2,0095 (2,8966)	0,0152 (0,0599)
$C_2 - C_3$	1,5200 (1,4590)	0,2560 (0,2885)	-0,7148 (-0,9081)	-0,4806 (-0,5682)	-0,4734 (-0,5361)	0,2393 (0,1962)	2,0086 (2,8965)	0,0152 (0,0599)
$C_2 - C_4$	1,5410 (1,4570)	0,2430 (0,2900)	-0,6406 (-0,9156)	-0,4486 (-0,5735)	-0,4337 (-0,5381)	0,2417 (0,1960)	1,8563 (2,9258)	0,0343 (0,0659)

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

El estudio topológico de la densidad de carga revela que se produce una deslocalización electrónica en el enlace de tres centros en **A11**. De este modo, el complejo de van der Waals entre  $H_2$  y el catión *t*-butilo se estabiliza y es la estructura más favorecida energéticamente de todos los cationes  $i-C_4H_{11}^+$ . La distribución del Laplaciano de la densidad en el plano que contiene los cuatro átomos de carbono del catión *t*-butilo, de estructura planar, muestra (Figura A.7) que cada átomo de hidrógeno de la molécula  $H_2$  está localizado simétricamente en un área en la cual el Laplaciano es negativo, es decir, donde la concentración de la densidad electrónica de carga a lo largo de la trayectoria del enlace C-C es máxima.



**Figura A.7:** Mapa de contorno de la distribución del Laplaciano de la densidad,  $\nabla^2\rho$ , para la estructura **A11**, en el plano que contiene los cuatro átomos de carbono. 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.

**Estructura A9.** En la Tabla A.7 se muestran las propiedades topológicas locales más significantes en los PCE para el catión 1-H-isobutonio, **A9**.

El enlace de tres centros C-H<sup>\*</sup>-H<sup>\*</sup> en el carbono primario es menos favorecido energéticamente que el enlace correspondiente en el átomo de carbono terciario del catión 2-H-isobutonio, **A8**. También es notable que en ambas estructuras se localiza un PCE entre los átomos H<sup>\*</sup> y H<sup>\*</sup>, el que puede caracterizarse como covalente.

En **A8**, la longitud del enlace H<sup>\*</sup>-H<sup>\*</sup> es más corta y la densidad en el PCE es mayor que en **A9**.

**Tabla A.7:** Propiedades Topológicas principales en los PCE de 1-H-isobutonio, **A9**<sup>a</sup>.

También se incluyen las longitudes de enlace, R.

Enlace	R	$\rho(\mathbf{r}_c)$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$ \lambda_1 /\lambda_3$	$\epsilon$
C <sub>1</sub> - H	1,0890	0,2885	-1,0762	-0,8012	-0,7751	0,5001	1,6019	0,0366
C <sub>2</sub> - H	1,0927	0,2879	-1,0515	-0,7500	-0,7393	0,4379	1,7129	0,0014
C <sub>3</sub> - H	1,0880	0,2832	-1,0209	-0,7209	-0,7095	0,4095	1,7604	0,0160
C <sub>1</sub> - H <sup>*</sup>	1,2170	0,2090	-0,3783	-0,3362	-0,1285	0,0864	3,8933	1,6174
H <sup>*</sup> - H <sup>*</sup>	0,9030	0,2200	-0,6002	-0,5608	-0,2351	0,1957	2,8654	1,3855
C <sub>1</sub> - C <sub>2</sub>	1,5300	0,2425	-0,6627	-0,4347	-0,4246	0,1966	2,2111	0,0237
C <sub>2</sub> - C <sub>3</sub>	1,5200	0,2563	-0,6951	-0,4883	-0,4824	0,2756	1,7716	0,0123

<sup>a</sup> R en Ångstrom y  $\rho(\mathbf{r}_c)$ ,  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$  y  $\lambda_i$  en u.a.

En **A9**, la elipticidad en el PC del enlace H<sup>\*</sup>-H<sup>\*</sup> es muy grande ( $\epsilon = 1,3855$ ). Las propiedades topológicas del enlace de hidrógeno en la molécula aislada, H<sub>2</sub>, son  $\rho(\mathbf{r}_c) = 0,2671$  u.a. y  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c) = -1,1279$  u.a., y la elipticidad es nula. El gran valor de elipticidad mencionado puede ser indicador de que el enlace está próximo a la disociación [12, 13]. Este hecho se refleja en que la superficie de energía potencial de las especies *i*-C<sub>4</sub>H<sub>11</sub><sup>+</sup> muestra que la estructura **A9** sufre un reordenamiento que da lugar al catión C-isobutonio, que es la estructura termodinámicamente más favorecida. Este rearrreglo puede asociarse con la formación de productos que surgen de la protonación del enlace C-C en reacciones de activación de alcanos en medios superácidos.

#### A.2.1.4 Conclusiones

Se han estudiado cinco estructuras estables correspondientes a los cationes  $i-C_4H_{11}^+$ : tres cationes isobutonio y dos complejos de van der Waals. Entre los cationes isobutonio, la estructura más estable corresponde al catión C-isobutonio. Sobre la base de las propiedades topológicas, en el enlace 3c-2e de esta estructura se ha caracterizado una interacción covalente y una interacción de van der Waals. Los cationes H-isobutonio son de mayor energía. Debido a la caracterización de un PC inestable y a la gran elipticidad encontrada en los enlaces  $C_2-H^*$  y  $H^*-H^*$ , estas especies son susceptibles de sufrir un cambio estructural y puede, entonces, explicarse la fácil transformación de **A8** en **A11** y de **A9** en **A7**. Las dos estructuras  $i-C_4H_{11}^+$  favorecidas energéticamente corresponden a los complejos de van der Waals: una corresponde a metano y el catión isopropilo y la otra, de menos energía, entre  $H_2$  y el catión *t*-butilo. El estudio topológico de la densidad de carga revela que en el complejo **A11** tiene lugar una deslocalización de la densidad electrónica sobre los tres átomos de carbono de los grupos metilo. De este modo, la estructura **A11** se estabiliza y constituye la estructura  $i-C_4H_{11}^+$  más favorecida energéticamente. La distribución del Laplaciano de la densidad de carga, en el plano que contiene los cuatro átomos de carbono del catión *ter*butilo muestra que los átomos de hidrógeno de la molécula de  $H_2$  del complejo están ubicados simétricamente en un área donde el Laplaciano es negativo (concentración de densidad de carga electrónica) a lo largo de la trayectoria del enlace C-C donde  $\rho(\mathbf{r}_c)$  es máxima.

## A.2.2 Iones n-butonio ( $n-C_4H_{11}^+$ ): *n*-butano protonado

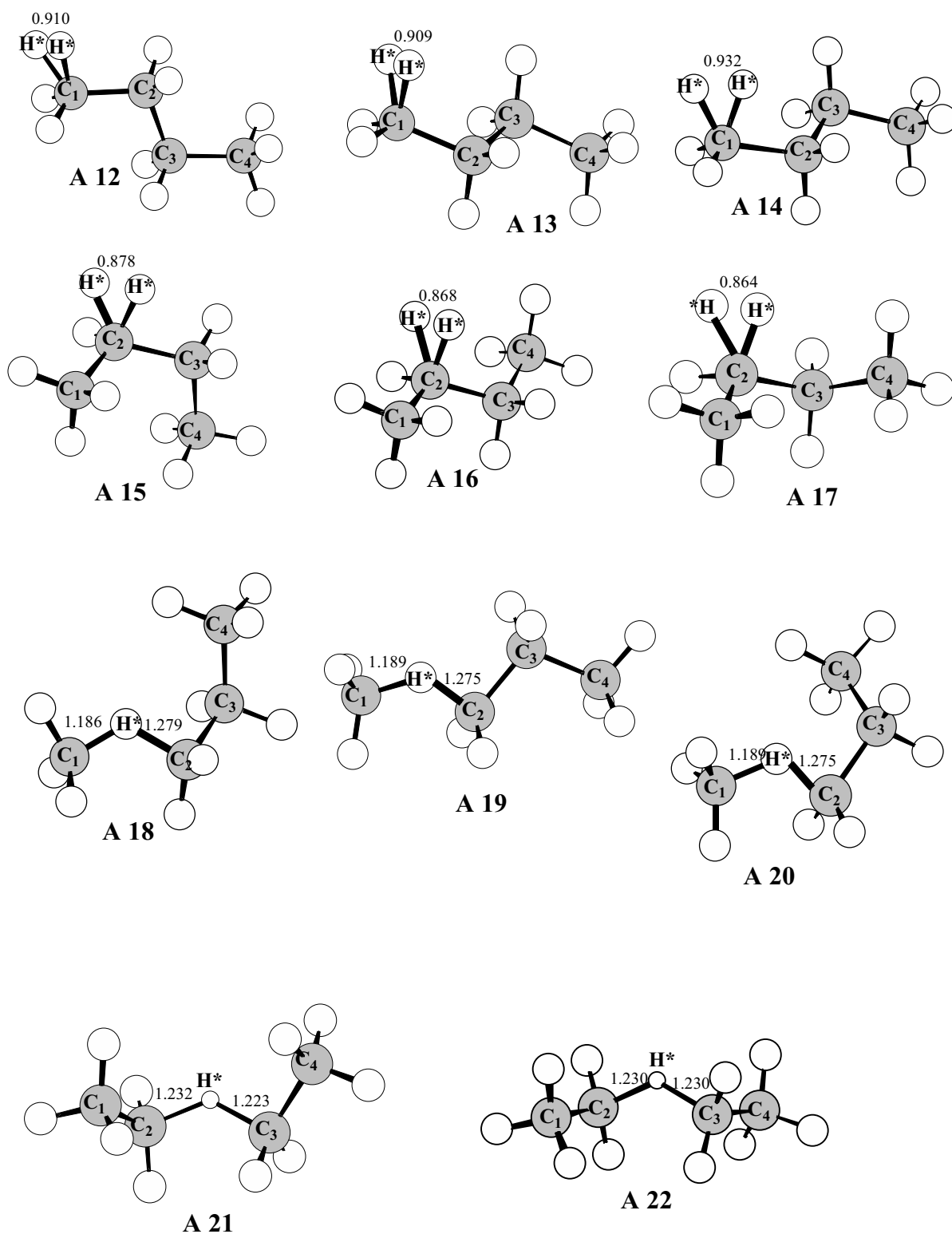
### A.2.2.1 Introducción

Los cationes n-butonio, cuyas estructuras son isoméricas de los cationes isobutonio, resultan de la protonación de los enlaces C-H primarios (seis en total), C-H secundarios (cuatro en total) y de dos tipos diferentes de enlaces C-C (uno interno y dos externos).

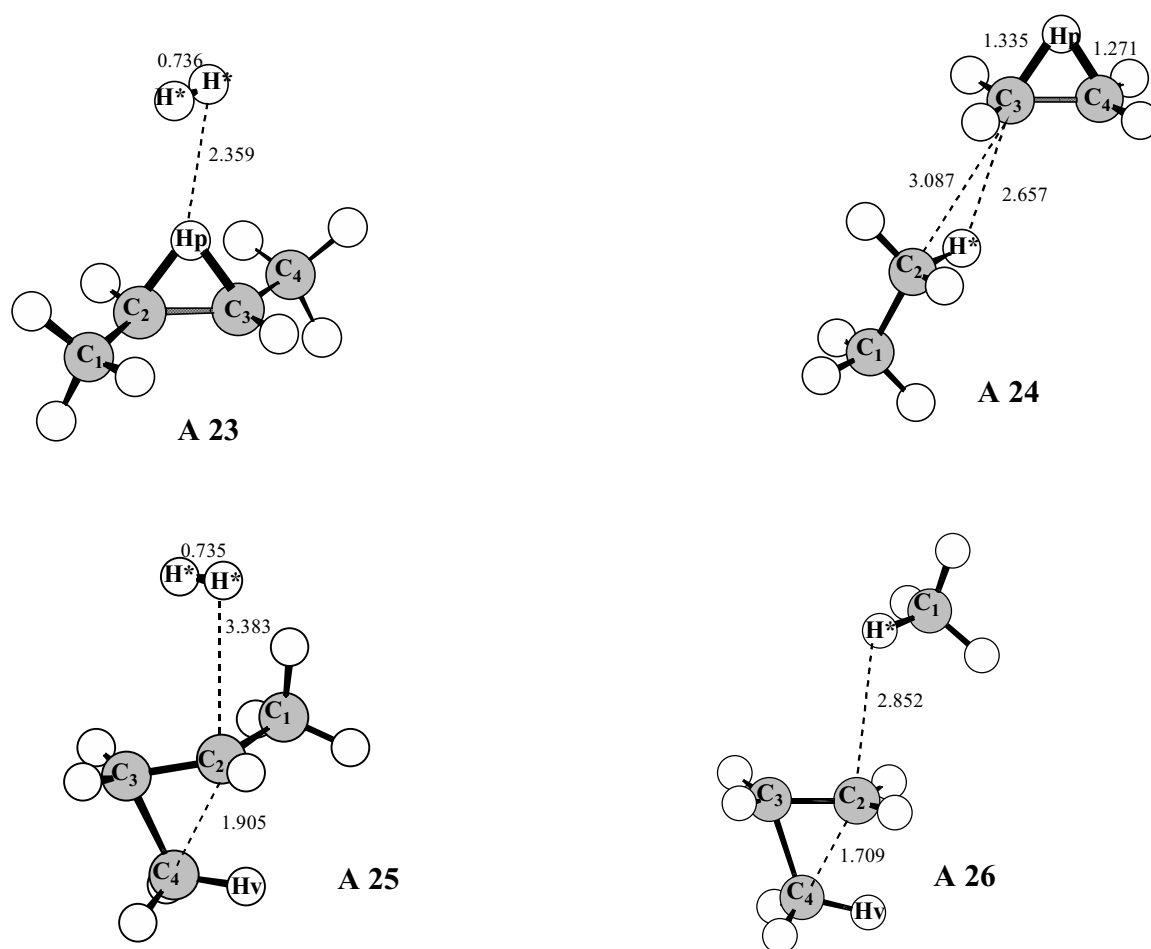
No existen muchos trabajos teóricos respecto de cálculos de la estructura de los cationes n-butonio. Algunos cálculos, dirigidos a algunos aspectos de estas especies, fueron realizados por Collins y O'Malley [18].

Recientemente, Esteves y colaboradores [19] realizaron un estudio detallado de la superficie de energía potencial para la protonación de *n*-butano. Los cálculos, realizados a nivel MP4SDTQ(fc)/6-311++G\*\*//MP2(full)/6-31G\*\*, revelaron la existencia de once estructuras de mínima energía (Figura A.8). La protonación de los enlaces C-H primarios conduce a los conformeros del catión 1-H-*n*-butonio (estructuras **A12-A14**). La protonación de los enlaces C-H secundarios da origen a los isómeros conformacionales del catión 2-H-*n*-butonio (estructuras **A15-A17**). La protonación de los enlaces C-C primarios (externos) lleva a los conformeros del catión 1-C-*n*-butonio (estructuras **A18-A20**) y la protonación del enlace C-C secundario (interno), a los conformeros del catión 2-C-*n*-butonio (estructuras **A21** y **A22**). También fueron localizados otros mínimos en la superficie de energía potencial que corresponden a cuatro complejos de van der Waals (Figura A.9), la estructura **A23** corresponde al complejo entre  $H_2$  y el catión *s*-butilo y la estructura **A24**, al catión  $C_2H_5^+$  y etano. El complejo entre metil-ciclopropano protonado e  $H_2$  corresponde a la estructura **A25**, mientras que el complejo entre ciclopropano protonado y metano corresponde a la estructura **A26**. Los cálculos a nivel MP4 mostraron que la estructura más estable entre todas las especies  $n-C_4H_{11}^+$  corresponde al catión 2-C-*n*-butonio (**A22**), aunque su conformero (**A21**) presenta prácticamente la misma estabilidad. A continuación, la estructura más estable corresponde al complejo de van der Waals entre el catión *s*-butilo y una molécula de  $H_2$  (**A23**), que muestra la tendencia a la deshidrogenación de los iones 2-H-*n*-butonio. Los iones 1-C-*n*-butonio (**A18-A20**) son los próximos en el orden de estabilidad, indicando mayor estabilidad de los iones C-carbonio en relación con los iones H-carbonio, que son los menos estables.





**Figura A.8:** Geometría de los cationes  $n-C_4H_{11}^+$  localizados como mínimo en la superficie de energía potencial a nivel MP4SDTQ/6-311++G\*\*//MP2/6-31G\*\*.



**Figura A.9:** Geometría de los complejos de van der Waals  $n-C_4H_{11}^+$  localizados como mínimo en la superficie de energía potencial a nivel MP4SDTQ/6-311++G\*\*//MP2/6-31G\*\*.

Los iones 1-H-n-butorio poseen mayor energía que los 2-H-n-butorio. Entre los conformeros del ion 1-H-n-butorio la estructura **A13** es la más estable y entre los iones 2-H-n-butorio, la estructura más estable es la **A29**. Los complejos de van der Waals de los iones carbonio primarios con moléculas neutras (estructuras **A24-A26**) presentan mayor estabilidad que los iones cationes 1-H-n-butorio, revelando la gran inestabilidad de estos últimos.

Los cálculos *ab initio* indican que la estabilidad de los iones carbonios formados por la protonación de los diferentes enlaces  $\sigma$  de n-butano decrece en el orden: C-C secundario > C-C primario > C-H secundario > C-H primario. Este orden de estabilidad está de acuerdo con el concepto de reactividad  $\sigma$  de alcanos desarrollado por Olah [7 a, 15 b] y es consistente con

la tendencia observada en los cálculos con otros alcanos (etano, propano e isobutano), donde los iones H-alconio primarios son menos estables que los H-alconio secundarios y terciarios, los cuales, a su vez, son menos estables que los cationes C-alconio.

Los diferentes mínimos en la superficie de energía potencial, que corresponden, en principio, a configuraciones estables de los iones n-carbonio, son interconvertibles a través de reordenamientos internos de estas especies. Los cálculos revelan que los iones 1-H-n-butionio prefieren reordenarse para dar iones 1-C-n-butionio, mientras que los cationes 2-H-n-butionio prefieren hacerlo para dar el complejo de van der Waals entre el catión s-butilo e hidrógeno.

En este trabajo se estudió la topología de la densidad de carga electrónica para las especies n- $C_4H_{11}^+$ , a nivel *ab initio*, utilizando la teoría AIM [8].

El análisis se realiza con el objeto de establecer una relación entre los parámetros que determinan el orden de estabilidad encontrado para las diferentes especies y la estructura de los iones carbono. La comparación de estos resultados con los encontrados en i- $C_4H_{11}^+$  permite estudiar la naturaleza de los enlaces 3c-2e en alcanos detalladamente, permitiendo la descripción de la basicidad  $\sigma$  y la escala de reactividad en términos de parámetros estructurales de los iones carbono.

Los resultados de este trabajo fueron publicados y mayores detalles pueden encontrarse en la referencia [22].

### **A.2.2.2 Métodos y detalles de cálculo**

Los cálculos para la obtención de las geometrías de equilibrio de los iones n-butionio y los complejos de van der Waals fueron realizados a nivel MP2 (full)/6-31G<sup>\*\*</sup>. Las geometrías de todas las especies fueron completamente optimizadas. Los sistemas fueron confirmados como mínimo en la superficie de energía potencial por la presencia de frecuencias armónicas reales luego del correspondiente análisis vibracional. Los cálculos se realizaron utilizando el programa Gaussian94 [11].

El análisis topológico y la evaluación de las propiedades locales fueron realizados con PROAIM [12], utilizando las funciones de onda obtenidas a nivel HF con el conjunto base 6-311++G<sup>\*\*</sup>, tal como esta implementado en Gaussian94 [11].

### A.2.2.3 Resultados y Discusión

*Cationes n-butanio.* La Tabla A.8 muestra las propiedades topológicas locales más significativas en los PCE para las estructuras **A12-A14** que corresponden a los cationes 1-H-n-butanio. También se incluyen las distancias de enlace y las correspondientes propiedades más relevantes para el ion 1-H-isobutanio, **A9**, con propósitos comparativos. Las propiedades topológicas locales reportadas corresponden a los PC de los enlaces C-H\*, H\*-H\*, C-C, C-H<sub>0</sub> y C-H<sub>0</sub>', donde H\* representa al átomo de hidrógeno involucrado en el enlace 3c-2e, y H<sub>0</sub> y H<sub>0</sub>' corresponden a los otros átomos de H enlazados a C<sub>1</sub>.

El análisis comparativo entre las propiedades en los PC de los enlaces C-H\* y C-H<sub>0</sub> permite hacer los siguientes comentarios: en los cationes 1-H-n-butanio, los valores de la densidad,  $\rho(\mathbf{r}_c)$ , y del Laplaciano de la densidad,  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ , en los PC de los enlaces C-H son más pequeños que en los enlaces C-H<sub>0</sub>, mientras que la relación entre las curvaturas perpendicular y paralela con las trayectorias de enlace,  $|\lambda_1|/|\lambda_3|$ , es notablemente mayor en los enlaces C-H\* que en los enlaces C-H<sub>0</sub>. Tomando como referencia los enlaces C-H<sub>0</sub>, se producen diferencias dramáticas en la densidad de energía cinética por unidad de carga,  $G(\mathbf{r}_c)/\rho(\mathbf{r}_c)$ , y en la relación  $V(\mathbf{r}_c)/G(\mathbf{r}_c)$ . La primer relación es cuatro veces mayor, mientras la segunda es tres veces más pequeña en C-H\* que en C-H<sub>0</sub>.

Los valores de la densidad de energía cinética y de energía potencial para un enlace covalente de un hidrocarburo normal muestra una diferencia cercana a un orden de magnitud, con una relación  $V(\mathbf{r}_c)/G(\mathbf{r}_c)$  entre 5 (en enlaces C-C) y 10 (en enlaces C-H). En los enlaces C-H\* que participan del enlace 3c-2e esta relación es mucho más pequeña (2,80; 2,78 y 3,33), lo que muestra claramente que la interacción entre el átomo de carbono pentacoordinado y los átomos de H\* es de tipo covalente pero mucho más débil que en un enlace C-H en n-alcanos. Las propiedades topológicas en los PC de los enlaces C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> no muestran diferencias apreciables con los enlaces C-C en n-butano [8a].

El análisis de las propiedades topológicas correspondientes a los PC de los enlaces H\*-H\* de las diferentes estructuras muestra que los valores de  $\rho(\mathbf{r}_c)$  y  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$  son más pequeños que los encontrados en la molécula de H<sub>2</sub> aislada ( $\rho(\mathbf{r}_c) = 0,2871$  u.a. y  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c) = -1,1279$  u.a., al mismo nivel de cálculo). También se observa un cambio dramático en el valor de elipticidad (de 0,0 en la molécula de H<sub>2</sub> aislada a 1,58; 1,58 y 4,54 para las especies **A12**, **A13** y **A14**, respectivamente).

**Tabla A.8:** Propiedades topológicas (en ua) de la densidad electrónica de carga en los PCE en los enlaces 3c-2e y sus enlaces más próximos de los cationes 1-H-n-butoonio (**A12-A14**) y del ión 1-H-isobutoonio, **A9**<sup>a</sup>.

	Enlace	<sup>b</sup> R	$\rho(r_c)$	$\nabla^2\rho(r_c)$	$ \lambda_1 \lambda_3$	$\epsilon$	$G(r_c)/\rho(r_c)$	$V(r_c)/G(r_c)$
<b>A12</b>	C <sub>1</sub> -H*	1,211	0,2128	-0,4145	4,6723	1,6686	0,6090	2,8009
	C <sub>1</sub> -H*	1,199						
<b>A13</b>	C <sub>1</sub> -H*	1,211	0,2122	-0,4070	4,6145	1,7959	0,6140	2,7813
	C <sub>1</sub> -H*	1,202						
<b>A14</b>	C <sub>1</sub> -H*	1,203	0,2200	-0,4744	9,4066	5,5505	0,4055	3,3296
	C <sub>1</sub> -H*	1,176						
<b>A9</b>	C <sub>1</sub> -H*	1,217	0,2090	-0,3783	3,8933	1,6170	0,6498	2,6959
	C <sub>1</sub> -H*							
<b>A12</b>		0,910	0,2195	-0,5816	2,9599	1,5809	0,1768	5,7732
<b>A13</b>	H*-H*	0,909	0,2197	-0,5854	3,0005	1,5834	0,1766	5,7706
<b>A14</b>		0,932	0,2204	-0,5322	7,0232	4,5417	0,2319	4,6027
<b>A9</b>		0,903	0,2200	-0,6002	2,8654	1,3855	0,1655	6,1236
<b>A12</b>	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1,533	0,2376	-0,6373	2,1332	0,0178	0,3245	4,0649
<b>A13</b>		1,525	0,2433	-0,6661	2,2106	0,0224	0,3218	4,1277
<b>A14</b>		1,587	0,2069	-0,4704	1,6968	0,0751	0,3230	4,8065
<b>A12</b>	C <sub>1</sub> -H <sub>o</sub>	1,101	0,2749	-0,9777	1,570	0,0010	0,1262	9,0461
<b>A13</b>		1,102	0,2746	-0,9755	1,5746	0,0183	0,1264	9,0259
<b>A14</b>		1,084	0,2922	-1,0987	1,6177	0,0311	0,1117	11,0362
<b>A12</b>	C <sub>1</sub> -H' <sub>o</sub>	1,087	0,2910	-1,0925	1,6069	0,0325	0,1014	11,2610
<b>A13</b>		1,089	0,2878	-1,0727	1,5966	0,0356	0,1035	10,9933
<b>A14</b>		1,084	0,2916	-1,0972	1,6148	0,0310	0,1029	11,1433

<sup>a</sup> El símbolo (\*) indica el átomo de hidrógeno involucrado en el enlace 3c-2e y el símbolo (o), el átomo de hidrógeno tomado como referencia.

<sup>b</sup> También se incluyen la longitudes de enlaces en Å.

El valor de la elipticidad anormalmente alto en el PC del enlace H\*-H\* para la estructura **A14**, así como el valor alto de la relación  $|\lambda_1|/\lambda_3$  indican que el PCE está próximo a la degeneración. Los valores de  $\lambda_2$  y  $\lambda_3$  son aproximadamente nulos e indicativos de la proximidad de cambio estructural, posiblemente un reordenamiento hecho de que los autovalores  $\lambda_2$  y  $\lambda_3$  sean cercanos a cero implica que el PC está próximo a la degeneración. En la teoría AIM, el teorema de la estabilidad estructural de Pallas y Smale [23] se adopta para describir los cambios estructurales en un sistema molecular. De acuerdo con este teorema, una de las condiciones que determina que una configuración nuclear es estructuralmente estable es la existencia de un número finito de PC no degenerados.

Existe una diferencia significativa entre la trayectoria y la longitud del enlace H\*-H\* ( $\Delta d = 0,187; 0,183$  y  $0,306$  Å para las estructuras **A12**, **A13** y **A14**, respectivamente), lo que indica una alta polarización y una curvatura de la densidad electrónica del enlace.

En la tabla A.9 se muestran las propiedades topológicas en los PC de los enlaces 3c-2e y enlaces próximos de los cationes 2-H-n-butonio (estructuras **A15**, **A16** y **A17**) y 2-H-isobutonio (estructura **A8**), con propósitos comparativos. En las especies **A15**, **A16** y **A17**, donde la protonación ocurre en el enlace C-H secundario, se encuentra que los valores de densidad y de Laplaciano en los PC de los enlaces C-H\* son más pequeños que los correspondientes en las especies 1-H-n-butonio. Los enlaces C-C<sub>etilo</sub> son 0,009 y 0,013 Å más largos que los enlaces C-C secundarios en el n-butano, por lo que los resultados son consistentes con los valores de densidad y de Laplaciano para estos enlaces.

**Tabla A.9:** Propiedades topológicas (en ua) de la densidad de carga electrónica en los PCE en los enlaces 3c-2e y sus enlaces más próximos de los cationes 2-H-n-butonio (**A15-A17**) y del ión 1-H-isobutonio, **A8**<sup>a</sup>.

	Enlace	<sup>b</sup> R	$\rho(r_c)$	$\nabla^2\rho(r_c)$	$ \lambda_1 \lambda_3$	$\epsilon$	$G(r_c)/\rho(r_c)$	$V(r_c)/G(r_c)$
<b>A15</b>	C <sub>2</sub> -H*	1,241	0,1994	-0,2407	2,2233	2,5662	0,8646	2,3492
	C <sub>2</sub> -H*	1,216						
<b>A16</b>	C <sub>2</sub> -H*	1,251	0,1937	-0,2455	1,8507	1,0293	0,8229	2,3852
	C <sub>2</sub> -H*	1,233						
<b>A17</b>	C <sub>2</sub> -H*	1,253	0,1915	-0,2232	1,7410	1,1098	0,8465	2,3448
	C <sub>2</sub> -H*	1,239						
<b>A8</b>	C <sub>2</sub> -H*	0,1712	-0,0764	0,1535	2,4080	0,1699	0,9924	2,1130
	C <sub>2</sub> -H*							
<b>A15</b>	H*-H*	0,878	0,2257	-0,6604	2,4009	0,9218	0,1391	7,2611
<b>A16</b>		0,868	0,2258	-0,6815	2,0946	0,7227	0,1267	7,9615
<b>A17</b>		0,864	0,2269	-0,6928	2,0942	0,6940	0,1208	8,3212
<b>A8</b>								
<b>A15</b>	C-C <sub>et</sub>	1,567	0,2245	-0,5549	1,7587	0,0357	0,2869	4,1537
<b>A16</b>		1,532	0,2446	-0,6618	2,0335	0,0377	0,2903	4,3310
<b>A17</b>		1,536	0,2431	-0,6555	2,0059	0,0240	0,2888	4,3348
<b>A15</b>	C-C <sub>met</sub>	1,517	0,2534	-0,7069	2,0578	0,0089	0,2687	4,5947
<b>A16</b>		1,520	0,2511	-0,6958	2,0570	0,0188	0,2732	4,5350
<b>A17</b>		1,520	0,2519	-0,6990	2,0496	0,0150	0,2711	4,5578
<b>A15</b>	C <sub>2</sub> -H <sub>o</sub>	1,096	0,2907	-1,0814	1,6320	0,0362	0,1087	10,5570
<b>A16</b>		1,100	0,2814	-1,0161	1,6158	0,0115	0,1222	9,3866
<b>A17</b>		1,099	0,2826	-1,0263	1,6152	0,0143	0,1189	9,6339

<sup>a</sup> El símbolo (\*) indica el átomo de hidrógeno involucrado en el enlace 3c-2e y el símbolo (o), el átomo de hidrógeno tomado como referencia.

<sup>b</sup> También se incluyen la longitudes de enlaces en Å.

Es interesante notar que en los cationes 2-H-n-butonio los valores ligeramente más altos de la densidad y de Laplaciano en los PC de los enlaces H\*-H\* indican que la interacción entre los dos núcleos es más fuerte que la observada en los cationes 1-H-n-butonio.

La misma tendencia se refleja en los bajos valores de elipticidad, mostrando la presencia de una molécula  $H_2$  menos perturbada que participa en el enlace 3c-2e.

Se encuentran diferencias de 0,113; 0,0942 y 0,0892 Å para las especies **A15**, **A16** y **A17** entre las trayectorias y distancias geométricas de los enlaces, siendo más pequeñas que las equivalentes diferencias calculadas para los cationes 1-H-n-butonio.

La Tabla A.10 resume las principales propiedades topológicas en los PC correspondientes a los enlaces de 3c-2e y sus enlaces próximos en los cationes C-n-butonios (estructuras **A18- A22**) y algunas propiedades relevantes en el catión C-iso-butonio (**A7**). Las primeras tres entradas de la tabla corresponden a las estructuras **A18-A20**, donde la protonación se produce en el enlace C-C terminal (cationes 1-C-n-butonio). La distribución topológica de la densidad de carga electrónica en los cationes **A18-A22** son silimares.

El análisis de las propiedades locales en los PC de los enlaces  $C-H^*$  y  $C-H_0$  muestra que éstos pueden caracterizarse como covalentes. Los valores de la densidad electrónica ( $\rho(\mathbf{r}_c)$ ) y de Laplaciano ( $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ ) en los enlaces  $C-H^*$  del enlace 3c-2e son más bajos que los correspondientes valores en los enlaces  $C-H_0$ , indicando una interacción covalente débil. Por otro lado, las elipticidades de estos enlaces son significativamente más altos que los valores encontrados para los iones H-carbonio. Estas observaciones están en coincidencia con una deslocalización de la densidad de carga electrónica.

Los resultados obtenidos muestran también que los valores de densidad de energía cinética,  $G(\mathbf{r}_c)$ , y de densidad de energía potencial,  $V(\mathbf{r}_c)$ , en los enlaces  $C-H^*$  son mayores y menores, respectivamente, que los que poseen las mismas propiedades en los enlaces  $C-H_0$ , tomados como referencia. Como consecuencia, se encuentran diferencias en la densidad de energía cinética por unidad de carga,  $G(\mathbf{r}_c)/\rho(\mathbf{r}_c)$ , y en la relación  $V(\mathbf{r}_c)/G(\mathbf{r}_c)$ .

La distribución topológica de la densidad de carga en la región de los enlaces de tres centros en los enlaces  $C_{\text{prim}}-H^*$  y  $C_{\text{sec}}-H^*$  ( por ejemplo, en la estructura **A18**) pueden compararse con los valores encontrados en n-butano: 0,1908 y 0,1413 u.a., respectivamente, para el ión carbonio y n-butano.

**Tabla A.10:** Propiedades topológicas (en ua) de la densidad de carga electrónica en los PCE en los enlaces 3c-2e y sus enlaces más próximos de los cationes C-n-butonio (A18-A22) y del ión C-isobutonio, A7<sup>a</sup>.

	Enlace	<sup>b</sup> R	$\rho(r_c)$	$\nabla^2\rho(r_c)$	$ \lambda_1 \lambda_3$	$\epsilon$	$G(r_c)/\rho(r_c)$	$V(r_c)/G(r_c)$
<b>A18</b>	C <sub>1</sub> -H*	1,186	0,1908	-0,4402	1,7766	0,1731	0,4596	3,2554
	C <sub>2</sub> -H*	1,279	0,1413	-0,1565	0,8924	0,1419	0,5548	2,5013
<b>A19</b>	C <sub>1</sub> -H*	1,189	0,1893	-0,4324	1,7363	0,1584	0,4601	3,2411
	C <sub>2</sub> -H*	1,275	0,1423	-0,1651	0,9206	0,1459	0,5538	2,5241
<b>A20</b>	C <sub>1</sub> -H*	1,189	0,1890	-0,4309	1,7282	0,1372	0,4624	3,2334
	C <sub>2</sub> -H*	1,275	0,1420	-0,1619	0,9101	0,1633	0,5535	2,5140
<b>A21</b>	C <sub>2</sub> -H*	1,231	0,1610	-0,2642	1,1877	0,1218	0,5267	2,7783
	C <sub>3</sub> -H*	1,227	0,1632	-0,2806	1,2417	0,0980	0,5257	2,8170
<b>A22</b>	C <sub>2</sub> -H*	1,230	0,1630	-0,2731	1,2169	0,1546	0,5196	2,8064
	C <sub>3</sub> -H*	1,230	0,1632	-0,2742	1,2196	0,1484	0,5196	2,8031
<b>A7</b>	C <sub>1</sub> -H*	1,1370	0,2250	-0,6678	2,0403	0,0082	0,3391	4,1874
	C <sub>2</sub> -H*	1,4700	0,0786	0,0654	0,4037	0,2171	0,6349	1,6713
<b>A18</b>	C <sub>1</sub> -H <sub>o</sub>	1,080	0,2960	-1,1266	1,6580	0,0292	0,1000	11,5135
	C <sub>2</sub> -H <sub>o</sub>	1,082	0,3004	-1,1624	1,6654	0,0393	0,0885	12,9286
<b>A19</b>	C <sub>1</sub> -H <sub>o</sub>	1,080	0,2961	-1,1280	1,6587	0,0294	0,0996	11,5627
	C <sub>2</sub> -H <sub>o</sub>	1,082	0,3002	-1,1599	1,6690	0,0406	0,0899	12,7444
<b>A20</b>	C <sub>1</sub> -H <sub>o</sub>	1,080	0,2962	-1,1283	1,6605	0,0295	0,1003	11,4949
	C <sub>2</sub> -H <sub>o</sub>	1,082	0,2999	-1,1578	1,6663	0,0397	0,0900	12,7185
<b>A21</b>	C <sub>2</sub> -H <sub>o</sub>	1,083	0,2987	-1,1452	1,6717	0,0351	0,0954	12,0421
	C <sub>1</sub> -H <sub>o</sub>	1,086	0,2864	-1,0441	1,7243	0,0196	0,1348	8,7617
	C <sub>3</sub> -H <sub>o</sub>	1,083	0,2986	-1,1435	1,6747	0,0349	0,0965	11,9236
	C <sub>4</sub> -H <sub>o</sub>	1,085	0,2877	-1,0538	1,7121	0,0189	0,1307	9,0053
	C <sub>2</sub> -H <sub>o</sub>	1,082	0,2989	-1,1446	1,6729	0,0349	0,0964	11,9375
<b>A22</b>	C <sub>1</sub> -H <sub>o</sub>	1,086	0,2865	-1,0445	1,7246	0,0197	0,1351	8,7442
	C <sub>3</sub> -H <sub>o</sub>	1,082	0,2989	-1,1449	1,6738	0,0349	0,0967	11,9031
	C <sub>4</sub> -H <sub>o</sub>	1,086	0,2864	-1,0442	1,7241	0,0197	0,1351	8,7442
<b>A18</b>	C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1,501	0,2615	-0,7568	2,3267	0,0335	0,3036	4,3829
	C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1,521	0,2549	-0,6921	1,7908	0,0107	0,2162	5,1416
<b>A19</b>	C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1,503	0,2599	-0,7506	2,2956	0,0180	0,3024	4,3880
	C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1,539	0,2428	-0,6285	1,6811	0,0062	0,2236	4,8932
<b>A20</b>	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1,504	0,2598	-0,7463	2,2923	0,0373	0,3029	4,3710
	C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1,521	0,2547	-0,6914	1,7907	0,0110	0,2167	5,1304
<b>A21</b>	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1,496	0,2647	-0,7689	2,1982	0,0152	0,2694	4,6971
	C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1,503	0,2600	-0,7412	2,1223	0,0197	0,2696	4,6448
<b>A22</b>	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1,496	0,2646	-0,7688	2,2072	0,0150	0,2706	4,6843
	C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1,496	0,2644	-0,7680	2,2049	0,0149	0,2704	4,6853

<sup>a</sup> El símbolo (\*) indica el átomo de hidrógeno involucrado en el enlace 3c-2e y el símbolo (o), el átomo de hidrógeno tomado como referencia.

<sup>b</sup> También se incluyen la longitudes de enlaces en Å.

Las características descritas precedentemente muestran claramente que la interacción en el enlace 3c-2e, C-H\* -C, es diferente de la interacción en un enlace C-H en un alcano.



Las propiedades topológicas en los PC de los enlaces  $C_1-C_2$  (estructuras **A20-A22**) también muestran algunas diferencias con las correspondientes propiedades en los enlaces C-C de un hidrocarburo normal (en n-butano, los valores de las propiedades en los enlaces  $C_{prim}-C_{sec}$  y  $C_{sec}-C_{sec}$ , respectivamente, son:  $\rho(\mathbf{r}_c) = 0,2556$  y  $0,2577$  u.a.;  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c) = -0,6900$  y  $-0,6982$  u.a.;  $\varepsilon = 0,0074$  y  $0,0172$ ;  $G(\mathbf{r}_c) = 0,0522$  y  $0,0528$  u.a.;  $V(\mathbf{r}_c) = -0,2769$  y  $-0,2802$  u.a..

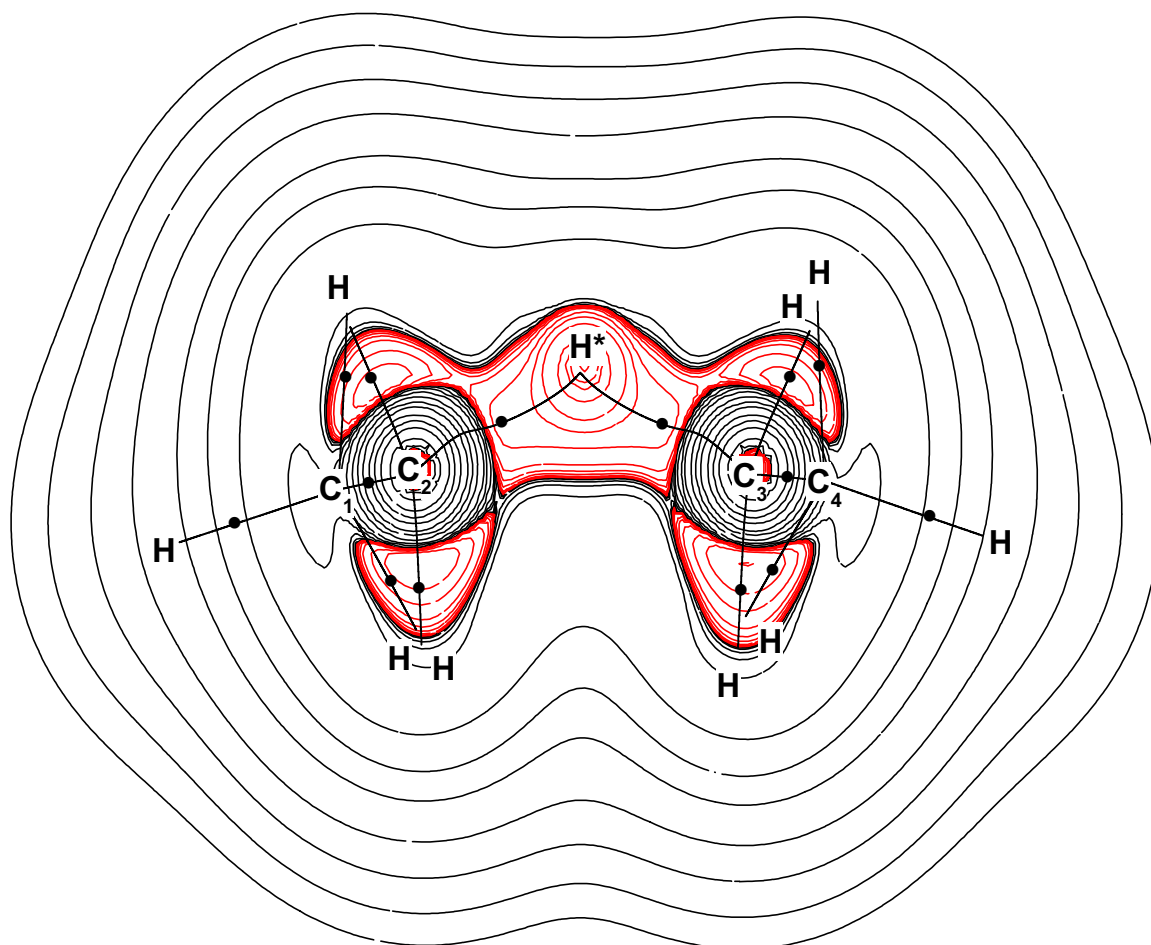
Finalmente, en las estructuras **A18 a A22**, los altos valores de  $\rho(\mathbf{r}_c)$ ,  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$  y  $\varepsilon$  en los PC de todos los enlaces C-C se asocian con la alta deslocalización de la carga electrónica sobre toda la red de enlaces en los cationes C-n-butonio.

La Figura A.10 muestra el mapa de contorno de la distribución del Laplaciano  $\nabla^2\rho$  para la estructura **A22**, en el plano que contiene el enlace 3c-2e. En este mapa puede verse la interacción compartida entre los átomos  $C-H^*-C$ .

*Complejos de van der Waals.* La Tabla A.11 muestra las propiedades topológicas más significativas en los PC de enlace del complejo de van der Waals, **A23**, correspondiente a la interacción entre el catión s-butilo y la molécula de hidrógeno.

El enlace  $C_2-C_3$  exhibe las características de un enlace covalente doble, donde  $\rho(\mathbf{r}_c)$  tiene un valor relativamente alto,  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c) < 0$  y  $\varepsilon = 0,2506$ .

Es interesante notar que, aunque la distancia entre el átomo de hidrógeno puente y los átomos  $C_2$  y  $C_3$  es  $1,301 \text{ \AA}$ , se encuentra un solo PC localizado entre estos tres átomos, indicando un enlace 3c-2e en el fragmento  $C_2H_5^+$ . En este PCE la densidad y el Laplaciano presentan valores relativamente bajos y diferencias significantes entre las curvaturas perpendiculares. Como la elipticidad se deriva de la relación entre las curvaturas negativas, su incremento es una medida de cuánto se distorsiona la distribución de densidad de la simetría axial del enlace. Esto podría explicar el carácter  $\pi$  del enlace de 3c-2e formado entre los átomos de hidrógeno puente ( $H_p$ ) y los átomos  $C_2$  y  $C_3$ .



**Figura A.10:** Mapa de contorno de la distribución del Laplaciano de la densidad,  $\nabla^2\rho$ , para la estructura **A22**, 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. También se muestra 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.

**Tabla A.11:** Propiedades topológicas (en u.a.) de la densidad de carga electrónica en los PCE del complejo de van der Waals **A23**<sup>a</sup>.

Enlace	<sup>b</sup> R	$\rho(\mathbf{r}_c)$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$ \lambda_1 \lambda_3$	$\epsilon$
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1,490	0,2662	-0,7835	-0,561	-0,4884	0,2108	2,4008	0,0367
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1,393	0,3172	-0,9650	-0,6683	-0,5343	0,2377	2,8115	0,2506
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1,490	0,2662	-0,7835	-0,5061	-0,4882	0,2108	2,4008	0,0367
C <sub>2</sub> -H	1,087	0,2961	-1,1337	-0,8304	-0,8123	0,5089	1,6317	0,0223
C <sub>3</sub> -H	1,087	0,2961	-1,1337	-0,8304	-0,8123	0,5089	1,6317	0,0223
C <sub>3</sub> -H <sub>p</sub>	1,301	0,1966	-0,2783	-0,4191	-0,1447	0,2855	1,4679	1,8958
C <sub>1</sub> -H	1,086	0,2862	-1,0443	-0,7532	-0,7383	0,4472	1,6842	0,0203
C <sub>1</sub> -H	1,085	0,2868	-1,0474	-0,7495	-0,7359	0,4380	1,7112	0,0185
C <sub>1</sub> -H	1,091	0,2811	-1,0104	-0,7300	-0,7205	0,4400	1,6591	0,0132
C <sub>4</sub> -H	1,086	0,2862	-1,0443	-0,7532	-0,7383	0,4472	1,6842	0,0203
C <sub>4</sub> -H	1,091	0,2811	-1,0105	-0,7300	-0,7205	0,4400	1,6591	0,0132
C <sub>4</sub> -H	1,085	0,2868	-1,0474	-0,7495	-0,7359	0,4380	1,7112	0,0185
s-butilo.H <sub>2</sub>	3,572	0,0071	0,0204	-0,0067	-0,0059	0,0331	0,2024	0,1384
H*-H*	0,736	0,2661	-1,1208	-0,9055	-0,9038	0,6886	1,3150	0,0019

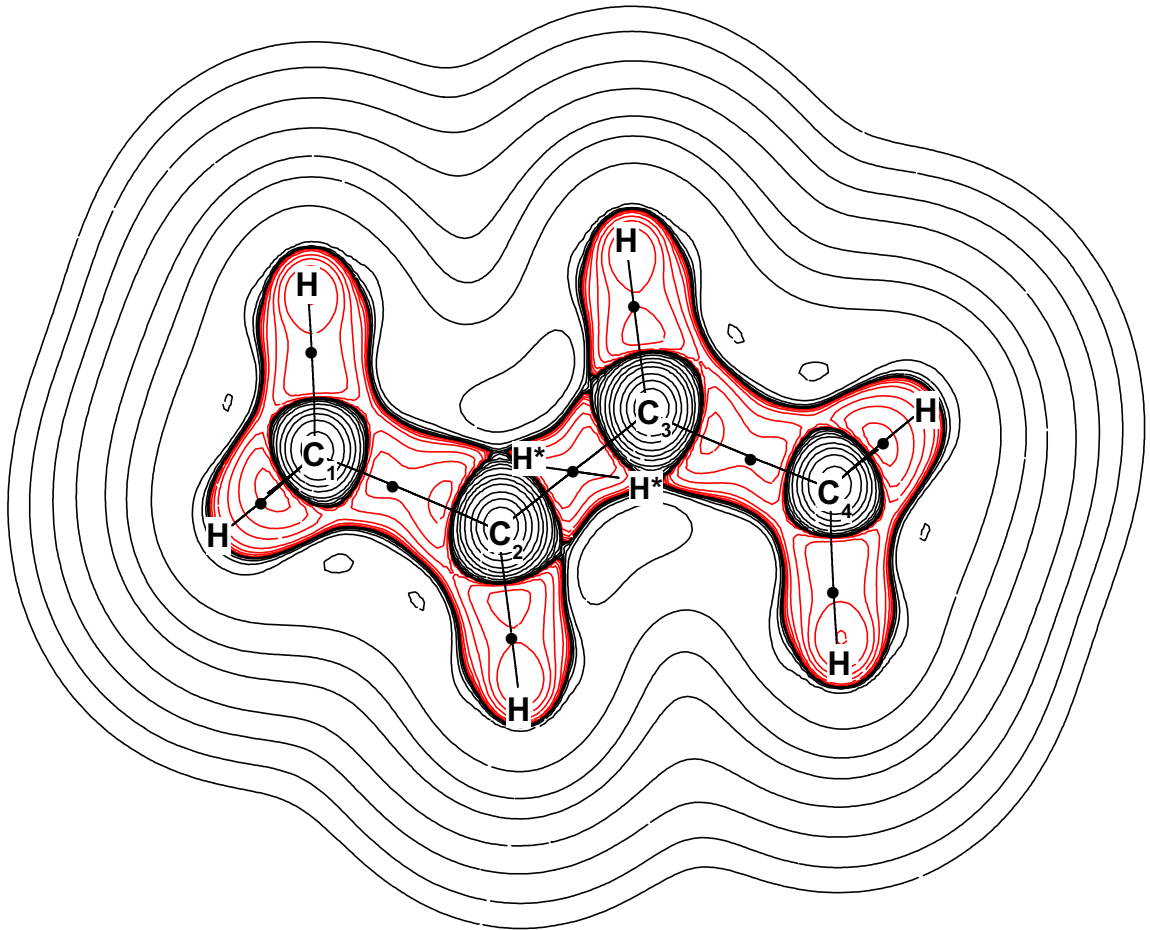
<sup>a</sup> El símbolo (\*) indica el átomo de hidrógeno involucrado en el enlace 3c-2e. El subíndice p indica al átomo de hidrógeno puente entre C<sub>2</sub> y C<sub>3</sub>.

<sup>b</sup> También se incluyen la longitudes de enlaces en Å.

Los otros átomos de hidrógeno, designados con H\*, muestran características de una interacción covalente, con una longitud de enlace de 0,736 Å, muy similar a la de la molécula H<sub>2</sub> aislada. Los restantes valores de las propiedades topológicas en el enlace H\* - H\* son también muy similares.

En el complejo **A23**, la molécula de H<sub>2</sub> se localiza en un plano paralelo al formado por los átomos de carbono, sobre una región de acumulación de densidad de carga entre los átomos de carbono secundarios y está a 2,360 Å del fragmento s-butilo. Un único PC se localiza entre ambos fragmentos, a 2,8029 y 0,9463 u.a. de C<sub>1</sub> y H<sub>p</sub>, respectivamente, mostrando características de una interacción de capa cerrada ( $\rho(\mathbf{r}_c) = 0,0071$  u.a. y  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c) = 0,0204$  u.a.). La relación  $|\lambda_1|/\lambda_3 < 1$ , como es habitual en interacciones de capa cerra como las de van der Waals. Finalmente, aunque el valor de elipticidad en el enlace H\* -H\* es cercano a cero, un valor de elipticidad alto se encuentra en el PCE que representa la interacción entre ambos fragmentos.

La Figura A.11 muestra el mapa de contorno de la distribución del Laplaciano para el complejo de van der Waals, **A23**, en el plano que contiene los átomos de carbono.



**Figura A.11:** Mapa de contorno de la distribución del Laplaciano de la densidad,  $\nabla^2\rho$ , para la estructura **A23**, en el plano que contiene los átomos de carbono. 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 muestra 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.

Puede verse en la Figura A.11 que los átomos  $H^*$  se proyectan sobre el plano que contiene los átomos de carbono centrales, en un área de concentración de densidad de carga electrónica (valores negativos de  $\nabla^2\rho$ ), en la que tiene lugar la interacción con el ión carbenio *sec*-butilo.

La Figura A.12 muestra el mapa de contorno de la distribución del Laplaciano para el mismo complejo de van der Waals, **A23**, en un plano perpendicular al anterior. Allí puede verse que los átomos de hidrógeno puentes no están localizados en el mismo plano definido por los átomos de carbono sino en un plano perpendicular a él.

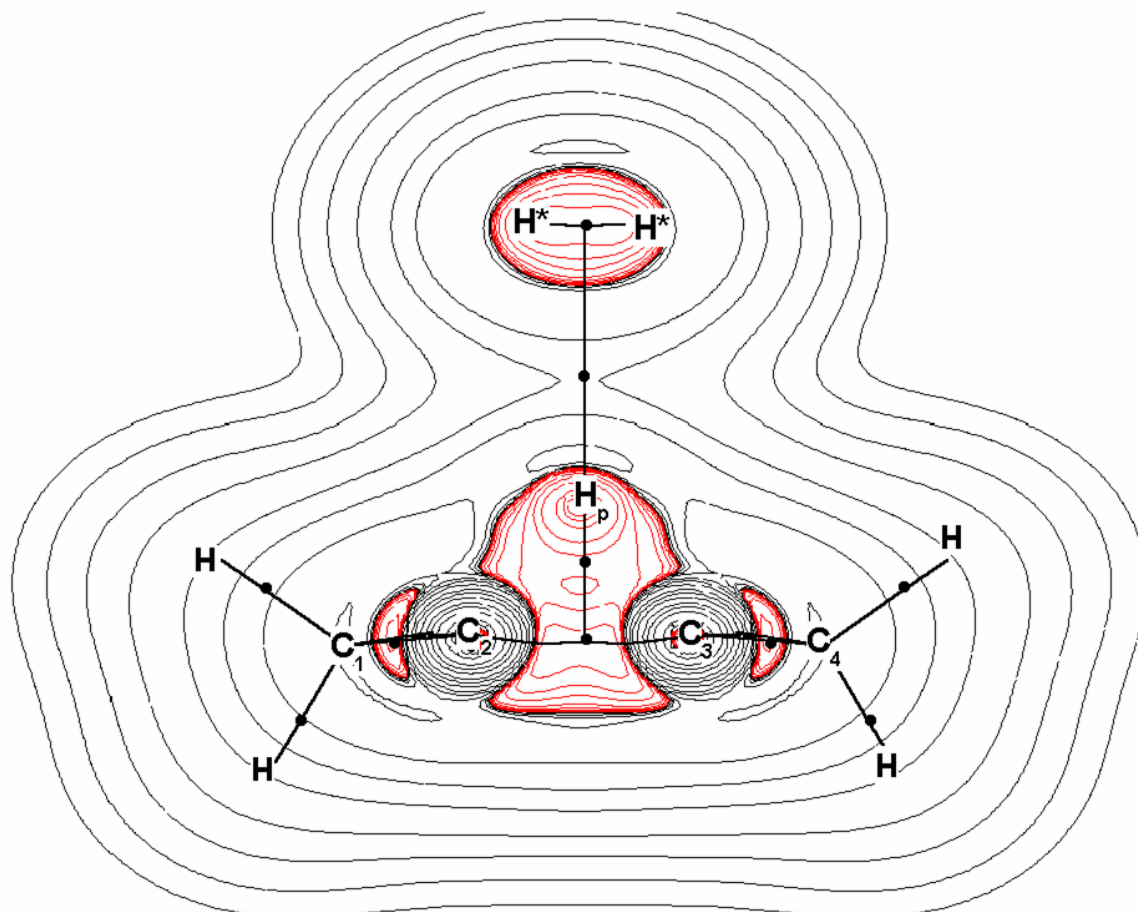
En la figura se observa una región de acumulación de carga (valores de Laplaciano negativos) entre los átomos  $C_2-H_p-C_3$ , mientras que la trayectoria de enlace entre ambos fragmentos se encuentra en una región de disminución de carga, típica de una interacción de capa cerrada.

Si se considera que la estructura **A16**, correspondiente al catión 2-H-n-butionio, precede a la formación del complejo de van der Waals entre el catión *s*-butilo e hidrógeno (estructura **A23**), pueden realizarse algunas comparaciones entre ambas estructuras. La observación de las Tablas A.9 y A.11 permite apreciar los cambios en los valores de la densidad de carga en los enlaces. En general, en la estructura **A23** los enlaces son más cortos y la densidad en los PCE son mayores que los valores correspondientes en la estructura **A16**.

Por otro lado, la longitud del enlace  $H^*-H^*$  en la estructura **A23** es inferior a la correspondiente distancia en la estructura **A16**, los valores de densidad y de Laplaciano son más altos, mientras que la elipticidad es más pequeña que los correspondientes valores de **A16**.

Estos resultados son similares a los valores encontrados en el complejo entre el catión isopropilo e hidrógeno (**A6**) [20], con la diferencia que, en este caso, se forma un enlace 3c-2e en el fragmento correspondiente al catión *s*-butilo.

La Tabla A.12 muestra las propiedades topológicas locales más significativas en los PCE de la estructura **A24**, correspondiente al complejo de van der Waals entre el catión  $C_2H_5^+$  y etano, posiblemente formado por la descomposición de los cationes 2-C-n-butionio. El catión etilo posee una estructura en puente, en acuerdo con otros resultados experimentales y teóricos [24].



**Figura A.12:** Mapa de contorno de la distribución del Laplaciano de la densidad,  $\nabla^2\rho$ , para la estructura **A23**, en el plano que contiene el enlace 3c-2e ( $C-H_p-C$ ), perpendicular al tomado para la Figura A.11. 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 muestra 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.

**Tabla A.12:** Propiedades topológicas (en u.a.) de la densidad electrónica de carga en los PCE del complejo de van der Waals **A24**<sup>a</sup>.

Enlace	<sup>b</sup> R	$\rho(\mathbf{r}_c)$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$ \lambda_1\lambda_3 $	$\varepsilon$
C <sub>2</sub> -H*	1,092	0,2767	-0,9837	-0,6699	-0,6687	0,3549	1,8876	0,0018
C <sub>2</sub> -H	1,090	0,2801	-1,0035	-0,6921	-0,6904	0,3789	1,8266	0,0025
C <sub>2</sub> -H	1,089	0,2810	-1,0085	-0,6982	-0,6966	0,3863	1,8074	0,0022
C <sub>3</sub> -H*	2,657	0,0073	0,0294	-0,0039	-0,0019	0,0353	0,1105	0,9933
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1,523	0,2518	-0,6754	-0,4751	-0,4750	0,2747	1,7295	0,0000
C <sub>1</sub> -H	1,086	0,2846	-1,0307	-0,7252	-0,7162	0,4107	1,7658	0,0126
C <sub>1</sub> -H	1,086	0,2843	-1,0286	-0,7223	-0,7127	0,4063	1,7777	0,0134
C <sub>1</sub> -H	1,086	0,2843	-1,0291	-0,7227	-0,7133	0,4070	1,7757	0,0133
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1,382	0,3220	-1,0028	-0,6799	-0,5481	0,2252	3,0191	0,2404
C <sub>3</sub> -H	1,082	0,2998	-1,1839	-0,8717	-0,8519	0,5397	1,6151	0,0232
C <sub>3</sub> -H	1,082	0,2992	-1,1785	-0,8674	-0,8476	0,5364	1,6171	0,0233
C <sub>3</sub> -H <sub>p</sub>	1,335	0,1975	-0,3148	-0,4249	-0,1778	0,2879	1,4758	1,3896
C <sub>4</sub> -H	1,082	0,2971	-1,1559	-0,8482	-0,8341	0,5264	1,6113	0,0168
C <sub>4</sub> -H	1,082	0,2971	-1,1562	-0,8485	-0,8344	0,5267	1,6110	0,0168

<sup>a</sup> El símbolo (\*) indica el átomo de hidrógeno involucrado en el enlace 3c-2e. El subíndice p indica al átomo de hidrógeno puente entre C<sub>3</sub> y C<sub>4</sub>.

<sup>b</sup> También se incluyen la longitudes de enlaces en Å.

La distribución topológica de la densidad de carga electrónica en los enlaces C-C en el complejo **A24** muestra claras diferencias en ambos fragmentos. En el catión  $C_2H_5^+$ , el enlace C-C está involucrado en el enlace 3c-2e, con el átomo de hidrógeno puente. La longitud del enlace C-C es 1,382 Å, más corta que la correspondiente distancia en el fragmento  $C_2H_6$  (1,523 Å). Las propiedades topológicas en los PC en ambos enlaces C-C son también diferentes:  $\rho(\mathbf{r}_c) = 0,3220$  u.a.,  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c) = -1,0028$  u.a. y  $\varepsilon = 0,0000$ , respectivamente. En el fragmento  $C_2H_5^+$ , los valores más altos de las curvaturas  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$ , de  $\rho(\mathbf{r}_c)$  y  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$  y  $\varepsilon$  son indicativos de un carácter de enlace doble. De igual modo, los enlaces C-H del fragmento  $C_2H_6$  presentan valores de densidad y de Laplaciano que se corresponden con los valores encontrados en etano ( $\rho(\mathbf{r}_c) = 0,2840$  u.a. y  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c) = 1,0300$  u.a.). También debe destacarse que el enlace C-H próximo al fragmento  $C_2H_5^+$  muestra un ligero estiramiento, asociado con una disminución de los valores de  $\rho(\mathbf{r}_c)$  y  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ .

Las longitudes de los enlaces C-H en  $C_2H_5^+$  son de 1,082 Å y los valores de densidad y de Laplaciano varían entre 0,2998 y 0,2971 u.a. y -1,1839 y -1,1559 u.a., respectivamente. Estos valores muestran con claridad la naturaleza covalente de este fragmento, con un átomo de hidrógeno puente entre los dos átomos de carbono en hibridación  $sp^2$ . En particular, los valores de las propiedades topológicas en el enlace C-H<sub>p</sub> muestran que el átomo de hidrógeno,

$H_p$ , está enlazado asimétricamente a los átomos de carbono en  $C_2H_5^+$ , debido a la interacción de la molécula de etano ( $\rho(\mathbf{r}_c) = 0,1975$  u.a.,  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c) = -0,3148$  u.a. y  $\varepsilon = 1,3896$ ).

En la estructura **A24**, los dos fragmentos están conectados por el átomo  $H^*$ . Sin embargo, las propiedades topológicas de los dos enlaces involucrados en  $C_{C_2H_6-H^*}-C_{C_2H_5^+}$  son muy diferentes. Así, la densidad en el PC del enlace  $C_{C_2H_6-H^*}$  es mayor que la densidad en el PC correspondiente al enlace  $C_{C_2H_5^+-H^*}$ . El primer PCE exhibe características de un enlace covalente:  $\rho(\mathbf{r}_c)$  tiene un valor de 0,2767 u.a.,  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$  es negativo (-0,9837 u.a.) y la relación  $|\lambda_1|/\lambda_3 > 1$  (1,8876).

En el caso del enlace  $C_{C_2H_5^+-H^*}$ , los valores de  $\rho(\mathbf{r}_c)$  y  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$  son más bajos, indicando una interacción débil (0,0073 y 0,0294 u.a., respectivamente), con  $|\lambda_1|/\lambda_3 < 1$  (0,1105), características de una interacción de capa cerrada. En este PCE, el valor de elipticidad es  $\varepsilon = 0,9933$ , la que muestra un comportamiento similar al descrito anteriormente.

Las Tablas A.13 y A.14 muestran las propiedades topológicas locales más significativas en los PCE de los complejos de van der Waals **A25** y **A26**, respectivamente.

El complejo de van der Waals **A25** corresponde al metilciclopropano e  $H_2$ , formado por descomposición de los cationes 2-H-n-butonio con asistencia anquimérica del grupo metilo en la posición  $\beta$  relativa al enlace 3c-2e [19]. Desde un punto de vista estructural, el metilciclopropano protonado es similar al ciclopropano protonado en un vértice [25].

**Tabla A.13:** Propiedades topológicas (en u.a.) de la densidad electrónica de carga en los PCE del complejo de van der Waals **A25**<sup>a</sup>.

Enlace	<sup>b</sup> R	$\rho(\mathbf{r}_c)$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$ \lambda_1 \lambda_3$	$\varepsilon$
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1,479	0,2738	-0,8277	-0,5253	-0,5054	0,2030	2,5877	0,0392
C <sub>1</sub> -H	1,086	0,2864	-1,0454	-0,7545	-0,7390	0,4481	1,6838	0,0211
C <sub>1</sub> -H	1,086	0,2867	-1,0475	-0,7517	-0,7374	0,4416	17022	0,0194
C <sub>1</sub> -H	1,094	0,2774	-0,9872	-0,7153	-0,7094	0,4374	1,6353	0,0083
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1,404	0,3137	-0,9959	-0,6495	-0,5599	0,2134	3,0436	0,1600
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1,646	0,1841	-0,3230	-0,3133	-0,2317	0,2418	1,2957	0,3523
C <sub>2</sub> -H	1,085	0,3011	-1,1744	-0,8642	-0,8342	0,5239	1,6495	0,0360
C <sub>3</sub> -H	1,080	0,2952	-1,1125	-0,8073	-0,7945	0,4892	1,6502	0,0161
C <sub>3</sub> -H	1,081	0,2942	-1,1050	-0,8017	-0,7885	0,4852	1,6523	0,0168
C <sub>3</sub> -H	1,082	0,2906	-1,0730	-0,7846	-0,7681	0,4797	1,6356	0,0215
C <sub>4</sub> -H	1,084	0,2887	-1,0626	-0,7817	-0,7633	0,4825	1,6201	0,0241
C <sub>4</sub> -H <sub>v</sub>	1,098	0,2745	-0,9589	-0,6897	-0,6837	0,1446	1,6635	0,0087
C <sub>4</sub> -H*	3,254	0,0024	0,0092	-0,0014	-0,0007	0,0114	0,1228	0,8351
H*-H*	0,735	0,2667	-1,1258	-0,9097	-0,9092	0,6931	1,3125	0,0005

<sup>a</sup> El símbolo (\*) indica el átomo de hidrógeno involucrado en el enlace 3c-2e. El subíndice v indica al átomo de hidrógeno vértice del ciclo.

<sup>b</sup> También se incluyen la longitudes de enlaces en Å.



La topología de la densidad de carga en el complejo **A25** muestra sólo tres PC entre los enlaces C-C. Uno de ellos, correspondiente al enlace  $C_1-C_{met}$  tiene una longitud de enlace de 1,479 Å y presenta valores de  $\rho(\mathbf{r}_c)$  y  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$  diferentes de los otros dos. No existe PCE entre los átomos  $C_1$  y  $C_3$  y, por tanto, no se encontró punto crítico de anillo como podría esperarse si se tiene en cuenta la similitud de esta estructura con la de ciclopropano.

En el enlace  $C_3-H_v$  ( $d = 1,098$  Å), donde  $H_v$  denota el átomo de hidrógeno ubicado en el vértice del ciclo, y sinclinal al enlace  $C_1-C_2$ , muestra valores de densidad y de Laplaciano ligeramente más bajos que los de los otros enlaces  $C_3-H$  ( $\rho(\mathbf{r}_c) = 0,2745$  y  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c) = -0,9589$  u.a.). Además, las propiedades en el PC del enlace  $H^*-H^*$  indican una interacción compartida con un compartimiento similar al encontrado en la molécula  $H_2$  aislada.

La estructura **A26** representa el complejo de van der Waals entre la molécula de metano y el ciclopropano protonado. Es importante destacar que el compartimiento de la distribución topológica de la densidad de carga en este complejo no muestra un PC de anillo en el último fragmento.

**Tabla A.14:** Propiedades topológicas (en u.a.) de la densidad electrónica de carga en los PCE del complejo de van der Waals **A26**<sup>a</sup>.

Enlace	<sup>b</sup> R	$\rho(\mathbf{r}_c)$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$ \lambda_1\lambda_3 $	$\epsilon$
$C_3-C_4$	1,677	0,1716	-0,2044	-0,2896	-0,1470	0,2322	1,2472	0,9692
$C_2-C_3$	1,395	0,3152	-0,9870	-0,6553	-0,5537	0,2220	2,9518	0,1833
$C_3-H_v$	1,103	0,2691	-0,9257	-0,6804	-0,6710	0,4257	1,5983	0,0140
$C_3-H$	1,082	0,2903	-1,0743	-0,7943	-0,7709	0,4909	1,6180	0,0304
$C_3-H$	1,082	0,2903	-1,0737	-0,7940	-0,7705	0,4908	1,6178	0,0305
$C_{1(sp^2)}-H$	1,081	0,3000	-1,1706	-0,8601	-0,8364	0,5258	1,6358	0,0283
$C_{1(sp^2)}-H$	1,081	0,3005	-1,1747	-0,8634	-0,8374	0,5285	1,6337	0,0282
$C_{2(sp^2)}-H$	1,079	0,2969	-1,1315	-0,8251	-0,8101	0,5037	1,6381	0,0185
$C_{2(sp^2)}-H$	1,079	0,2970	-1,1318	-0,8254	-0,8105	0,5042	1,6370	0,0184
$C_1-H^*$	2,852	0,0052	0,0213	-0,0026	-0,0001	0,0246	0,1057	2,9694
$C_{Met}-H$	1,087	0,2793	-0,9980	-0,6939	-0,6880	0,3839	1,8075	0,0086
$C_{Met}-H$	1,086	0,2807	-1,0056	-0,7042	-0,6986	0,3972	1,7729	0,0079
$C_{Met}-H^*$	1,087	0,2779	-0,9894	-0,6833	-0,6773	0,3712	1,8408	0,0088
$C_{Met}-H$	1,084	0,2834	-1,0226	-0,7271	-0,7264	0,4309	1,6834	0,0001

<sup>a</sup> El símbolo (\*) indica el átomo de hidrógeno involucrado en el enlace 3c-2e. El subíndice v indica al átomo de hidrógeno vértice del ciclo.

<sup>b</sup> También se incluyen la longitudes de enlaces en Å.

Los enlaces C-H correspondientes al fragmento  $CH_4$  muestran longitudes de enlace, densidad de carga electrónica y valores de Laplaciano comparables a los encontrados en metano. Las propiedades topológicas locales en el enlace  $C_{C_3H_7^+}-H^*$  indican que se trata de

una interacción caracterizada por bajos valores de densidad y de Laplaciano (disminución de la densidad de carga). La distancia interatómica entre  $C_1$  y  $H^*$  (fragmento metílico) es 2,852 Å. Las características topológicas en esta interacción de van der Waals están dadas por el valor de la curvatura  $\lambda_2$ . El enlace  $C_3-H_v$  muestra un comportamiento similar al del correspondiente enlace en el complejo **A25**, con  $d = 1,103$  Å,  $\rho(\mathbf{r}_c) = 0,2691$  u.a. y  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c) = -0,9257$  u.a.

Desde un punto de vista topológico, este complejo puede describirse como una estructura formada por el catión 1-propilo y  $CH_4$  mejor que por el catión ciclopropano protonado y la molécula de  $CH_4$ .

*Análisis comparativo entre los iones n-butonio e iso-butonio a la luz de la teoría AIM.* La estabilidad relativa de los isómeros n-butonio e iso-butonio puede comprenderse mejor considerando las propiedades topológicas de los PC en el enlace 3c-2e.

El análisis comparativo de las geometrías y propiedades topológicas en los PC de los enlaces  $C-H^*$  y  $H^*-H^*$  en los cationes 1-H-n-butonio (estructuras **A12-A14**), 1-H-isobutonio (**A9**), 2-H-n-butonio (**A15-A17**) y 2-H-isobutonio (**A8**) (Tablas A.8 y A.9) permite obtener algunas conclusiones.

En todos los cationes H-butonio se encuentra un enlace 3c-2e de tipo  $C-H^*-H^*$ . En los PC de los enlaces  $C-H^*$  los valores de densidad electrónica,  $\rho(\mathbf{r}_c)$  y de Laplaciano de la densidad,  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ , muestran una disminución cuando el átomo de carbono cambia de primario a secundario. Además, puede verse que, debido a la distribución electrónica en los enlaces 3c-2e, los valores de la densidad electrónica,  $\rho(\mathbf{r}_c)$ , y de Laplaciano de la densidad,  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ , en los enlaces  $H^*-H^*$  se incrementan. A partir de los valores de  $\rho(\mathbf{r}_c)$ ,  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$  y  $\epsilon$  en los PC de los enlaces  $C-H^*$  y  $H^*-H^*$  puede concluirse que existe una significativa deslocalización de carga sobre los átomos en la región de 3c-2e.

La relación entre la densidad de energía potencial y de energía cinética,  $V(\mathbf{r}_c)/G(\mathbf{r}_c)$ , en los PC de los enlaces  $H^*-H^*$  muestra un incremento desde 5,77 en 1-H-n-butonio a 6,10 en 1-H-iso-butonio, y desde 7,26-8,32 en 2-H-n-butonio a 11,35 en 2-H-iso-butonio. El aumento de esta relación entre ambas densidades de energía está acompañado por una disminución de la densidad de energía cinética por unidad de carga electrónica. Este hecho sugiere que ambos parámetros podrían tomarse como un indicio de la estabilidad relativa de los enlaces  $H^*-H^*$  en enlaces 3c-2e.

Los iones C-carbonio muestran enlaces 3c-2e con características topológicas bien definidas, como puede verse en la Tabla A.10. Como se mencionó, las estructuras de los iones 1-C-n-butanio, **A18-A20**, se derivan de la protonación de los enlaces C-C externos, y de la protonación de los enlaces C-C internos surgen los conformeros de los cationes 2-C-n-butanio, **A21** y **A22**.

El catión C-isobutanio (**A7**) se forma por la protonación del enlace  $C_{\text{ter}}-C_{\text{prim}}$ . Una inspección de las estructuras **A18-A20** permite ver que poseen diferencias marcadas en las propiedades correspondientes a los dos enlaces C-H\* involucrados en los enlaces 3c-2e,  $C_{\text{prim}}-H^*-C_{\text{sec}}$ . Los valores de densidad, de Laplaciano, de densidad de energía cinética y potencial y de relación  $V(\mathbf{r}_c)/G(\mathbf{r}_c)$  son significativos para el enlace  $C_{\text{prim}}-H^*$ , indicando un alto orden de enlace. Estos resultados están en acuerdo con cálculos previos realizados en cationes C-propanos [20].

Cuando se consideran las estructuras **A21** y **A22** puede verse que muestran la mayor simetría entre todas las estructuras estudiadas y que poseen características estructurales y propiedades topológicas similares, particularmente la estructura **A22**, la más estable de las 15 estructuras. Así, tanto los enlaces  $C_{\text{sec}}-H^*$  de los enlaces 3c-2e como uno de los enlaces C-C próximos poseen la misma longitud y prácticamente las mismas propiedades topológicas, indicando que la carga del catión está deslocalizada equitativamente a través de los enlaces  $\sigma$  de la cadena carbonada, lo que estabiliza la estructura.

Por otro lado, la deslocalización de la carga sobre los átomos en la región de 3c-2e en el catión C-isobutanio es más asimétrica que las de los otros cationes isómeros C-n-butanio. La densidad electrónica en los PC de los enlaces C-H\* son muy diferentes: la densidad en el PC entre el átomo H\* y el átomo de carbono del grupo metilo es mayor que la densidad en el enlace C-H\* formado por el átomo de carbono del grupo isopropilo. Ambos PCE muestran características topológicas muy diferentes, en función de los valores que adoptan las curvaturas, lo que permite caracterizar el primer PCE como una interacción covalente, donde  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$  adopta valores negativos y la relación  $|\lambda_1|/\lambda_3 > 1$ . Por el contrario, en el segundo PCE el valor de  $\rho(\mathbf{r}_c)$  es bajo,  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$  es positivo y la relación  $|\lambda_1|/\lambda_3 < 1$ , como corresponde a una interacción de capa cerrada.

Es importante destacar que el comportamiento de la distribución topológica de la densidad de carga en los enlaces 3c-2e muestra dependencia con el ángulo de enlace y la distancia entre los átomos de carbono involucrados en el enlace 3c-2e (el ángulo de enlace varía entre 119,3° y 129,4° en las especies **A18** a **A21** y posee un valor de 142,3° en el catión

C-isobutonio, mientras que en **A22** el ángulo de enlace de tres centros es  $126.5^\circ$ . La estructura **A22** es más estable que el isómero **A21** debido a la deslocalización electrónica y a la simetría de la molécula.

Por último, las estructuras **A22** y **A7** son las especies más estables formadas por protonación del enlace C-C. Puede decirse que el origen de la estabilización de estas estructuras es diferente. En la estructura **A7**, se forma un enlace  $H^*-CH_3$  con alta densidad entre los átomos enlazados (interacción covalente) mientras el enlace  $H^*-C_3H_7$  posee baja densidad electrónica y alta elipticidad (interacción de capa cerrada).

### **A.2.2.3 Conclusiones y perspectivas**

En todas las especies estudiadas los enlaces  $C-H^*$  son más débiles que los enlaces  $C-H_o$ , que no participan en los enlaces de  $3c-2e$ .

El análisis topológico de la distribución de la densidad de carga revela que la estabilidad de las especies protonadas depende fundamentalmente del modo en que la carga del catión se deslocaliza alrededor del enlace  $3c-2e$ . En los cationes 1-H-n-butonio la estabilidad de las especies se incrementa a medida que el enlace  $H^*-H^*$  se asemeja al enlace H-H no perturbado de la molécula de  $H_2$ , lo que sugiere la existencia de un ión carbenio más estable en interacción con  $H_2$ . En los cationes C-n-butonio la estabilidad de las especies parece estar asociada a la mayor estabilidad de los átomos de carbono que contienen los fragmentos (dos iones primarios en el caso del ión 2-C-n-butonio y un metilo y un catión primario 1-propilo en el caso del catión 1-C-n-butonio).

El análisis topológico de los cationes H-butonio revela que el grado de estabilización de las especies protonadas está relacionada con el incremento de la densidad electrónica entre los átomos  $H^*$  y con una disminución de la densidad entre los átomos  $H^*$  y C involucrados en el enlace de tres centros.

Como conclusión puede decirse que a medida que el orden de enlace entre los átomos de hidrógeno se incrementa por el aumento de los valores de la densidad y del Laplaciano en los PC de los enlaces  $H^*-H^*$  y las dos curvaturas negativas ( $\lambda_1$  y  $\lambda_2$ ) se asemejan entre sí, las especies H-carbonio son más estables. Este comportamiento es acompañado por una disminución de la longitud del enlace  $H^*-H^*$  y un aumento de la longitud  $C-H^*$ , junto con una disminución del ángulo  $H^*-C-H^*$ .

La similitud entre los cationes H-carbonio y C-carbonio reside en la redistribución de la densidad electrónica que acompaña a su formación.

El análisis de los cationes C-carbonio muestra que la especie más estable resulta cuando el ángulo C-H\*-C y la longitud C-C se incrementa, así como la deslocalización de la densidad electrónica sobre los átomos involucrados en el enlace de tres centros y el fragmento restante (fragmento isopropilo en **A7**). Así, el orden de estabilidad es



En los casos en los que la protonación de origen a fragmentos diferentes, la longitud del enlace entre los átomos H\* y el átomo de carbono del fragmento metílico es más pequeña y la interacción es de tipo covalente y la densidad electrónica en los PCE es más alta en el átomo de carbono primario que sobre los restantes átomos de carbono (secundarios y terciarios).

Las propiedades topológicas calculadas en la estructura **A23** muestra que el enlace C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> exhibe las características de un enlace covalente doble, mientras los otros enlaces C-C muestran un comportamiento correspondiente al de un enlace covalente simple. Se encuentra un PCE entre el hidrógeno designado como H<sub>p</sub> (puente) y los átomos C<sub>2</sub> y C<sub>3</sub>, indicando la existencia de un enlace 3c-2e con un carácter  $\pi$  marcado, lo que se evidencia por la elipticidad de valor elevado. Los átomos de hidrógeno designados con H\* muestran una interacción de características correspondientes a un enlace covalente, como en la molécula H<sub>2</sub> aislada. En el complejo **A23**, la molécula de H<sub>2</sub> se localiza en un plano paralelo al formado por los átomos de carbono, sobre una región de acumulación de densidad de carga entre los átomos de carbono secundarios. Se encuentra un solo PCE entre ambos fragmentos (entre C<sub>1</sub> y H<sub>p</sub>) mostrando características de una interacción de capa cerrada, como ocurre generalmente en una interacción de van del Waals.

Finalmente, aunque el valor de la elipticidad en el fragmento H<sub>2</sub> es cercano a cero, un valor considerable de elipticidad se encuentra en la interacción entre ambos fragmentos. Este valor alto es claramente indicativo de que este enlace está próximo a romperse, y podría explicar la disociación del complejo **A23** en la molécula H<sub>2</sub> y el ión carbenio s-butilo.

En la estructura **A24**, la distribución topológica de la densidad de carga electrónica en los enlaces C-C muestra claras diferencias en ambos fragmentos. En el catión C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>\*</sup>, el enlace C-C está involucrado en un enlace 3c-2e, con el átomo de hidrógeno puente (H<sub>p</sub>) con dos átomos de carbono en hibridación sp<sup>2</sup>. Este H<sub>p</sub> está asimétricamente enlazados al átomo de

carbono debido a la interacción con la molécula de etano. Las propiedades topológicas son indicativas de un enlace de carácter doble en el enlace C-C. Por otro lado, las propiedades topológicas de los enlaces del fragmento  $C_2H_6$  son similares a las correspondientes propiedades de etano.

La topología de la densidad de carga en el complejo **A25** muestra solamente tres PC entre los enlaces C-C y no se encontró PC de anillo como podría esperarse debido a su similitud con la molécula de metilciclopropano. Además, las propiedades en el PC del enlace H\*-H son indicativas de una interacción covalente con un comportamiento similar al de la molécula de  $H_2$  aislada.

Es importante destacar que, contrariamente a lo esperado, la estructura **A26** no muestra PC de anillo. Así, desde un punto de vista topológico esta estructura se asemeja más a un complejo de van der Waals entre una molécula  $CH_4$  y el catión 1-propilo que a un complejo de van der Waals entre  $CH_4$  y el catión ciclopropano protonado.

Finalmente, puede decirse que el estudio de la topología de la densidad de carga es una herramienta poderosa para explorar la estabilidad y el origen de las diferentes estructuras formadas en los procesos de protonación de hidrocarburos.

### A.3 Referencias

1. Hiraoka y Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 908, 6119.
2. a) Collins, S. J.; O' Malley, P. J. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 228, 246; b) Collins, S. J.; O' Malley, P. J. *J. Chem. Soc.; Faraday Trans.* **1996**, 92, 4347; c) Hiroaka, K.; Mori, T.; Yamabe, S. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 207, 178.
3. Esteves, P.; Mota, C.; Ramírez-Solís, A.; Hernandez-Lamoneda, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 3213.
4. *CRS Handbook of Chemistry and Physics*, 75<sup>th</sup> ed.; Lide, D. R., Ed.; CRS Press: Boca Raton, FL, **1994**.
5. a) Carneiro, J. W. M.; Schleyer, P. V. R.; Saunders, M.; Remington, R.; Schaefer, H. F.; III; Rauk, A.; Sorensen, T. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3483; b) Hiroaka, K.; Mori, T. Yamabe, S. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 207, 178; c) Raghavachari, K.; Whiteside, R. A.; Pople, J. A.; Schleyer, P. V. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 5649, d) Schleyer, P. V. R.; Koch, W.; Liv, B.; Fleischer, V. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1098.

6. a) Aquilanti, V.; Galli, A.; Giardini-Guidoni, A.; Volpi, G. G. *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 4310; b) Ausloos, P.; Lias, S. G.; Gordien, R., Jr. *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 3341; c) Solka, B. H.; Lav, A. Y. K.; Harrison, A. G. *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 1798.
7. a) Olah, G. A.; Halpern, Y.; Shen, J.; Mo, Y. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 4960; b) Delavarenne, S.; Simon, M.; Fauconet, M.; Sommer, J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1049; c) Sommer, J.; Bukala, J. *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 370.
8. a) Bader, R.F.W. *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Clarendon, Oxford, **1990**; b) Popelier, P.L.A. *Atoms in Molecules. An Introduction*. Pearson Education, Harlow, UK, **1999**.
9. Bader, R. F. W.; Slee, T. S.; Cremer, D.; Kraka, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5061.
10. Cremer, D.; Kraka, E.; Slee, T. S.; Bader, R. F. W.; Lau, C. D. H.; Nguyen-Dang, T. T.; MacDougall, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5069.
11. Gaussian 94, Revision E.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1995**.
12. Klieger-Konig, W.; Bader, R.F.W.; Tag, T.H. *J. Comput. Chem.* **1982**, *3*, 317.
13. Kohler, H. J.; Lischka, H. H. *Chem. Phys. Lett.* **1978**, *58*, 175.
14. Cremer, D.; Kraka, E.; Slee, T. S.; Bader, R. F. W.; Lau, C. D. H.; Nguyen-Dang, T. T.; MacDougall, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5069.
15. a) Olah, G. A.; Halpern, Y.; Shen, J.; Mo, Y. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1251; b) Olah, G. A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 173.
16. a) Lombardo, E. A.; Hall, W. K. *J. Catal.* **1988**, *112*, 565; b) Shertukde, P. V.; Marcelin, G.; Sill, G. A.; Hall, W. K. *J. Catal.* **1992**, *136*, 446.
17. a) Mota, C. J. A.; Esteves, P. M.; Ramírez-Solís, A.; Hernández-Lamoneda, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5193; b) Esteves, P. M.; Mota, C. J. A.; Ramírez-Solís, A.; Hernández-Lamoneda, R. *Top. Catal.* **1998**, *6* (1-4), 163.
18. Collins, S. J.; O'Malley, P. J. *Top. Catal.* **1998**, *6*(1-4), 151. .
19. Esteves, P.; Alberto, G. G. P.; Ramírez-Solís, A.; Mota, C. J. A. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 6233.

20. Okulik, N.; Peruchena, M.; Esteves, P. M.; Mota, C.; Jubert, A. H. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 7586.
21. Okulik, N.; Peruchena, M.; Esteves, P. M.; Mota, C.; Jubert, A. H. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 8491.
22. Okulik, N.; Sosa, L.; Esteves, P. M.; Mota, C.; Jubert, A. H.; Peruchena, M. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 1584.
23. Pallis, J.; Smale, S. *Pure Math.* **1970**, **14**, 223.
24. Sieber, S.; Buzek, P.; Schleyer, P. v. R.; Kock, W.; Carneiro, J. W. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 259.
25. Kock, W.; Liu, B.; Schleyer, P. v. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *11*, 3479.