

ENLACES DE HIDROGENO BIFUNCIONALES $>O...H(H)O...H-C$ EN EL COMPLEJO TETRAHIDROFURANO-AGUA. UN ESTUDIO TEORICO

Emilio L. ANGELINA⁽¹⁾; Margarita VALLEJOS⁽¹⁾ y Nélida M. PERUCHENA^(1,2)

RESUMEN: En este trabajo se estudia el enlace de hidrógeno bifuncional, EH_{bif} , en el complejo THF-H₂O en fase gaseosa, en el marco de la Teoría del funcional de la densidad. Los cálculos de estructura electrónica se llevaron a cabo utilizando el funcional híbrido B3LYP y el conjunto base 6-31G^{**}. Para realizar un estudio electrónico profundo de las interacciones intra e intermoleculares involucradas en el EH bifuncional, el análisis de transferencia de carga sobre la base de Orbitales Naturales de Enlace, NBO, fue llevado adelante en forma conjunta con la aplicación de la Teoría de Átomos en Molécula, AIM. Además de verificarse la formación del EH_{bif} , donde una única molécula de agua interviene como dadora de hidrógeno ($O_w-H_{w(b)}...O_{THF}$) y aceptora de hidrógeno ($C_4-H_{4sa}...O_w$) en la formación de un (fuerte o moderadamente fuerte) EH propio y otro (débil) EH impropio, respectivamente, se analizan los efectos cooperativos entre los EHs propios e impropios. Los resultados muestran que la redistribución electrónica sobre la molécula completa es la principal característica del complejo THF-H₂O. En otras palabras, las modificaciones en la parte remota (Z), en Z-X-H...Y, que según Hobza caracteriza a los EH impropios, ocurre en ambos EH, propio e impropio, como consecuencia de los efectos donador-aceptor intra e intermoleculares.

ABSTRACT: In this work the bifunctional hydrogen bond, HB_{bif} , in THF-H₂O complex, in gas phase, is studied within the framework of the Density Functional Theory. The electronic structure calculations were carried out using the B3LYP functional hybrid and the 6-31G^{**} basis set. In order to make in deep form a electronic study about intra and intermolecular interactions involved in the bifunctional HB, the Charge Transfer Analysis on the basis of Natural Bond Orbital, NBO, was carried out in conjunction with the Atoms in Molecules, AIM, theory. Besides to verify the formation of the bifunctional hydrogen bonds in THF-H₂O complex, where an only water molecule takes part like hydrogen donor ($O_w-H_{w(b)}...O_{THF}$) and hydrogen acceptor ($C_4-H_{4sa}...O_w$) in the formation of a proper (strong or moderate strong HB) and another improper hydrogen bond (weak), the cooperative effects between the proper and improper hydrogen bonds, are analyzed. The results show that the principal characteristic in THF-H₂O complex is the redistribution of the charge density over the whole molecule. In other words, the modifications on the remote parts, (Z), in Z-X-H...Y according to Hobza characteristic of the improper HB, occurs in both proper and improper HB, as a consequence of intramolecular/intermolecular donor-acceptor effects.

Palabras claves: enlaces de hidrógeno impropios, enlaces de hidrógeno bifuncionales, NBO, AIM

Key words: improper hydrogen bonds, bifunctional hydrogen bonds, NBO, AIM

(1) Lab. Estructura Molecular y Propiedades, Area de Química Física, Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura, UNNE, Av. Libertad 5470 (3400), Corrientes, Argentina. E-mail: peruchen@exa.unne.edu.ar

(2) Lab. Química Teórica y Experimental, QUITEX, UTN-FR Resistencia. French 419, (3500) Resistencia. Chaco, Argentina.

INTRODUCCIÓN

Los enlaces de hidrógeno juegan un rol clave en la química, la física y la biología. Sus consecuencias como las propiedades del agua líquida y sólida, fueron observadas aún antes que esta interacción fuera denominada, en 1931, "enlace de hidrógeno", EH, por L. Pauling. (Pauling, 1931).

Actualmente, los rangos energéticos de esta interacción se han extendido, considerándose desde 0 kcal/mol a 45kcal/mol; se ha debilitado la condición de co-linealidad de los átomos involucrados y crece la idea de un aumento del grado de covalencia (en desmedro del carácter iónico considerado previamente) hasta transformarse, en algunos casos, en verdaderos enlaces covalentes del tipo "tres centros-cuatro electrones", 3c-4e. Gilli et al. (1994, 2000). Pakiari et al. (2006) han demostrado que los enlaces de hidrógeno clasificados como "fuertes" y "muy fuertes" son de naturaleza al menos parcialmente covalente.

Con el avance de los métodos tanto experimentales como teóricos, el concepto de enlace de hidrógeno se ha extendido aún más, de manera de incluir bajo esta denominación a aquellas interacciones donde el átomo dador de H puede no ser un átomo electronegativo que posee pares electrónicos libres, PLs., dando lugar a los EH del tipo C-H...Y denominados no convencionales (para diferenciarlos de los EH convencionales, X-H...Y donde X e Y son átomos electronegativos con PLs).

Hoy en día, puede describirse al EH como una interacción entre "un hidrógeno deficiente en electrones y una región de alta densidad electrónica". Generalmente, la evidencia experimental de formación de EHs estaba asociada al desplazamiento de la frecuencia vibracional IR del enlace X-H hacia menores frecuencias, (desplazamientos hacia el rojo) indicando que el enlace X-H se alargaba y debilitaba como consecuencia de la formación de un EH. En la década del 90 surge evidencia experimental de que el enlace C-H participa de interacciones X-H...Y, con características espectroscópicas opuestas a las convencionales, donde el enlace C-H en lugar de alargarse sufre un acortamiento de su longitud, un hecho que fue referido por Hobza como anti-EH. Posteriormente esta denominación fue modificada por el propio Hobza a EH impropio, EH_i. Estos enlaces se caracterizan por presentar desplazamientos de las frecuencias vibracionales IR "hacia el azul" o blue shifting para diferenciarlo de los EH propios, EH_p, con desplazamientos "hacia el rojo" o red shifting. Aún cuando el efecto del acortamiento del enlace X-H en EHs X-H...Y, ha sido encontrado principalmente en enlaces C-H (Sosa et al., 1997,2002 y Scheiner et al., 2002), recientes estudios sugieren que los EH_i son más generales. En los últimos años se han observado acortamientos similares en Si-H, P-H y aún en N-H (Li et al., 2002).

Según Hobza et al. (2000,2001) los EH_p y EH_i involucran mecanismos de formación diferentes; mientras que en el EH_p se produce una transferencia de carga directa desde el par libre n_Y al orbital antienlazante del dador de hidrógeno σ^*_{X-H} , lo que permite explicar el alargamiento de X-H, el EH_i se forma mediante un proceso más complicado que involucra dos pasos: 1) en primer lugar se produce una transferencia de carga a las "partes remotas" de la molécula dadora de hidrógeno, seguida de 2) una reorganización estructural, que produce un acortamiento de la distancia d(C-H).

Por otro lado, Alabugin et al. (2003) brindan una explicación para el acortamiento de la distancia d(C-H) basada en efectos de hiperconjugación y rehibridación (consi-

derando la tradicional regla de Bent de la química orgánica) que involucra solamente al enlace dador de hidrógeno, sin participación de las "partes remotas".

Según otros autores (Scheiner *et al.*, 2002) no existe razón para suponer que existen diferencias fundamentales entre un EH_p y un EH_i como sostiene Hobza; las diferencias entre ambos tipos de EH deben ser materia de medida o de alcance y no de principios.

Teniendo en mente el inmenso conjunto de información teórica generada en los últimos años, sobre EH propios e improprios, desde el campo experimental, Mizuno (Mizuno *et al.*, 2002,2003) abre el debate en torno a los modelos de hidratación de solutos orgánicos. Surgen nuevas preguntas: cómo ocurre la hidratación de la región hidrocarbonada (no polar) de un soluto orgánico que presenta una región o grupo polar?

Experimentalmente, Mizuno *et al.* (2000,2003) en compuestos cíclicos oxigenados (ej. 1,4-dioxano) han encontrado que las frecuencias de IR de los modos vibracionales $\nu(\text{C-H})$ incrementan y la intensidad de absorción de dichos modos decrece, cuando aumenta la concentración de agua. Estos hechos espectroscópicos se corresponden muy bien con la formación de EH "con desplazamiento hacia el azul", del tipo $\text{C-H}\dots\text{OH}_2$, obtenidos por cálculos ab initio para complejos en fase gaseosa. Sobre la base de estas observaciones experimentales proponen por primera vez, que la hidratación de los grupos CH en solutos orgánicos que contienen un grupo polar se debe a la formación de EH no convencionales. Como un modelo de la hidratación de los grupos CH en 1,4-dioxano, estos autores proponen la formación de un complejo de hidratación enlazado por hidrógenos bifuncionales, EH_{bif} , en el cual cada molécula de agua juega un papel dual como "donor" de protones en el convencional enlace de hidrógeno $\text{O}_w\text{-H}\dots\text{O}$ con el átomo de oxígeno del éter y como aceptor de protones en el EH "blue shifting" $\text{C-H}\dots\text{O}_w$, simultáneamente.

Las ideas sobre los enlaces de hidrógeno bifuncionales expuestas por Mizuno con relación al modelo de hidratación de solutos orgánicos, constituyen el punto de partida de este trabajo. La naturaleza bifuncional de una simple molécula de agua interactuando con una molécula como THF, es explorada mediante cálculos teóricos de la estructura electrónica del complejo formado y de las especies aisladas. La topología de la distribución de la densidad de carga electrónica ha sido empleada en distintas situaciones químicas, como ser los EHs, para indagar en forma profunda sobre sus características y su naturaleza. Un análisis de este tipo en forma conjunta con el análisis de las transferencias de carga tanto intra como intermoleculares, se lleva a cabo mediante Orbitales Naturales de Enlace, NBO. A lo largo del trabajo los resultados de las interacciones entre orbitales son discutidos utilizando los conceptos de "resonancia iónico-covalente" y "estabilizaciones donador/aceptor".

Con estas herramientas, además de verificar la formación del enlace de hidrógeno bifuncional, $>\text{O}\dots\text{H(H)O}\dots\text{H-C}$ en el complejo THF-H₂O se pretende encontrar la relación subyacente entre los enlaces de hidrógeno EH_p y EH_i que forman el enlace de hidrógeno bifuncional, tales como efectos cooperativos o de asistencia mutua o por el contrario, efectos competitivos. Por otra parte, es interés del presente trabajo lograr un conocimiento profundo de las interacciones de transferencia de carga, intra e intermoleculares, que conducen a un acortamiento del enlace X-H dador de hidrógeno en los EH_i .

El análisis profundo de ambas interacciones revela que las modificaciones en las "partes remotas" al sitio específico X-H...Y del EH se constatan tanto en los EH_p como

en los EH_i . Sin embargo, la energía puesta en juego en la interacción intermolecular de un EH_p es lo suficientemente grande como para que cualquier cambio en las interacciones intramoleculares resulte pequeño. En otras palabras, los cambios geométricos, electrónicos y espectroscópicos del enlace dador de hidrógeno X-H, en los EH_p están enteramente gobernados por la interacción intermolecular, siendo menos importantes en ese caso analizar las "partes remotas" para entender dichos cambios. Por el contrario, la energía de un EH_i generalmente es varias veces menor que la energía de un EH_p y del mismo orden de magnitud que los "cambios" que ocurren en las interacciones intramoleculares. En consecuencia, al formarse el EH_i deben considerarse las modificaciones de las interacciones intramoleculares, en las "partes remotas", para poder explicar los cambios producidos en el enlace X-H dador de hidrógeno.

MÉTODOS

Los cálculos de estructura electrónica se realizaron con el programa Gaussian03 (ver cita) en el contexto de la teoría del funcional de la densidad. Se utilizó el funcional híbrido triparamétrico, B3LYP, (Becke et al., 1993 y Lee et al., 1988), empleando el conjunto 6-31G** como funciones bases. Las geometrías correspondientes al complejo THF- H_2O y a los monómeros THF y H_2O aislados, fueron optimizadas sin ninguna restricción. Las estructuras de las especies fueron confirmadas como verdaderos mínimos sobre la superficie de energía potencial, mediante un cálculo de frecuencias. Se determinaron los espectros vibracionales IR y se analizaron las modificaciones en las frecuencias e intensidades, en el complejo con respecto a las especies aisladas.

La energía de interacción fue calculada como la diferencia entre la energía del complejo y la suma energética de las especies aisladas. Posteriormente la energía de interacción fue corregida debido al error de superposición de bases, BSSE, utilizando el procedimiento de counterpoise de Boys y Bernardi (1970), tal como se encuentra implementado en el Gaussian03.

Las propiedades topológicas en los PC fueron calculadas en el marco de la Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas, QTAIM, (Bader, 1990) utilizando el Programa AIMPACK (Blieger-König y Bader, 1982). Las transferencias de carga intra e intermoleculares fueron investigadas utilizando el análisis poblacional de Weinhold (Weinhold et al., 1984) basado en orbitales naturales de enlace, con el programa NBO 3.1 (ver cita) implementado en el Gaussian03.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. Análisis de la geometría del complejo y de los desplazamientos de las frecuencias vibracionales.

El análisis de las distancias interatómicas en el complejo THF- H_2O muestra dos probables sitios de interacción del THF con el H_2O (sitios donde la distancia entre ambas moléculas es mínima). Esta situación se corresponde con la formación de un enlace de hidrógeno bifuncional donde la molécula de H_2O actúa como ácido (dadora de

hidrógeno/aceptora de e^-) en el EH convencional, $O_w-H\dots O_{THF}$ y como base de Lewis, (aceptora de hidrógeno/dadora de e^-) en el EH $C_4-H_{4sa}\dots O_w$, donde el H pseudo axial unido al carbono en posición β al oxígeno del anillo (el C_β se ubica por encima del plano definido por los átomos C_3, C_2, O_1, C_5) se orienta para interactuar favorablemente con el átomo de oxígeno del H_2O (Fig. 1).

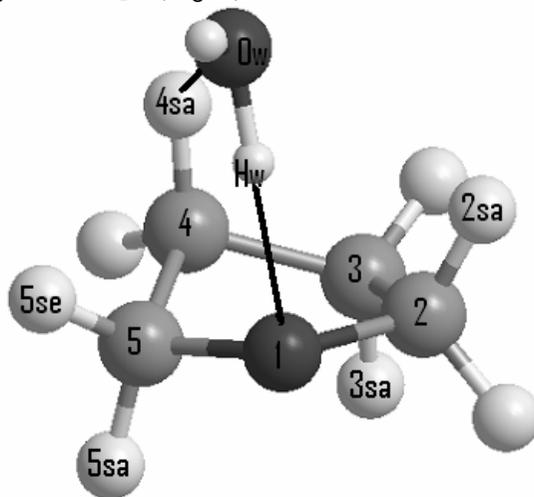


Fig. 1: Estructura optimizada sin restricciones a nivel B3LYP/6-31G** en el complejo THF- H_2O . Con líneas llenas se indican las interacciones $H_w\dots O_{THF}$ y $H_{4sa}\dots O_w$.

En la Tabla 1 se muestran los parámetros geométricos optimizados, sobre los enlaces seleccionados, en el complejo y en las especies aisladas indicadas como THF_m y H_2O_m . También se indican los cambios geométricos producidos al formarse el complejo, denotando con Δd_{C-M} a la diferencia entre las longitudes de enlaces en el complejo respecto del monómero. Los resultados revelan que ambos tipos de EHs se encuentran presentes en el complejo THF- H_2O formando un EH bifuncional. En el EH $O_w-H_{w(b)}\dots O_{THF}$ se encuentra que: i) los 3 átomos involucrados en la interacción forman un ángulo de $157,5^\circ$; ii) la distancia $H_{w(b)}\dots O_{THF}$, donde $H_{w(b)}$ identifica al H enlazado del H_2O , ($1,86 \text{ \AA}$) es menor a la distancia de Van der Waals entre H y O ($2,6 \text{ \AA}$) y iii) el enlace dador de hidrógeno $O_w-H_{w(b)}$ incrementa su longitud (se alarga) al formarse el puente de hidrógeno. Contrariamente al anterior, en el EH $C_4-H_{4sa}\dots O_w$, i) los 3 átomos involucrados se apartan mucho de la colinealidad ($116,9^\circ$); ii) la distancia $H_{4sa}\dots O_w$ ($2,832 \text{ \AA}$) es mayor a la distancia de Van der Waals entre H y O ($2,6 \text{ \AA}$) y iii) el enlace dador de hidrógeno C_4-H_{4sa} se acorta al formarse el puente de hidrógeno.

Tabla 1: Parámetros geométricos seleccionados, del complejo (THF-H₂O) y monómeros THF y H₂O (THF_m y H₂O_m). Δd_{C-M} indica la diferencia del parámetro geométrico entre complejo y monómero.^{a,b)}

PARAMETROS GEOMETRICOS			
Longitud de Enlace (Å)	THF-H ₂ O	THF _m y H ₂ O _m	Δd_{C-M}
O _w ...H _{4sa}	2,832		
O _{THF} ...H _{w(b)}	1,860		
C ₄ -H _{4sa}	1,094	1,096	-0,002
O _w -H _{w(b)}	0,976	0,965	+0,011
O-C ₂	1,447	1,433	+0,014
O-C ₅	1,440	1,431	+0,009
C ₅ -H _{5sa}	1,100	1,101	-0,001
C ₅ -H _{5se}	1,093	1,096	-0,003
C ₄ -C ₅	1,527	1,532	-0,005
Angulo de Enlace (°)			
O _{THF} ...H _{w(b)} -O _w	157,5		
O _w ...H _{4sa} -C ₄	116,9		

a) Con O_{THF} y O_w se identifican a los átomos de oxígeno del tetrahidrofurano y agua respectivamente.

b) Con H_{w(b)} se identifica al hidrógeno enlazado del agua.

El comportamiento opuesto (alargamiento/acortamiento) de los enlaces dadores de hidrógeno O_w-H_{w(b)}/C₄-H_{4sa} respectivamente, es acompañado por desplazamientos de las frecuencias en el IR también en sentido opuesto. Las frecuencias vibracionales calculadas teóricamente se muestran en la Tabla 2. Mientras que la frecuencia $\nu(O_w-H_{w(b)})$ disminuye tras la formación del EH; $\nu(C_4-H_{4sa})$ aumenta. Estos datos espectroscópicos permiten clasificar al EH O_w-H...O_{THF} como EH_p o "red-shift" y al C₄-H_{4sa}...O_w como EH_i, o "blue-shift", respectivamente.

Tabla 2: Frecuencias vibracionales e intensidades de absorción en los monómeros optimizados (THF_m y H₂O_m) y en el complejo THF-H₂O^{a)}

Asignaciones ^{b) c)}	THF _m y H ₂ O _m		THF-H ₂ O		$\Delta\nu$ (cm ⁻¹) ^{d)}	Relación Ic/Im
	ν (cm ⁻¹)	<i>I_m</i>	ν (cm ⁻¹)	<i>I_c</i>		
C(2)H2 (s)	3005	44	3045	52	-40	0,846
C(2)H2 (a)	3069	73	3088	33	-19	2,212
C(5)H2 (s)	2992	111	3010	76	-18	1,461
C(5)H2 (a)	3077	47	3111	23	-34	2,043
C(3)H2 (s)	3054	20	3060	22	-6	0,909
C(4)H2 (s)	3058	6	3074	13	-16	0,462
C(3)Hsa-C(2)Hse-(4)Hsa	3054	20				
C(3)H2(a)-C(4)H2(a) (A)	3113	18	3119	18	-6	1,000
C(3)H2(a)-C(4)H2(a) (S)	3121	52	3132	38	-11	1,368
Ow-Hw (s)	3817	10	3637	317	180	0,032
Ow-Hw (a)	3922	57	3875	47	47	1,213

- a) Las frecuencias se indican en cm-1. *I_m* e *I_c* se refieren a las intensidades de absorción para el monómero y el complejo respectivamente.
- b) Con (s) y (a) se indican los modos vibracionales simétricos y antisimétricos respectivamente
- c) Con (S) y (A) se indican las combinaciones simétricas y antisimétricas de los modos vibracionales
- d) Con $\Delta\nu$ se indica el desplazamiento de la frecuencia. Un valor positivo/negativo indica corrimiento hacia el rojo/azul

2. Análisis energético del complejo. Corrección por error de superposición de base, BSSE y por energía de punto cero, ZPVE

En la Tabla.3 se informan los valores de las energías del complejo y de las especies aisladas optimizadas sin restricciones. Además, se muestran las energías de las especies aisladas en la geometría del complejo, con y sin inclusión de los orbitales de ambas especies.

A partir de las energías de la supermolécula, E_{super} , y de los monómeros de THF y H₂O optimizados individualmente, $E_{\text{m}}^{\text{opt}}$, se obtuvo la energía de interacción, E_{inter} (Tabla 4).

$$E_{\text{inter}} = E_{\text{super}} - \sum_i E_{\text{m}}^{\text{opt}} \quad \text{con } i = \text{THF, H}_2\text{O}$$

La energía de interacción o energía de formación del complejo (-9,58 kcal/mol) indica que la misma es estabilizante y su magnitud da cuenta de la fortaleza de las dos interacciones (EH_p y EH_i) que mantienen unidos al THF y al H₂O en el complejo.

Tabla 3: Energías (en u.a.), de la supermolécula¹⁾, de los monómeros fijados en la geometría del complejo sin²⁾ y con³⁾ orbitales del otro monómero y monómeros optimizados individualmente⁴⁾.

	THF-H ₂ O	THF _m	H ₂ O _m
¹⁾ E _{super}	-308,892900		
²⁾ E _m ⁱ f		-232,459980	-76,419602
³⁾ E _m ^{i*} f		-232,462330	-76,422649
⁴⁾ E _m ⁱ opt		-232,460286	-76,417360

a) El subíndice f (frozen) significa que la energía del monómero se obtiene por “single point” en la geometría (congelada) del complejo.

Tabla 4: Energía de interacción ^{A)}, corrección de BSSE por CP ^{B)}, Energía de interacción corregida por CP ^{C)}.

	^{A)} E _{inter}	^{B)} CP	^{C)} E _{inter} ^{CP}
Energía ^{a)}	-9,58	+3,39	-6,19

a) Todas las energías se expresan en kcal/mol

La corrección por BSSE, calculada aplicando el procedimiento de counterpoise (CP) sobre la geometría optimizada del complejo, se obtuvo como

$$CP = \sum_i (E_m^{if} - E_m^{i*}f) \quad \text{con } i = \text{THF, H}_2\text{O}$$

donde E_m^{i*}f y E_mⁱf son las energías de los monómeros, fijados en la geometría del complejo, con y sin orbitales “fantasmas” respectivamente.

Luego, la energía de interacción corregida por CP resulta:

$$E_{inter}^{CP} = E_{inter} + CP = -6,19 \text{ kcal/mol}$$

3. Análisis de la topología de la densidad electrónica

Las propiedades topológicas de la distribución de la densidad de carga electrónica, DCE, en los puntos críticos de enlace, PCE, y en los PC de anillo están resumidos en la Tabla 5, donde se han resaltado las variaciones más importantes (los valores entre paréntesis corresponden a las especies aisladas). En este trabajo con el subíndice b se identifican las propiedades en el PCE. Se muestran los valores de ρ_b ; $\nabla^2\rho_b$; ε ; $G_{(b)}$; $V_{(b)}$ y $G_{(b)}/\rho_b$.

Mediante el estudio de las propiedades locales sobre los PCE se ha podido comprobar la formación de un puente de hidrógeno bifuncional en el complejo THF-H₂O, en el cual la molécula de agua desempeña el papel de dador de hidrógeno, en un enlace de hidrógeno convencional O_w-H_w...O_{THF}, y de un aceptador de hidrógeno, donde el enlace C-H_{4sa} orientado hacia el oxígeno del agua actúa como dador. (Fig. 1). Se observa

una disminución/aumento de la ρ_b en los enlaces O_w-H_w y $C-H_{4sa}$ respectivamente (Tabla 5). En la Fig. 2 se muestra el grafo molecular en el complejo, definido por el conjunto de "caminos de enlace". Un camino de enlace o línea de interacción atómica comienza en un PCE y finaliza en cada uno de los núcleos unidos. Pueden observarse los dos caminos de enlace correspondientes a la formación del enlace de hidrógeno bifuncional $C-H_{4sa}\dots O_w(H)-H_{w(b)}\dots O_{THF}$. Dichos caminos de enlace cierran un anillo de seis miembros encontrándose el correspondiente punto crítico (3,+1) o PC de anillo, (Tabla 5).

Los datos de la tabla 5 muestran que al formarse el EH_{bif} los enlaces $C_{2,5}-O_{THF}$ disminuyen marcadamente su densidad electrónica en el PCE, al mismo tiempo los valores de ρ_b aumentan en enlaces $C_{2,5}-H_{sa,se}$. Esta redistribución de la densidad electrónica ocurre como consecuencia directa de la aparición del nuevo PCE entre el O_{THF} y el $H_{w(b)}$. Los pares electrónicos del átomo de oxígeno en el THF_m participan en interacciones anoméricas $nO \rightarrow \sigma^*(C_{2,5}-H)$ con los $H_{sa,se}$ orientados favorablemente. Este efecto bien conocido conduce a un acortamiento de las $d(C_{2,5}-O)$, un hecho que se traduce en el aumento de ρ_b y un alargamiento de los C_2-H_{sa} y C_5-H_{se} o disminución de ρ_b , en el esquema AIM. Esta situación cambia al formarse el complejo. Es evidente que los PL del oxígeno interaccionan con $\sigma^*O_w-H_{w(b)}$ y dado que la interacción intermolecular es más importante, como se mostrará luego al analizarlas en el esquema NBO; el oxígeno disminuye sus interacciones anoméricas intramoleculares. También como consecuencia de la interacción intermolecular, el valor de ρ_b en el enlace $O_w-H_{w(b)}$ disminuye en 0,0146 ua., en concordancia con el aumento de la distancia $O_w-H_{w(b)}$ mostrados en la tabla 1. En cambio, muy pequeños cambios se observan sobre el otro enlace O_w-H_w , ($\Delta\rho_b = + 0,0004$ ua.).

Tabla 5: Propiedades topológicas locales de la distribución de la densidad de carga electrónica en los puntos críticos de enlace y de anillo para el complejo THF-H₂O. Entre paréntesis se indican los valores en las especies aisladas.

A-B ^{b)}	ρ_r	$\nabla^2 \rho_r$	ξ	$G(r)$	$G(r)/\rho_r$	$V(r)$	PC
C ₅ -O _{THF}	0,2476	-0,5030	0,0148	0,2100	0,8481	-0,5458	(3,-1)
	(0,2540)	(-0,5578)	(0,0258)	(0,2069)	(0,8148)	(-0,5533)	
C ₂ -O _{THF}	0,2444	-0,5128	0,0259	0,1952	0,7987	-0,5186	(3,-1)
	(0,2550)	(-0,5547)	(0,0230)	(0,2115)	(0,8296)	(-0,5617)	
C ₂ -C ₃	0,2471	-0,5704	0,0227	0,0558	0,0978	-0,2542	(3,-1)
	(0,2486)	(-0,5764)	(0,0261)	(0,0563)	(0,2266)	(-0,2568)	
C ₄ -C ₅	0,2525	-0,5940	0,0314	0,0581	0,0978	-0,2647	(3,-1)
	(0,2500)	(-0,5824)	(0,0279)	(0,0569)	(0,2276)	(-0,2594)	
C ₂ -H ₂ _{sa}	0,2864	-1,0307	0,0403	0,0392	0,1369	-0,3360	(3,-1)
	(0,2812)	(-0,9828)	(0,0415)	(0,0406)	(0,1445)	(-0,3270)	
C ₂ -H ₂ _{se}	0,2847	-1,0174	0,0408	0,0397	0,1394	-0,3338	(3,-1)
	(0,2845)	(-1,0175)	(0,0384)	(0,0396)	(0,1390)	(-0,3335)	
C ₃ -H ₃ _{se}	0,2789	-0,9631	0,0034	0,0448	0,1606	-0,3303	(3,-1)
	(0,2780)	(-0,9551)	(0,0031)	(0,0452)	(0,1625)	(-0,3291)	
C ₃ -H ₃ _{sa}	0,2783	-0,9503	0,0043	0,0460	0,1653	-0,3295	(3,-1)
	(0,2780)	(-0,9486)	(0,0014)	(0,0458)	(0,1648)	(-0,3288)	
C ₄ -H ₄ _{se}	0,2778	-0,9550	0,0007	0,0451	0,1623	-0,3289	(3,-1)
	(0,2781)	(-0,9556)	(0,0028)	(0,0452)	(0,1625)	(-0,3293)	
C ₄ -H ₄ _{sa}	0,2808	-0,9785	0,0019	0,0436	0,1553	-0,3318	(3,-1)
	(0,2780)	(-0,9482)	(0,0021)	(0,0459)	(0,1652)	(-0,3289)	
C ₅ -H ₅ _{sa}	0,2821	-0,9924	0,0418	0,0402	0,1425	-0,3286	(3,-1)
	(0,2820)	(-0,9901)	(0,0416)	(0,0405)	(0,1436)	(-0,3285)	
C ₅ -H ₅ _{se}	0,2870	-1,0427	0,0374	0,0385	0,1341	-0,3378	(3,-1)
	(0,2841)	(-1,0124)	(0,0388)	(0,0398)	(0,1401)	(-0,3327)	
O _w -H _{w(b)}	0,3504	-2,0002	0,0274	0,0763	0,2178	-0,6527	(3,-1)
	(0,3650)	(-2,0329)	(0,0305)	(0,0801)	(0,2195)	(-0,6685)	
O _w -H _w	0,3654	-2,0168	0,0271	0,0821	0,2247	-0,6685	(3,-1)
	(0,3650)	(-2,0329)	(0,0305)	(0,0801)	(0,2195)	(-0,6685)	
O _{THF} -H _w	0,0331	0,0922	0,0468	0,0245	0,7402	-0,0260	(3,-1)
O _w -H ₄ _{sa}	0,0046	0,0193	1,1854	0,0039	0,8478	-0,0029	(3,-1)
PCA							
Anillo de 5	0,0392	0,2778	--	0,0597	1,5230	-0,0499	(3,+1)
	(0,0395)	(0,2821)	--	(0,0606)	(1,5347)	(-0,0507)	
Anillo de 6	0,0045	0,0208	--	0,0041	0,9111	-0,0030	(3,+1)

a) Las propiedades topológicas se expresan en unidades atómicas (ua.), excepto la elipticidad que es adimensional.

b) H_{w(b)} indentifica al hidrógeno enlazado del agua.

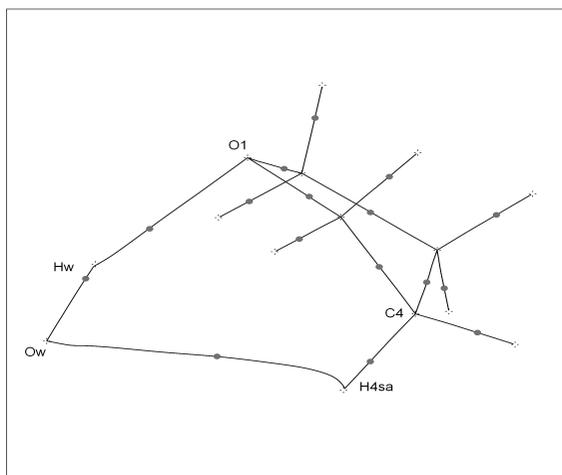


Fig. 2: Grafo molecular en el complejo THF-H₂O. Con círculos grises se indican los PCE. El plano seleccionado está definido por los átomos O_{THF}, H_{4sa} y O_w. Los átomos C₅/C₂, C₃ se encuentran por encima/por debajo del plano del papel.

Todos los valores de las propiedades topológicas locales en el PCE del enlace H_{w(b)}...O_{THF} permiten caracterizarlo como un EH fuerte o moderadamente fuerte, con $\rho_b = 0,0331$ ua.; $\Delta^2\rho_b = 0,0922$ ua.; V_b/G_b es mayor que 1 indicando un pequeño exceso de densidad de energía potencial por sobre la densidad de energía cinética, en el PCE, que se manifiesta en un valor suavemente negativo de la densidad de energía electrónica, E_{eb} .

Contrastando con estos resultados, la trayectoria de enlace que se establece entre el H_{4sa}...O_w indica que ambos átomos están enlazados pero los valores de las propiedades locales en el PCE muestran que se trata de un enlace débil, con un valor de $\rho_b = 0,0046$ ua.; $\Delta^2\rho_b = 0,0193$ ua.; con $\xi >$ que 1 indicando un enlace poco estable o próximo a romperse; donde la G_b es mayor que V_b y en consecuencia la densidad de energía electrónica resulta positiva. Dado que el valor de ρ_b en EH correlaciona con la fortaleza del enlace, los resultados muestran que en el EH_{bif} del complejo THF-H₂O, el EH_p es 7 veces más fuerte que el EH_i.

Otro cambio significativo se observa en el PCE correspondiente al enlace C₄-C₅. En el THF_m la densidad es 0,2500 ua. y al formarse el complejo aumenta en 0,0025 ua., observándose también un acortamiento de la distancia. Esto es indicativo de la presencia de interacciones hiperconjugativas intramoleculares, en el complejo, que involucran a los enlace/antienlaces C_{4,5}-H orientados en forma antiperiplanar y serán analizados más adelante.

polarización de σ_{A-B} hacia B y de σ^*_{C-D} hacia C (y por lo tanto de σ_{C-D} hacia D). Dichos efectos de polarización serán máximos en la conformación anti ya que la interacción donador/aceptor es máxima en este caso.

c) Por último, debido a que la interacción $\sigma_{A-B} \rightarrow \sigma^*_{C-D}$ transfiere carga electrónica al antienlace σ^*_{C-D} , es de esperar que el enlace C-D se debilite y se alargue en la conformación anti y se acorte en la conformación syn.

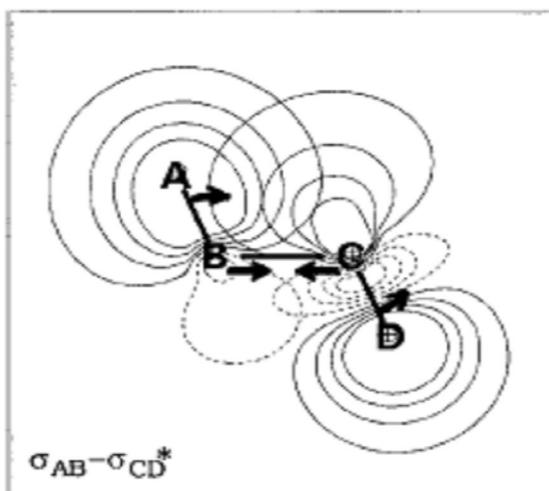
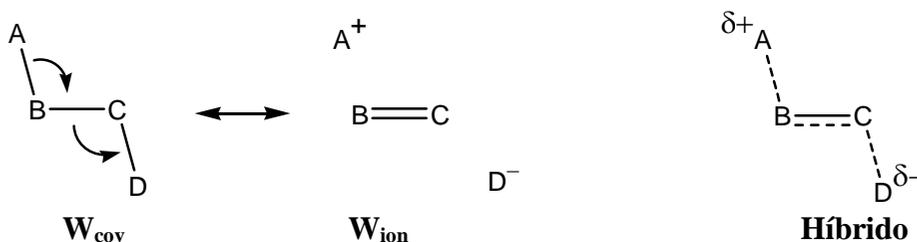


Fig. 3: Diagrama de contorno para la interacción $\sigma_{A-B} \rightarrow \sigma^*_{C-D}$ de dos NBOs vecinales y en conformación anti.

Estos cambios pueden ser convenientemente mostrados (esquema 2) en una forma mas resumida, utilizando el concepto de **resonancia**.



Esquema 2: Estructuras de resonancia e híbrido resultante, para la interacción intramolecular $\sigma_{A-B} \rightarrow \sigma^*_{C-D}$. W_{cov} y W_{ion} son el peso con que contribuyen al híbrido las estructuras covalente e iónica respectivamente.

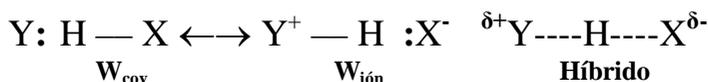
Cuando los NBOs vecinales, σ_{A-B} y σ^*_{C-D} pasan de la conformación syn a la anti, la interacción $\sigma_{A-B} \rightarrow \sigma^*_{C-D}$ se incrementa debido al aumento del solapamiento entre σ_{A-B} y σ^*_{C-D} (S_{σ/σ^*}). Ello se traduce en un aumento de W_{ion} , es decir, un aumento de la contribución de la estructura iónica al híbrido (esquema 2), con los correspondientes cambios estructurales y electrónicos (acortamiento del enlace B-C y alargamiento de C-D;

polarización de A-B hacia B con aparición de una carga parcial positiva sobre A y polarización de C-D hacia D, con aparición de una carga parcial negativa sobre D).

De la misma forma, las interacciones intermoleculares involucradas en el enlace de hidrógeno, X-H...:Y, pueden ser analizadas desde una perspectiva NBO (Weinhold et al., 2005):

- Debido a la transferencia de carga desde n_Y hacia el antienlace σ^*X-H , el enlace X-H se alarga y debilita.
- Para maximizar el solapamiento entre σ^*X-H y n_Y , el enlace $\sigma X-H$ se polariza hacia X y de esta manera el antienlace σ^*X-H se polariza en dirección opuesta, hacia el H.
- El enlace dador de hidrógeno X-H se vuelve ligeramente aniónico mientras que Y se vuelve ligeramente catiónico debido a la transferencia de carga $n_Y \rightarrow \sigma^*_{X-H}$.

Estos cambios pueden ser convenientemente mostrados de una manera más resumida (esquema 3) utilizando, al igual que con las interacciones intramoleculares, el concepto de **resonancia** (Weinhold et al., 2005)



Esquema 3: Estructuras de resonancia e híbrido resultante, para la interacción intermolecular $n_Y \rightarrow \sigma^*_{H-X}$. W_{cov} y $W_{\text{ión}}$ son el peso con que contribuyen al híbrido las estructuras covalente e iónica respectivamente.

Cuanto mayor es la interacción intermolecular $n_Y \rightarrow \sigma^*_{H-X}$ (cuanto más fuerte es el EH), más importante se vuelve $W_{\text{ión}}$ es decir, aumenta la contribución de la estructura iónica al híbrido de resonancia (esquema 3), con los correspondientes cambios en las cargas naturales ($\Delta Q_Y > 0$ y $\Delta Q_X < 0$); en los coeficientes de polarización (el enlace $\sigma H-X$ se polariza hacia X) y en la longitud de enlace $d(H-X)$. Además, otra característica común a todos los EHs es el aumento de la carga parcial positiva sobre el átomo de H enlazado. Este resultado puede atribuirse a dos modificaciones que operan en sentido opuesto: por un lado la transferencia de carga desde n_Y a σ^*_{H-X} tiende a aumentar la carga electrónica sobre H, pero por otro lado, al formarse el EH, el enlace X-H se polariza hacia X quitando electrones al H, siendo la polarización superior a la transferencia de carga (Weinhold et al., 2005).

4.2. Relación entre interacciones intra e intermoleculares

En la Tabla 6 se indican las interacciones donador/aceptor intermoleculares e intramoleculares. Los dos extremos energéticos corresponden a la formación de los enlaces de hidrógeno EH_p (11,21 kcal/mol) y EH_i (0,27 kcal/mol). La $E^{(2)} n_{(2)} O_{\text{THF}} \rightarrow \sigma^* O_w - H_{w(b)}$ resulta 40 veces mayor que la $E^{(2)} n_{(1 \text{ y } 2)} O_w \rightarrow \sigma^* C_4 - H_{4sa}$

Tabla 6a: Interacciones donador/aceptor calculadas por TP como corrección de segundo orden a la energía del complejo (THF-H₂O) y monómero (THF_m). Δi_{C-M} muestra la diferencia energética de la interacción entre complejo y monómero^{a,b)}.

Interacción donador→aceptor	THF-H ₂ O	THF _m	Δi_{C-M}
$\sigma C_5-H_{5sa} \rightarrow \sigma^* C_4-H_{4sa}$	2,24	2,38	-0,14
$\sigma C_3-H_{3sa} \rightarrow \sigma^* C_4-H_{4sa}$	2,33	2,47	-0,14
$\sigma C_4-H_{4sa} \rightarrow \sigma^* C_5-H_{5sa}$	2,53	2,22	+0,31
$\sigma C_4-H_{4sa} \rightarrow \sigma^* C_3-H_{3sa}$	2,41	2,44	-0,03
$n_{(2)} O_{THF} \rightarrow \sigma^* C_2-H_{2sa}$	4,74	6,17	-1,43
$n_{(2)} O_{THF} \rightarrow \sigma^* C_2-H_{2se}$	3,42	3,95	-0,53
$n_{(2)} O_{THF} \rightarrow \sigma^* C_5-H_{5sa}$	5,85	6,94	-1,09
$n_{(2)} O_{THF} \rightarrow \sigma^* O_w-H_{w(b)}$	11,21		
$n_{(1 y 2)} O_w \rightarrow \sigma^* C_4-H_{4sa}$	0,27		

a) En kcal/mol.

b) Los subíndices _{sa} y _{se} indican seudo axial y seudo ecuatorial respectivamente. Con H_{w(b)} se identifica al H enlazado del H₂O.

Como se expresó anteriormente, en la sección 3., el agregado de una molécula de agua al THF inhibe las interacciones anoméricas del O_{THF} con los C_α-H del anillo de THF. Estas disminuciones también pueden explicarse desde un punto de vista energético por estabilización del orbital O_{THF} lo que provoca un aumento de la diferencia de energía entre dador y aceptor para las interacciones intramoleculares.

El desplazamiento hacia el azul de la frecuencia de estiramiento $\nu(C_4-H_{4sa})$ es la manifestación espectroscópica del reforzamiento del enlace C₄-H_{4sa}, que también se manifiesta en los parámetros geométricos, con una disminución en la longitud de enlace $d(C_4-H_{4sa})$. Cuando se forma un EH, se producen cambios estructurales y electrónicos en todo el territorio de las moléculas involucradas y no solo en el sitio de unión del EH. Sin embargo, como se expresó antes, la energía puesta en juego en la interacción intermolecular del EH_p es lo suficientemente grande como para que cualquier cambio en las interacciones intramoleculares resulte pequeño. En cambio, debido a que la energía de un EH_i es varias veces menor que la energía de un EH_p (Tabla 6a), las interacciones intramoleculares no pueden despreciarse, por lo que resulta necesario analizar simultáneamente las interacciones inter e intramoleculares que involucran al enlace X-H en Z-X-H ...Y, donde Z es la parte remota de la molécula dadora de H. El enlace X-H está relacionado a Z mediante interacciones intramoleculares, mientras que está vinculado a Y mediante interacciones intermoleculares.

4.3. Análisis NBO de las poblaciones electrónicas

En la Tabla 6b se muestran las poblaciones electrónicas en las especies aisladas y en el complejo. También se indican los cambios expresados como ΔP_{C-M} , Población en el complejo menos monómero.

Tabla 6b: Poblaciones de los Orbitales Naturales de Enlace (NBOs) seleccionados (en u.a.), en el complejo THF-H₂O y en los monómeros THF_m y H₂O_m.^{a)}

	THF-H ₂ O	THF _m y H ₂ O _m	ΔP_{C-M}
$\sigma O_w - H_{w(b)}$	1,99782	1,99916	-1,34
$\sigma^* O_w - H_{w(b)}$	0,03048	0,00020	+30,28
$\sigma C_4 - H_{4sa}$	1,98233	1,98372	-1,39
$\sigma^* C_4 - H_{4sa}$	0,01378	0,01349	+0,29
$\sigma C_5 - H_{5sa}$	1,98993	1,98946	+0,47
$\sigma^* C_5 - H_{5sa}$	0,02617	0,02757	-1,40
$\sigma C_4 - C_5$	1,98927	1,98936	-0,01
$\sigma^* C_4 - C_5$	0,01883	0,01984	-1,01
$n_{(2)} O_{THF}$	1,99644	1,99680	-0,36
$n_{(1)} O_w$	1,99311	1,99807	-4,96
$n_{(2)} O_w$	1,91522	1,92617	-10,95

a) Las diferencias en poblaciones electrónicas, ΔP_{C-M} , se indican en milielectrones (*me*)

El análisis de los cambios en el número de ocupación de los NBOs que intervienen en la formación del EH_p muestra un marcado aumento de la población del antienlace $\sigma^* O_w - H_{w(b)}$ en el complejo con respecto al agua aislada ($\Delta P = + 30,28me.$). La disminución del número de ocupación del par libre $n_{O_{THF}}$ en el complejo comparado con el monómero de THF, ($\Delta P = - 10,95 me.$) es menor que el aumento en ocupación del $\sigma^* O_w - H_{w(b)}$, arriba mencionado. Para entender este aumento hay que considerar no solo la transferencia de carga $n_{O_{THF}} \rightarrow \sigma^* O_w - H_{w(b)}$, sino también toda la carga que se transfiere al $O_w - H_{w(b)}$ desde los enlaces y antienlaces del resto de la molécula de THF.

El marcado aumento de ocupación del antienlace $\sigma^*(O_w - H_{w(b)})$ se corresponde con la apreciable aumento del potencial de interacción negativo, $V(r)$, en la región correspondiente al átomo del oxígeno del agua, al pasar del monómero al complejo (Fig. 4).

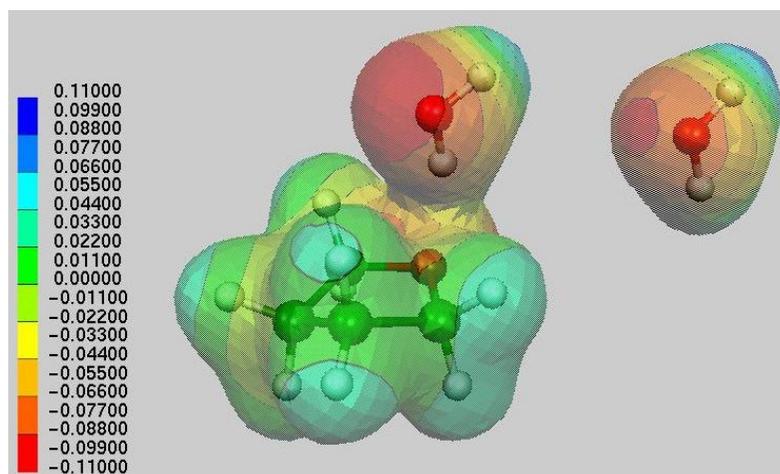


Fig. 4: Mapa de potencial electrostático (MEP) para el complejo THF-H₂O y H₂O_m, dibujados en la misma escala de potenciales para un contorno externo de 0,01 ua.

Por otra parte, la disminución de la población electrónica de los PL de O_w es mucho menor que la disminución encontrada en los PLs del oxígeno del THF; ($\Delta P = + 4,96$ me.) para n(2) y ($\Delta P = + 0,36$ me.) para el n(1) dando un total de 5,32 me. También en contraste con el EHp la población ganada por el antienlace C4-H4sa es de solo 0.3 me.

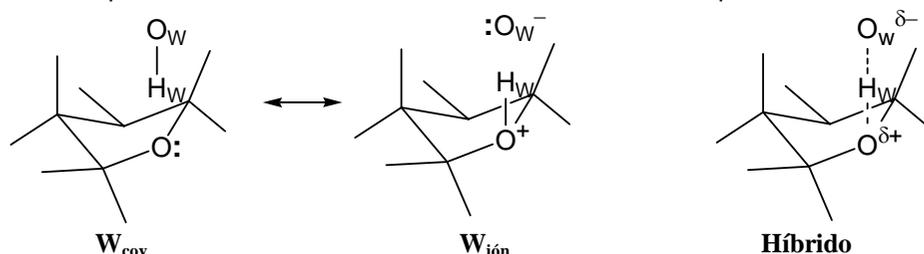
Tabla 7: Carga (Q) de los Orbitales Naturales Atómicos (en ua.). ΔQ_{C-M} muestra la diferencia de cargas naturales entre complejo y monómero.

	THF-H ₂ O	THF _m y H ₂ O _m	ΔQ_{C-M}
O _w	-0,9837	-0,9582	-0,0255
H _{w(b)}	+0,4907	+0,4791	+0,0116
C ₄	-0,5024	-0,5003	-0,0021
H _{4sa}	+0,2561	+0,2367	+0,0194
H _{5sa}	+0,2051	+0,2009	+0,0042
O _{THF}	-0,6055	-0,5867	-0,0188

Tabla 8: Porcentaje de $|C|^2$, con C coeficiente de polarización de cada Orbital Híbrido Natural (NHO) que compone el Orbital Natural de Enlace (NBO).

	THF-H ₂ O		THF _m y H ₂ O _m	
A – B	$100 c_A ^2$	$100 c_B ^2$	$100 c_A ^2$	$100 c_B ^2$
C ₄ – H _{4sa}	63,030	36,970	62,030	37,970
C ₅ – O _{THF}	32,070	67,930	32,910	67,090
C ₂ – O _{THF}	32,130	67,870	32,930	67,070
C ₅ – H _{5sa}	60,970	39,030	60,800	39,200
O _w – H _{w(b)}	75,900	24,100	74,110	25,890

La interacción intermolecular donador/aceptor $n_{\text{O}_{\text{THF}}} \rightarrow \sigma^* \text{O}_w\text{-H}_{w(b)}$ puede representarse por las estructuras de resonancia mostradas en el esquema 4.



Esquema 4: Estructuras de resonancia e híbrido resultante, para la interacción intermolecular $n_{\text{O}_{\text{THF}}} \rightarrow \sigma^* \text{O}_w\text{-H}_{w(b)}$.

El híbrido muestra que el enlace $\text{O}_w\text{-H}_{w(b)}$ se debilita y su longitud aumenta con respecto al H₂O aislada (Tabla 1), además O_w tiene una carga parcial más negativa que en el monómero. También, el H_{w(b)} adquiere una carga parcial más positiva que en el monómero de H₂O (Tabla 7) debido a la polarización del enlace $\text{O}_w\text{-H}_{w(b)}$ hacia el O_w que deja al H_{w(b)} desprovisto de electrones (Tabla 8).

El aumento de la carga parcial negativa sobre O_w, producto de la formación del EH_p, vuelve a los pares libres n_{O_w} mejores bases de Lewis (mejores dadores de electrones) por: a) aumento del carácter difuso de los orbitales, situación que favorece el solapamiento S_{n/σ^*} con el orbital antienlazante $\sigma^* \text{C}_4\text{-H}_{4sa}$ y b) aumento de la energía orbital, ε_{n_i} (se vuelven más inestables) acercándose en magnitud a la energía ε_{σ^*} del aceptor $\sigma^* \text{C}_4\text{-H}_{4sa}$. Ambas modificaciones repercuten en la interacción donador/aceptor $n_{\text{O}_w} \rightarrow \sigma^* \text{C}_4\text{-H}_{4sa}$, fortaleciéndola.

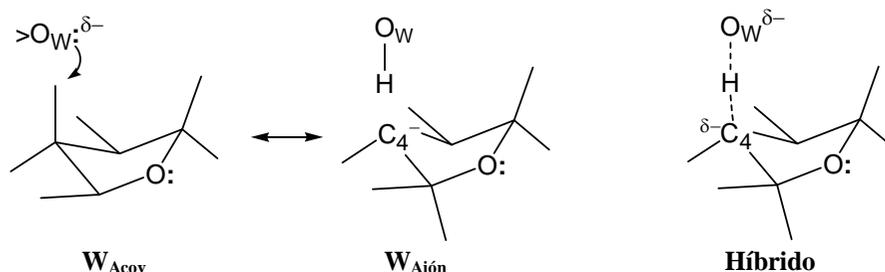
$$\uparrow E_{n/\sigma^*}^{(2)} \propto \frac{S(n/\sigma^*)^2}{(\varepsilon_{\sigma^*} - \varepsilon_n)} \uparrow$$

Los resultados obtenidos muestran claramente que el EH_p ejerce un efecto cooperativo sobre el EH_i.

4.4 Enlace de hidrógeno impropio (EH_i)

Para analizar los cambios geométricos y electrónicos del EH_i en el sistema THF-H₂O, hay que considerar: **A)** la interacción intermolecular $n_{O_W} \rightarrow \sigma^*C_4-H_{4sa}$; **B)** las interacciones intramoleculares en las cuales C_4-H_{4sa} participa como aceptor: $\sigma C_5-H_{5sa} \rightarrow \sigma^*C_4-H_{4sa}$ y $\sigma C_3-H_{3sa} \rightarrow \sigma^*C_4-H_{4sa}$; donde C_5-H_{5sa} y C_3-H_{3sa} son los enlaces vecinales y en conformación anti al enlace C_4-H_{4sa} y **C)** las interacciones intramoleculares en las cuales C_4-H_{4sa} participa como dador: $\sigma C_4-H_{4sa} \rightarrow \sigma^*C_5-H_{5sa}$ y $\sigma C_4-H_{4sa} \rightarrow \sigma^*C_3-H_{3sa}$. En la tabla 9 se muestran las energías de los Orbitales Naturales de Enlace (NBOs), en el complejo THF-H₂O y en las especies aisladas, donde se pueden apreciar las estabilizaciones/desestabilizaciones de los orbitales. Del análisis conjunto de estas interacciones surgirá una explicación cualitativa para los cambios geométricos y espectroscópicos que experimenta el enlace C_4-H_{4sa} (acortamiento, desplazamiento hacia el azul) al formarse el complejo.

A) Interacción intermolecular $n_{O_W} \rightarrow \sigma^*C_4-H_{4sa}$

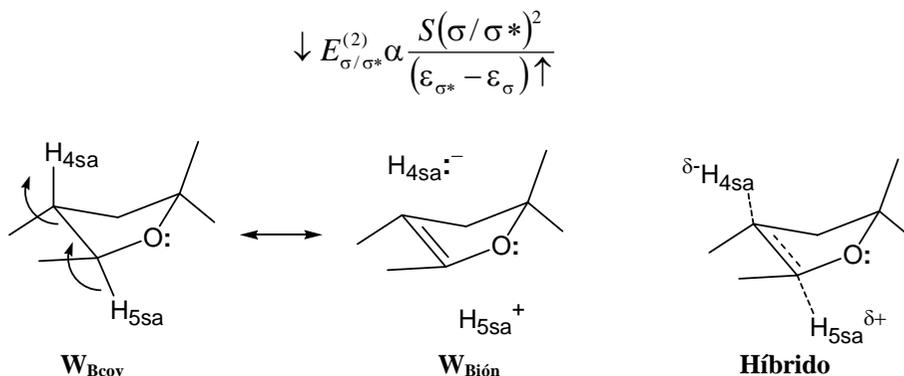


Esquema 5: Estructuras de resonancia e híbrido resultante, para la interacción intermolecular $n_{O_W} \rightarrow \sigma^*C_4-H_{4sa}$.

El híbrido de las estructuras de resonancia mostradas en el esquema 5 indica que, de no mediar otra interacción más que la interacción intermolecular $n_{O_W} \rightarrow \sigma^*C_4-H_{4sa}$ de formación del EH_i, se produciría un debilitamiento y consecuente estiramiento del enlace C_4-H_{4sa} . Sin embargo, los datos geométricos (Tabla 1) muestran un comportamiento opuesto (acortamiento de C_4-H_{4sa}). Es evidente que se deben analizar las interacciones intramoleculares $\sigma C_5-H_{5sa} \rightarrow \sigma^*C_4-H_{4sa}$ y $\sigma C_3-H_{3sa} \rightarrow \sigma^*C_4-H_{4sa}$.

B) Interacciones en las cuales C_4-H_{4sa} participa como aceptor: $\sigma C_5-H_{5sa} \rightarrow \sigma^*C_4-H_{4sa}$ y $\sigma C_3-H_{3sa} \rightarrow \sigma^*C_4-H_{4sa}$

De acuerdo al diagrama energético general mostrado para las interacciones (2orb/2e), al formarse el EH_i, el orbital $\sigma^*C_4-H_{4sa}$ (aceptor de electrones) se desestabiliza. Esta desestabilización del $\sigma^*C_4-H_{4sa}$ aumenta la diferencia de energía ($\epsilon_{\sigma^*} - \epsilon_{\sigma}$) entre ambos orbitales, disminuyendo (de 2,38 kcal/mol a 2,24 kcal/mol) la interacción $\sigma C_5-H_{5sa} \rightarrow \sigma^*C_4-H_{4sa}$ en el complejo.



Esquema 6: Estructuras de resonancia e híbrido resultante, para la interacción intramolecular $\sigma_{C_5-H_{5sa}} \rightarrow \sigma^*_{C_4-H_{4sa}}$.

La disminución de la interacción $\sigma_{C_5-H_{5sa}} \rightarrow \sigma^*_{C_4-H_{4sa}}$ se traduce, en términos de resonancia (esquema 6a), en un descenso de $W_{Bión}$, es decir disminuye la contribución de la estructura iónica al híbrido y esto conduce a un menor debilitamiento (fortalecimiento) de C_4-H_{4sa} con el consecuente menor alargamiento (acortamiento) de este enlace en el complejo. Lo mismo ocurre con la interacción $\sigma_{C_3-H_{3sa}} \rightarrow \sigma^*_{C_4-H_{4sa}}$.

Tabla 9: Energías de los Orbitales Naturales de Enlace (NBOs) seleccionados (en u.a.), en el complejo THF-H₂O y en los monómeros THF_m y H₂O_m. Se incluyen las diferencias de energías orbital entre complejo y monómero.^{a)}

	THF-H ₂ O	THF _m y H ₂ O _m	$\Delta\epsilon_{C-M}$
$\sigma_{O_w} - H_{w(b)}$	-0,705	-0,6924	-0,0126
$\sigma^*_{O_w} - H_{w(b)}$	0,5053	0,4242	+0,0811
$\sigma_{C_4} - H_{4sa}$	-0,4887	-0,4925	+0,0038
$\sigma^*_{C_4} - H_{4sa}$	0,4773	0,4607	+0,0166
$\sigma_{C_5} - H_{5sa}$	-0,5070	-0,4972	-0,0098
$\sigma^*_{C_5} - H_{5sa}$	0,4547	0,4574	-0,0027
$n_{(2)} O_{THF}$	-0,3167	-0,2670	-0,0497
$n_{(1)} O_w$	-0,5633	-0,6049	+0,0416
$n_{(2)} O_w$	-0,2744	-0,2854	+0,0110

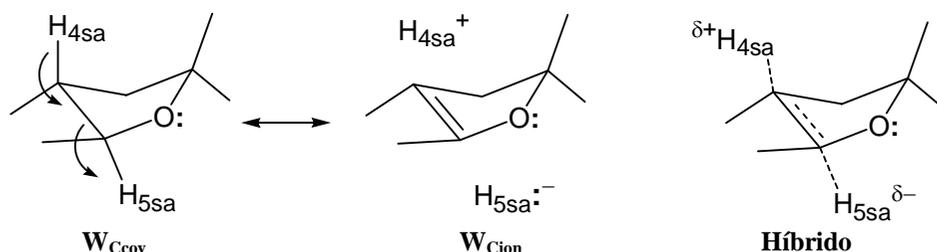
^{a)} $\Delta\epsilon_{C-M}$ indica la diferencia energética entre orbitales pertenecientes al complejo y al monómero
^{c)} Interacciones en las cuales C_4-H_{4sa} participa como dador: $\sigma_{C_4-H_{4sa}} \rightarrow \sigma^*_{C_5-H_{5sa}}$ y $\sigma_{C_4-H_{4sa}} \rightarrow \sigma^*_{C_3-H_{3sa}}$.

De la misma forma que en caso anterior, cuando se forma el EH_p , el par libre $n_{O_{THF}}$ (dador de electrones) se estabiliza conforme el modelo de interacción de (2orb/2e). El descenso en energía (estabilización) de $n_{O_{THF}}$ disminuye la interacción $n_{O_{THF}} \rightarrow \sigma^*_{C_5-H_{5sa}}$ en el complejo al aumentar el denominador en la expresión para la energía de interacción donador/aceptor.

$$\uparrow E_{n/\sigma^*}^{(2)} \propto \frac{S(n/\sigma^*)^2}{(\epsilon_{\sigma^*} - \epsilon_n) \downarrow}$$

Siguiendo con el modelo de interacción de $2orb/2e$, el debilitamiento de la interacción $n_{(2)} O_{THF} \rightarrow \sigma^* C_5-H_{5sa}$ estabiliza el $\sigma^* C_5-H_{5sa}$ (Tabla 9), y esta estabilización, aumenta la interacción $\sigma C_4-H_{4sa} \rightarrow \sigma^* C_5-H_{5sa}$ (Tabla 6a) debido a que se hace más pequeño el denominador en la expresión para la energía de interacción donador/aceptor

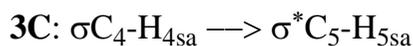
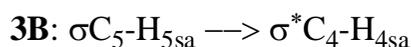
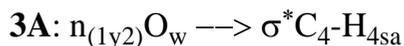
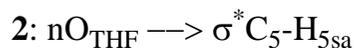
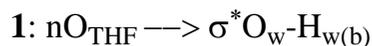
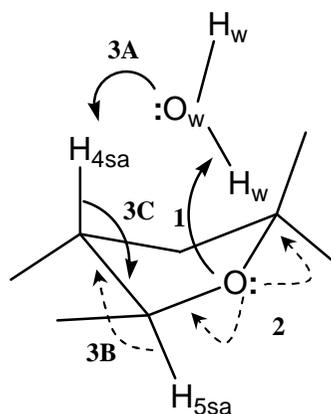
$$\uparrow E_{\sigma/\sigma^*}^{(2)} \propto \frac{S(\sigma/\sigma^*)^2}{(\epsilon_{\sigma^*} - \epsilon_{\sigma}) \downarrow}$$



Esquema 7: Estructuras de resonancia e híbrido resultante, para la interacción intramolecular $\sigma C_4-H_{4sa} \rightarrow \sigma^* C_5-H_{5sa}$

El fortalecimiento de la interacción $\sigma C_4-H_{4sa} \rightarrow \sigma^* C_5-H_{5sa}$ se traduce, en términos de resonancia, en un aumento de W_{Cion} , es decir un aumento de la contribución de la estructura iónica en el híbrido, lo cual debilita y alarga el enlace C_5-H_{5sa} y acorta el enlace C_4-C_5 . La interacción $C_4-H_{4sa} \rightarrow \sigma^* C_3-H_{3sa}$ prácticamente permanece sin cambios al formarse el complejo, debido a que no existe influencia del par libre $n_{O_{THF}}$ sobre $\sigma^* C_3-H_{3sa}$. Es importante destacar que, en el monómero la interacción $\sigma C_5-H_{5sa} \rightarrow \sigma^* C_4-H_{4sa}$ es más importante que la interacción contraria $\sigma C_4-H_{4sa} \rightarrow \sigma^* C_5-H_{5sa}$ pero esta situación se invierte en el complejo, por lo que se observa una disminución de la población en el enlace (dador).

Luego de analizar los desplazamientos de las energías orbitales de los orbitales interactuantes; las estabilizaciones/desestabilizaciones que las interacciones $2orb/2e$ producen sobre los orbitales; los cambios en las poblaciones electrónicas y en las polarizaciones de los enlaces/antienlaces involucrados y los cambios en las cargas atómicas naturales; la formación del EH_{bif} puede explicarse según el esquema 8, donde se combinan los esquemas anteriores y se resume del siguiente modo.



Esquema 8: Esquema que resume las interacciones inter e intramoleculares en conjunto. Con flechas continuas se indican las interacciones que se refuerzan al formarse el complejo y con flechas discontinuas aquellas que se debilitan.

i. En el EH_p , $O_{\text{THF}} \dots \text{H}-O_w$, la interacción intermolecular $n_{(2)} O_{\text{THF}} \rightarrow \sigma^* O_w-H_{w(b)}$ por inhibición competitiva, disminuye las interacciones intramoleculares $n_{(2)} O_{\text{THF}} \rightarrow \sigma^* C_{2,5}-H_{2,5sa}$ y produce, por transferencia de carga electrónica, un aumento de la población electrónica ($\Delta P_{C-M} = +30,28\text{me.}$) en el $\sigma^* O_w-H_{w(b)}$. Con la disminución de la interacción intramolecular, el orbital $\sigma^* C_5-H_{5sa}$ se estabiliza por disminución de su energía orbital.

ii. También, como consecuencia de la interacción $n_{(2)} O_{\text{THF}} \rightarrow \sigma^* O_w-H_{w(b)}$, el enlace $O_w-H_{w(b)}$ se polariza hacia el O_w , esto se refleja en un aumento ($\Delta Q_{C-M} = -0,0255 \text{ua}$) de la carga parcial negativa que lo vuelve una mejor base de Lewis para participar en la interacción con el C_4-H_{4sa} .

iii. La interacción $n_{(1y2)} O_w \rightarrow \sigma^* C_4-H_{4sa}$ aunque muy débil ($E^{(2)} = 0,27 \text{kcal/mol}$), produce un pequeño aumento de la población electrónica del antienlace $\sigma^* C_4-H_{4sa}$ (+0,29 me) por lo que se esperaría un consiguiente alargamiento de C_4-H_{4sa} . Sin embargo la energía de esta interacción es de similar magnitud a la disminución energética de las interacciones $\sigma C_{5,3}-H_{5,3sa} \rightarrow \sigma^* C_4-H_{4sa}$ ($\Delta E^{(2)} = -0,28 \text{kcal/mol}$). Debido a la contraposición de efectos concurrentes, podría esperarse que la población electrónica del antienlace y la longitud del $\sigma^* C_4-H_{4sa}$ permaneciera sin cambio. Por otra parte, el aumento de la interacción $\sigma C_4-H_{4sa} \rightarrow \sigma^* C_5-H_{5sa}$ ($\Delta E^{(2)} = +0,31 \text{kcal/mol}$) en el complejo THF- H_2O (junto con el efecto de proximidad del oxígeno del agua), produce un aumento de la carga parcial positiva sobre el H_{4sa} ($\Delta Q_{C-M} = +0,0194 \text{ua.}$). De esta forma favorece la capacidad dadora de e^- del enlace σC_4-H_{4sa} (con disminución de la población del enlace en el complejo) a la vez que desmejora la capacidad aceptora de e^- del antienlace $\sigma^* C_4-H_{4sa}$, por lo que disminuye la $E^{(2)}$ de la $\sigma C_5-H_{5sa} \rightarrow \sigma^* C_4-H_{4sa}$ como se expresa más arriba.

iv. El aumento de la interacción $\sigma C_4-H_{4sa} \rightarrow \sigma^* C_5-H_{5sa}$ en el complejo respecto del monómero, provoca el fortalecimiento del enlace intermedio σC_4-C_5 , con disminución de la población electrónica en el antienlace (acortamiento) y por otra parte, tal como se indicara en el punto 1, la disminución de la interacción anomérica produce una disminución

de la población electrónica del antienlace $\sigma^*C_5-H_{5sa}$ un efecto que disminuye la distancia dC_5-H_{5sa} .

En la Tabla 10 se resumen los cambios que sufre el enlace dador de hidrógeno para ambos tipos, EH_p y EH_i , desde varias perspectivas: análisis poblacional NBO, análisis de la densidad de electrónica ρ_b en el PCE, longitud del enlace, desplazamientos de las frecuencias vibracionales.

Tabla 10. Población electrónica, densidad electrónica en el PCE, ρ_b , longitud de enlace y frecuencia de estiramiento para el enlace dador de hidrógeno del EH_p y EH_i . Entre paréntesis se indican los valores correspondientes a los monómeros.

	$O_w-H_{w(b)}$	C_4-H_{4sa}
Población electrónica (σ^*) (me.)	30,5 (0,2)	13,8 (13,5)
ρ_b en PCE (u.a)	0,3504 (0,3650)	0,2808 (0,2780)
Longitud de enlace (Å)	0,976 (0,965)	1,094 (1,096)
ν_{est} (cm^{-1})	3637 (3817)	3074 (3058)

El enlace dador de H en el EH_p $O_w-H_{w(b)}$ se alarga, disminuye su frecuencia de estiramiento en el IR, disminuye su densidad electrónica ρ_b en el PCE y aumenta notablemente ($\Delta P = +30,28$ me) la población electrónica en el OM antienlazante. Por otra parte, el enlace C_4-H_{4sa} se acorta, su frecuencia de estiramiento se desplaza hacia el azul, ρ_b aumenta en el PCE y la población electrónica del antienlace aumenta, pero solo ligeramente ($\Delta P = + 0,29$ me).

El acortamiento de la distancia encontrada en C_4-H_{4sa} en el complejo no puede atribuirse a una disminución de la población en el antienlace $\sigma^* C_4-H_{4sa}$ dado que se observa un leve incremento $+0,29$ me., sin embargo este incremento es demasiado pequeño para producir el alargamiento del enlace. La contracción del enlace es una consecuencia de la redistribución de la densidad electrónica que se produce en el complejo.

CONCLUSIONES

El análisis topológico de la densidad de carga electrónica en el complejo THF- H_2O demuestra la existencia de un enlace de hidrógeno bifuncional con características particulares en el cual una misma molécula de H_2O participa como dadora y aceptora de hidrógeno a través de EH_p e EH_i respectivamente. Al formarse el complejo se verifica el desplazamiento "hacia el azul" de las frecuencias correspondientes a los modos normales de vibración $\nu(C_4-H_{4sa})$, indicando que este enlace participa de una interacción

con el oxígeno de agua al mismo tiempo que se forma un EH propio entre el grupo hidroxilo del agua y el oxígeno del anillo furanósico, observándose el esperado desplazamiento "hacia el rojo" de las frecuencias $\nu(\text{O}_w\text{-H}_{w(b)})$.

Se han analizado con profundidad las distintas interacciones de transferencia de carga intra e intermoleculares encontrándose que la transferencia de carga intermolecular al $\sigma^*\text{O}_w\text{-H}_{w(b)}$ produce un incremento poblacional de +30,28 me.; que se traduce en un alargamiento (+0,0110 Å) y debilitamiento del enlace $\text{O}_w\text{-H}_{w(b)}$; en cambio la transferencia al $\sigma^*\text{C}_4\text{-H}_{4sa}$ es de solo el 5% de la población electrónica perdida por los PLs del oxígeno del agua. Como resultado global de las TCs al orbital $\sigma^*\text{C}_4\text{-H}_{4sa}$ se encuentra un aumento de la población electrónica del antienlace de tan solo 0,39me, muy pequeña (100 veces menor que la involucrada en el EH_p) como para producir el alargamiento del enlace. Desde el análisis AIM se encuentra que la densidad en el PCE aumenta en acuerdo con los datos estructurales (compresión del enlace) y espectroscópicos (desplazamiento hacia el azul). La fortaleza del EH_p es 7 veces mayor que el EH_i .

La característica más distintiva del enlace bifuncional es la redistribución electrónica sobre grandes regiones del complejo, donde las "partes remotas" (varios enlaces y PLs del complejo) sufren modificaciones tanto en el EH_p como en el EH_i . La formación del EH_p vuelve al oxígeno del agua una mejor base de Lewis, para interactuar con el $\text{C}_4\text{-H}_{4sa}$ del anillo furanósico, mostrando un efecto de cooperatividad o de "asistencia" del EH_p para con el EH_i que refuerzan a este último. La estabilización del complejo corregida por BSSE es de 6,19 kcal/mol.

Estos hechos refuerzan las ideas de Mizuno acerca de un "nuevo modelo de hidratación de los grupos CH en solutos orgánicos con grupos polares". Futuros estudios considerando otros sistemas que permitan analizar separadamente EH_i aislados y comprar los resultados con los EH_{bif} se están llevando a cabo en nuestro laboratorio y serán informados a la brevedad.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la SECYT-UNNE por el apoyo económico. E.L.A es becario de CONICET y N.M.P. es Miembro de la Carrera del Investigador Científico y Tecnológico del CONICET.

REFERENCIAS

- ALABUGIN, I.V.; M. MANOHARAN; S. PEABODY and F. WEINHOLD, 2003. Electronic Basis of Improper Hydrogen Bonding: A Subtle Balance of Hyperconjugation and Rehybridization. *J. Am. Chem. Soc.*, 125: 5973-5987.
- BADER, R.F.W, 1990. *Atoms in molecules. A Quantum Theory.* Oxford Science Publications, Clarendon Press, London.
- BECKE, A.D., 1993. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. *J. Chem. Phys.*, 98: 1372-1377.
- BLIEGER-KONIG, F.W.; R.F.W. BADER and T.H. TANG, 1982. Calculation of the average properties of atoms in molecules. II. *J. Comput. Chem.*, 3: 317-328.

- BOYS, S.F. and F. BERNARDI, 1970. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. *Mol Phys.*, 19: 553-566.
- FRISCH, M.J.; G.W. TRUCKS; H.B. SCHLEGEL; G.E. SCUSERIA; M.A. ROBB; J.R. CHEESEMAN; J.A. MONTGOMERY; T.V. Jr.; K.N. KUDIN; J.C. BURANT, J.M. MILLAM, S.S. IYENGAR; J. TOMASI; V. BARONE; B. MENNUCCI; M. COSSI; G. SCALMANI; N. REGA; G.A. PETERSSON; H. NAKATSUJI; M. HADA; M. EHARA; K. TOYOTA; R. FUKUDA; J. HASEGAWA; M. ISHIDA; T. NAKAJIMA; Y. HONDA; O. KITAO; H. NAKAI; M. KLENE; X. LI; J.E. KNOX; H.P. HRATCHIAN; J.B. CROSS; C. ADAMO; J. JARAMILLO; R. GOMPERS; R.E. STRATMANN; O. YAZYEV; A.J. AUSTIN; R. CAMMI; C. POMELLI; J.W. OCHTERSKI; P.Y. AYALA; K. MOROKUMA; G.A. VOTH; P. SALVADOR; J.J. DANNENBERG; G. ZAKRZEWSKI; S. DAPPRICH; A.D. DANIELS; M.C. STRAIN; O. FARKAS; D.K. MALICK; A.D. RABUCK; K. RAGHAVACHARI; J.B. FORESMAN; J.V. ORTIZ; Q. CUI; A.G. BABOUL; S. CLIFFORD; J. CIOSLOWSKI; B.B. STEFANOV; G. LIU; A. LIASHENKO; P. PISKORZ; I. KOMAROMI; R.L. MARTIN; D.J. FOX; T. KEITH; M.A. AL-LAHAM; C.Y. PENG; A. NANAYAKKARA; M. CHALLACOMBE; P.M.W. GILL; B. JOHNSON; W. CHEN; M.W. WONG; C. GONZALEZ and J.A. POPLE, 2003. Gaussian 03, Revision C.01; Gaussian, Inc.: Pittsburgh PA.
- GILLI, P.; V. BERTOLASE; V. FERRETTI and G. GILLI, 1994. Covalent Nature of the Strong Homonuclear Hydrogen Bond. Study of the O-H...O System by Crystal Structure Correlation Methods, *J. Am. Chem. Soc.*, 116: 909-915.
- GILLI, G. and Th. STEINER, 2000. In Proceedings XIXth European Crystallographic Meeting, 25th-31th August 2000, Nancy, France.
- GLEDENING, E.D.; A.E. REED; J.A. Carpenter and F. Weinhold, NBO, Versión 3.1.
- HEITLER W. and F. LONDON, 1927. Interaction of Neutral Atoms and Homopolar Binding According to the Quantum Mechanics. *Zeitschrift für Physik*, 44: 455-472.
- HOBZA, P., V. ŠPIRKO, H.L. VELZLE and E.W. SCHLAG, 1998. Anti-Hydrogen bond in the benzene and other carbon proton donor complexes. *J. Phys. Chem. A*, 102: 2501-2503.
- HOBZA, P. and Z. HAVLAS, 2000. Blue-Shifting Hydrogen Bonds. *Chem Rev.*, 100: 4253-4264.
- HOBZA, P., 2001. The H-index unambiguously discriminates between hydrogen bonding and improper blue-shifting hydrogen bonding. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3: 2555-2556.
- LEE, C.; W. YANG and R.G. PARR, 1988. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, 37: 785-789.
- LI, X., L. LIU and H.B. SCHLEGEL, 2002. On the Physical Origin of Blue-Shifted Hydrogen Bonds. *J. Am. Chem. Soc.*, 124: 9639-9647.
- MIZUNO, K.; S. IMAFUJI; T. OCHI; T. OHTA and S. MAEDA, 2000. Hydration of the CH Groups in Dimethyl Sulfoxide Probed by NMR and IR. *J. Phys. Chem. B*, 104: 11001-11005 y ref. cit. allí.
- MIZUNO, K.; S. IMAFUJI; T. FUJIWARA; T. OHTA and Y. TAMIYA, 2003. Hydration of the CH Groups in 1,4-Dioxane Probed by NMR and IR: Contribution of Blue-Shifting C-H...OH₂ Hydrogen Bonds. *J. Phys Chem. B*, 107: 3973-3978 y ref. cit. allí.
- PAKIARI, A.H. and K. ESKANDARI, 2006. The chemical nature of very strong hydrogen bonds in some categories of compounds. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 757: 51-60.
- PAULING, L., 1931. The Nature of the Chemical Bond. Application of results obtained from the quantum mechanics and from a theory of paramagnetic susceptibility to the structure of molecules. *J. Am. Chem. Soc.*, 53: 1367-1400.
- SCHEINER, S. and T. KAR, 2002. Red versus Blue-Shifting Hydrogen Bonds: Are There Fundamental Distinctions? *J. Phys. Chem. A*, 106: 1784-1789.
- SOSA, G.L.; N.M. PERUCHENA; R.H. CONTRERAS and E.A. CASTRO, 1997. Topological Analysis of hydrogen bonding interactions involving C-H...O bonds, *I. J. Mol. Struct. (Theochem)*, 401: 77-85.

SOSA, G.L.; N.M. PERUCHENA; R.H. CONTRERAS and E.A. CASTRO, 2002. Topological and NBO analysis of hydrogen bonding interactions involving C-H...O bonds. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 577: 219-228.

WEINHOLD, F. and C. LANDIS, 2005. *Valency and bonding: A natural bond orbital donor-acceptor perspective*. Cambridge University Press, New York.

Recibido/Received/: 21-Mar-07
Aceptado/Accepted/: 28-May-07