



**Universidad Nacional Autónoma de México**

Facultad de Química

**ADUCTOS DEL ANHIDRIDO MALEICO**

**T E S I S**

Que para obtener el grado de:

**MAESTRO EN CIENCIAS**

**(QUIMICA INORGANICA)**

**P r e s e n t a :**

**JOSE ANTONIO CHAMIZO GUERRERO**

México, D. F.

1980

M-53514



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado según el tema

Presidente : Dr. Guillermo del Conde P.  
Vocal : Dr. José Luis Gazquez M.  
Secretario : Dr. Hugo Torrens M.  
Suplente : Dra. Norah Barba B.

Sitio donde se desarrolló el tema

Departamento de Química Inorgánica  
División de Estudios de Posgrado  
Facultad de Química  
U.N.A.M.

Sustentante :   
José Antonio Chamizo Guerrero

Asesor del tema :   
Dra. Lena Ruiz-Ramirez

A Silvia  
con quien aprendí a ver

A Fernando y Octavio  
con quienes aprendí a reír

Este trabajo no se hubiera realizado, de no ser por el escepticismo de Rafael Moreno y por la confianza y apoyo que me brindaron continuamente Lena Ruiz, Guillermo del Conde y José Luis Gazquez.

Quiero tambien agradecer a  
Patricia Cordoba, Diana Cruz,  
Victor Chapela, Jaime García-Prieto,  
Laura Gazque, Gabriela Marmolejo,  
Guillermo Mendoza y Tomás Viveros  
por las aportaciones que de alguna  
u otra manera hicieron a este trabajo

Igualmente al Dr. Octavio Novaro, así como a Marisa Ruiz-Vizcaya por facilitar el programa con el cual se realizaron los cálculos teóricos.

## PREFACIO

La identificación del comportamiento del anhídrido maleico (AM), como un ácido de Lewis, es el objetivo de la presente tesis. Para alcanzarlo, hemos empleado dos caminos complementarios, uno teórico (sección 2) y el otro experimental (sección 3), los cuales avalados por los diferentes modelos que se utilizan para predecir la reactividad química (sección 1), nos dieron como resultado el empezar a entender algunas facetas de dicho comportamiento.

De igual manera, se encontrarán algunos aspectos de nuestro trabajo original (el que consistía en la síntesis y caracterización de diferentes heterociclos, los cuales se emplearían posteriormente como ligantes en compuestos de coordinación), el cual dió lugar al presente, por el deseo de conocer mas íntimamente las condiciones de reactividad de una de las especies utilizadas en dicha síntesis.

ABREVIATURAS.

|                 |                                    |
|-----------------|------------------------------------|
| AM              | Anhídrido maleico                  |
| HSAB            | Hard and Soft Acids and Bases      |
| ND              | Número de donación                 |
| NA              | Número de aceptación               |
| HOMO            | Highest Occupied Molecular Orbital |
| LEMO            | Lowest Empty Molecular Orbital     |
| PI              | Potencial de Ionización            |
| AE              | Afinidad Electrónica               |
| PY              | piridina                           |
| PR <sub>3</sub> | fosfina                            |
| DMSO            | Dimetilsulfoxido                   |
| DMF             | Dimetilformamida                   |
| THF             | Tetrahydrofurano                   |
| TCNE            | Tetracianoetileno                  |
| s               | fuerte                             |
| b               | ancho                              |
| m               | mediano (a)                        |
| EDA             | Electron Donor-Acceptor            |
| CTC             | Charge Transfer Complex            |
| E <sub>f</sub>  | Energía de Fermi                   |
| W <sub>o</sub>  | función trabajo                    |
| E <sub>cp</sub> | Energía de cohesión promedio       |
| NC              | Número de coordinación             |

## INDICE

|    |   |    |
|----|---|----|
| I  | DIFERENTES MODELOS EMPLEADOS EN LA PREDICCIÓN DE LA REACTIVIDAD QUÍMICA | 1  |
|    | Complejos de transferencia de carga                                     | 2  |
|    | Ácidos y bases  | 6  |
|    | Principio de ácidos y bases duros y blandos                             | 7  |
|    | Modelo E-C  | 17 |
|    | Modelo de los números de aceptación y donación                          | 26 |
|    | Comentarios   | 31 |
| II | ESTUDIO TEÓRICO DEL ANHÍDRIDO MALEICO                                   | 35 |
|    | Aductos del anhídrido maleico   | 36 |
|    | Anhídrido maleico   | 38 |
|    | Aducto AM-PH <sub>3</sub>   | 40 |
|    | Aducto AM-H <sub>2</sub> O  | 43 |
|    | Aducto AM-S <sub>4</sub> N <sub>4</sub>                                 | 44 |
|    | Aducto AM-py  | 45 |
|    | Comentarios   | 52 |
|    | Cálculo de la interacción del AM sobre una superficie de Mg             | 53 |
|    | Cúmulo de magnesio  | 56 |
|    | Interacción AM-Mg 10B   | 61 |

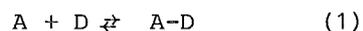
|   |     |
|---|-----|
| Estudio de un cúmulo de Mg empleando contribuciones no aditivas | 66  |
| Apendice Parámetros (CNDO)                                      | 78  |
| III ESTUDIO EXPERIMENTAL DEL ANHIDRIDO MALEICO                  | 79  |
| Reacciones entre AM y N-fenilmaleimida con diferentes fosfinas  | 80  |
| Desarrollo experimental   | 83  |
| Reacción entre el AM y Mg                                       | 84  |
| Hidrólisis del anhídrido maleico                                | 84  |
| Reacción entre ácido maleico y Mg                               | 87  |
| Reacción entre AM y Mg en ausencia de disolventes               | 88  |
| Reacción entre AM y Mg en diferentes disolventes                | 89  |
| Determinación de CO <sub>2</sub>                                | 95  |
| Caracterización de maleato y succinato de Mg                    | 96  |
| Comentarios   | 98  |
| IV CONCLUSIONES   | 99  |
| V BIBLIOGRAFIA  | 101 |

I DIFERENTES MODELOS EMPLEADOS EN LA PREDICCIÓN DE LA REACTIVIDAD QUÍMICA.

En ésta primera parte se revisan algunas de las diversas aproximaciones con que contamos para predecir el comportamiento químico. Pretendemos con ello establecer un marco de referencia dentro del cual se justifiquen tanto el estudio teórico como experimental del anhídrido maleico.

## COMPLEJOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA (1,2)

Los términos "aducto" o "complejo molecular" (Hantsh y Pfeiffer 1927), "complejo de transferencia de carga" (CTC, Mulliken 1952) "complejo donador-aceptor electrónico" (EDA-complex Briegleb y Bent 1961) y finalmente "sistemas donador-aceptor", por decir algunos nombres, han sido ampliamente utilizados para identificar un gran número de reacciones químicas que no se pueden ubicar dentro de las clasificaciones tradicionales, pero a las que finalmente se les puede reducir a interacciones ácido-base, ya que se trata de una reacción como la siguiente



donde A puede ser un átomo, una molécula o un ión que tiene la propiedad de aceptar densidad de carga electrónica y D una especie capaz de donarla. A y D han sido identificadas de diferentes maneras, como podemos verlo en la Tabla 1.

Las similitudes o diferencias entre éstas diferentes clasificaciones no se van a considerar aquí, lo que hay que aclarar es que en todos los casos se trata de la "tendencia de atraer o perder electrones por una identidad química" resultando este fenómeno de suma importancia ya sea en

|             | A               | D               |
|-------------|-----------------|-----------------|
| Lewis       | ácido           | base            |
| Mulliken    | aceptor         | donador         |
| Ingold      | electrófilo     | nucleófilo      |
| Diels-Alder | dienófilo       | dieno           |
|             | agente oxidante | agente reductor |

Tabla 1.

química inorgánica (2,3), orgánica (1,4), bioquímica (5,6), en el estudio de intermediarios de reacción (7), en el diseño de semiconductores orgánicos (8,9), o en catálisis (10). Esta tendencia se puede medir con relativa facilidad para átomos en estado gaseoso por el potencial de ionización y la afinidad electrónica; el asunto se complica cuando hablamos de moléculas y más aun si el proceso se lleva a cabo en un disolvente determinado, particularmente si este no es agua.

Uno de los primeros trabajos en los que se estudia cuidadosamente los complejos de transferencia de carga se debe a Mulliken (11), quien propuso que el complejo formado por A y D es un híbrido de resonancia que consta de dos estructuras, una de no unión (D,A) en la cual las dos especies están unidas por fuerzas de Van der Waals y la otra, una estructura iónica ( $D^+A^-$ ) donde el electrón se ha transferido del donador al aceptor con la formación de un enlace covalente entre ambos. En un caso extremo la transferencia total de carga causa una separación entre el aceptor y el donador dando lugar a un par iónico o a iones libres (12).

La función de onda basal  $\Psi_N$  del complejo es

$$\Psi_N = a\Psi_0(D,A) + b\Psi_1(D^+A^-) \quad (2)$$

donde los valores respectivos de a y b determinan la contribución al nivel basal de las estructuras de no unión e iónica; en este caso generalmente

$a > b$ . La absorción de luz por el complejo corresponde a la transferencia de un electrón del donador al aceptor y el estado excitado posee una contribución iónica importante. La descripción de éste, está dada por la siguiente función de onda

$$\Psi_E = a \cdot \Psi_1 (D^+ - A^-) - b \cdot \Psi_0 (D, A) \quad (3)$$

Mulliken empleando éste modelo ha propuesto una explicación para varias propiedades de los complejos de transferencia de carga, como son la aparición de una nueva banda de absorción y en algunos casos el cambio de momento dipolar con la formación del complejo. En la Tabla 2 se muestra la clasificación de Mulliken para las especies D y A

| Número de electrones | Tipo funcional | Donadores  |                                       | Aceptores  |                                    |
|----------------------|----------------|------------|---------------------------------------|------------|------------------------------------|
|                      |                | Estructura | Ejemplos                              | Estructura | Ejemplos                           |
| Impar                | Radical libre  | R          | NO, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , H | Q          | X, OH, H                           |
| Par                  | Increvalente   | n          | R <sub>3</sub> N, R <sub>2</sub> S,   | v          | Br <sub>3</sub> , AlR <sub>3</sub> |
|                      | Sacrificante   | σ          | Hidrocarburos alifáticos              | σ          | X <sub>2</sub>                     |
|                      |                | π          | Hidrocarburos aromáticos              | π          | Hidrocarburos aromáticos           |

Tabla 2.

Otro de los caminos para investigar a éstos compuestos considera la interacción entre el orbital molecular ocupado de más alta energía (HOMO) y el orbital molecular desocupado de más baja energía (LEMO) del donador y del aceptor lo cual queda ejemplificado de manera general en la Figura 1.

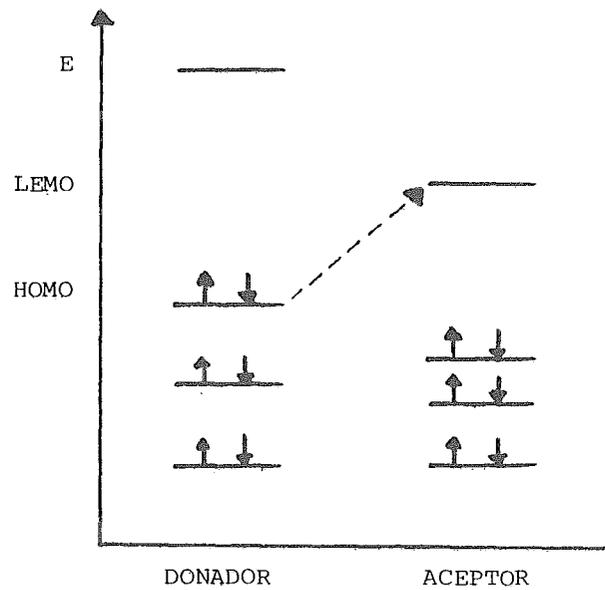


Figura 1.

La facilidad de una especie para donar densidad de carga electrónica dependerá de su potencial de ionización (-HOMO aproximadamente según el teorema de Koopmans para capas cerradas) y la facilidad para aceptarla de su afinidad electrónica. Estos valores se pueden determinar experimental y teóricamente de diferentes maneras (6,13).

## ACIDOS Y BASES

El estudio de los sistemas ácido-base es el estudio de la reactividad química. Esta aseveración queda ampliamente demostrada cuando observamos que muy pocas reacciones pueden escapar a esta clasificación y cuando encontramos por ejemplo, que las de oxidación-reducción pueden explicarse como un caso particular de transferencia de densidad electrónica (18). Es por esto, que el conocimiento mínimo sobre este tema es indispensable para poder entender una gran cantidad de fenómenos químicos.

En éste trabajo consideraremos tres de los modelos ácido-base posteriores al de Lewis, gracias a los cuales se verá que la aseveración que dimos al principio no es gratuita. No obstante y con el objeto de ubicarnos en el tema en la Figura 2 se muestran las relaciones que guardan entre sí algunos de los modelos previos al de Lewis.

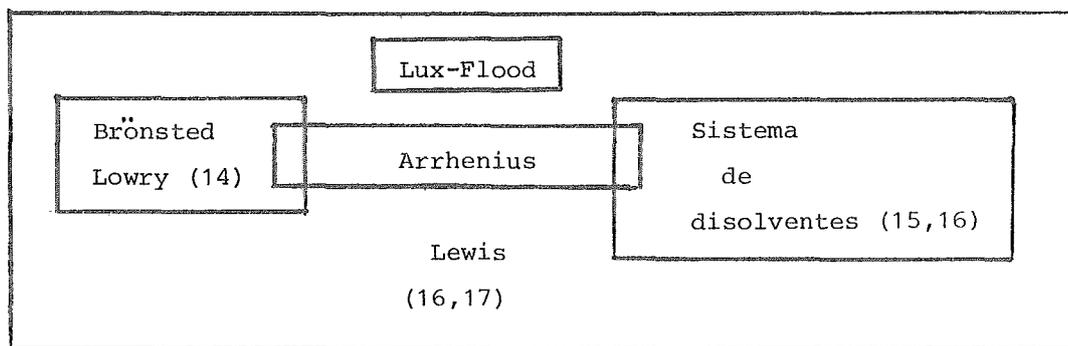


Figura 2

## PRINCIPIO DE ACIDOS Y BASES DUROS Y BLANDOS (HSAB)\*

El principio de HSAB (pag.11) es la conclusión lógica derivada del estudio de infinidad de reacciones químicas. Los trabajos que le preceden abordan éste tema desde diferentes puntos de vista, pero en todos los casos la idea es la misma; ordenar de alguna manera las diferentes especies químicas de modo que se pueda predecir su comportamiento futuro.

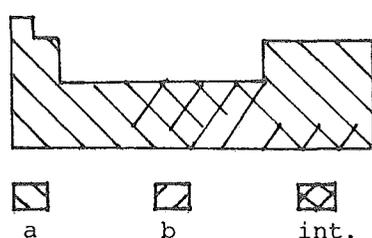
Ahrland, Chatt y Davies (20) publican en 1958 un artículo en el que estudian detenidamente las afinidades de algunos ligantes por determinados iones concluyendo que;

- 1) En general hay una gran diferencia entre las afinidades para coordinarse del primer y segundo elemento de las tres últimas familias de la tabla periódica, con capacidad para hacerlo, ésto es entre N y P, O y S, así como F y Cl.
- 2) Existen dos clases de aceptores. Los denominados (a) que son aquellos que forman complejos más estables con el primer miembro de cada familia N,O y F, y los (b) que forman complejos estables con los demás.

En la Figura 3 se resumen éstas dos observaciones, así p.ej. el  $F^-$  y el  $H_2O$  tendrán mayor afinidad por el  $Ca^{+2}$  que por el  $Hg^{+2}$ , presentando el  $I^-$ , el  $H_2S$  y las fosfinas el comportamiento contrario. Es importante hacer notar que hay una cantidad significativa de aceptores que se localizan en una región fronteriza (i) a los cuales se les puede clasificar en cualquiera de los dos grupos dependiendo de su estado de oxidación. Así el  $Cu^{+2}$  presenta la siguiente secuencia de afinidades al formar complejos con los

\*Es preferible utilizar la abreviatura HSAB ( hard and soft acids and bases ) para referirse a éste principio en lugar de la desafortunada ABFD ( ácidos y bases fuertes y débiles ) (19) dada por el mismo Pearson, ya que en español (como en inglés) la palabra duro no es sinónimo de fuerte.

halógenos  $F > Cl > Br$ , lo que lo caracterizaría como especie (a), y con los elementos de la sexta familia  $O < S$  lo que lo identificaría como especie (b). Sin embargo el  $Cu^+$  presenta siempre un comportamiento que lo caracteriza como (b).



Afinidad por los  
aceptores (a)

$N > P > As > Sb > Bi$

$O > S > Se > Te$

$F >> Cl > Br > I$

Afinidad por los  
aceptores (b)

$N \ll P > As > Sb > Bi$

$O \ll S \approx Se \approx Te$

$F < Cl < Br \ll I$

Figura 3.

Schwarzenbach (21) años más tarde clasifica los cationes metálicos en dos grupos:

Cationes A  $d^0$  ( $Mg^{+2}$ ,  $Al^{+3}$ ,  $Ti^{+4}$ )

Cationes B  $d^{10}$  ( $Cu^+$ ,  $Cd^{+2}$ ,  $In^{+3}$ )

y explica esta división en términos del tipo de interacción que presentan estos cationes. Los del grupo A interaccionan con los ligantes por medio de fuerzas electrovalentes (coulombicas), es por esto que prefieren hacerlo con  $F^-$  y  $OH^-$  en lugar de  $I^-$  o  $SH^-$  y los cationes del grupo B lo hacen por medio de fuerzas no electrovalentes que son todas aquellas que no corresponden a las coulombicas, en vista de lo cual se asocian con ligantes que no interactúan con los cationes tipo A.

Edwards y Pearson (22) en el mismo año que Schwarzenbach publican un artículo en el que se estudian los factores que determinan la reactividad nucleofílica para la siguiente reacción general



donde N es el agente nucleofílico y SX el sustrato que contiene el grupo desplazable X así como al átomo electrofílico S. La reactividad de N se determina midiendo la velocidad de esta reacción para un sustrato determinado. Como resultado de sus experimentos encuentran que la nucleofilicidad es función principalmente de la basicidad y de la polarizabilidad de N. Lo cual expresan matemáticamente de la siguiente manera

$$\log k/k_0 = \alpha P + \beta H \quad (5)$$

donde  $k/k_0$  es la velocidad relativa al agua,  $P = \log ( R_N / R_{H_2O} )$  siendo R la reactividad molar y se refiere a la polarizabilidad de las especies y finalmente  $H = pK_a + 1,74$  que es función de la basicidad. Los coeficientes  $\alpha$  y  $\beta$  son determinados empíricamente para cada sustrato.

Sus conclusiones son, que aquellos sustratos con carga positiva grande y de tamaño pequeño reaccionan más rápidamente con nucleófilos donde la reactividad es función principalmente de la basicidad. Sin embargo en los sustratos de menor tamaño y menor carga se observa que el factor importante es la polarizabilidad del nucleófilo.

Después de revisar estos antecedentes es claro que existe una relación entre los iones a y b de Ahrlund y los sustratos sensibles a la basicidad (clase a) o a la polarizabilidad (clase b) del nucleófilo, es más estos se pueden clasificar como duros (no polarizables) o blandos (polarizables) (23).

Esta primera división es posteriormente ampliada considerando otros factores, como podemos ver en la Tabla 3.

Esta separación cualitativa de las especies tiene la ventaja de que con relativa facilidad se puede ubicar a un átomo o molécula en cualquiera de los dos grupos y poder predecir de esta manera su reactividad; pero al mismo tiempo se encuentran especies que no cumplen con todos los requisitos

ESPECIES BLANDAS

Gran polarizabilidad  
Pequeño  $pK_a$  (bases)  
Pequeño estado de oxidación (ácidos)  
Fáciles de oxidar, pequeño  $E_{red}^{\circ}$ , pequeño PI (bases)  
Fáciles de reducirse, alto  $E_{red}^{\circ}$  (ácidos)  
Gran tamaño  
Pequeña densidad de carga positiva en el átomo del aceptor (ácidos)  
Pequeña densidad de carga negativa en el átomo del donador (bases)  
En ocasiones poseer orbitales vacíos de baja energía capaces de formar enlaces  $\pi$  de retrocoordinación (bases)  
En ocasiones poseer un gran número de electrones d (ácidos)

ESPECIES DURAS

Pequeña polarizabilidad  
Gran  $pK_a$  (bases)  
Grandes estados de oxidación (ácidos)  
Difíciles de oxidar, alto  $E_{red}^{\circ}$ , gran PI (bases)  
Difíciles de reducir, pequeño  $E_{red}^{\circ}$  (ácidos)  
Tamaño pequeño  
Alta densidad de carga positiva en el átomo del aceptor (ácidos)  
Alta densidad de carga negativa en el átomo del donador (bases)

Tabla 3. Tomada de la referencia (17)

lo cual las hace difíciles de clasificar ya que debemos ponderar cuales son las características más importantes para situarlas en uno u otro grupo, inclusive si consideráramos únicamente un solo parámetro, especies que pensaríamos que son blandas podrían comportarse como duras (24).

Posteriormente se identifican dentro de las especies duras y blandas aquellas que se comportan como ácidos y aquellas que lo hacen como bases ( Tabla 4 ), con lo que Pearson procede a enunciar las dos reglas que resumen la mayoría de los datos experimentales conocidos como el principio de HSAB ( 19, 23, 25 ).

- REGLA 1. Equilibrio      Ácidos duros prefieren asociarse con bases duras y ácidos blandos con bases blandas.
- REGLA 2. Cinética        Ácidos duros reaccionan más rápidamente con bases duras y ácidos blandos lo hacen con bases blandas.

Hay que hacer notar que en la REGLA 1 se emplea la palabra preferir, es decir, en el caso de que varios reactivos puedan dar lugar a diferentes productos, lo haran generalmente dando aquellos que se predicen, pero no única y solamente estos. Por ejemplo, la base blanda tetrahidrotiofeno (  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$  )<sub>2</sub>S reacciona fuertemente con el trimetilaluminio que es un ácido duro y no lo hace con el Iodo que es un ácido blando (26).

En la actualidad tal vez no exista otro modelo cualitativo de reactividad más importante y general que este, lo cual queda ampliamente demostrado cuando vemos en la gran cantidad de areas que se aplica. En la Tabla 5 se dan algunos ejemplos.

Una vez enunciado el principio HSAB se realizan una serie de trabajos que intentan explicar el "porqué" de su funcionamiento. Así Schwarzzenbach (48) recopilando información de diversos experimentos en los que se determina el  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  y  $\Delta S$  para diferentes reacciones ( Tabla 6 ) propone que pensando en términos de la ecuación

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (6)$$

las interacciones ácido-base duras se llevan a cabo ya que el término

Tabla 4. Clasificación de ácidos y bases duros y blandos.

|             |  | ACIDOS   |
|-------------|--|--|
| DUROS       |  | $H^+$ , $Li^+$ , $Na^+$ , $K^+$ , ( $Rb^+$ , $Cs^+$ )<br>$Be^{2+}$ , $Be(CH_3)_2$ , $Mg^{2+}$ , $Ca^{2+}$ , $Sr^{2+}$ , ( $Ba^{2+}$ )<br>$Sc^{3+}$ , $La^{3+}$ , $Cr^{3+}$ , $Fe^{3+}$ , $Co^{3+}$ , $Al^{3+}$ , $Ga^{3+}$ , $In^{3+}$ , $As^{3+}$<br>$Ti^{4+}$ , $Zr^{4+}$ , $Sn^{4+}$<br>$BF_3$ , $BCl_3$ , $B(OR)_3$ , $Al(CH_3)_3$ , $AlCl_3$ , $AlH_3$<br>$CO_2$ , $RCO^+$ , $RPO_2$ , $ROPO_2$ , $SO_3$<br>HX ( moléculas con enlace por puente de hidrógeno ) |
| INTERMEDIOS |  | $Fe^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Zn^{2+}$ , $Os^{2+}$ , $Sn^{2+}$ , $Pb^{2+}$<br>$Rh^{3+}$ , $Ir^{3+}$ , $Ru^{3+}$ , $Sb^{3+}$ , $Bi^{3+}$<br>$B(CH_3)_3$ , $GaH_3$ , $SO_2$ , $C_6H_5^+$  |
| BLANDOS     |  | $Cu^+$ , $Ag^+$ , $Au^+$ , $Hg^+$ , $CH_3Hg^+$ , $Br^+$ , $I^+$<br>$Pd^{2+}$ , $Pt^{2+}$ , $Hg^{2+}$ , $Pt^{4+}$<br>Aceptores $\pi$ : trinitrobenceno, cloranil, quinonas, TCNE etc.<br>Metales  |
|             |  | BASES  |
| DURAS       |  | $OH^-$ , $O^{2-}$ , $RO^-$ , $NO_3^-$ , $F^-$ ( $Cl^-$ )<br>$NH_3$ , $RNH_2$ , $H_2O$ , $ROH$ , $R_2O$   |
| INTERMEDIAS |  | $C_6H_5NH_2$ , $C_5H_5N$ , $N_2$ , $Br^-$  |
| BLANDAS     |  | $H^-$ , $R^-$ , $CN^-$ , $SCN^-$ , $RS^-$ , $I^-$<br>$C_2H_4$ , $C_6H_6$ , $CO$ , $R_3P$ , $R_3As$ , $R_2S$ , $RSH$ , Metales  |

Tabla 5.

|                |    |                              |  |     |        |        |
|----------------|----|------------------------------|--|-----|--------|--------|
| INORGANICA     | 27 | A.J.Parker                   | <i>Quart.Rev.(London)</i>  | 16, | 163    | (1962) |
|                | 28 | F.Basolo                     | <i>Coord.Chem.Rev.</i>   | 3,  | 213    | (1968) |
|                | 29 | M.M.Jones and R.C.Howell     | <i>J.Inorg.Nucl.Chem</i>   |     |        |        |
|                |    |                              |  | 33, | 413    | (1971) |
|                | 30 | C.K.Jorgensen                | <i>Inorg.Chem.</i>   | 3,  | 1201   | (1964) |
|                | 31 | R.S.Evans and J.E.Huheey     | <i>J.Inorg.Nucl.Chem.</i>  |     |        |        |
|                |    |                              | 32,  | 373 | (1970) |        |
|                | 32 | S.Ahrland                    | <i>Structure and Bonding</i>   | 5,  | 118    | (1968) |
| ORGANOMETALICA | 33 | A.E.Grease and P.Legzdus     | <i>J.Chem.Ed.</i>  | 52, | 8      | (1975) |
|                | 34 | R.J.Cross                    | <i>Inorg.Chim.Ac.Rev.</i>  | 3,  | 75     | (1969) |
|                | 35 | T.L.Ho                       | <i>HSAB Principle in Organic Chemistry</i><br>Academic Press 1977                |     |        |        |
| ORGANICA       | 36 | R.G.Pearson and J.Songstad   | <i>J.Am.Chem.Soc.</i>  |     |        |        |
|                |    |                              |  | 89, | 1827   | (1967) |
|                | 37 | R.G.Pearson and J.Songstad   | <i>J.Am.Chem.Soc.</i>  |     |        |        |
|                |    |                              |  | 32, | 2899   | (1967) |
|                | 38 | B.Saville                    | <i>Angew.Chem.Inter.Ed.Engl.</i>   | 6,  | 928    | (1967) |
|                | 39 | T.L.Ho                       | <i>Chem.Rev.</i>   | 75, | 1      | (1975) |
| BIOQUIMICA     | 40 | M.N.Hughes                   | <i>The Inorganic Chemistry of Biological Processes</i><br>John Wiley London 1972 |     |        |        |
|                | 41 | D.R.Williams                 | <i>The Metals of Life</i><br>Van Nostrand 1971                                   |     |        |        |
|                | 42 | E.Dujardin, P.Lazlo, D.Sacks | <i>J.Chem.Ed.</i>  |     |        |        |
|                |    |                              |  | 52, | 743    | (1975) |
|                | 43 | E.Frieder                    | <i>J.Chem.Ed.</i>  | 52, | 755    | (1975) |
|                | 44 | E.I.Ochiai                   | <i>J.Chem.Ed.</i>  | 51, | 235    | (1974) |
|                | 45 | M.M.Jones                    | <i>J.Chem.Ed.</i>  | 53, | 343    | (1976) |
| CATALISIS      | 46 | R.Ugo                        | <i>La Chimica e l'Industria</i>  | 51, | 319    | (1969) |
|                | 47 | H.R.Clark and M.M.Jones      | <i>J.Am.Chem.Soc.</i>  | 92, | 816    | (1970) |

| REACCION                                    | $\Delta G$ | $\Delta H$ | $T\Delta S$ |
|---|------------|------------|-------------|
| $Al^{+3} + F^{-} \rightarrow AlF^{+2}$      | -8.4       | 1.1        | 9.5         |
| $Ag^{+} + Cl^{-} \rightarrow AgCl$          | -4.5       | -2.7       | 1.8         |
| $Ag^{+} + 2NH_3 \rightarrow Ag(NH_3)_2^{+}$ | -9.9       | -13.4      | -3.5        |
| $Ag^{+} + 2PR_3 \rightarrow Ag(PR_3)_2^{+}$ | -28.2      | -35.8      | -7.6        |

Tabla 6.

$T\Delta S$  es positivo y grande con lo cual  $\Delta G$  es negativa. En el otro caso cuando la interacción ácido-base es entre especies blandas la reacción es exotérmica ( $\Delta H$  negativo), resultando este el término dominante en la ecuación, lo cual nos lleva nuevamente a un valor de  $\Delta G$  negativo propio de una reacción espontánea.

Por otro camino G.Klopman (49) utilizando la teoría PMO justifica el principio HSAB el cual se encuentra expresado en la siguiente ecuación

$$\Delta E = -q_a q_b \frac{\Gamma}{\epsilon} + \Delta_{sol} + \sum_m^{ocup} \sum_n^{desocup} \frac{2(c_b^m)^2 (c_a^n)^2 \beta^2}{E_m^* - E_n^*} \quad (7)$$

El significado de todos los términos de la ecuación anterior se encuentran en la Tabla 7.

Dependiendo de las diferencia de energía entre  $E_m^*$  y  $E_n^*$  se encuentran diferentes situaciones de reactividad las cuales se encuentran de una manera resumida en la Tabla 8 y en la figura 4.

Tabla 7.

|                |  |
|----------------|--|
| $\Delta E$     | energía de perturbación  |
| a              | átomo aceptor del ácido A  |
| b              | átomo donador de la base B   |
| m              | orbital del átomo donador en la base B                               |
| n              | orbital del átomo aceptor en el ácido A                              |
| $q_a$          | densidad de carga en el átomo aceptor                                |
| $q_b$          | densidad de carga en el átomo donador                                |
| $\epsilon$     | constante dieléctrica  |
| $\Gamma$       | término de repulsión electrónica entre A y B                         |
| $\Delta_{sol}$ | energía de solvatación   |
| $c_b^m$        | coeficiente del orbital que dona carga en el átomo B                 |
| $c_a^n$        | coeficiente del orbital que acepta carga en el átomo A               |
| $\beta$        | integral de resonancia entre a y b                                   |
| $E_m^*$        | energía del más alto orbital molecular ocupado (HOMO) en la base     |
| $E_n^*$        | energía del más bajo orbital molecular desocupado (LEMO) en el ácido |

Tabla 8.

| Orbital Donador | Orbital Aceptor | $E_m^* - E_n^*$ | $\Gamma$    | $\beta$     | Reactividad            |               |
|-----------------|-----------------|-----------------|-------------|-------------|------------------------|---------------|
| $E_m^*$         | $E_n^*$         |                 |             |             |                        |               |
| alto (blando)   | alto (duro)     | regular         | pequeña     | muy pequeña | indefinida             | poco reactiva |
|                 | bajo (blando)   | pequeña         | muy pequeña | grande      | de frontera controlada | muy reactiva  |
| bajo (duro)     | alto (duro)     | grande          | grande      | pequeña     | de carga controlada    | muy reactiva  |
|                 | bajo (blando)   | regular         | pequeña     | muy pequeña | indefinida             | poco reactiva |

Finalmente Klopman cuantifica parte de la lista original de Pearson (Tabla 4) introduciendo el término "blandura" ( $E^{\neq}$ ) como una cantidad intrínseca para todas las especies que se identifica como la energía del HOMO para las bases y del LEMO para los ácidos (Tabla 9).

Vale la pena hacer notar que desde el primer trabajo sobre HSAB muchos investigadores han tratado de establecer escalas en las que se le asigna un determinado valor a la "blandura" o "dureza" de una especie (50,51,52), sin embargo Pearson opina (19) que lo que se ganaría en precisión se perdería en generalidad y ésta es tal vez la característica más importante de éste principio.

Tabla 9.

| ACIDOS           | $E_n^{\neq}$ |             | BASES            | $E_m^{\neq}$ |         |
|------------------|--------------|-------------|------------------|--------------|---------|
| Al <sup>+3</sup> | 6.01         | ↑           | F <sup>-</sup>   | -12.18       | ↑       |
| Mg <sup>+2</sup> | 2.42         | duros       | H <sub>2</sub> O | -10.73       |         |
| Fe <sup>+2</sup> | 0.69         | intermedios | CN <sup>-</sup>  | -8.78        |         |
| Ag <sup>+</sup>  | -2.82        | blandos     | I <sup>-</sup>   | -8.31        | blandas |
| Hg <sup>+2</sup> | -4.64        | ↓           | H <sup>-</sup>   | -7.37        | ↓       |

## MODELO E-C

En 1965 Drago y Wayland (53) proponen una ecuación empírica con la que se puede predecir y explicar la formación de aductos en fase gaseosa o en un medio debilmente solvatante, a partir de un ácido A y una base B

$$-\Delta H = E_A E_B + C_A C_B \quad (8)$$

en ella los términos  $E_A$  y  $E_B$  se interpretan como la susceptibilidad del ácido y la base respectivamente para experimentar una interacción electrostática y  $C_A$  y  $C_B$  son las susceptibilidades del ácido y de la base para formar enlaces covalentes.

Los valores de E y C están referidos al  $I_2$ , para el cual  $C_A = E_A = 1$  y es a partir de él que se pueden evaluar una gran cantidad de parámetros para otros ácidos y bases (Tabla 10)\*.

La importancia de esta ecuación (56) radica en primera instancia en que una vez conocidos los diferentes valores de E y C se puede predecir el comportamiento de aductos que no han sido examinados experimentalmente, además estos parámetros son consistentes con la intuición química así como con las primeras ideas cualitativas que explicaban la fuerza de la interacción entre los ácidos y las bases en términos de un enlace covalente-iónico, pero tal vez lo más importante es que con ellas se pueden cuantificar las asociaciones intermoleculares.

No obstante el éxito inicial, una serie de reacciones indicó que la validez de esta ecuación no es absoluta y en algunos casos

\*Estos valores fueron tomados de la referencia (54) excepto para el caso de  $H_2O$ , benceno, y diclorometano que se obtuvieron de la referencia (55).

Tabla 10.

| ACIDOS                                      | C <sub>A</sub> | E <sub>A</sub> |
|---|----------------|----------------|
| Iodo  | 1.00           | 1.00           |
| Fenol                                       | 0.422          | 4.33           |
| p-Fluorofenol                               | 0.446          | 4.17           |
| p-Clorofenol                                | 0.478          | 4.34           |
| Trifluoruro de boro (gas)                   | 1.62           | 9.88           |
| Trimetilboro                                | 1.70           | 6.14           |
| Trimetilaluminio                            | 1.43           | 16.90          |
| Trimetilgalio                               | 0.881          | 13.30          |
| Trimetilindio                               | 0.654          | 15.30          |
| Ion de bis(hexafluoracetilacetato)cobre(II) | 1.40           | 3.39           |
| Pentacloruro de antimonio                   | 5.13           | 7.38           |
| Cloroformo                                  | 0.159          | 3.02           |
| Metilcobaloxima                             | 1.53           | 9.14           |
| Ion de bis(hexametildisililamino)zinc(II)   | 1.09           | 4.94           |
| Diclorometano                               | 0.01           | 1.66           |
| Agua  | 0.33           | 2.45           |
| BASES                                       | C <sub>B</sub> | E <sub>B</sub> |
| Piridina                                    | 6.40           | 1.17           |
| Acetonitrilo                                | 1.34           | 0.886          |
| p-Dioxano                                   | 2.38           | 1.09           |
| Tetrahidrofurano                            | 4.27           | 0.978          |
| Dimetil sulfoxido                           | 2.85           | 1.34           |
| Dimetil sulfuro                             | 7.46           | 0.343          |
| Trimetilfosfina                             | 6.55           | 0.838          |
| Dimetilformamida                            | 2.48           | 1.23           |
| Acetona                                     | 2.33           | 0.987          |
| Eter dietílico                              | 3.25           | 0.963          |
| Benceno                                     | 1.40           | 0.11           |
| Amoniaco                                    | 3.46           | 1.36           |
| Metilamina                                  | 5.88           | 1.30           |
| Dimetilamina                                | 8.73           | 1.09           |
| Trimetilamina                               | 11.54          | 0.808          |

hay que considerar otros factores, como el estérico y la capacidad de formación de un enlace  $\pi$  de retrocoordinación ( Tabla 11 ).

Tabla 11.

| ACIDO                        | BASE                               | $-\Delta H_{\text{cal.}}$ | $-\Delta H_{\text{exp.}}$ |
|------------------------------|------------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| $\text{B}(\text{CH}_3)_3$    | $(\text{CH}_3)_3\text{N}$          | 24.5                      | 17.6                      |
| $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ | $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ | 5.6                       | 2.2                       |
| $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$   | $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ | 32.5                      | 26.5                      |
| $\text{BF}_3$                | $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$ | 11.1                      | 9.5                       |

Otra de las limitaciones originales de éste modelo consistía en que era válido únicamente para interacciones en fase gaseosa o en disolventes poco solvatantes ( aquellos que producen interacciones específicas a lo más de 0.2 kcal/mol y con una constante dieléctrica menor o igual a 2.3 ), como es el caso del  $\text{CCl}_4$  y el ciclohexano. Es por esto que Drago en trabajos posteriores (55,57,58,59 y 60) aborda el problema de validar su ecuación en disolventes debilmente solvatantes ( ácidos y basicos ) encontrando la siguiente relación

$$\Delta H_{\text{(medio pobremente solvatante)}} = \Delta H_{\text{(disolvente ácido o básico)}} - S \quad (9)$$

donde S es una constante para un determinado ácido ( o base ) en un disolvente particular y resulta independiente de la base ( o ácido ) empleado. Esta constante es simplemente la diferencia entre la entalpía medida para la formación de un aducto en  $\text{CCl}_4$  o en un alcano y la encontrada en un disolvente ácido ( diclorometano ) o básico ( benceno ). S se puede evaluar experimentalmente o por medio de la siguiente ecuación

$$S = E_A E_B + C_A C_B \quad (10)$$

En la Tabla 12 se muestran algunos resultados de su empleo.

| m-trifluorometilfenol + DMA |                           |      |                           |
|-----------------------------|---------------------------|------|---------------------------|
| DISOLVENTE                  | $-\Delta H_{\text{exp.}}$ | S    | $-\Delta H_{\text{cal.}}$ |
| $\text{CCl}_4$              | $7.3 \pm 0.1$             | 0.0  | 7.3                       |
| $\text{CH}_2\text{Cl}_2$    | $5.4 \pm 0.2$             | 2.21 | 5.09                      |
| $\text{C}_6\text{H}_6$      | $6.2 \pm 0.1$             | 1.24 | 6.06                      |

Tabla 12.

Como podemos observar la relación entre los valores experimentales y los calculados es muy buena y aunque Drago es cauteloso en cuanto a la aplicabilidad inmediata del modelo E-C en disolventes solvatantes, aparentemente las posibilidades de éste, en cuanto a la predicción de la reactividad química se incrementa notablemente.

Otra limitación de éste modelo consistía en que consideraba únicamente interacciones entre ácidos y bases neutras ( $-\Delta H \approx 30 \text{ kcal/mol}$ )\* olvidándose de las iónicas; es por esto que primero Jolly (61) y luego Drago (62) siguiendo los mecanismos empleados en el primer trabajo de esta serie evalúan diversos valores de E y C para especies monoiónicas, los cuales a pesar de predecir correctamente la magnitud de  $\Delta H$  para diferentes interacciones, tienen serios errores para especies con pares solitarios o capaces de formar enlaces  $\pi$ .

Utilizando un enfoque totalmente diferente por medio

\*La ecuación 8 es válida si se cumple

$$E_a I_b < 11 (E_a - I_b)^2$$

donde  $E_a$  es la afinidad electrónica e  $I_b$  el potencial de ionización.

del cual se justifica el modelo E-C en términos de los trabajos de Mulliken sobre complejos de transferencia de carga, Marks y Drago (63,64) derivan una segunda ecuación más confiable para las interacciones iónicas

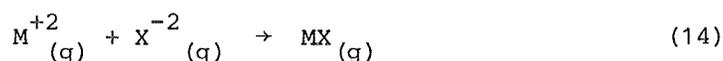
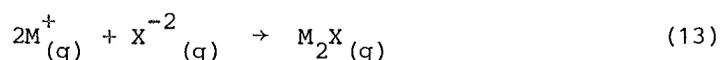
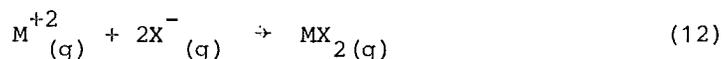
$$-\Delta H = \left[ (D_A - D_B)^2 + O_A O_B \right]^{1/2} \quad (11)$$

donde los parámetros D y O se obtienen empíricamente no pudiéndoseles asignar como en el caso de E y C algún significado físico.

Tabla 13.

| ACIDOS                                     | D     | O     | BASES                                      | D      | O      |
|--|-------|-------|--|--------|--------|
| H <sup>+</sup>                             | 311.6 | 81.95 | F <sup>-</sup>                             | -42.6  | 94.47  |
| Li <sup>+</sup>                            | 132.6 | 9.14  | Cl <sup>-</sup>                            | -16.0  | 63.57  |
| Na <sup>+</sup>                            | 112.6 | 5.86  | Br <sup>-</sup>                            | -10.5  | 54.50  |
| K <sup>+</sup>                             | 100.0 | 3.46  | I <sup>-</sup>                             | -3.6   | 47.06  |
| Ag <sup>+</sup>                            | 158.0 | 18.87 | O <sup>-2</sup>                            | -176.4 | 100.33 |
| CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>               | 204.8 | 50.00 | S <sup>-2</sup>                            | -135.0 | 62.06  |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> | 196.1 | 55.44 | Se <sup>-2</sup>                           | -122.9 | 9.77   |
| Br <sup>+</sup>                            | 224.5 | 38.48 | Te <sup>-2</sup>                           | -100.4 | 21.51  |
| Mg <sup>+2</sup>                           | 253.7 | 17.75 | OH <sup>-</sup>                            | -48.1  | 211.44 |
| Mn <sup>+2</sup>                           | 255.7 | 17.11 | CH <sub>3</sub> <sup>-</sup>               | -58.6  | 152.65 |
| Fe <sup>+2</sup>                           | 270.8 | 22.49 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>-</sup> | -54.6  | 159.35 |
| Co <sup>+2</sup>                           | 273.1 | 20.47 | CN <sup>-</sup>                            | -30.1  | 136.48 |
| Ni <sup>+2</sup>                           | 283.0 | 19.73 | NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>               | -75.9  | 97.76  |
| Cu <sup>+2</sup>                           | 293.0 | 21.63 | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>-</sup> | -39.9  | 150.92 |
| Zn <sup>+2</sup>                           | 281.4 | 22.44 | NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>               | -33.8  | 0.07   |
| Pb <sup>+2</sup>                           | 232.5 | 10.58 | H <sup>-</sup>                             | -29.8  | 145.22 |

En ésta ocasión los resultados obtenidos de  $\Delta H$  son más cercanos a los experimentales ( $\pm 5$  kcal/mol) que en la mayoría de los encontrados con la ecuación 8 para sistemas iónicos, teniendo-se además la opción de considerar reacciones como



donde los valores obtenidos con la ecuación 11 se deben multiplicar por 2 en las reacciones 13 y 14 para encontrar resultados satisfactorios.

Por último, si se desea comparar la interacción de un ácido (o base) con varias bases (o ácidos) es útil poder graficar las diferentes especies en términos de sus propios parámetros para realizar esto rápidamente. Cramer (65) rearrregla la ecuación 8 de manera que se tenga una expresión equivalente a la de una línea recta

$$-\frac{\Delta H}{C_B + E_B} = \frac{C_A + E_A}{2} + \frac{C_A - E_A}{2} R_B \quad (15)$$

donde

$$R_B = \frac{C_B - E_B}{C_B + E_B} \quad (16)$$

En la Tabla 14 se tabulan algunos valores de  $R_B$  (para los cuales se utilizan los datos de la Tabla 10) y en las figuras 5 y 6 se muestra la gráfica de la ecuación 15 y su similar para  $R_A$ .

Tabla 14.

| ACIDOS                             | $R_A$  | BASES    | $R_B$ |
|------------------------------------|--------|----------|-------|
| Iodo                               | 0.0    | Piridina | 0.691 |
| Fenol                              | -0.815 | THF      | 0.627 |
| Ion de bis(hexafluoracetilacetato) |        | DMSO     | 0.360 |
| cobre(II)                          | -0.415 | DMF      | 0.337 |
| Pentacloruro de antimonio          | -0.180 | Acetona  | 0.405 |
| Cloroformo                         | -0.903 | Benceno  | 0.854 |
| Metilcobaloxima                    | -0.713 | Amoniaco | 0.436 |
| Ion de bis(hexametildisililamino)  |        |          |       |
| zinc(II)                           | -0.638 |          |       |

Las ventajas de utilizar éstas gráficas son evidentes; en principio se obtiene fácilmente el valor de  $\Delta H$  para la interacción ácido-base multiplicando el valor de la intersección de la línea del ácido con el de  $R_B$  de la base medido en el eje  $-\Delta H / C_B + E_B$ , para multiplicar lo posteriormente por  $C_B + E_B$ . Por ejemplo para el aducto  $SbCl_5 \cdot DMF$

$$R_B ( DMF ) = 0.337$$

$$-\Delta H / C_B + E_B = 5.9 \text{ ( intersección del valor de } R_B \text{ de la DMF con la línea del } SbCl_5 \text{ )}$$

$$-\Delta H = 5.9 ( C_B + E_B )$$

$$-\Delta H = 21.89 \text{ kcal/mol}$$

Otro hecho importante, consiste en que inmediatamente, de manera cualitativa, se identifica cual especie interaccionara más "intensa

$$-\frac{\Delta H}{C_A + E_A}$$

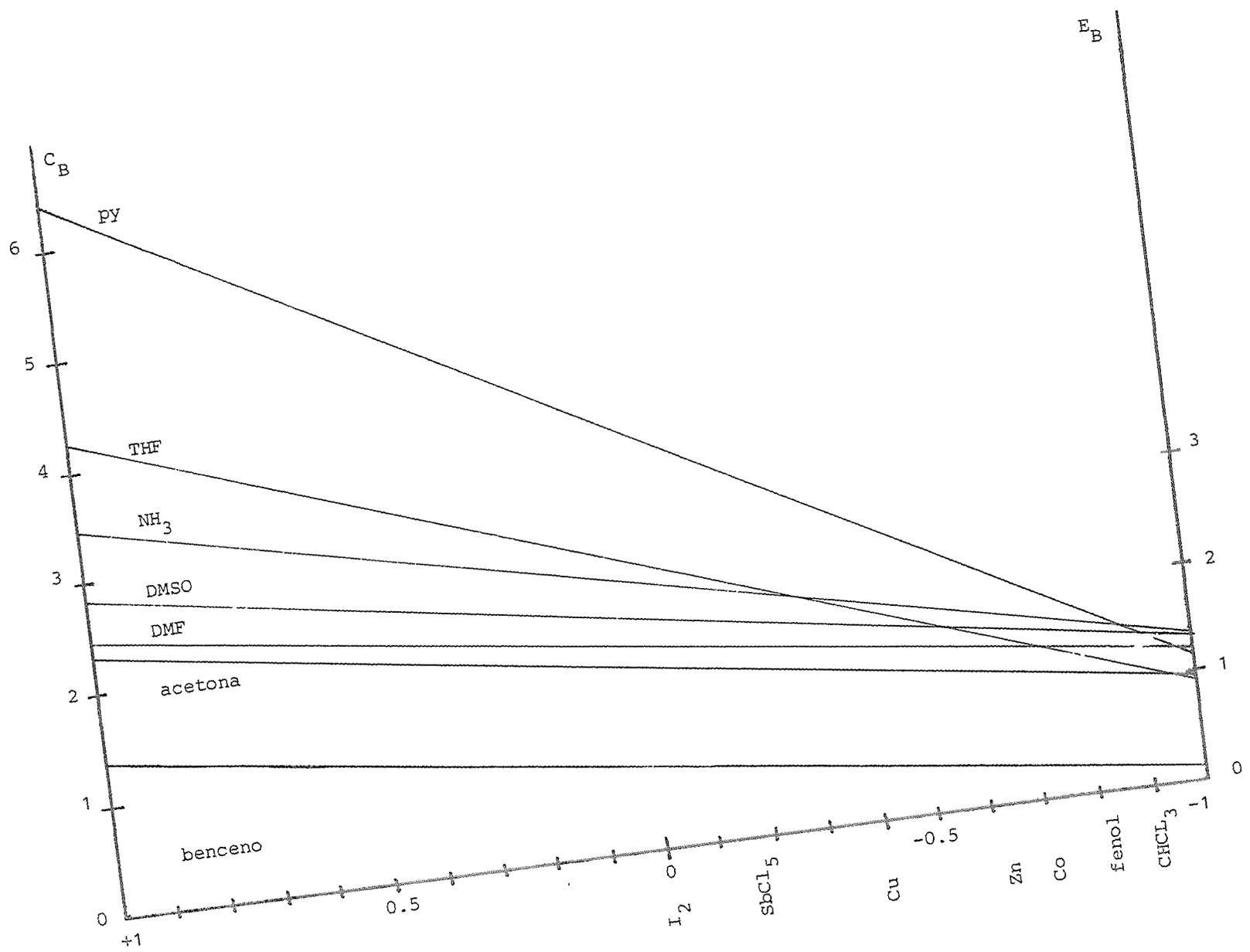


Figura 6.

$$\frac{\Delta H}{C_B + E_B}$$

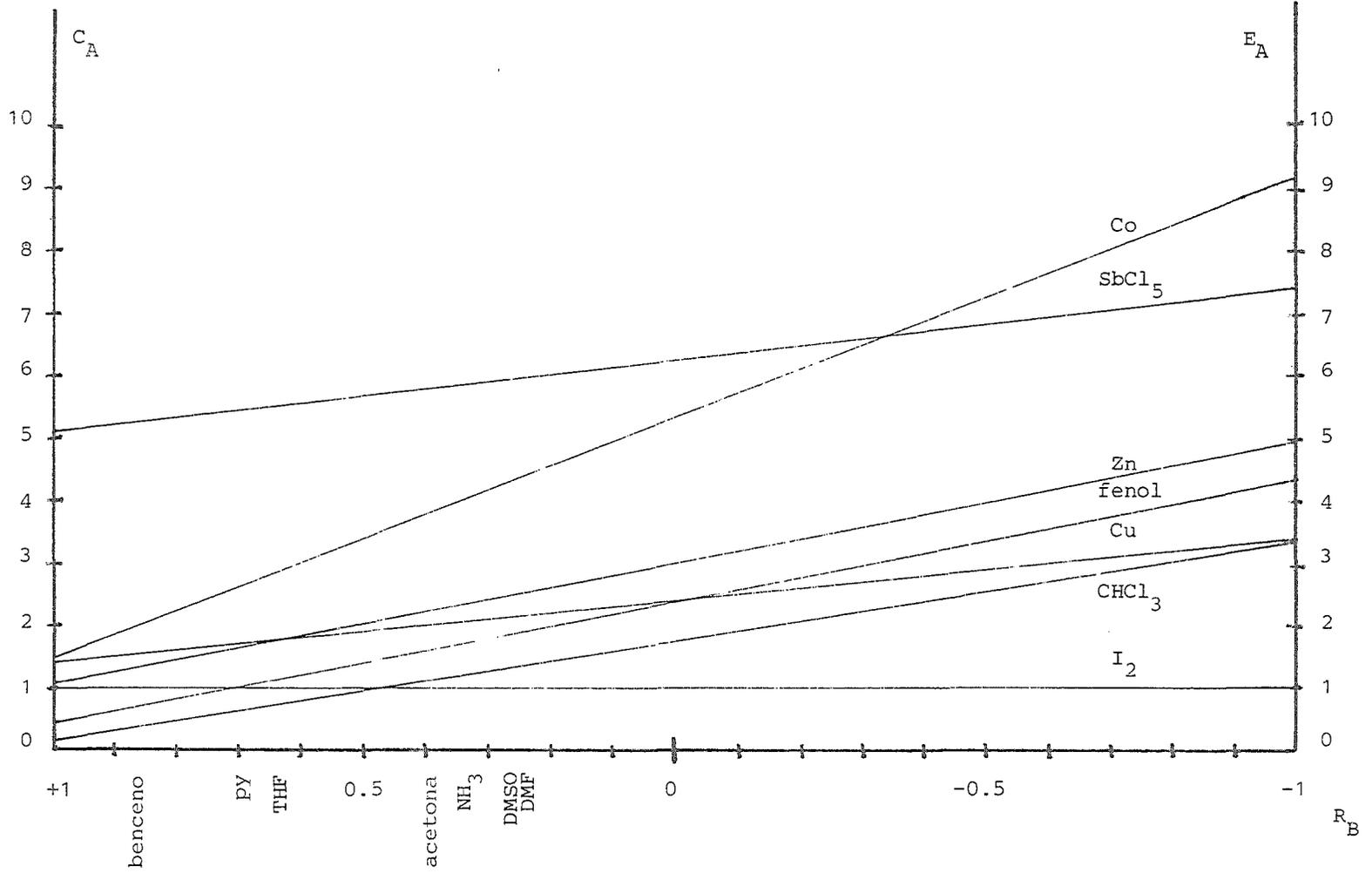


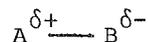
Figura 5.

mente" con las demas. Asi el  $\text{CHCl}_3$  será el ácido más debil para el benceno, la piridina y el THF, teniendo este comportamiento el  $\text{I}_2$  para la acetona,  $\text{NH}_3$ , DMSO y DMF ( Figura 5 ). También observamos que el THF es una base muy fuerte para el  $\text{SbCl}_5$ , pero no para el fenol ( Figura 6 ).

#### MODELO DE LOS NUMEROS DE ACEPTACION Y DONACION (MNAD)\*

La interacción soluto-disolvente se puede estudiar como un fenómeno ácido-base y es precisamente en este campo donde V.Gutmann (66) desarrolla su modelo de numeros de aceptación y donación en el que identifica a varios disolventes por medio de dos parámetros los cuales corresponden a las propiedades ácido-base de los mismos.

En este modelo se consideran las interacciones ion-disolvente y soluto-disolvente como resultado del ataque nucleofílico del disolvente actuando como donador de electrones en una región de baja densidad electrónica del sustrato



y / o por el ataque electrofílico del disolvente, actuando como aceptor de electrones en la región de alta densidad electrónica del mismo. Como resultado de cualquiera de estas interacciones hay un desplazamiento de carga negativa de A a B

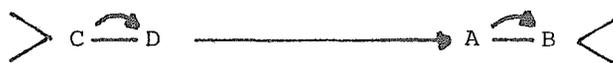
\* En este caso la traducción al español conserva el mismo sentido que en inglés, por lo tanto emplearemos la abreviatura de la manera indicada.

DONADOR  $\rightarrow A^{\delta+} - B^{\delta-}$  Incremento en las propiedades donadoras y reductoras de B.

$A^{\delta+} - B^{\delta-} \rightarrow$  ACEPTOR Incremento en las propiedades aceptoras y oxidantes de A.

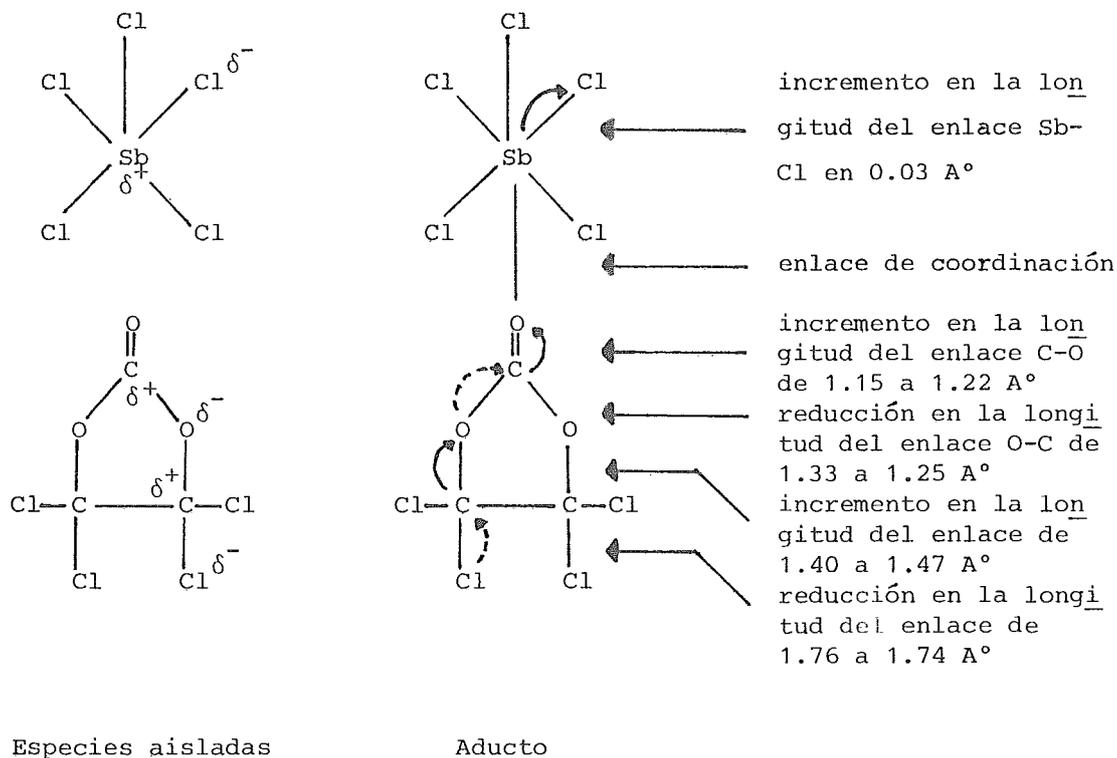
con lo que la longitud del enlace se incrementa, debilitandose al mismo tiempo. Así hay variaciones en la estructura del sustrato las cuales ha enumerado Gutmann como "las reglas de la variación del enlace" (66,67).

1ª REGLA. Cuanto menor es la distancia intermolecular  $D \rightarrow A$ , mayor es el alargamiento inducido en los enlaces intramoleculares adyacentes a la especie donadora y aceptora.



|   |   |   |
|---|---|---|
| incremento inducido<br>en la longitud del<br>enlace C-D en el<br>donador $>C-D$ | interacción<br>intermolecular<br>donador<br>aceptor | incremento induci<br>do en la longitud<br>del enlace A-B en<br>el aceptor A-B $<$ |
|---|---|---|

2ª REGLA. Un enlace  $\sigma$  se alarga cuando, como resultado de una interacción, el corrimiento de densidad electrónica es desde el átomo más electropositivo al más electronegativo (en la especie aislada) y se reduce cuando el corrimiento toma lugar desde el átomo más electronegativo al más electropositivo. En moléculas donde se encuentran átomos alternados de la misma electronegatividad se inducen alargamientos y reducciones del enlace de manera alternada.



En este contexto Gutmann identifica los llamados efecto de derrame ( spillover effect ) y efecto de acumulación ( pile up effect ) los cuales se explican en la siguiente figura.



Figura 7.

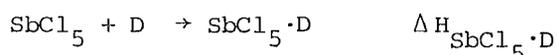
Tabla 15. Números de donación y aceptación para varios disolventes.

| DISOLVENTES        | $\delta_D$ | $\epsilon$ | DISOLVENTES     | NA   |
|--------------------|------------|------------|-----------------|------|
| Benceno            | 0.1        | 2.3        | Hexano          | 0    |
| Cloruro de tionilo | 0.4        | 9.2        | Eter dietílico  | 3.9  |
| Nitrometano        | 2.7        | 35.9       | THF             | 8.0  |
| Acetonitrilo       | 14.1       | 38.0       | Benceno         | 8.2  |
| Dioxano            | 14.8       | 2.2        | Tetracloruro de |      |
| Acetona            | 17.0       | 20.7       | carbono         | 8.6  |
| Agua               | 18.0       | 81.0       | Dioxano         | 10.8 |
| Eter dietílico     | 19.2       | 4.3        | Acetona         | 12.5 |
| THF                | 20.0       | 7.6        | Piridina        | 14.2 |
| DMF                | 26.6       | 36.1       | DMF             | 16.0 |
| DMSO               | 29.8       | 45.0       | Acetonitrilo    | 18.9 |
| Piridina           | 33.1       | 12.3       | DMSO            | 19.3 |
| Etilendiamina      | 55.0       | 14.2       | Diclorometano   | 20.4 |
| Amoniaco           | 59.0       | 17.0       | Cloroformo      | 23.1 |
| Trietilamina       | 61.0       |            | Metanol         | 41.3 |
|                    |            |            | Agua            | 54.8 |

Las ventajas para comprender ciertos fenómenos físicos y químicos como la formación de aductos, la solvatación de iones, la cinética de reacciones de sustitución, catálisis homogénea y heterogénea utilizando éstos parámetros están resumidas por Gutmann en su texto (66).

Con todo ésto se puede estudiar sistemáticamente los cambios en la estructura de un sustrato una vez que se le hace interactuar con un disolvente, es decir, se considera al sistema sustrato-disolvente (ácido-base o base-ácido) como un todo y no como la suma de sus constituyentes aislados.

El siguiente paso consiste en evaluar la capacidad donadora (básica) de los disolventes, lo cual se hace calculando el  $\Delta H$  para la reacción



en una solución muy diluida de dicloroetano. Se define así número de donación (ND) como

$$\text{ND} = -\Delta H_{\text{SbCl}_5 \cdot \text{D}} \quad (17)$$

Hay que aclarar, utilizando las palabras de Gutmann (68) que "como el  $\text{SbCl}_5$  es un aceptor duro los valores de ND no deben usarse para predecir interacciones con donadores blandos".

La capacidad aceptora que se caracteriza por el número de aceptación (NA), se obtiene como resultado del desplazamiento químico en la señal del  $^{31}\text{P}$  en RMN para la molécula  $\text{Et}_3\text{PO}$  en un disolvente determinado, utilizando al hexano como disolvente de referencia por un lado y por el otro el desplazamiento en el aducto  $\text{Et}_3\text{PO} \cdot \text{SbCl}_5$  en 1,2 dicloroetano, asignándole los valores de NA de 0 y 100 respectivamente.

Es interesante hacer notar que el NA está directamente relacionado con otros parámetros utilizados anteriormente para definir la polaridad de diferentes disolventes ( Z de Kosower, Y de Grunwald-Winstein y  $E_T$  de Dimroth-Reichardt (69) ) cuando esta magnitud se identificaba generalmente con la capacidad donadora de los mismos.

## COMENTARIOS

Drago ha sido un crítico constante de el HSAB argumentando sobre todo que aunque este principio es cualitativo, si se comparan cuantitativamente diferentes ácidos y bases las predicciones hechas por este se cumplirían en todos los casos. Utilizando especies comunes a ambos modelos se encuentra que esto no es necesariamente cierto. Más aun Drago intenta poner el principio HSAB en lenguaje matemático demostrando que en todas las ocasiones en que esto se logra las predicciones hechas son menos adecuadas a la realidad que las mostradas por su ecuación (70).

Otra de las objeciones consiste en que para evaluar una interacción de este tipo es necesario considerar al menos dos parámetros\* para cada especie. Pearson (71) sugiere al respecto la siguiente ecuación

$$\log K = S_A S_B + \sigma_A \sigma_B \quad (18)$$

donde  $S_A$  o  $S_B$  se identifican con la fuerza intrínseca de cada especie y  $\sigma_A$  o  $\sigma_B$  con la dureza o blandura de las mismas. Como se puede observar esta ecuación es similar a la 8 y no es consecuente con el principio HSAB, ya que si  $\sigma_A$  es un número grande para un ácido duro y  $\sigma_B$  un número grande para una base blanda el producto de ambos será grande violando el principio. Más aun, una de las críticas más constantes sobre esta ecuación es que no se aplica nunca que se habla de HSAB (72) y esto trae como resultado que en muchas ocasiones se confunda dureza con fuerza y blandura con debilidad, lo cual no necesariamente es cierto.

Analizando todo esto, Drago reescribe su ecuación de la siguiente manera (73)

\*Si se emplea unicamente un parámetro se acepta la idea incorrecta de que hay un orden absoluto de reactividad con respecto a éste. Como vemos esta crítica va dirigida igualmente al MNAD.

$$-\Delta H = \vec{A} \cdot \vec{B} \cos (\theta_A - \theta_B) \quad (19)$$

en donde los ácidos y las bases son representados por los vectores  $\vec{A}$  y  $\vec{B}$  en el espacio e,c. El producto punto entre estos dos vectores  $\vec{A} \cdot \vec{B} = \vec{A} \cdot \vec{B} \cos (\theta)$  da como resultado un escalar que corresponde al valor de  $\Delta H$ .

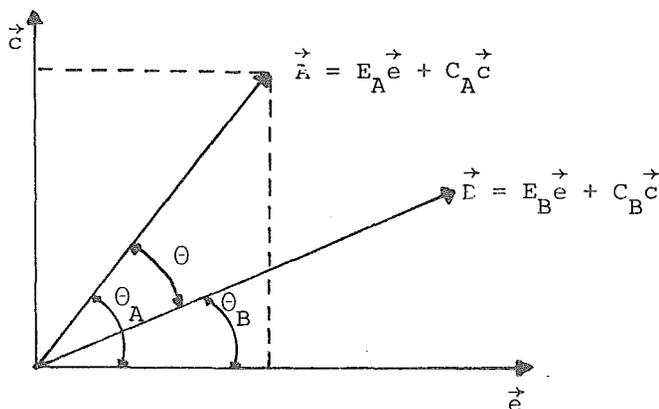


Figura 8.

La fuerza intrínseca de las especies está dada por la magnitud de los vectores  $\vec{A}$  y  $\vec{B}$

$$A = \sqrt{E_A^2 + C_A^2} \quad (20)$$

$$B = \sqrt{E_B^2 + C_B^2} \quad (21)$$

y la dureza o blandura ( $\theta$ ) se relaciona con el arctg de C/E. Así el cos de la diferencia es cercano a 1 cuando  $\theta_A$  y  $\theta_B$  son ambos grandes o pequeños (blando-blando y duro-duro respectivamente). Cuando  $\theta_A \gg \theta_B$  o  $\theta_B \gg \theta_A$  el  $\cos (\theta_A - \theta_B)$  es muy pequeño. Por lo tanto la ecuación 19 relaciona dureza-blandura con la fuerza de las especies y es consecuente con el principio HSAB.

Para probar la validez de esta ecuación escogí tres ácidos y tres bases, los cuales siguiendo las sugerencias de Drago se clasificaron como duros, intermedios y blandos. Los resultados obtenidos, cuando se les hace interaccionar aparecen en la siguiente tabla

| Acido                                 | A     | $\theta_A$                            | Clasificación Pearson            | Clasificación Drago                 |
|---------------------------------------|-------|---------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|
| BMe <sub>3</sub>                      | 6.37  | 15.48                                 | intermedio                       | blando                              |
| AlMe <sub>3</sub>                     | 16.96 | 4.86                                  | duro                             | intermedio                          |
| GaMe <sub>3</sub>                     | 13.33 | 3.77                                  | blando                           | duro                                |
| Base                                  | B     | $\theta_B$                            |                                  |                                     |
| Et <sub>2</sub> O                     | 3.39  | 73.51                                 | dura                             | dura                                |
| Et <sub>2</sub> S                     | 7.41  | 87.38                                 | blanda                           | blanda                              |
| py                                    | 6.51  | 79.64                                 | intermedia                       | intermedia                          |
| Interacción más probable Drago (HSAB) |       | Interacción más probable Pearson      | Interacción experimental (- ΔH ) | Interacción calculada (ecuación 19) |
| GaMe <sub>3</sub> - Et <sub>2</sub> O |       | AlMe <sub>3</sub> - Et <sub>2</sub> O | AlMe <sub>3</sub> -py 28.9       | 26.7                                |
| AlMe <sub>3</sub> - py                |       | BMe <sub>3</sub> - py                 | BMe <sub>3</sub> -py 17.6        | 18.0                                |
| BMe <sub>3</sub> - Et <sub>2</sub> S  |       | GaMe <sub>3</sub> - Et <sub>2</sub> S |                                  | Ga-py 21.18                         |

Tabla 16.

Se puede ver que como resultado de emplear un solo parámetro ( $\theta$ ) para clasificar las moléculas en duras o blandas se obtiene un orden diferente al dado por Pearson\* y que al emplear este modelo las predicciones hechas en términos de HSAB resultan totalmente falsas (Tabla 16, columna 1), o como diría Drago la dureza o blandura sólo son importantes cuando el producto de la fuerza intrínseca de varias moléculas es similar (73). Pero considerar esto únicamente resulta erróneo, ya que siguiendo este esquema el aducto más probable sería el  $\text{AlMe}_3 - \text{Et}_2\text{S}$  lo cual también resulta falso, como podemos notar en la Tabla 16.

En vista de lo anterior, creo que, todos los intentos de Drago por cuantificar HSAB en término de sus parámetros han fallado, lo cual no significa de ninguna manera que su modelo sea defectuoso, sino que más bien al tratar de reducir un principio tan general a una situación muy particular (interacciones gaseosas o en disolventes poco solvatantes, así como la eliminación del factor entropía en las mismas) los resultados que encuentra no se pueden llevar de regreso al modelo general.

Por lo tanto, tenemos que, no obstante la ambigüedad en la clasificación y la carencia de rigor en el empleo sistemático de la fuerza de los ácidos y bases (Ecuación 18), HSAB es un modelo cualitativo, útil para la predicción de la reactividad química y cuando se le emplea teniendo presente esta limitación se puede correlacionar muchísima información en cualquier campo de la química.

El modelo de Drago a pesar de los grandes esfuerzos que se han realizado para mejorarlo es aun bastante limitado, pero dentro de sus fronteras es una excelente herramienta.

Gutmann, por otra parte sustenta el modelo con menos posibilidades de desarrollo, pero que en su estado actual es capaz de explicar muchísimos fenómenos de la química en solución.

\*Volvemos a recordar al propio Pearson en el sentido de que cuantificar HSAB le reduce generalidad.

## II ESTUDIO TEORICO DEL ANHIDRIDO MALEICO.

Se quiere, en esta segunda parte, identificar de manera más adecuada el comportamiento del AM. Para ello, se calculan diferentes parámetros del mismo, gracias a los cuales pensamos que la clasificación de esta molécula como ácido intermedio es la más acertada. Posteriormente se realizan dos trabajos paralelos, el primero consiste en estudiar diferentes aductos del AM y el segundo en caracterizar una superficie metálica (magnesio) empleando para ello dos modelos diferentes. Ambos trabajos convergen (con las limitaciones adecuadas) en el cálculo del aducto AM-Mg.

### ADUCTOS DE ANHIDRIDO MALEICO

Aquí se abordará un estudio comparativo de diferentes aductos de anhídrido maleico ( AM ), donde actúa este, en la mayoría de los casos, como un aceptor de carga ( ácidos según Pearson, ver Tabla 4 ). Es importante recalcar el hecho de que los resultados obtenidos no tienen valor por sí mismos ya que el metodo de cálculo empleado\* (74) aunque ha sido utilizado exitosamente en estudios de catálisis (75) da resultados exagerados tanto en relación a las energías de estabilización como a distancia se refiere. Este problema que ya ha sido ampliamente discutido (76,77) no evita que el CNDO se siga empleando, sobre todo en cálculos en los que se quieren establecer comparaciones y tendencias de comportamiento entre diferentes moléculas; tal es nuestro caso.

En la tabla 17 se dan algunas definiciones que se utilizaran constantemente y en el Apendice 1 los parámetros utilizados.

Vale la pena aclarar que en todos los aductos se aproximaron las moléculas sin cambiar la geometría de las mismas, lo cual nos da la primera idea del tipo de interacción que se presenta, ya que para un

\*Una versión modificada del CNDO parametrizada para realizar cálculos entre moléculas.

estudio más exacto en cada punto se debería optimizar dicha geometría.

Tabla 17.

|   |  |
|---|--|
| $E_{\text{est}} = E_{\text{Aduc}} - (E_{\text{A}} + E_{\text{B}})_{\infty}$ | <p>la energía de estabilización <math>E_{\text{est}}</math> corresponde a la diferencia de energía de las moléculas en el aducto <math>E_{\text{Aduc}}</math> y estas aisladas <math>(E_{\text{A}} + E_{\text{B}})_{\infty}</math></p> |
| $TC = q_{\text{A}} - q_{\infty}$  | <p>la transferencia de carga (TC) corresponde a la diferencia de densidad electrónica de una molécula en el aducto <math>q_{\text{A}}</math> y la misma aislada <math>q_{\infty}</math></p>  |
| $D_i = \sum_{\mu=1}^{nd} C_{i\mu}^2$  | <p><math>D_i</math> es la contribución relativa del donador (base) en el orbital molecular <math>i</math> del aducto</p>   |
| $A_i = \sum_{\mu=nd+1}^{nd+na} C_{i\mu}^2$                                  | <p><math>A_i</math> es la contribución relativa del aceptor (ácido) en el orbital molecular <math>i</math> del aducto</p>  |
| $A_i + D_i = 1$   | <p><math>nd</math> y <math>na</math> son respectivamente el número del orbital molecular del donador y del aceptor</p>   |

## ANHIDRIDO MALEICO

En el cálculo de esta molécula se utilizaron las distancias interatómicas reportadas por Herndon (78), las cuales aparecen en la siguiente figura

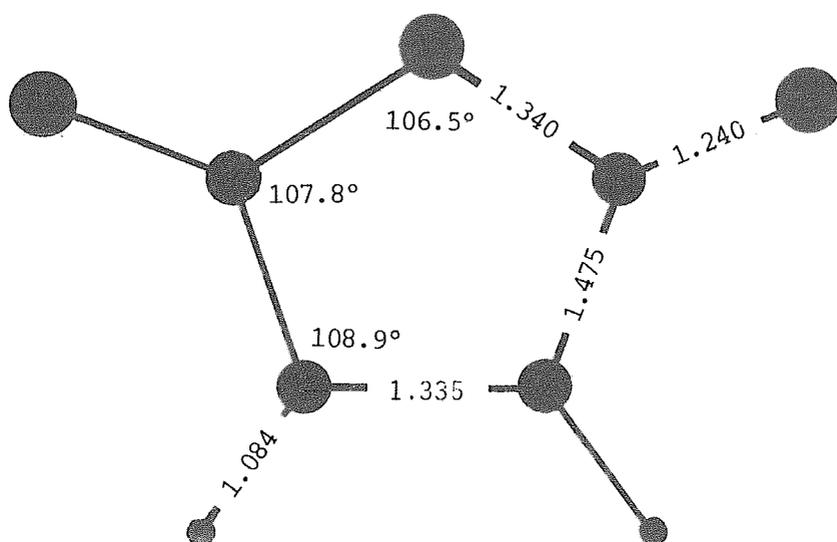


Figura 9.

Los ordenes de enlace y las cargas atómicas se reportan en la Figura 10 y los valores de HOMO y LEMO así como los de potencial de ionización y afinidad electrónica en la Tabla 18 junto con las demás especies estudiadas. Por último el diagrama de orbitales moleculares aparece en la Figura 11.

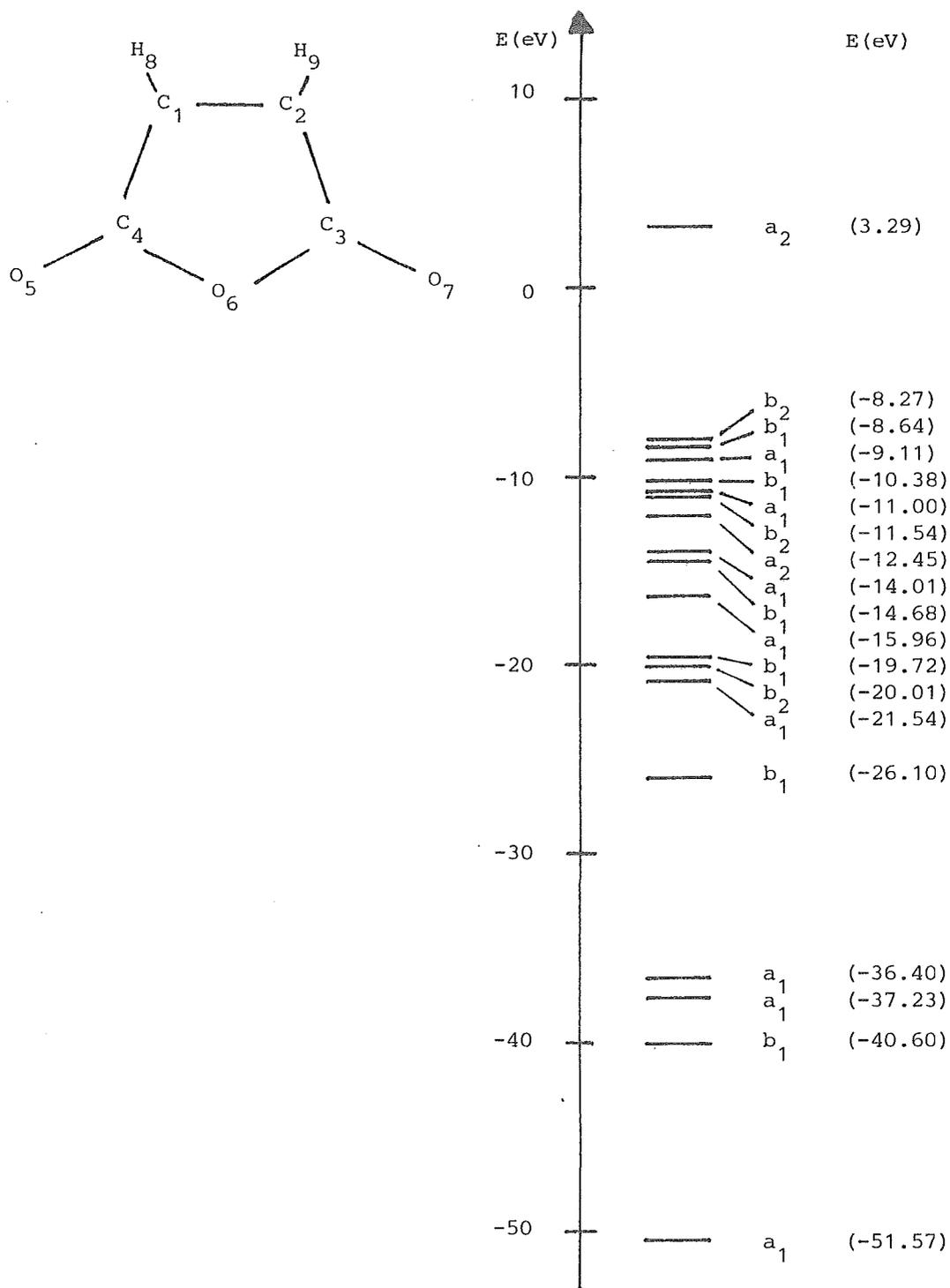


Figura 11.

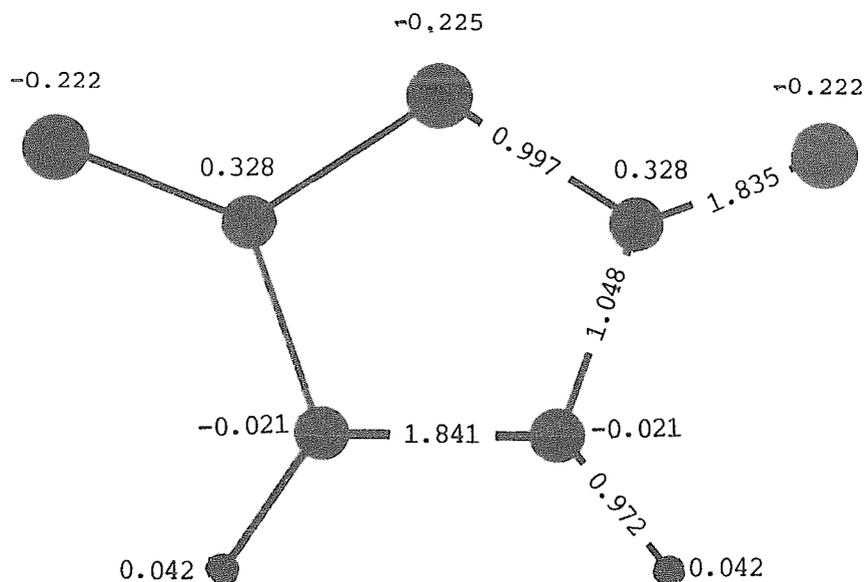


Figura 10.

ADUCTO  $AM-PH_3^*$

El aducto  $AM-PH_3$  se calculó originalmente empleando el método CNDO parametrizado por Højer y Meza (80) con la idea de determinar las densidades de carga electrónica en el aducto  $(AM-PH_3)_2$  para el cual ya no existía el doble enlace  $C=C$  en el AM y los hidrógenos en la fosfina se situaban a  $90^\circ$  uno del otro. Esto se debe a que Douglas (81) en el artículo que dió motivo a éste trabajo propone que las densidades electrónicas para el aducto  $(TCNE-P\phi_3)_2$  son las siguientes

\*Las distancias para la fosfina fueron tomadas de la referencia (79).

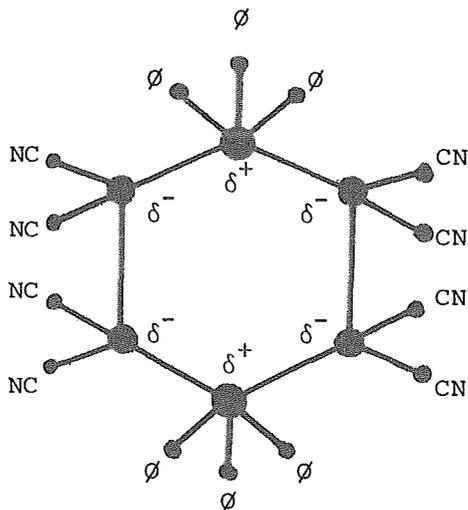


Figura 12.

Como ya se comentó la idea original de ésta tesis consistía en sintetizar anillos como el anterior (o similares) y utilizarlos como ligantes en la síntesis de nuevos compuestos de coordinación. Sin embargo, la realización de un trabajo teórico experimental en el que ambos aspectos del mismo se complementaran, surgió como una nueva e interesante posibilidad, por medio de la cual, se intentaría corroborar si las predicciones de Douglas, en cuanto a la distribución de densidad de carga negativa en ésta especie eran las adecuadas. Existía evidentemente la limitación propia del tamaño del aducto, es decir, el trabajar con  $P\emptyset_3$  resultaba prohibitivo para el método por el número de funciones base requeridas, es por ésto que se substituyeron los bencenos por hidrógenos. Así mismo se incrementó la distancia C=C a la correspondiente a una ligadura sencilla. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 13.

Como podemos observar la distribución de densidad de carga electrónica es diferente a la predicha por Douglas. Se investigó posteriormente si éste aducto sería estable con respecto a las moléculas de las cuales provenía ( AM y  $PH_3$  ), resultando que sí lo era con una  $E_{est} = -12.83$  eV. para la distancia utilizada que correspondía a la de un enlace sigma C-P. Los valores de HOMO y LEMO para este aducto (-7.75 y 2,63 eV. respectivamente) sugerian la posibilidad de que el mismo, fuera aceptor de carga, es por ésto que se repitió el cálculo dándole esta vez

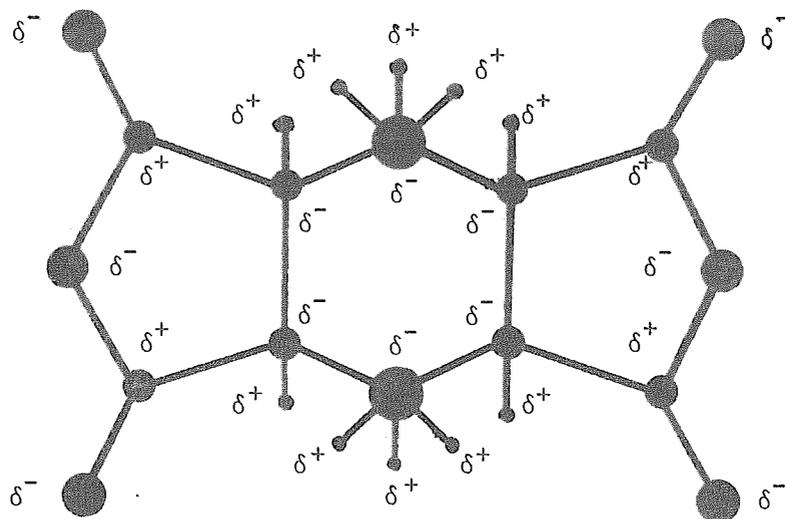


Figura 13.

una carga negativa para poder evaluar su afinidad electrónica la cual resulto de 1.7 eV. valor que lo identifica claramente con ésta propiedad.

Posteriormente se decidió calcular el aducto en la relación 1-1, empleando para ello otro programa (74), el cual resulta más adecuado para estudiar interacciones moleculares en las que se aproximan los reactivos hasta alcanzar una distancia de equilibrio, situación que nos parecía más interesante que la de colocar rígidamente las moléculas a una distancia determinada. Así, con éste programa, se calculó el aducto 1-1 utilizando el arreglo que se muestra en la Figura 14. Los resultados obtenidos (Tabla 18 y 19, pag.49 y 50) empleando orbitales d en el fósforo, nos indican que ésta molécula actuaría como un aceptor de carga en contra de lo que se predice utilizando sus valores de AE y LEMO. Repetimos el cálculo a la distancia de equilibrio sin considerar los orbitales d y en ésta ocasión la transferencia de carga es en el sentido esperado por el empleo de los parámetros anteriores (+0.019e), lo cual nos sugiere que es la presencia de éstos, la responsable del comportamiento ácido de ésta molécula.

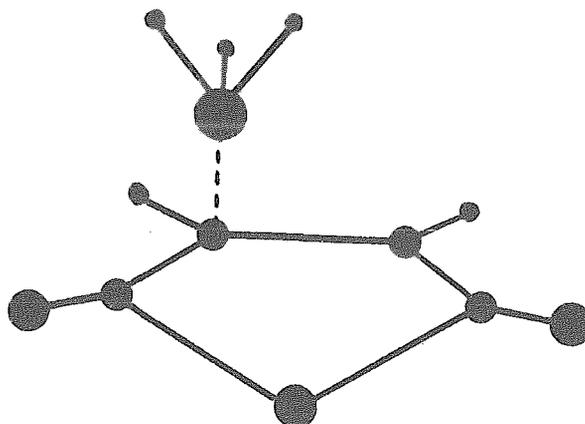


Figura 14.

ADUCTO AM-H<sub>2</sub>O (82)

Las dos moléculas se aproximaron como se muestra en la Figura 15 cuidando que la dirección del enlace O-H<sub>1</sub> fuese paralela a la del C<sub>4</sub>-O<sub>6</sub> del AM, de manera que la distancia entre el H<sub>1</sub> del agua y éste oxígeno fuese mínima\*. Se evaluaron seis puntos, encontrándose el mínimo a 1.55 Å, para el cual se tiene una transferencia de carga sobre el AM de 0.203 e, resultado que concuerda con el comportamiento predicho para ambas especies. Es importante hacer notar que debido a ésta interacción el H<sub>1</sub> del agua se vuelve más positivo (+0.147 e) y el O<sub>2</sub> del AM más negativo (-0.065 e) debilitándose los enlaces de estos átomos con el O y el C<sub>4</sub> respectivamente. Estamos pues en una situación que sugiere el rompimiento de ambos enlaces para la formación del ácido maleico ya que el enlace H<sub>1</sub>-O<sub>2</sub> se fortalece. Otros de los resultados obtenidos para éste aducto aparecen en la Tabla 19.

\*Con lo cual se podrá realizar un estudio posterior para la formación de ácido maleico.

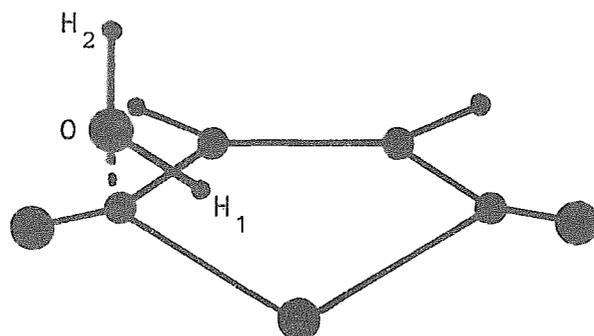


Figura 15.

ADUCTO AM-S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>

La estructura electrónica y la reactividad del S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> han despertado recientemente mucho interés (83-88) ya que presenta un interesante carácter anfotérico. Este fue investigado en un trabajo paralelo (89,90) en el cual se hizo interaccionar ésta molécula con AM para identificar así su comportamiento como donador y con piridina para observar el de aceptor, calculando en ambas ocasiones dos configuraciones diferentes. De los resultados obtenidos utilizaremos aquí únicamente algunos de los concernientes al aducto con AM, como la transferencia de carga y los cambios en los ordenes de enlace en ésta molécula, ya que lo que nos interesa es investigar la reactividad de la misma, así como los cambios que se operan en ella en los diferentes productos en los que forma parte. Todos estos valores se encuentran en las tablas 18 y 19.



Es importante hacer notar que una vez concluido el cálculo apareció un artículo de Wurm, Regel y Hallensleben (92) en el que discuten la formación de un aducto entre 2 AM y 1 py como intermediario en una reacción de polimerización. El primer paso en la obtención de ésta especie es el ataque del nitrógeno de la piridina a uno de los carbonos del doble enlace en el AM, resultando esta situación equivalente al aducto (  $\perp$  ). Lo que resulta importante es que es precisamente el otro aducto el de mayor estabilidad, así, como en el que se presenta la mayor transferencia de carga ( Tabla 19 ). Es por esto que pensamos que la formación del aducto (  $\parallel$  ) no se debe eliminar en la explicación del intermediario formado (93).

Finalmente, en la siguiente figura se comparan las densidades de carga electrónica del aducto propuesto por Wurm et al. con el nuestro, observándose que los " efectos de acumulación y derrame " utilizados por Gutmann en la explicación de las densidades de carga electrónica en los aductos se cumplen plenamente en nuestro caso.

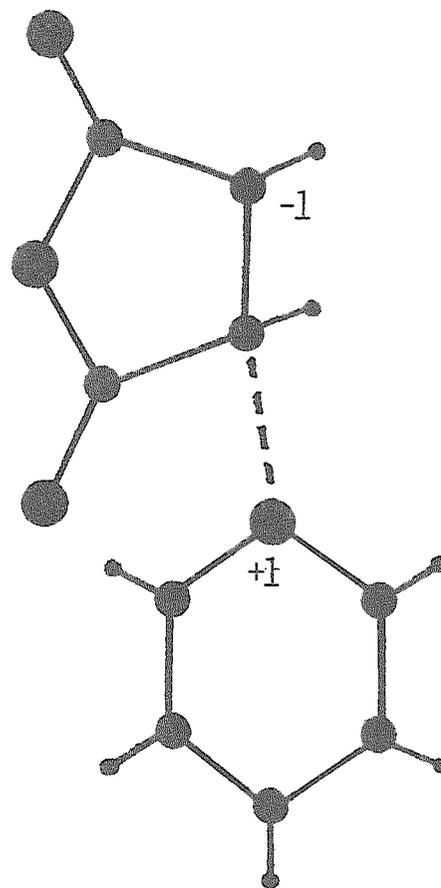
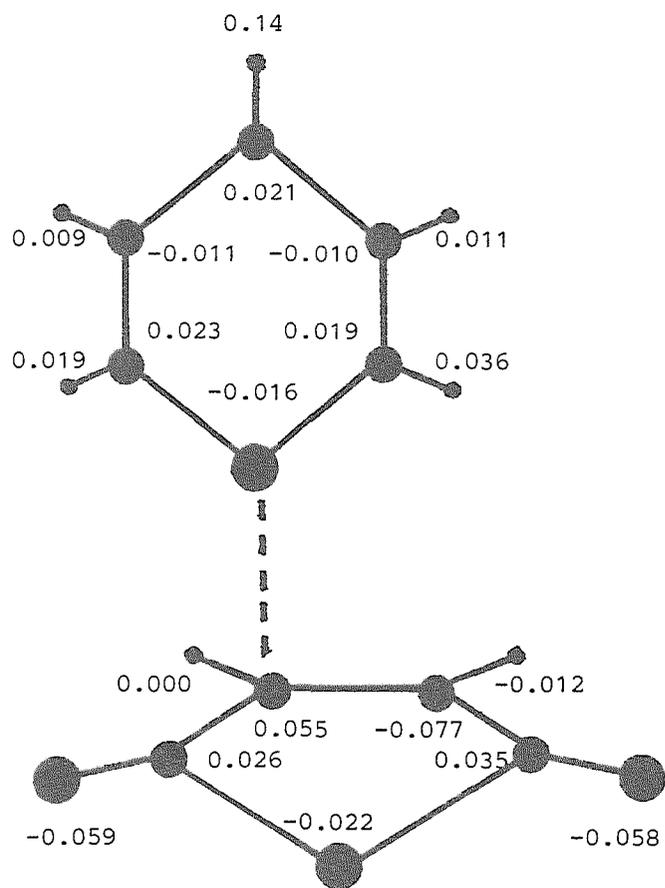
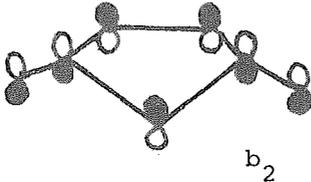
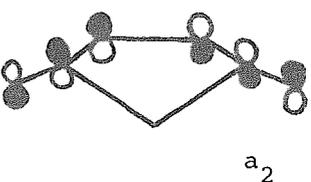
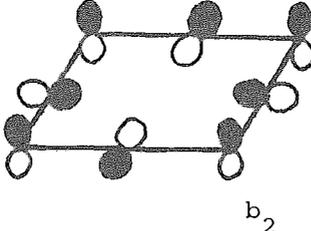
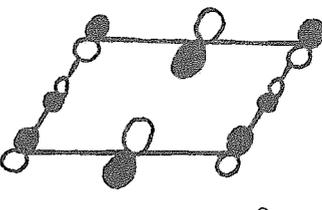
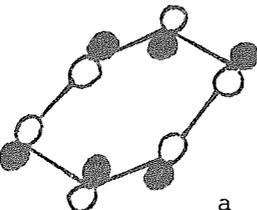
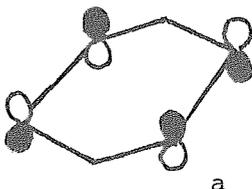


Figura 17.

Figura 18. HOMO y LEMO de las diferentes moléculas.

| MOLECULA                                     | HOMO  | carácter*        | LEMO   | carácter         |
|--|---|------------------|--|------------------|
| AM<br>$C_{2v}$                               |    | e(C=C)<br>e(C=O) |    | a(C=C)<br>a(C=O) |
| PH <sub>3</sub><br>$C_{3v}$                  |    | e(P-H)           |    | a(P-H)           |
| S <sub>4</sub> N <sub>4</sub> **<br>$D_{2d}$ |   | e(S-S)           |   | a(S-S)           |
| H <sub>2</sub> O<br>$C_{2v}$                 |  | n(O-H)           |  | a(O-H)           |
| Py<br>$C_{2v}$                               |  | e(C-C)           |  | a(C-C)           |

\*El carácter predominante de cada OM. se indica con la siguiente notación: e, enlace a, antienlace n, no enlace por ejemplo e(S-S) indica que este OM. es básicamente de enlace entre los dos azufres.

\*\* Este diagrama es una simplificación ya que el S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> no es plano.

Tabla 18.

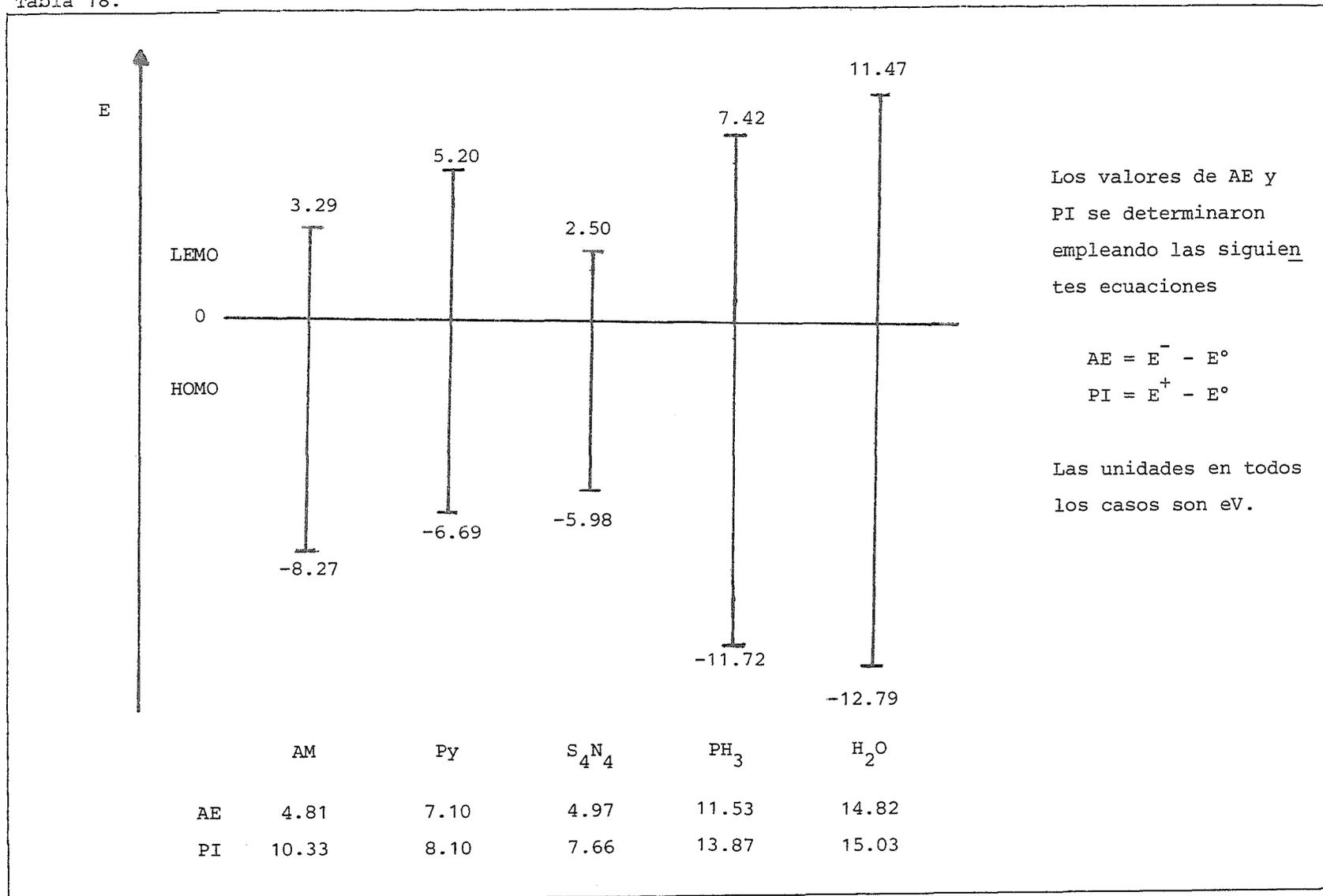


Tabla 19.

|                    | AM     | H <sub>2</sub> O | py      | py ⊥   | PH <sub>3</sub> | S <sub>4</sub> N <sub>4</sub> ⊥ | S <sub>4</sub> N <sub>4</sub> |
|--------------------|--------|------------------|---------|--------|-----------------|---------------------------------|-------------------------------|
| D <sub>eq</sub> A° |        | 1.550            | 1.850   | 2.100  | 2.700           | 2.300                           | 2.100                         |
| E <sub>est</sub>   |        | -4.770           | -12.380 | -2.680 | -6.348          | -11.290                         | -12.220                       |
| TC                 |        | 0.203            | 0.280   | 0.114  | -0.115          | 0.371                           | 0.226                         |
| enlaces            |        |                  |         |        |                 |                                 |                               |
| C=C                | 1.841  | 1.851            | 1.548   | 1.721  | 1.769           | 0.590                           | 1.106                         |
| C=O                | 1.835  | 1.537            | 1.611   | 1.819  | 1.824           | 1.570                           | 1.604                         |
| C-C                | 1.048  | 0.979            | 1.001   | 1.021  | 1.009           | 1.160                           | 1.152                         |
| C-O                | 0.997  | 0.994            | 0.936   | 1.027  | 1.009           | 1.001                           | 0.980                         |
| C-H                | 0.972  | 0.970            | 0.943   | 0.968  | 0.939           | 0.854                           | 0.362                         |
| enlace aducto      |        |                  |         |        |                 |                                 |                               |
|                    |        | O-C              | C-C     | N-C    | P-C             | =C-S                            | S-H                           |
|                    |        | 0.277            | 0.177   | 0.097  | 0.112           | 0.379                           | 0.537                         |
| cargas             |        |                  |         |        |                 |                                 |                               |
| C <sub>1</sub>     | -0.021 | -0.009           | -0.059  | 0.033  | 0.046           | -0.197                          | -0.266                        |
| C <sub>2</sub>     | 0.328  | 0.455            | 0.397   | 0.332  | -0.334          | 0.366                           | 0.406                         |
| O <sub>1</sub>     | -0.222 | -0.405           | -0.373  | -0.258 | -0.215          | -0.315                          | -0.357                        |
| O <sub>2</sub>     | -0.255 | -0.320           | -0.310  | -0.267 | -0.248          | -0.243                          | -0.230                        |
| H                  | 0.042  | 0.044            | 0.050   | 0.037  | -0.065          | 0.083                           | 0.200                         |

TABLA 20. Contribución del AM a los diferentes orbitales de los aductos.

|                                    |      | E(eV.) | contribución<br>AM* |
|------------------------------------|------|--------|---------------------|
| AM-PH <sub>3</sub>                 | HOMO | -7.263 | 0.490               |
|                                    | LEMO | 2.735  | 0.968               |
| AM-H <sub>2</sub> O                | HOMO | -7.121 | 0.960               |
|                                    | LEMO | 3.919  | 0.959               |
| AM-py                              | HOMO | -4.514 | 0.564               |
|                                    | LEMO | 4.211  | 0.286               |
| AM-py ⊥                            | HOMO | -6.224 | 0.371               |
|                                    | LEMO | 3.669  | 0.909               |
| AM-S <sub>4</sub> N <sub>4</sub> ⊥ | HOMO | -2.976 | 0.936               |
|                                    | LEMO | 0.251  | 0.037               |
| AM-S <sub>4</sub> N <sub>4</sub>   | HOMO | -3.037 | 0.987               |
|                                    | LEMO | 0.054  | 0.004               |

\*Estos valores se obtuvieron empleando las ecuaciones de la Tabla 17.

## COMENTARIOS

Como se puede observar en la Tabla 19 en todos los aductos se cumplen las predicciones hechas a partir de los resultados de la Tabla 18, es decir, la transferencia de carga en todos los casos (excepto para la fosfina y en esta ocasión la predicción es también correcta) es hacia el AM, y este comportamiento lo identificaría como un ácido blando según el modelo de Pearson (Tabla 4).

También de manera general se nota que al aumentar la densidad de carga sobre el AM, esta se distribuye en su LEMO (Figura 18), el cual es básicamente un orbital molecular de antienlace para el enlace C=C y C=O, con lo cual explicamos cualitativamente porque son esas uniones las más afectadas en los aductos. Lo mismo podríamos decir del HOMO del  $S_4N_4$  el cual es predominantemente un enlace S-S y que en el aducto prácticamente desaparece, igual suerte, pero en menor grado sufren los enlaces que más participan en el HOMO de las demás moléculas.

En la Tabla 20 se encuentran las contribuciones del AM a diferentes orbitales de los aductos, en donde una rápida revisión de las mismas nos indica que el considerar únicamente la interacción entre HOMO y LEMO de los donadores y aceptores es finalmente una simplificación del problema, ya que según este esquema esperaríamos contribuciones mayoritarias en el LEMO de los aductos, del AM, ya que este último participa básicamente con éste orbital en el enlace.

### CALCULO DE LA INTERACCION DEL AM SOBRE UNA SUPERFICIE DE Mg.

Una de las aproximaciones más comunes en el cálculo de un cúmulo metálico es la de incrementar el número de átomos hasta que alguno de los parámetros del metal sea reproducido, utilizandose generalmente la energía de Fermi como dicho parámetro. Este criterio fue el que se siguió en ésta parte del trabajo el cual describiremos después de aclarar algunos términos.

#### Energía de Fermi y función trabajo (94)

La función trabajo nos indica la cantidad de energía necesaria que hay que aplicar a un metal para que puedan escapar de él electrones. Estrictamente se le está ionizando, pero el valor de energía necesario para ello es diferente (generalmente menor) al potencial de ionización del átomo metálico en estado gaseoso, condición experimental en la cual se define ésta magnitud.

Por otro lado la energía de Fermi se refiere a la energía del " orbital molecular " ocupado de más alta energía del metal, el HOMO según nuestra nomenclatura, pero entonces ¿ no son ambas iguales ?. La respuesta la encontramos en la siguiente figura

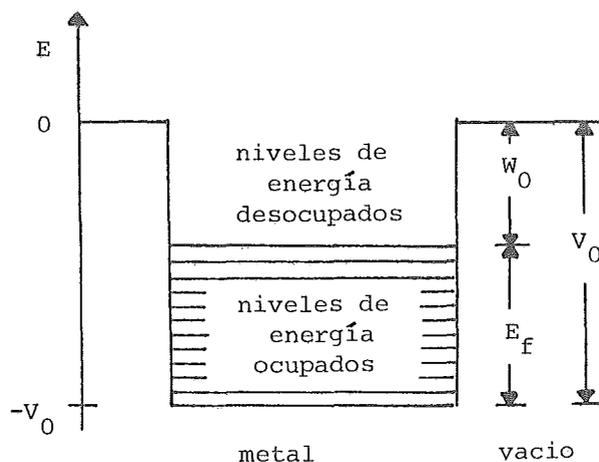


Figura 19.

Como podemos observar el nivel de energía que definen  $W_0$  (función trabajo) y  $E_f$  (energía de Fermi) es el mismo, pero las dos magnitudes son diferentes ya que parten cada una de un lugar distinto. Por lo tanto tenemos

$$V_0 = E_f + W_0 \quad (22)$$

sin embargo es comun encontrar en la literatura (95,96,97) que cuando se refieren a esta posición se le nombra como nivel de Fermi y su valor es el mismo que el de la función trabajo. Por ejemplo, para el Cu,  $W_0$  es igual a 4.1 eV. y  $E_f =$  a 7.1 y se habla de un nivel de Fermi con valor de -4.1 eV.. Esta observación se hace ya que a lo largo de la elaboración de este trabajo se ha presentado esta "definición" como un problema constante que vale la pena aclarar de una vez.

Energía de cohesión (98).

Se define como la energía que pierde un átomo metálico cuando forma parte del metal. Se le puede reconocer como la energía de estabilización por átomo y se calcula de acuerdo con la siguiente ecuación

$$E_c = \frac{E_T - nE_1}{n} \quad (23)$$

Si evaluamos esta energía de cohesión utilizando los resultados obtenidos directamente de los cálculos (del tipo CNDO, EH, etc) encontraremos una gran discrepancia con el resultado experimental. Esto se debe principalmente a que la energía de estabilización de un átomo es proporcional al número de vecinos que tenga (96), así, en el metal el número de coordinación es constante y único para cada átomo, mientras que en el modelo teórico tal vez uno o dos de ellos posean un número de vecinos similar al real. Es por esto que se requiere calcular una energía de cohesión " promedio "  $E_{cp}$  y lo haremos siguiendo la formula sugerida por Fassaert (95)

$$E_{cp} = \frac{\frac{E_c}{\overline{NC}} \times NC}{n} \quad (24)$$

donde  $E_c$  es la energía de cohesión,  $\overline{NC}$  el número de coordinación promedio del cúmulo,  $NC$  el número de coordinación real y  $n$  el número de átomos.

Hemos querido aclarar estos términos porque serán los que utilizaremos para identificar cuando tenemos una representación adecuada del metal, resultando que el parámetro más importante para nosotros es el de la energía de Fermi, ya que este será el encargado de identificar las propiedades donadoras del mismo.

El método de cálculo utilizado fue el CNDO (74) que empleamos anteriormente para el caso de los aductos ya que diferentes versiones del mismo se han empleado en éste tipo de estudios (97) y aunque recientemente (99) ha recibido varias críticas suponemos que es lo suficientemente adecuado no solo para representar al metal sino sobretodo para estudiar la interacción de éste con el AM.

#### CALCULO DEL CUMULO DE MAGNESIO

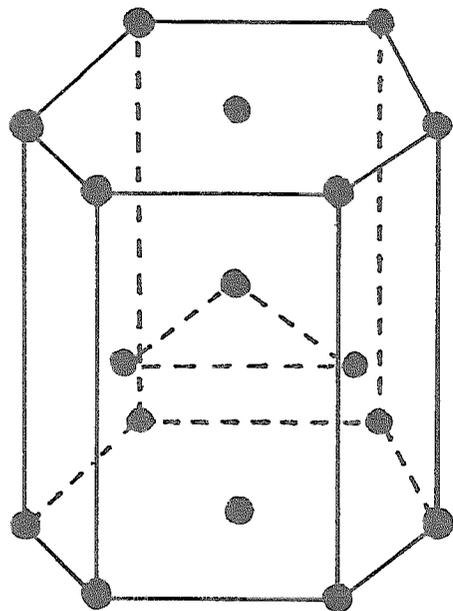
El magnesio presenta un empaquetamiento hexagonal con número de coordinación 12. Este arreglo, así como las superficies más importantes del mismo se encuentran en la Figura 20.

En la identificación de los planos hemos seguido la notación de Miller-Bravais (100).

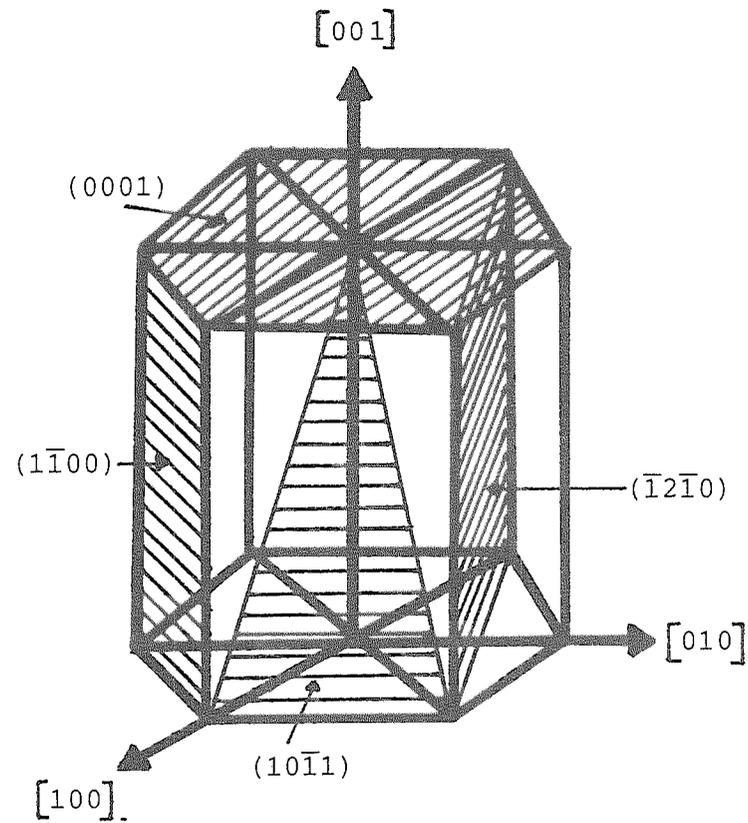
El cálculo se realizó partiendo de un átomo de magnesio al cual se le fueron adicionando la cantidad necesaria de átomos de manera que se tuviera una representación adecuada del metal. Esto se hizo generando tres estructuras diferentes

- 1) Mg A    Corresponde al plano ( 0001 ) pero la adición de átomos es únicamente en una superficie.
- 2) Mg B    Se identifica también con el plano ( 0001 ) pero en esta ocasión se adicionan átomos en capas paralelas inferiores.
- 3) Mg C    Es el correspondiente al plano (  $\bar{1}\bar{1}00$  ).

Los resultados obtenidos se encuentran en las Tablas 21, 22 y 23.



CELDA HEXAGONAL

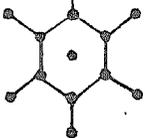
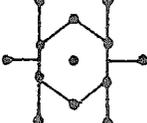
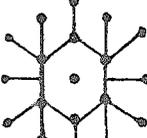
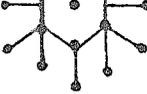


INDICES DE MILLER-BRAVAIS

Figura 20.

Tabla 21.

Mg A

|         | GEOMETRIA  | $\Delta F^*$ | $\overline{EC}^*$ | $\overline{NC}^*$ | HOMO ( $F_f$ ) |
|---------|--|--------------|-------------------|-------------------|----------------|
| Mg 1    |   |              |                   |                   | -7.64          |
| Mg 7    |   | -10.40       | 3.57              | 3.42              | -4.68          |
| Mg 10   |   | -9.26        | 3.70              | 3.0               | -4.22          |
| Mg 13   |   | -8.54        | 2.84              | 2.84              | -3.49          |
| Mg 13'  |   | -11.11       | 2.77              | 3.69              | -4.97          |
| Mg 19   |   | -12.62       | 1.80              | 4.42              | -2.61          |
| Mg exp. |  |              | 1.53              | 12                | -3.68          |

\*  $\Delta E$ . Energía de estabilización por átomo ( eV ).

\*  $\overline{EC}$ . Energía de cohesión promedio ( eV ).

\*  $\overline{NC}$ . Número de coordinación promedio.

Tabla 22.

Mg B

|         | GEOMETRIA   | $\Delta E^*$ | $\overline{EC}^*$ | $\overline{NC}^*$ | HOMO ( $E_f$ ) |
|---------|---|--------------|-------------------|-------------------|----------------|
| Mg 1    |    |              |                   |                   | -7.64          |
| Mg 7    |    | -10.40       | 3.57              | 3.42              | -4.68          |
| Mg 10   |       | -13.14       | 3.28              | 4.80              | -3.36          |
| Mg 13   |     | -13.92       | 2.31              | 5.53              | -1.34          |
| Mg 15   |   | -14.21       | 2.03              | 5.60              | -3.02          |
| Mg 17   |   | -14.06       | 1.87              | 5.29              | -3.46          |
| Mg exp. |   |              | 1.53              | 12                | -3.68          |

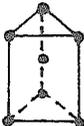
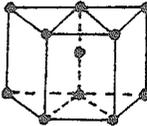
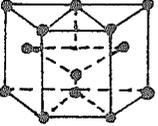
\* $\Delta E$ . Energía de estabilización por átomo ( eV ).

\* $\overline{EC}$ . Energía de cohesión promedio ( eV ).

\* $\overline{NC}$ . Número de coordinación promedio.

Tabla 23.

Mg C

|         | GEOMETRIA   | $\Delta E^*$ | $\overline{EC}^*$ | $\overline{NC}^*$ | HOMO ( $E_f$ ) |
|---------|---|--------------|-------------------|-------------------|----------------|
| Mg 1    |  |              |                   |                   | -7.64          |
| Mg 7    |  | -10.74       | 5.37              | 3.42              | -6.11          |
| Mg 11   |  | -11.11       | 3.33              | 3.63              | -4.17          |
| Mg 13   |  | -13.11       | 2.81              | 4.30              | -4.57          |
| Mg exp. |   |              | 1.53              | 12                | -3.68          |

\*  $\Delta E$ . Energía de estabilización por átomo ( eV ).

\* $\overline{EC}$ . Energía de cohesión promedio ( eV ).

\* $\overline{NC}$ . Número de coordinación promedio.

Finalmente hay que hacer notar que la estabilidad de un cúmulo metálico no depende del número de átomos del mismo, sino más bien del número de coordinación promedio que ésta tenga (96). Esto lo comprobamos inmediatamente al comparar los valores de  $\Delta E$  para los diferentes cúmulos con 13 átomos, es más, para el caso de Mg 10 B con  $\overline{NC} = 4.8$  la estabilización es mayor que para Mg 13 C con  $\overline{NC} = 4.30$ . Estos resultados se aprecian mejor en la Figura 21.

De los resultados obtenidos podemos ver que las estructuras que representan más adecuadamente al metal son Mg 13 A, Mg 10 B, y Mg 17 B. Por lo tanto considerando el tamaño de las especies involucradas en el cálculo escogeremos la más sencilla para realizarlo.

#### INTERACCION AM-Mg 10 B (101).

Para efectuar el presente cálculo se acercó el AM sobre la superficie de Mg de manera paralela a esta y buscando que el centro de la molécula se localizara sobre el átomo central del cúmulo. No hay ninguna razón especial para ello y de hecho en trabajos posteriores se deben realizar cálculos en los que se consideren otras geometrías, ya sea, colocar la doble ligadura sobre este átomo de Mg o estudiar una interacción en la que la superficie del metal y el AM sean perpendiculares, pudiendo tener en este caso también dos opciones; acercar la doble ligadura o el  $O_6$ .

Los resultados obtenidos se encuentran en las Figuras 22 y 23 donde se pueden apreciar los cambios en los ordenes de enlace y las cargas en el AM. Otros valores importantes son

|                           |             |
|---------------------------|-------------|
| distancia de equilibrio   | 1.93 A°     |
| energía de estabilización | 16.62 eV.   |
| transferencia de carga    | -0.329 (AM) |

Energía de estabilización  
por átomo

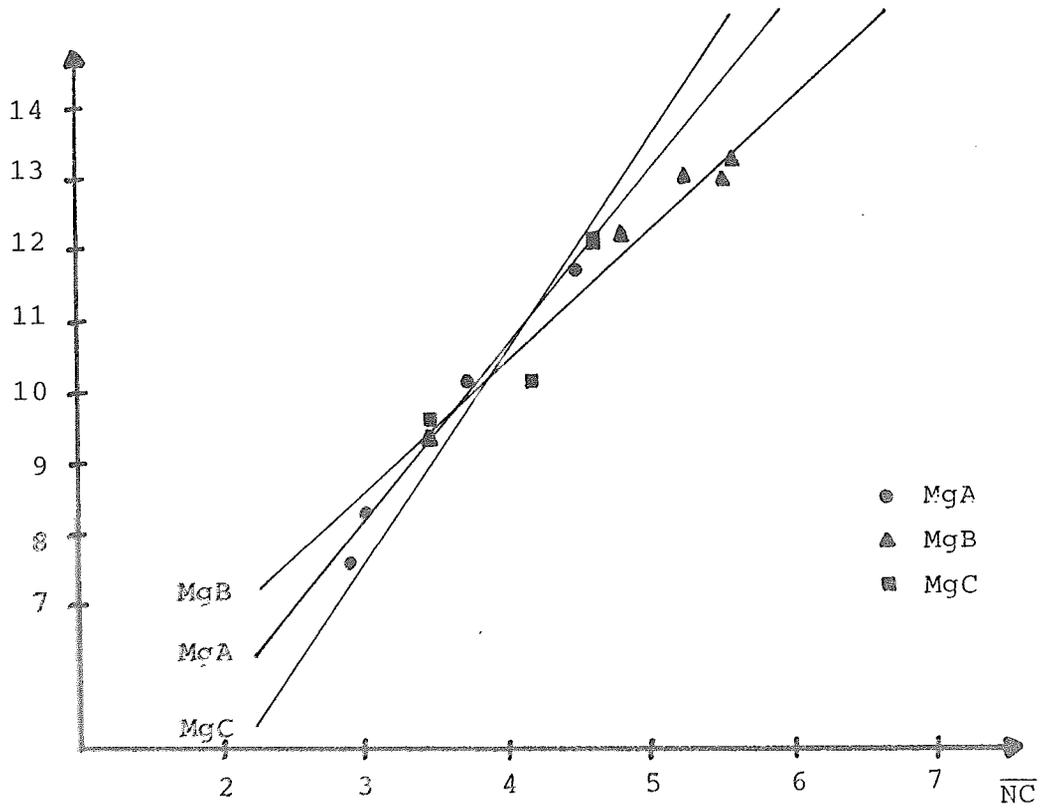
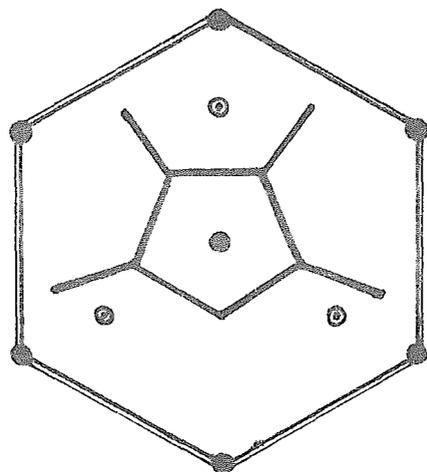
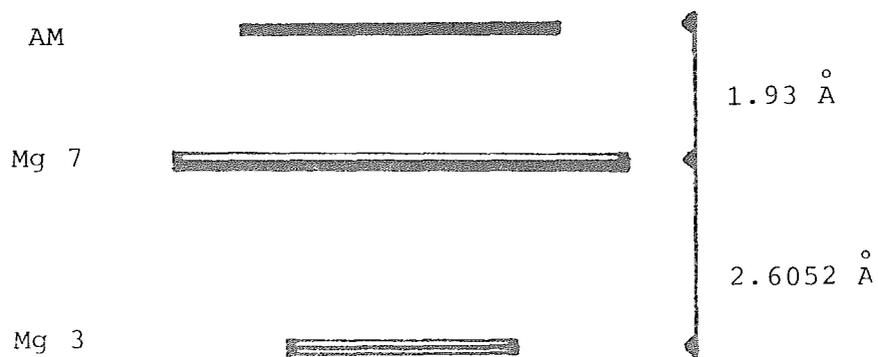


Figura 21.



ADUCTO AM-Mg 10 B (vista superior)



ADUCTO AM-Mg 10 B (perfil)

Figura 22.

DIFERENCIA DE CARGAS Y ORDENES DE ENLACE  
ENTRE EL ADUCTO Y LOS ADENDOS.

Mg 10 B (+0.329)    AM (-0.329)

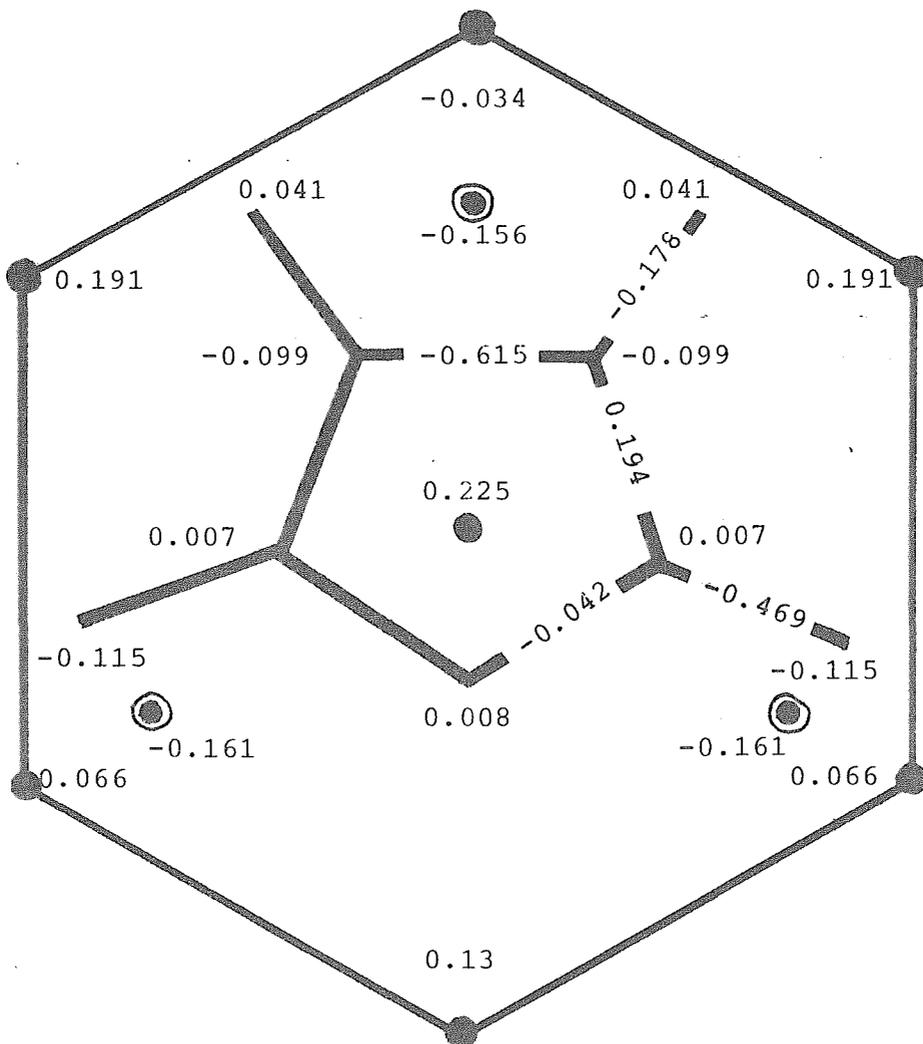


Figura 23.

Como consecuencia de éstos resultados y a pesar de las limitaciones propias del modelo de cálculo empleado (discutidas anteriormente) así como la existencia del problema sobre la determinación intrínseca del cúmulo (del cual hablaremos posteriormente) pensamos que efectivamente la tendencia del comportamiento obtenida es correcta, depositándose el AM sobre la superficie metálica con lo que resulta un cambio en los ordenes de enlace y las cargas en los diferentes átomos, aumentando en algunos de ellos ( $C_3$ , por ejemplo) la posibilidad de sufrir un ataque nucleofílico.

Para comprobar esto se procedió a acercar sobre el AM adsorbido una molécula de  $H_2O$ , en la misma relación y a la misma distancia que la estudiada anteriormente para el aducto AM- $H_2O$ . El resultado es que el complejo AM-Mg 10 B +  $H_2O$  es estable (-3.24 eV.) incrementándose en 0.08 la densidad de carga negativa en el AM el cual sigue actuando como aceptor. ¿Que significan éstos valores? lo único que se podría decir es que si se hicieran interaccionar el cúmulo de Mg con AM y  $H_2O$  el primer paso sería que el AM se depositaría sobre la superficie del metal ( $E_{est} = 16.62$  eV.) y posteriormente este complejo interaccionaría con el  $H_2O$ .

Si hay una transferencia de carga del metal al AM ¿no se podrá separar un átomo del mismo si alejamos el AM hasta obtener la especie  $M^+AM^-$ ? Esta pregunta llevó a la realización únicamente de un cálculo en el que el átomo de magnesio central se separó del cúmulo una distancia de 0.05 Å. El complejo resultante es más estable en 0.28 eV. encontrándose este átomo de magnesio más oxidado (carga = 0.42) que cuando se localizaba en la superficie metálica. El resultado es muy atrayente y será motivo de un estudio posterior.

## ESTUDIO DE UN CUMULO DE MAGNESIO EMPLEANDO CONTRIBUCIONES NO ADITIVAS.

El modelo anterior que empleamos para representar una superficie metálica, que consiste en incrementar el número de átomos del metal según el arreglo cristalino hasta obtener valores adecuados de un parámetro característico del mismo ( $E_f$  en nuestro caso), ha sido seriamente cuestionado en el sentido de que, no obstante que se reproduce un parámetro propio del metal, no podemos asegurar que éste cúmulo sea intrínsecamente estable, sobre todo si observamos que incrementando el número de átomos aumenta la energía de estabilización. Tenemos que identificar, entonces, que cúmulo cumple con ambas condiciones, reproducibilidad de  $E_f$  y estabilidad intrínseca.

Una forma de estudiar el problema de la estabilidad es considerar las contribuciones no aditivas en los valores de la energía de interacción (102,103). Por ejemplo para cúmulos pequeños de Be (102, 103) son precisamente éstas contribuciones las que le confieren cierta estabilidad al  $Be_4$ . Y en este contexto al darse la definición de energía de saturación no aditiva ( $\Delta E$ ) se encuentra un camino para estudiar quimisorción, eliminando falsos valores de energía que son resultado de considerar otro tipo de interacciones entre el adsorbato y la su-

perficie metálica.

Los cálculos hechos hasta ahora han sido ab initio, los cuales dan valores comparables con los experimentales, pero que sin embargo emplean mucho tiempo de computadora, son muy laboriosos y por ello solo permiten trabajar con sistemas pequeños.

Es por ésto que utilizamos el metodo CNDO (74) que como ya se dijo anteriormente tiene muchas deficiencias, pero que sin embargo es capaz de una manera cualitativa de indicar la tendencia del comportamiento del sistema estudiado.

Se analizó un cúmulo de 7 átomos de Mg ( él más grande hasta ahora ) (104), arreglados de acuerdo a la celda unitaria (105) el cual aparece en la siguiente figura

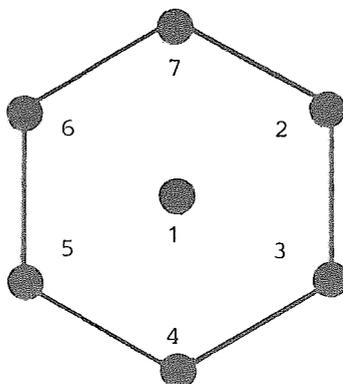


Figura 24.

Siguiendo la idea de Novaro et al (106,107) se procedió a dividir el cúmulo en tantos dímeros, trímeros, tetrámeros, etc. como fuera posible y se calculó su energía de interacción. Con estos valores se procedió a evaluar los terminos no aditivos. En la Tabla 24 se dan las ecuaciones y definiciones mas importantes con las cuales se realizaron estos cálculos y en las Tablas 25 y 26 los resultados obtenidos.

Tabla 24.

ENERGIA DE INTERACCION

$$E(n) = E(2,n) \left[ 1 + \epsilon(3,n) + \epsilon(4,n) + \dots + \epsilon(n,n) \right]$$

$$\epsilon(m,n) = \frac{E(m,n)}{E(2,n)}$$

ENERGIA ADITIVA

$$E(2,n) = \sum \left[ E_t(2) - 2E(1) \right]$$

ENERGIAS NO ADITIVAS

$$E(m,n) = \sum E(m,m)$$

$$E(n,n) = E(n) - \left[ E(2,n) + \dots + E(n-1,n) \right]$$

EL NUMERO DE m CUERPOS EN n

$$N = \frac{n!}{(n-m)! m!}$$

ENERGIA DE SATURACION NO ADITIVA

$$\Delta E = E(n) - E(2,n)$$

Tabla 25.

| POSICION | GEOMETRIA   | ENERGIA (eV) | $\Delta E$ (eV) |
|----------|---|--------------|-----------------|
| 1        |    | -23.0060     |                 |
| 2 3      |    | -51.9473     | -2.9676         |
| 2 4      |    | -46.5185     | -0.2532         |
| 2 5      |    | -46.1473     | -0.0677         |
| 1 2 3    |    | -87.6252     | -6.2024         |
| 1 2 5    |  | -76.5229     | 2.5016          |
| 2 3 4    |  | -81.6213     | -4.2011         |
| 2 4 5    |  | -75.7037     | -2.2286         |
| 2 4 6    |  | -70.6526     | 0.5448          |
| 1 2 3 4  |  | -124.0792    | -8.0138         |
| 1 2 4 5  |  | -116.6678    | -6.1600         |
| 1 2 4 6  |  | -112.0500    | -5.0125         |

Tabla 25 (continuación)

| POSICION  | GEOMETRIA   | ENERGIA (eV) | $\Delta E$ (eV) |
|-----------|---|--------------|-----------------|
| 2 3 4 6   |    | -104.1231    | -3.0248         |
| 2 3 4 7   |    | -110.6913    | -4.6668         |
| 2 3 5 6   |    | -102.7857    | -2.6904         |
| 1 2 3 4 5 |    | -158.7009    | -8.7342         |
| 1 2 3 5 6 |    | -153.0044    | -7.5949         |
| 1 2 4 5 6 |  | -153.4111    | -7.6762         |
| 3 4 5 6 7 |  | -141.8120    | -5.3564         |
| 123456    |  | -194.8377    | -9.4669         |
| 234567    |  | -181.2307    | -7.1991         |
| 1234567   |  | -233.8601    | -10.4026        |

$\Delta E$ . Energía de estabilización por átomo.

| Mg <sub>3</sub> |        |        |        |        |       | Mg <sub>4</sub> |        |        |        |        |        |        |
|-----------------|--------|--------|--------|--------|-------|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| POSICION        | 123    | 125    | 234    | 245    | 246   | POSICION        | 1234   | 1235   | 1246   | 2346   | 2347   | 2356   |
| E(3)            | -18.60 | -7.50  | -12.60 | -6.66  | -1.75 | E(4)            | -32.04 | -24.64 | -20.04 | -12.08 | -18.68 | -10.76 |
| E(2,3)          | -17.80 | -12.00 | -12.38 | -6.77  | -1.53 | E(2,4)          | -30.23 | -24.46 | -19.37 | -13.54 | -19.00 | -13.16 |
| E(3,3)          | -0.80  | 4.50   | -0.22  | 0.11   | -0.12 | E(3,4)          | -2.04  | 3.59   | -0.78  | -0.12  | -0.22  | 0.44   |
| ε(3,3)          | 0.045  | -0.375 | 0.018  | -0.016 | 0.078 | ε(3,4)          | 0.068  | -0.147 | 0.040  | 0.009  | 0.012  | -0.033 |
| ΔE              | -0.80  | 4.50   | -0.22  | 0.11   | -0.12 | E(4,4)          | 0.23   | -3.770 | 0.11   | 1.58   | 0.54   | 1.96   |
|                 |        |        |        |        |       | ε(4,4)          | -0.008 | 0.154  | -0.006 | -0.117 | -0.028 | -0.149 |
|                 |        |        |        |        |       | ΔE              | -1.81  | -0.18  | -0.67  | 1.46   | 0.32   | 2.40   |

| Mg <sub>2</sub> |       |      |       |
|-----------------|-------|------|-------|
| POSICION        | 23    | 24   | 25    |
| E(2)            | -5.94 | -0.5 | -0.12 |

Tabla 26.

| Mg <sub>5</sub> |        |        |        |        | Mg <sub>6</sub> |        |        | Mg <sub>7</sub> |         |
|-----------------|--------|--------|--------|--------|-----------------|--------|--------|-----------------|---------|
| POSICION        | 12345  | 12356  | 12456  | 34567  | POSICION        | 123456 | 234567 | POSICION        | 1234567 |
| E(5)            | -43.65 | -37.97 | -38.41 | -26.75 | E(6)            | -56.76 | -43.20 | E(7)            | -72.82  |
| E(2,5)          | -42.69 | -36.90 | -37.40 | -26.06 | E(2,6)          | -55.86 | -39.15 | E(2,7)          | -74.76  |
| E(3,5)          | 1.44   | 7.40   | 2.12   | -0.12  | E(3,6)          | 4.80   | -0.24  | E(3,7)          | 7.14    |
| ε(3,5)          | -0.34  | -0.201 | -0.057 | 0.005  | ε(3,6)          | -0.086 | 0.006  | ε(3,7)          | -0.096  |
| E(4,5)          | 6.54   | -13.12 | -5.62  | 6.2    | E(4,6)          | -15.62 | 18.60  | E(4,7)          | -25.04  |
| ε(4,5)          | 0.153  | 0.356  | 0.150  | -0.238 | ε(4,6)          | 0.280  | -0.475 | ε(4,7)          | 0.335   |
| E(5,5)          | 4.14   | 4.65   | 2.49   | -6.77  | E(5,6)          | 11.23  | -40.62 | E(5,7)          | 28.32   |
| ε(5,5)          | 0.097  | -0.126 | -0.067 | 0.260  | ε(5,6)          | -0.201 | 1.038  | ε(5,7)          | -0.380  |
| Δ E             | -0.96  | -1.07  | -1.01  | -0.69  | E(6,6)          | -1.31  | 18.21  | E(6,7)          | 10.35   |
|                 |        |        |        |        | ε(6,6)          | 0.023  | -0.465 | ε(6,7)          | -0.138  |
|                 |        |        |        |        | Δ E             | -0.90  | -4.05  | E(7,7)          | -18.83  |
|                 |        |        |        |        |                 |        |        | ε(7,7)          | 0.252   |
|                 |        |        |        |        |                 |        |        | Δ E             | 1.94    |

Tabla 26 (continuación).

Para entender mas facilmente los resultados de la Tabla 26 es conveniente dar un ejemplo. Tomemos el pentamero definido por los átomos 12356

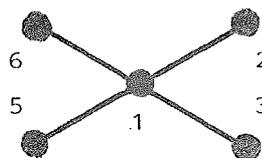


Figura 25.

el número de dímeros que tenemos es

$$N = \frac{5!}{(5-2)! 2!} = 10$$

los cuales podemos arreglar de la siguiente manera

| Dímeros           | energía por par | energía total |
|-------------------|-----------------|---------------|
| (1,2) (1,3) (1,5) | -51.947*        | -311.686      |
| (1,6) (2,3) (5,6) |                 |               |
| (2,6) (3,5)       | -46.518         | -93.036       |
| (2,5) (3,6)       | -46.147         | -92.294       |
|                   |                 | <hr/>         |
|                   |                 | -497.016      |

sabemos que la energía del monómero es -23.006 eV. así que empleando la fórmula

$$E(2,5) = \sum \left[ E_t(2) - 2E(1) \right]_{\text{pares en el pentámero}}$$

\*Valores tomados de la Tabla 25.

entonces

$$E(2,5) = \left[ -497.016 - 20(-23.006) \right] = -36.90$$

éste es el valor de la energía aditiva.

Para el caso de los trímeros tenemos

$$N = \frac{5!}{(5-3)! 3!} = 10$$

tenemos pues 10 trímeros y son

(1,2,3) (1,5,6) (1,2,5) (1,3,6) (1,2,6) (1,3,5) y  
(2,3,5) (3,5,6) (5,6,2) (6,2,3)

en ésta ocasión, para evaluar  $E(3,5)$  emplearemos la siguiente fórmula

$$E(3,5) = \sum E(3,3) \\ \text{trímeros en el pentámero}$$

$$E(3,5) = \left[ 2(-0.8) + 2(4.5) + 2(-0.22) + 4(0.11) \right]$$

$$E(3,5) = 7.40$$

$$\epsilon(3,5) = \frac{7.40}{-36.90} = -0.201$$

Para los tetrámeros, de igual manera que antes

$$N = \frac{5!}{(5-4)! 4!} = 5$$

resultando ser éstos

(1,2,3,5) (1,2,3,6) (1,3,5,6) (1,5,6,2) y (2,3,5,6)

empleando el mismo procedimiento que en el caso anterior

$$E(4,5) = \sum E(4,4) \\ \text{tetrameros en el pentámero}$$

$$E(4,5) = [ 4(-3.77) + 1(1.96) ]$$

$$E(4,5) = -13.12$$

$$\epsilon(4,5) = \frac{-13.12}{-36.90} = 0.356$$

Y finalmente para  $E(5,5)$  tenemos

$$E(5,5) = E(5) - [ E(2,5) + E(3,5) + E(4,5) ]$$

$$E(5,5) = (-37.97) - [ (-36.9) + (7.4) + (-13.12) ]$$

$$E(5,5) = 4.65$$

$$\epsilon(5,5) = \frac{4.65}{-36.90} = -0.126$$

Con estos resultados se obtiene el valor de la energía de saturación no aditiva empleando la fórmula correspondiente, esto es

$$\Delta E = E(5) - E(2,5)$$

$$\Delta E = (-37.97) - (-36.90)$$

$$\Delta E = -1.07$$

Los valores obtenidos nos indican que la estabilidad del pentámero se debe, sobre todo, a la interacción de 3 ( $\epsilon(3,5) = -0.201$ ) y 5 cuerpos ( $\epsilon(5,5) = -0.126$ ), ya que éstas son atractivas y superan al valor de la interacción de 4 cuerpos ( $\epsilon(4,5) = 0.356$ ) que resultó repulsiva. Es decir, empleando ésta técnica podemos separar todas las contribuciones energéticas que favorecen o desfavorecen cierta estructura.

Para comprender el significado físico de  $\Delta E$  vale la pena mencionar resultados previos obtenidos por otros investigadores. Así se ha encontrado (108) que el  $H_2$  es quimiabsorbido en una placa de Be de 7 átomos con una energía de interacción demasiado alta de 71.3 kcal/mol. Si a ésta placa se le adicionan 3 átomos más en una capa inferior, obteniendo entonces un cúmulo de 10 átomos, el valor de la energía se colapsa a 27.3 kcal/mol. El análisis de éstos resultados bajo ésta técnica (106) sugiere que los valores de  $\Delta E$  para ambas estructuras debe ser lo suficientemente diferente para explicar esta anomalía. Más aún, un estudio posterior (109) de quimisorción en cúmulos de 3 y 4 átomos de Be demuestra que este fenómeno NO se presenta, pero de las diferentes curvas obtenidas aquellas con mayor valor de  $\Delta E$  (para el tetraedro = -107 kcal/mol) son las que se asemejan más a la realidad física ya que en ellas es en las que se presenta una mayor repulsión ( $\Delta E_{\text{cuadrado}} = -20.7$  kcal/mol). Esto se ve claramente en la siguiente figura

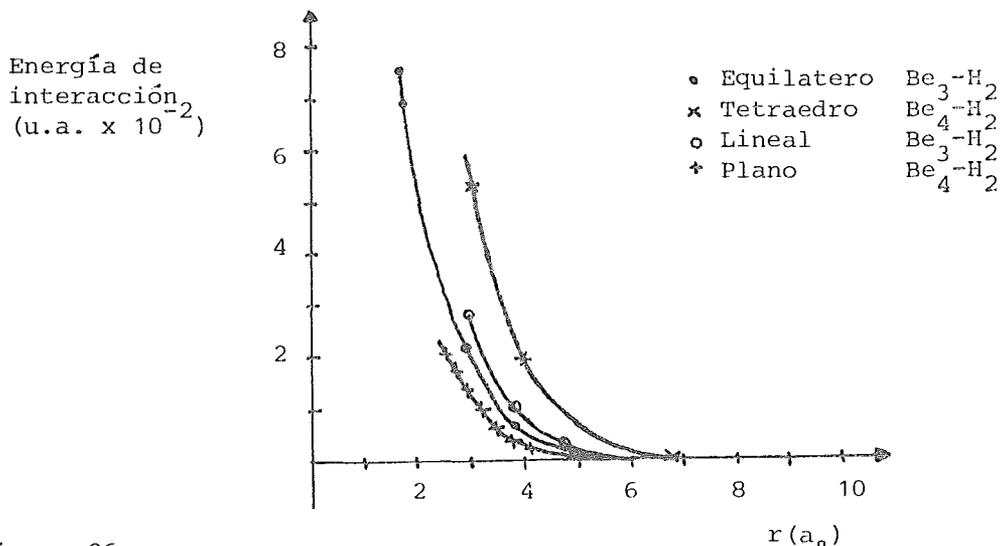


Figura 26.

Es decir, los valores de la energía de saturación no aditiva nos indicaran, cuando comparamos varios cúmulos, cual de los resultados de energía de quimisorción será más confiable, ya que sabremos que el cúmulo no se estabiliza por la interacción con el adsorbato, o sea, será intrínsecamente estable.

Para probar ésto calculamos la energía de quimisorción de la molécula de  $H_2$  sobre dos cúmulos de Mg y los resultados obtenidos son acordes con éste modelo ( Tabla 27 ) ya que el trímero, con un valor menor de  $\Delta E$ , muestra un valor de energía mayor que para el caso del tetramero.

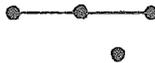
|                         |   |  |
|-------------------------|---|--|
| $H_2$                   |    |   |
| Mg                      |  |  |
| Energía de quimisorción | -9.23   | -6.15  |
| $\Delta E$              | 4.50  | -0.18  |

Tabla 27.

Quisiéramos extender este tipo de cálculos hasta 10 átomos para poder reevaluar los resultados de la interacción del cúmulo de Mg con el AM, pero la cantidad de trabajo para lograrlo es enorme, así que por lo pronto nos quedamos con el heptámero, sabiendo que sobre esta estructura los valores de energía de quimisorción obtenidos no serían del todo confiables ( $\Delta E = 1.94$ ).

APENDICE PARAMETROS UTILIZADOS EN EL METODO CNDO (74).

A continuación se muestran los diferentes parámetros empleados en los cálculos, los cuales, vale la pena aclararlo, se realizaron en el Centro de Servicios de Computo de la UNAM.

| Atomo | Exponente del orbital |       |       | Potencial de Ionización del orbital (eV) |       |      |          |
|-------|-----------------------|-------|-------|--|-------|------|----------|
|       | s                     | p     | d     | s  | p     | d    | $\gamma$ |
| H     | 1.0                   |       |       | 13.06                                    |       |      | 17.0     |
| C     | 1.55                  | 1.325 |       | 19.44                                    | 10.67 |      | 15.601   |
| N     | 1.875                 | 1.65  |       | 25.58                                    | 13.19 |      | 18.873   |
| O     | 2.2                   | 1.975 |       | 32.38                                    | 15.85 |      | 22.144   |
| Mg    | 1.1                   | 0.7   | 0.167 | 7.64                                     | 4.52  | 0.35 | 7.726    |
| P     | 1.75                  | 1.3   | 0.667 | 19.37                                    | 10.84 | 1.45 | 12.291   |
| S     | 1.967                 | 1.517 | 0.833 | 20.52                                    | 10.78 | 1.8  | 18.812   |

### III ESTUDIO EXPERIMENTAL DEL ANHIDRIDO MALEICO.

En esta tercera parte se discuten las diferentes tentativas, así como algunos de los resultados obtenidos cuando se hace reaccionar AM con diferentes bases (desde fosfinas hasta magnesio metálico). Aquí, las dificultades que se presentaron para separar los diferentes productos dió lugar a que realizáramos varios trabajos paralelos (hidrólisis del AM, reacción del ácido maleico con magnesio, etc.) para eliminar diferentes opciones de reacción, con lo cual nos aseguramos que el AM sí interactúa sobre una superficie metálica en presencia de ciertos disolventes.

Así, no obstante el que aún nos encontremos en una fase intermedia del trabajo, con lo hecho hasta ahora se puede replantear la estrategia a seguir para estudiar en particular diferentes aspectos del mismo que merecen especial atención.

REACCIONES ENTRE AM Y N-FENILMALEIMIDA CON DIFERENTES FOSFINAS.

A partir del trabajo de Douglas (81) se pensó en sintetizar un anillo diferente utilizando otro ácido en lugar del TCNE. Se empleó el AM, el cual, no obstante ser más débil que el primero, ha sido ampliamente usado gracias a este comportamiento (1,109).

Se esperaba en principio que con una metodología de síntesis similar a la empleada con el TCNE se obtendría el aducto 2 a 2. Sin embargo todos los intentos realizados fueron inútiles encontrándose como producto de la reacción en todos ellos la presencia del aducto 1 a 1 (ya reportado) (110,111,112), el cual se muestra en la siguiente figura.

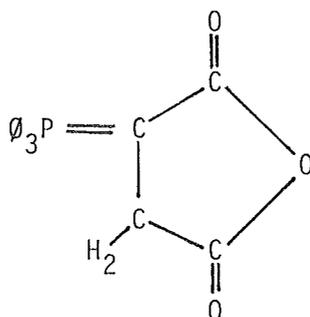


Figura 27.

Además siempre se tenía la presencia de un producto café-rojizo-naranja del cual los investigadores que han trabajado en esta reacción hacen caso omiso, excepto en el caso de Schönberg (110) el cual utiliza la aparición de este color como una prueba de la existencia del AM por medio de la cual se le puede identificar (la única reacción colorida en su tiempo que daba lugar a la rápida caracterización de este compuesto). La estructura del producto colorido es desconocida a la fecha (113). Es importante hacer notar que el aducto 1 a 1 ha sido empleado como iniciador de reacciones de polimerización del AM (114,115) pero el producto obtenido debe ser de color de blanco (116), lo cual descarta que ésta sea la reacción paralela que se presenta en el caso anterior.

En nuestro trabajo aislamos e identificamos el aducto 1 a 1 empleando la información que sobre éste ya poseíamos, es decir (117) corrimiento de las bandas en el infrarrojo del grupo C=O para el AM, así como la aparición de una banda en RMN a 3.25  $\delta$  característica de hidrógenos metilénicos (Figura 28). Sin embargo, se encontró siempre en el producto café trazas del aducto, por lo cual no se le pudo caracterizar plenamente.

En el caso de la N-fenilmaleimida (118) se presenta una situación similar, es decir, se obtienen dos productos, uno de color blanco el cual corresponde al aducto 1 a 1 y el otro colorido, de naturaleza desconocida. Como antes, las diferentes opciones que se siguieron para separar el producto rojizo del aducto 1 a 1 (cristalización fraccionada, cromatografía, sublimación) fueron inútiles.

Se realizaron reacciones empleando otras bases como trifenil arsina, trifenil estibina sin obtener ningún producto (este resultado es similar al obtenido por Douglas (81) con el TCNE). Así mismo se utilizó sulfuro de dietilo dando en principio un aducto con una relación 2 AM a 1  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ , aunque el resultado es aún incierto.

En éste contexto se decidió investigar en primer término los aductos 1 a 1, (de los cuales unicamente el obtenido a partir de  $P\phi_3$  y AM está reportado), empleando otras fosfinas con AM y N-fenilmaleimida y posteriormente trabajar con el producto colorido. Así se realizaron reacciones empleando  $P\phi_2Me$  con ambos ácidos. Desgraciadamente en éste caso no se pudieron separar los cristales blancos del seno del producto colorido (café chicloso) empleando la técnica utilizada para las reacciones anteriores, así como otras técnicas clásicas. En éste punto se decidió empezar el estudio de las reacciones con Mg, ya que en principio se pensaba que el problema sería más simple de abordar.

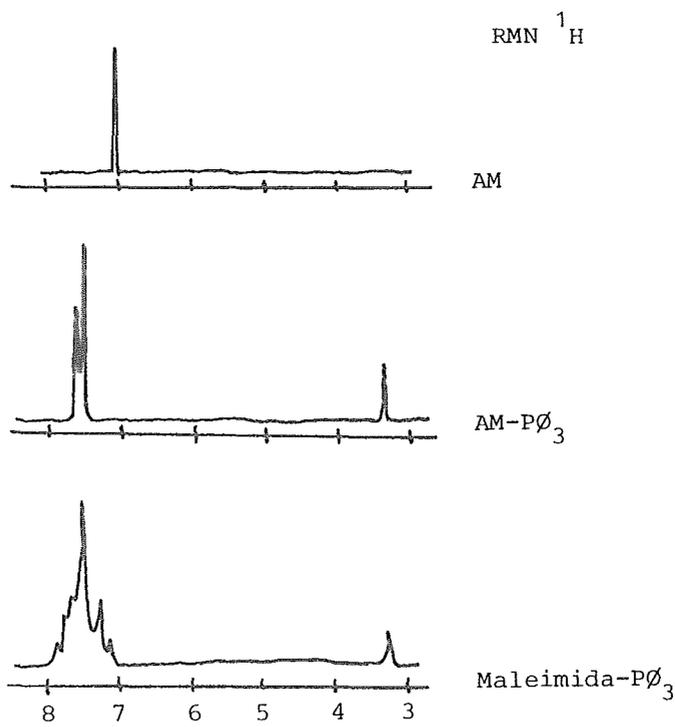


Figura 28.

## DESARROLLO EXPERIMENTAL.

$P\emptyset_3$ -AM A 0.002 moles de  $P\emptyset_3$  en 2 mililitros de acetona se le agregaron lentamente 0.002 moles de AM disuelto en 1 mililitro de acetona, sometiendo la solución resultante a una fuerte agitación. Desde que hacen contacto el AM con la  $P\emptyset_3$  aparece un color café-rojizo en el medio de reacción, y al cabo de cierto tiempo precipitan cristales blancos. Se filtra el producto en frío lavándose posteriormente con acetona, la cual fue previamente sumergida en una solución de hielo seco-acetona, hasta que los cristales que dan totalmente blancos. PF = 165°C (d).

IR Las bandas del grupo carbonilo aparecen desplazadas a 1808 y 1705  $\text{cm}^{-1}$ , así mismo hay un grupo de tres bandas entre 650 y 750  $\text{cm}^{-1}$  características de P pentacoordinado (119).

RMN Ver figura 28.

UV Banda a 268  $\text{m}\mu$  .

$P\emptyset_3$ -N-fenilmaleimida Para ésta reacción se emplearon las mismas cantidades de reactivos, así como el mismo método de preparación y separación que en el caso anterior, procediéndose además a recrystalizar los cristales blancos con hexano. PF = 173-175°C (d).

IR Aparición de las tres bandas características del P pentacoordinado.

RMN Ver figura 28.

UV Banda a 255  $\text{m}\mu$  .

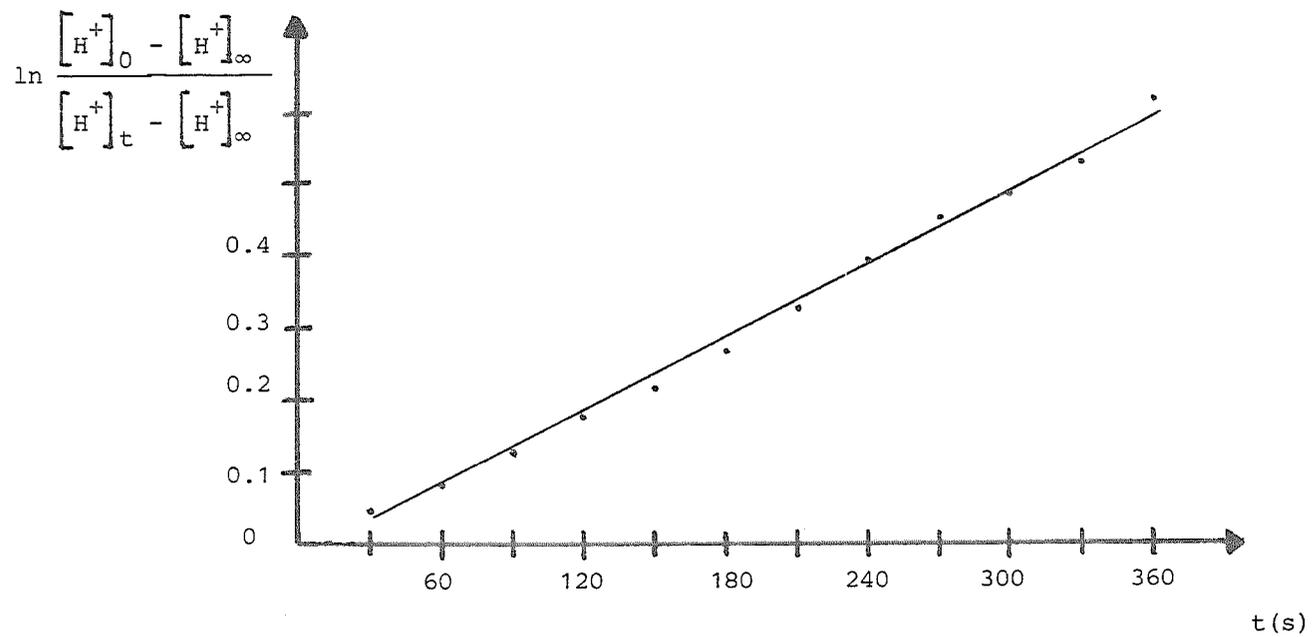


como  $k_2$  es del orden de  $10^8$  a  $10^{10}$  s. ( 120) el paso determinante de la reacción global es el primero, siendo éste en realidad el que estamos midiendo. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 28 así como en la figura 29 de la cual identificamos ésta reacción como de pseudo-primer orden.

El valor de la  $k_1$  es del orden de magnitud obtenido en trabajos previos ( 121 ) y en vista de ello utilizaremos el calculado por nosotros ya que está de acuerdo a las condiciones experimentales en las cuales desarrollamos el resto de este trabajo.

Tabla 28.

| t(s)     | $[H^+]$               | $\ln \frac{[H^+]_0 - [H^+]_\infty}{[H^+]_t - [H^+]_\infty}$ |
|----------|-----------------------|---|
| 30       | $7.94 \times 10^{-4}$ | 0.047   |
| 60       | $1.26 \times 10^{-3}$ | 0.075   |
| 90       | $2.10 \times 10^{-3}$ | 0.129   |
| 120      | $2.82 \times 10^{-3}$ | 0.177   |
| 150      | $3.31 \times 10^{-3}$ | 0.211   |
| 180      | $3.98 \times 10^{-3}$ | 0.260   |
| 210      | $4.79 \times 10^{-3}$ | 0.322   |
| 240      | $5.62 \times 10^{-3}$ | 0.391   |
| 270      | $6.31 \times 10^{-3}$ | 0.451   |
| 300      | $6.61 \times 10^{-3}$ | 0.479   |
| 330      | $7.08 \times 10^{-3}$ | 0.523   |
| 360      | $7.94 \times 10^{-3}$ | 0.610   |
| $\infty$ | $1.73 \times 10^{-2}$ |   |



$$k = 1.71 \times 10^{-3}$$

índice de correlación = 0.99

T = 12°C

Figura 29.

El tiempo de vida media para el AM resulta entonces

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{1.71 \times 10^{-3}} = 405 \text{ s.} \approx 6.5 \text{ min.}$$

De esto podemos concluir que se tiene AM en solución acuosa el tiempo suficiente como para que pueda reaccionar con el Mg antes de formar el ácido maleico, el cual una vez formado reaccionará también con el metal.

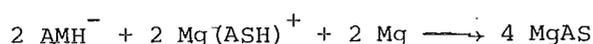
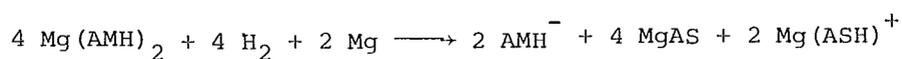
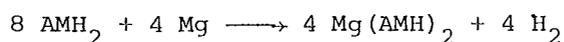
#### REACCION ENTRE ACIDO MALEICO Y MAGNESIO.

Esta reacción se estudió para identificar los productos que se pueden obtener una vez que el AM se ha hidrolizado. Este es uno de los caminos para obtener ácido succínico a partir de ácido maleico (122,123), pero aparentemente es la primera vez que se emplea como metal al magnesio y únicamente al ácido maleico como fuente de hidrógeno.

Antes de llevar a cabo la reacción se postuló una hipótesis que consistía en investigar si la cantidad de succinato de magnesio formado dependía de la concentración original del metal, ya que éste tal vez catalice la hidrogenación.

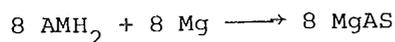
El experimento a realizar, consiste en hacer reaccionar por un lado el ácido maleico y el magnesio en cantidades equimolares colocándolos al mismo tiempo en el recipiente de reacción. El producto obtenido muestra en RMN un único pico a 2.4  $\delta$  característico del succinato. Se repite la reacción, pero en ésta ocasión se añade el magnesio poco a poco ( 15 días ) obteniéndose en RMN dos picos con una relación aproximada de 1 a 3 para el maleato y el succinato.

La reacción se repite agregando el magnesio rápida y lentamente determinando el cambio de pH con el tiempo. Como resultado y en una primera aproximación los picos de RMN que aparecen concuerdan con nuestra hipótesis original. En vista de ello se propone tentativamente el siguiente mecanismo:



$\text{AMH}_2$  = ácido maleico,  $\text{ASH}_2$  = ácido succínico.

La reacción general resulta ser



REACCION ENTRE AM Y Mg EN AUSENCIA DE DISOLVENTES.

En esta ocasión se colocó AM y Mg en una relación de 2 a 1 en un matraz, el cual se calienta a 70°C, temperatura a la cual el AM se encuentra en estado líquido sometiendo la mezcla a una fuerte agitación durante 90 minutos. Al cabo de éste tiempo no hay indicio de ninguna reacción. Todo este proceso se realizó en ausencia de aire. Posteriormente se llevó parte del AM líquido con Mg dentro de una caja de guantes (atmósfera de nitrógeno) y se sometió la mezcla a un proceso de trituration por 15 minutos sin que se tenga tampoco indicio de reacción (esta última

prueba fuera de la caja de guantes da lugar a un producto amarillo). Finalmente si a la mezcla se le agrega una gota de agua se observa inmediatamente la aparición de un color amarillo-café muy intenso.

La conclusión que obtenemos de éste par de experiencias es que se requiere necesariamente de otra especie donadora (el disolvente en nuestro caso) para que la reacción se lleve a cabo.

#### REACCION ENTRE AM Y Mg EN DIFERENTES DISOLVENTES.

Una de las reacciones más complicadas en el presente trabajo es la que se lleva a cabo entre el AM con Mg en un disolvente particular. Una de las razones de ello es que el AM en H<sub>2</sub>O así como en metanol y etanol dan lugar a otros productos alguno de los cuales puede reaccionar con el metal. Sin embargo, éstos productos cuando interactúan con el Mg no dan lugar a un producto polimérico encontrado en la mayoría de las reacciones, pero eso sí, dificultan el manejo y el análisis del mismo.

Se escogieron diferentes disolventes para este estudio en función de sus números de donación y aceptación, con la idea de identificar de que manera estos parámetros influían en los productos obtenidos, agrupándolos en principio en aquellos con mayor carácter donador (DMF, DMSO), o aceptor (metanol, etanol y agua) y el resto con comportamiento no bien identificado (no obstante el cloroformo actúa exclusivamente como aceptor) (Tabla 29).

La reacción se llevó a cabo guardando una relación molar de 2AM a 1Mg en una cantidad definida de disolvente, manteniendo la temperatura entre 5 y 10°C, apareciendo una coloración amarillo-café en los primeros minutos de reacción. El crudo de la misma se llevó a sequedad y al sólido resultante se le hicieron los análisis de rigor (IR, RMN, UV y Visible) (Tablas 30,31).

|                   | ND   | NA   | ND/NA |      |
|-------------------|------|------|-------|------|
| DMF               | 26.6 | 16.0 | 1.66  | 36.1 |
| DMSO              | 29.8 | 19.3 | 1.54  | 45.0 |
| MeOH              | 20.0 | 41.3 | 0.48  | 32.6 |
| EtOH              | 19.0 | 37.1 | 0.51  | 24.3 |
| Dioxano           | 14.8 | 10.8 | 1.37  | 2.2  |
| CHCl <sub>3</sub> | 0.0  | 23.1 |       | 4.7  |
| H <sub>2</sub> O  | 33.0 | 54.8 | 0.60  | 81.0 |

Tabla 29.

No contamos con los resultados de análisis elemental (C, H y O) para los diferentes productos, debido a problemas de estabilidad de los mismos, y los únicos valores que conocemos, que son los de Mg, por sí solos nos dan escasa información.

En RMN hay 2 espectros que merecen especial atención y son los de los productos obtenidos en metanol y etanol (Figura 30). En ellos vemos picos correspondientes a los ésteres así como a los alcoholatos de Mg, pero los dos dobletes comunes a ambos en la zona de 6.7 y 5.9 pensamos que se puede deber a cualesquiera de las siguientes estructuras poliméricas

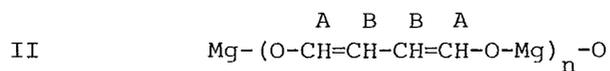
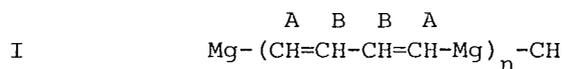


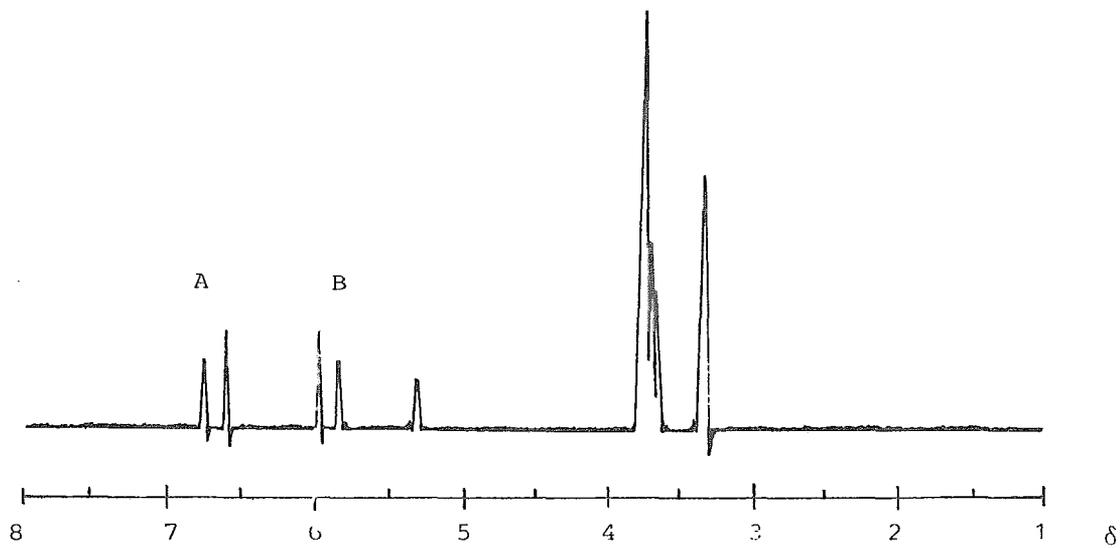
Tabla 30. Resumen de las bandas más importantes en el infrarrojo.

|                     |            |            |            |          |
|---------------------|------------|------------|------------|----------|
| AM                  | 1855 (s)   | 1780 (s)   | 890 (s)    | 830 (s)  |
| AMH <sub>2</sub>    | 1700 (s)   | 1625 (s)   | 1580 (s)   | 1260 (s) |
| ASH <sub>2</sub>    | 1720 (s)   | 1680 (s)   | 1410 (s)   | 1200 (s) |
| MgAM                | 1565 (s)   | 1520 (s)   | 1370 (m)   | 875 (s)  |
| MgAS                | 1610 (s)   | 1425 (s)   | 1410 (s)   | 660 (m)  |
| Reacción AM + Mg en |            |            |            |          |
| H <sub>2</sub> O    | 1720 (m,b) | 1580 (s,b) | 1429 (s)   | 650 (m)  |
| MeOH                | 1710 (s)   | 1580 (s,b) | 1430 (s)   | 1220 (m) |
| EtOH                | 1710 (s)   | 1570 (s,b) | 1440 (s)   | 1220 (m) |
| Dioxano             | 1700 (m)   | 1580 (s)   | 1430 (m)   | 1260 (s) |
| CHCl <sub>3</sub>   | 1700 (m)   | 1595 (s)   | 1430 (m)   | 1268 (s) |
| DMF                 | 1715 (m)   | 1650 (s,b) | 1580 (s,b) | 1415 (m) |
| DMSO                | 1710 (m)   | 1590 (s)   | 1410 (m)   | 1010 (m) |

|                   | UV                    | Visible |
|-------------------|-----------------------|---------|
|                   | (en H <sub>2</sub> O) |         |
| DMF               | 222                   | 370     |
| DMSO              | 223                   | 370     |
| Dioxano           | 221                   | 363     |
| H <sub>2</sub> O  | 220                   | 400     |
| EtOH              | 221                   | 366     |
| MeOH              | 224                   | 355     |
| CHCl <sub>3</sub> | 223                   | -       |

Tabla 31.

Metanol



Etanol

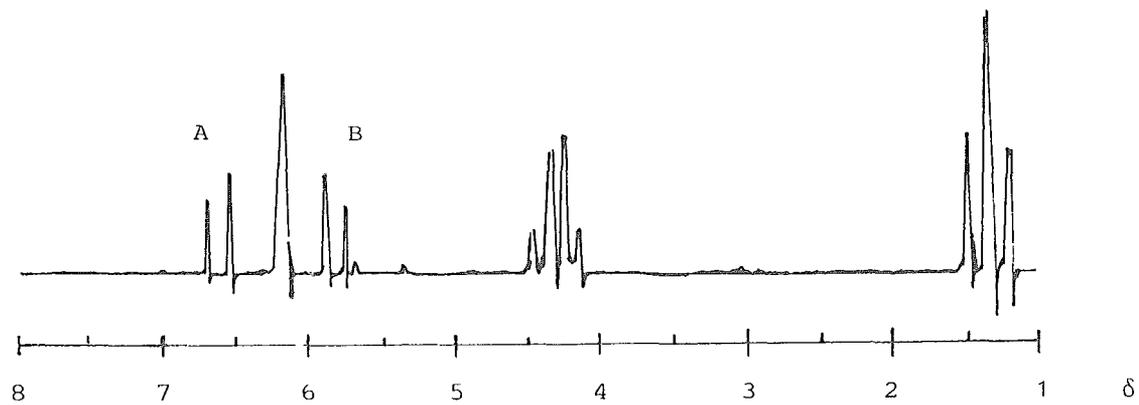
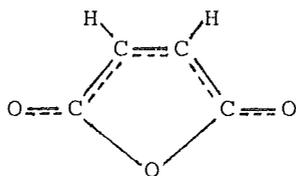


Figura 30.

en las cuales los protones A darían lugar a la primera señal y los B a la siguiente. La espectroscopía de masas (Figura 31 ) para el derivado en etanol revela efectivamente la presencia del diester del ácido maleico (pico a 173, así como los de 127 y 143) pero también hay una señal que corresponde a 99 unidades de masa y que podemos pensar corresponde al monómero I sin el átomo de Mg. No obstante no contamos aún con la suficiente evidencia experimental para sostener cualquiera de las dos estructuras propuestas.

Aquí es importante hacer notar que en principio es posible explicar I y II a partir de los resultados obtenidos previamente, ya que precisamente cuando esta molécula acepta densidad de carga negativa, ésta se localiza preferentemente en el orbital molecular de antienlace que corresponde a los enlaces C=C y C=O debilitándolos a expensas del C-C, lo cual nos lleva a pensar que la molécula se puede representar de la siguiente manera



y de esta estructura es posible llegar a las ya propuestas como resultado de la pérdida de uno o varios átomos de O.

Para los demás disolventes la información obtenida es más escasa aún, lo cual no nos permite tener una idea clara sobre que tipos de polímeros se están formando. Lo que si podemos decir es que los productos obtenidos en metanol, etanol y agua son similares entre sí, guardando ésta misma relación los de DMF y DMSO; así mismo el que la reacción no se lleve a cabo en disolventes aceptores ( $\text{CHCl}_3$ ), nos indica que tal vez sea un aducto de AM el que se deposite sobre la superficie metálica y no éste de manera aislada.

Espectro de masas para el producto obtenido en etanol

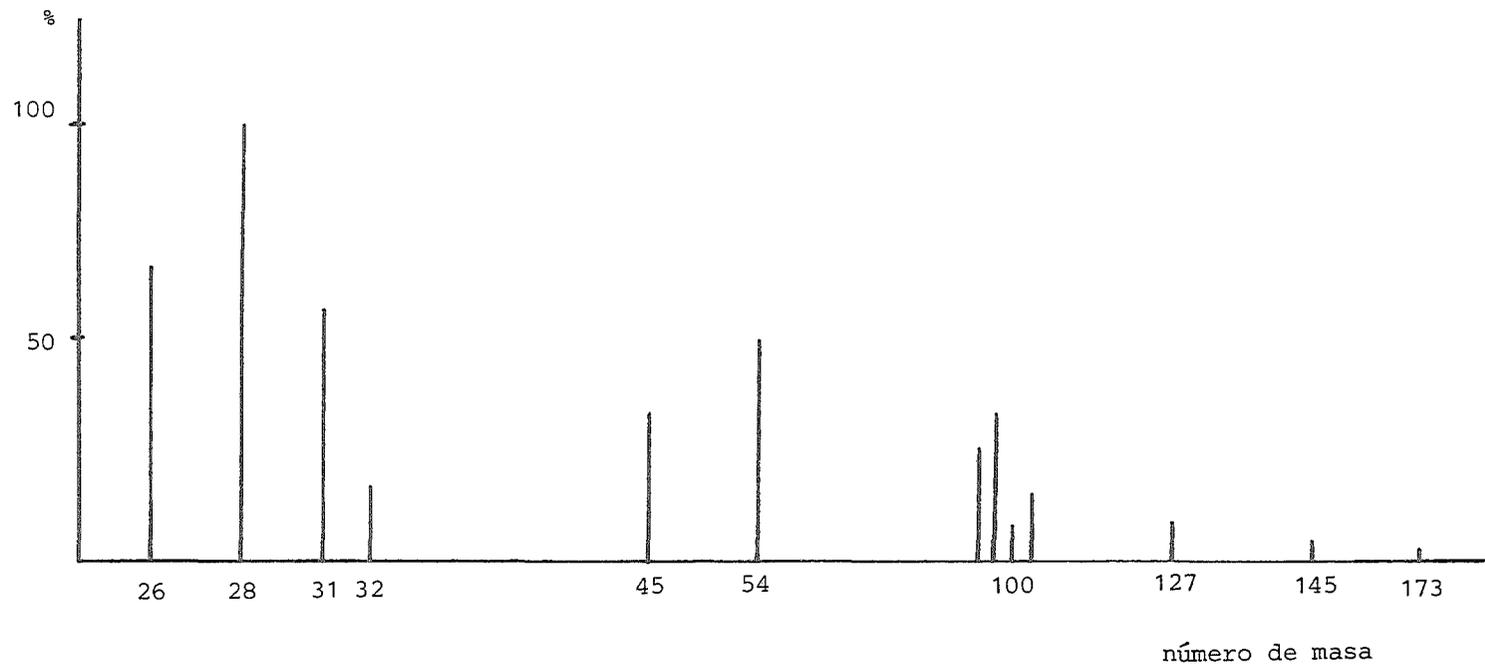
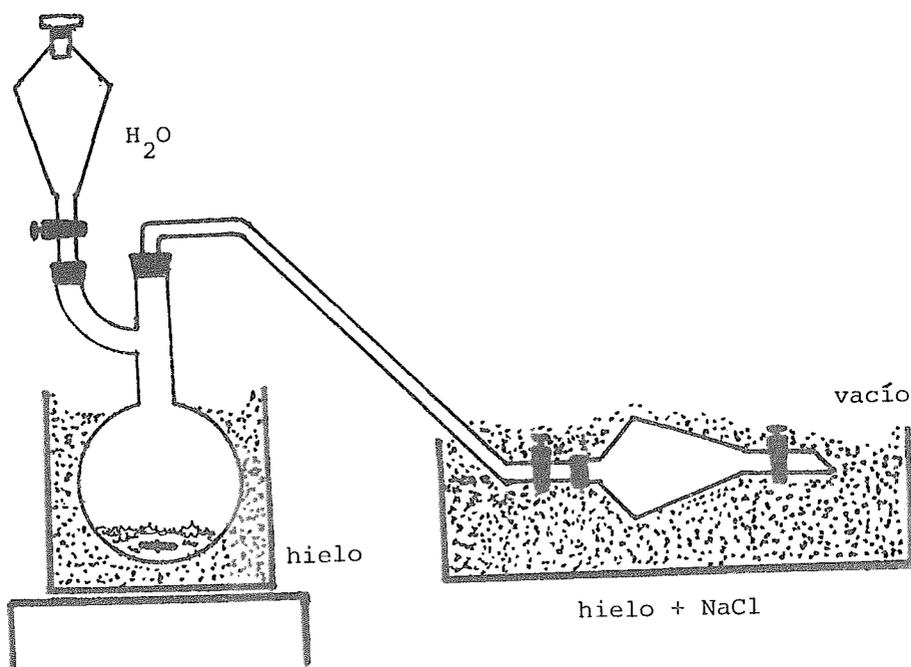


Figura 31.

## DETERMINACION DE CO<sub>2</sub>.

Para identificar la naturaleza de los gases emitidos por la reacción se les hace burbujear en una solución fresca de hidróxido de bario, obteniéndose el precipitado blanco característico del CaCO<sub>3</sub>. En vista de ello se decidió cuantificar la cantidad de CO<sub>2</sub> desprendido empleando un método ya descrito en la literatura (124) consistente en la absorción de este gas por potasa. En la siguiente figura se ilustra el equipo que se utilizó para separar los gases que se desprenden de la reacción



0.02 M de AM + 0.01 M de Mg      tiempo de reacción 3 hs.

El resultado obtenido es que se emite una mol de CO<sub>2</sub> por cada 460 moles de AM empleado.

CARACTERIZACION DE MALEATO Y SUCCINATO DE Mg.

DESARROLLO EXPERIMENTAL.

Se disuelve 0.01 M del ácido en agua (en el caso del ácido succínico se le adiciona un poco de etanol) y se le agrega poco a poco hidróxido de Mg hasta alcanzar un pH  $\geq 7$ , con lo que nos aseguramos que tenemos el maleato y no el bimaleato de Mg. Posteriormente la solución se coloca en el rotavapor y se concentra hasta la aparición de un precipitado blanco (el cual contiene el exceso de  $Mg(OH)_2$ ) se elimina éste y el resto de la solución se concentra hasta sequedad total.

En las siguientes Tablas se muestran los resultados obtenidos, en las que podemos ver que a pesar de no tener los porcentajes en peso de C y H para el maleato de Mg, el valor del porcentaje en peso de Mg así como el pico de RMN son suficientes para identificar a ésta sal.

Tabla 32.

|                             | Análisis Elemental |      |       |              |      |       |
|-----------------------------|--------------------|------|-------|--------------|------|-------|
|                             | calculado          |      |       | experimental |      |       |
|                             | C                  | H    | Mg    | C            | H    | Mg    |
| $C_4H_4O_4Mg \cdot 2H_2O$   | 27.22              | 4.53 | 13.78 | 27.18        | 4.58 | 13.48 |
| $C_4H_2O_4Mg \cdot 2H_2O^*$ |                    |      | 13.94 |              |      | 13.44 |

\*En el trayecto para determinar estos porcentajes el producto se descompuso.

Tabla 33.

|                       | RMN ( $\delta$ )* | UV (m $\mu$ )** |
|-----------------------|-------------------|-----------------|
| Acido maleico         | 6.50              | 209             |
| Acido succínico       | 2.42              | 210             |
| Maleato de magnesio   | 6.40              | 213             |
| Succinato de magnesio | 2.40              | 198             |

\*Disolvente D<sub>2</sub>O

\*\*Disolvente H<sub>2</sub>O

Los puntos de fusión de estos compuestos no están reportados en la literatura y lo único que podemos decir de los mismos es que son mayores de 280°C. Tampoco hay ninguna cita sobre sus espectros de rayos X (lo más cercano es el bimaleato de calcio pentahidratado) (125) por lo que reportamos los resultados obtenidos empleando el método de polvos (126).

Rayos X (polvos)

| Maleato        |       | Succinato      |       |
|----------------|-------|----------------|-------|
| $\theta^\circ$ | I     | $\theta^\circ$ | I     |
| 15.2           | 53.1  | 9.4            | 100.0 |
| 16.7           | 65.6  | 10.0           | 82.2  |
| 18.5           | 56.3  | 10.4           | 82.2  |
| 20.0           | 52.2  | 19.3           | 54.7  |
| 23.4           | 57.8  | 20.3           | 41.9  |
| 25.6           | 68.8  | 20.5           | 42.5  |
| 26.6           | 100.0 | 24.5           | 41.9  |
| 27.3           | 56.3  | 25.2           | 53.2  |
| 28.5           | 62.5  |                |       |
| 29.8           | 57.2  |                |       |

## COMENTARIOS

En principio uno de los problemas más difíciles de resolver es el de la separación de los productos de reacción (tanto en el caso de las fosfinas como para el Mg), así que todo lo que se adelante en éste campo facilitará la comprensión sobre la naturaleza de las interacciones que aquí se presentan. Lo que parece claro es que sí se pueden tratar éstas reacciones bajo la perspectiva de ácidos y bases, y en éste sentido el modelo de Gutmann así como HSAB pueden ser de suma utilidad.

Las evidencias a favor de una reacción entre AM y Mg en un disolvente básico dando lugar a un polímero colorido parecen sólidas; lo cual vendría a estar de acuerdo con los resultados teóricos así como con la idea original en términos del carácter aceptor del AM.

#### IV CONCLUSIONES.

Las conclusiones que se presentan se refieren a las tres secciones en las que se dividió éste trabajo, ya que pensamos que de todas ellas hemos obtenido resultados importantes, aunque en algunos casos incompletos. Así tenemos que:

- 1) El hecho de clasificar a las especies químicas en ácidos y bases nos permitió predecir la existencia de interacciones entre ellas, las cuales no se sospecharían, si éste no se hubiera realizado previamente.
- 2) Los diferentes intentos de Drago por cuantificar el principio HSAB dan lugar a la predicción de interacciones que no están de acuerdo con éste y que resultan además, en algunas ocasiones

erróneas.

- 3) Como resultado de su carácter ácido, el AM, al aceptar densidad de carga negativa de una base en una reacción de adición, sufrirá un debilitamiento en sus enlaces C=C y C=O. Este tipo de reacciones se llevarán a cabo principalmente sobre los átomos de C de ésta molécula.
- 4) El estudio de una superficie metálica debe comprender, no solo el poder reproducir adecuadamente los valores de algunos parámetros del metal ( $E_f$ ,  $E_{cp}$ ), sino además, el identificar la estabilidad intrínseca del mismo, para lo cual, el empleo de las contribuciones no aditivas es de suma importancia.
- 5) El AM al reaccionar con diferentes bases (fosfinas, Mg) da lugar a productos de naturaleza polimérica, siendo, sin embargo posible, en algunos casos, aislar e identificar al complejo de adición 1 a 1.
- 6) Para que la reacción entre AM y Mg se lleve a cabo, se requiere tener a estos reactivos en un disolvente básico.
- 7) La reacción de hidrólisis del AM es lo suficientemente lenta, como para que cuando se utilice agua como disolvente, el AM alcance a interaccionar con el Mg de esta forma y no como ácido maleico.
- 8) Para la conversión de ácido maleico a succinato de magnesio se presenta una dependencia de la concentración del metal que se encuentra en el seno de la reacción.
- 9) Se caracterizaron las sales de magnesio del ácido maleico y succínico.

Para la continuación de este trabajo se tendría que:

- a) Caracterizar de manera mas adecuada el comportamiento ácido-base de una especie química.
- b) Estudiar, desde el punto de vista teórico, con mayor detalle, las reacciones entre el AM y las diferentes bases, sobre todo en lo que a producto se refiere.

- c) Extender el estudio de cúmulos metálicos a especies de mas de siete átomos empleando contribuciones no aditivas, e investigar con estos las reacciones de quimisorción.
- d) Caracterizar completamente los polímeros obtenidos y repetir estas reacciones con otros metales, además de sintetizar y caracterizar las sales del ácido maleico y succinico de los mismos.
- e) Extender la serie de reacciones entre AM y N-fenilmaleimida a otras fosfinas, arsinas y estibinas.

V BIBLIOGRAFIA.

- 1 R.Foster *Organic Charge-Transfer Complexes* Academic Press  
London 1969
- 2 C.N.R.Rao and A.S.N.Murthy *Spectroscopy of Donor-Acceptor Systems*  
en C.N.R.Rao and J.R.Ferraro  
*Spectroscopy in Inorganic Chemistry*  
Academic Press London 1971
- 3 K.Purcell and J.Kotz *Inorganic Chemistry* W.B.Saunders  
Philadelphia 1977
- 4 Sunderwirth S.G. *J.Chem.Ed.* 47, 729 (1970)
- 5 Frieden E. *J.Chem.Ed.* 52, 761 (1975)
- 6 A.Szent-Györgi *Introduction to a Submolecular Biology*  
Academic Press New York 1960
- 7 Wells C.H.J. *Ed.in Chem.* january, 16 (1971)
- 8 Soos Z.G. *J.Chem.Ed.* 55, 547 (1978)
- 9 Garito A.F. and Hegger A.J. *Acct.Chem.Res.* 7, 232 (1974)
- 10 K.Tamaru and M.Ichikawa *Catalysis by Electron Donor-Acceptor  
Complexes* Kodansha Tokio 1975
- 11 Mulliken R.S. *J.Am.Chem.Soc.* 74, 811 (1952)
- 12 Gutmann V. *Chimia* 31, 1 (1977)
- 13 Briegleb G. *Angew.Chem.Internat.Ed.* 9, 617 (1964)
- 14 R.P.Bell *Acidos y Bases* Ediciones bellaterra Barcelona 1974
- 15 B.Tremillon *La química en los disolventes no acuosos*  
Ediciones bellaterra Barcelona 1973
- 16 Meek D.W. *Lewis Acid-Base interactions in polar Non-aqueous solvents*  
en J.J.Lagowski  
*The Chemistry of Non-Aqueous solvents*  
Academic Press 1966

- 17 Jensen W.B. *Chem.Rev.* 78, 1 (1978)
- 18 J.Huheey *Inorganic Chemistry* Harper Row New York 1972
- 19 R.G.Pearson *Hard and Soft Acids and Bases*  
Dowden, Hutchinson & Ross  
Stroudsburg Pa. 1973
- Muchas de las siguientes referencias citadas sobre  
éste tema aparecen en ésta recopilación.
- 20 Ahrland S., J.Chatt and N.R.Davies *Quart.Revs.Chem.Soc.*  
11, 265-276 (1958)
- 21 Schwarzenbach G. *Advan.Inorg.Chem.Radiochem.* 3, 257 (1961)
- 22 Edwards J.O and R.G.Pearson *J.Am.Chem.Soc.* 84, 16 (1961)
- 23 Pearson R.G. *J.Am.Chem.Soc.* 85, 3533 (1963)
- 24 Meyers R.T. *Inorg.Chem.* 13, 2040 (1974)
- 25 Pearson R.G. *J.Chem.Ed.* 45, 581,643 (1968)
- 26 Drago R.S. *J.Chem.Ed.* 51, 301 (1974)
- 27-47 Aparecen en la Tabla 5.
- 48 Schwarzenbach G. *Pure Appl.Chem.* 24, 307 (1970)
- 49 Klopman G. *J.Am.Chem.Soc.* 90, 226 (1968)
- 50 Misono M. and Y.Saito *Bull.Chem.Soc. of Jap.* 43, 3680 (1970)
- 51 Ahrland S. *Chem.Phys.Lett.* 2, 303 (1968)
- 52 Yingst A. and D.H.Mc Daniel *Inorg.Chem.* 6, 1067 (1967)
- 53 Drago R.S. and B.B.Wayland *J.Am.Chem.Soc.* 87, 3571 (1965)
- 54 Drago R.S., G.C.Vogel and T.E.Needham *J.Am.Chem.Soc.*  
93, 6014 (1971)
- 55 Drago R.S., L.B.Parr and C.S.Chamberlain *J.Am.Chem.Soc.*  
99, 3203 (1977)
- 56 Este punto se trata más ampliamente en:  
R.S.Drago y N.A.Matwiyoff *Acidos y Bases*  
Ed.Reverté Barcelona 1972
- 57 R.S.Drago, M.S.Nozari and G.C.Vogel *J.Am.Chem.Soc.*  
94, 90 (1972)

- 58 Nozari M.S. and R.S.Drago *J.Am.Chem.Soc.* 94, 6877 (1972)
- 59 Nozari M.S., C.Jensen and R.S.Drago *J.Am.Chem.Soc.*  
95, 3162 (1973)
- 60 Drago R.S., J.A.Nusz and R.C.Courtright *J.Am.Chem.Soc.*  
96, 2082 (1974)
- 61 Jolly W.L., J.D.Illige and M.H.Mendelsohn *Inorg.Chem*  
11, 869 (1972)
- 62 D.R.Mc Millin and R.S.Drago *Inorg.Chem.* 11, 872 (1972)
- 63 Marks A.P. and R.S.Drago *J.Am.Chem.Soc.* 97, 3324 (1975)
- 64 Marks A.P. and R.S.Drago *Inorg.Chem.* 15, 1800 (1976)
- 65 Cramer R.E. and T.T.Bopp *J.Chem.Ed.* 54, 612 (1977)
- 66 La mayor parte de la información sobre éste tema se encuentra en el libro  
V.Gutmann *The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions*  
Plenum Press New York 1978
- 67 Gutmann V. *Pure Appl.Chem* 51, 2210 (1979)
- 68 Página 24 de la referencia 66
- 69 Gutmann V. *Electrochem.A.* 21, 661 (1976)
- 70 Drago R.S. and R.A.Kabler *Inorg Chem.* 11, 3144 (1972)
- 71 Pearson R.G. *Inorg.Chem.* 11, 3146 (1972)
- 72 Página 232 de la referencia 18
- 73 Drago R.S. *Inorg.Chem.* 12, 2211 (1973)
- 74 Una versión modificada del CNDO parametrizada para realizar cálculos entre moléculas  
Armstrong D.R., P.G.Perkins and J.J.P.Stewart *J.Chem.Soc.(A)*  
3674 (1971)
- 75 Armstrong D.R., R.Fortune and P.G.Perkins *J.Catal.*  
42, 435 (1976)
- Armstrong D.R., O.Novaro, M.E.Ruiz-Vizcaya and R.Linarte *J.Catal.*  
48, 8 (1977)

- 76 Mo O., M.Yañez, and J.I.Fernández-Alonso *J.Phys.Chem.*  
79, 137 (1975)
- 77 Del Conde G., M.Estrada, and A.Cárdenas *J.Quant.Chem.*  
5, 393 (1978)
- 78 W.C.Herndon and L.H.Hall *Theoret.Chim.Acta (Berlin)*  
7, 4 (1967)
- 79 Rothenberg S., R.H.Young and H.F.Shaefer III *J.Am.Chem.Soc.*  
92, 3243 (1970)
- 80 Höjer G. and S.Meza *Acta.Chem.Scand.* 26, 3723 (1972)
- 81 Douglas J.E. *Inorg.Chem.* 11, 654 (1972)
- 82 C.W.Kern and M.Karplus *The Water Molecule  
en Water a comprehensive treatise*  
Ed.F.Franks  
Plenum Press New York 1972
- 83 Turner A.G. and F.S.Mortimer *Inorg.Chem.* 5, 906 (1966)
- 84 Gopinathan M.S. and M.A.Whitehead *Can.J.Chem.* 53, 1344 (1975)
- 85 Salaneck W.R., J.W-p Lin, A.Paton, C.B.Duke and G.P.Ceasar  
*Phys.Rev.B.* 13, 4517 (1976)
- 86 Foti A.E., U.H.Smith Jr., S.Kishner, M.S.Gopinathan and  
M.A.Whitehead *Mol.Phys.* 35, 111 (1978)
- 87 Tanaka K., T.Yamabe, A.Tachibana, H.Kato and K.Fukui *J.Phys.Chem.*  
82, 2121 (1978)
- 88 Yamabe T., K.Tanaka, A.Tachibana, K.Fukui and H.Kato *J.Phys.Chem.*  
83, 769 (1979)
- 89 Mendoza G. *Tesis Licenciatura UNAM 1980*
- 90 Chamizo J.A., G.Mendoza-Diaz y J.L.Gazquez (en preparación)
- 91 *Interatomic Distances* The Chemical Society London 1958
- 92 Wurm H., W.Regel and M.L.Hallensleben *MacKromol.Chem.*  
180, 1581 (1979)

- 93 Chamizo J.A., G.Mendoza-Diaz and J.L.Gazquez (por publicarse en  
Polymer)
- 94 R.Eisberg and R.Resnick *Quantum Physics* John Wiley 1974
- 95 Fassaert D.J.M., H.Verbeek and A.van der Avoird *Surf.Sci.*  
29, 501 (1972)
- 96 Blyholder G. *Surf.Sci.* 42, 249 (1974)
- 97 Kobayashi H., H.Kato, T.Kimio and K.Fukui *J.of Catal.*  
49, 294 (1977)
- 98 C.Kittel *Elementary Solid State Physics* John Wiley 1962
- 99 R.P.Messmer *The Molecular Cluster Approach to some Solid-State  
Problems*  
en G.A.Segal *Semi-empirical Methods of Electronic  
Structure Calculation  
Part B*  
Plenum Press New York 1977
- 100 B.A.Cullity *Elements of X-Ray Diffraction*  
Addison Wesley Reading 1967
- 101 P.Cordoba, J.A.Chamizo y G.del Conde Trabajo presentado en el XII  
Congreso de la Sociedad Química  
de México, Monterrey 1979
- 102 Kołos W., F.Nieves and O.Novaro *Chem.Phys.Lett.* 41, 431 (1976)
- 103 Novaro O. and Kołos W. *J.Chem.Phys.* 67, 5066 (1977)
- 104 Chamizo J.A. and G.del Conde (en preparación)
- 105 Distancias tomadas para la celda unitaria del manual de rayos X.
- 106 Daudey J.P., O.Novaro, W.Kołos and M.Berrondo *J.Chem.Phys.*  
(en prensa)
- 107 del Conde G., J.Garcia-Prieto and O.Novaro (por publicarse en  
*Phys.Rev.B.*)
- 108 Bauschlicher C.W., D.H.Liskow, C.F.Bender and H.F.Shaefer  
*J.Chem.Phys.* 62, 4815 (1975)

- 109 L.H. Flett and W.H. Gardner *Maleic Anhydride derivatives.*  
*Reactions of the double bond*  
Wiley New York 1952
- 110 Schönberg A. and A.F.A. Ismail *J.Chem.Soc.* 1374 (1940)
- 111 Hudson R.F. et P.A. Chopard *Helv.Chim.Acta* 46, 2178 (1963)
- 112 Osuch C., J.E. Franz and F.B. Zienty *J.Org.Chem.* 29, 3721 (1964)
- 113 Ogawa T. Comunicación personal (1978)
- 114 Zweifel H. und T. Völker *Chímia* 26, 345 (1972)
- 115 Zweifel H. and T. Völker *Angew.Chem. Internat. Edit.* 11, 342 (1972)
- 116 R.H. Yocum and E.B. Nyquist *Functional Monomers*  
Dekker New York 1974
- 117 Aksnes G. *Acta Chem. Scand.* 15, 692 (1961)
- 118 Searle N.E. ( to E.I. du Pont de Nemours and Co., Inc.) U.S. pat  
2,444,536 (1948)
- 119 Reddy G.S. and C.D. Weis *J.Org.Chem.* 28, 1822 (1963)
- 120 Eigen M. and L. DeMaeyer en *Techniques of Organic Chemistry*  
S.L.Friess, E.S. Lewis and A. Weissburger  
Vol VIII, parte II  
Interscience New York 1963
- 121 Wheeler O.H. and E.E. Granell *J.Org.Chem.* 26, 4763 (1961)
- 122 Punnett E.B. ( to Allied Chemical & Dye Corp. ) U.S. pat 2,370,579 (1945)
- 123 Reid E.E. ( to Hercules Powder Co. ) U.S. pat 2,141,406 (1939)
- 124 Brooks F.R., L. Lykken, W.B. Milligan, H.R. Nebeker and V. Zahn  
*Anal. Chem.* 21, 1005 (1949)
- 125 Hsu B. and E.O. Schemper *Acta Cryst.* B34 930 (1978)
- 126 R.E.Dodd y P.I.Robinson *Química Inorgánica Experimental*  
Editorial Reverté  
Barcelona 1965