

Convirtiendo Ácidos en Bases y Bases en Ácidos ¿Magia o realidad?

Manuel Yáñez
manuel.yanez@uam.es

Académico Correspondiente de la RAC

Departamento de Química, Facultad de Ciencias
Institute of Advanced Chemical Sciences (IAdChem),
Universidad Autónoma de Madrid

Palabras clave: ácidos y bases, propiedades intrínsecas, inversión de escalas, esponjas de aniones, efecto escorpión.



RESUMEN:

A pesar de que desde la antigüedad hay referencias a los ácidos y las bases, nuestro conocimiento sobre estas especies fundamentales en química ha estado sujeto a permanente revisión. En este artículo pretendemos mostrar como la sinergia entre teoría y experimento, ha permitido comprobar como una serie de curiosos fenómenos de la química moderna, tienen su origen en las modificaciones que la distribución electrónica de ácidos y bases sufren cuando estos interaccionan entre sí. Mostraremos como este hallazgo abre la puerta a poder cambiar las propiedades intrínsecas de una sustancia a través de estas interacciones, hasta el punto de que es posible hacer que una base fuerte se comporte como un ácido extrafuerte y viceversa, o entender por qué los clusters de oro, desde el dímero, son altamente reactivos, a pesar de que el oro es un metal inerte, o como es posible generar pares iónicos en fase gas, sin que los correspondientes iones estén estabilizados por un solvente, o como diseñar esponjas de aniones, de un modo similar a como, en el pasado siglo, fue posible diseñar esponjas de protones.

ABSTRACT:

Despite the fact that there have been references to acids and bases since ancient times, our knowledge about these fundamental species in chemistry has been subject to permanent revision. In this article we intend to show how the synergy between theory and experiment has allowed us to establish how a series of curious phenomena in modern chemistry have their origin in the modifications that the electronic distribution of acids and bases undergo when they interact with each other. We will show how this finding opens the door to being able to change the intrinsic properties of a substance through these interactions, to the point that it is possible to make a strong base to behave like an extra strong acid and vice versa, or to understand why clusters of gold, from the dimer, are highly reactive, despite the fact that gold is an inert metal, or how it is possible to generate ionic pairs in the gas phase, without the corresponding ions being stabilized by a solvent, or how to design anion sponges, in a similar way in the last century it was possible to design proton sponges.





1. INTRODUCCIÓN

En la antigua Babilonia y el antiguo Egipto ya se usaban los ácidos en diversos procesos, desde el curtido de pieles a la obtención de metales. Los alquimistas también usaron ácidos y ciertas *aguas ardientes* o álcalis en su obsesiva búsqueda de oro; pero el primer avance realmente científico en este campo vino de la mano de Robert Boyle en el siglo XVII con la primera descripción sistemática de las propiedades de ácidos y bases. Ya en el siglo XVIII Lavoisier daría un salto cualitativo importante en nuestro conocimiento de los ácidos al relacionar sus propiedades con la presencia de oxígeno en su composición. Poco más tarde H. Davy demostraría que el cloruro de hidrógeno, a pesar de no tener oxígeno en su composición se comportaba como un ácido, lo que llevaba a pensar que era el hidrógeno el elemento esencial en la composición de los ácidos, hecho que parecía ratificarse con las experiencias de von Liebig, ya en el siglo XIX, al concluir que cuando los ácidos reaccionaban con metales, estos desplazaban al hidrógeno de los primeros para formar sales. Ya en las postrimerías del siglo XIX Arrhenius llevaría la teoría de la disociación iónica a la caracterización de los ácidos, como los productores de protones. Brønsted y Lowry, ya en el siglo XX completan esta teoría proponiendo como ácidos a las sustancias productoras de protones y a las bases como lasceptoras de protones.



Figura 1. Formación de $F_3B:NH_3$ (humo blanco) por reacción de F_3B y NH_3 en fase gaseosa.

Lewis, de nuevo en la primera mitad del siglo XX haría una propuesta genial, al definir ácidos y bases como sustancias que pueden aceptar y ceder, respectivamente un par de electrones. Esta nueva formulación sería capaz de explicar el comportamiento de los ácidos y bases de Brønsted, pero además es capaz de racionalizar el fenómeno que se muestra en la figura 1, donde la confluencia de un chorro de trifluoruro de boro y amoníaco, ambos gases incoloros, da lugar a la formación de un polvo blanco, la sal $F_3B:NH_3$, por la cesión del par electrónico del amoníaco (base) al

orbital vacante del F_3B (ácido).

En este artículo pretendemos mostrar al lector la cantidad de sorpresas que se encierran todavía en conceptos que, como el de ácidos y bases, se conocen desde la antigüedad, que parecen enormemente simples, pero que pueden conducir a toda una serie de fenómenos no sólo nuevos, sino en muchos casos insospechados. Quisiéramos también transmitir al lector que, en buena medida, el avance vertiginoso que se produjo en las últimas décadas del siglo XX y las primeras del siglo XXI han sido el fruto de la sinergia entre el trabajo experimental y las simulaciones teóricas basadas en cálculos que llegan a alcanzar una precisión del orden del $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Esta sinergia teoría-experimento ha sido tan fructífera, que en la actualidad se ha convertido en el procedimiento al uso (Alcamí, et al., 2001), y en un alto porcentaje los laboratorios de todo el mundo suelen incluir una unidad de simulación y modelización. Seríamos felices si al final de su lectura hubiésemos sido capaces de convencer al lector de la enorme cantidad de nuevas vías que se pueden y se deben explorar en la ciencia del futuro ignorando esa casi inevitable sensación de "esto es bien conocido" o en "este campo nada nuevo cabe esperar".

2. LAS PROPIEDADES INTRÍNSECAS

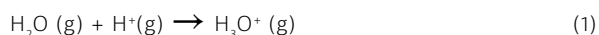
El hecho de que la acidez y la basicidad se relacionen con la capacidad de un sistema para captar o ceder electrones abre una interesante serie de interrogantes. Por ejemplo. ¿cómo varían estas propiedades en función de los sustituyentes? Acabamos de indicar en la descripción de la Figura 1 que el amoníaco actúa como una base ¿Cómo cambia esta capacidad al pasar del amoníaco a las metilaminas, en las que los hidrógenos del NH_3 se sustituyen por grupos metilo ($CH_3 = Me$)? Si esta pregunta se hace a mitad del siglo XX, la respuesta sería, el más básico en la serie: NH_3 , NH_2Me , $NHMe_2$, NMe_3 es el amoníaco, porque hasta ese momento la información se obtenía en disolución acuosa. Si la pregunta se hace en la década los 80, la respuesta sería: depende de en que medio se mida, si en disolución o en fase gaseosa, porque en esta última la molécula más básica no es el amoníaco sino la trimetilamina, ya que las interacciones de las bases y los ácidos con el disolvente tienen un efecto extraordinario sobre su comportamiento. La evidente influencia del disolvente en la reactividad de una molécula llevó a definir la reactividad intrínseca de una sustancia como la que tiene *per se* en total ausencia de interacciones con el disolvente. El hecho de que la reactividad intrínseca siguiera pautas marcadamente diferentes a las observadas en disolución dio lugar al nacimiento de una nueva química. En efecto, cuando no hay interacción con el solvente (en este caso agua) la trimetilamina es la mejor dadora de electrones, y por ende la mejor base, debido al



efecto inductivo de los tres grupos metilo. Al pasar a la disolución acuosa, el amoníaco se solvata mucho mejor que la trimetilamina, ya que los tres hidrógenos unidos al nitrógeno forman fuertes enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua del solvente, estabilizando el complejo ácido-base.

Conviene indicar aquí, que estas propiedades intrínsecas sólo son rigurosamente accesibles mediante cálculos mecanocuánticos, ya que, aunque las medidas se hagan a un alto vacío (10^{-8} atmósferas) aun tendríamos miles de millones de moléculas por cc, muy lejos de lo que es una molécula aislada. Así pues, los valores experimentales de acidez y basicidad intrínseca se obtienen por extrapolación de los valores medidos a alto vacío, aunque la situación no corresponda estrictamente al de moléculas aisladas.

En este dominio de las propiedades intrínsecas hay cuestiones muy interesantes empezando por un compuesto muy abundante en nuestro entorno: el agua. Hablando de acidez y basicidad es de todos bien conocido que el agua es el ejemplo paradigmático de neutralidad. En el producto iónico del agua la concentración de protones y de aniones OH^- es idéntica y por tanto en la escala de acidez el agua es estrictamente neutra, ni ácida ni básica. Una conclusión naif sería que las moléculas de agua también son neutras para que el colectivo lo sea. Hemos dicho 'conclusión naif' porque en realidad es una conclusión errónea. Cuando a partir de la década de los 70 fue posible medir con precisión la reactividad intrínseca de ácidos y bases se comprobó que la afinidad protónica del agua, la energía asociada al proceso en el que actúa como base:



y que se conoce como su basicidad intrínseca es de $690.8 \pm 1.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Hunter & Lias, 1998), que difiere marcadamente de su acidez intrínseca: $1633 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. La pregunta que surge es obvia, ¿Cómo es posible que el agua macroscópica, el líquido incoloro que conocemos sea neutra si sus moléculas tienen una basicidad muy diferente de su acidez? ¿Acaso dos moléculas de agua dejan de ser iguales cuando están juntas? La repuesta es, sí.

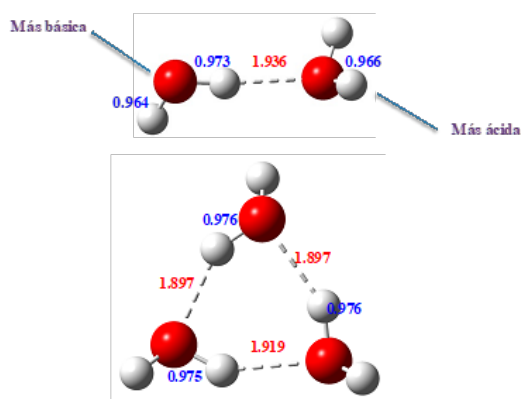


Figura 2. Cambios en las moléculas de agua que forman un dímero. Las distancias de los enlaces están en Å.

En efecto, como indica la figura 2, cuando se forma un dímero la unión que se establece entre las dos moléculas de agua surge de la interacción de uno de los protones de una con los pares electrónicos de la otra, lo que llamamos un enlace de hidrógeno, de modo que la molécula de la izquierda está actuando como un ácido al compartir uno de sus protones con la segunda molécula, que obviamente actúa como base en el proceso al aceptar esta compartición. La consecuencia obvia es que la molécula de la izquierda se hace más básica que una molécula de agua aislada, mientras que la de la derecha se hace más ácida, y por ello, tal y como se muestra en la parte inferior de la misma figura el trímero de agua es cíclico (Mó et al., 1992). Los enlaces de hidrógeno en el trímero son mas fuertes, y por tanto más cortos que en el dímero, en un claro efecto de cooperatividad, y por ello, tal y como muestra la figura 3, los clusters de mayor tamaño, pentámero, octámero, decámero..., siguen siendo cíclicos y la basicidad y acidez de las moléculas cada vez más similares.

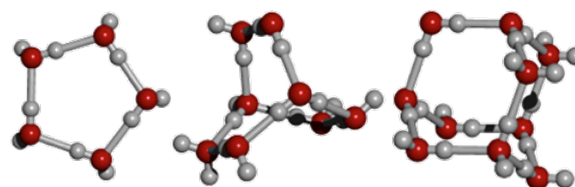


Figura 3. Estructuras más estables del pentámero, octámero bicíclico y decámero tricíclico de agua.

Y es esta habilidad de las moléculas de agua a enlazarse entre sí a través de enlaces de hidrógeno lo que lleva a la formación de los bellísimos cristales (véase la Figura 4), que se forman cuando el agua líquida se ordena para formar la fase sólida, que llamamos hielo, explicando la baja densidad de la fase sólida del agua con respecto a su fase líquida.



Figura 4. Diferentes cristales que se forman al pasar de agua líquida a hielo

Pero cada vez son más los resultados recientes que muestran inesperados comportamientos de muy diferentes sistemas, empezando por el oro. El oro es un metal químicamente inerte, y por ello ha sido la referencia de estabilidad en prácticamente todas las civilizaciones sobre la Tierra. Pero eso es el oro macroscópico, el que se puede encontrar en las monedas, las joyas o los lingotes. La pregunta sería ahora ¿Qué pasa cuando tenemos en lugar de millones y millones de átomos en una red tridimensional, una molécula de Au_2 aislada? El análisis de la estructura electrónica de una molécula de oro indica que no sería un sistema inerte, como el oro metal, sino



por el contrario un sistema muy reactivo. La mejor manera de ilustrarlo es la que utilizó Tore Brink et al. (Stenlid et al., 2017) comparando el mapa de potencial electrostático de una molécula de Au_2 con una molécula que se sabe es altamente reactiva, como es la molécula de cloro (Cl_2). Como se puede observar en la Figura 5, hay una notable analogía entre el potencial electrostático que genera a su alrededor una molécula de Au_2 y el que genera una molécula de Cl_2 , que no podemos olvidar que es altamente reactiva. En ambos casos se puede observar la presencia, en los extremos del eje internuclear de zonas (áreas rojas) asociadas a valores máximos del potencial electrostático, mientras que en ambos casos las zonas con mayores valores negativos del potencial (áreas azules) forman bandas alrededor del eje internuclear, al igual que las bandas (zonas verdes) donde el potencial es prácticamente nulo. Para completar la analogía entre ambas moléculas, las dos presentan un máximo del potencial, usualmente denominado *sigma hole*, que correspondería a puntos de máxima reactividad electrofílica.

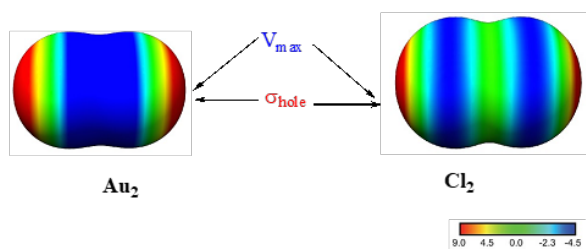


Figura 5. Comparación entre los mapas de potencial electrostático generados por moléculas de Au_2 y Cl_2 . Datos tomados de la referencia (Stenlid et al., 2017).

Un comportamiento totalmente similar se observa cuando el tamaño del clúster aumenta (véase la Figura 6), de modo que, aunque el oro metal es inerte, los clústers de oro desde el dímero hasta clusters con cientos de átomos (en la figura se muestran dos ejemplos, pero se han estudiado clusters de hasta 147 átomos de oro) son altamente reactivos y hay toda una química asociada a este fenómeno.

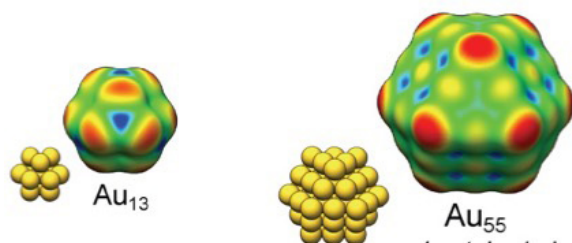


Figura 6. Ejemplos de clusters de Au y de los potenciales electrostáticos que generan que los caracterizan como especies altamente reactivas. Datos tomados de la referencia (Stenlid et al., 2017).

Estos dos ejemplos paradigmáticos ilustran como las propiedades de las moléculas aisladas (propiedades intrínsecas) pueden ser muy diferentes de las del colectivo y por tanto muy diferentes de las exhibidas por el sistema macroscópico.

3. MODIFICANDO PROPIEDADES INTRÍNSECAS

De lo descrito en secciones anteriores se deduce que las propiedades intrínsecas de una molécula reflejan su distribución electrónica, por lo que en principio sería posible cambiar esta reactividad por interacción con otros sistemas. El caso del agua discutido más arriba es ya un claro ejemplo que se da en la naturaleza; pero es siempre posible cambiar el comportamiento de un sistema químico haciéndolo interaccionar con sistemas adecuados. En este sentido los sistemas que incluyen en su composición átomos deficientes en electrones, entendiendo por ello los que tienen menos electrones que los requeridos para alcanzar la máxima estabilidad, como pueden ser el berilio o el boro, tienen una química muy interesante asociada a las distorsiones significativas que producen sobre cualquier base de Lewis, al actuar como excelentes captore de electrones, es decir como excelentes ácidos de Lewis. Así, los compuestos de berilio, normalmente sistemas lineales ya que el Be sólo tiene dos electrones de valencia, al interaccionar con una base, se doblan significativamente (Yáñez et al., 2009). En la Figura 7 esta situación se ilustra para la interacción entre el H_2Be y el agua.

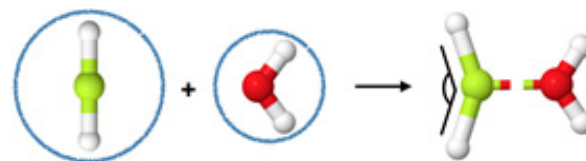


Figura 7. Resultado de la interacción del dihidruro de berilio (lineal) con agua para dar un aducto estabilizado por un enlace de berilio Be-O que conduce a un significativo plegamiento del H_2Be .

En este contexto una pregunta relevante sería ¿es posible mediante este tipo de interacciones alterar la naturaleza íntima de un sistema hasta el punto de que una base fuerte se convierta en un ácido fuerte? Para responder a tal pregunta tomemos una base convencional indiscutible como la anilina. Como base fuerte que es la anilina es un ácido débil, con una acidez experimental conocida, $\Delta_{\text{acid}}G = 1502. \pm 8.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Hunter et al., 1998), cuyo valor es bien reproducido por cálculos de alto nivel, los del método G4 (Gaussian-4) (Curtiss et al., 2007): $1506.7 \text{ kJ mol}^{-1}$. La pregunta que nos planteamos es ¿cuál sería su acidez si esta base fuerte se acompleja con BeCl_2 , que como dijimos más arriba es un excelente ácido de Lewis? Cálculos realizados a nivel G4 (Yáñez et al., 2013) dan una contundente respuesta a esta pregunta como se ilustra en el Figura 8. El complejo anilina: BeCl_2 sufre un incremento de acidez con respecto a la anilina aislada de 186 kJ mol^{-1} ¡Un incremento gigantesco si tenemos en cuenta que, ello supone aumentar en 16 órdenes de magnitud la constante de equilibrio!

Todo ello supone, en definitiva, que una base convencional fuerte como la anilina, tras la interacción con un ácido de



Lewis fuerte como el dicloruro de berilio, ¡se convierte en un ácido más fuerte que el ácido fosfórico! ($\Delta_{\text{acid}}G = 1351 \pm 21 \text{ kJ mol}^{-1}$) (Hunter et al., 1998) y también más fuerte que el ácido fórmico, acético, oxálico. A ello hay que añadir que efectos análogos se han observado experimentalmente no sólo con compuestos de Be, sino también con compuestos de Mg y de B (Yáñez et al., 2013), y con bases insaturadas del grupo 15 de la Tabla Periódica (Martín-Sómer et al., 2015).

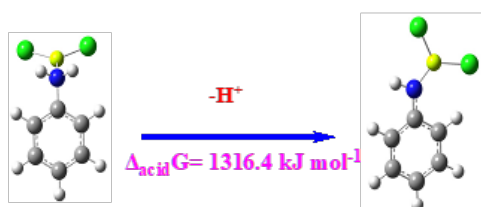


Figura 8. Acidez intrínseca del complejo anilina- BeCl_2 . Cálculos hechos a nivel G4

Los métodos de la química teórica permiten además explicar el origen de estos dramáticos cambios en la reactividad intrínseca de un sistema.

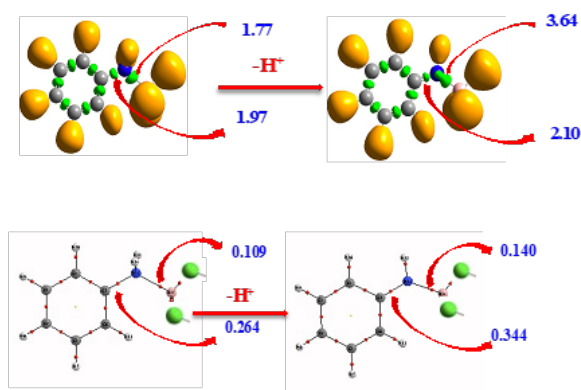


Figura 9. Parte superior, representaciones ELF del complejo anilina: BeCl_2 y de su forma deprotonada mostrando las poblaciones electrónicas de las cuencas disinápticas N-C y N-Be. Parte inferior, grafos moleculares mostrando las densidades electrónicas asociadas a los puntos críticos de enlace N-C y N-Be.

Para el ejemplo que nos ocupa, la Figura 9 muestra en la parte superior las poblaciones electrónicas de los orbitales localizados responsables de los enlaces en los que interviene el nitrógeno (centro básico de la anilina) obtenidos con el método ELF (Electron Localization Function)[Savin97]. Ahí se puede ver como al arrancar un H^+ del complejo anilina: BeCl_2 la población de las cuencas asociadas a los enlaces N-C y N-Be aumenta significativamente, dando lugar a un fuerte reforzamiento de tales enlaces y a una estabilización de la forma deprotonada. En la parte inferior de la figura, los resultados obtenidos con el método AIM (Atoms In Molecules) (Bader, 1990) ratifica esta descripción al mostrar que la densidad electrónica en los puntos de enlace correspondientes aumenta de la misma manera.

Llegados a este punto, la pregunta obvia que habría que

hacerse sería ¿Podemos convertir igualmente un ácido en una base a través de interacciones intermoleculares? Para probarlo Martín-Fernández et al. (Martín-Fernández et al., 2017) analizaron un amplio conjunto de YH_xOH ($\text{Y} = \text{Li}, \text{Na}, \text{Be}, \text{B}, \text{Al}, \text{Si}, \text{P}, \text{S}, \text{Cl}, \text{H}$) oxiácidos interaccionando con tres típicas bases de Lewis: NH_3 , H_2CHN y HCN . Discutiremos aquí la interacción entre un típico oxiácido como es el ácido hipocloroso (ClOH) y una típica base como es el cianuro de hidrógeno como ejemplo ilustrativo. Tal y como se muestra en la parte izquierda de la Figura 10, la interacción del HCN con el ácido hipocloroso conduce a la formación de un complejo por enlace de hidrógeno entre la base y el ácido. Cuando este complejo se protona en el oxígeno del componente ácido se forma el complejo que se muestra a la derecha de la Figura 10.



Figura 10. Complejo entre HCN y ClOH y su correspondiente forma protonada sobre el átomo de oxígeno. Las distancias interatómicas se dan en Å.

Puede observarse como dicha protonación supone un gigantesco reforzamiento del enlace N-Cl que se hace 1.215 Å más corto a la vez que se forma una molécula de agua que interacciona con el átomo de cloro. Todo ello se traduce en una Afinidad protónica del complejo $\text{HCN}:\text{ClOH}$ de $946.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Martín-Fernández et al., 2017), que supone un incremento de la basicidad del ácido hipocloroso de $304.8 \text{ kJ mol}^{-1}$, de modo que este típico ácido exhibe una afinidad protónica mayor que la del amoníaco o la piridina e igual a la de una base fuerte como la trimetilamina.

Durante muchos años a lo largo de la química moderna la fragmentación espontánea de una molécula en pares iónicos ha sido una especie de "santo grial". Es indiscutible que en química los pares iónicos son muy comunes y rigen una multitud de fenómenos en disolución o estabilizan multitud de sólidos cristalinos, en el primer caso porque los iones se estabilizan por interacción con el disolvente y en el segundo porque se estabilizan por su interacción con iones del signo contrario; pero ninguna de estas circunstancias se puede dar cuando se trabaja en fase gaseosa, y el primer fenómeno en que este proceso pudo ser detectado mediante estudios por espectroscopía rotacional en jets supersónicos fue publicado por A.C. Legon en 1993 (Legon, 1993) al mostrar que la trimetilamina en presencia de HBr o HI en atmósfera de Ar conduce a la formación de pares iónicos procedentes de la transferencia espontánea de un protón desde el HBr o el HI a la trimetilamina; pero tal transferencia no se observa si la trimetilamina se sustituye por amoníaco (una base más débil) o la base de nitrógeno se reemplaza por una de fósforo. Sin embargo, sí se producen si al dador protónico se la hace interaccionar con un compuesto de Be (Mó et al., 2014).

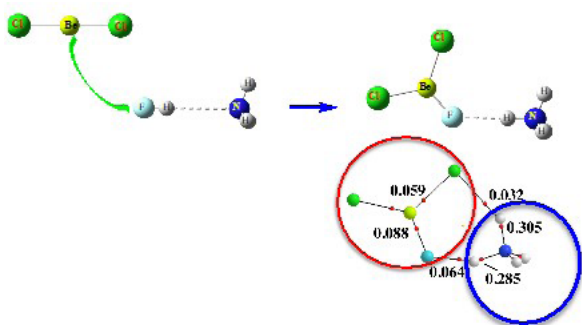


Figura 11. Formación espontánea de un par iónico cuando el complejo FH-NH₃ interactúa con BeCl₂. Parte inferior grafo molecular que confirma que el complejo final es el resultado de la interacción entre Cl₂BeF⁻ y el ión amonio NH₄⁺.

De hecho, como se ilustra en la Figura 11, cuando al complejo FH-NH₃, estabilizado por la formación de un enlace de hidrógeno F-H...N, se le hace interactuar con una molécula de dicloruro de berilio, la interacción de los pares electrónicos libres del flúor con los orbitales vacantes del berilio conduce a la formación de un fuerte enlace Be-F. Como el flúor es un elemento muy electronegativo recupera parte de la carga transferida al Be desdoblado al átomo de hidrógeno, que prácticamente se convierte en un protón que se transfiere espontáneamente hacia el nitrógeno del amoníaco, de modo que con el par libre de este se forma un nuevo enlace N-H. Esta descripción del proceso es coherente con las características del correspondiente grafo molecular, que se muestra en la parte inferior de la figura y que confirma que la especie que está dentro del círculo rojo es el anión Cl₂BeF⁻ y la que se encuentra dentro del círculo azul es el catión amonio, NH₄⁺. La ratificación termodinámica de que la formación de este par iónico es absolutamente espontánea es que la variación de la energía libre del proceso es claramente negativa ($\Delta G_{298}^0 = -116 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Ni que decir tiene que hay todo un mundo de reactividad que implica como ácidos de Lewis a especies multicargadas como el Ca²⁺ u otros muchos dicaciones metálicos y que debido al fuerte campo eléctrico que crean a su alrededor dan lugar a distorsiones enormes de la base que interacciona con ellos. Especial interés tienen estos procesos cuando intervienen bases de relevancia bioquímica. Como ejemplo el lector puede ver un artículo reciente teórico-experimental de las interacciones de la serina con Ca²⁺ (Lamsabhi et al., 2019).

4. ENLACES A UN ELECTRÓN Y ESPONJAS DE ANIONES

Es un hecho histórico y muy relevante el enorme interés que en buena parte del siglo XX se centró sobre la posible existencia de molécula de Be₂, ya que la teoría de Orbitales Moleculares (OM) predice para el Be un comportamiento

similar al de los gases nobles, ya que al unirse dos átomos de Be, cada uno con dos electrones en su orbital más externo, se produce el llenado del orbital enlazante y también del antienlazante y por tanto la molécula diatómica neutra no debería ser estable (Fraga & Ransil, 1962). Sería en 1984 cuando se reportaran en la literatura las primeras evidencias de la existencia de Be₂ en fase gaseosa (Bondybey & English, 1984), si bien la energía de disociación de este dímero era extremadamente pequeña (11 kJ · mol⁻¹) (Evangelisti et al., 1994).

Sería más de 40 años después cuando se demostrase que fuertes enlaces sigma Be-Be de un solo electrón se obtienen cuando, como se muestra en la Figura 12, un electrón es capturado por derivados de 1,8-diBeX-naftaleno (Brea et al., 2016). La primera evidencia es que mientras en el derivado naftalénico neutro la distancia Be-Be es mayor de 3 Å, en el correspondiente anión se acorta, según la naturaleza del sustituyente X desde 0.6 hasta 1.2 Å.

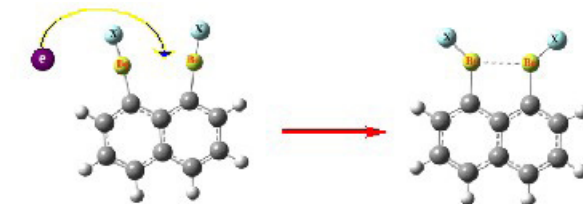


Figura 12. Formación de un enlace a un electrón en derivados diberiliados de naftaleno.

Los análisis de la función de onda, llevados a cabo con diferentes formalismos, corroboran que este significativo acortamiento es debido a la formación de enlaces covalentes Be-Be en los que el electrón extra se localiza entre los átomos de Be. De hecho, como se ilustra en la Figura 13, el AIM muestra que mientras en el sistema neutro no hay ningún punto crítico de enlace entre los átomos de Be, en el anión tal punto crítico aparece con una densidad electrónica de 0.033 u.a. Análogamente, el método NBO (Natural Bond Orbital) (Reed et al., 1988) no localiza ningún orbital entre los dos átomos de Be en la especie neutra, mientras que en la especie aniónica, tal orbital existe con una población próxima a 1 electrón, situación que se repite cuando el análisis se hace con el método ELF, que en el anión localiza una cuenca disináptica entre los dos átomos de Be, de nuevo con una población muy próxima a un electrón.

Los resultados discutidos anteriormente sugerían una clara relación entre estos 1,8-diBeX-naftalenos con las denominadas *esponjas protónicas* (Staab & Saupe, 1988), en particular otros 1,8 biderivados como el 1,8-bis (dimetilamino) naftaleno que suele tomarse como el paradigma de esponja protónica debido a su elevadísima afinidad protónica que refleja la enorme carga transferida desde los pares solitarios del grupo amino hacia el

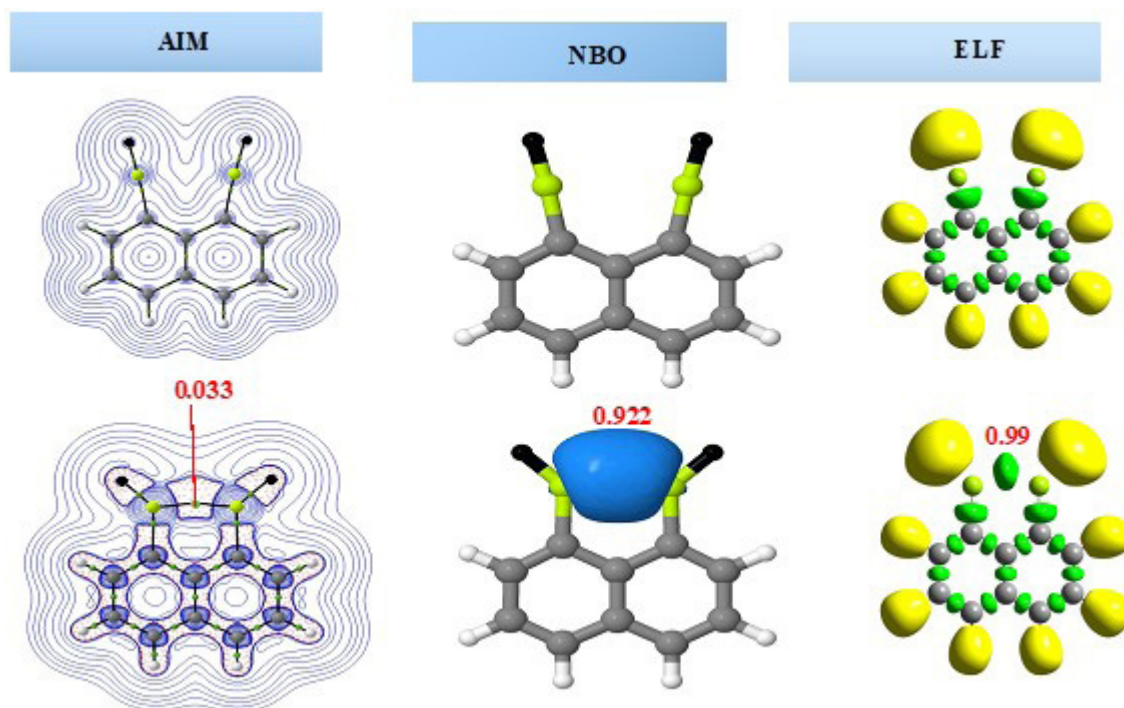


Figura 13. Resultados obtenidos con diferentes métodos de análisis de la función de onda para derivados de 1,8-diBeX-naftaleno donde se pone de manifiesto la formación de un enlace Be-Be a un electrón, cuando dichos derivados captan un electrón.

protón desnudo, lo que estabiliza fuertemente su forma protonada. Esta clara relación nos llevó a considerar que si los 1,8-diBeX naftalenos eran capaces de dar lugar a fuertes enlaces Be-Be de un electrón, deberían igualmente interactuar muy fuertemente si la interacción implicaba aniones en lugar de electrones. El resultado fue simplemente confirmar que este tipo de compuestos se comportan como auténticas esponjas de aniones, a través de la fuerte transferencia de carga desde el anión hacia el grupo BeX deficiente en electrones, con el resultado (véase la Figura 14) de que las afinidades aniónicas calculadas para estos sistemas se encuentran entre las más grandes jamás reportadas antes para moléculas neutras individuales (Brea et al., 2016b). De hecho, la afinidad de los 1,8-diBeX-naftalenos ($X = H, F, Cl, CN, CF_3$) con respecto al fluoruro resultó ser más de 100 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ mayor que los valores encontrados en la literatura para sistemas que se consideran fuertes captadores de aniones. El primero de ellos, el SbF_5 tiene una afinidad de F^- de 503 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Christe et al., 2000), le sigue el AsF_5 con una afinidad de F^- de 464 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Haartz & McDaniel, 1973) y el tris(perfluorophenyl)borane (afinidad de F^- 406 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) (Chen & Amine, 2009), frente a las afinidades de F^- de los 1,8-diBeX-naftaleno: 532 ($X = H$), 550 ($X = F$), 584 ($X = Cl$), 634 ($X = CF_3$) y 660 ($X = CN$) $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Las mismas tendencias se encontraron para otros aniones como Cl^- , CN^- , NO_2^- , NO_3^- , mientras que para dianiones, como el SO_4^{2-} las afinidades calculadas llegan a 771 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Brea et al., 2016b).

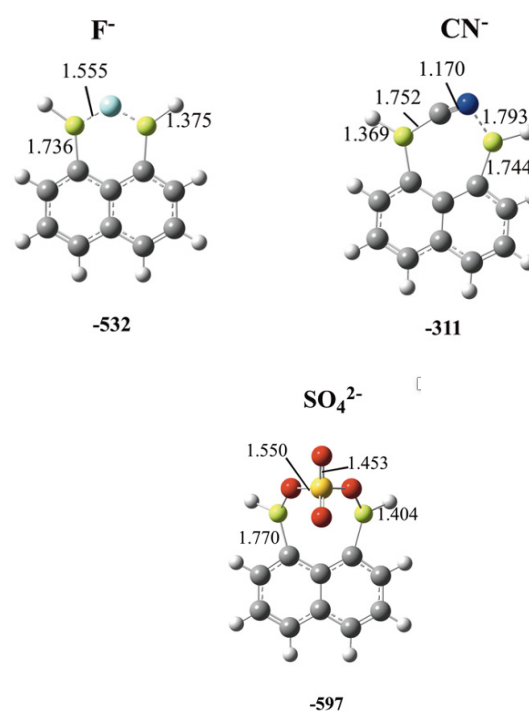


Figura 14. Estructura y afinidades aniónicas (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) del 1,8-diBeH-naftaleno con respecto a F^- , CN^- y SO_4^{2-} . Las longitudes de enlace están en Å.

5. EFECTO ESCORPIÓN Y OTROS FENÓMENOS

En secciones anteriores hemos ilustrado como los compuestos de Be son ácidos de Lewis fuertes, pero sin duda alguna los ácidos de Lewis por antonomasia son los cationes que pueden dar lugar a fenómenos muy curiosos y vistosos como el *efecto escorpión*. Durante



las últimas décadas del siglo pasado se prestó especial atención a la basicidad en fase gas de un alto número de compuestos elaborando una amplia compilación de afinidades protónicas, a ello se añadieron en breve tiempo escalas de basicidad frente a ácidos de Lewis más débiles que el H^+ , en particular los cationes alcalinos como el Li^+ . Las afinidades de Li^+ medidas eran significativamente más pequeñas que las afinidades protónicas porque, aunque en ambos casos los ácidos de Lewis están caracterizados por poseer una carga positiva, en el caso del protón esa es una carga desnuda, mientras que el Li^+ retiene una capa $1s^2$ con dos electrones que impiden, por repulsión con los pares libres de la base, que el catión Li^+ se aproxime tanto como el protón a la misma, y por consiguiente la interacción es mucho más débil. No era pues de extrañar que mientras la afinidad protónica del sistema aromático por antonomasia, el benceno era de $750.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ la de derivados como el etilbenceno era del orden de los $122 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Sin embargo, lo que resultaba sorprendente era el significativo incremento del orden de $30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ cuando esta basicidad se medía para derivados con cadenas alquílicas más largas como por ejemplo el heptilbenceno. Un cuidadoso estudio teórico en paralelo con las medidas experimentales de la interacción del Li^+ con sistemas como el heptilbenceno (Mó et al., 2003) revelaron, como se ilustra en la Figura 15, que aunque en fase gaseosa la conformación más estable de este compuesto corresponde a aquella en que la "cola" alquílica está completamente desplegada, cuando el sistema interacciona con un catión Li^+ la principal interacción se produce, como ocurre con la molécula de benceno, con el sistema aromático π lo que sitúa preferentemente al catión metálico sobre el anillo aromático. La diferencia, sin embargo, del heptilbenceno con respecto al benceno es que una vez que el catión Li^+ se sitúa sobre el anillo comienza a polarizar la distribución electrónica de la cadena alquílica, lo que conduce a que ésta, a fin de favorecer esa polarización estabilizante se retuerza y se pliegue cual cola de escorpión, haciendo que el mínimo global del complejo tenga la conformación que se muestra en la parte derecha de la Figura 15.

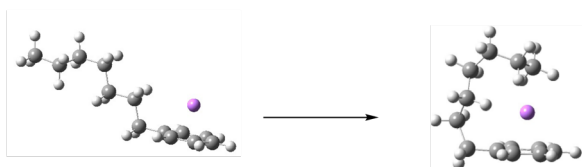


Figura 15. La parte izquierda muestra la primera etapa de la interacción de un catión Li^+ (esfera violeta) con el heptilbenceno, que en su conformación más estable tiene la cola alquílica completamente desplegada. En esa primera etapa el catión interacciona sólo con el sistema aromático, pero a continuación, para favorecer la interacción con la cola alquílica esta se pliega, cual cola de escorpión, hasta alcanzar la conformación final que se muestra a la derecha de la figura.

Mecanismos similares fueron descritos bajo el nombre de efecto *pinza* cuando el catión metálico interacciona con dos sistemas aromáticos conectados entre sí por una

cadena alquílica, con suficiente número de átomos de carbono para permitir que los ciclos aromáticos puedan alcanzar orientaciones distintas uno con respecto al otro (Gal et al., 2006).

6. ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO

La demanda de energía en el planeta en las últimas décadas del siglo XX y las primeras del siglo XXI y la evidencia de que las fuentes convencionales de energía no podrían satisfacer la demanda en un futuro no lejano, activó la preocupación de la sociedad por la búsqueda de fuentes alternativas de energía económicas y a ser posible *inagotables*. Una de estas fuentes es el hidrógeno que podría satisfacer de algún modo la última de estas condiciones, pero que plantea otros muchos problemas de tipo técnico y de seguridad, en particular en lo que concierne a su almacenamiento. Uno de los métodos más prometedores a este respecto se basa en el uso de compuestos químicos que liberan H_2 de forma reversible al calentarse. Algunos de los mejores resultados se obtuvieron utilizando estructuras orgánicas-metálicas (MOF, Metal-Organic Frameworks), y precisamente un derivado de berilio, a saber, $Be_{12}(OH)_{12}(1,3,5\text{-bencentribenzoato})_4$ (Be-BTB), tiene el récord de capacidad de almacenamiento de H_2 (Lim et al., 2013). Este resultado nos animó a explorar, mediante el uso de cálculos ab initio de alto nivel, la posibilidad de que compuestos como SO_2Be , CO_3Be y SO_4Be pudiesen formar complejos estables con un número variable (1-6) de moléculas de hidrógeno. Los prometedores resultados obtenidos en este estudio (Alkorta et al., 2018) nos animaron a explorar la capacidad de las sales de berilio de once nuevos oxoácidos, todos ellos conocidos y bien caracterizados, en los que el átomo central es un elemento de los grupos 13-16, a saber, $BeBOH$, $BeAlOH$, $BeSiO$, $BeSiOH$, $BeNOH$, $BePOH$, $BeAsOH$, $BeSO$, $BeSeO$, $BeTeO$ y $BePoO$ para formar complejos estables con una y dos moléculas de dihidrógeno (Alkorta et al., 2019).

En todos los casos estudiados la formación del complejo entre el derivado de Be y la molécula de H_2 (en la parte superior Figura 16 se muestra el caso del complejo con CO_3Be) produce un alargamiento del enlace H-H en la molécula de hidrógeno en el rango de 0.018 a 0.022 \AA y un desplazamiento al rojo de la frecuencia de estiramiento H – H entre 291 y 312 cm^{-1} , con distancias $Be\cdots H$ en el rango de 1.61 a 1.66 \AA . Por lo que respecta a las energías de estabilización del complejo, estas oscilan entre 42 y $62 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Estos datos son sin duda prometedores. Las energías indicadas son casi un orden de magnitud mayores que las publicadas en la literatura para complejos con benceno o 1,4-bencenodicarboxilato (Sagara et al., 2004), o compuestos de N, P, y As (Grabowski et al., 2013), pero a la vez están en un orden de magnitud que permite prever la fácil generación de H_2 a partir de ellos, que es lo que

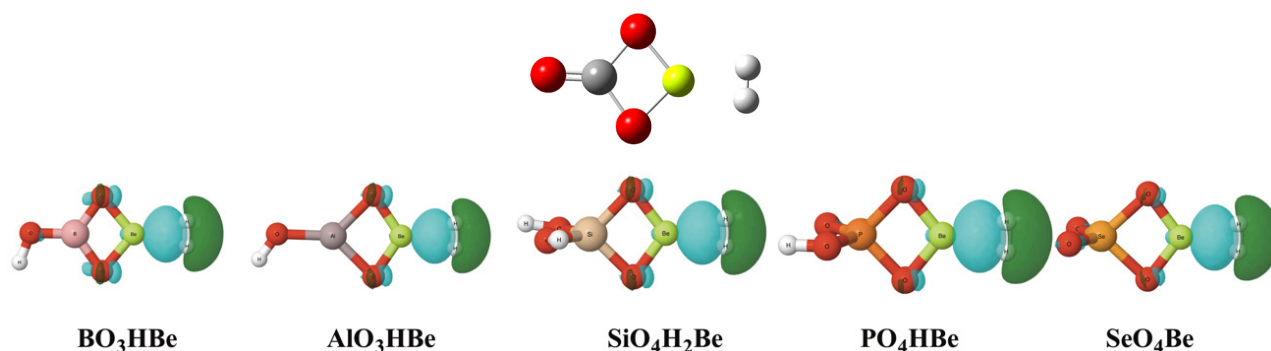


Figura 16. La parte superior de la figura muestra el complejo estable formado por la interacción de CO₃Be con H₂ que supone una estabilización de 60 kJ·mol⁻¹ respecto a las dos moléculas aisladas. La parte inferior muestra los EDS de algunos de los complejos investigados, como ejemplos ad hoc. Las isosuperficies cian y verde corresponden a + 0.002 y -0.002 u.a., respectivamente.

se busca, que los complejos se formen y sean estables, pero a la vez fácilmente disociables. Más importante aún es que presentan una capacidad de almacenamiento gravimétrico del 6%, y por tanto, presentan las condiciones necesarias para ser la base de posibles dispositivos de almacenamiento de hidrógeno.

La pregunta evidente es ¿cuál es el mecanismo que conduce a esta interacción enlazante entre los diferentes compuestos de Be y el H₂? La clave la da el hecho de que la interacción supone un debilitamiento del enlace en la molécula de H₂, cuyo enlace se alarga y su frecuencia de tensión se desplaza al rojo indicando, claramente, que una cierta despoblación del enlace H-H está teniendo lugar. Este mecanismo que viene muy bien ilustrado por los gráficos de desplazamiento de densidad de electrones (EDS) (ver parte inferior de la Figura 16), que muestran que la formación del complejo conlleva un desplazamiento de densidad electrónica desde la molécula de H₂ (cuenca verde) hacia la región intermolecular (cuenca cian). Obviamente la pérdida de densidad electrónica conduce (cuenca verde) a un debilitamiento del enlace H-H, mientras que la acumulación de la misma en la cuenca cian, contribuye a enlazar el compuesto de Be con la molécula de H₂ (Alkorta et al., 2019).

CONSIDERACIONES FINALES

Para finalizar, sería conveniente resaltar que los fenómenos que hemos descrito a lo largo de nuestra excursión son todos procesos químicos que pueden verse como el resultado de la interacción entre ácidos de Lewis y bases de Lewis; pero todavía más importante es resaltar que una cantidad ingente de otros fenómenos, que no se han asomado a estas pocas páginas, gozan de la misma característica. No menos importante sería el transmitir claramente que lo común a todos los fenómenos descritos es que las interacciones que involucran a los ácidos y a las bases inevitablemente suponen un cambio en la distribución inevitablemente, los cambios en la distribución electrónica suponen un cambio en sus

propiedades y en su reactividad

Así pues, jugando a elegir las bases o los ácidos podemos hacer que las bases se conviertan en ácidos y los ácidos se conviertan en bases, no por magia, sino por las leyes que gobiernan el equilibrio.

No es posible concluir este artículo sin enfatizar que lo que antecede es un mínimo ejemplo de la ingente cantidad de fenómenos que están siendo investigados por grupos de todo el mundo y en los campos más variados. Sería infantil pretender aquí hacer una mínima perspectiva, pero no me resisto a decir que este es un humildísimo homenaje a todos los grupos que en nuestro país trabajan cotidianamente con ilusión, y a veces no poco sacrificio para ayudar a entender cosas que a veces nos parecen poco relevantes, pero que a la postre, nos permiten entender cada vez mejor nuestro universo, en el más amplio sentido del término.

AGRADECIMIENTOS

Los diferentes artículos en que se basa esta contribución han recibido financiación pública, la más reciente PGC2018-094644-B-C21. Son muchas las personas que fueron fundamentales en el desarrollo de la investigación aquí reseñada y que es de justicia citar: Otilia Mó, José Elguero, Ibon Alkorta, Manuel Alcamí, María M. Montero-Campillo, Inés Corral, Oriana Brea, Al Moktar Lamsabhi, Carlos Martín-Fernández, Ana Martín-Sómer, Pablo Sanz, Jean-François Gal, Pierre-Charles Maria, Jean Claude Guillemin, Jean-Yves Salpin, Dietmar Kuck.

BIBLIOGRAFÍA

Alcamí, M., Mó, O., & Yáñez, M. (2001). Computational chemistry: A useful (sometimes mandatory) tool in mass spectrometry studies. *Mass spectrometry reviews*, 20(4), 195-245. doi: 10.1002/mas.10005

Alkorta, I., Montero-Campillo, M. M., Elguero, J., Yáñez,



- M., & Mó, O. (2018). Complexes between neutral oxyacid beryllium salts and dihydrogen: a possible way for hydrogen storage?. *Dalton Transactions*, 47(36), 12516-12520. doi: 10.1039/c8dt01679h
- Alkorta, I., Montero-Campillo, M. M., Elguero, J., Yáñez, M., & Mó, O. (2019). Complexes between H₂ and neutral oxyacid beryllium derivatives. The role of angular strain. *Molecular Physics*, 117(9-12), 1142-1150. doi.org/10.1080/00268976.2018.1521012
- Bader, R. F. W. (1990). *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. Clarendon Press.
- Bondybey, V. E., & English, J. H. (1984). Laser vaporization of beryllium: Gas phase spectrum and molecular potential of Be₂. *The Journal of chemical physics*, 80(1), 568-570. doi.org/10.1063/1.446434
- Brea, O., Mó, O., Yáñez, M., Alkorta, I., & Elguero, J. (2016). On the existence of intramolecular one-electron Be-Be bonds. *Chemical Communications*, 52(62), 9656-9659. doi.org/10.1039/c6cc04350j
- Brea, O., Corral, I., Mó, O., Yáñez, M., Alkorta, I., & Elguero, J. (2016). Beryllium-Based Anion Sponges: Close Relatives of Proton Sponges. *Chemistry—A European Journal*, 22(51), 18322-18325. doi.org/10.1002/chem.201604325
- Chen, Z., & Amine, K. (2009). Computational estimates of fluoride affinity of boron-based anion receptors. *Journal of the Electrochemical Society*, 156(8), A672. doi.org/10.1149/1.3139042
- Christe, K. O., Dixon, D. A., McLemore, D., Wilson, W. W., Sheehy, J. A., & Boatz, J. A. (2000). On a quantitative scale for Lewis acidity and recent progress in polynitrogen chemistry. *Journal of Fluorine Chemistry*, 101(2), 151-153. doi.org/10.1016/S0022-1139(99)00151-7
- Curtiss, L. A., Redfern, P. C., & Raghavachari, K. (2007). Gaussian-4 theory. *The Journal of chemical physics*, 126(8), 084108. doi.org/10.1063/1.2436888
- Evangelisti, S., Bendazzoli, G. L., & Gagliardi, L. (1994). Full configuration interaction calculations on Be₂. *Chemical physics*, 185(1), 47-56. doi.org/10.1016/0301-0104(94)00103-0
- Fraga, S., & Ransil, B. J. (1962). *Studies in Molecular Structure. VII. Limited Configuration Interaction for Selected First-Row Diatomics*. *The Journal of Chemical Physics*, 36(5), 1127-1142. doi.org/10.1063/1.1732704
- Gal, J. F., Maria, P. C., Mó, O., Yáñez, M., & Kuck, D. (2006). Complexes between lithium cation and diphenylalkanes in the gas phase: the pincer effect. *Chemistry—A European Journal*, 12(29), 7676-7683. doi: 10.1002/chem.200501572
- Grabowski, S. J., Alkorta, I., & Elguero, J. (2013). Complexes between dihydrogen and amine, phosphine, and arsine derivatives. Hydrogen bond versus pnictogen interaction. *The Journal of Physical Chemistry A*, 117(15), 3243-3251. doi.org/10.1021/jp4016933
- Haartz, J. C., & McDaniel, D. H. (1973). Fluoride ion affinity of some Lewis acids. *Journal of the American Chemical Society*, 95(26), 8562-8565. doi.org/10.1021/ja00807a011
- Hunter, E. P., & Lias, S. G. (1998). Evaluated gas phase basicities and proton affinities of molecules: an update. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 27(3), 413-656. doi.org/10.1063/1.556018
- Lamsabhi, A. M., Mó, O., Yáñez, M., & Salpin, J. Y. (2019). Combined Experimental and Theoretical Survey of the Gas-Phase Reactions of Serine-Ca²⁺ Adducts. *The Journal of Physical Chemistry A*, 123(29), 6241-6250. doi.org/10.1021/acs.jpca.9b03977
- Legon, A. C. (1993). The nature of ammonium and methylammonium halides in the vapour phase: hydrogen bonding versus proton transfer. *Chemical Society Reviews*, 22(3), 153-163. doi.org/10.1039/CS9932200153
- Lim, W. X., Thornton, A. W., Hill, A. J., Cox, B. J., Hill, J. M., & Hill, M. R. (2013). High performance hydrogen storage from Be-BTB metal-organic framework at room temperature. *Langmuir*, 29(27), 8524-8533. doi: 10.1021/la401446s
- Martín-Fernández, C., Montero-Campillo, M. M., Alkorta, I., Yáñez, M., Mó, O., & Elguero, J. (2018). Large Proton-Affinity Enhancements Triggered by Noncovalent Interactions. *Chemistry—A European Journal*, 24(8), 1971-1977. doi.org/10.1002/chem.201705047
- Martín-Sómer, A., Mó, O., Yáñez, M., & Guillemin, J. C. (2015). Acidity enhancement of unsaturated bases of group 15 by association with borane and beryllium dihydride. Unexpected boron and beryllium Brønsted acids. *Dalton Transactions*, 44(3), 1193-1202. doi.org/10.1039/c4dt02292k
- Mó, O., Yáñez, M., & Elguero, J. (1992). Cooperative (nonpairwise) effects in water trimers: an ab initio molecular orbital study. *The Journal of chemical physics*, 97(9), 6628-6638. doi.org/10.1063/1.463666
- Mó, O., Yáñez, M., Gal, J. F., Maria, P. C., & Decouzon, M. (2003). Enhanced Li⁺ binding energies in alkylbenzene derivatives: The scorpion effect. *Chemistry—A European Journal*, 9(18), 4330-4338. doi: 10.1002/chem.200304863
- Mó, O., Yáñez, M., Alkorta, I., & Elguero, J. (2014). Spontaneous proton transfers induced by beryllium bonds. *Molecular Physics*, 112(5-6), 592-600. doi.org/10.1080/00268976.2013.843034
- Reed, A. E., Curtiss, L. A., & Weinhold, F. (1988). Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint. *Chemical Reviews*, 88(6), 899-926. doi.org/10.1021/cr00088a005
- Sagara, T., Klassen, J., & Ganz, E. (2004). Computational study of hydrogen binding by metal-organic framework-5. *The Journal of chemical physics*, 121(24), 12543-12547. doi.org/10.1063/1.1809608



Savin, A., Nesper, R., Wengert, S., & Fässler, T. F. (1997). ELF: The electron localization function. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 36(17), 1808-1832.

doi.org/10.1002/anie.199718081

Staab, H. A., & Saupe, T. (1988). "Proton sponges" and the geometry of hydrogen bonds: aromatic nitrogen bases with exceptional basicities. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 27(7), 865-879. doi.org/10.1002/anie.198808653

Stenlid, J. H., & Brinck, T. (2017). Extending the σ -hole concept to metals: An electrostatic interpretation of the effects of nanostructure in gold and platinum catalysis. *Journal of the American Chemical Society*, 139(32), 11012-11015. doi.org/10.1021/jacs.7b05987

Yanez, M., Sanz, P., Mo, O., Alkorta, I., & Elguero, J. (2009). Beryllium bonds, do they exist?. *Journal of chemical theory and computation*, 5(10), 2763-2771. doi.org/10.1021/ct900364y

Yáñez, M., Mó, O., Alkorta, I., & Elguero, J. (2013). Can Conventional Bases and Unsaturated Hydrocarbons Be Converted into Gas-Phase Superacids That Are Stronger than Most of the Known Oxyacids? The Role of Beryllium Bonds. *Chemistry—A European Journal*, 19(35), 11637-11643. doi.org/10.1002/chem.201300808