

El camino de enlace cuarenta años después de su descubrimiento: una manifestación del enlace químico en el espacio real*

Chérif F. Matta

Resumen: El concepto de camino de enlace fue propuesto por Richard F. W. Bader en 1977 (hace cuarenta años) y, ahora, es parte del conocimiento básico en química teórica y en cristalografía. No obstante, y fruto de su incompreensión, su importancia es todavía objeto de debate en la literatura. El camino de enlace es una manifestación observable de la densidad electrónica que constituye el único mapeo directo en nuestro espacio físico real tridimensional de la fórmula estructural de un compuesto dibujada sobre la base de su química conocida.

Palabras clave: Camino de enlace, enlace químico, teoría cuántica de los átomos en moléculas (QTAIM).

Abstract: The bond path concept has been advanced by Richard F. W. Bader in 1977 (forty years ago) and is now part of the core knowledge of theoretical chemistry and crystallography, yet its usefulness and significance is still debated in the literature occasionally when incorrectly applied. The bond path is an observable manifestation of the electron density that constitutes the unique direct mapping, in the real three-dimensional physical space, of the structural formula of a compound drawn on the basis of its known chemistry.

Keywords: Bond path, chemical bond, the quantum theory of atoms in molecules (QTAIM).

* El autor dedica este artículo al profesor Víctor Luaña Cabal (Universidad de Oviedo) para celebrar casi dos décadas de amistad e intercambios intelectuales.

INTRODUCCIÓN

La representación del enlace químico por líneas, cuyo número equivale a la “capacidad de unión” (valencia) de un átomo en un compuesto se remonta más de un siglo y medio a las obras de Loschmidt, Kekulé, Kossel, y otros. En *Chemische Studien I*, Jan J. Loschmidt (1821-1895) tiene un apéndice con dibujos de más de 300 estructuras de reminiscencia de una combinación de bolas-y-varillas, esferas entrelazadas, y fórmulas estructurales bidimensionales.^[1,2]

Un átomo dentro de una molécula, independientemente de cómo se defina, interactúa con los otros átomos, compartan o no un enlace químico entre ambos. Lo demuestran, por ejemplo, las constantes de acopla-

miento de RMN. Hay algo, sin embargo, muy especial que caracteriza la interacción entre átomos ligados con un enlace químico, como la química experimental nos ha enseñado. *¿Existe un criterio inequívoco que distinga el enlace químico?*

EL DESCUBRIMIENTO DE BADER DE 1977: EL CAMINO DE ENLACE QUÍMICO

Generaciones de químicos fueron criados con una dieta de estructuras de Lewis^[3-5] y del modelo VSEPR (el modelo de la repulsión entre pares de electrones en la capa de valencia).^[6-9] La teoría de los orbitales moleculares (MO)^[10] y la teoría del enlace de valencia (VB)^[11] constituyen el marco teórico tradicional para entender el enlace químico. VB, en particular, y el libro clásico de Pauling sobre la naturaleza del enlace químico,^[12] han hecho popular la noción de “resonancia” y conceptos similares.

El cálculo computacional, sin embargo, va por otros derroteros, y los métodos VB han sido menos sencillos de implementar que los MO-LCAO. Además, la correlación



Department of Chemistry and Physics, Mount Saint Vincent University, Halifax, Nova Scotia, Canada B3M 2J6; Dalhousie University, Halifax, Nova Scotia, Canada B3H 4J3; Saint Mary's University, Halifax, Nova Scotia, Canada B3H 3C3.
C-e: cherif.matta@msvu.ca

C. F. Matta

Recibido: 17/09/2016. Aceptado: 17/11/2016.

entre electrones ha obligado a métodos demasiado complejos para que el químico experimental extraiga conceptos asequibles o familiares.

Mientras tanto, la práctica común en cristalografía de rayos X asigna un enlace químico cuando la distancia entre dos núcleos es menor que la suma de los radios de van der Waals de la par de átomos en cuestión. Cuanto más corta sea la distancia entre los dos átomos más fuerte se considera el enlace entre ellos. La infografía computacional se basa en esos simples conceptos. Las fórmulas estructurales familiares resultantes de estas consideraciones constituyen, matemáticamente, un grafo no dirigido, es decir, un conjunto de líneas (aristas) que representan enlaces que conectan puntos (vértices) que representan los átomos. Termodinámicamente, un enlace químico se manifiesta como una estabilización energética relativa con respecto al sistema separado.

Desde mediados del siglo XIX, pasando por hitos como el artículo de Lewis de 1916 o el libro de 1939 de Pauling, nunca hubo una observación directa de un enlace químico, simplemente porque es una *interacción* y no un *objeto* de existencia independiente. Sin embargo, sorprendentemente, existe una característica de la densidad electrónica que produce gráficos moleculares con conectividad que son casi siempre isomorfos a las fórmulas estructurales tradicionales. Cada línea de la fórmula estructural deducida a partir de los conocimientos químicos empíricos se refleja por una línea correspondiente trazada en la densidad electrónica de la molécula aislada o del cristal.^[13-17] La densidad electrónica tiene la importante ventaja de ser un observable cuántico en el sentido de Dirac que es (indirectamente) medible a través de los factores de estructura obtenidos de la difracción de los rayos X.^[18]

En efecto, en 1977, seis décadas después del nacimiento del modelo de Lewis, el teórico canadiense Richard F. W. Bader (1931-2012)^[19] (Figura 1) y sus colegas realizaron un descubrimiento importante que introdujeron como “el camino de enlace” (en Inglés: *The bond path*).^[13-15,17]



Figura 1. Richard F. W. Bader (1931-2012) en su oficina de casa en el verano de 2009. (Foto tomada por C. Matta)

Este camino de enlace se define como una línea de densidad electrónica máxima que une los núcleos de los átomos enlazados (Figura 2). Durante cuatro décadas el camino de enlace se ha observado de forma rutinaria en los mapas de densidad electrónica de alta resolución medidas desde difracción de rayos X^[20,21] y también de los mapas generadas a partir de cálculos cuánticos *ab initio*.^[13] Por otra parte, y muy recientemente, una manifestación de los caminos de enlace se han observado como líneas entre núcleos atómicos en imágenes obtenidas mediante la microscopía de fuerza atómica.^[22,23]

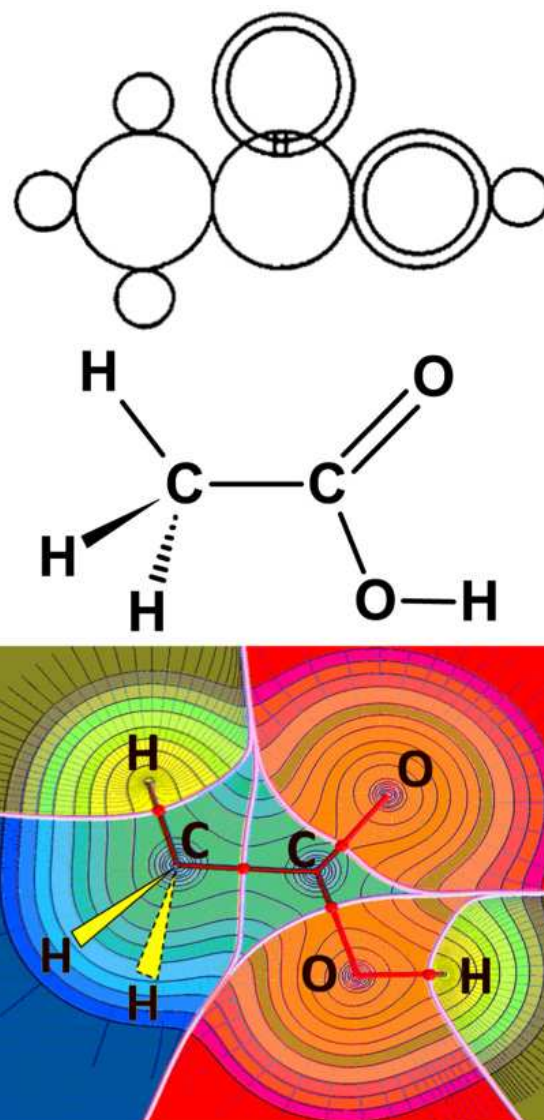


Figura 2. Arriba: Representación de Loschmidt de la molécula de ácido acético (nótese el símbolo del enlace doble entre el carbono y el oxígeno). Medio: La estructura química de la molécula. Abajo: Contornos de la densidad electrónica en el plano molecular principal. Los núcleos están unidos por caminos de enlace y las cuencas atómicas están separadas por las intersecciones de las superficies interatómicas (de flujo nulo en el campo de vector gradiente de la densidad electrónica) con el plano molecular. En la intersección de un camino de enlace con la superficie interatómica asociada hay un punto marcado en rojo que representa la ubicación del punto crítico de enlace

EL SIGNIFICADO DEL CAMINO DE ENLACE

El gráfico construido a partir de caminos de enlace reproduce anillos y jaulas de enlaces, enlaces covalentes, enlaces iónicos, enlaces débiles (van der Waals, hidrógeno, dihidrógeno, hidrógeno-hidrógeno, agósticos, etc.)^[24] por lo que el tipo del enlace químico y su fuerza se reflejan en sus propiedades topológicas y topográficas. Sin embargo, hay excepciones en las que están presentes caminos de enlace donde no se esperan y *viceversa*, y estos están entre los casos más interesantes. La controversia no ha estado alejada de estos hallazgos, un “rito” que cualquiera nueva idea digna de la ciencia tiene que pasar, en la opinión de este escritor.

Para cada camino de enlace en la densidad electrónica, hay asociada otra línea, también en el espacio real, esta vez en el campo escalar de la densidad de energía, y que vincula entre sí al mismo par de núcleos.^[25] Este camino es un verdadero duplicado (“doppleganger”) del camino de enlace y se denomina el “camino del virial”.^[25] De esta manera, y de un solo golpe, el camino de enlace ha unido el concepto de estructura química y el de la estabilidad energética en el mundo real del espacio tridimensional en el que vivimos.

Los caminos de enlace se *asocian* con la estabilidad energética del sistema y son determinados en una estructura experimental o una geometría optimizada teóricamente. En este caso, no hay ninguna fuerza neta sobre los átomos, ya sea los núcleos o la densidad electrónica misma. De haberla, la estructura cambiaría hasta alcanzar el punto de equilibrio. La palabra “asocian” es elegida, entonces, para evitar cualquier implicación de causalidad y, sobre todo, evitar la falaz “petición de principio” (*petitio principii*) de la gallina o el huevo.

A tal falacia llegaríamos al preguntar si la estabilidad de una molécula es la causa o el efecto de los enlaces químicos. El enlace químico, tal como se manifiesta en el camino de enlace, se desprende de la solución de la ecuación de Schrödinger molecular en puntos estacionarios de la superficie de energía potencial: “no es la causa ni es el resultado de la estabilidad energética, es simplemente una manifestación de esta estabilidad”.

Si este fuera el final de la historia habría sido un gran logro, pero esto “no es el final, no es ni siquiera el principio del fin” como dijo una vez Winston Churchill (1874-1965). Los caminos de enlace son útiles no sólo para establecer la vinculación entre dos átomos, para discutir la estabilidad estructural y su cambio durante una reacción química, o para elucidar la “naturaleza del enlace químico”, sino también desde un punto de vista más utilitario, en el desarrollo de robustos modelos QSAR (relaciones cuantitativas de estructura-actividad) capaces de predecir las propiedades y actividades de series de compuestos. Un ejemplo muy exitoso de esta estrategia es el de QTMS (similitud topológica molecular cuántica) de Paul L. A. Popelier.^[26-30] (Para un artículo de revisión, véase la referencia^[31]).

La importancia fundamental del descubrimiento del camino de enlace es que representó un hito en el desarrollo de la teoría cuántica de los átomos en moléculas

(QTAIM) de Bader.^[13] Esta teoría es una teoría general de la química que toma como su plataforma de lanzamiento el análisis, en el espacio real, de la topografía y la topología de la densidad electrónica. QTAIM representa un formalismo fundamentalmente físico y matemático de abordar el enlace químico desde el estudio de las propiedades experimentalmente accesibles. Entre sus declarados éxitos se encuentra el de destapar la física que gobierna las reglas de VSEPR reveladas en el laplaciano de la densidad electrónica,^[13,32] también el de explicar la existencia de especies químicas sin núcleo,^[33,34] conocidos como *pseudos-átomos*, de importancia para explicar las propiedades metálicas, de los centros-F en el estado sólido,^[35] de los electrones solvados,^[36] etc.

La transferibilidad de los átomos y de los grupos de átomos es una consecuencia natural de QTAIM, paralela a la transferibilidad de la superficie de flujo nulo que envuelve a un átomo dentro de la molécula. Mediante esta superficie el átomo está influenciado por sus vecinos inmediatos y los influye a su vez.^[37-40] Se aprovecha así de la *miopía de la matriz densidad*, de Walter Kohn (1923-2016).^[41-43]

De esta manera, todas las propiedades moleculares se expresan como propiedades atómicas aditivas, lo que constituye la contrapartida teórica de las esquemas de aditividad como, por ejemplo, los modelos de Sidney W. Benson (2018-2011).^[37,44,45]

En fin, el modelo de Lewis y su extensión desemboca en el lenguaje de la deslocalización electrónica derivada de la integración de los agujeros de correlaciones de Fermi y de Coulomb.^[46] El camino de enlace ha sido demostrado que representa un “canal privilegiado” para la deslocalización electrónica que se lleva a cabo a través del mecanismo de intercambio.^[47] Esto y mucho más se puede apreciar mediante la lectura del libro de Bader^[13] donde se generaliza la mecánica cuántica molecular a partir de *sistemas cuánticos cerrados* (moléculas enteras) hasta los *sub-sistemas cuánticos abiertos* (átomos-en-moléculas) que intercambian materia y energía con sus entornos. (Para obtener más perspectiva, el lector podría también consultar las referencias^[48-50]).

CONCLUSIÓN

El camino de enlace es una manifestación elegante, rica, y muy útil de los enlaces químicos, observable en el espacio real y por ello accesible a partir de la experimentación y de los cálculos teóricos. El camino de enlace se asocia con la estabilidad energética, y constituye uno de los pilares de la teoría cuántica de los átomos en moléculas (QTAIM) de Bader. Dicho esto, sin embargo, toda la profundidad de este concepto está, tal vez, aún por descubrir.

AGRADECIMIENTOS

El autor agradece al profesor Víctor Luaña Cabal por sus sugerencias, revisión y corrección lingüística de este artículo. El autor agradece también al doctor Chris Chap-

man, al doctor Joaquín Barroso, al doctor Todd A. Keith y al profesor Birger Dittich por sus comentarios sobre el manuscrito, y reconoce la financiación del Consejo de Investigaciones en las Ciencias Naturales e Ingeniería de Canadá (NSERC) y de la Fundación para la Innovación de Canadá (CFI).

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Bader, A. *Roy. Inst. Proc.* **1992**, *64*, 197-205.
- [2] Loschmidt, J. *Chemische Studien. I. A. Constitutions - Formeln der organischen Chemie in graphischer Darstellung. B. Das Mariott'sche Gesetz.*; Druck von Carl Gerold's Shon, Vienna: Vienna, 1861.
- [3] Lewis, G. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, *38*, 762-785.
- [4] Lewis, G. N. *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*; Dover Publications, Inc.: New York, 1966.
- [5] Gillespie, R. J.; Popelier, P. L. A. *Molecular Geometry and Chemical Bonding: From Lewis to Electron Densities*; Oxford University Press: New York, 2001.
- [6] Gillespie, R. J.; Hargittai, I. *The VSEPR Model of Molecular Geometry*; Allyn and Bacon: Boston, 1991.
- [7] Gillespie, R. J.; Nyholm, R. S. *Quart. Rev. Chem. Soc.* **1957**, *11*, 339.
- [8] Gillespie R. J.; Nyholm, R. S. in: *Progress in Stereochemistry*; Butterworths: London, 1958.
- [9] Gillespie, R. J.; Matta, C. F. *Chemistry Education: Research and Practice in Europe (CERAPIE)* **2001**, *2*, 73-90.
- [10] Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*; Dover Publications, Inc.: New York, 1989.
- [11] Shaik, S.; Hiberty, P. C. *A Chemist's Guide to Valence Bond Theory*; John Wiley and Sons, Inc.: New Jersey, 2007.
- [12] Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond, (Third Ed.)*; Cornell University Press: Ithaca, N.Y., 1960.
- [13] Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*; Oxford University Press: Oxford, U.K., 1990.
- [14] Runtz, G. R.; Bader, R. F. W.; Messer, R. R. *Can. J. Chem.* **1977**, *55*, 3040-3045.
- [15] Bader, R. F. W. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 7314-7323.
- [16] Bader, R. F. W.; Matta, C. F.; Cortés-Guzmán, F. *Organometallics* **2004**, *23*, 6253-6263.
- [17] Bader, R. F. W. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 10391-10396.
- [18] Bader, R. F. W.; Zou, P. F. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *191*, 54-58.
- [19] Matta, C. F.; Massa, L.; Keith, T. A. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 12427-12431.
- [20] Tsirelson, V. G.; Ozerov, R. P. *Electron Density and Bonding in Crystals: Principles, Theory and X-ray Diffraction Experiments in Solid State Physics and Chemistry*; Institute of Physics Publishing: New York, 1996.
- [21] Coppens, P. *X-ray Charge Densities and Chemical Bonding*; Oxford University Press, Inc.: New York, 1997.
- [22] Gross, L.; Mohn, F.; Moll, N.; Schuler, B.; Criado, A.; Guitián, E.; Peña, D.; Gourdon, A.; Meyer, G. *Science* **2012**, *337*, 1326-1329.
- [23] Zhang, J.; Chen, P.; Yuan, B.; Ji, W.; Cheng, Z.; Qiu, X. *Science* **2013**, *342*, 611-614.
- [24] Mori-Sanchez, P.; Pendás, A. M.; Luaña, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14721-14723.
- [25] Keith, T. A.; Bader, R. F. W.; Aray, Y. *Int. J. Quantum Chem.* **1996**, *57*, 183-198.
- [26] Popelier, P. L. A. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 2883-2890.
- [27] O'Brien, S. E.; Popelier, P. L. A. *Can. J. Chem.* **1999**, *77*, 28-36.
- [28] O'Brien, S. E.; Popelier, P. L. A. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2001**, *41*, 764-775.
- [29] Popelier, P. L. A.; Chaudry, U. A.; Smith, P. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2002**, 1231-1237.
- [30] O'Brien, S. E.; Popelier, P. L. A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2002**, 478-483.
- [31] Matta, C. F. *J. Comput. Chem.* **2014**, *35*, 1165-1198.
- [32] Bader, R. F. W.; Gillespie, R. J.; MacDougall, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7329-7336.
- [33] Cao, W. L.; Gatti, C.; MacDougall, P. J.; Bader, R. F. W. *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *141*, 380-385.
- [34] Martin-Pendas, A.; Blanco, M. A.; Costales, A.; Mori-Sanchez, P.; Luana, V. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 1930-1933.
- [35] Bader, R. F. W.; Platts, J. A. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 8545-8553.
- [36] Taylor, A.; Matta, C. F.; Boyd, R. J. *J. Chem. Theor. Comput.* **2007**, *3*, 1054-1063.
- [37] Bader, R. F. W.; Keith, T. A.; Gough, K. M.; Laidig, K. E. *Mol. Phys.* **1992**, *75*, 1167-1189.
- [38] Bader, R. F. W.; Becker, P. *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *148*, 452-458.
- [39] Bader, R. F. W.; Larouche, A.; Gatti, C.; Carroll, M. T.; MacDougall, P. J.; Wiberg, K. B. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 1142-1152.
- [40] Bader, R. F. W.; Martín, F. J. *Can. J. Chem.* **1998**, *76*, 284-291.
- [41] Kohn W. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*, 3168-3171.
- [42] Prodan, E.; Kohn, W. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 11635-11638.
- [43] Bader, R. F. W. *Int. J. Quantum Chem.* **1995**, *56*, 409-419.
- [44] Bader, R. F. W.; Bayles, D. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 5579-5589.
- [45] Wiberg, K. B.; Bader, R. F. W.; Lau, C. D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1001-1012.
- [46] Fradera, X.; Austen, M. A.; Bader, R. F. W. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 304-314.
- [47] Martin Pendas, A.; Francisco, E.; Blanco, M. A.; Gatti, C. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 9362-9371.
- [48] Richard F. W. Bader Festschrift. *J. Phys. Chem. A* **2011**, Vol. 111 (Number 45), 12427-13209.
- [49] Sutton, M. *Chemistry World* **2016**, *13*, 58-61.
- [50] Alvarez, S. *Chemistry World* **2015**, *12*, 36-37.