

COMPARACIÓN DE LOS ÍNDICES LOCALES DE REACTIVIDAD FUKUI DE UNA SERIE DE ALDEHÍDOS

Nancy Montes^{*1}, Angelina Hormaza¹

RESUMEN

Se realizó el estudio de los índices locales de reactividad Fukui sobre el indol-3-carboxaldehído, el benzaldehído y el formaldehído con el paquete computacional Gaussian 98 al nivel de teoría B3LYP/6-31g(d) en el marco de la teoría de los funcionales de la densidad (DFT). Los resultados demostraron que el sitio más nucleofílico y electrofílico del indol-3-carboxaldehído difiere con relación a los encontrados en los aldehídos anteriormente mencionados.

Palabras clave: Indol-3-carboxaldehído, índices locales Fukui, teoría DFT

COMPARISON OF THE LOCAL INDEXES OF REACTIVITY FUKUI OF A SERIES OF ALDEHIDES

ABSTRACT

The study of the local indexes of reactivity Fukui on indol-3-carboxaldehyde, benzaldehyde and formaldehyde was carried out with the computational package Gaussian98 at B3LYP/6-31g(d) level of theory by the (DFT). The results demonstrated that the site more nucleophilic and electrophilic of indol-3-carboxaldehyde differs with relation to the aldehydes previously mentioned.

Key words: Indole-3-carboxaldehyde, local indexes of reactividad Fukui, DFT theory.

INTRODUCCIÓN

Los aldehídos y las cetonas representan uno de los compuestos orgánicos más reactivos al poseer el grupo carbonilo, el cual es susceptible de experimentar reacciones de adición nucleofílica. Este tipo de adiciones son de gran importancia en la síntesis de una amplia gama de compuestos de interés teórico, biológico y comercial².

Particularmente, el indol y sus múltiples derivados, obtenidos ya sea de forma natural o sintética, presentan un amplio rango de actividad biológica y farmacológica, estimulando el desarrollo de metodologías eficientes para su preparación y estudio de su reactividad³.

Para la predicción de la reactividad, así como para el diseño de estrategias sintéticas o la explicación de resultados inesperados, es fundamental conocer los sitios más reactivos de un sistema molecular; para ello se necesita determinar ciertos índices que relacionen la posición en una molécula con dicha reactividad; ellos se denominan índices locales, y quizá uno de los más importantes son los índices locales de reactividad Fukui.

^{*1} Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia – Sede Medellín. Calle 59ª. No 63-20, Bloque 15-112, Medellín – Colombia, nmontes @unal.edu.co

La función de Fukui basada en la teoría DFT⁴, se describe a través de la siguiente ecuación⁵:

$$f(r) = \left[\frac{\delta\mu}{\delta v(r)} \right]_N = \left[\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right]_v$$

Donde N es el número de electrones, $v(r)$ es el potencial actuando en un electrón debido a todo el núcleo, μ es el potencial químico y ρ es la densidad electrónica.

Dependiendo del tipo de transferencia electrónica, se tienen tres tipos de funciones de Fukui, usando una aproximación de diferencias finitas:

$$f^+(r) = \rho_{N+1}(r) - \rho_N(r) \quad \text{Para ataque nucleofílico}$$

$$f^-(r) = \rho_N(r) - \rho_{N-1}(r) \quad \text{Para ataque electrofílico}$$

$$f^0(r) = [\rho_{N+1}(r) - \rho_{N-1}(r)] / 2 \quad \text{Para ataque radicalario}$$

Yang y Mortier⁶ han proporcionado un método simple para calcular las funciones de Fukui condensadas usando aproximaciones de diferencias finitas; la condensación sobre sitios específicos en la molécula produce los índices de Fukui

$$f_x^- = [q_x(N) - q_x(N-1)]$$

$$f_x^+ = [q_x(N+1) - q_x(N)]$$

$$f_x^0 = \left[\frac{f_x^- + f_x^+}{2} \right] = \left[\frac{q_x(N+1) - q_x(N-1)}{2} \right]$$

En las anteriores ecuaciones q_x es la carga del átomo x en la molécula y puede ser determinada por varios procedimientos dentro de la estructura de la teoría del orbital molecular.

La función f_x^+ está asociada con el orbital molecular de más baja energía desocupado (LUMO) y mide la reactividad hacia un reactivo donador; la función f_x^- está asociada con el orbital molecular de más alta energía (HOMO) y mide la reactividad hacia un reactivo aceptor, y el promedio de ambos f_x^0 mide la reactividad hacia un radical⁵.

PARTE EXPERIMENTAL

Los cálculos teóricos se realizaron utilizando preliminarmente el paquete computacional Spartan-Pro para el análisis conformacional del indol-3-carboxaldehído, el benzaldehído y el formaldehído. Posteriormente se utilizó el software Gaussian 98 para optimizar las moléculas

al nivel de teoría B3LYP/6-31G(d). Para el cálculo de los índices locales de reactividad Fukui se utilizó el Software diseñado por el Doctor Eduardo Chamorro Jiménez, quien es integrante del grupo de Fisicoquímica Molecular de la Universidad Andrés Bello, Santiago de Chile, Chile.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las funciones de Fukui condensadas (f_x^+) para los centros aceptores se presentan en la tabla 1.

Tabla 1. Funciones de Fukui condensadas (f_x^+) para los centros aceptores de las moléculas estudiadas

Molécula	No. de átomo	F_x^+
C ₆ H ₅ CHO	8	0,2651
HCHO	1	0,6507
C ₉ H ₇ NO	12	0,2458

Se observa que para el benzaldehído y el formaldehído (figuras 1 y 2), el sitio activo para la adición de nucleófilos se presenta en el carbono del grupo carbonilo (C8) y (C1), respectivamente, como se predice para este tipo de compuestos donde el carbono carbonilo presenta una tendencia electropositiva y es susceptible al ataque nucleofílico. Sin embargo, para el indol-3-carboxaldehído se registra que el sitio activo de reacción para el ataque nucleofílico difiere del encontrado para los aldehídos anteriores; en este caso se obtuvo como sitio más electrofílico el carbono (C12) del anillo pirrólico, como se ilustra en la figura 3.

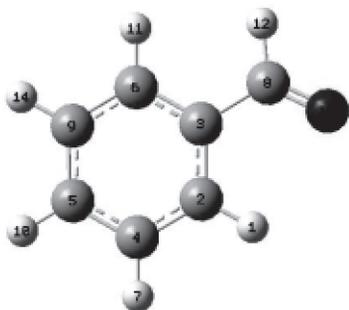


Figura 1. Estructura del Benzaldehído

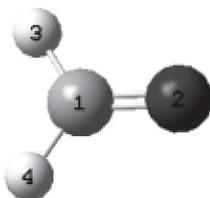


Figura 2. Estructura del Formaldehído

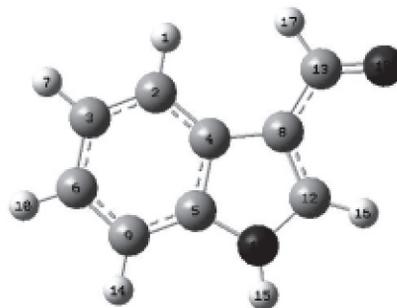


Figura 3. Estructura del indol-3-carboxaldehído

Por otro lado, las funciones de Fukui condensadas (f_x^-) para los centros donadores se presentan en la tabla 2. En este caso se observa para el benzaldehído y el formaldehído como sitio activo para el ataque electrofílico el oxígeno del grupo carbonilo, (C13) y (C2), respectivamente y para el indol-3-carboxaldehído se observa que el centro de reacción para el ataque electrofílico es el carbono (C8) del anillo pirrólico.

Tabla 2. Funciones de Fukui condensadas (f_x^-) para los centros donadores de las moléculas estudiadas

Molécula	No. de átomo	F_x^-
C ₆ H ₅ CHO	13	0,6959
HCHO	2	0,7031
C ₉ H ₇ NO	8	0,2206

El indol-3-carboxaldehído señala con los índices locales de reactividad Fukui, que sus sitios reactivos para el ataque electrofílico y nucleofílico difieren de los sitios activos de los otros aldehídos considerados. Este comportamiento probablemente se debe a la deslocalización electrónica del anillo bencénico y pirrólico, lo que afecta la distribución de cargas sobre los átomos. Por otro lado, se observa como consecuencia de dicha resonancia que las funciones de Fukui para el centro aceptor f_x^+ y para el centro donador f_x^- son mayores para el formaldehído, debido a que no presenta resonancia, siendo su momento dipolar constante.

CONCLUSIONES

La distribución de cargas en el indol-3-carboxaldehído alteran⁷ la distribución electrónica y por tanto, la ubicación de los sitios susceptibles de ataque nucleofílico y electrofílico. La ausencia de estructuras resonantes en el formaldehído, originaron que sus índices locales de reactividad Fukui fueran superiores a los otros aldehídos estudiados.

Dado que el indol-3-carboxaldehído no exhibe como su sitio más reactivo al grupo carbonilo, se puede predecir que reacciones de condensación, como la de Claisen-Schmidt, no transcurrirán a través de las mismas rutas de los aldehídos que poseen el grupo carbonilo como sitio más activo.

A pesar de la validez de los índices locales de reactividad Fukui encontrados para los sitios más reactivos del indol-3-carboxaldehído y que contrastan con los esperados, se hace prioritario un estudio teórico más detallado con aldehídos cíclicos nitrogenados, para poder generalizar este resultado.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sinceros agradecimientos a la Universidad Nacional de Colombia-Sede Medellín y al Sistema Nacional de Laboratorio de la Sede - Medellín.

BIBLIOGRAFÍA

1. Carey, F., Sundberg, R. "Advanced Organic Chemistry. Part B, Reactions and synthesis", 3 ed., 823 p., Virginia: Plenum Press: New York. 1990.
2. Radwan, M.; Ragab, E. Et. Al., *B. & Med. Chem.*, 2007; **15**: 3832-3841.
3. Bashford, K.; Cooper, A.; Kane, P.; Moody, C. *Tetrahedron letters*. 2002; **43**: 135-137.
4. Gaussian 98, Revisión A.1 1.3, Frisch, M. J. Et Al., Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2002.
5. Contreras, R.R., Fuentealba, P. Et. Al., *Chem. Phys. Let.*, 1999; **304**: 405-413
6. Popa, Virginia. *Rev. Mex. Fis.*, 2007; **53**: 241-253.
7. Otero, N., González, M. Et. Al., *Chem. Phys. Let.*, 2006; **428**: 249-254