

DEL ELECTRON PERDIDO AL ELECTRON SOLITARIO

Veinte años de Química Cuántica en Bogotá*

por

José Luis Villaveces Cardoso **

Resumen

Villaveces, J.L.: Del electrón perdido al electrón solitario. Veinte años de Química Cuántica en Bogotá. Rev. Acad. Colomb. Cienc. 17 (66): 425-432, 1990. ISSN 0370-3908.

Se explica el origen de la Química Cuántica en la Universidad Nacional destacándose la influencia del Dr. Marcel Ewert. Se hace un recuento histórico de su desarrollo, se destacan los avances logrados a partir de 1965 y se presentan algunas investigaciones, en particular los procesos de formación de coque a partir de carbones y la aplicación de la espectroscopia de resonancia paramagnética en la interpretación de estos procesos y en la definición del grado de anisotropía.

I — Marcel Ewert y los electrones perdidos

La Química Cuántica en Bogotá comenzó merced a los esfuerzos de un profesor luxemburgués llegado a Colombia, para radicarse, al terminar la primera mitad del siglo.

Marcel Ewert S. nació en Bruselas en 1910. Estudió química en la Universidad Libre de la misma ciudad e hizo su doctorado en físico-química, en el grupo del profesor Timmermanns. Llegó a Colombia en 1948 y, después de varias vicisitudes, se vinculó en 1962 como profesor de tiempo completo a la Universidad Nacional, donde inició una renovación de la físico-química que dejó profundas huellas y marcó en cierta forma toda la química que en la Nacional se ha hecho desde entonces.

Unos tres años después llegó al convencimiento de que era necesario que en Colombia se estudiara la Química Cuántica y, con un vigor y un entusiasmo inusitados, comenzó a ofrecer cursos electivos en este tema. Cursos en los cuales, con frecuencia, él llevaba tan sólo unas páginas de ventaja a sus alumnos, que pronto formaron un círculo pequeño pero entusiasta a su alrededor.

En el verano de 1969 viajó a Uppsala a participar en el Summer Institute of Quantum Chemistry and Solid State Physics, bajo la dirección del Profesor Per-Olov Löwdin. Este sería el primer y único curso formal de Química Cuántica que recibiría Marcel Ewert durante su vida. A su regreso a Colombia, diseminó las ideas traídas de Suecia, aumentando aún más el entusiasmo y haciendo que otros jóvenes colombianos participaran en el Instituto de Verano en años sucesivos.

Marcel Ewert no era sólo un difusor de ideas nuevas. Era sobre todo un líder de la investigación, un promotor del trabajo científico, un investigador auténtico él mismo. Por esto, si en 1965 dictó el primer curso de Química Cuántica a un reducido

* Discurso de fondo pronunciado en el recinto de la Academia Colombiana el 25 de mayo de 1988, en sesión pública y solemne, con ocasión de su posesión como individuo de número de la Corporación.

** Grupo de Química Teórica, Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá.

grupo de estudiantes, en 1969 ya estaba en Costa Rica presentando en el Congreso Latinoamericano de Química los resultados del primer trabajo de investigación en el tema, realizado bajo su dirección en Bogotá.

El ejemplo cundió y cuando murió, a finales de 1975, podía mostrar con orgullo una serie de trabajos realizados bajo su inmediata o mediata dirección que mostraban que la Química Cuántica había comenzado a ser una rama activa de la química en la Universidad Nacional de Colombia.

La siguiente lista muestra los trabajos que se presentaron en Congresos y las publicaciones que se hicieron de las investigaciones realizadas en Química Cuántica y áreas relacionadas bajo la dirección de Marcel Ewert.

TRABAJOS PRESENTADOS EN CONGRESOS

Febrero de 1969: HERNANDEZ, G., VILLAVECES, J.L. & EWERT, M. "Aplicaciones de la Aproximación PI a algunos Derivados del Bifenilo" X Congreso Latinoamericano de Química. San José de Costa Rica.

1974: MONZON, M. & VILLAVECES, J.L. "Complejos moleculares entre los nitrofenoles y el bifenilo". I Congreso Nacional de Química Pura y Aplicada. Bogotá.

1974: POVEDA, F.M., DIAZ, J.M. & EWERT, M. "Estudio espectroscópico del hexatiocianoferrato III de amonio" I Congreso Nacional de Química Pura y Aplicada. Bogotá.

Enero de 1975: VILLAVECES, J.L. "Sobre un modelo de las interacciones Solutio-Solvente". Seminario de Química Estructural UIS. Bucaramanga.

Julio de 1976: POVEDA, F.M. & DIAZ, J.M. "Estudio por ESR del hexatiocianoferrato III de amonio". II Simposio Latinoamericano de Resonancia Magnética e Interacciones Hiperfinas. Bogotá.

Septiembre de 1976: VILLAVECES, J.L. & MONZON, M. "Estudio de Complejos Moleculares entre el Bifenilo y los Nitrofenoles por Espectroscopia U.V.". XII Congreso Latinoamericano de Química, Quito.

Julio de 1977: VILLAVECES, J.L. "Forma Simplificada de obtener Polinomios seculares en el método de Huckel". II Congreso Nacional de Química Pura y Aplicada Bogotá.

PUBLICACIONES

1971: EWERT, M. "Estudio de Configuraciones Electrónicas mediante la Teoría de Grupos". Rev. Col. Qca. 1, 31.

1971: EWERT, M., NIÑO, L.C., TREJUS DE K.A. & AYUSO, E. "Síntesis, Separación y Purificación de las Fenil-Piridinas". Rev. Col. Qca. 1. 56.

1971: HERNANDEZ, G., VILLAVECES, J.L. & EWERT, M. "Niveles de Energía en algunos compues-

tos del Bifenilo". Rev. de Quim. e Ing. Quim. Costa Rica. 1, 99.

1972: EWERT, M. "Aplicación de la Teoría de las Perturbaciones al Bifenilo y a las Fenilpiridinas". Rev. Col. Qca. 2, 24.

1973: DE LA ZERDA, J., DE MILLERI, P. & VILLAVECES, J.L. "Influencia del Solvente en el Espectro Ultravioleta del 4-Nitrobifenilo". Rev. Col. Qca. 3, 17.

1973: EWERT, M. "Obtención del Punto de Equilibrio de Reacciones en Fase Gaseosa". Rev. Col. Qca. 3. 39

1974: BLUME, C. & EWERT, M. "Aplicación de los métodos mecanocuánticos al espectro de emisión del CaI ". Rev. Col. Qca. 4, 41.

1974: VILLAVECES, J.L. "Justificación de las fórmulas del método de Huckel para sistemas conjugados". Rev. Col. Qca. 4, 63.

1975: DE LA ZERDA, J., DE MILLERI, P. & VILLAVECES, J.L. "Precise Determination of Absorption in Wide Bands". J. Chem. Educ. 52, 415.

1979: POVEDA, F.M., EWERT, M. & BLANCO, L.H. "Contribución al estudio de la estructura molecular del hexatiocianoferrato III de amonio", Scientiae 1, 63.

¿En qué consiste, pues, esta Química Cuántica?

Desde tiempo inmemorial, la Química aprendió a considerar a las sustancias químicas como formadas por moléculas que a su vez están compuestas por átomos. De la unión de los átomos en las moléculas y de su separación y recombinación en nuevas moléculas nace toda la complejidad de la materia. Esta teoría atómica se convirtió en paradigma dominante durante el siglo XIX, después de Dalton, Gay-Lussac, Cannizaro y Mendeléef entre otros. Sin embargo, quedaban abiertas preguntas tales como cuál era la fuerza que mantenía unidos a los átomos. Por qué ciertos átomos se unen preferencialmente con otros. Por qué ciertas estructuras y ciertas geometrías moleculares son preferidas a otras.

Al llegar el siglo XX, con el descubrimiento del electrón como partícula fundamental, constituyente de todos los átomos, se replanteó la necesidad de entender la estructura atómica. Se hizo evidente ahora que la intuición genial de Prout un siglo antes era correcta, que los átomos estaban formados por partículas más fundamentales que los dotaban de una estructura interna de la cual dependían las propiedades atómicas y por ende de la materia. Al terminar la segunda década de este siglo se había generalizado bastante la concepción de que una molécula puede considerarse como un conjunto de núcleos y electrones y no simplemente como un conjunto de átomos. Los núcleos cargados positivamente y los electrones cargados negativamente interactúan y de este juego de atracciones y repulsiones debe resultar el equilibrio.

Los químicos aceptaban estas ideas y las racionalizaban mediante los fecundos modelos postulados por Lewis entre 1902 y 1923. La tendencia a adquirir ocho electrones —la “regla del octete”— y la tendencia de los electrones a aparearse eran dos reglas cualitativas de gran poder heurístico aunque no pudieran volverse cuantitativas ni parecieran enteramente compatibles con las ideas de los físicos. Estos, por su parte, hacían enormes progresos en el desarrollo de una teoría atómica que explicara los espectros, pero, atrapados en las concepciones primitivas del átomo como un sistema planetario no lograban hacer avances que sirvieran de base real a la química o que explicaran —y esto aún con enormes dificultades— algo más de los átomos que sus espectros de energía.

Al nacer la mecánica cuántica entre 1925 y 1926, alumbrada por los esfuerzos de Heisenberg, de Dirac y de Schrödinger, se dispuso —por fin— de una teoría mediante la cual estudiar correctamente las interacciones entre cargas eléctricas como las que conforman las moléculas.

Al año siguiente, 1927, nacía la Química Cuántica, cuando Heitler y London, estudiando la molécula de Hidrógeno como un conjunto de dos protones y dos electrones interactuando eléctricamente entre sí, lograron explicarla por primera vez.

¿En qué consiste este tipo de explicación? Tomemos el ejemplo de la bien conocida molécula de agua. Todo el mundo sabe que su fórmula es H_2O , lo cual quiere decir que la molécula está formada por dos átomos de H y uno de O. O mejor, está formada por tres núcleos: dos de carga + 1 y uno de carga + 8 y por diez electrones, de manera que la carga total sea nula. Si se estudia la energía resultante de todas las atracciones entre núcleos y electrones y de todas las repulsiones entre partículas de la misma carga eléctrica, se encuentra que existen ciertas posiciones de las cargas, a corta distancia unas de otras, con energías totales menores que la que se obtendría si estuvieran alejadas a una distancia enorme. En particular, una disposición angular, con los dos hidrógenos separados $0,957 \text{ \AA}$ del O del vértice y con los dos H formando un ángulo de $104,5^\circ$ tiene la mínima energía.

Este cálculo —factible sólo utilizando las leyes de la Mecánica Cuántica—, explica muchas cosas de la molécula de agua. Indica, en primer lugar, que es una molécula estable, pues si no lo fuera, la energía para cualquier distancia pequeña sería mayor que la energía de los átomos muy separados. En segundo lugar, el hecho de que la configuración privilegiada sea angulada y no en línea recta, implica que la molécula se comportará como un diminuto dipolo, puesto que las cargas no están repartidas isotrópicamente. En el vértice del oxígeno hay más carga que en el costado donde están los hidrógenos. Así, las moléculas tenderán a atraerse unas a otras en conglomerados. Formarán a temperatura normal

un líquido que requerirá cierta cantidad de energía para que los conglomerados se disocien pasando al estado gaseoso. *Explicamos* así que el agua sea estable y que sea líquida.

Un estudio cuidadoso de las ecuaciones de equilibrio entre las cargas que forman la molécula de agua permite llegar a predicciones cuantitativas de enorme exactitud sobre el comportamiento del agua, llevándonos a *explicar* muchas otras de sus propiedades. Si en un compuesto tan conocido como el agua, la exactitud de estos cálculos sirve sobre todo como verificación de la teoría, el método puede utilizarse para calcular las propiedades de sustancias desconocidas, escasas o muy costosas, de manera que, haciendo los cálculos se puedan conocer en forma más rápida, ágil y barata que en el laboratorio. Se puede, sobre todo, entender el origen de estas propiedades y las relaciones entre ellas. Así se ha ido desarrollando un nuevo tipo de química menos costosa, menos peligrosa, sujeta a reglas más precisas y confiables que las viejas generalizaciones del tipo de la regla del octete. Igualmente, se ha ido haciendo posible “explicar” la química, es decir, reducir la vasta complejidad de las “propiedades químicas, físicas y físico-químicas” de la materia a una sola idea fundamental: *las interacciones eléctricas entre los núcleos y electrones que conforman la molécula, que pueden calcularse mediante la teoría cuántica, lo cual coloca a la Química en el camino de tornarse en una ciencia exacta.*

El desarrollo ha sido, sin embargo, lento por dos razones principales: la primera porque los cálculos implicados en la resolución de las ecuaciones de la energía son suficientemente complejos desde el punto de vista numérico, como para que sólo con el advenimiento de la etapa comercial de los computadores en la década de los sesenta se hubieran podido generalizar. La segunda porque la mayor parte de los químicos tiene una formación en física poco adecuada para entender el formalismo de la mecánica cuántica y, por esta razón a muchos de ellos les parece el lenguaje de la Química Cuántica hermético y esotérico.

La química en Colombia nació del esfuerzo de industrialización que caracterizó a los años treinta y cuarenta. Los químicos se formaron como profesionales liberales de vocación industrial. Cuando, en los años sesenta, los cambios internos y externos de la política nacional hicieron empezar a pensar en la investigación química, esta vocación impuso la exigencia de que las investigaciones pudieran ligarse de manera inmediata con la producción. Con la producción industrial, con la producción agropecuaria o con la producción de resultados que “sirvieran para resolver los grandes problemas del país”.

A los químicos, formados en el lenguaje del laboratorio, acostumbrados a los resultados empíricos y pragmáticos, les parecía extraño el pequeño grupo que estaba más interesado en entender que

en producir y que, guiado por el Dr. Ewert, abandonaba los laboratorios para enfrascarse en el estudio de intrincadas ecuaciones que hablaban de electrones que ya ni siquiera se encontraban en las órbitas en que ordenadamente los habían colocado los científicos de la "belle époque". Para ellos, estos eran despistados "buscadores de electrones perdidos". Con este remoquete, a veces amistoso, con frecuencia burlón, de vez en cuando despectivo, fuimos denominados los primeros discípulos de Marcel Ewert. Por eso, al recordar ya con algo de nostalgia aquellos días, quise recordar en la primera parte de esta conferencia que así comenzamos a hacer Química Cuántica en Bogotá: buscando electrones perdidos.

II — La formación del Coque y los electrones solitarios

Colombia tiene las mayores reservas conocidas de carbón en Sur América pero mucho de él es de bajo rango, es decir, de difícil utilización en la producción de coque metalúrgico, lo cual plantea un reto a los químicos interesados en sus usos tecnológicos, reto que se agudiza, pues el carbón es una sustancia de composición compleja, formada principalmente por hidrocarburos o derivados de ellos, con una fracción aromática relativamente importante.

Durante el proceso de coquización es sometido a calentamiento en ausencia de oxígeno, con lo cual sufre diversos cambios que se manifiestan inicialmente por el desprendimiento de gases y el paso a una fase semifluida, llamada la *Mesofase*. El calentamiento posterior conduce a una nueva solidificación, que produce los llamados *Semicoques* o, a mayor temperatura, los *Coques*. Eventualmente, si se alcanzan temperaturas del orden de los 3 000°C, se obtiene el grafito.

La estructura del carbón puede ser representada aproximadamente por una "fórmula" global tal como se ve en la Fig. 1, donde zonas aromáticas alternan con zonas alifáticas, incorporando algunos heteroátomos, sin ningún patrón regular. Es un "polímero aperiódico" cuyas fracciones se unen en forma más o menos aleatoria, dependiente del origen y de la historia del material. Los distintos carbones tienen porcentajes variables de fracción aromática, longitudes variables de cadenas alifáticas y cantidades variables de heteroátomos o de metales. Aun carbones provenientes de la misma mina pueden presentar variaciones importantes en estas características.

El grafito, por el contrario, es un cristal molecular altamente ordenado, formado enteramente por capas de anillos aromáticos condensados en una red bidimensional cuya extensión es la del cristal, en el cual se superponen muchas capas de estas, en la forma mostrada en la Fig. 2. El proceso de coquización puede ser visto así como un proceso de ordenación que conduce desde el polímero aperiódico

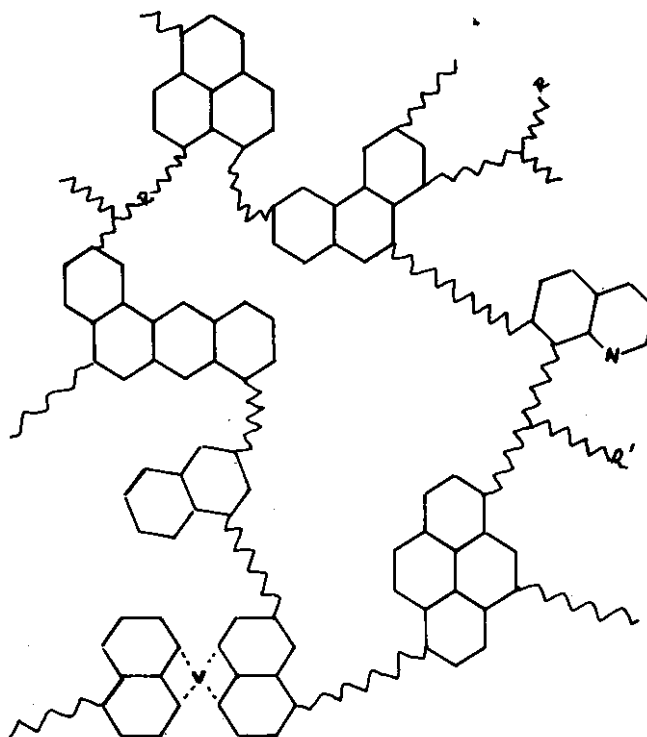


Figura 1. Estructura de la "molécula" de carbón.

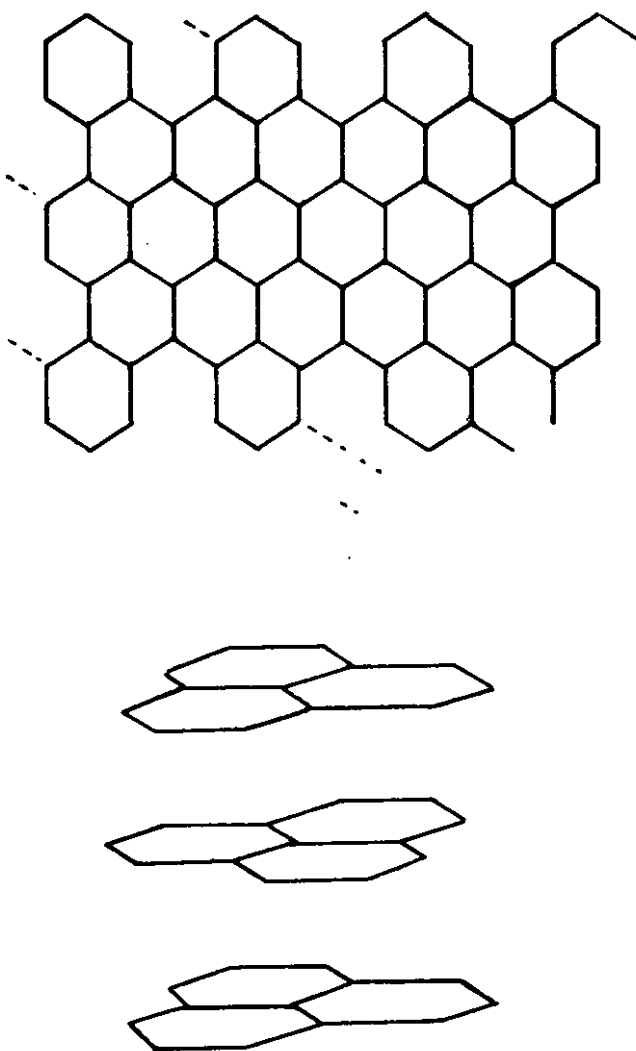


Figura 2. La estructura del grafito.

dico hasta el cristal molecular, como se sugiere en la Fig. 3.

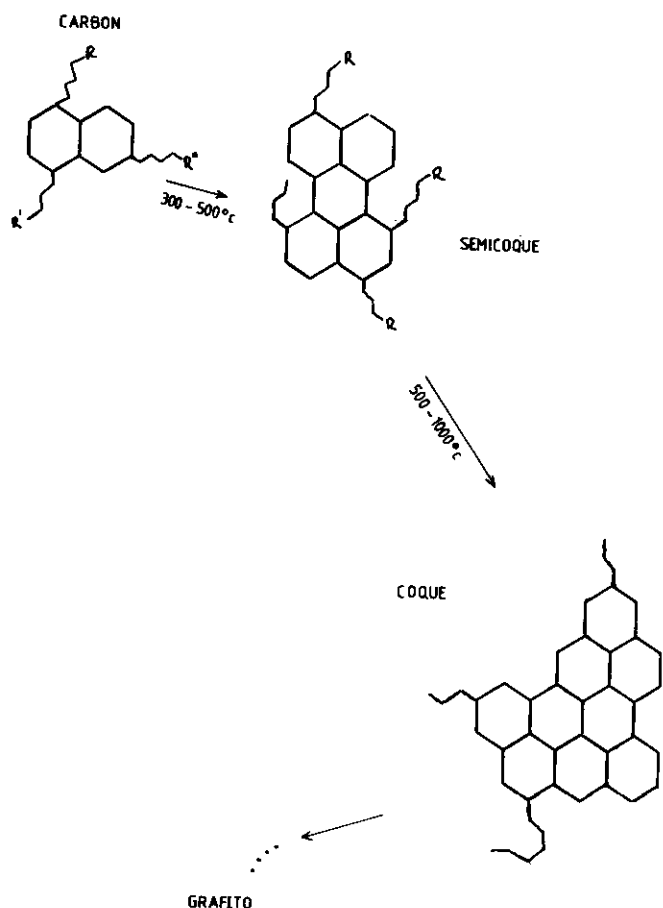


Figura 3. Cambios de estructura en el proceso de coquización.

Los procesos químicos que se presentan al calentar el carbón son extremadamente complejos. Envuelven pérdida e intercambio de hidrógeno, ruptura de enlaces carbono-carbono y formación de nuevos enlaces; pérdida de oxígeno, nitrógeno y azufre, crecimiento de la estructura aromática, copimerización en múltiples posibilidades, etc., etc. De entre estos procesos nos interesarán, al pensar en la coquización, aquellos que llevan al crecimiento ordenado de las "islas aromáticas", que pueden ser las que eventualmente conduzcan a la formación de coques grafitoides. La mayor o menor facilidad con que el carbón al ser calentado produzca islas de éstas dependerá de su "estructura" original. Aquellos que las produzcan con facilidad y además logren ordenarlas en planos paralelos, serán "carbones fácilmente coquizables".

Si entendiéramos los complejos procesos químicos involucrados, podríamos mejorar la coquizabilidad de los carbones, controlando la físico-química del proceso o adicionando aditivos apropiados. Mucha investigación sobre este tema se ha desarrollado en el mundo en los últimos años, pero estamos aún lejos de entender y por lo tanto de controlar estos procesos en su totalidad, aunque la anisotropía resultante de la ordenación y la formación de radicales libres producidos durante este proceso

se han constituido en dos claves de enorme importancia.

Cuando se tiene un sólido completamente desordenado, formado al azar, sus propiedades en todas las direcciones serán en promedio iguales, mientras que en un sólido altamente ordenado, como los coques esquematizados anteriormente, las propiedades no serán las mismas si se las mide en sentido perpendicular a los planos o en sentido paralelo a ellos. La formación de orden se evidencia en estos sólidos cuando, observados con luz polarizada en el microscopio, aparecen zonas de birrefringencia características de anisotropía. La forma en que se desarrollan estas zonas de anisotropía y su comportamiento con la temperatura es una buena indicación del desarrollo de orden a nivel molecular. De hecho, los coques de buena calidad tienen grandes zonas de anisotropía, mientras que la isotropía es indicio de coques de baja calidad.

Estas observaciones con el microscopio se han relacionado con los resultados de espectroscopia de Resonancia de Espín Electrónico, también llamada de Resonancia Paramagnética de Electrones, nombres ampulosos detrás de los cuales se esconde una noción relativamente simple: Los electrones en la mayoría de las moléculas orgánicas se encuentran apareados (recuérdense los pares electrónicos de Lewis), pero ocasionalmente se encuentra algún electrón desapareado, confiriendo propiedades paramagnéticas al material. El estudio detallado de estas propiedades magnéticas, en particular, la respuesta a una onda electromagnética de frecuencia apropiada cuando el material se encuentra en un campo magnético externo, permite conocer la concentración de electrones desapareados y la posible estructura química con la cual se encuentran asociados. Los materiales carbonáceos tienen siempre electrones desapareados cuya concentración aumenta rápidamente al elevar su temperatura hasta 400 ó 500°C para luego volver a decaer a temperaturas superiores. Varios autores han estudiado detalladamente este fenómeno, colocando los hornos de carbonización en la zona de muestras del espectrofotómetro de espín electrónico.

El Grupo de Química de Carbones de la Universidad Nacional de Colombia, bajo la dirección de José María Rincón, se ha interesado por esta concentración de "radicales libres", como suele llamarse en química orgánica a los compuestos que tienen electrones no apareados, llegando, gracias a nuestras limitaciones técnicas, a un descubrimiento de singular importancia: mientras que muchos de los radicales libres producidos al calentar desaparecen rápidamente al cesar el calentamiento, una cierta fracción permanece durante horas y aún días después de interrumpir el calentamiento, contra todas las expectativas, pues estas sustancias deberían ser muy inestables. Rincón y sus colaboradores han llamado "atrapados" a estos radicales libres. Su hipótesis es que los electrones desapareados deben estabilizarse en la matriz del carbón de alguna manera,

y que los radicales libres así formados pueden ser en buena medida los promotores del ordenamiento molecular que conduciría a la buena coquización.

Medidas hechas de la cantidad de anisotropía observada en función de la cantidad de radicales libres atrapados formados mostraron que, para concentraciones bajas de radicales libres, había una proporcionalidad casi directa entre la cantidad de radicales atrapados y la anisotropía desarrollada, dando así una formidable corroboración a la hipótesis de la importancia de estos radicales en el proceso de ordenación. (Rincón y colaboradores, 1985).

Ante esta evidencia se hacía indispensable entender el mecanismo de formación de los radicales libres atrapados y su estructura molecular y con este fin entramos en colaboración el Grupo de Química Teórica y el Grupo de Química de Carbones de la Universidad Nacional de Colombia, combinando los métodos de la Química Cuántica con la observación experimental, para tratar de explicar en qué forma se estabilizan estos radicales, es decir, cómo pueden mantenerse estables los electrones no apareados. Literalmente, nos lanzamos "en busca del electrón solitario"

III —Carbonización y Química Cuántica: La búsqueda del electrón solitario

El primer ejemplo de aplicación de métodos de Química Cuántica al estudio de procesos de carbonización que hemos encontrado en la literatura es el publicado por Yokono y sus colaboradores en 1979, quienes, a partir de cálculos tipo Hückel (ver, p. ej., Streitwieser, 1961 o Roberts, 1962), proponen un índice para estimar la reactividad de un compuesto en los procesos de carbonización. De acuerdo con ellos, un compuesto carboniza, es decir, deja un residuo sólido negro cuando es calentado, si tiene un índice de valencia libre superior a 0,53 en por lo menos una posición. El índice de valencia libre es un parámetro relacionado con la distribución de los electrones en la vecindad de un átomo dado, que mide el grado de saturación de un átomo de carbono en una molécula orgánica.

Un índice de valencia libre cercano a cero indica un carbono muy saturado y por lo tanto muy poco reactivo. A medida que el índice aumenta, la reactividad del carbono frente a los radicales libres lo hace también. En este sentido, el criterio de Yokono respaldaba la hipótesis de que la reactividad frente a los radicales libres es importante para iniciar la carbonización, pero no decía nada sobre el tipo de radicales libres involucrados o sobre cómo se forman.

Comúnmente se supone que los radicales se producen por ruptura de enlaces C—H o C—C, proceso que debe conducir a la formación de radicales SIGMA, altamente inestables y muy reactivos, que una vez formados reaccionan inmediatamente, dan-

do lugar a polimerizaciones desordenadas que no conducirían a la aparición de anisotropía. Parece más factible que en los radicales atrapados, los electrones desapareados tengan carácter PI, que si conduce a estabilización cuando el electrón puede delocalizarse sobre una estructura espacial relativamente extendida.

Varios mecanismos de formación de radicales se sugieren al pensar el tipo de moléculas involucradas, tal como se muestra en la Fig. 4. De estos, los principales candidatos a ser responsables de radicales libres atrapados eran los formados por ionización, puesto que el electrón que se pierde o gana con la ionización debe ser un electrón PI, susceptible de localizarse.

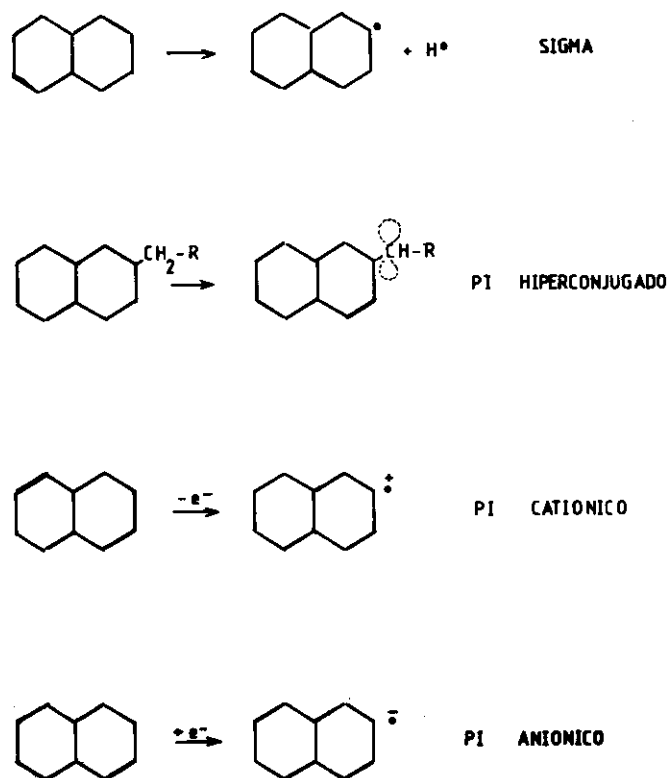


Figura 4. Tipos de radicales libres formados a partir de Hidrocarburos.

Hicimos cálculos de Orbitales Moleculares para estudiar estos radicales ionizados usando el criterio de Yokono, tanto en el nivel elemental Hückel utilizado por ellos como con cálculos más refinados, usando la técnica Doble-Omega de Castro y colaboradores. (Castro y Fernández, 1980; Barberic, Castro y Fernández, 1983a, b).

Los primeros resultados (Castillo, Rojas, 1987; Zárate, 1988; Villaveces, Castillo, Rojas, 1988) fueron halagadores pero no sorprendentes: la mayoría de los compuestos que son reactivos según Yokono forman también radicales ionizados reactivos. Más interesante era constatar que las posiciones reactivas eran las mismas que Yokono predecía, porque ahora podía ser que las conclusiones que él había derivado sobre la reactividad de las moléculas correspondieran igualmente a los iones.

El resultado más interesante fue el concerniente al Criseno que no debe ser reactivo según Yokono y, sin embargo, según nuestro criterio sí debe serlo. En otras palabras, mientras que la molécula neutra no es reactiva, nuestra teoría indicaba que sus iones sí debían serlo. Propusimos a los experimentadores del Grupo de Carbones hacer estudios con esta molécula, tratando de carbonizarla en presencia de catalizadores que indujeran la ionización para confirmar las predicciones teóricas pero, antes de realizar el experimento, encontramos una publicación de Mochida y sus colaboradores (Mochida et al, 1975) quienes habían hallado que el criseno y el pireno, cuando se carbonizan en presencia de $AlCl_3$, dejan residuo carbonáceo, con texturas anisotrópicas y evidencia clara de cristales líquidos. No habíamos hecho una predicción, sino una postdición. Sin embargo, lo que ellos consignan apenas como un hecho empírico, en nuestro modelo resulta explicado de manera simple: el tricloruro de aluminio es un conocido ácido de Lewis muy fuerte, es decir, una sustancia que captura electrones con mucha facilidad, por lo cual es fácil que promueva la formación de radicales catiónicos como los que suponemos que intervienen en los procesos de carbonización.

Si los radicales que intervienen en la formación de anisotropía son PI, el crecimiento de la fracción aromática debe efectuarse colocando un anillo SOBRE EL OTRO y no a su lado, para formar un complejo de transferencia de carga, del tipo llamado "Sandwich", (Fig. 5).

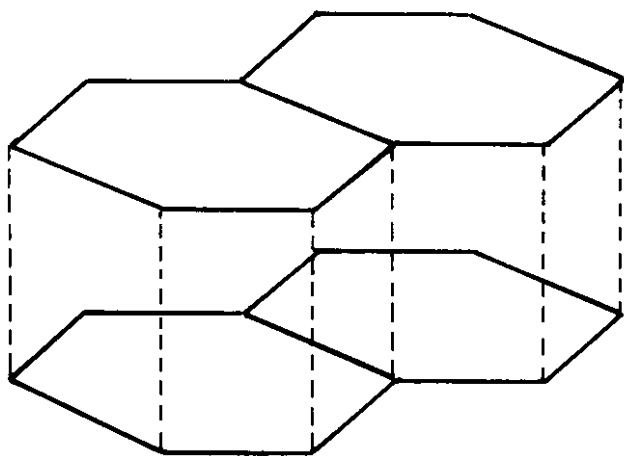


Figura 5. Formación del dímero PI.

Aunque no hemos encontrado en la literatura concerniente a la carbonización ninguna mención explícita a este tipo de complejo, es bien sabido que se forman y, en particular, Sato y Aoyama, encontraron evidencia de formación de complejos de transferencia de carga al calentar en llama abierta algunos hidrocarburos aromáticos. (Sato y Aoyama, 1973). Más interesante aún, estudios muy recientes, basados en observaciones con el microscopio electrónico por Oberlin, indican que, durante la grafitización del antraceno, el orden se va produ-

ciendo por formación de estructuras columnares que crecen a medida que la temperatura aumenta. Las estructuras columnares son un producto muy natural de la polimerización dentro de nuestro esquema de apilamiento de radicales PI, mientras que se explican difícilmente si se piensa en polimerización colateral, (Fig. 6).

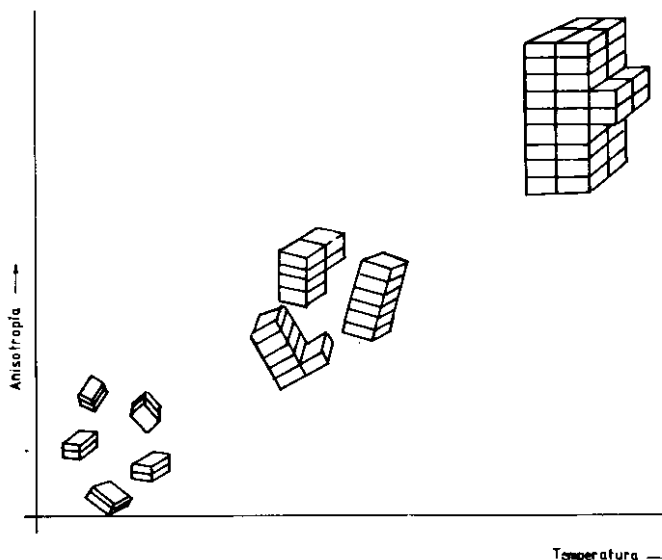


Figura 6. Crecimiento de estructuras columnares.

El estudio teórico del fenómeno de la carbonización nos ha llevado así a postular que en las etapas iniciales de la carbonización, el orden se va produciendo a través de la producción de por lo menos un radical ionizado. Este radical, que tiene una cierta estabilidad, podría formar un complejo de transferencia de carga, dando lugar a un dímero tipo sandwich, en el cual la carga esté más delocalizada y por lo tanto sea más estable. El proceso puede reiterarse para dar un trímero, etc. de manera que se vaya formando una columna que correspondería con las detectadas por microscopía electrónica o que, al crecer más, explicarían las estructuras de mosaico observadas al microscopio de luz polarizada. La carga eléctrica delocalizada sobre toda esta columna sería sumamente estable y no sorprendería encontrar a uno de estos "radicales iónicos columnares" horas y aún días después de haber sido formados. Tenemos así una hipótesis plausible para explicar la estructura de los radicales libres atrapados. Más aún, esta hipótesis explica fácilmente la acción catalítica de los ácidos de Lewis, cuyo papel sería favorecer la formación del ión inicial. (Castillo, Rojas, 1987, Villaveces, Castillo, Rojas, 1988).

En posesión ahora de un modelo que correlaciona una cantidad de información empírica, hemos continuado haciendo cálculos para refinarlo, desarrollarlo y someterlo a prueba. En particular, hemos aplicado la teoría de Fukui del Orbital Fronterizo, (Fujimoto y Fukui, 1980) para comparar diversas parejas de moléculas desde el punto de vista de la facilidad con que darían lugar a la formación de complejos sandwich. Así, hemos llegado a la pre-

dicción (Fuentes, 1988) de que algunas parejas de hidrocarburos al ser mezclados y sometidos a pirólisis, sólo o con catalizadores que promuevan la ionización, deberían producir con facilidad complejos de transferencia de carga.

La Tabla indica cuáles son las parejas de hidrocarburos que, si nuestro modelo es bueno, deberían producir sólidos carbonáceos con bastante anisotropía. Toca ahora a los experimentadores poner a prueba este resultado.

TABLA 1

COMPUESTOS CON ALTA POSIBILIDAD DE COCARBONIZACION

Catalizador: Base de Lewis					
	Naftaleno	Antraceno	Fenantreno	Naftaceno	Penteno
Naftaleno	V		V		
Antraceno	V	V	V	V	V

Catalizador: Acido de Lewis							
	Naftaleno	Antraceno	Naftaceno	Pentaceno	Benzo-e-Pireno	Benzo-a-Pireno	Perileno
Naftaleno	V		V			V	V
Antraceno		V	V	V	V	V	
Fenantreno	V						
Pireno		V			V		V
Naftaceno		V	V	V	V		

BIBLIOGRAFIA

- BARBERIC, D., CASTRO, A., & FERNANDEZ, F. 1983a. Rev. Col. Qca. 12, 13.
- BARBERIC, D.; CASTRO, A., & FERNANDEZ, F. 1983b. Rev. Col. Qca. 12, 17.
- CASTILLO, E., & ROJAS, J.A. 1987. Tesis de Grado en Química, Universidad Nacional de Colombia.
- CASTRO A. & FERNANDEZ, F. 1980. Revue Roumaine de Chimie 25, 635.
- FUENTES, M.M. 1988. Tesis de M. Sc. Universidad Nacional de Colombia.
- FUJIMOTO, H., & FUKUI, K. 1980. "Molecular Interactions through Orbitals" en Ratajczak H., Orville-Thomas W.J. (eds) "Molecular Interactions" J. Wiley.
- LEWIS, G.N. 1923. "Valence and the Structure of Atoms and Molecules" The Chemical Catalog Co. Citamos de la reimpression hecha en 1966 por Dover Publications Inc., Nueva York.
- MOCHIDA, L., KUDO, K., FUKUDA, N., TAKESHITA, K. & TAKAHASHI, R. 1975. Carbón 13, 489.
- RINCON, J.M., CARVAJAL, R., & PACHECO, L.A., 1985. FUEL 64, 119.
- ROBERTS, J.D. 1962. "Notes on Molecular Orbital Calculations" Benjamín, Nueva York
- SATO, K., & AOYAMA, Y., 1973. Bull. Chem. Soc. Japan 46, 631.
- STREITWIESER, A. 1961. "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists", J. Wiley, Nueva York.
- VILLAVECES, J.L. 1975. "Marcel Ewert: in memoriam". Rev. Col. Qca. 5, 7.
- VILLAVECES, J.L. CASTILLO, E. & ROJAS, J.A. 1988. Fuel, aceptado para su publicación.
- YOKONO, T., MIYAZAWA, K., SANADA, Y. & MARSH, H. 1979. Fuel 58, 692.
- ZARATE, M.J. 1988. Tesis de Grado en Química, Universidad Nacional de Colombia.