



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUÍMICAS**

**ESTUDIO DE LA DESLOCALIZACIÓN ELECTRÓNICA Y LA REACTIVIDAD DE RADICALES  
LIBRES ORGÁNICOS**

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRA EN CIENCIAS QUIMICAS**

PRESENTA

Q.F.B. MAYRA CATILINA GONZÁLEZ RENDÓN



TUTOR: DR. FERNANDO CORTÉS GUZMÁN

AÑO: 2011

## Agradecimientos

Este proyecto se realizó en el Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) en el departamento de Fisicoquímica, ocupando los recursos de cómputo otorgados por el Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable (CCIQS ) UAEMex-UNAM. Se agradece a la Dirección General de Cómputo y de Tecnologías de Información y Comunicación (DGTIC) (antes Dirección General de Servicios de Computo Académico (DGSCA)) de la UNAM, por los recursos otorgados a este trabajo de investigación y al apoyo financiero otorgado por el Programa de apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT), de la Dirección General de Asuntos del Personal Académico de la UNAM, con número de proyecto IN-208709.

Parte del trabajo de esta tesis se presentó como poster en el congreso QuimiUNAM 2010 en Ciudad Universitaria México D.F., Estudio de la estructura y la reactividad de radicales libres orgánicos basado en la densidad de espín.

Al Dr. Fernando Cortés Guzmán por el apoyo incondicional y la confianza que me ha otorgado.

Al jurado por sus acertados comentarios y aportaciones al enriquecimiento de este trabajo.

*A mi pareja, Angel, a mi familia y a Dios, sin ellos no lo hubiera logrado.*

*Gracias.*



# Índice

1. <b>Introducción</b> -----	2
2. <b>Antecedentes</b> -----	3
2.1    Generalidades de los radicales-----	3
2.1.1    Estabilidad de radicales-----	4
2.1.1.1    Factores de la Estabilidad termodinámica-----	5
2.1.1.1.1    Conjugación-----	5
2.1.1.1.2    Hiperconjugación-----	6
2.1.1.1.3    Efecto captodativo-----	7
2.1.1.2    Estabilidad cinética-----	9
2.1.2    Formación y reacciones de radicales-----	9
2.2    Índices de estabilidad y reactividad de radicales libres-----	11
2.2.1    Estabilidad basada en EDE-----	11
2.2.2    Reactividad basada en DFT (Density functional theory)-----	12
2.2.3    Orbitales Moleculares-----	12
2.2.4    Localización y deslocalización Electrónica-----	14
3. <b>Hipótesis</b> -----	21
4. <b>Objetivos</b> -----	21
5. <b>Metodología</b> -----	21
6. <b>Resultados y análisis</b> -----	23
6.1    Deslocalización electrónica en radicales estables y/o persistentes-----	23
6.2    La energía de disociación de enlace (EDE) y la deslocalización electrónica-----	33
6.3    Selectividad de adiciones intramolecular y la deslocalización electrónica-----	41
7. <b>Conclusiones</b> -----	46
8. <b>Bibliografía</b> -----	48
9. <b>Anexo</b> -----	54

## 1. Introducción.

Los radicales libres son moléculas, átomos o iones que tienen electrones desapareados, es decir un exceso de electrones con cierto espín. En general, son especies químicas extremadamente inestables y por tanto, con gran poder reactivo debido a la tendencia de los átomos de completar el octeto. Su reactividad genera gran interés en muchas de las disciplinas de la ciencia como es la medicina, la biología, la nutrición y como es de entenderse en la química. Motivados por este interés y la discusión reciente acerca de cuál es el mejor parámetro para describir y predecir mejor las características reactivas y de estabilidad de los radicales libres orgánicos se desarrolló esta investigación [1]. En este trabajo se estudió a los radicales libres desde el punto de vista de la densidad electrónica y propiedades derivadas de ésta.

Uno de los modelos más recurridos por los químicos orgánicos para explicarse la reactividad de los compuestos es el de resonancia y una parte de esta tesis es intentar hacer la cuantificación de la contribución de cada forma resonante a la estructura real de un grupo de radicales orgánicos clasificados como persistentes por medio de la deslocalización electrónica, además de buscar una explicación a esta clasificación por medio de su tiempo de vida media.

Por otro lado se buscó una correspondencia directa entre los índices derivados de la densidad electrónica y parámetros experimentales de radicales libres orgánicos, Todo esto por medio de las correlaciones con parámetros experimentales como la energía de disociación de enlace (EDE), el tiempo de vida media y la constante de velocidad de reacciones de ciclación, para explicar la estabilidad, la reactividad y la selectividad de los radicales libres orgánicos. Además se buscan índices de reactividad en adiciones intramoleculares (ciclaciones) a partir de la deslocalización electrónica.

## 2. Antecedentes

### 2.1 Generalidades de los radicales

Los electrones, de espín  $\alpha$  (+1/2) o espín  $\beta$  (-1/2) están distribuidos en una molécula según el principio de antisimetría de Pauli, en pares de enlace y de no enlace, dando a la molécula una geometría característica según la teoría de dominios electrónicos de Gillespie[2], cuando el número de electrones  $\alpha$  y  $\beta$  son iguales, la molécula es de capa cerrada y todos los electrones están apareados, pero cuando hay electrones sin pareja, la molécula es de capa abierta, cuando la diferencia es de un electrón se conoce como radical libre. En general, un radical es una especie química, extremadamente inestable y por tanto, muy reactiva en la propensión de los átomos radicales a completar su octeto.

Los radicales libres se generan a través de la ruptura homolítica de especies de capa cerrada este proceso se muestra en la Figura 2.1



Figura 2.1. Ruptura homolítica.

A su vez, los radicales reaccionan para formar un enlace, como se muestra en la Figura 2.2 [3].



Figura 2.2 Reacción de dos especies radicales para formar un enlace.

### 2.1.1 Estabilidad de radicales

Generalmente, un radical es parte de un medio ambiente con el cual puede reaccionar. Su estabilidad está relacionada con su reactividad. La estabilidad puede clasificarse en dos tipos: estabilidad termodinámica y estabilidad cinética. La estabilidad termodinámica de radicales, está relacionada con la facilidad de romper un enlace homolíticamente para formar un radical. Una vez formados, no todos los radicales reaccionan a la misma velocidad ni tienen el mismo tiempo de vida media, [3,4] (ver Figura 2.3). En tanto la estabilidad cinética es debida a factores estéricos, lo que se trata más adelante.

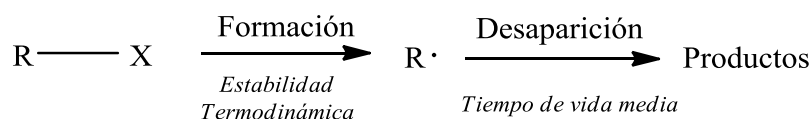


Figura 2.3. Seguimiento de una ruptura homolítica

La energía requerida para romper un enlace homolíticamente es llamada energía de disociación de enlace (EDE), que depende principalmente de la estabilidad termodinámica del radical formado, el radical más estable es el que tiene la menor EDE.

La EDE es una medida de la fuerza de un enlace y se define como el cambio de la entalpía estándar cuando un enlace es roto por homólisis a cero kelvin. Por ejemplo la EDE para un enlace C-H en el etano está definido por el proceso, que se muestra en la Figura 2.4.

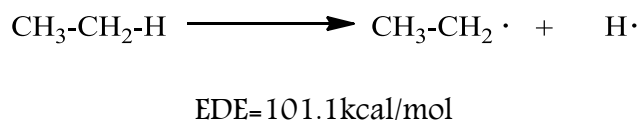


Figura 2.4. Reacción de homólisis del etano y su energía de disociación de enlace.



La EDE es a veces llamada entalpia de disociación de enlace ( $DH$ ), pero estos términos no son estrictamente equivalentes, EDE es a cero Kelvin mientras la entalpia de disociación de enlace es a 298.15K [5] y la diferencia con la EDE es de aproximadamente 1.5 kcal/mol, en el caso de enlaces C-H.

### 2.1.1.1 Factores de la Estabilidad termodinámica

Los principales factores que afectan la estabilidad, están agrupados en los llamados efectos estereoelectrónicos [3,4] como la conjugación, hiperconjugación y efecto captodativo. Además de los parámetros de la naturaleza del átomo, como son, la localización y deslocalización de la densidad del electrón desapareado. En base a su tiempo de vida media ( $t_{1/2}$ ) los radicales libres se clasifican en estable con  $t_{1/2} > 10^{-3}s$  y no estable con  $t_{1/2} < 10^{-3}s$  [6].

#### 2.1.1.1.1 Conjugación

La resonancia es la principal razón para la estabilidad de radicales en sistemas conjugados. Ésta describe la interacción de orbitales tipo p y  $\pi$ , como se observa en el radical bencilo de la Figura 2.5, donde el electrón desapareado se deslocaliza en los átomos orto y para.

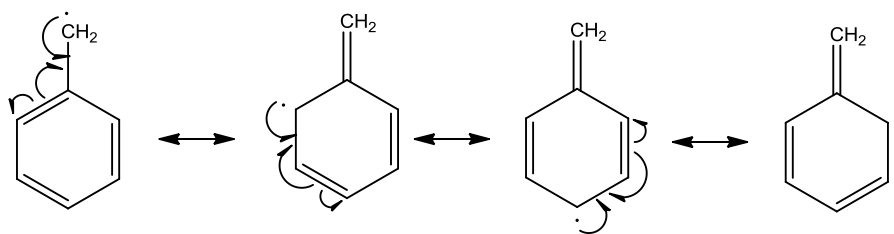


Figura 2.5. Estructuras resonantes de radical bencilo.

Los electrones de los pares libres de heteroátomos también pueden deslocalizarse en el orbital p del radical como se muestra en la Figura 2.6.

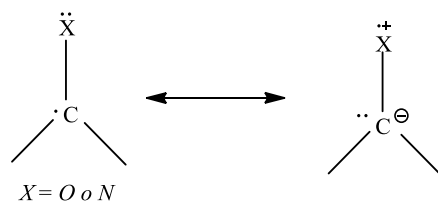


Figura 2.6. Resonancia en especies con heteroátomos.

#### 2.1.1.1.2 Hiperconjugación

Se le atribuye a la hiperconjugación la decreciente estabilidad de los radicales mostrados en la Figura 2.7. [4]



Figura 2.7. Secuencia de estabilidad de los radicales metilo, etilo, propilo e isobutilo [7].

Esta escala de estabilidad suele explicarse en términos de la interacción entre orbitales, p del radical con  $\sigma$  que contiene al par de electrones enlazantes de un enlace  $\sigma$  vecino. Los electrones en el enlace  $\sigma$  pueden ser donados al orbital parcialmente lleno p del carbono con el electrón desapareado, produciendo las formas resonantes que se ilustran en la Figura 2.8.

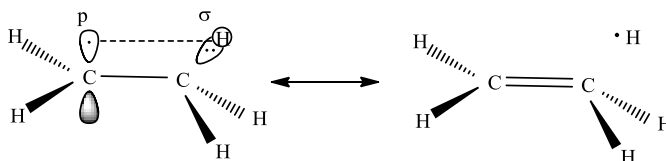


Figura 2.8. Hiperconjugación del radical etilo  $\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot$ . [3]

Las interacciones estabilizantes del orbital p aumenta con el número de grupos alquilo unidos al carbono que tiene el electrón desapareado, como se ilustra en la Figura 2.9.

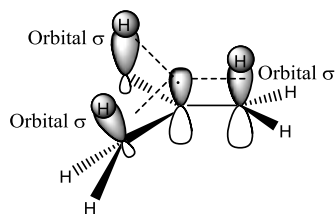


Figura 2.9 Hiperconjugación del radical terbutilo.

### 2.1.1.1.3 Efecto captodativo

Para un radical del tipo  $XZR\cdot$ , donde X y Z son sustituyentes capaces de ejercer el mismo efecto electrodonador o electroattractor, generalmente, la contribución a la energía de estabilización de los sustituyentes es menor a la suma de las contribuciones de cada sustituyente por separado. Para el caso opuesto, es decir uno de los sustituyentes tienen efectos electrodonadores y el otro electroattractores, la contribución a la energía de estabilización es mayor que la suma de estas contribuciones de cada sustituyente por separado. A este comportamiento se le conoce como efecto captodativo. El fenómeno es explicado por las siguientes interacciones: el grupo electroattractor estabiliza el orbital del electrón desapareado por lo cual este orbital interactúa más fuertemente con el grupo electrodonador que en ausencia del grupo electroattractor, como se muestra en la Figura 2.10 [6].

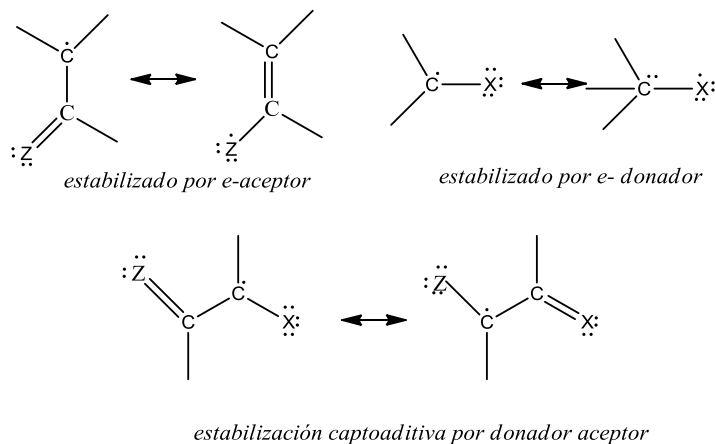


Figura 2.10. Efecto captodativo con Z como electroattractor y X como electrodonador.

### 2.1.1.2 Estabilidad cinética

La estabilidad cinética es generalmente atribuida en la literatura [3-4, 6-7] a factores estéricos. Donde los sustituyentes voluminosos vecinos al centro del radical, disminuye considerablemente la reactividad hacia otro radical o molécula. Por ejemplo el radical trifenilmetilo (Figura 2.11) tiene un fuerte impedimento estérico y por ello su tiempo de vida media aumenta ( $t_{1/2} > 10^{-3}$  s) y forma parte del grupo llamado radicales persistentes [7].

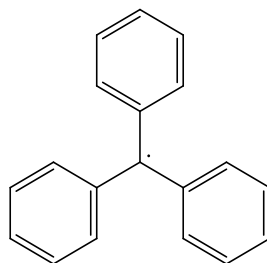


Figura 2.11. Un radical persistente trifenilmetilo.

### 2.1.2 Formación y reacciones de radicales

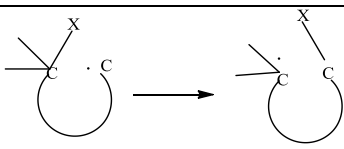
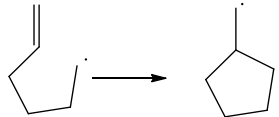
La formación de los radicales se puede clasificar en dos tipos i) la disociación homolítica que ocurre en compuestos con un enlace lábil, y ii) la transferencia de electrón, ésta última ocurre en moléculas neutras o cargadas. Ambos casos se observan de manera esquemática en la Tabla 2.2 [3].

Tabla 2.2. Reacciones que conducen a la formación de radicales libres.

<i>Formación de radicales</i>	<i>Características</i>
<b>Disociación homolítica</b>	$A-B \xrightarrow{h\nu \text{ o } \Delta} A\cdot + B\cdot$ <p>Es provocada por fotólisis o termólisis</p>
<b>Transferencia de electrones</b>	$HOOH \xrightarrow{Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}} [HOOH]^{\cdot -} \longrightarrow HO\cdot + HO^{\ominus}$ <p>Puede involucrar moléculas cargadas o neutras como la reducción de Fenton</p>

Una vez formado el radical, las reacciones que puede sufrir son clasificadas en dos tipos: transformación de un radical en otro y la desaparición de radicales, como se muestra en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3. Tipos de reacciones de un radical.

<i>Tipo de reacción</i>	<i>Ejemplo</i>	<i>Algunas características</i>
Transformación de un radical en otro	Reacción de transferencia intermolecular	$\text{Cl}^\cdot + \text{H-R} \longrightarrow \text{HCl} + \text{R}^\cdot$ Sustitución homolítica bimolecular.
	Transferencia intramolecular (migración)	 <p>Implica la migración de átomos monovalentes</p>
	Adición intermolecular	$\text{Cl}^\cdot + \text{CH}_2=\text{CH-R} \longrightarrow \text{Cl-CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H-R}$ Ocurre en enlaces dobles, triples o átomos hipervalentes
	Adición intramolecular (ciclación)	 <p>Reacciones regioselectivas y estereoselectivas</p>
	Fragmentación	
$\text{ROPR}_3 \longrightarrow \text{R}^\cdot + \text{ROPR}_2$ La ruptura $\alpha$ generalmente involucra radicales hipervalentes		
Desaparición del radical	Dimerización	$\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \dot{\text{C}}\text{H}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_3$ Reacción inversa de la homólisis.
	Desproporción	$2\text{CH}_3\text{-}\dot{\text{C}}\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_3 + \text{CH}_2=\text{CH}_2$ Conduce a un producto insaturado y saturado

	Trasferencia de electrón	$\text{R}\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{R}^1 + \text{Cu}^{2+} \longrightarrow \text{RCH=CHR}^1 + \text{H}^+ + \text{Cu}^+$ <p style="text-align: center;">Generado por un agente oxidante o un reductor</p>
--	--------------------------	--

En este trabajo se aborda el tema de las reacciones de adición intramolecular (ciclación) con radicales. La ciclación de radicales, usualmente consiste en una adición intramolecular a un enlace doble. Estos procesos son de gran interés ya que permiten la síntesis de una gran variedad de anillos de 5 y 6 miembros.

Las adiciones a un enlace doble tienen dos posibles productos que son la ciclación *exo* y la *endo* (ver Figura 2.12), de las cuales se forma preferencialmente el producto cinético, es decir el que tenga una constante de rapidez mayor.

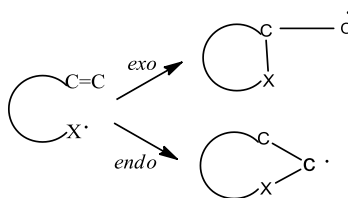


Figura 2.12. Las posibilidades de adición intramolecular de un radical [7].

Un buen ejemplo es la ciclación del radical 5-hexenilo, donde se observa un alto rendimiento para la ciclación *exo*, cuyo producto es el isómero menos estable por ser un radical primario, mientras que el producto minoritario es un radical secundario como se muestra en la Figura 2.13.

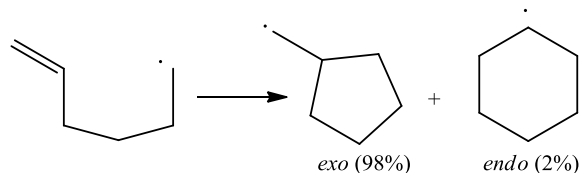


Figura 2.13. Ciclación del radical 5-hexenil

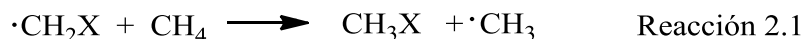
Para las ciclaciones a un enlace triple la preferencia es de tipo *exo*, y la reacción es más lenta que el ataque a un enlace doble.

## 2.2 Índices de estabilidad y reactividad de radicales libres

### 2.2.1 Estabilidad basada en EDE

Recientemente se ha suscitado una gran controversia acerca de los parámetros que son más apropiados para predecir la estabilidad de los radicales libres orgánicos. Entre los más recientes están los que se basan en la energía de estabilización intrínseca de un radical, que se define mediante la comparación de la energía real del radical con la energía de un modelo hipotético, el cual carece de algún efecto estabilizante. [1, 8]

La energía de estabilización de radicales, RSE (Radical Stabilization Energy) se define como el cambio de la energía de la reacción 2.1, que es equivalente a considerar la diferencia entre la EDE del enlace *C – H* en el metano y en el *CH<sub>3</sub>X* [9].



En un trabajo publicado por Zavitsas y sus colaboradores, [10] estimaron la energía de estabilización de radicales a través de la comparación de la EDE de los enlaces *R – CH<sub>3</sub>* y *CH<sub>3</sub> – CH<sub>3</sub>*.

Leo Radom [8] y colaboradores usan este parámetro relativo de RSE para examinar la interacción estabilizante y desestabilizante de sustituyentes en *CHXYZ* y *•CXYZ*. En este trabajo también examinaron la extensión de aditividad de tales interacciones, donde introducen nuevas definiciones, como la energía de interacción del radical, energía de interacción molecular y se calcula también la desviación de aditividad de RSE. Sin embargo algunos de estos nuevos parámetros pueden conducir a una sobreestimación de las interacciones estabilizantes y desestabilizantes de los sustituyentes de los radicales.

## 2.2.2 Reactividad basada en DFT (Density Functional Theory)

Entre los índices de reactividad que se han propuesto para explicar la selectividad de ataque en reacciones vía radicales está el índice de Fukui, el cual es un índice de reactividad que da información acerca de que átomos de una molécula tienen una tendencia mayor a perder o aceptar un electrón [11,12].

Otros trabajos han tenido como objetivo observar si descriptores de la reactividad basados en DFT como la función de Fukui y la relación de Maxwell de blandura local, pueden ser usados para predecir el sitio de ataque de los radicales libres [12, 13], pero ninguna se ha aplicado en reacciones de tipo adición intramolecular (ciclaciones).

## 2.2.3 Orbitales Moleculares

En el esquema de orbitales moleculares, el orbital que tiene un electrón desapareado es llamado SOMO por sus siglas en inglés (singly occupied molecular orbital). En las reacciones de un radical libre con otras moléculas, el SOMO de un radical libre interactúa con el HOMO o el LUMO de otra molécula y su reactividad depende del nivel de energía del SOMO. Los radicales con alta densidad electrónica tienen alta energía y carácter nucleófilo, mientras que los radicales con baja densidad electrónica tienen bajo potencial energético, comportándose como electrófilos [1,3]. Las reacciones ocurren cuando la diferencia energética de SOMO-LUMO y el SOMO-HOMO son pequeñas, como lo podemos ver en el siguiente Figura 2.14 [7].



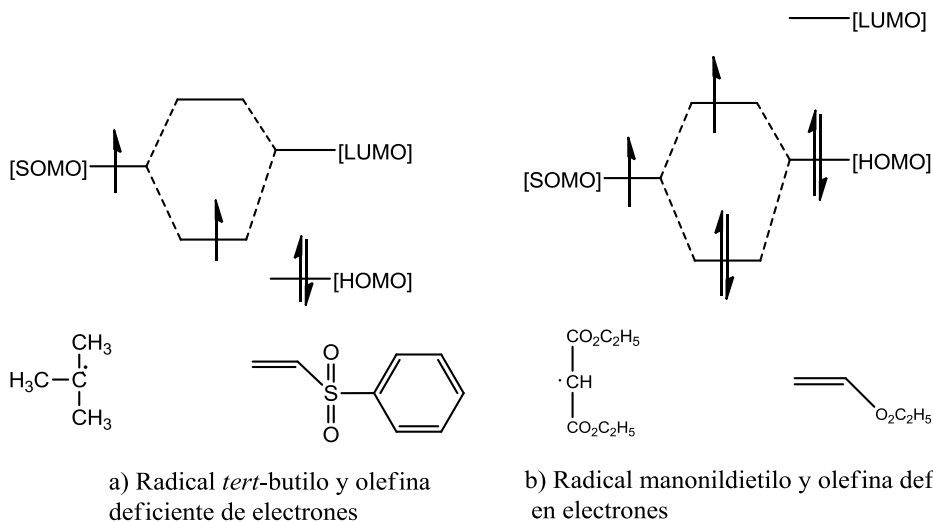


Figura 2.14. a) Reacción de un radical con un alto potencial energético (alta densidad electrónica) con una olefina con grupos electro-atradores. b) una olefina con grupo electro-doadores con un radical de bajo potencial energético.

Para las reacciones de tipo adición intramolecular (ciclación) se ha observado que la mayoría tiene una preferencia de ciclación en la cual se produce un radical poco estable como lo son los primarios. La causa de esta preferencia ha sido justificada por un efecto estereoelectrónico. Con el fin de que la interacción de enlace ocurra, el centro del radical debe interactuar con el orbital  $\pi^*$  del alqueno.[14,15] La formación del enlace se da como resultado de la interacción inicial del radical con el LUMO del doble enlace, el cual es el orbital  $\pi^*$ , y de acuerdo a los cálculos de Orbitales Moleculares la dirección preferida de ataque es un ángulo de  $70^\circ$  con respecto al plano del doble enlace, como se muestra en la Figura 2.15.[16-18]

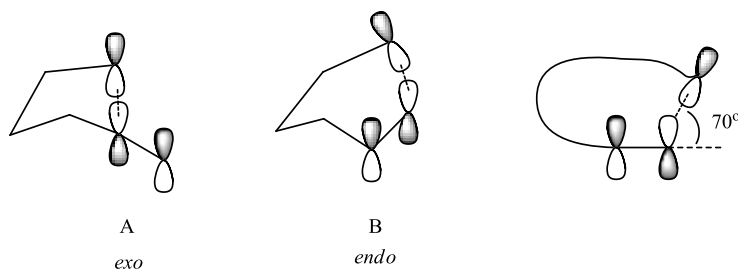


Figura 2.15 Conformaciones preferida de ataque del radical al doble enlace [6].

## 2.2.4 Localización y deslocalización electrónica [19-26]

La información de la estructura electrónica de una molécula está dada por la función de onda  $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2 \dots, \mathbf{x}_N)$  del sistema, donde  $\mathbf{x}=(\mathbf{r}, s)$  representa las coordenadas del espacio y de espín de un electrón. De acuerdo al primer postulado de la mecánica cuántica la función de onda contiene toda la información que puede ser conocida sobre un sistema [14]. La caracterización puede obtenerse en términos de valores promedios de operadores mecánico cuánticos y de densidades de probabilidad a distintos ordenes. La densidad de probabilidad de encontrar un electrón con coordenadas  $\mathbf{x}_1$ , independientemente de la posición y de espín del resto de los electrones es,

$$\rho(\mathbf{x}_1) = N \int \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2 \dots, \mathbf{x}_N) \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2 \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \quad \text{Ecuación 2.1}$$

donde  $N$  es el número de electrones en el sistema. A través de una integración de esta función sobre la coordenada de espín  $s_1$  se obtiene la densidad electrónica independiente de la coordenada de espín

$$\rho(\mathbf{r}_1) = \int \rho(\mathbf{x}_1) ds_1, \quad \text{Ecuación 2.2}$$

La Ecuación 2.2 se interpreta como la densidad de probabilidad de encontrar cualquier electrón en  $\mathbf{r}_1$ . La integración de  $\rho(r)$  sobre todo el espacio equivale al número de electrones en el sistema  $N$ .

La función de densidad puede ser expresada en términos de las contribuciones de espín,

$$\rho(\mathbf{r}_1) = \rho^\alpha(\mathbf{r}_1) + \rho^\beta(\mathbf{r}_1) \quad \text{Ecuación 2.3}$$

donde, el estado del espín de los electrones está dado por las funciones  $\alpha$  y  $\beta$ . También, se puede definir la densidad de espín como la diferencia  $\rho^\alpha(\mathbf{r}_1) - \rho^\beta(\mathbf{r}_2)$  que representa el exceso de contribución del espín  $\alpha$  sobre el espín  $\beta$ .

De manera análoga, la densidad de pares se puede definir como una extensión de la densidad electrónica y equivale a la densidad de probabilidad de encontrar de manera simultánea a dos electrones descritos por las coordenadas  $\mathbf{x}_1$  y otro por  $\mathbf{x}_2$ , respectivamente.

$$\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = N(N - 1) \int |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_3, \dots, d\mathbf{x}_N \quad \text{Ecuación 2.4}$$

Debido a que la función de onda electrónica,  $\Psi$ , es antisimétrica al intercambio de las coordenadas espaciales y de espín de dos electrones cualquiera se cumple,

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N) = -\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N) = 0 \quad \text{Ecuación 2.5}$$

por lo que

$$\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1) = 0 \quad \text{Ecuación 2.6}$$

lo que implica que la densidad de probabilidad de encontrar dos electrones con las mismas coordenadas espaciales y de espín en un átomo o molécula es cero.

A través de una integración de esta función sobre la coordenada de espín  $s_1$  y  $s_2$  se obtiene la densidad de pares independiente de las coordenadas de espín

$$\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \int \rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) ds_1 ds_2, \quad \text{Ecuación 2.7}$$

La integración de  $\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  sobre todo el espacio es igual a  $N(N - 1)$ , el número total de pares ordenados en un sistema de  $N$  electrones.

La correlación entre el movimiento de dos electrones se puede establecer comparando la densidad de pares  $\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$  y el producto de la densidad de dos electrones  $\rho(\mathbf{x}_1)\rho(\mathbf{x}_2)$ .

$$\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \rho(\mathbf{x}_1)\rho(\mathbf{x}_2) + \rho(\mathbf{x}_1)\rho(\mathbf{x}_2)f(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \quad \text{Ecuación 2.8}$$

donde el factor de correlación,  $f(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ , es una medida de las desviaciones en la densidad de pares real con respecto a la densidad de pares de electrones independientes y  $\rho(\mathbf{x}_1)\rho(\mathbf{x}_2)f(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$  se define como el agujero de Fermi y Coulomb.

De manera análoga la integración de esta función sobre la coordenada de espín  $s_1$  y  $s_2$  se obtiene la densidad de pares y el factor de correlación independientes de las coordenadas de espín

$$\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2) + \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad \text{Ecuación 2.9}$$

El estudio de la densidad de dos cuerpos ha resultado útil para establecer el concepto de localización electrónica en química. Si se considera un sistema que tenga  $N$  electrones, y

al espacio dividido en dos regiones  $\Omega$  y  $\Omega'$  ajenas, la probabilidad de encontrar  $n$  electrones en la región  $\Omega$  cuando los electrones restantes se encuentran en la región  $\Omega'$  es

$$P_n(\Omega) = \frac{N!}{(N-n)!n!} \int_{\Omega} \cdots \int_{\Omega} \int_{\Omega'} \cdots \int_{\Omega'} |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_n)|^2 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N \quad \text{Ecuación 2.10}$$

Se puede determinar que la suma de las probabilidades es uno

$$\sum_{n=0}^{n=N} P_n(\Omega) = 1, \quad \text{Ecuación 2.11}$$

y que el número promedio de electrones en una región  $\Omega$  está dado por,

$$\overline{N(\Omega)} = \sum_{n=0}^{n=N} n P_n(\Omega) = \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad \text{Ecuación 2.12}$$

La varianza en la población de una región ( $\Omega$ ) es definida como

$$\Lambda(\Omega) = \sum_{n=0}^{n=N} P_n(\Omega) (n - \overline{N(\Omega)})^2 = \overline{N(\Omega)^2} - \overline{N(\Omega)}^2 \quad \text{Ecuación 2.13}$$

Esto provee una medida de la dispersión de los eventos que contribuyen a la población promedio de una región en el espacio. Es importante notar que si  $P_n(\Omega) \rightarrow 1$  para algún número de  $n$ , entonces  $m \neq n$  implica  $P_m(\Omega) \rightarrow 0$  y por lo tanto  $\Lambda(\Omega) \rightarrow 0$

En vista que, número el promedio de pares en una región ( $\Omega$ ) es,

$$\rho_2(\Omega, \Omega) = \int_{\Omega} \int_{\Omega} \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \sum_{n=0}^{n=N} P_n(\Omega) n(n-1) = \overline{N(\Omega)^2} - \overline{N(\Omega)} \quad \text{Ecuación 2.14}$$

la varianza se puede expresar en términos de la densidad de pares y la densidad electrónica,

$$\Lambda(\Omega) = \rho_2(\Omega, \Omega) + \overline{N(\Omega)} - \overline{N(\Omega)}^2 \quad \text{Ecuación 2.15}$$

Al sustituir la ecuación 2.9 en la 2.14 se tiene

$$\rho_2(\Omega, \Omega) = \int_{\Omega} \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \int_{\Omega} \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad \text{Ecuación 2.16}$$

donde se define la integral del agujero de Fermi y de Coulomb en la región  $\Omega$  como

$$\int_{\Omega} \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = F(\Omega, \Omega) \quad \text{Ecuación 2.17}$$

De acuerdo a lo establecido en la Ecuación 2.12 se tiene que

$$\begin{aligned} \rho_2(\Omega, \Omega) &= \int_{\Omega} \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \int_{\Omega} \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= \overline{N(\Omega)}^2 + F(\Omega, \Omega) \end{aligned} \quad \text{Ecuación 2.18}$$

y la sustitución de esta Ecuación en la 2.15 implica,

$$\Lambda(\Omega) = \overline{N(\Omega)} + F(\Omega, \Omega) \quad \text{Ecuación 2.19}$$

Luego, la condición necesaria y suficiente para que  $P_n(\Omega) \rightarrow 1$  para algún  $n$  y que por ende  $\Lambda(\Omega) \rightarrow 0$  es

$$F(\Omega, \Omega) = -\overline{N(\Omega)} \quad \text{Ecuación 2.20}$$

Dado que  $\Lambda(\Omega) \geq 0$  para cualquier conjunto  $[P_n]$  y que  $F(\Omega, \Omega) < 0$  se cumple que

$$|F(\Omega, \Omega)| \leq \overline{N(\Omega)} \quad \text{Ecuación 2.21}$$

Habiendo establecido los limites de  $F(\Omega, \Omega)$  se define el índice de localización dentro de la región  $\Omega$ ,  $LI(\Omega)$  como

$$|F(\Omega, \Omega)| = LI \quad \text{Ecuación 2.22}$$

El establecimiento del promedio de pares electrónicos compartidos por dos regiones es similar al de  $LI(\Omega)$ . Esta cantidad es determinada por  $F(\Omega, \Omega')$ , que tiene una definición similar a  $F(\Omega, \Omega)$ .

$$F(\Omega, \Omega') = \int_{\Omega} \int_{\Omega'} \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad \text{Ecuación 2.23}$$

El número de promedio de pares electrónicos donde un electrón se encuentra en la región  $\Omega$  y el otro se encuentra en la región  $\Omega'$  esta dado por

$$\rho_2(\Omega, \Omega') = \int_{\Omega} \int_{\Omega'} \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = N(\Omega)N(\Omega') + F(\Omega, \Omega') \quad \text{Ecuación 2.24}$$

Debido a que  $\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho_2(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$  entonces se cumple  $F(\Omega, \Omega') = F(\Omega', \Omega)$

$F(\Omega, \Omega')$  es una medida de la manera en que el agujero de Fermi de un electrón en  $\Omega$  se deslocalizan en la región  $\Omega'$  y viceversa, con lo que, se procede a definir el índice de deslocalización entre regiones  $\Omega$  y  $\Omega'$  como

$$|F(\Omega, \Omega')| + |F(\Omega', \Omega)| \equiv D(\Omega, \Omega') \quad \text{Ecuación 2.25}$$

$D(\Omega, \Omega')$  proporciona una medida del compartimiento de electrones entre dos regiones.

La normalización del agujero de Fermi

$$\iint \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = -N \quad \text{Ecuación 2.26}$$

implica

$$\sum_{\Omega} |F(\Omega, \Omega)| + \sum_{\Omega \neq \Omega'} |F(\Omega, \Omega')| = \sum_{\Omega} LI(\Omega) + \frac{1}{2} \sum_{\Omega \neq \Omega'} D(\Omega, \Omega') = N \quad \text{Ecuación 2.27}$$

lo que permite dividir los electrones de un sistema electrónico en localizados en las regiones  $\Omega$  y deslocalizados entre regiones  $\Omega$  y  $\Omega'$

Cuando la función de onda  $\Psi$  es un determinante de Slater como en los métodos de Hartree-Fock y DFT se tiene que la matriz reducida de primer orden es

$$\gamma(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1) = \sum_{I(occ)} \Psi_I(\mathbf{x}_1)\Psi_I^*(\mathbf{x}'_1) \quad \text{Ecuación 2.28}$$

donde la suma va sobre todos los espín orbitales ocupados  $\Psi_I$ . Además todas las matrices reducidas de orden  $n$ , se pueden escribir en función de  $\gamma(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1)$

$$\gamma_n(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n; \mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_n) = \begin{vmatrix} \gamma(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1) & \gamma(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_2) & \dots & \\ \gamma(\mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_1) & \gamma(\mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_2) & \dots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \gamma(\mathbf{x}_n; \mathbf{x}'_n) \end{vmatrix} \quad \text{Ecuación 2.29}$$

En particular, la matriz reducida de segundo orden es

$$\gamma_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) = \begin{vmatrix} \gamma(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1) & \gamma(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_2) \\ \gamma(\mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_1) & \gamma(\mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_2) \end{vmatrix} \quad \text{Ecuación 2.30}$$

La densidad de pares se puede escribir como

$$\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \gamma_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) \quad \text{Ecuación 2.31}$$

Con lo que se tiene

$$\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \begin{vmatrix} \rho(\mathbf{x}_1) & \gamma(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2) \\ \gamma(\mathbf{x}_2; \mathbf{x}_1) & \rho(\mathbf{x}_2) \end{vmatrix} = \rho(\mathbf{x}_1)\rho(\mathbf{x}_2) - \gamma(\mathbf{x}_2; \mathbf{x}_1)\gamma(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2) \quad \text{Ecuación 2.32}$$

Comparando con la Ecuación 2.8 se obtiene

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{x}_1)\rho(\mathbf{x}_2)f(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) &= -\gamma(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2)\gamma(\mathbf{x}_2; \mathbf{x}_1) \\ &= -\left( \sum_{I(occ)} \Psi_I(\mathbf{x}_1)\Psi_I^*(\mathbf{x}_2) \right) \left( \sum_{J(occ)} \Psi_J(\mathbf{x}_2)\Psi_J^*(\mathbf{x}_1) \right) \\ &= -\sum_{IJ(occ)} \Psi_I(\mathbf{x}_1)\Psi_I^*(\mathbf{x}_2)\Psi_J(\mathbf{x}_2)\Psi_J^*(\mathbf{x}_1) \quad \text{Ecuación 2.33} \end{aligned}$$

Si la  $\Psi = \sum |\phi|^2$ , al integrar 2.33 sobre las coordenadas de espín  $s_1$  y  $s_2$  se tiene que los únicos productos que contribuyen a  $\rho_1(\mathbf{x}_1)\rho_1(\mathbf{x}_2)f(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$  son aquellos en que las funciones de espín de  $\Psi_I$  y  $\Psi_J$  son las mismas, por lo tanto

$$\rho_1(\mathbf{r}_1)\rho_1(\mathbf{r}_2)f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\sum_{ij}^{(\alpha)} \phi_i(\mathbf{r}_1)\phi_i^*(\mathbf{r}_2)\phi_j(\mathbf{r}_2)\phi_j^*(\mathbf{r}_1) - \sum_{ij}^{(\beta)} \phi_i(\mathbf{r}_1)\phi_i^*(\mathbf{r}_2)\phi_j(\mathbf{r}_2)\phi_j^*(\mathbf{r}_1) \quad \text{Ecuación 2.34}$$

donde  $\sum_{ij}^{(\alpha)}$  ( $\sum_{ij}^{(\beta)}$ ) abarca a los espines orbitales  $\phi_i$  y  $\phi_j$  asociados con la función de espín  $\alpha$  ( $\beta$ ). Esto permite obtener las contribuciones a la integral del agujero de Fermi de electrones  $\alpha$  y  $\beta$  de manera separada.

$$F(\Omega, \Omega) = F^\alpha(\Omega, \Omega) + F^\beta(\Omega, \Omega) \quad \text{Ecuación 2.35}$$

$$F(\Omega, \Omega') = F^\alpha(\Omega, \Omega') + F^\beta(\Omega, \Omega') \quad \text{Ecuación 2.36}$$

con lo cual

$$\begin{aligned} F^\alpha(\Omega, \Omega') &= \iint \sum_{ij}^{(\alpha)} \phi_i(\mathbf{r}_1)\phi_i^*(\mathbf{r}_2)\phi_j(\mathbf{r}_2)\phi_j^*(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= \sum_{ij}^{(\alpha)} S_{ij}(\Omega)S_{ji}(\Omega) \quad \text{Ecuación 2.37} \end{aligned}$$

y  $S_{ij}(\Omega)$  es el traslape de  $\phi_i$  y  $\phi_j$  sobre la región ( $\Omega$ ).

$$S_{ji}(\Omega) = \int_{\Omega} \phi_j(\mathbf{r}_1)\phi_i^*(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1$$

$F^\beta(\Omega, \Omega')$  se define de manera similar.

La separación de  $F(\Omega, \Omega')$  en  $F^\alpha(\Omega, \Omega')$  y  $F^\beta(\Omega, \Omega')$  permite tratar por separado la localización y la deslocalización de electrones  $\alpha$  y  $\beta$  en un sistema electrónico.



### 3. Hipótesis

Existe una relación entre la densidad electrónica y la localización de espín de radicales libres orgánicos con la estabilidad, energía de disociación de enlace y su reactividad.

### 4. Objetivos

- A partir de las poblaciones electrónicas atómicas encontrar la relación entre la densidad de espín y la estabilidad de radicales libres orgánicos.
- Encontrar la dependencia entre la densidad electrónica de espín y la energía de disociación de enlace de radicales libres orgánicos.
- Encontrar el parámetro de la densidad electrónica de espín que oriente la selectividad en las reacciones de adición intramolécula (ciclación) de radicales libres orgánicos.

### 5. Metodología.

Las optimizaciones de los radicales libres fueron realizadas con el nivel de teoría M06-2X/6-311++G(2d,2p)[27] con el programa Gaussian09 [28]. Se eligió este funcional dado su descripción adecuada de radicales libres y sus mecanismos de reacción. El M06-2X es un funcional Meta-GGA, parametrizado con base de datos experimentales, como las energías de disociación de enlace de alquilos [29]. La contaminación de espín fue minimizada en Gaussian con la opción "iop(5/14=2)" [31, 32]. Por otro lado, las propiedades de la densidad electrónica total y las de espín fueron calculadas con el programa AIMALL [32] dentro de la Teoría de Átomos en Moléculas [33]. Este último fue seleccionado de entre otros métodos de análisis de población electrónica como los métodos de Mulliken, Löwdin, población natural (NAP por sus siglas en inglés), conjunto de bases mínimas de Mulliken (MBS por sus siglas en inglés) y el de Hirshfeld. El método de Löwdin se dice que es una variación del método de Mulliken, donde la población

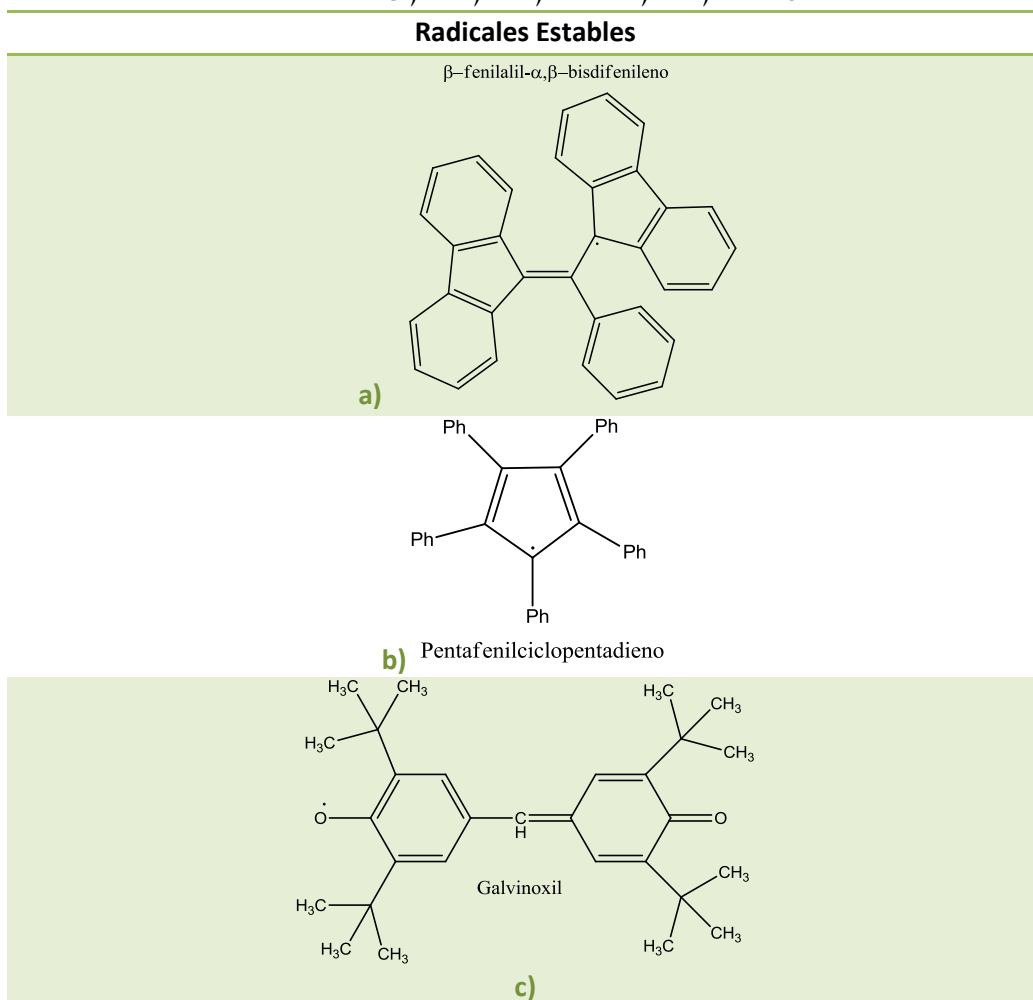
atómica se calcula de orbitales atómicos ortogonalizados por Löwdin. El método NAP está basado en la construcción de orbitales naturales ortogonales mientras que el MBS está basado en la proyección de coeficientes de orbitales en una base mínima. La metodología de Hirshfeld es similar al AIM por que particiona directamente la densidad electrónica, pero el AIM lo hace basando en criterios matemáticos y tiene una buena estabilidad en el análisis poblacional [34].

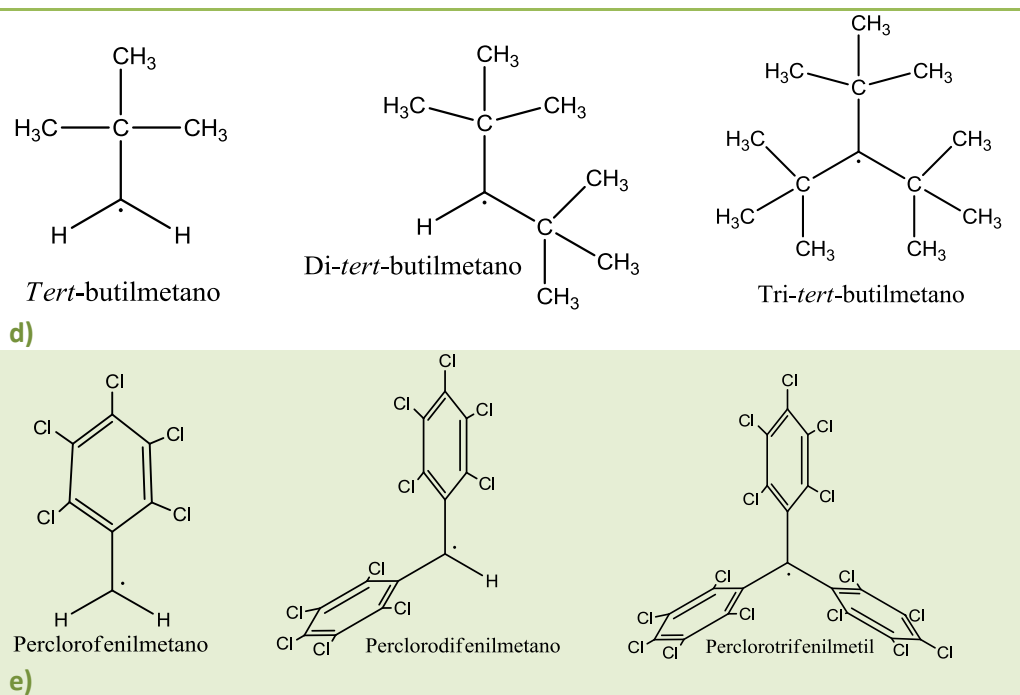
## 6. Resultados.

### 6.1 Deslocalización electrónica en radicales estables o persistentes.

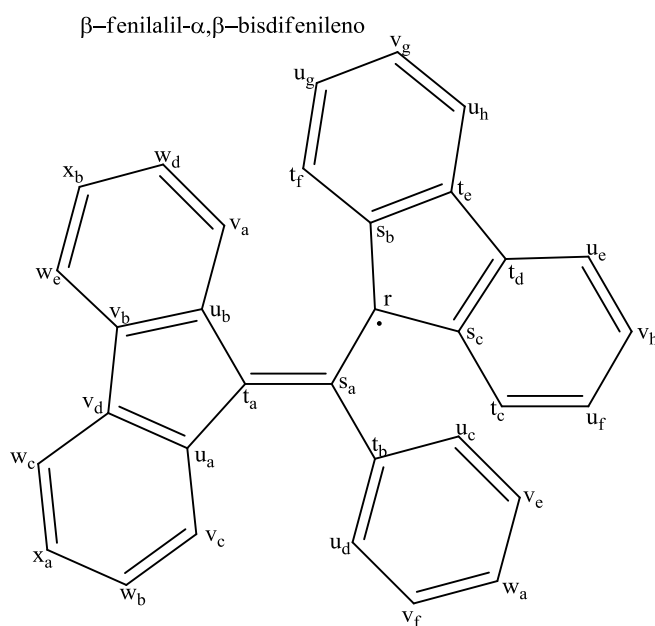
Para estudiar el efecto de la deslocalización electrónica en la estabilidad de radicales se seleccionaron cinco radicales reportados en la literatura [35-41] como estables o persistentes, que son los mostrados en la Tabla 6.1, los tres primeros incisos son radicales estabilizados por resonancia, y el resto son estabilizados principalmente por inducción.

**Tabla 6.1** Radicales estables o persistentes, considerados en esta tesis del renglón, de los cuales el inciso d y e, solo las primeras estructuras fueron calculada para comparar en que propiedades difieren de dicha estabilidad. [a)35, b)36, c)37-38, d)39, e) 40-41]





Para los radicales estabilizados por resonancia se nombra *r* al carbono radical, *s* al primer carbono vecino inmediato, *t* al carbono segundo vecino inmediato y *u* es el carbono tercer inmediato, así etc. Cada carbono dentro de un conjunto que se distingue con las letras a, b, c, d, etc. Esta nomenclatura se ilustra en la Figura 6.1



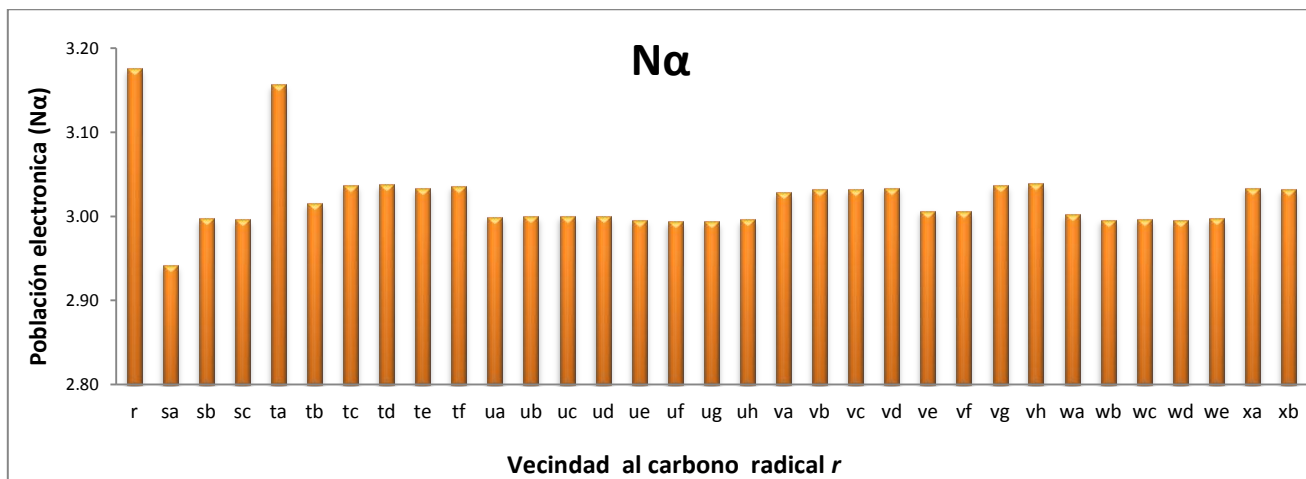
**Figura 6.1.**  $\beta$ -fenilalil- $\alpha,\beta$ -bisdifenileno[35] donde, aparte del carbono *r*, se encuentran los carbonos *s<sub>a</sub>*, *s<sub>b</sub>*, *s<sub>c</sub>*, *t<sub>a</sub>*, *t<sub>b</sub>*, *t<sub>c</sub>* que son los carbonos vecino en segunda y tercera posición.

En la tabla 6.2 se muestra la población electrónica total ( $N$ ), las poblaciones electrónicas alfa y beta ( $N_\alpha$  y  $N_\beta$ ) al igual que las localizaciones electrónicas total ( $LI$ ), alfa y beta ( $LI_\alpha$  y  $LI_\beta$ ). También se incluye la población, la localización y deslocalización de espín ( $Ns$ ,  $LI s$  y  $Ds$ ).

**Tabla 6.2.** Propiedades de población y localización electrónica de los átomos del radical  $\beta$ -fenilalil- $\alpha,\beta$ -bisdifenileno.

C	N	$N_\alpha$	$N_\beta$	LI	$LI_\alpha$	$LI_\beta$	$Ns$	$LI s$	$Ds$
r	6.02036	3.17616	2.84420	3.93721	2.11914	1.81808	0.33197	0.30106	0.03091
s <sub>a</sub>	5.99694	2.94198	3.05496	3.87677	1.87383	2.00294	-0.11298	-0.12911	0.01612
s <sub>b</sub>	6.02573	2.99773	3.02801	3.89690	1.92692	1.96999	-0.03028	-0.04307	0.01279
s <sub>c</sub>	6.02754	2.99649	3.03105	3.90512	1.92887	1.97625	-0.03456	-0.04739	0.01283
t <sub>a</sub>	6.01924	3.15655	2.86269	3.92818	2.09843	1.82976	0.29385	0.26867	0.02519
t <sub>b</sub>	6.01258	3.01639	2.99618	3.87276	1.94751	1.92525	0.02021	0.02225	-0.00204
t <sub>c</sub>	6.00441	3.03679	2.96762	3.93995	2.00221	1.93774	0.06918	0.06447	0.00470
t <sub>d</sub>	6.01789	3.03798	2.97991	3.90011	1.97671	1.92340	0.05807	0.05331	0.00476
t <sub>e</sub>	6.00057	3.03335	2.96722	3.93136	1.99592	1.93544	0.06612	0.06049	0.00563
t <sub>f</sub>	6.01890	3.03653	2.98237	3.90028	1.97490	1.92538	0.05416	0.04953	0.00463
u <sub>a</sub>	6.02911	2.99922	3.02989	3.90745	1.93269	1.97476	-0.03066	-0.04207	0.01141
u <sub>b</sub>	6.02648	3.00016	3.02632	3.89839	1.93046	1.96793	-0.02617	-0.03748	0.01131
u <sub>c</sub>	6.00993	3.00079	3.00914	3.93247	1.96208	1.97039	-0.00835	-0.00831	-0.00004
u <sub>d</sub>	6.00919	3.00044	3.00875	3.93295	1.96227	1.97068	-0.00831	-0.00841	0.00010
u <sub>e</sub>	6.00677	2.99604	3.01073	3.94571	1.96325	1.98245	-0.01468	-0.01920	0.00452
u <sub>f</sub>	6.00734	2.99458	3.01277	3.94638	1.96187	1.98452	-0.01819	-0.02265	0.00446
u <sub>g</sub>	6.00565	2.99411	3.01154	3.94460	1.96145	1.98315	-0.01743	-0.02170	0.00427
u <sub>h</sub>	6.00748	2.99671	3.01077	3.94615	1.96393	1.98222	-0.01407	-0.01828	0.00422
v <sub>a</sub>	5.99996	3.02860	2.97135	3.93013	1.99115	1.93897	0.05725	0.05218	0.00507
v <sub>b</sub>	6.01867	3.03265	2.98602	3.89948	1.97106	1.92842	0.04664	0.04263	0.00400
v <sub>c</sub>	6.00420	3.03214	2.97206	3.93912	1.99758	1.94154	0.06008	0.05604	0.00404
v <sub>d</sub>	6.01743	3.03411	2.98331	3.89912	1.97290	1.92622	0.05080	0.04668	0.00412
v <sub>e</sub>	6.01086	3.00670	3.00416	3.94876	1.97582	1.97294	0.00254	0.00287	-0.00033
v <sub>f</sub>	6.01009	3.00630	3.00379	3.94838	1.97560	1.97278	0.00251	0.00282	-0.00032
v <sub>g</sub>	6.00628	3.03692	2.96936	3.94637	2.00440	1.94197	0.06757	0.06243	0.00514
v <sub>h</sub>	6.00628	3.03894	2.96735	3.94670	2.00638	1.94032	0.07159	0.06606	0.00553
w <sub>a</sub>	6.01198	3.00200	3.00998	3.95079	1.97170	1.97909	-0.00797	-0.00739	-0.00058
w <sub>b</sub>	6.00793	2.99605	3.01188	3.94671	1.96350	1.98321	-0.01583	-0.01972	0.00388
w <sub>c</sub>	6.00734	2.99720	3.01014	3.94616	1.96464	1.98152	-0.01294	-0.01688	0.00394
w <sub>d</sub>	6.00568	2.99538	3.01030	3.94452	1.96295	1.98157	-0.01492	-0.01863	0.00370
w <sub>e</sub>	6.00793	2.99781	3.01012	3.94654	1.96530	1.98123	-0.01232	-0.01593	0.00361
x <sub>a</sub>	6.00632	3.03421	2.97210	3.94606	2.00170	1.94436	0.06211	0.05734	0.00477
x <sub>b</sub>	6.00616	3.03201	2.97415	3.94570	1.99959	1.94610	0.05787	0.05349	0.00438

Una manera más eficiente de observar la Tabla 6.2 es con la Gráfica 6.1



**Gráfica 6.1** Comportamiento de la  $N\alpha$  iniciando del carbono radical y hacia sus vecindades del radical  $\beta$ -fenilalil- $\alpha,\beta$ -bisdifenileno.

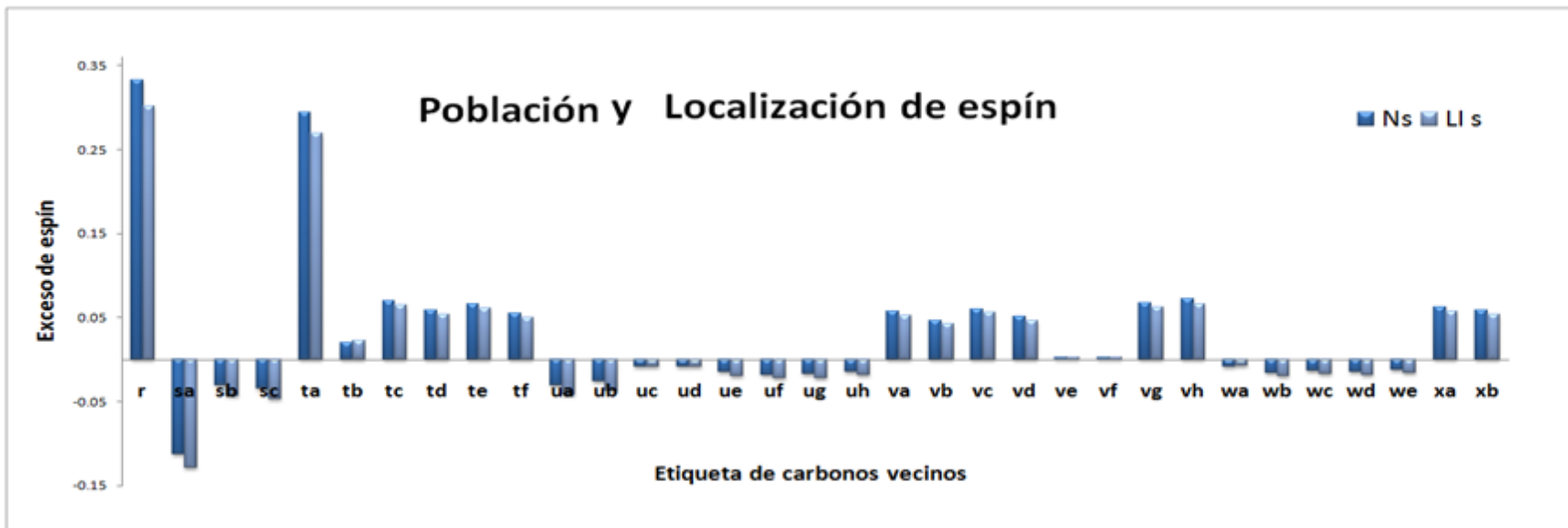
En la Gráfica 6.1 vemos que la población  $N\alpha$  en  $r$  y  $t_a$  son las mayores, alrededor de 3.16 electrones, mientras el resto de los átomos tienen valores alrededor de 3.0 electrones.  $s_a$  es el de menor población en  $\alpha$ .

En la Tabla 6.2 se ve como hay valores que fluctúan con valores negativos y positivos de  $Ns$ . Los valores negativos indican el exceso de población electrónica  $\beta$ ; cuando estos son cercanos a cero significa que la diferencia entre las densidades de espín alfa y los betas es pequeña; mientras que valores positivos representa un exceso de espín alfa. Aunque una manera más clara de ver estos excesos de densidad es con las Gráficas 6.2 y 6.3. Los valores de la población  $\alpha$  mostrada en la Gráfica 6.2, describe la forma en la que se deslocaliza el electrón en exceso  $\alpha$  en toda la molécula de manera cuantitativa. Esto tradicionalmente se hace de forma especulativa en química orgánica utilizando modelos de formas resonantes. Los valores positivos de las poblaciones de espín se pueden tomar como una medida de la contribución que tiene cada una de las estructuras resonantes a la estructura promedio o real de la molécula.

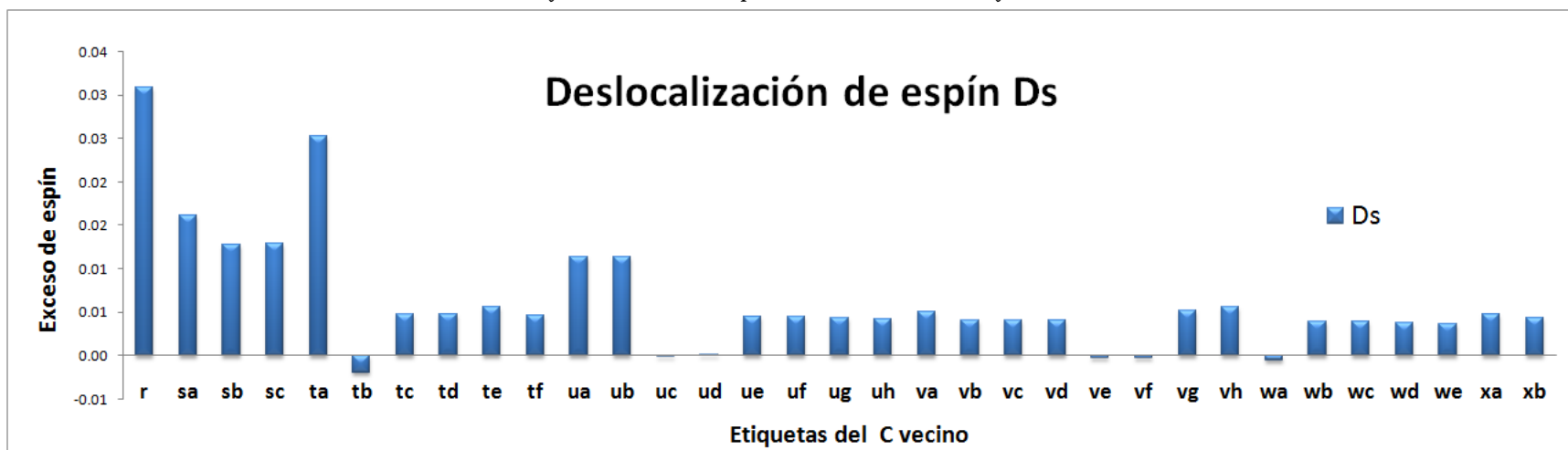
Si se dibujan las primeras estructuras resonantes, como se muestra en la Figura 6.2, se ve que el átomo vecino  $s_a$  no se deslocaliza el electrón desapareado, es más todos aquellos carbonos con valores negativos de  $Ns$  o  $LI$  s, no se deslocaliza el electrón desapareado.

Usar  $N\alpha$  permite cuantificarla deslocalización, y la contribución de cada átomo al exceso de electrones  $\alpha$  permitiendo conocer los sitios reactivos y su magnitud reactiva. Entre mayor sea el valor mayor de la población de espín mayor es la contribución de cierta estructura resonante en el híbrido, como se observa en la Gráfica de porcentaje de  $N_s$ , la cual es la misma que el gráfico de exceso de población de espín. (Gráfica 6.4).

El comportamiento también se puede observar desde la deslocalización de espín  $D_s$  (exceso de deslocalización de espín o diferencia entre  $N_s$  y  $L_s$ ) como se muestra en la Gráfica 6.3. Se puede notar que el fenilo (Figura 6.2 y Figura 6.3) no participa en la deslocalización  $\alpha$  debido a que los valores son muy pequeños o negativos.

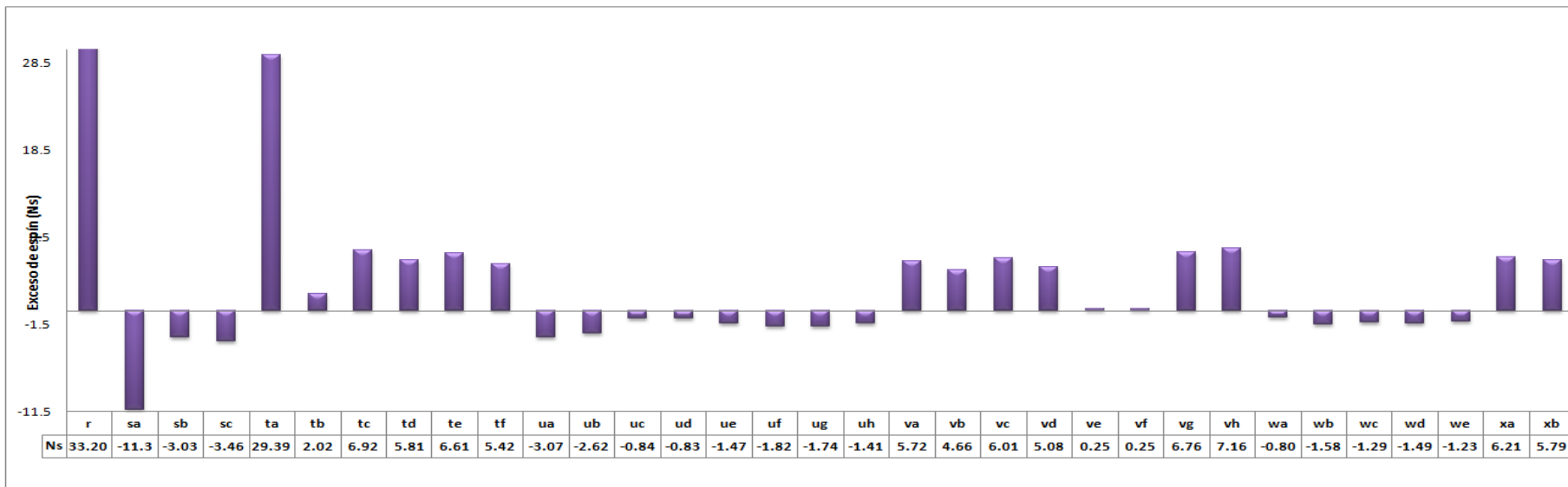


Gráfica 6.2. Población y localización de espín en el carbono radical y cada carbono vecino a él.

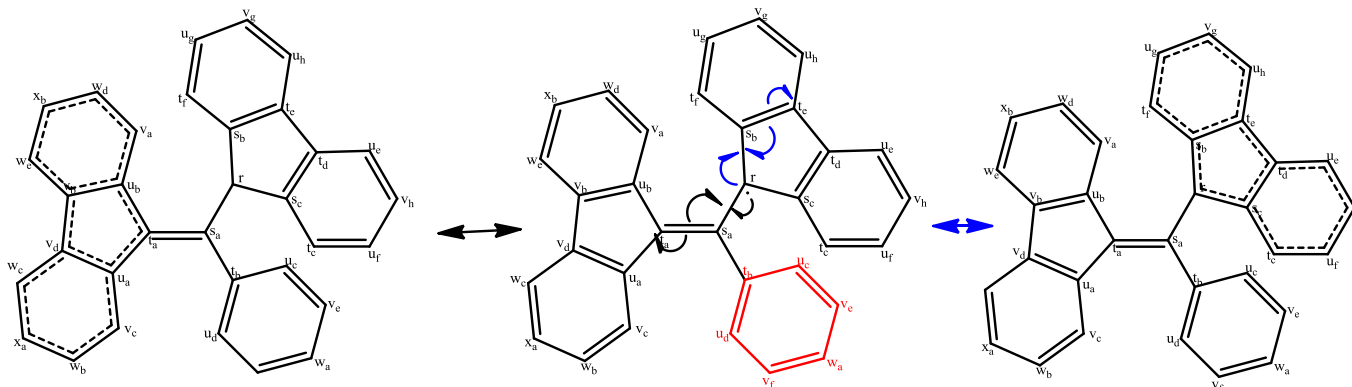


Gráfica 6.3. Deslocalización de espín del carbono radical y cada carbono vecino a él.





**Gráfica 6.4** El porcentaje del exceso de espín para el radical  $\beta$ -fenilalil- $\alpha,\beta$ -bisdifenileno. Es importante mencionar que la mayor deslocalización del radical puede estar en su equivalente vecino **ta** es cual tiene un porcentaje de **Ns** similar al **r**.



**Figura 6.2.** Estructuras resonantes de  $\beta$ -fenilalil- $\alpha,\beta$ -bisdifenileno donde muestran las alternativas de hacia dónde puede deslocalizarse el espín, la parte del fenil es donde no entra en resonancia con el electrón desapareado.

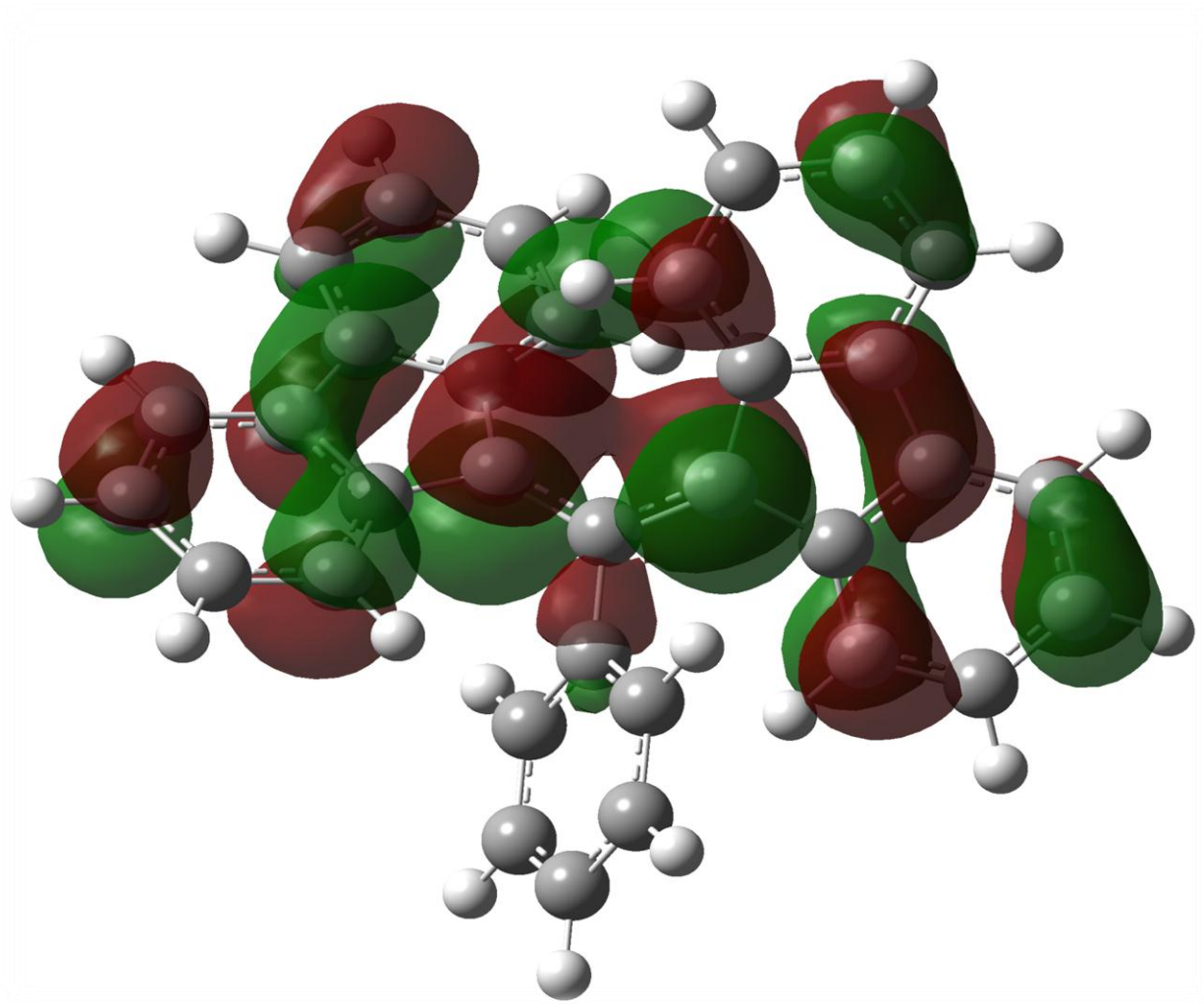


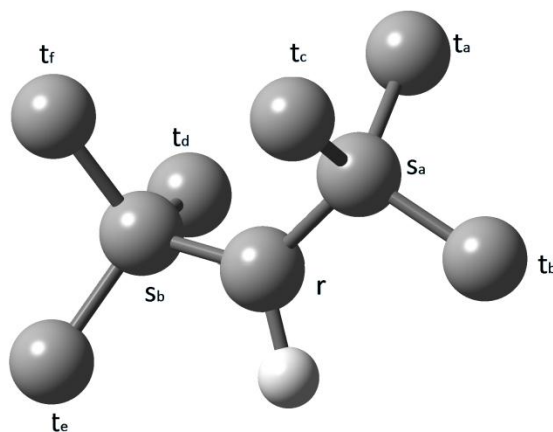
Figura 6.3 Orbitales moleculares  $\beta$ -fenilalil- $\alpha,\beta$ -bis(difenileno), se ve el fenilo, donde no se deslocaliza el electr3n desapareado

Para el resto de las moléculas (incisos b y c de la Tabla 6.1) las gráficas de  $N_s$ ,  $LI_s$  y  $D_s$ , y la de orbitales moleculares presentadas en el **Anexo**.

Los resultados para los radicales cuya estabilidad se debe a efectos inductivos, se presentan bajo el mismo formato de la Tabla 6.2 (incisos d y e) a la cual se le incorporó una propiedad mas que es la  $DI_{(A,B)}$ , la cual nos indica cómo se deslocaliza el electrón desapareado en un par de átomos. Los valores para el di-*tert*-butilmetano se presentan en la Tabla 6.3. En la Figura 6.4 se muestran las etiquetas de cada átomo.

**Tabla 6.3.** Propiedades de población, localización electrónica del radical di-*tert*-butilmetano, a partir de la cual se obtiene el exceso de espín electrónico ( $N_s$ ,  $LI_s$  y  $D_s$ ) y la deslocalización del carbono radical en los demás átomos de carbono; en el radical Di-*tert*-butilmetano.

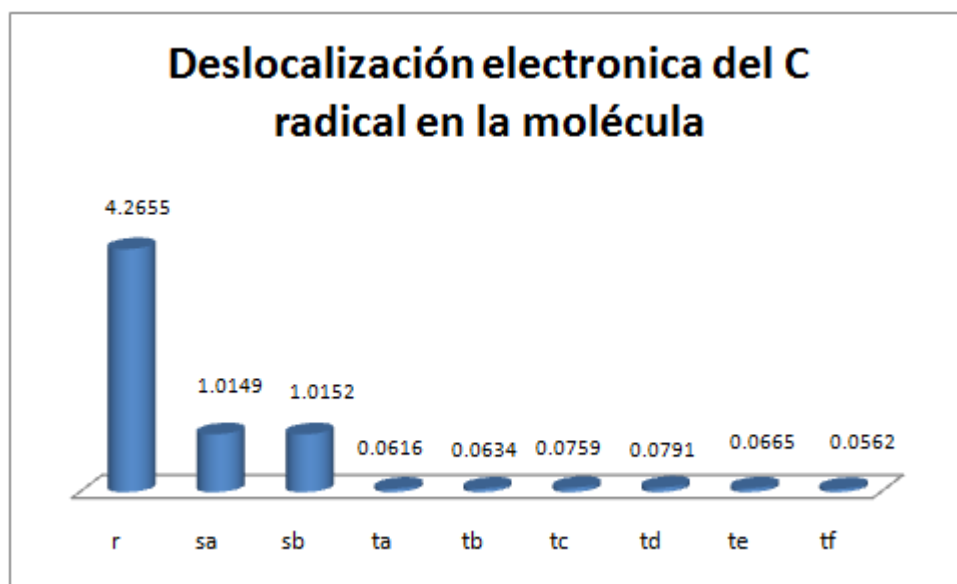
C	N	$N_\alpha$	$N_\beta$	LI	$LI_\alpha$	$LI_\beta$	$N_s$	$LI_s$	$D_s$	$DI_{(A,B)}$
r	6.07254	3.45692	2.61561	4.26555	2.50672	1.75883	0.84131	0.74789	0.09342	
sa	5.91557	2.95384	2.96173	3.75909	1.86375	1.89534	-0.00790	-0.03159	0.02369	1.01486
sb	5.91646	2.95412	2.96234	3.75953	1.86403	1.89550	-0.00822	-0.03146	0.02324	1.01519
ta	5.95346	2.98749	2.96597	3.91286	1.96492	1.94794	0.02152	0.01698	0.00454	0.06158
tb	5.94882	2.97735	2.97147	3.91000	1.95675	1.95325	0.00588	0.00350	0.00238	0.06343
tc	5.95484	2.99531	2.95953	3.91678	1.97203	1.94476	0.03578	0.02727	0.00851	0.07593
td	5.95597	2.99772	2.95825	3.91795	1.97407	1.94388	0.03948	0.03019	0.00929	0.07909
te	5.94936	2.97946	2.96991	3.91075	1.95848	1.95226	0.00955	0.00622	0.00333	0.06651
tf	5.95273	2.98327	2.96946	3.91181	1.96127	1.95054	0.01381	0.01073	0.00308	0.05623



**Figura 6.4.** Radical di-*tert*-butilmetano, en el cual se etiquetan los carbonos vecinos al carbono radical [37].

En tabla 6.3 se observa que el átomo *r* tiene una mayor población de espín  $\alpha$  que  $\beta$ , como se ha observado en los radicales estudiados, y que hay una mayor población localizada

alfa que beta. Las poblaciones de espín tienen un valor negativo para los vecinos  $s$ , evidenciando que los vecinos inmediatos contribuyen a la estabilidad del radical con población alfa. La Gráfica 6.5 de  $DI_{(A,B)}$  muestra que existe una mayor deslocalización con los carbonos más cercanos al carbono radical y que ésta disminuye drásticamente, aunque en estas se nota una ligera preferencia de deslocalización con  $t_c$  y  $t_d$ , eso puede deberse a la conformación, es decir la disposición espacial de la molécula radical, pero éste es un tema que no se abordó en este trabajo.



**Gráfica 6.5.** Deslocalización del C-radical, para cada uno de los carbonos vecinos en orden de creciente a números de vecinos C.

En la Tabla 6.1, en específico en los incisos d y e, se tienen otros radicales que se calcularon para comparar el comportamiento de  $N_s$ . De los resultados de todos los sistemas se puede observar que conforme aumenta el número de sustituyentes, disminuye  $N_s$  del carbono radical, es decir el exceso de población de espín se distribuye entre los sustituyentes alquílicos. La misma tendencia se observa con el vecino  $t_a$ , y en el caso del vecino  $s_a$  la población espín  $\beta$  es la que aumenta. Los valores para cada sistema se muestran en la Tabla 6.4 .

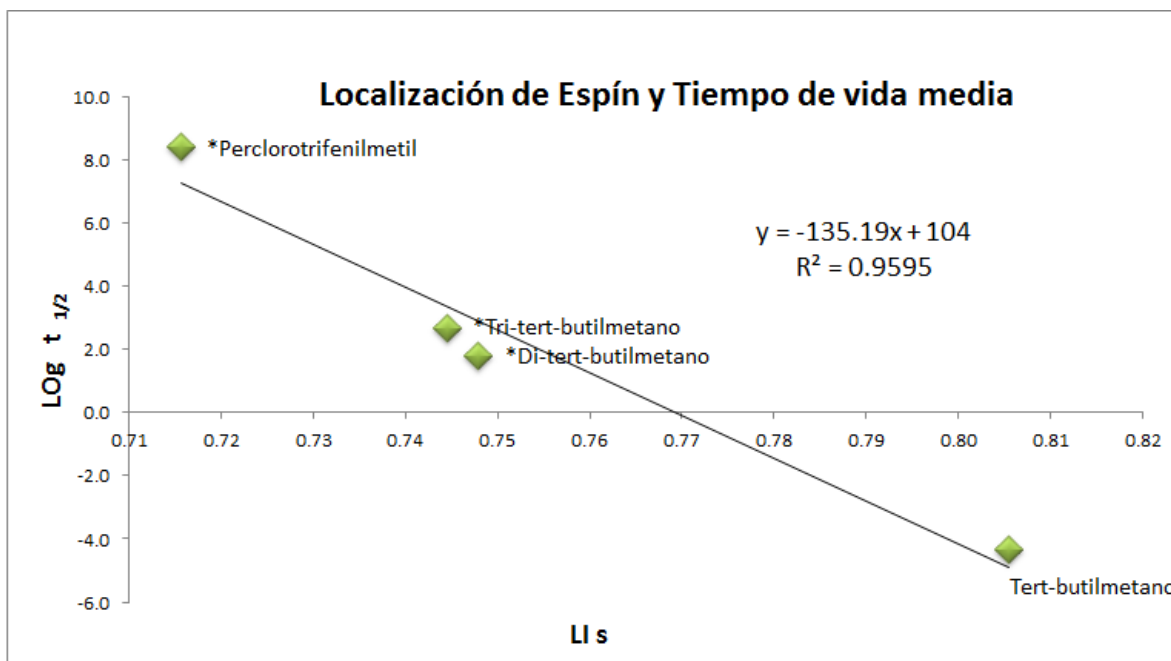
**Tabla 6.4.** Comparación de la variación la población de espín en función del número de sustituyentes de los 2 primeros vecinos del carbono radical r. \* radical reportado como persistente [38]

Compuesto	Ns		
	r	s <sub>a</sub>	t <sub>a</sub>
Tert-butilmetano	0.89586	-0.00688	0.04347
*Di-tert-butilmetano	0.84131	-0.00790	0.02152
*Tri-tert-butilmetano	0.82884	-0.01211	0.02032

Hace unos 35 años Griller e Ingold[38] hicieron una clara separación entre los radicales persistentes y los estables; donde los primeros deben su estabilidad completamente a factores estéricos, dejando a un lado la deslocalización, mientras que los estables, lo son gracias a factores termodinámicos. Para confirmar esta clasificación a partir del exceso de espín electrónico, buscamos correlacionar las poblaciones electrónicas con el logaritmo del tiempo de vida media para los compuestos de la Tabla 6.5. La Gráfica 6.6 muestra que existe una correlación entre la localización electrónica de espín del carbono radical con el logaritmo de la vida media de los compuestos de capa abierta, en la familia de la Tabla 6.5, dejando ver que en este caso la persistencia se puede deber a factores electrónicos, más específicamente a la deslocalización y no a factores estéricos, como propuso Ingold[37], sin dejar a un lado que en la estabilidad cinética contribuyen otros factores como las condiciones del medio ambiente (como son temperatura, presencia de oxígeno y su estado). El tiempo de vida media disminuye con la localización de la población de espín lo cual hace estas especies más reactivas, lo que muestra que la adición de un sustituyente, aumenta la deslocalización electrónica y la vida media del radical.

**Tabla 6.5.** Compuestos persistentes con su  $Logt_{1/2}$ . \* Radicales persistentes [37-39].

Compuesto	$Logt_{1/2}$
Tert-butilmetano	-4.3
*Di-tert-butilmetano	1.8
*Tri-tert-butilmetano	2.7
*Perclorotrifenílmetil	8.4



Gráfica 6.6. Correlación entre poblaciones localizadas de espín y la vida media de los compuestos de la Tabla 6.5

## 6.2 La energía de disociación de enlace (EDE) y la deslocalización electrónica.

En esta sección se explora la relación entre la energía de disociación de enlace (EDE) del enlace  $C - H$  con la deslocalización electrónica. Como un primer acercamiento se utilizaron los compuestos que se muestran en la Tabla 6.6 y que son clásicos de todos los libros de orgánica y los valores reportados de entalpía de disociación de enlace ( $\Delta H_{298}$ ) se observan en la Tabla 6.6 [6]

**Tabla 6.6** Radicales ordenados de primario a terciario con sus respectivas  $\Delta H_{298}$  (Kcal/mol) [6]

Compuestos (H-R)	EDE
H-CH <sub>3</sub> metilo	104.9
H-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> etilo	101.1
H-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 2propilo	98.6
H-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> terbutilo	96.5

A diferencia de la sección anterior, no basta con estudiar las propiedades de los radicales y correlacionarlas con datos experimentales, sino que se debe encontrar una propiedad que relacione a las moléculas antes y después del rompimiento homolítico del enlace C-H, porque hay varios enlaces que al ser rotos producirán el mismo radical pero la EDE de cada uno de esos enlaces sería diferente. Por tanto, fue necesario optimizar tanto el compuesto completo (origen del radical), como su correspondiente radical para hacer una comparación del cambio de las propiedades atómicas de población electrónica, al formarse el radical. Para ejemplificar esta comparación se toma el metano y el radical metilo, para construir la Tabla 6.7.

**Tabla 6.7** Propiedades atómicas de población electrónica del carbono radical en el metilo ( $C@•CH_3$ ) y del carbono en el metano ( $C@CH_4$ ). La comparación de propiedades está en la tercera columna. El cambio de las propiedades.

Carbono Propiedades				Cambio en los Hidrógenos vecinos
	$C@•CH_3$	$C@CH_4$	Diferencia	
<b>N</b>	6.08727	5.96636	0.12091	-0.11242
<b>N<math>\alpha</math></b>	3.53172	2.98318	0.54853	-0.04430
<b>N<math>\beta</math></b>	2.55556	2.98318	-0.42762	-0.06813
<b>LI</b>	4.53905	3.99796	0.54109	-0.10993
<b>Li<math>\alpha</math></b>	2.71226	1.99898	0.71327	-0.09373
<b>Li<math>\beta</math></b>	1.82680	1.99898	-0.17218	-0.01620
<b>D</b>	1.54822	1.96840	-0.42018	-0.00249
<b>D<math>\alpha</math></b>	0.81946	0.98420	-0.16474	0.04944
<b>D<math>\beta</math></b>	0.72876	0.98420	-0.25544	-0.05193
<b>Ns</b>	0.97616	0.00000	0.97616	0.02383
<b>LI s</b>	0.88546	0.00000	0.88546	-0.07754
<b>Ds</b>	0.09070	0.00000	0.09070	0.10137

En la columna del átomo de carbono en la molécula de metano ( $C@CH_4$ ) podemos ver que las poblaciones de espín alfa y beta son iguales, lo mismo que las localizadas y las deslocalizadas, además de que las poblaciones de espín es cero. Por otro lado, las propiedades del carbono en el radical metilo ( $C@•CH_3$ ) presenta valores diferentes para las poblaciones  $\alpha$  y  $\beta$ , producto de la formación del radical. En el curso de esta investigación, el grupo de Zavitsas [48] publicó un trabajo donde se calcularon valores relativos a la

EDE (RSE) y se correlacionaron solo con la densidad de espín de un grupo de radicales calculadas con el método de Mulliken.

En la Tabla 6.7 se muestra también la propiedad D, que se definió como la deslocalización total de los electrones del átomo ( $\alpha + \beta$ ). El cambio de las propiedades del carbono son compensadas generalmente por modificaciones en los átomos de hidrógenos vecinos.

En el caso de la población electrónica total (N), se puede observar que al formarse el radical hay una transferencia electrónica de los hidrógenos hacia el carbono radical de 0.11 electrones, con una mayor migración de electrones  $\beta$ . El cambio en la población de espín es de 0.98 electrones para el carbono y de 0.02 para los tres átomos de hidrógeno que suman el electrón  $\alpha$  en exceso.

En cuanto a la localización electrónica, se presenta un aumento en el carbono radical debido a un incremento de la localización  $\alpha$  de 0.71 electrones y una disminución de la localización  $\beta$  de 0.17 electrones, lo que provoca una localización de espín de 0.89 electrones. Para los átomos de hidrógeno se observa una reducción de la magnitud de todos los tipos de localización electrónica. La formación del radical provoca una disminución de las deslocalizaciones electrónicas.

El comportamiento antes descrito para la formación del radical metilo es general, por ejemplo, en el caso de la formación de radical terbutilo existe una transferencia de los hidrógenos periféricos hacia el carbono radical de 0.09 electrones, principalmente electrones  $\beta$ .

Las propiedades atómicas antes y después del rompimiento homolítico del enlace C-H, se compararon, como se muestra en la Ecuación 6.1 para N de los átomos de carbono tanto en el metilo como en el metano.

$$\Delta N = N[(C)@CH_3] - N[(C)@CH_4] \quad \text{Ecuación 6.1}$$



La operación se repite para cada propiedad y para cada radical. Para los radicales metilo, etilo, isopropilo y terbutilo los resultados se muestran en la Tabla 6.8.

**Tabla 6.8.** Tabla de comparaciones en todas las propiedades ( $\Delta$ ) de los carbonos radical con los carbono en la molécula no radical para cada radical de la **Tabla 6.6.**

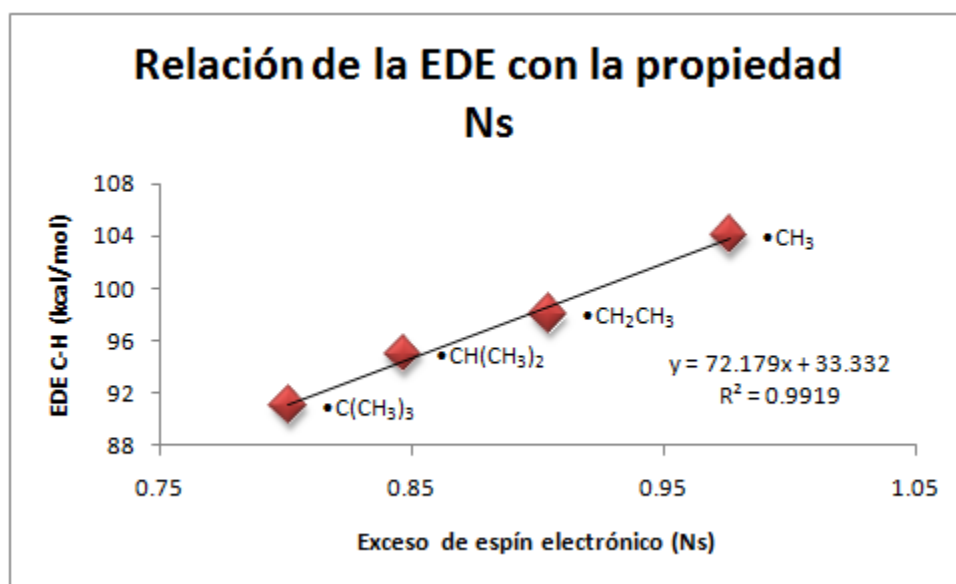
	Metilo	Etilo	2-Propilo	Tertbutilo
$\Delta N$	0.12091	0.12732	0.12267	0.10812
$\Delta N\alpha$	0.54853	0.51579	0.48471	0.45465
$\Delta N\beta$	-0.42762	-0.38846	-0.36204	-0.34653
$\Delta LI$	0.54109	0.47922	0.42404	0.37519
$\Delta Li\alpha$	0.71327	0.65482	0.60159	0.55750
$\Delta Li\beta$	-0.17218	-0.17560	-0.17755	-0.18231
$\Delta D$	-0.42018	-0.35190	-0.30137	-0.26707
$\Delta D\alpha$	-0.16474	-0.13903	-0.11688	-0.10285
$\Delta D\beta$	-0.25544	-0.21287	-0.18449	-0.16422
$\Delta Ns$	0.97616	0.90425	0.84675	0.80119
$\Delta LI s$	0.88546	0.83041	0.77914	0.73981
$\Delta Ds$	0.09069	0.07383	0.06761	0.06137

Se buscó correlacionar cada una de las diferencias de las propiedades atómicas de población electrónica con la EDE para encontrar cual propiedad es la determinante en el rompimiento homolítico del enlace C-H. Las funciones de correlación lineal y los valores de  $R^2$  se presentan en la Tabla 6.9. En general todas las propiedades muestran una buena correlación, con excepción de la población total atómica, N. Como ejemplo se graficó  $Ns$  contra la EDE, la cual se muestra en la Gráfica 6.7 donde se ve una relación lineal de la población de espín con la EDE, aunque sólo es necesario considerar el valor de  $Ns$  para el carbono radical ya que el  $C@CH_4$  no tiene exceso de espín.

**Tabla 6.9** Ecuaciones y la correlación de la EDE con los distintos cambios de las propiedades atómicas.

Propiedad	f(x)	$R^2$
$\Delta N$	393.24x+49.90	0.3479
$\Delta N\alpha$	134.55x+29.59	0.9840
$\Delta N\beta$	-153.18x+38.61	0.9847
$\Delta LI$	76.18x+62.34	0.9884
$\Delta Li\alpha$	80.84x+45.92	0.9877
$\Delta Li\beta$	1269x+321.49	0.9600
$\Delta D$	-81.88x+69.55	0.9899

$\Delta D\alpha$	$-201.10x+70.68$	0.9862
$\Delta D\beta$	$-137.95x+68.82$	0.9912
$\Delta Ns$	$72.18x+33.33$	0.9919
$\Delta LIs$	$86.08x+27.39$	0.9865



Gráfica 6. EDE como función del exceso de espín electrónico para los radicales metilo, etilo, 2propilo, terbutilo.

En esta tabla se ve que la única propiedad que no tiene correlación es N con una  $R^2$  de 0.3479. Para confirmar que las poblaciones de espín determinan una correlación con la EDE, ampliamos el número y tipo de moléculas en el estudio, incluyendo moléculas con heteroátomos, halógenos, y fenilos, como se ven en la Tabla 6.10 [42].

Tabla 6.10. Radicales con sus respectivas energías de disociación de enlace H-X. Energía de disociación en (Kcal/mol) a 298.15 K.[42]

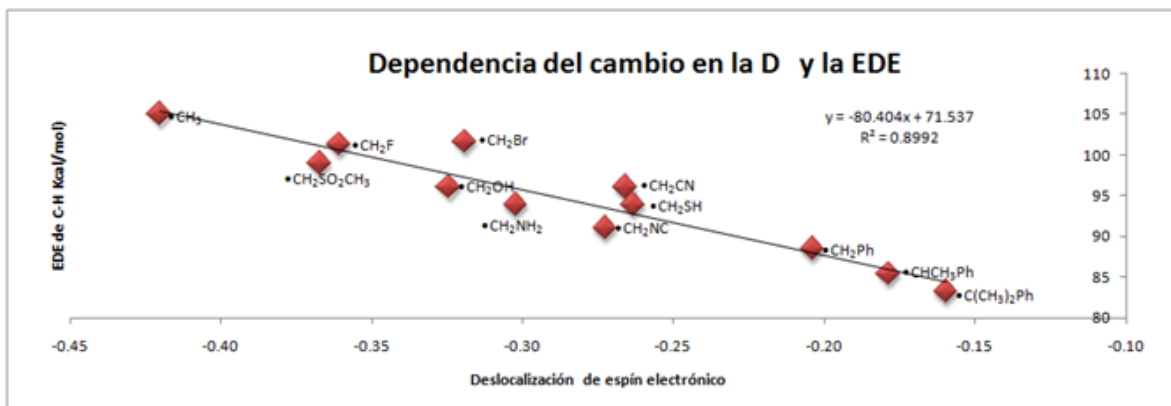
H-R	EDE
H-CH <sub>3</sub>	105.0
H-CH <sub>2</sub> F	101.3
H-CH <sub>2</sub> OH	96.1
H-CH <sub>2</sub> CN	96.0
H-CH <sub>2</sub> Ph	88.5
H-CHCH <sub>3</sub> Ph	85.4
H-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ph	83.2

H-CH <sub>2</sub> Br	101.6
H-CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	99.0
H-CH <sub>2</sub> NC	91.0
H-CH <sub>2</sub> SH	93.9
H-CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	93.9

A estos últimos radicales se les hizo el mismo tratamiento que el realizado para los radicales alquílicos de la Tabla 6.6. Con estas nuevas moléculas encontramos que las mejores correlaciones se presentan con  $\Delta N$ s,  $\Delta L$ I s y  $\Delta D$  con  $R^2$  de 0.9341, 0.8998 y 0.899 respectivamente (ver Tabla 6.11 y Gráfica 6.8); sin embargo las dos primeros son intrínsecas a los radicales, ya que son cero en la molécula antes de la formación del radical, mientras que la tercera sí proporciona una comparación real del ambiente electrónico antes y después de formar el radical.

**Tabla 6.11.** Ecuaciones y la correlación de la EDE con los distintos cambios de las propiedades atómicas.

Propiedad	f(x)	R <sup>2</sup>
$\Delta N$	17.569x + 93.086	0.020
$\Delta N\alpha$	91.978x + 54.646	0.778
$\Delta N\beta$	-98.103x + 60.282	0.714
$\Delta L$ I	59.141x + 72.629	0.731
$\Delta L\alpha$	60.064x + 61.516	0.841
$\Delta L\beta$	-214.88x + 56.079	0.362
$\Delta D$	-80.404x + 71.537	0.899
$\Delta D\alpha$	-136.76x + 78.671	0.758
$\Delta D\beta$	-117.49x + 74.552	0.657
$\Delta N$ s	59.362x + 48.055	0.934
$\Delta L$ I s	57.288x + 52.781	0.899



**Gráfica 6.8** Dependencia del cambio en la deslocalización de espín y la EDE.

En esta Gráfica 6.8 se observa que hay una relación entre el cambio de la deslocalización y las correspondientes EDEs. A menor  $\Delta D$ s menor EDE, es decir, será más fácil formar un radical cuando la diferencia entre la deslocalización electrónica del producto y del reactivo de la ruptura homolítica sea la menor. En otras palabras, los ambientes electrónicos similares favorecen la formación del radical. De manera consistente, a mayor  $\Delta D$ s (mayor diferencia con el reactivo) también aumenta la EDE.

Para comprobar que  $\Delta D$  es un buen descriptor para la predicción de la ruptura homolítica de un enlace, extendimos el estudio al rompimiento de enlaces C-C, con los compuestos que se muestran en la Tabla 6.12 [22,30]. La EDE correlaciona de manera lineal con  $\Delta N\beta$ ,  $\Delta D$ ,  $\Delta D\alpha$ ,  $\Delta D\beta$ ,  $\Delta Ns$  y  $\Delta Lis$  (ver Tabla 6.13). La recta asociada a la deslocalización de espín es mostrada en la Gráfica 6.9.

La propiedad que involucra las propiedades tanto del reactivo como del producto de la formación del radical y que mejor ajusta a los datos experimentales para el rompimiento homolítico de los enlaces C-H y C-C, es la deslocalización total del átomo de carbono con el electrón desapareado. En otras palabras los resultados sugieren que el cambio en la forma en que los electrones del átomo involucrado en la ruptura del enlace se deslocalizan, determina la energía necesaria para llevar a cabo el proceso.

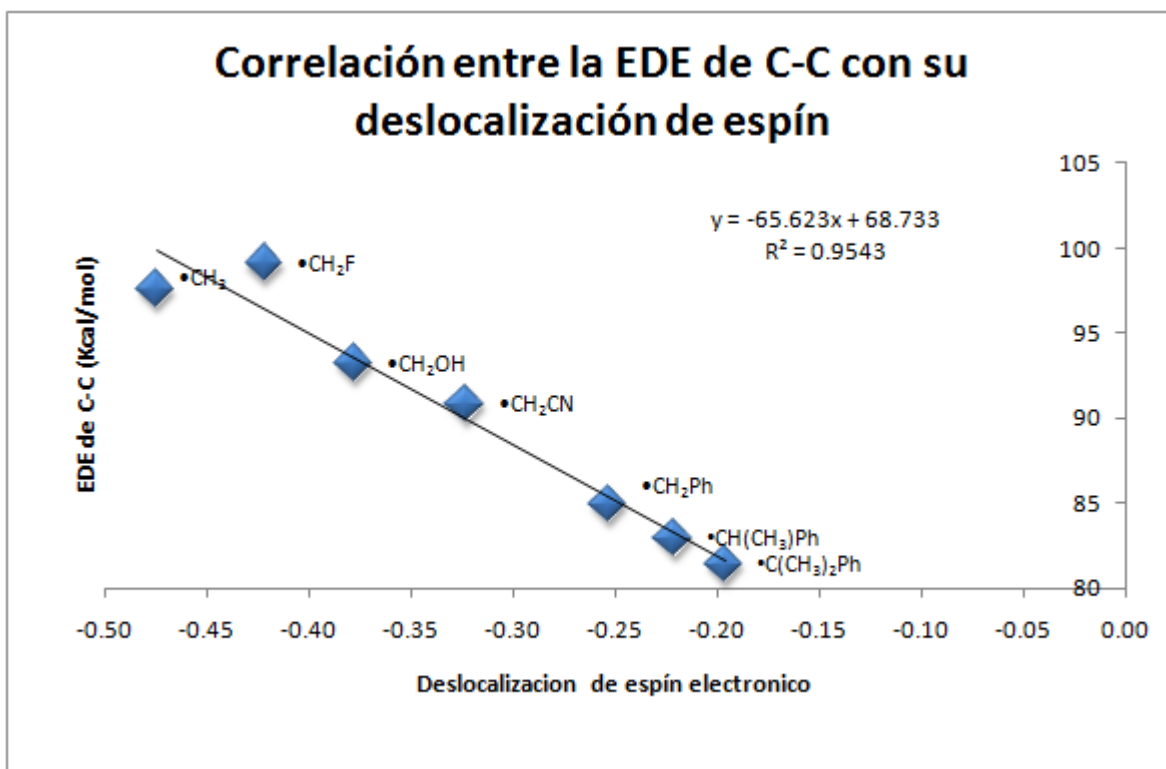
**Tabla 6.12** Energías de disociación de enlace C-C (Kcal/mol a 0 K). EDE calculadas al nivel de teoría MO62x [27,42].

X-R	EDE
CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	97.6

CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> F	99.1
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> OH	93.2
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> CN	90.8
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> Ph	84.9
CH <sub>3</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )Ph	82.9
CH <sub>3</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ph	81.4

Tabla 6.13 Ecuaciones y correlación de la EDE con los distintos cambios de las propiedades atómicas. (C-C)

Propiedad	f(x)	R <sup>2</sup>
$\Delta N$	$-33.298x + 93.101$	0.0272
$\Delta N\alpha$	$86.731x + 52.795$	0.7057
$\Delta N\beta$	$-109.14x + 53.397$	0.9771
$\Delta LI$	$54.878x + 67.079$	0.7532
$\Delta Li\alpha$	$56x + 58.707$	0.8593
$\Delta Li\beta$	$-263.91x + 52.737$	0.4273
$\Delta D$	$-65.623x + 68.733$	0.9543
$\Delta D\alpha$	$-130.06x + 73.111$	0.9376
$\Delta D\beta$	$-123.02x + 66.107$	0.9021
$\Delta N_s$	$52.232x + 50.078$	0.8926
$\Delta LI_s$	$54.689x + 51.72$	0.9278

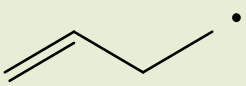

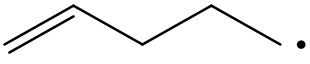
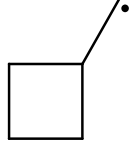
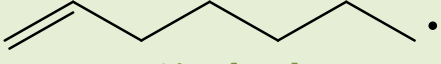
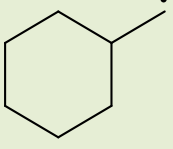
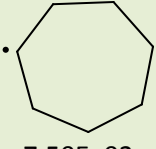
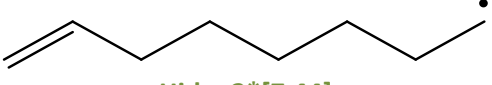
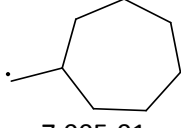
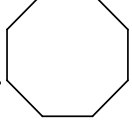
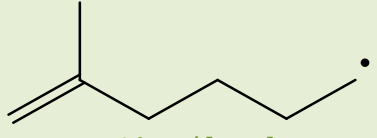
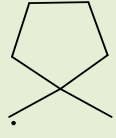
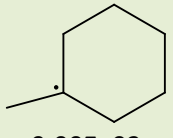


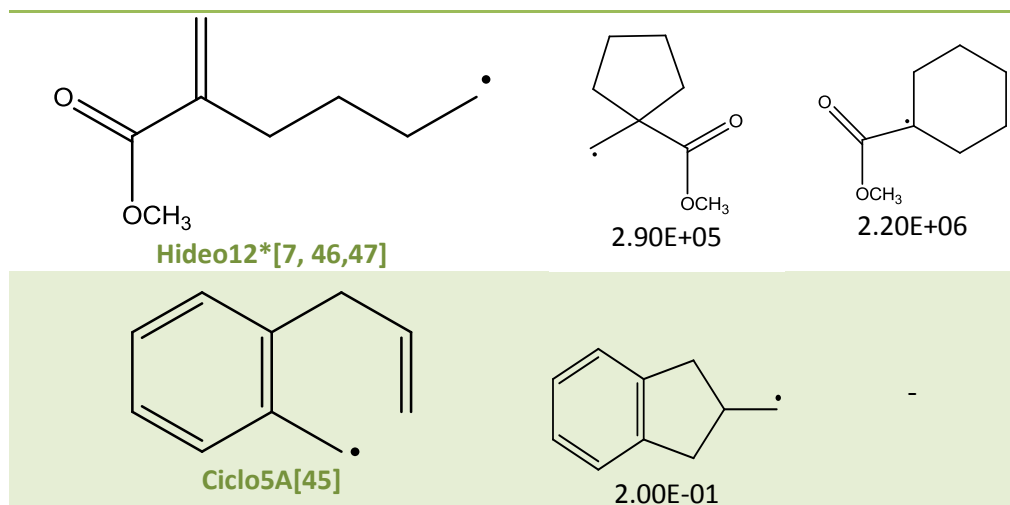
Gráfica 6.9 Energía de disociación de enlace carbono-carbono como función de la deslocalización de espín.

### 6.3 Selectividad de adiciones intramolecular (ciclaciones) y deslocalización electrónica.

En esta sección se estudia la selectividad *endo-exo* de las ciclaciones de compuestos radicales libres y su relación con la deslocalización electrónica. Se seleccionaron los radicales mostrados en la Tabla 6.14 [3, 7, 43-47], que abarcan una gran gama de comportamientos: desde exclusivas ciclaciones en exo hasta ciclaciones en endo y esta última con una preferencia del 90%.

**Tabla 6.14** Los reactivos y su constante de rapidez para la ciclación en endo y/o exo ( $s^{-1}$ , 25 °C). \*Ciclación preferentemente endo.

Reacción radical	$k_{exo}$	$k_{endo}$
 Ciclo1A[43]	 2.10E+08	-
 Fossey4[3, 44]	 1.00E+00	-
 Hideo1[7,44]	 5.40E+03	 7.50E+02
 Hideo2*[7,44]	 7.00E-01	 1.20E+02
 Hideo3*[7,44]	 5.30E+03	 9.00E+03



Al igual que en los efectos de la deslocalización de los anteriores secciones, se construyó una tabla con las propiedades del carbono radical, el carbono extremo e interno del enlace doble, los cuales se nombraron con las letras *r*, *i* y *j*, respectivamente, como se muestra en la Figura 6.5. El producto *exo* se generará del ataque al carbono *j* mientras que el producto *endo* es producto de la reacción con el carbono *i*. La tabla de las propiedades se ejemplifica con el radical 4-butenol (Ciclo1A) como se muestra en la Tabla 6.15.

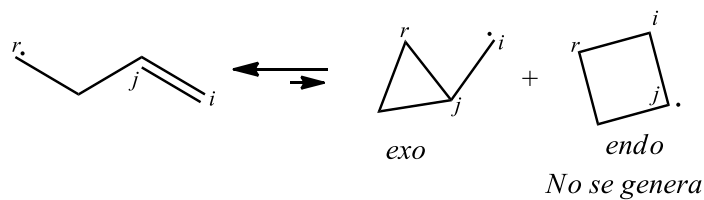


Figura 6.5 Etiquetado del carbono radical y los del enlace doble en el radical 4-butenol.

Tabla 6.15 Propiedades atómicas del carbono radical así como las de los carbonos que forman el doble enlace del radical 4-butenol.

Propiedades	<i>r</i>	<i>i</i>	<i>j</i>
<b>N</b>	6.06866	6.03087	6.01544
<b>N<math>\alpha</math></b>	3.48511	3.01766	3.01604
<b>N<math>\beta</math></b>	2.58355	3.01321	2.99940
<b>LI</b>	4.39139	4.03383	3.95450
<b>LI<math>\alpha</math></b>	2.60590	2.01881	1.98335

<b>LI<math>\beta</math></b>	1.78549	2.01502	1.97115
<b>Ns</b>	0.90156	0.00445	0.01664
<b>LIs</b>	0.82041	0.00379	0.01220

Se determinaron las propiedades atómicas de la Tabla 6.15 para todos los radicales de la Tabla 6.14. Ninguna de las propiedades correlacionó por sí solas con la selectividad de ciclación. Entonces procedimos a comparar las propiedades del carbono radical con cada sitio de ataque, como se muestra en la Tabla 6.16 para el 4-buteno. Para una mejor visualización, en la Gráfica 6.10 se muestra para cada reacción la diferencia que hay en el exceso de espín entre los carbonos  $r$  e  $i$  así como la diferencia entre los átomos  $r$  y  $j$ .

Tabla 6.16 Comparación de distintas propiedades atómicas y de espín entre el carbono radical y los carbonos del doble enlace.

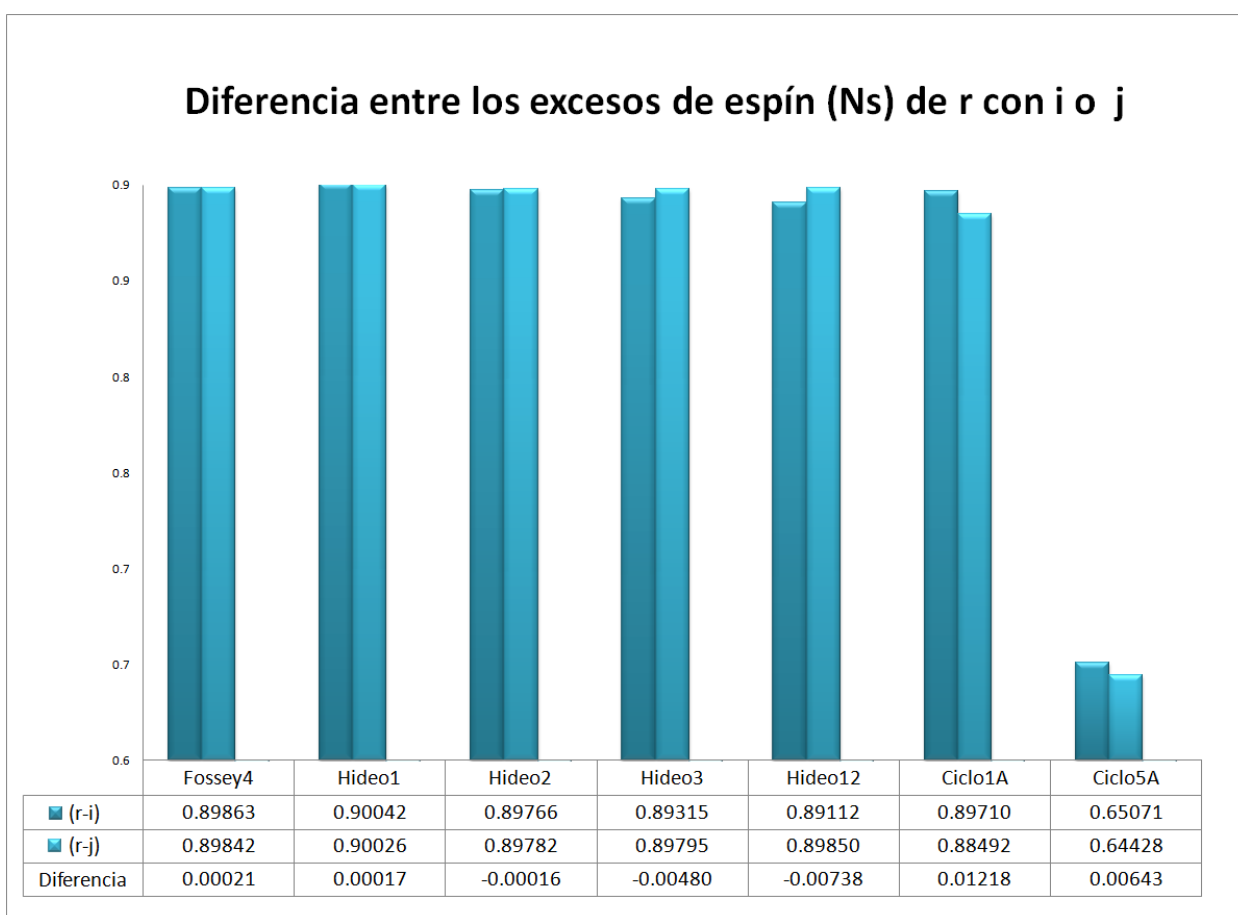
<b>Propiedades comparadas</b>	<b>(<math>r-i</math>)</b>	<b>(<math>r-j</math>)</b>
<b>N</b>	0.03780	0.05322
<b>N<math>\alpha</math></b>	0.46745	0.46907
<b>N<math>\beta</math></b>	-0.42965	-0.41585
<b>LI</b>	0.35756	0.43689
<b>LI<math>\alpha</math></b>	0.58709	0.62255
<b>LI<math>\beta</math></b>	-0.22953	-0.18566
<b>Ns</b>	0.89710	0.88492
<b>LIs</b>	0.81662	0.80820

A pesar de que las diferencias de Ns son muy pequeñas se puede observar que mientras el valor de Ns sea positivo se favorece la ciclación exo, mientras que los valores negativos favorecen la reacción endo. Esto indica que la ciclación se realizará preferentemente donde exista una menor diferencia de Ns. En el caso del radical 4-buteno (Ciclo 1A) se tiene menor diferencia con el carbono  $j$  con el que se produce la ciclación. Este fenómeno se observa también en el resto de los ejemplos.

Es importante señalar que es necesario estudiar más reacciones de ciclaciones para poder determinar si este hecho es general. Además hay que realizar el estudio en los estados de transición que conduce a cada producto de ciclación.



En este momento el grupo de trabajo donde se realizó esta tesis se encuentra desarrollando índices basados en el laplaciano de la densidad de espín con posibilidad de explicar la selectividad de reacciones de radicales.



**Gráfica 6.10** Relación del exceso de espín entre r y los carbonos i y j, de todas las reacciones, que se muestran en la Tabla 6.14.

## 7. Conclusiones

La hipótesis propuesta al inicio de esta investigación se comprobó, ya que es posible relacionar las propiedades de la densidad electrónica y de la localización, de manera cualitativa y cuantitativa, tanto con la estructura, la estabilidad y la reactividad de los radicales libres orgánicos.

La localización electrónica de radicales estables y persistentes describe la distribución del radical en la estructura molecular, de tal manera que podemos conocer los sitios de mayor densidad de espín, que posiblemente son los sitios que reaccionan frente a algún reactivo. Además nos proporciona una cuantificación de la contribución de cada forma resonante a la estructura real.

La clasificación de los radicales por su estabilidad termodinámica y su estabilidad "estérica" (persistencia) no es real, para la familia del radical mono, di y tri terbutilmetano además del perclorotrifenilmetilo ya que esta tesis muestra que radicales de ambos grupos pueden deber sus estabilidades (cinética y termodinámica) a efectos electrónicos. Cabe aclarar que este estudio es exploratorio y para llegar a una certeza absoluta se necesita considerar un mayor número de moléculas radicales junto con sus correspondientes tiempos de vida media.

Existe una correlación directa entre los índices derivados de la densidad electrónica, más en específico, el cambio en deslocalización electrónica y la energía de disociación de enlace. Los ajustes son muy satisfactorios, con  $R^2$  mayor a 0.89. Se puede concluir que la facilidad de formar un radical aumenta cuando disminuye la diferencia de deslocalización electrónica del radical y su reactivo de origen. Esta tendencia se observa tanto para los enlaces C-H como para los C-C. Es de suma importancia decir que estos resultados son reproducibles para datos experimentales de EDE (25°C) y los calculados a 0 K.

Y finalmente la selectividad de ciclaciones intramolecular fue relacionada con el cambio en la deslocalización electrónica de los átomos involucrados en la reacción. Se encontró una tendencia que indica que el radical reaccionará con el carbono que tenga menor diferencia de población de espín con él.

## 8. Bibliografía

- [1] M.D. Wodrich, W. Chad McKee, y P. von Ragué Schleyer; *On the Advantages of Hydrocarbon Radical Stabilization Energies Based on R-H Bond Dissociation Energies* The Journal of Organic Chemistry, 76, 2439, 2011
- [2] R. J. Gillespie y E. A. Robinson; *Angewandte Chemie*. Internacional Edición en Inglés 35, 495 1996
- [3] J. Fossey, D. Lefort, J. Sorba; *Free Radicals in Organic Chemistry*. John Wiley and Sons 1995.
- [4] A. F. Parsons; *An Introduction to Free Radical Chemistry*. Blackwell Science 1983.
- [5] S. J. Blanksby y G. B. Ellison; *Bond Dissociation Energies of Organic Molecules*. Accounts of Chemical Research 36, 255, 2003
- [6] F. A. Carey y R. Sundberg; *Advanced Organic Chemistry, Part A. structure and Mecachanisms*. Tercera Edición. Plenum Press New York. 1993

- [7] Hideo Togo; *Advanced Free Radical Reactions for Organic Synthesis* Elsevier, 2004.
- [8] A. S. Menon, D. J. Henry, T. Bally y L. Radom *Effect of substituents on the stabilities of multiply-substituted carbon-centered radicals* *Organic & Biomolecular Chemistry* 9, 3636, 2011
- [9] M. L. Poutsma; *Choice of Bond Dissociation Enthalpies on Which To Base the Stabilization Energies of Simple Radicals:  $DH(R-H)$  Is Preferred Because  $DH(R-Me)$  and  $DH(R-R)$  Are Perturbed by Changes in Chain Branching* *The Journal of Organic Chemistry.*, 73, 8921, 2008.
- [10] A. A. Zavitsas, D. Rogers, N. Matsunaga; *Shortcomings of Basing Radical Stabilization Energies on Bond Dissociation Energies of Alkyl Groups to Hydrogen* *The Journal of Organic Chemistry.*, 75, 5697, 2010.
- [11] W. Yang y W. J. Mortier; *The Use of Global and Local Molecular Parameters for the Analysis of the Gas-Phase Basicity of Amines.* *Journal of the American Chemical Society.* 108, 5708, 1986.
- [12] A. K. Chandra y Minh Tho Nguyen; *New look at free radical addition to olefins using local reactivity indices* *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1* 2, 1997
- [13] J. L. Gazquez y F. Méndez; *The Hard and Soft Acids and Bases Principle* *The Journal of Physical Chemistry.*, 98, 4591, 1994.
- [14] A. L. J. Beckwith, C. J. Easton y A. K. Serelis; *Some guidelines for radical reactions* *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications.* 482, 1980
- [15] A. L. J. Beckwith; *Regio-selectivity and stereo-selectivity in radical reactions* *Tetrahedron* 37, 3073-3100, 1981
- [16] A. L. J. Beckwith, C. H. Schiesser; *Regio- and stereo-selectivity of alkenyl radical ring closure. A theoretical study.* *Tetrahedron* 41, 3925-3941. 1985

- [17] M. J. S. Dewar y S. Olivella; *Ground states of molecules. 48. MINDO/3 study of some radical addition reactions*. Journal of the American Chemical Society, 100, 5290. **1978**
- [18] D. C. Spellmeyer, K. N. Houk *Force-field model for intramolecular radical additions* The Journal of Organic Chemistry 52, 959, **1987**
- [19] P. Popelier; *Átomos en Moléculas* Pearson Education **2000**.
- [20] R. F. W. Bader, A. Streitwieser, A. Neuhaus, K. E. Laidig y P. Speer. *Electron Delocalization and the Fermi Hole*. Journal of the American Chemical Society 109, 7968, **1996**
- [21] A. M. Pendás *Análisis de la densidad electrónica*  
<http://www.unioviado.es/qcg/d-DensEl/anadens2.pdf>
- [22] W. Koch, M. C. Holthausen; *A Chemist's to Density Functional Theory* Wiley-Vch Segunda Edición **2000**
- [23] R. F. W. Bader *Átomos en Moléculas* Pearson Education **2005**
- [24] F. Cortés-Guzmán, R. F.W. Bader. *Complementarity of QTAIM and OM theory in the study of bonding in donor- acceptor complexes* Coordination Chemistry Reviews 249, 633, **2005**
- [25] R. McWeeny, *Methods of Molecular Quantum Mechanics*. Academic Press Segunda Edición **1992**
- [26] R.F. W. Bader y M. E. Stephens *Spatial Localization of the Electronic Pair and Number Distributions in Molecules*, Journal of the American Chemical 97, 7391, **1975**.
- [27] Y. Zhao y D. G. Truhlar *How Well Can New-Generation Density Functionals Describe the Energetics of Bond-Dissociation Reactions Producing Radicals?*. The Journal of Physical Chemistry A Vol. 112, No.6, **2008**, 1097

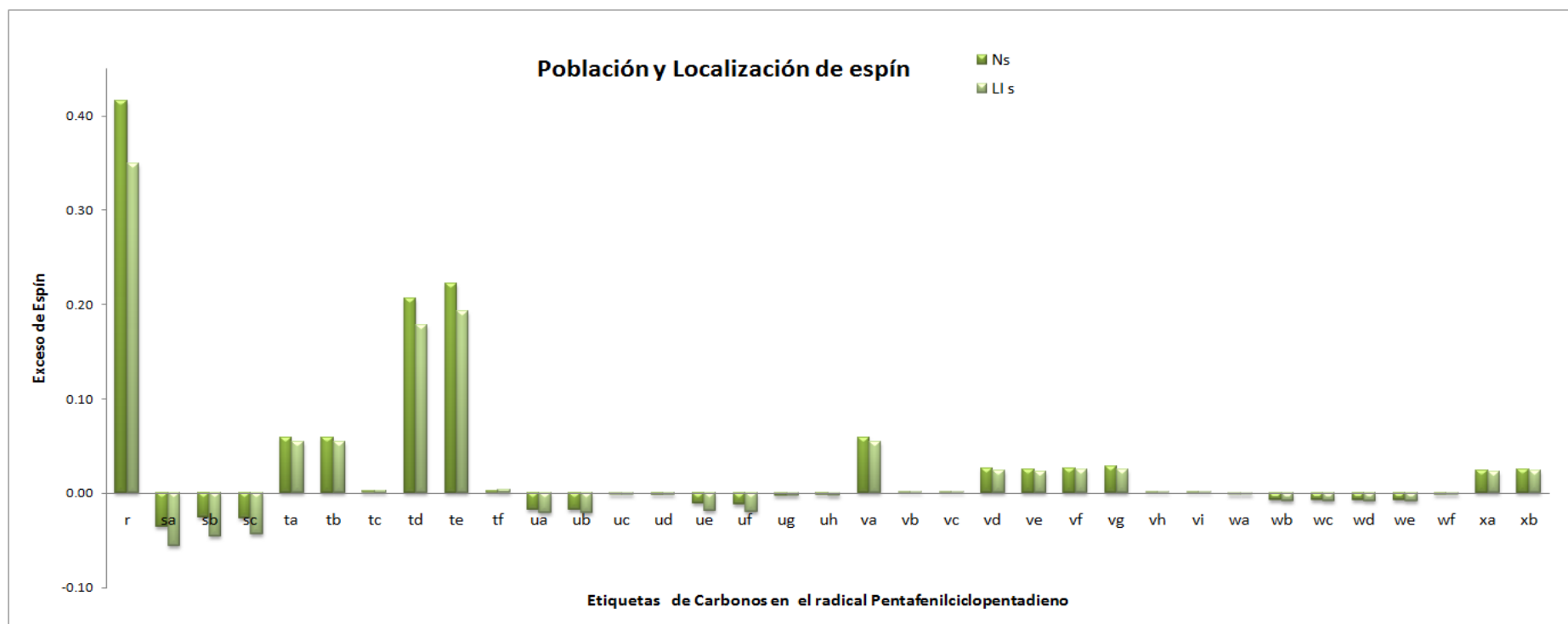
- [28] Gaussian 09, Revisionetal. Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**
- [29] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functional*, Theoretical Chemistry Accounts 120, 215 **2008**
- [30] W. J. Hehre, L. Radom; P. V. Schleyer, J. Pople *Ab initio molecular orbital theory* Wiley-Interscience **1986**
- [31] D. Young *Spin Contamination* consultada el 18 abril 2011  
[http://www.ccl.net/cca/documents/dyoung/topics-orig/spin\\_cont.html](http://www.ccl.net/cca/documents/dyoung/topics-orig/spin_cont.html)
- [32] AIMAll (Version10.09.12), Todd A. Keith, 2010 (aim.tkgristmill.com)
- [33] R. F Bader *Atoms in Molecules a Quantum Theory*, Oxford **2000**
- [34] J. J. Philips, M. A. Hudspeth, P. M. Browne Jr., J. E. Peralta; *Basis set dependence of atomic spin populations*. Chemical Physics Letters495, 146, **2010**
- [35] C. F. Koels *Syntheses with Triarylvinylmagnesium Bromides.  $\alpha, \gamma$ -Bisdiphenylene- $\beta$ -phenylallyl, a Stable Free Radical*. Journal of the American Chemical Society 79, 4439, **1957**
- [36] K. Ziegler y B. Schnell *Zur Kenntnis des "dreiwertigen,, Kohlenstoffs: III. Über das Penta-phenyl-cyclo-pentadienyl*; Justus liebig's. Annalen der chemie 445, 266, **1925**.
- [37] G. D. Mendenhall, D. Griller, D. Lindsay, T. T. Tidwell, K. U. Ingold *Kinetic applications of electron paramagnetic resonance spectroscopy. XIII. Di-tert-butylmethyl and related radicals*. Journal of the American Chemical Society 96, 2441, **1974**
- [38] D. Griller y K. U. Ingold *Persistent Carbon-Centered Radicals* Accounts of Chemical Research 9, **1976**

- [39] M. Ballester, J. Riera-Figueras, J. Castaner, C. Badfa, J. M. Monso *Inert carbon free radicals. I. Perchlorodiphenylmethyl and perchlorotriphenylmethyl radical series* Journal of the American Chemical Society. 93, 2215, **1971**
- [40] M. Galvin Coppinger; *A Stable Phenoxy Radical Inert to Oxygen*; Journal of the American Chemical Society 79, 501, **1957**
- [41] P. D. Bartlett, T. Funahashi *Galvinoxyl (2,6-Di-tert-butyl- $\alpha$ -(3,5-di-tert-butyl-4-oxo-2,5-cyclohexadiene-1-ylidene)-p-tolyloxy) as a Scavenger of Shorter-lived Free Radicals*; Journal of the American Chemical Society. 84, 2596 **1962**
- [42] Y.R. Luo, *Handbook of Bond Dissociation Energies in Organic Compounds* CRC Press: Boca Raton, FL, **2003**
- [43] L. Mathew, J. Warkentin *The cyclopropylmethyl free-radical clock. Calibration for the 30-89.degree. C range*; Journal of the American Chemical Society 108, 7981, **1986**.
- [44] A. L. J. Beckwith, C. H. Schiesser *Regio- and stereo-selectivity of alkenyl radical ring closure. A theoretical study* Tetrahedron; 41, 3925, **1985**.
- [45] J. A. Franz, M. S. Alnajjar, R. D. Barrows, D. L. Kaisaki, D. M. Camaioni, N. K. Sulema; *Reactions of the 2-allylbenzyl radical. relative and absolute rate constants for abstraction of hydrogen atom from thiophenol, dicyclohexylphosphine, phenols, and arylalkyl donors*; The Journal of Organic Chemistry 51, 1446, **1986**
- [46] M. Newcomb, M. A. Filipkowski, C. C. Johnson  *$\alpha$ -Ethoxycarbonyl and  $\alpha$ -methoxy substituted radical clocks*; 36, 3643, **1995**
- [47] E. W. Della, C. Kostakis, y P. A. Smith *Regioselective 6-Endo Cyclization of 5-Carbomethoxy-5-hexenyl Radicals: A Convenient Synthesis of Derivatives of the 1-Azabicyclo[2.2.1]heptyl System* Organic Letters, 1, 363, **1999**

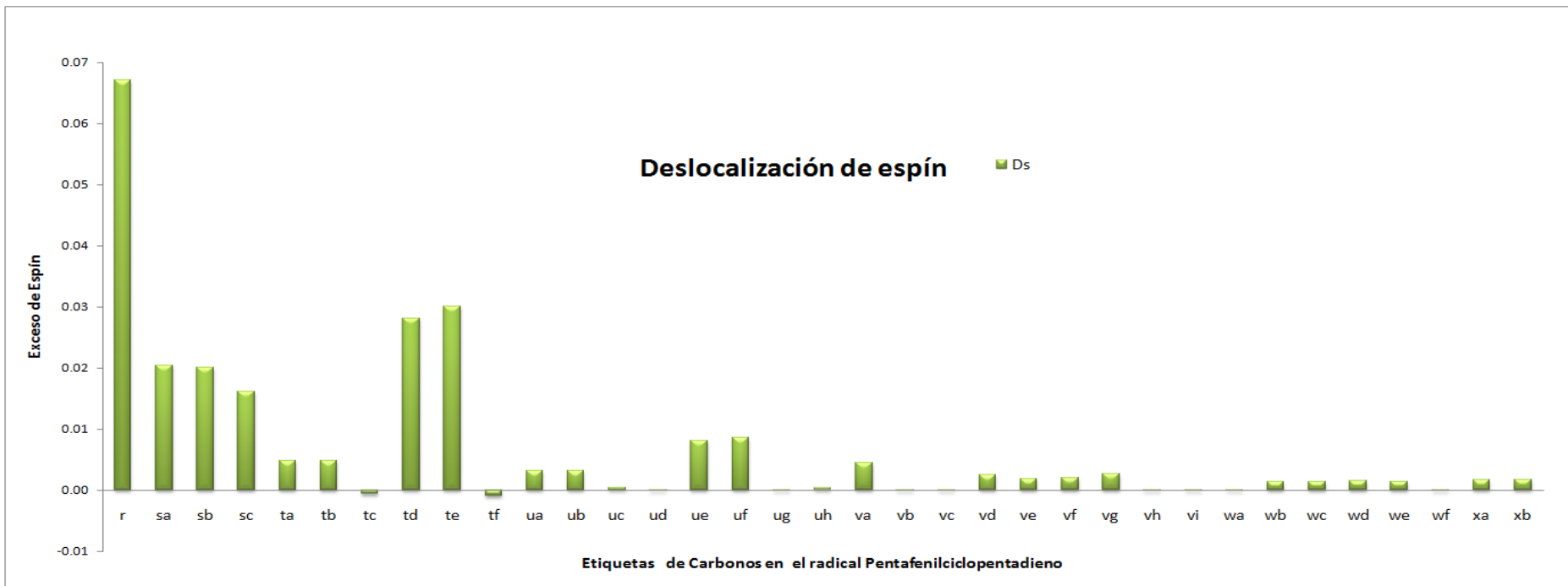


[48] M. L. Coote, C. Yeh Lin, A. L. J. Beckwith y A. A. Zavitsas, *A comparison of methods for measuring relative radical stabilities of carbon-centred radicals*, Physical Chemistry Chemical Physic, 12, 9597, 2010





Gráfica 9.1. Densidad de espín y la localización de espín en el carbono radical y cada carbono vecino a él.



Gráfica 9.2 Deslocalización de espín en el carbono radical y cada carbono vecino a él.

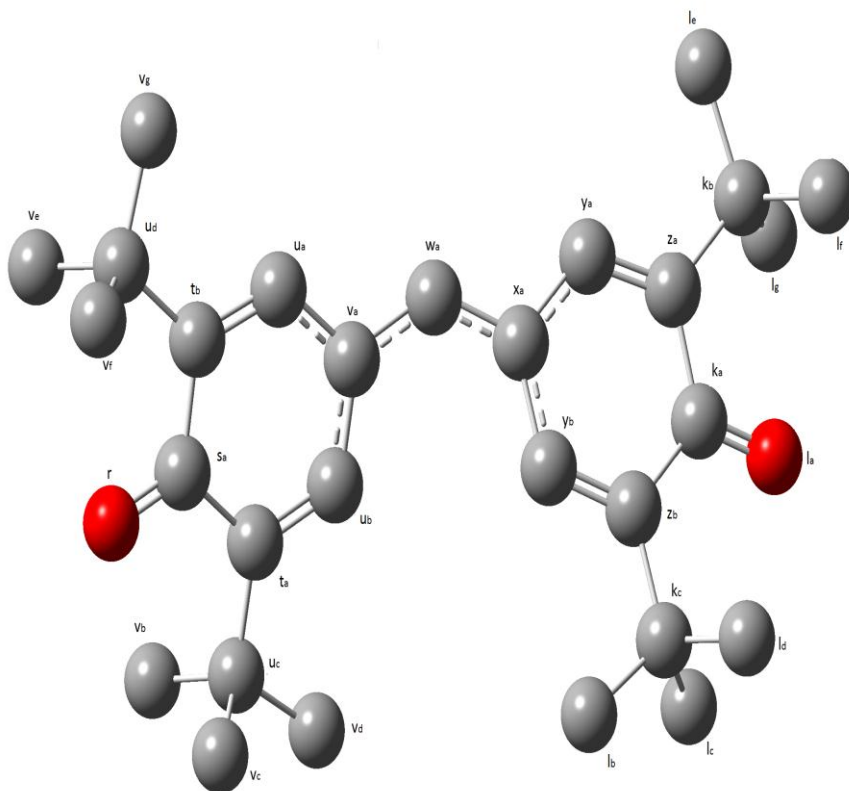


Figura 9.3 Radical Galvinoxil obtenida del programa Gaussian 09, con las etiquetas de los carbonos vecinos al carbono r, sin hidrógeno.

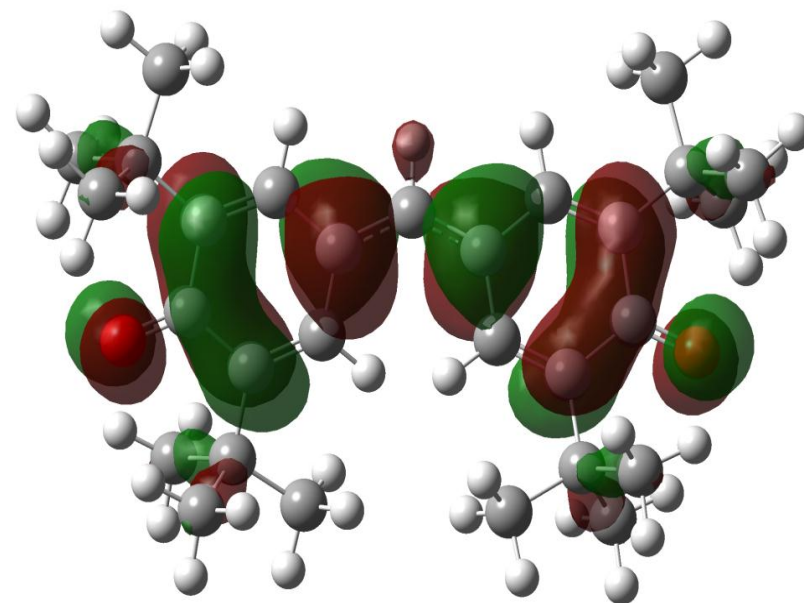
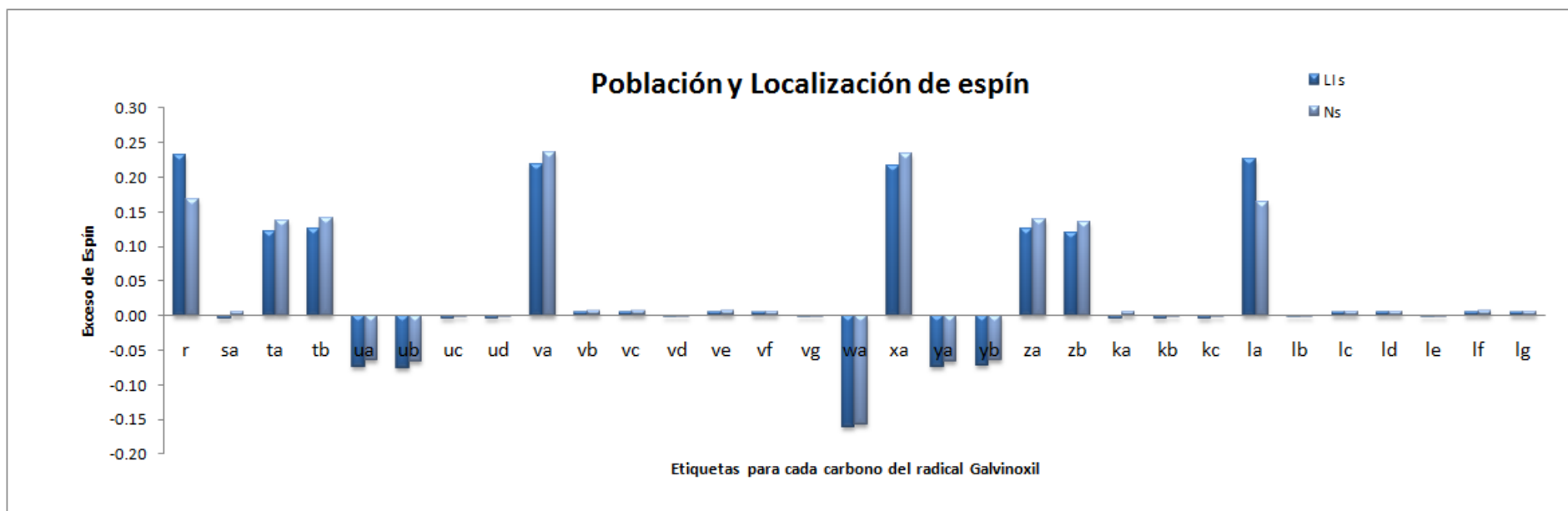
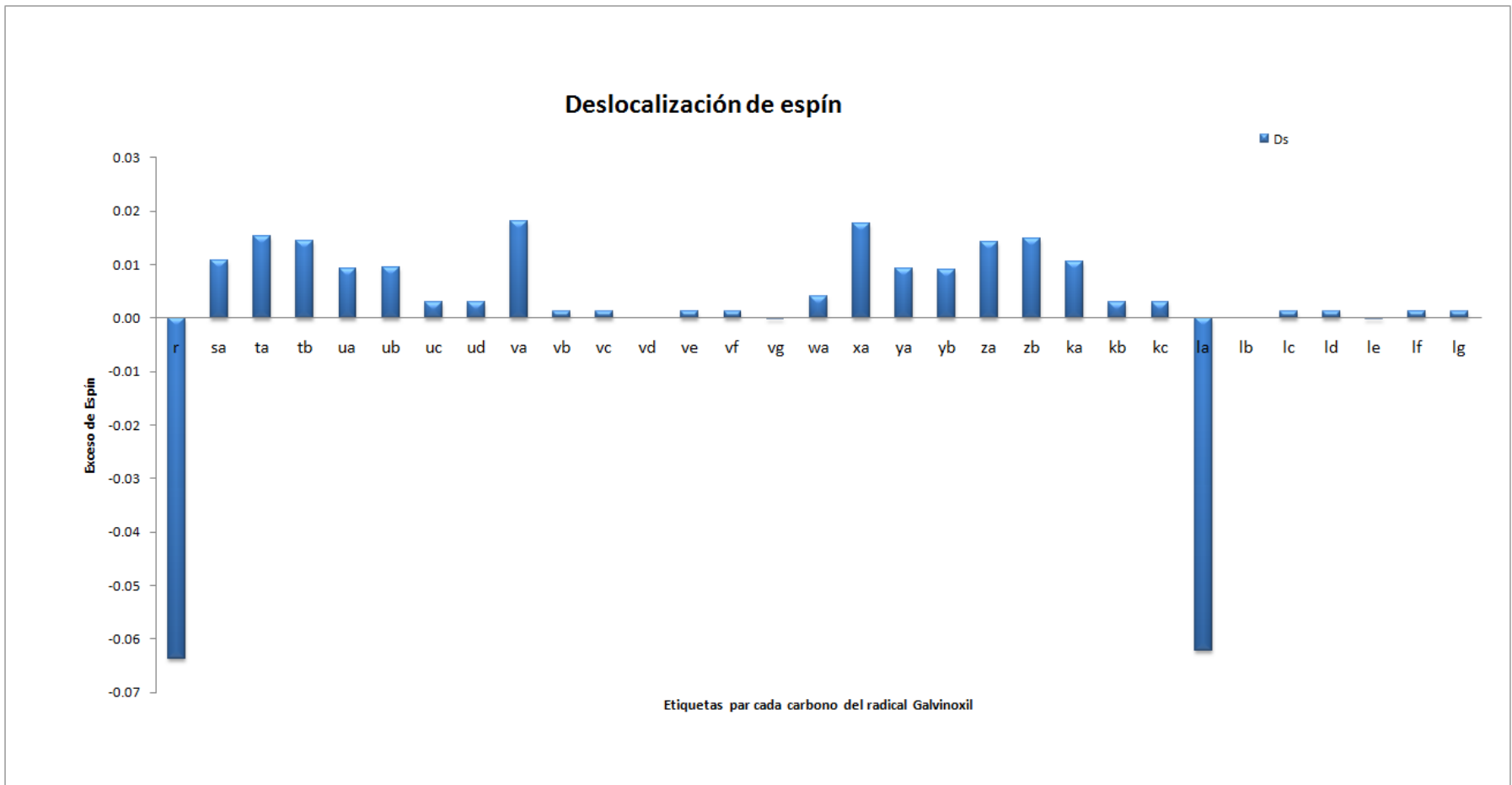


Figura 9.4 Orbitales moleculares del Radical Galvinoxil obtenida del programa Gaussian 09.



Gráfica 9.3. Densidad de espín y la localización de espín en el carbono radical y cada carbono vecino a él.



Gráfica 9.4 Deslocalización de espín en el carbono radical y cada carbono vecino a él.