

Sección: Química Teórica y Computacional ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES, ELECTRÓNICAS Y TOPOLÓGICAS DEL RADICAL TEMPO BASADO EN LOS MÉTODOS DERIVADOS DE LA TEORÍA DE LOS FUNCIONALES DE LA DENSIDAD (DFT)

Ladetto, M. Florencia; Pereyra, Leonardo A.; Romano, Elida; Brandán Silvia A.

Lugar de Trabajo: Cátedra de Química General. Inst. Qca. Inorgánica. Fac. Bioqca, Qca. y Fcia. UNT, Ayacucho 471, Tucumán.

Contacto: mflo94@yahoo.com.ar

INTRODUCCIÓN:

El radical *2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi*, comúnmente denominado TEMPO, es de gran interés en la síntesis orgánica, ya que es utilizado como intermediario en reacciones controladas de polimerización por radicales [1]. Esta última aplicación es una opción muy útil, entre los diferentes tipos de polimerizaciones vivientes, para la producción de polímeros y copolímeros bien definidos, porque permite el control del peso molecular, la distribución de pesos moleculares y arquitecturas macromoleculares prediseñadas. Este radical deriva de la familia de los nitroxidos o radicales nitroxilos porque en su estructura posee un grupo NO con un electrón desapareado deslocalizado, compartido entre los átomos de nitrógeno y oxígeno. Su estructura se presenta en Figura 1.

OBJETIVO: Predecir las propiedades estructurales, electrónicas y topológicas del radical TEMPO basado en los métodos teóricos derivados de la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT) usando dos conjuntos de funciones base. Probablemente, la incorporación de distintos grupos sustituyentes en su estructura podría tener influencia sobre la densidad electrónica del radical, de allí la importancia de predecir sus propiedades.

MATERIALES Y MÉTODOS: La estructura inicial del radical fue optimizada a nivel B3LYP/6-31G* y 6-311++G** con el programa *Gaussian 09* [2]. Se calcularon las cargas atómicas, órdenes de enlace, potenciales electrostáticos, energías de deslocalización, propiedades topológicas, los orbitales fronteras HOMO-LUMO y algunos importantes descriptores tales como, potencial químico (μ) electronegatividad (χ), dureza global (η), suavidad global (S), índice de electrofilicidad global (ω) y el índice de nucleofilicidad (ε) [3,4].

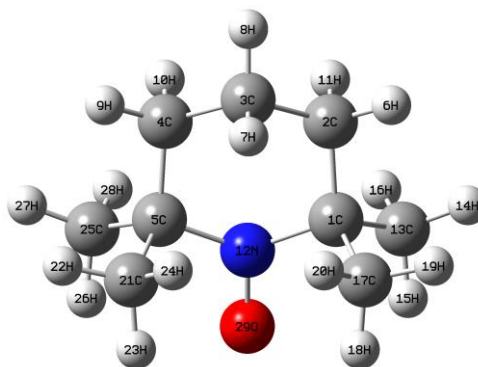


Figura 1. Estructura optimizada de TEMPO

Resultados: En **Tabla 1**, se presentan los valores de energías totales y momentos dipolares calculados para TEMPO en fase gas usando ambos niveles de teoría. Los resultados muestran que la molécula presenta un mayor valor de energía usando el conjunto de funciones base de mayor tamaño, como se espera debido a que la base

más extensa predice las estructuras más estables mientras que con ambos métodos los vectores de los momentos dipolares no cambian la dirección pero con la base de mayor tamaño se observa un incremento en su magnitud.

Tabla 1. Energías totales y momentos dipolares para TEMPO usando dos niveles de teoría.

Funciones bases	E (Hartrees)	μ (D)
6-31G*	-483,7197	2,89
6-311++G**	-483,8560	3,19

Los dos tipos de cargas atómicas estudiadas fueron aquellas cargas derivadas de los potenciales electrostáticos, denominadas de Merz-Kollman (MK) y las poblaciones naturales (NPA), las cuales sólo se presentan para los átomos de N y O en **Tabla 2**.

Tabla 2. Cargas atómicas MK y NPA para TEMPO usando dos niveles de teoría

GAS				
Átomos	MK		NPA	
	6-31G*	6-311++G**	6-31G*	6-311++G**
N 12	-0,026	-0,010	0,006	-0,038
O 29	-0,362	-0,409	-0,425	-0,439

Los resultados muestran que las cargas atómicas MK sobre los átomos de N12 y O29 para ambos conjuntos de funciones base son todas negativas mientras que la carga NPA sobre el átomo de N usando la base 6-31G* es positiva. Además, en general las cargas NPA presentan mayores valores como comparadas con las MK.

En **Tabla 3** se presentan los valores de energías GAP y algunos típicos descriptores calculados para TEMPO en fase gas con los dos conjuntos de funciones base y usando los orbitales fronteras HOMO y LUMO. El mayor valor de GAP ($E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$) calculado con la base 6-31G* sugiere una menor reactividad con este nivel de teoría mientras que una mayor dureza es predicha para la base 6-311++G**. A su vez, un mayor índice de electrofilicidad es esperado con este último conjunto de funciones base, lo que se traduce a una mayor capacidad para aceptar electrones a este nivel de teoría.

Tabla 3. Energías GAP y descriptores calculados para TEMPO en fase gas con los dos conjuntos de funciones base y usando los orbitales fronteras HOMO y LUMO

Orbitales	6-31G*	6-311++G**	Descriptores	6-31G*	6-311++G**
HOMO (43) (eV)	-6,2777	-6,6613	μ (eV)	-3,6940	-4,1034
LUMO (44) (eV)	-1,1102	-1,5456	η (eV)	2,5838	2,5578
GAP (eV)	-5,1675	-5,1157	ω (eV)	2,6406	3,2915

La estabilidad de este radical se estudió mediante las propiedades topológicas calculadas con el programa AIM2000 [5] y analizando las energías de interacción donador-aceptor computadas con el programa NBO [6]. De esta forma se calcularon las densidades de carga electrónicas, (ρ) y los valores del Laplaciano de la densidad electrónica, $\nabla^2\rho(r)$ en los puntos críticos de enlace. Ambos análisis muestran que las mayores contribuciones son observadas con la base de mayor tamaño mientras que la presencia de una interacción H20---H24 es observada mediante las propiedades topológicas calculadas en los puntos críticos para ambos conjuntos de funciones base, lo que le confiere una adicional estabilidad a este radical. Por otra parte, el análisis NBO muestra numerosas transiciones donador-aceptor, siendo las más importantes y significativas aquellas transiciones producidas desde los orbitales enlazantes sigma hacia orbitales antienlazantes sigma que aquellas observadas desde los pares libres de los átomos de N y O hacia los orbitales sigma antienlazantes.

CONCLUSIONES: Las estructuras moleculares del radical TEMPO fueron determinadas teóricamente usando los métodos B3LYP/6-31G* y B3LYP/6-311++G**. Las propiedades estructurales, electrónicas y topológicas fueron predichas usando ambos niveles de cálculos donde se observa una notable influencia del conjunto de funciones base sobre todas las propiedades. El análisis AIM revela una alta estabilidad del radical debido a la presencia de la interacción H---H mientras que las numerosas transiciones donador-aceptor calculadas del estudio NBO desde los orbitales enlazantes a orbitales antienlazantes soportan la gran estabilidad de este radical. Los altos valores de energías GAP mediante los orbitales fronteras confirman la alta estabilidad y la poca reactividad de este radical, como comparado con una serie de isotiazoles derivados con propiedades antivirales (-4,5; -3,9 eV) [7].

REFERENCIAS:

- [1] C. C. Rivera Vallejo, C. Pérez Berumén, O. Pérez Camacho, Mat. Avanzados, (2014) 63-70.
- [2] Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [3] D. Romani, S.A. Brandán, Comp. & Theoretical Chem., 1061 (2015) 89-99.
- [4] M. B. Márquez, S. A. Brandán, Int. J. Quantum Chem. 114 (2014) 209-221.
- [5] F. Biegler-Köning, J. Schönbohm, D. Bayles, AIM2000; A Program to Analyze and Visualize Atoms in Molecules, J. Comput. Chem. 22 (2001) 545.
- [6] E.D. Glendening, J.K. Badenhoop, A.D. Reed, J.E. Carpenter, F. Weinhold, NBO 3.1; Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin; Madison, WI, 1996.
- [7] D. Romani, M.J. Márquez, M.B. Márquez, S.A. Brandán, J. Mol. Struct. 1100 (2015) 279-289.