



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

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

**ESTUDIO DE LA PARTICIPACIÓN DE LOS EFECTOS ESTEREOELECTRÓNICOS  
EVALUADOS A TRAVÉS DE LAS CONSTANTES DE ACOPLAMIENTO  $^1J_{C-H}$ , SUS  
COMPONENTES Y ANÁLISIS DE ORBITALES EN MOLÉCULAS ORGÁNICAS CON  
HETEROÁTOMOS**

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q.F.B. MARTHA ELENA BUSCHBECK ALVARADO

TUTOR: DR. GABRIEL EDUARDO CUEVAS GONZÁLEZ-BRAVO    AÑO:2010





Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## **AGRADECIMIENTOS**

Este proyecto se realizó en el Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) ocupando los recursos de cómputo otorgados por la Dirección General de Servicios de Cómputo Académico (DGSCA) de la UNAM, bajo la dirección del Dr. en C. Gabriel Eduardo Cuevas González Bravo con el 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 a través del proyecto con clave IN203510-3, y por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por medio del proyecto número 49921. Así mismo, se recibió el estímulo económico asignado por CONACyT a través de una beca para estudios de maestría durante los semestres 2007-2 y 2008-1.

*A mi querida familia por su apoyo insustituible, infinito cariño y la motivación constante y vital que me fortalece minuto a minuto.*

## Índice

Glosario	iii
I. Introducción	v
II. Antecedentes	1
III. Hipótesis	15
IV. Objetivo	16
V. Metodología	17
1. Optimización de geometrías	18
2. Determinación de constantes de acoplamiento y sus componentes	24
3. Análisis NBO	29
4. Expresión general para curvas de potencial	30
5. Equipo de cómputo	31
VI. Resultados y análisis de resultados	32
1. dimetilamina	32
2. dimetilamina anión	56
3. dimetiléter	70
4. dimetiléter protonado	84
5. dimetilsulfuro	107
6. dimetilsulfuro protonado	136
VII. Conclusiones	152
VIII. Referencias	153
IX. Anexos	155

## Glosario

A continuación se presentan las definiciones simplificadas para algunos de los términos y acrónimos empleados en esta tesis.

DFT	<i>Density Functional Theory</i> . Teoría de funcionales de la densidad.
B3LYP	Dentro de la Teoría de funcionales de la densidad, combinación de los funcionales de intercambio Becke de 3 parámetros y de correlación de Lee, Yang y Parr.
DSO	Interacción espín-orbital diamagnética que representa la interacción directa espín-espín de los núcleos a través del espacio.
PSO	Interacción espín-orbital paramagnética que representa la interacción entre el momento magnético del espín nuclear y el momento magnético resultante de los momentos angulares electrónicos de los electrones individuales en un átomo.

FC	Contacto de Fermi que está relacionado a la interacción entre el momento magnético del núcleo y el momento magnético asociado al espín de los electrones cercanos al núcleo.
SD	Interacción espín-dipolar que describe la energía de interacción entre el momento magnético nuclear y el momento angular del espín electrónico.
NBO	<i>Natural Bond Orbitals</i> . Orbitales naturales de enlace, que son orbitales híbridos obtenidos a partir de la suma de las poblaciones atómicas de todos los orbitales atómicos.
Energía de delesión	Energía asociada a la eliminación de ciertas interacciones entre dos orbitales atómicos en el marco del análisis NBO.

## Introducción

Las interacciones entre orbitales resultan de gran importancia cuando están involucrados pares de electrones no enlazantes, modificando la conformación de algunas moléculas. Uno de estos efectos es conocido como efecto anomérico, el cual está definido como una preferencia por la conformación gauche en un segmento que incluye un heteroátomo en sistemas del tipo R-X-C-Y.

Los equilibrios conformacionales, en especial aquellos que están relacionados a una preferencia distinta a la observada en sistemas que no contienen sustituyentes electronegativos, están determinados por un balance de varios factores independientes, ya que ningún efecto electrónico es tan dominante que sea capaz de explicar por sí solo todas las observaciones experimentales.

Una forma de analizar este balance, es a través del estudio de perfiles de energía utilizando un análisis de Fourier en términos de tres componentes que representan barreras rotacionales, atribuyéndole a cada uno de estos términos un sentido físico, de modo que el término lineal considera a las interacciones dipolares, el término cuadrático involucra a los efectos estereoelectrónicos y el cúbico constituye un factor estérico.<sup>1</sup>

En este trabajo, se busca relacionar y evaluar la participación de cada uno de los efectos estereoelectrónicos en algunos sistemas representativos de éstos que

pueden servir como modelos para ilustrar dichas interacciones, ya que se ha observado que el término predominante no es la deslocalización como se ha manejado hasta el momento, sugiriéndose que lo que determina en mayor grado las observaciones experimentales es una interacción dipolar.<sup>2</sup>

Para cumplir este objetivo, se han estudiado los sistemas dimetilamina, anión de dimetilamina, dimetiléter, dimetiléter protonado, dimetilsulfuro y dimetilsulfuro protonado, utilizando un análisis de Fourier de forma análoga al trabajo realizado por Pople et al.<sup>1</sup> Para este fin se han utilizado métodos computacionales para la optimización completa de cada uno de los sistemas, así como la optimización restringida en variaciones de  $10^\circ$  para los enlaces relevantes para cada uno de ellos, obteniendo energías totales, distancias de enlace, contribuciones de cada uno de los orbitales que resultan más relevantes energéticamente utilizando el método NBO (Natural Bond Orbital),<sup>3</sup> así como las constantes de acoplamiento  $^1J_{C-H}$  y cada uno de sus componentes, ya que son un índice de la contribución de los efectos estabilizantes en las moléculas.

Todos los cálculos fueron realizados utilizando Gaussian 03,<sup>4</sup> mediante el funcional híbrido B3LYP y la base 6-311++G (2d, 2p).



## II. ANTECEDENTES

Los efectos estereoelectrónicos contribuyen a la definición de la estructura molecular, que describe la posición en el espacio de todos los átomos que constituyen una molécula y puede estar definida en términos de coordenadas cartesianas, en coordenadas oblicuas, o en términos de coordenadas internas.<sup>5</sup>

Estos sistemas de coordenadas describen la estructura de las moléculas completamente, tanto en un sentido constitucional, como en un sentido estereoquímico, el cual se ocupa de su configuración y de su conformación.

La constitución de una molécula denota el número, tipo y conectividad de sus átomos de manera bidimensional. La configuración indica un arreglo espacial de los átomos en el que moléculas de igual constitución serán distinguidas por sus elementos de simetría. Un cambio en configuración implica diferencias en los ángulos diedros y para que esto ocurra, normalmente se requiere de la ruptura de enlaces, para lo cual se requieren energías mayores a 20 kcal/mol (una kilocaloría equivale a 4.1868 kilojoules). Por otro lado, la diferencia en conformación entre moléculas está dada por el arreglo rotacional sobre todos los enlaces que las forman, el cual está definido por la magnitud y signo de todos los ángulos de torsión relacionados; este proceso no requiere más de 10 kcal/mol, es decir, que ocurre con gran rapidez a temperatura ambiente.<sup>6</sup> Muchas de las conformaciones que puede adquirir una molécula no corresponden a mínimos

energéticos, y aquellos que sí lo son se denominan isómeros conformacionales o confórmeros. Un isómero conformacional es un tipo de estereoisómero (isómeros de constitución idéntica, con distinto arreglo de sus átomos en el espacio) que difiere en su o sus ángulos de torsión.<sup>5</sup>

En términos de la conformación o conformaciones de las moléculas, es posible interpretar o predecir sus propiedades físicas y químicas, así como su contenido energético.<sup>5</sup> A este estudio se le conoce como análisis conformacional.

La primera incursión en el análisis conformacional fue hecha con la descripción de un carbono tetraédrico que realizó Emmanuel Paterno,<sup>7</sup> pero no fue hasta 1874 cuando Le Bel y van't Hoff propusieron que la geometría tetraédrica del carbono exige, en forma generalizada, que el ángulo interno de enlace entre dos carbonos tetraédricos sea de  $109.2^\circ$ , por lo que Baeyer en 1885 sugirió que los cicloalcanos tetraédricos deben sufrir cierta tensión angular en función del número de carbonos que conforman la molécula.<sup>8</sup> Posteriormente Sachse propuso que en el caso de la conformación de silla para el ciclohexano, al no ser plana, los ángulos internos de enlace están libres de tensión. En esta conformación se definen las posiciones axiales y ecuatoriales para los dos hidrógenos unidos a cada carbono, iniciando así el desarrollo del análisis conformacional.<sup>9</sup> Esta descripción del ciclohexano, no muy aceptada al principio, fue demostrada en 1953 gracias a estudios estructurales de tipo

crystallographic X-ray studies performed by Kohlrausch and Hassel in which it was observed that the existence of equatorial and axial bonds in the chair form of this compound,<sup>10</sup> and in 1950 Barton explained its chemical reactivity, equilibrium and physical properties in terms of its conformation, considering thus the chemical consequences that the different conformations in cycles with substituents would have.<sup>11</sup>

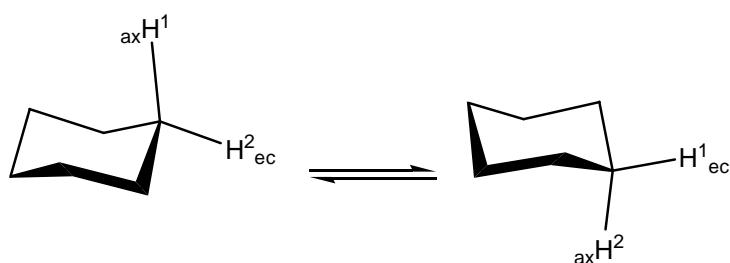


Figura II.1. Inversión del ciclohexano

In 1907, Thomson proposed for the first time that when two atoms share their electrons, a chemical bond is formed, responsible for the union between them.

Atomic orbitals are a mathematical construction that describes the shape, size and orientation of a region in space where the probability of finding an electron exists. Interactions between orbitals are of great importance, since in addition to being used to understand the chemical bond, it has been observed that they not only give rise to effects in the conformation of molecules in an excited state, but also when they are involved in pairs of non-bonding electrons. The study of this type of interactions began in 1939 when Mulliken,<sup>12</sup> studying the deviations in the UV spectra of dienes

conjugados de cadena abierta, denominó interacción hiperconjugativa al fenómeno de deslocalización electrónica en sistemas saturados. Mulliken atribuyó a esta interacción entre orbitales una restricción en la libre rotación y un acortamiento en las distancias C-C.

X = O, N

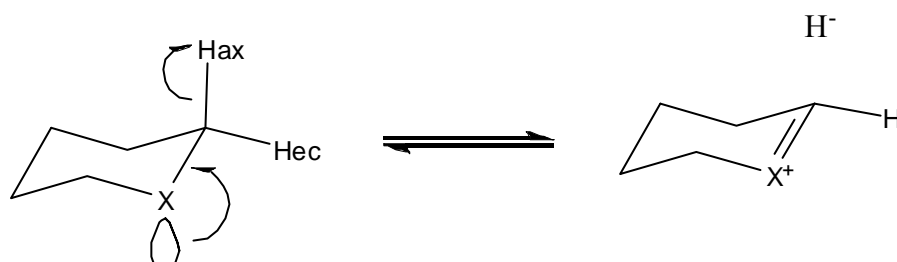


Figura II.2. Hiperconjugación: en el lenguaje de Cieplak:  $n_x \rightarrow \sigma^*_{CH}$ . Híbrido de resonancia de enlace-no enlace (X = O, N)

En 1958, Bohlmann describió un grupo de bandas características que se presentaban en el espectro infrarrojo de derivados piperidínicos conformacionalmente fijos, encontrando frecuencias de elongación cuando al menos dos enlaces C-H se encontraban en posición *trans* al *axial* respecto al par libre de electrones del nitrógeno vecinal.<sup>13</sup> A estas bandas características se les llamó bandas de Bohlmann, y actualmente se ha propuesto que este efecto se debe a una interacción hiperconjugativa entre el par libre del nitrógeno, que es un orbital donador de electrones con alta energía, con el orbital sigma de

antienlace del carbono-hidrógeno antiperiplanar, que es un aceptor de electrones con baja energía.

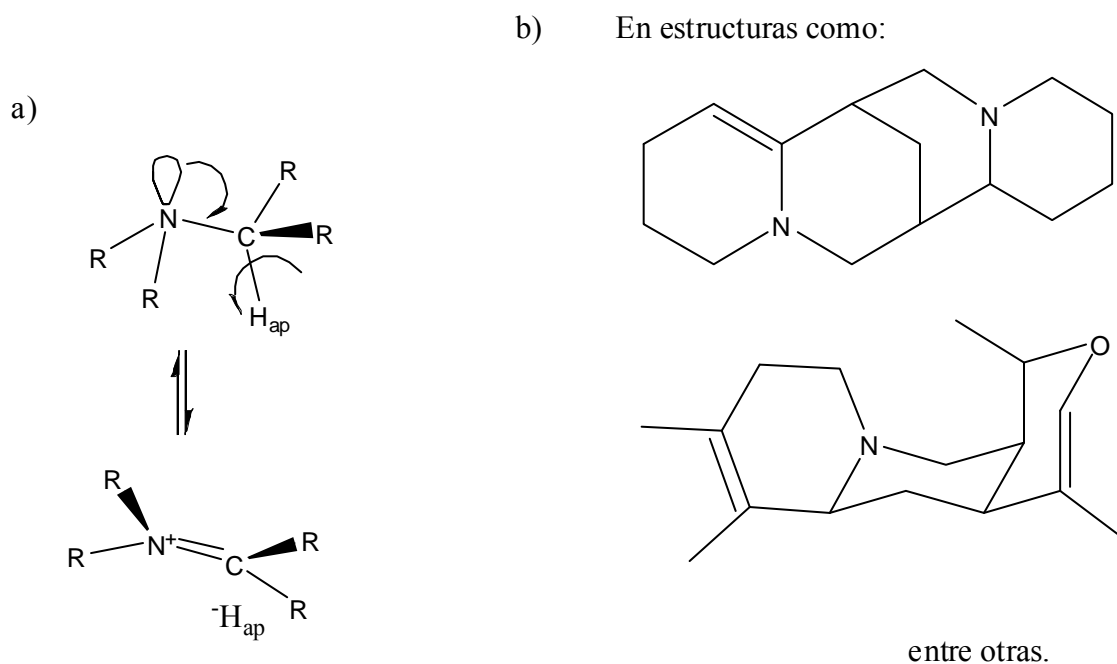


Figura II.3. a) Origen del fenómeno de las bandas de Bohlman, b) Ejemplo de estructuras analizadas por Bohlmann

En 1959, Dewar estableció la importancia de la hiperconjugación, indicando que éste es el principal efecto estabilizante en sistemas conjugados, aunque señaló que los equilibrios conformacionales también se atribuyen a repulsiones dipolares y en menor grado a efectos de resonancia.<sup>14</sup> Actualmente se sabe que los equilibrios conformacionales están determinados por un balance de varios factores independientes, ya que ningún efecto electrónico es lo suficientemente intenso como para explicar por sí solo todas las observaciones experimentales.

Las interacciones hiperconjugativas dependen de la orientación relativa de los enlaces y de los pares electrónicos libres de la molécula y, son inversamente proporcionales a la diferencia de energía entre los orbitales que están interactuando. Las manifestaciones espectroscópicas de estas interacciones estereoelectrónicas resultan de gran utilidad para la obtención de modelos moleculares, ya que se ha observado que estos efectos debilitan los enlaces C-H y atenúan la contribución del contacto de Fermi a la constante de acoplamiento C-H a un enlace.<sup>15</sup>

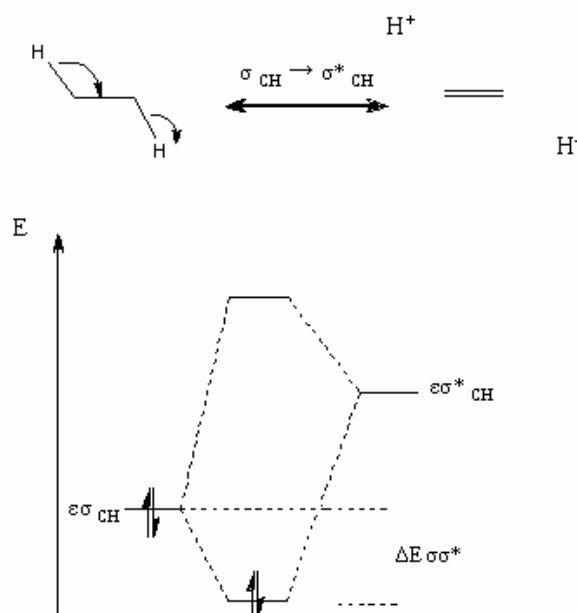


Figura II.4. Interacción hiperconjugativa donador-aceptor que involucra un orbital  $\sigma_{\text{CH}}$  ocupado y un orbital  $\sigma^*_{\text{CH}}$  desocupado.

En 1961, Martin Karplus propuso una relación entre las funciones de onda (que son ecuaciones que describen el comportamiento ondulatorio de los electrones) y

las interacciones  ${}^3J_{\text{H-C-C-H}}$  observadas en la espectroscopia de resonancia magnética nuclear, demostrando que la magnitud de la constante de acoplamiento depende de las desviaciones del apareamiento perfecto en la función de onda para átomos no enlazados, con aplicaciones al estudio de interacciones estereoelectrónicas como la hiperconjugación.<sup>16</sup>

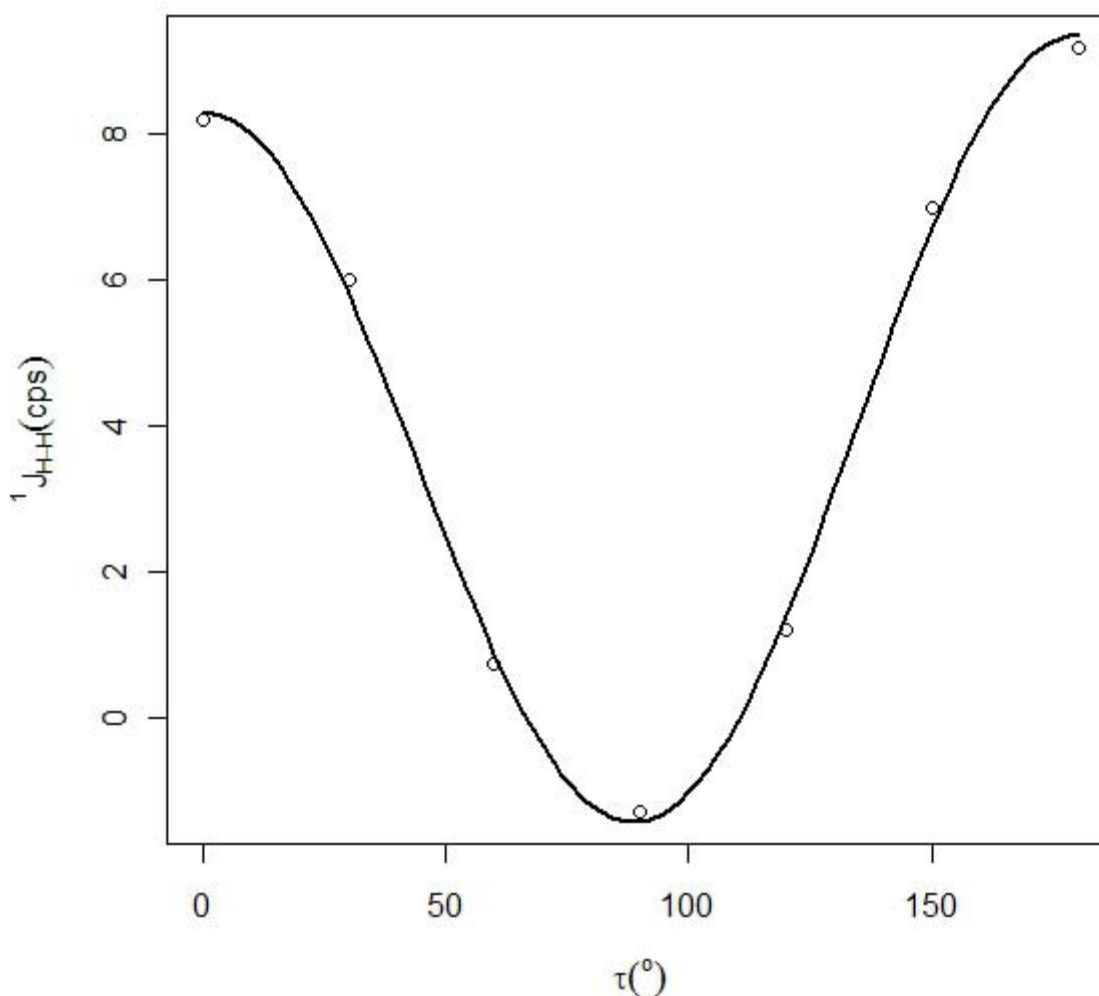


Figura II.5. Curva de Karplus en donde se graficó la constante de acoplamiento del protón vecinal  $J_{\text{HH}'}$  en etano como función del ángulo diedro  $\tau$ . La curva fue dibujada asumiendo una dependencia  $\cos^2 \tau$ .

Una forma de analizar equilibrios conformacionales, es a través del estudio de perfiles de energía, utilizando diagramas en los que se representa sobre el eje vertical, la energía total de los isómeros conformacionales en función de la posición de los núcleos que forman a la molécula; y sobre el horizontal, el progreso del cambio conformacional. En estos diagramas, cada etapa elemental está dada por el cambio en uno o más ángulos de torsión, la formación de diferentes conformeros y el contenido energético de cada uno de ellos.<sup>17</sup> Acotando este análisis a la rotación interna de los sistemas de átomos, resulta más conveniente analizar los factores que influyen específicamente sobre las fuerzas que ejercen los átomos entre sí; ya que la rotación interna proviene de interacciones entre enlaces químicos o grupos al final de los enlaces sobre los que se genera la rotación. Para este fin, resulta más conveniente utilizar diagramas en los que se grafica únicamente la energía potencial, la cual dependerá de las fuerzas que ejerzan los átomos entre sí.

Las series de Fourier constituyen una de las más antiguas partes del análisis matemático, que en el ámbito de la física se han utilizado para el estudio del comportamiento de ondas y actualmente juegan un papel central en el estudio del sonido, la conducción de calor, y las ondas electromagnéticas entre muchos otros fenómenos. Esta enorme gama de aplicaciones se debe a que diversas clases de funciones pueden ser representadas por series de Fourier.<sup>18</sup>



La descripción de la energía potencial para la rotación interna en una molécula, requiere de una función analítica que la represente adecuadamente. Para este problema, la función de energía potencial  $f(\tau)$  es una función periódica del ángulo dihedro  $\tau$  con periodo  $T$  y definida en el intervalo  $[-T/2, T/2]$ . Esta propiedad de periodicidad, llevó a Pople y a sus colaboradores en 1972 a utilizar el análisis de Fourier para representar la función  $f(\tau)$  y racionalizar sus componentes electrónicas y estéricas con base en el comportamiento de ciertas moléculas de referencia y las propiedades conocidas de los átomos que las conformaban. De esta forma, Pople et al. evaluaron estos diagramas través de series de Fourier truncadas. Al evaluar el comportamiento de varias moléculas representativas, ellos le atribuyeron un sentido físico a cada uno de los términos de la ecuación de modo que al descomponer las ecuaciones en tres términos lineales, consideraban a las interacciones dipolo-dipolo, a los efectos estereoelectrónicos (dados por las interacciones hiperconjugativas) y a factores estéricos, asignados a los primeros términos de la ecuación.<sup>1</sup>

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) es una de las herramientas más importantes para la determinación de la estructura y conformación molecular, ya que las constantes de protección nuclear (la protección nuclear es una perturbación causada por los electrones que rodean al

núcleo reduciendo su campo magnético) y de acoplamiento espín-espín proporcionan datos acerca de la estructura electrónica de una molécula.

En espectroscopia de resonancia magnética nuclear, al aplicar radiación electromagnética a un núcleo, la componente magnética de la radiación interacciona con el momento magnético asociado al espín del núcleo, induciendo transiciones entre los niveles de energía de espín previamente desdoblados mediante la aplicación de un campo magnético externo uniforme, las cuales permiten la determinación de estructuras moleculares.

En física una constante de acoplamiento es un número que determina la fuerza de una interacción. Las interacciones magnéticas que se producen entre los núcleos vecinos de una misma molécula dan lugar al acoplamiento espín-espín en RMN; la medición de este acoplamiento da origen a la constante de acoplamiento espín-espín,  $J$ .<sup>19</sup> El acoplamiento de los momentos magnéticos nucleares está dado por un mecanismo directo que se observa en sólidos, que se da a través del espacio, y otro indirecto, que se presenta a través de los electrones; sin embargo, para la medición de la resonancia magnética nuclear en solución, sólo el mecanismo electrónico es relevante. Existen cuatro mecanismos electrónicos que contribuyen a la magnitud de esta constante. Estos términos son las interacciones espín-orbital diamagnética (DSO) y paramagnética (PSO), que representan interacciones del campo magnético de los núcleos mediadas por las corrientes

electrónicas; y el contacto de Fermi (FC), y la interacción espín-dipolar (SD) que representan una respuesta a la interacción entre los momentos magnéticos asociados con el espín nuclear y los espines de los electrones.<sup>20</sup>

La contribución DSO representa la interacción directa espín-espín de los núcleos a través del espacio. Ésta refleja la dependencia del Hamiltoniano molecular de los momentos nucleares magnéticos de los núcleos. La contribución PSO representa la interacción entre el momento magnético del espín nuclear y el momento magnético resultante de los momentos angulares electrónicos de los electrones individuales en un átomo. Es una respuesta de los orbitales moleculares al momento magnético nuclear.

El contacto de Fermi está relacionado a la interacción entre el momento magnético del núcleo y el momento magnético asociado al espín de los electrones cercanos al núcleo. Por otra parte, la contribución espín-dipolar describe la energía de interacción entre el momento magnético nuclear y el momento angular del espín electrónico.

Dado que la constante de acoplamiento y sus componentes dependen de la distribución de los electrones en un enlace, son un índice de la interacción entre átomos, por lo que representan una importante fuente de información acerca de cómo está enlazada la molécula y de los mecanismos de transmisión electrónica, lo cual se puede estudiar de manera análoga al análisis de Fourier en una curva

de energía potencial, haciendo un análisis sobre la constante de acoplamiento y sus componentes en relación a la conformación del sistema bajo estudio.

Así como la constante de acoplamiento es una manifestación espectroscópica de las interacciones estereoelectrónicas, la interacción entre orbitales también se hace manifiesta en los efectos estereoelectrónicos, por lo que es importante evaluar la energía que está involucrada en estos procesos, así como la determinación de la contribución energética de cada uno de los orbitales involucrados. Para ello, es posible utilizar métodos computacionales, los cuales permiten analizar la densidad electrónica definiendo la energía de una molécula estrictamente localizada a través de las propiedades electrónicas de los sistemas químicos, lo que la hace una herramienta fundamental para el estudio y comprensión del comportamiento molecular.

Algunos de los enlaces sobre los que puede ocurrir rotación interna son C-N, C-O, C-S. Estos enlaces además cuentan con pares de electrones libres que, por su naturaleza se pueden representar como orbitales localizados con requerimientos estéricos similares a los de los orbitales de enlace, haciendo posible su participación en una interacción estereoelectrónica. Por esta razón, el estudio de las moléculas más sencillas que contengan dichos enlaces es de gran utilidad para obtener información acerca de su conformación, de su rotación interna, y de todos aquellos efectos que juegan un papel en sus interacciones

estereoelectrónicas. Algunas de estas moléculas, que fueron elegidas con la posibilidad de que mantengan simetría para facilitar su estudio, son la dimetilamina, el dimetiléter, el dimetilsulfuro, el dimetilsulfóxido y la dimetilsulfona.

La dimetilamina está constituida por un átomo de nitrógeno enlazada a un hidrógeno y dos grupos metilo con orbitales  $sp^3$ , los cuales se dirigen hacia los vértices de un tetraedro, en donde tres de estos orbitales traslapan orbitales  $s$  de hidrógeno y carbonos, mientras que el cuarto contiene un par de electrones no compartidos.

Los compuestos derivados del oxígeno, como el dimetiléter poseen, al igual que los derivados del nitrógeno, configuración tetraédrica. En el caso del dimetiléter, el oxígeno se encuentra enlazado a dos grupos metilo y dos pares de electrones libres, uno con simetría  $\pi$  y otro con simetría  $\sigma$ , donde el orbital de tipo  $\pi$  tiene mayor energía que el orbital  $\sigma$ , por lo que orbital de no-enlace  $n_\pi$  tiene mayor capacidad donadora.

Debido a que el tamaño de los orbitales depende del tipo de carga y electronegatividad del núcleo, los electrones en átomos más electronegativos como el oxígeno se encuentran bajo la influencia de una carga nuclear más grande, por lo que el orbital del par libre en este átomo es menos difuso, es decir, con menor capacidad donadora que en el nitrógeno.

Como el azufre pertenece al mismo grupo que el oxígeno, en sus derivados se observan propiedades conformacionales y efectos estereoelectrónicos cuantitativamente similares a las de los sistemas que contienen oxígeno.<sup>21</sup>

En ausencia de efectos diferentes a los estereoelectrónicos, la geometría preferida sobre cada enlace en una molécula será aquel que maximice las interacciones entre el par libre con mejor capacidad donadora y el enlace con mejor capacidad aceptora, que en general será una orientación en la que la interacción  $n-\sigma^*$  (par libre con mayor capacidad donadora) y  $\sigma-\sigma^*$  (enlace con mayor capacidad aceptora) son antiperiplanares.<sup>22</sup>

Al protonar o desprotonar a cualquiera de estas moléculas, es posible modificar la capacidad atractora o donadora de los heteroátomos estudiados, abriendo la posibilidad de analizar el efecto de esta protonación o desprotonación en los efectos estereoelectrónicos que presentan.

### III. HIPÓTESIS

- ♦ El efecto dipolar predomina sobre los efectos estereoelectrónico y estérico en la rotación interna de los sistemas dimetilamina, anión de la dimetilamina, dimetiléter, dimetiléter protonado, dimetilsulfuro, y dimetilsulfuro protonado.
- ♦ La interacción entre átomos de los sistemas dimetilamina, dimetilamina desprotonada, dimetiléter, dimetiléter protonado, dimetilsulfuro, y dimetilsulfuro protonado es controlada por los efectos dipolares y estereoelectrónicos, reflejándose en la magnitud de la constante de acoplamiento y sus componentes.
- ♦ Los orbitales más externos en el heteroátomo de los sistemas dimetilamina, dimetilamina desprotonada, dimetiléter, dimetiléter protonado, dimetilsulfuro, y dimetilsulfuro protonado participan en mayor grado en la hiperconjugación que los orbitales más cercanos al núcleo.

#### IV. OBJETIVOS

- ♦ Determinar el papel que juega cada uno de los principales efectos, estereoelectrónico, dipolar y estérico en la rotación interna de los sistemas dimetilamina, anión de la dimetilamina, dimetiléter, dimetiléter protonado, dimetilsulfuro, y dimetilsulfuro protonado.
- ♦ Identificar la interacción entre átomos de los sistemas dimetilamina, dimetilamina desprotonada, dimetiléter, dimetiléter protonado, dimetilsulfuro, y dimetilsulfuro protonado a partir de la constante de acoplamiento y sus componentes.
- ♦ Determinar la participación de cada uno de los orbitales pertenecientes al heteroátomo en la hiperconjugación que tiene lugar en los sistemas dimetilamina, dimetilamina desprotonada, dimetiléter, dimetiléter protonado, dimetilsulfuro, y dimetilsulfuro protonado.



## V. METODOLOGÍA

En general, los electrones son las entidades que determinan el comportamiento químico de las moléculas, y dado que éstos presentan características tanto de partícula como de onda, pueden describirse a través de una función que contemple su carácter ondulatorio y corpuscular. La ecuación de Schrödinger relaciona los parámetros ondulatorios, las energías total y potencial y la masa de una partícula para su descripción, incluyendo así la concepción dual de las partículas microscópicas:

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{8\pi m} \nabla^2 + V \right\} \Psi(x, y, z) = E\Psi(x, y, z)$$

donde  $\Psi$  es la función de onda,  $m$  es la masa de la partícula,  $\hbar$  es la constante de Planck reducida ( $\hbar=h/2\pi$ ),  $V$  es el campo de potencial en el que se mueve la partícula, y el operador  $\nabla^2$  es el equivalente a la diferenciación parcial respecto a las coordenadas en el espacio,  $x$ ,  $y$ , y  $z$ . El complejo conjugado de  $\Psi$  se interpreta físicamente como la probabilidad de distribución de la partícula.

La ecuación de Schrödinger para varias partículas tiene una forma similar, y al resolverla para  $\Psi$  con las condiciones de frontera apropiadas, se pueden obtener varias propiedades de la partícula, incluyendo su energía.<sup>23</sup>

## **Optimización de geometrías**

Siendo que la superficie de energía potencial describe la energía de las moléculas como una función de su geometría, es fundamental la obtención de geometrías en equilibrio partiendo de la configuración de núcleos y electrones que constituyen al sistema, a través de la optimización completa sin restricciones de las funciones que lo describen, para lo cual se emplean diversos métodos. El objetivo de los algoritmos utilizados es ajustar la superficie calculada a la superficie que se desea modelar, proceso que se conoce como química modelo.<sup>17</sup>

La mayoría de los métodos que permiten localizar los puntos estacionarios (mínimos energéticos y estados de transición) en la superficie de energía potencial lo hacen directamente, sin construir toda la superficie. Estos métodos utilizan la primera derivada de la energía potencial con respecto a los parámetros geométricos o vector gradiente; y los puntos en la superficie donde el gradiente o las fuerzas de los átomos en la molécula son cero, se le llama punto estacionario o puntos críticos. A la matriz de las segundas derivadas de la energía potencial con respecto a los parámetros geométricos se le conoce como matriz del hessiano o matriz de constantes de fuerzas armónicas. En un punto crítico, la diagonalización de la matriz de fuerza genera las frecuencias vibracionales y los modos normales. Al número de valores propios negativos del hessiano (número de segundas derivadas en la diagonal de la matriz que son negativas) se le

conoce como índice del punto crítico y corresponde al número de frecuencias imaginarias en un punto crítico. Un índice de cero indica que la estructura corresponde a un mínimo en la superficie de potencial, puesto que los valores de las segundas derivadas son positivos implicando que las frecuencias son reales; y un índice de uno señala que el punto estacionario corresponde a un punto de silla de primer orden o estado de transición. Los puntos de silla son máximos en una dirección, por lo que en esa dirección la segunda derivada es negativa; en el resto de las direcciones el punto de silla es un mínimo, por lo que las segundas derivadas son positivas.<sup>23</sup>

El vector propio del hessiano correspondiente al valor propio del signo negativo, o el modo normal de vibración asociado a la frecuencia imaginaria, representa el movimiento a lo largo de la trayectoria de reacción y se denomina vector de transición. Un punto de silla de orden  $n$  tiene  $n$  valores propios negativos del hessiano, y por lo tanto,  $n$  frecuencias imaginarias, y corresponde a un punto que es un máximo en  $n$  direcciones.

Para la optimización de la geometría, se pueden aplicar diferentes métodos computacionales dependiendo de las características del sistema en estudio, así como de la capacidad de cómputo con que se cuenta para resolver así, de manera aproximada, la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo.<sup>17</sup>

Para sistemas moleculares grandes, es preciso efectuar simplificaciones en el modelo teórico, esto se logra utilizando los métodos semiempíricos y la mecánica molecular, que dependen de la parametrización. En el caso de sistemas constituidos por un conjunto grande de átomos, es necesario aplicar métodos estadísticos, para los cuales es necesario conocer las interacciones entre al menos un par de átomos o moléculas, que pueden obtenerse de cálculos *ab initio*.

Los cálculos *ab initio* o cálculos a primeros principios, utilizados para la optimización de moléculas pequeñas, requieren únicamente definir el tipo de núcleos atómicos involucrados, sus coordenadas, la carga y multiplicidad del sistema, así como el nivel de cálculo o modelo teórico por resolver y las funciones de base que representan a los orbitales atómicos. Para realizar estos cálculos se emplean constantes fundamentales de la física como la carga y la masa del electrón y de las partículas nucleares, la rapidez de la luz, la constante de Planck, etc.

Una aproximación utilizada para realizar cálculos *ab initio* es la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT por sus siglas en inglés) que se sustenta en el teorema de Hohenberg y Kohn, que establece que es posible expresar la energía del estado basal y las demás propiedades electrónicas del sistema químico en estudio en términos únicamente de la densidad electrónica, es decir, que la energía del estado basal es funcional (función de una función) de la densidad

electrónica, utilizado para moléculas con estados basales no degenerados (un estado degenerado es aquél en el que se presentan tres funciones de onda para las que la energía resulta la misma; mientras más simétricos son los sistemas, mayor degeneración presentan)<sup>24</sup>, y esta aproximación tiene la ventaja de que al menos parte de la correlación electrónica es introducida con un bajo costo computacional.<sup>17</sup> En el marco de esta teoría se han desarrollado varias aproximaciones a los funcionales de intercambio y correlación corregidos por el gradiente, que mejoran el funcional de la energía de intercambio y correlación mediante la variación de la densidad electrónica con la posición; entre éstas se encuentra el funcional de Becke de intercambio y el funcional de correlación de Lee-Yang-Parr.<sup>17</sup>

Por otro lado, en los métodos DFT y en la mayoría de los métodos que están basados en la función de onda, es necesario utilizar un conjunto de funciones matemáticas potencialmente infinitas conocidas como conjunto de base, que también son llamadas orbitales atómicos, a partir de las cuales se construye la función de onda. El tipo de funciones empleadas influye directamente en la precisión de un cálculo, por lo que es importante emplear el mayor número de funciones de base para lograr el nivel de precisión deseado, que las limitaciones computacionales imponen.<sup>17</sup>

En este trabajo la geometría se optimizó y se obtuvo la energía y frecuencias vibracionales, utilizando el funcional de intercambio de Becke y el funcional de correlación de Lee-Yang-Parr ajustado por una ecuación de 3 parámetros (B3LYP). Se empleó la base 6-311++G (2d, 2p), que es una base doble  $\xi$  (DZ) de valencia dividida que incluye polarización y funciones difusas en los átomos pesados y ligeros.<sup>17</sup>

Los funcionales híbridos de intercambio y correlación son muy utilizados porque proporcionan buenos resultados en las geometrías al equilibrio, frecuencias vibracionales, momentos dipolares y en la energía de atomización. Éstos mezclan los funcionales de intercambio y correlación corregidos por el gradiente con otro tipo de expresiones. En el método B3LYP se utiliza la energía de intercambio Hartree-Fock y funcionales que dependen de la densidad; el número 3 se debe a que hay tres coeficientes que definen el tipo de combinación.

Una base mínima (MBS por sus siglas en inglés) contiene exactamente el número necesario de funciones para representar los orbitales atómicos de los átomos en las moléculas. La base DZ de valencia dividida contiene exactamente dos veces el número de funciones de la base mínima para los orbitales de valencia y, ya que los orbitales atómicos de *core* son insensibles al ambiente químico y no participan en la formación del enlace químico, para estos orbitales se utilizan sólo las funciones de la MBS. El duplicar el número de funciones de

base, permite una mejor descripción de los orbitales, ya que la distribución electrónica es distinta en diferentes direcciones (anisotropía). En particular, la base 6-311G, utiliza 6 funciones gaussianas primitivas para los orbitales de core, y los orbitales de valencia se representan por tres funciones contraídas a partir de cinco primitivas.

Una base con polarización incluye funciones que tienen un momento angular superior en uno a la de la última función de la capa de valencia (funciones  $2p$  para el H,  $3d$  para los elementos de la primera fila, etc.) permitiendo cambiar la forma de los orbitales. Estas funciones de polarización no están ocupadas en el estado fundamental del átomo considerado, pero permiten la polarización de la densidad electrónica hacia las zonas del enlace en la molécula.

La incorporación de funciones difusas permite a los orbitales ocupar un espacio mayor, ya que se extienden a zonas lejanas del núcleo, describiendo mejor la parte final de la función de onda y a los electrones que se encuentran distantes del núcleo.

La base 6-311++G(2d, 2p) es útil para describir interacciones entre electrones no compartidos,<sup>17</sup> ya que incorpora polarización con dos funciones d (2d) para describir a los átomos pesados y dos funciones p (2p) para describir a los hidrógenos, además de agregar funciones difusas en los átomos pesados y ligeros (++).

## **Determinación de constantes de acoplamiento y sus componentes**

Una de las técnicas espectroscópicas más importantes es la resonancia magnética nuclear, la cual se ocupa del comportamiento de los espines nucleares de los átomos dentro de un campo magnético y su descripción completa implica no sólo la determinación de constantes de apantallamiento y desplazamientos químicos, sino también las constantes de acoplamiento espín-espín ( $J$ ), ya que éstas dependen de la distribución de los electrones en un enlace, por lo que representan una fuente importante de información acerca de cómo está enlazada la molécula en estudio. Utilizando los principios de la mecánica cuántica, es posible calcular varias propiedades de la RMN, entre ellas, se ha conseguido calcular las  $J$ .

Con Gaussian 03 se puede determinar esta propiedad con cualquier método DFT utilizando la metodología de Cremer y colaboradores;<sup>20</sup> la cual está basada en la determinación de los cuatro mecanismos electrónicos que contribuyen a la magnitud de la  $J$ , de acuerdo a lo descrito por Ramsey,<sup>25</sup> y que son indispensables para una buena correlación entre los resultados experimentales y los calculados.

El cálculo de las  $J$  implementado por Cremer *et al.*<sup>20</sup> se lleva a cabo utilizando el formalismo perturbativo CP-DFT (teoría de funcionales de la densidad perturbada acoplada) dentro de un esquema analítico, donde es posible



incorporar en el hamiltoniano los efectos del campo magnético generado por los momentos magnéticos nucleares:

$$\mu_N = \hbar\gamma_N I_N$$

Donde  $\mu_N$  es el momento magnético del núcleo N,  $\gamma_N$  es la razón giromagnética, e  $I_N$  es el momento angular de espín del núcleo N. Dado que la J indirecta entre los núcleos A y B está dada por la derivada parcial mixta de la energía total respecto a los momentos angulares de espín de ambos núcleos, la energía del estado basal del sistema dependerá paramétricamente de  $\mu_N$ .

$$\underline{J}_{AB} = \frac{1}{h} \frac{\partial}{\partial \mathbf{I}_A} \circ \frac{\partial}{\partial \mathbf{I}_B} E(\mathbf{I}_A, \mathbf{I}_B, \dots) \Big|_{\mathbf{I}_A = \mathbf{I}_B = \dots = 0}$$

Para una molécula que está rotando rápidamente con ejes de rotación orientados arbitrariamente, como sería el caso de una molécula en fase gaseosa o solución, sólo es relevante la J escalar (isotrópica) dada por la traza Tr del tensor  $\underline{J}_{AB}$

$$J_{AB} = \frac{1}{3} \text{Tr} \underline{J}_{AB}$$

Estas tres últimas ecuaciones están dadas en unidades de frecuencia, y dependen de las razones giromagnéticas  $\gamma_A, \gamma_B$ , de los núcleos A, B; de modo que para estudios que requieren estudiar únicamente la naturaleza electrónica del acoplamiento espín-espín, es más apropiado utilizar una cantidad que sea independiente de  $\gamma_N$ . Así, se define la J reducida  $K_{AB}$ :

$$\underline{K}_{AB} = \frac{\partial}{\partial \mu_A} \circ \frac{\partial}{\partial \mu_B} E(\mu_A, \mu_B, \dots) \Big|_{\mu_A = \mu_B = \dots = 0}$$

En el marco de la teoría de varios cuerpos de Schrödinger, ésta puede descomponerse en los cuatro componentes relacionados a los cuatro mecanismos de acoplamiento, donde los términos DSO y PSO describen la interacción entre los momentos magnéticos de los núcleos y los de los orbitales, mientras que la interacción entre los momentos magnéticos de espín del electrón y de los núcleos está dada por los términos FC y SD:

$$K_{AB} = K_{AB}^{DSO} + K_{AB}^{PSO} + K_{AB}^{FC} + K_{AB}^{SD}$$

$$K_{AB}^{DSO} = \frac{1}{3} \int d^3 r \rho^{(0)}(r) \text{Tr} h_{AB}^{DSO}$$

$$K_{AB}^{PSO} = -\frac{2}{3} \langle \Psi^{(0)} | \hat{\mathbf{H}}_A^{PSO} | \Psi^{(B),PSO} \rangle$$

$$K_{AB}^{FC} = \frac{2}{3} \langle \Psi^{(0)} | \hat{\mathbf{H}}_A^{FC} | \Psi^{(B),FC} \rangle$$

$$K_{AB}^{SD} = \frac{2}{3} \langle \Psi^{(0)} | \hat{\mathbf{H}}_A^{SD} | \Psi^{(B),SD} \rangle$$

Donde el término DSO es bilineal en el momento magnético del núcleo  $\mu_N$ , expresándose como un operador tensorial y se escribe en forma de una integral del estado no-perturbado sobre la densidad  $\rho^{(0)}$ , mientras que el resto de los términos son lineales en el momento magnético del núcleo A ( $\mu_A$ ) y se expresan en términos de operadores vectoriales  $\hat{\mathbf{H}}_A^{PSO}$ ,  $\hat{\mathbf{H}}_A^{FC}$ , y  $\hat{\mathbf{H}}_A^{SD}$ . El término  $\Psi^{(0)}$  es la

función de onda en el estado basal y  $|\Psi^{(B)}\rangle$  es la función de onda perturbada, que representa la respuesta de la función de onda a los componentes del momento magnético del núcleo B.

En analogía a lo anterior, para el cálculo de  $K_{AB}$  en el marco de la teoría DFT, las contribuciones a las constantes de acoplamiento isotrópicas son:

$$K_{AB}^{DSO} = \frac{2}{3} \sum_k^{occ} \langle \phi_k^{(0)} | Tr \underline{h}_{AB}^{DSO} | \phi_k^{(0)} \rangle$$

$$K_{AB}^{PSO} = -\frac{4}{3} \sum_k^{occ} \langle \phi_k^{(0)} | \mathbf{h}_A^{PSO} | \phi_k^{(B),PSO} \rangle$$

$$K_{AB}^{FC} = \frac{2}{3} \sum_{k\sigma}^{occ} \langle \psi_{k\sigma}^{(0)} | \mathbf{h}_A^{FC} | \psi_{k\sigma}^{(B),FC} \rangle$$

$$K_{AB}^{SD} = \frac{2}{3} \sum_{k\sigma}^{occ} \langle \psi_{k\sigma}^{(0)} | \mathbf{h}_A^{SD} | \psi_{k\sigma}^{(B),SD} \rangle$$

Donde los términos DSO y PSO se expresan en términos de orbitales libres de espín  $\phi_k$ , mientras que los términos FC y SD se escriben en términos de orbitales dependientes de espín de Kohn-Sham (KS)  $\psi_{k\sigma}$  y se multiplican por un factor de dos; adicionalmente, los prefactores de 1/3 están dados por la ponderación isotrópica.

Los orbitales de espín de primer orden  $\psi_{k\sigma}^{(B),X}$  están dados por:

$$|\psi_{k\sigma}^{(B),X}\rangle = \sum_{a\sigma'}^{virt} \frac{\langle \psi_{a\sigma'}^{(0)} | \mathbf{F}_B^X | \psi_{k\sigma}^{(0)} \rangle}{\epsilon_k - \epsilon_a} |\psi_{a\sigma'}^{(0)}\rangle$$

Donde  $\epsilon_k - \epsilon_a$  son los denominadores de la energía, y  $F_B^X$  es el término de primer orden del operador perturbado de KS, que, en general, puede contener contribuciones del potencial de Hartree  $v_H$  y del potencial de intercambio y correlación (XC)  $v_{XC}$ .

De acuerdo con lo anterior, el cálculo de  $K_{AB}$  implica que la molécula es perturbada agregando un momento magnético al núcleo B (“núcleo perturbador”) y que el efecto de esta perturbación es seguido por el momento magnético del núcleo A (“núcleo receptor”); y, dado que  $K_{AB}$  se define como la segunda derivada respecto a  $\mu_A$  y  $\mu_B$ , por definición es simétrica, haciendo que en el cálculo, los núcleos perturbadores y receptores sean intercambiables.

Dentro de los funcionales utilizados para DFT, es recomendable utilizar el funcional B3LYP tanto para el cálculo de constantes de acoplamiento, como para el cálculo de propiedades electrónicas, debido a que en diversos estudios este funcional ha dado resultados con alta precisión;<sup>20,26,27</sup> adicionalmente, el cálculo de constantes de acoplamiento en la teoría de DFT es sensible a la función de base utilizada, por lo que es importante tener cuidado en la elección de éstas para realizar este tipo de cálculos.<sup>20,28,29</sup>

## **Análisis NBO**

Debido a que la carga atómica no es un observable mecanocuántico, se han desarrollado diversos métodos para analizar la función de onda y determinar esta propiedad de los átomos. Uno de estos métodos es el análisis de población, el cual trata de determinar el número de electrones asociados a un átomo u orbital en particular, subdividiendo a los orbitales en base al espacio en el que están centrados como se describe a continuación.

El análisis natural de población (NPA), desarrollado por Reed, Weinstock y Weinhold define los orbitales atómicos en una molécula basándose en la función de onda molecular, de esta manera, obtienen diferentes orbitales atómicos dependiendo del ambiente químico en el que se encuentren estos átomos.<sup>30,31,32,33,34</sup>

Al integrar la probabilidad de encontrar simultáneamente a dos electrones en dos puntos dados en el espacio, lleva a obtener una función de densidad reducida y los orbitales moleculares que resultan de la matriz de densidad reducida se llaman orbitales naturales, que tienen una ocupación máxima. De manera análoga, se obtienen los orbitales naturales atómicos (NAOs), los cuales son ortonormales, no sólo dentro de su centro atómico, sino con respecto al resto de las funciones propias en la molécula. La población atómica de cada NAO está dada a partir de los elementos de la diagonal de la matriz de densidad que se

forma a partir de los NAOs. Al sumar las poblaciones atómicas de todos los orbitales atómicos (AOs) centrados en un átomo en particular, se obtiene la población atómica natural.

Un enlace químico localizado se puede definir como un enlace en el que los electrones involucrados son compartidos únicamente por dos núcleos, por lo que se pueden construir híbridos partiendo de los anteriormente mencionados NAOs. A estos orbitales se les llama orbitales naturales de enlace (NBO).

Esta metodología fue implementada por Weinhold y colaboradores<sup>3</sup> en el programa Gaussian 03, en donde es posible hacer un análisis NBO completo con la determinación de energías de orbitales, así como el cálculo de los efectos que produce la eliminación de ciertas interacciones.

### **Expresión general para curvas de potencial**

Para evaluar todos los puntos calculados para energía potencial, constante de acoplamiento y sus componentes, y energías de orbitales *versus* ángulo diedro, se utilizó el programa estadístico R que ocupa un modelo de regresión lineal para obtener los coeficientes de las ecuaciones de Fourier.<sup>35</sup>

Estos coeficientes fueron analizados para cada uno de los sistemas estudiados utilizando la interpretación propuesta por Pople y colaboradores, quienes evaluaron curvas de potencial que relacionan a la constante de acoplamiento J

con el ángulo de torsión que mantienen los átomos involucrados, a través de series de Fourier finitas que contienen el menor número de términos de orden mínimo, que se requieren para darle el número adecuado de puntos críticos para la curva de potencial. Estas expansiones de Fourier tienen la forma general:

$$f(\phi) = A \cos 3\tau + B \cos 2\tau + C \cos \tau + D$$

Donde el término independiente es el valor de la ordenada al origen y los coeficientes de ajuste de la ecuación A, B, y C representan efectos físicos, de modo que el término  $3\tau$  considera a las interacciones dipolo-dipolo, el término  $2\tau$  involucra a los efectos estereoelectrónicos y el término  $\tau$  constituye el factor estérico, como lo definió Pople.<sup>1</sup>

### **Equipo de cómputo**

Para la obtención de todos los resultados que se presentan en este trabajo se utilizaron dos computadoras *Silicon Graphics, Inc.* que se enlistan a continuación.

- a. Estación de trabajo ocupada para visualización tipo  $O_2$  con procesador *MIPS R5000*.
- b. Estación de trabajo ocupada para procesamiento de cálculos tipo *Altix 350* con cuatro procesadores *Itanium 2*.

## VI. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

### Dimetilamina

En la figura VI.1 se presenta a la dimetilamina en la conformación inicial completamente optimizada, incluyendo la numeración arbitraria que se le asignó. Para el mínimo energético de esta molécula, el diedro C1-N2-C3-H4 tiene un valor de  $54.8^\circ$  y la distancia que guarda el H4 respecto al C3 es de  $1.1010 \text{ \AA}$ . La numeración utilizada para este mínimo energético se conservó para cada uno de los giros optimizados para esta molécula, de manera que se pudiera observar claramente el efecto del giro sobre los efectos estereoelectrónicos que se presentan en la molécula.

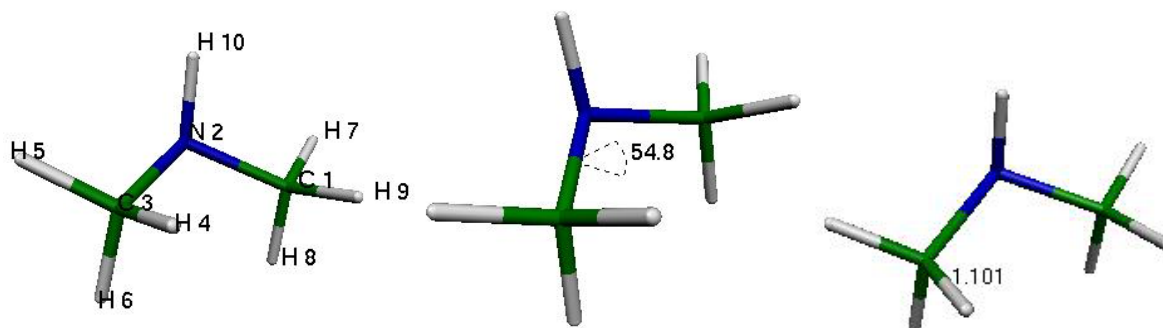


Figura VI.1. Mínimo energético de dimetilamina que muestra la numeración de los átomos asignada, diedro C1-N2-C3-H4 y distancia H4 – C3.

En la figura VI.2 se presenta la dispersión de los valores de distancia de enlace entre el C3 y el H4 respecto al ángulo diedro C1-N2-C3-H4. En esta gráfica, se puede observar que, la distancia máxima que guarda el hidrógeno H4 respecto al carbono C3 del grupo metilo es en el mínimo energético de la molécula, conformación en la que la dimetilamina se encuentra alternada. La distancia mínima entre estos dos átomos se observa cuando el ángulo diedro es de  $-20^\circ$ ;  $180^\circ$  y  $-180^\circ$  es decir, cuando se encuentran eclipsados estos grupos. Al ajustar la línea de tendencia para esta gráfica la ecuación derivada de la Ecuación de Fourier abajo presentada, se obtuvo un



coeficiente de determinación  $R^2$  de 0.3973 y los siguientes coeficientes, cabe señalar que el término predominante en la ecuación de Fourier está resaltado con negritas:

$$f = -0.0011 \cos 3\tau - 0.0019 \cos 2\tau + \mathbf{0.0025 \cos \tau} + 1.0933 ; R^2 = 0.3973$$

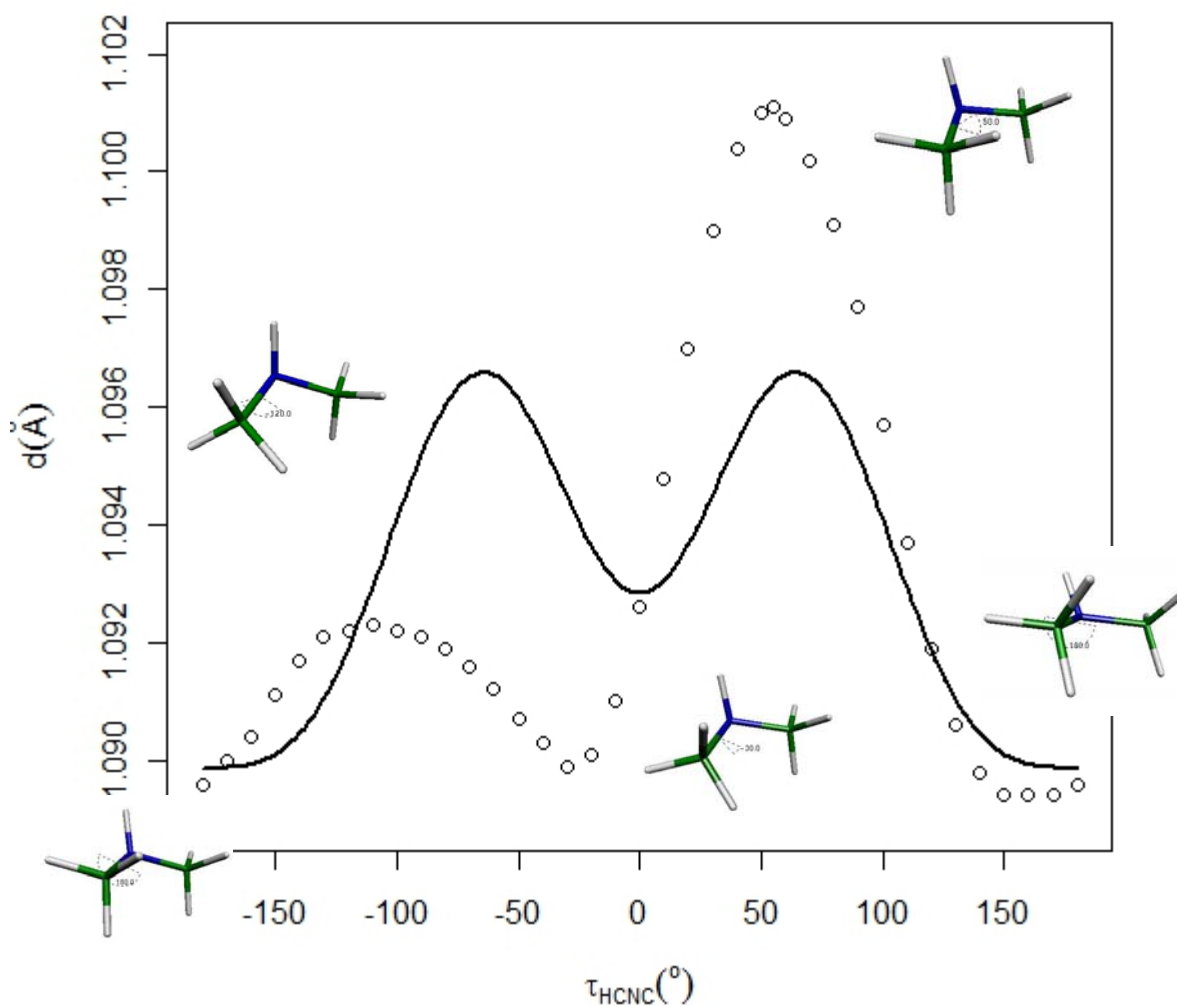


Figura VI.2. Gráfica de distancia C3-H4 vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetilamina de  $-180^\circ$  a  $180^\circ$

○ conformeros de dimetilamina cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

Este coeficiente de determinación resulta muy deficiente en la descripción del comportamiento de la molécula, por lo que no permite hacer una correcta evaluación del efecto predominante. Esto podría deberse al comportamiento diferente en cada zona de la molécula debido a la posición de los pares libres de electrones del nitrógeno, así como a los orbitales moleculares del sistema, por lo que se decidió dividir las curvas justo en el punto de inflexión, el cual podría considerarse el punto donde dos diferentes orbitales convergen, causando un cambio en el comportamiento conformacional. Al hacer esta división, se ajustaron ambas curvas a la misma ecuación de Fourier y se observó que para el rango de  $-20^\circ$  a  $180^\circ$  el coeficiente de determinación fue  $R^2 = 0.8958$ , el cual resulta mucho mejor en relación al obtenido considerando el periodo completo de  $2\pi$ . Además, este ajuste permite evaluar con más precisión cada uno de los coeficientes de la ecuación. Como se puede observar, el término  $3\tau$  es negativo, lo cual da indicación de que el componente estérico no permite que los átomos estén eclipsados; sin embargo, dado que la magnitud de este coeficiente es la más pequeña, es la que menor influencia tiene en la conformación más favorecida. Por otro lado, la componente  $\tau$  es la de mayor magnitud, y es la que representa a los efectos dipolares, que, al ser positiva, favorece conformaciones eclipsadas. Además, en esta conformación, el hidrógeno se encuentra en posición *anti* respecto al par libre del nitrógeno, favoreciendo este comportamiento dipolar. Finalmente, la componente estereoelectrónica también juega un papel muy importante, ya que al deslocalizarse el par electrónico del nitrógeno, la distancia del hidrógeno aumenta estabilizando a la molécula por hiperconjugación.

$$f = -0.0028 \cos 3\tau - 0.0034 \cos 2\tau + \mathbf{0.0042 \cos \tau} + 1.0947$$

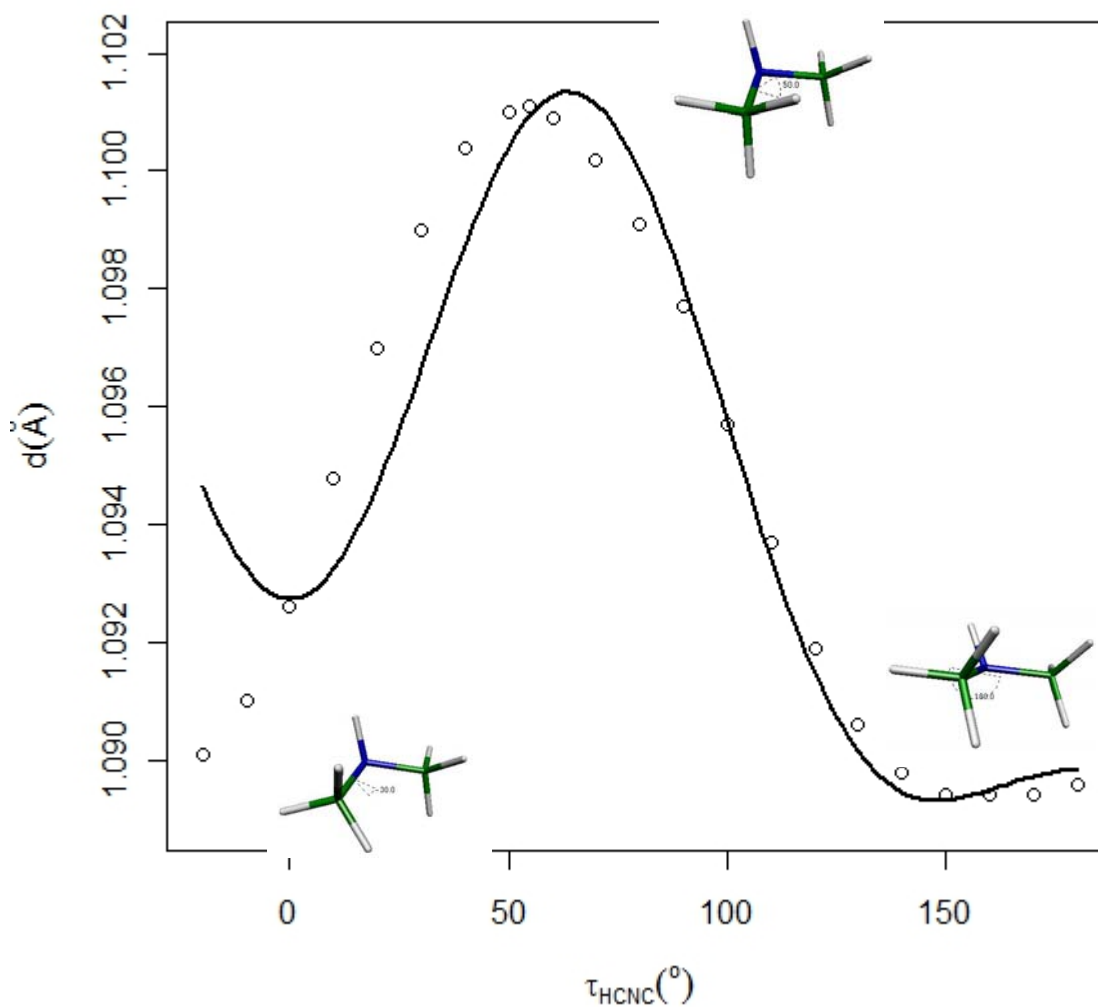


Figura VI.3. Gráfica de distancia C3-H4 vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetilamina de  $-20^\circ$  a  $180^\circ$

○ confórmeros de dimetilamina cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

En el caso del segmento  $-180^\circ$  a  $-20^\circ$ , donde  $R^2 = 0.9621$ , el término predominante es el  $2\tau$  que es el que corresponde a los efectos estereoelectrónicos. En esta región del diedro de referencia, el H4 está en posición *syn* respecto al par libre del nitrógeno y estos electrones participan de un orbital de

radio menor que el hidrógeno de la amina. Esta conformación favorece la hiperconjugación del par libre, aumentando la distancia de enlace C3-H4 cuando el diedro C1-N2-C3-H4 tiene valor de  $-100^\circ$ , que es la conformación en la que el par libre está en posición ortogonal respecto al H4.

$$f = 0.0004 \cos 3\tau - 0.0012 \cos 2\tau - 0.0005 \cos \tau + 1.0910$$

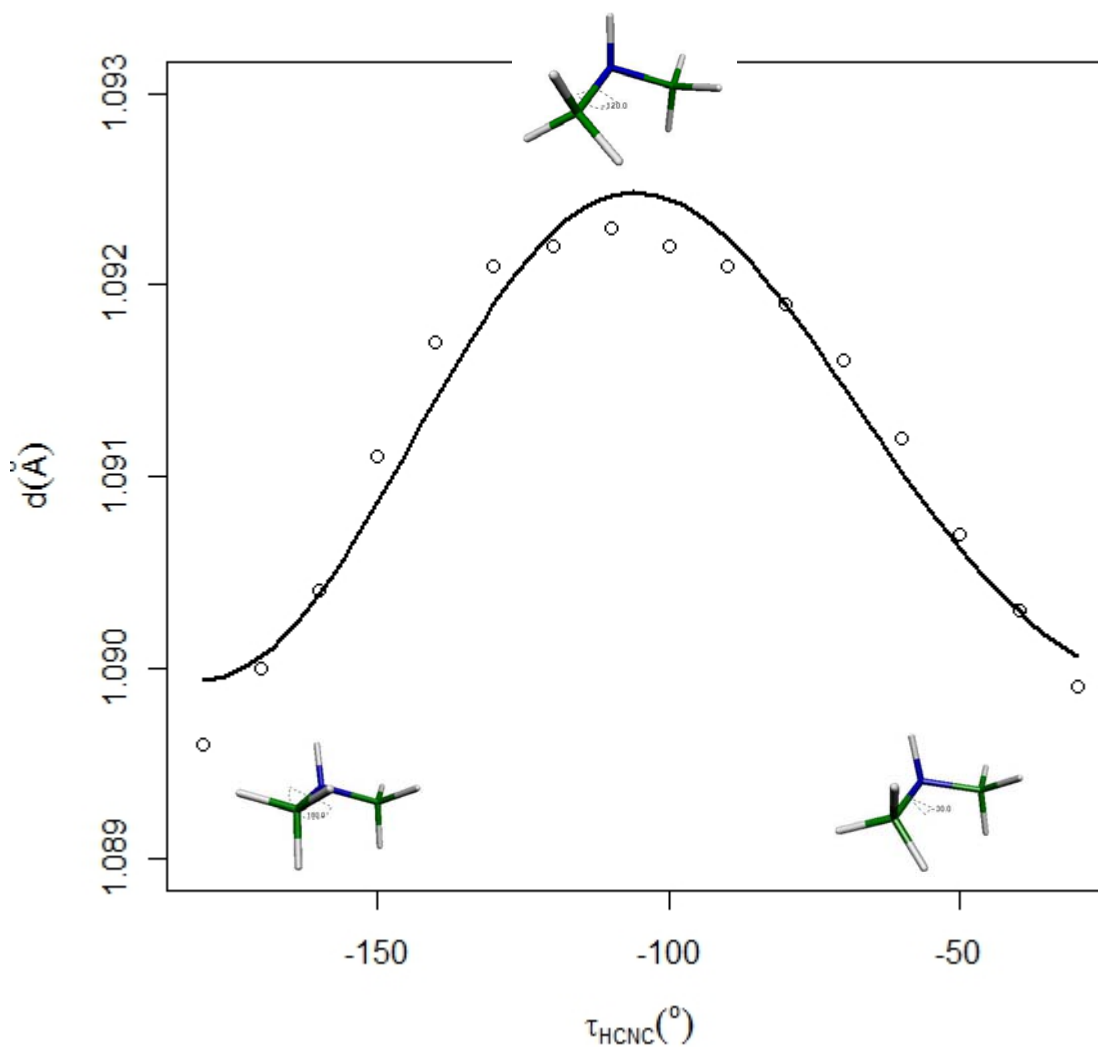


Figura VI.4. Gráfica de distancia C3-H4 vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetilamina de  $-180^\circ$  a  $-30^\circ$

○ conformeros de dimetilamina cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

En la figura VI.5 se grafica la dispersión de los valores obtenidos para el contacto de Fermi respecto al ángulo diedro C1-N2-C3-H4 con una variación cada diez grados. La ecuación de Fourier que ajusta una línea de tendencia para esta gráfica, con un coeficiente de determinación  $R^2$  de 0.2366, es la siguiente:

$$f = 0.1909 \cos 3\tau - 1.1529 \cos 2\tau - 2.6799 \cos \tau + 119.5563$$

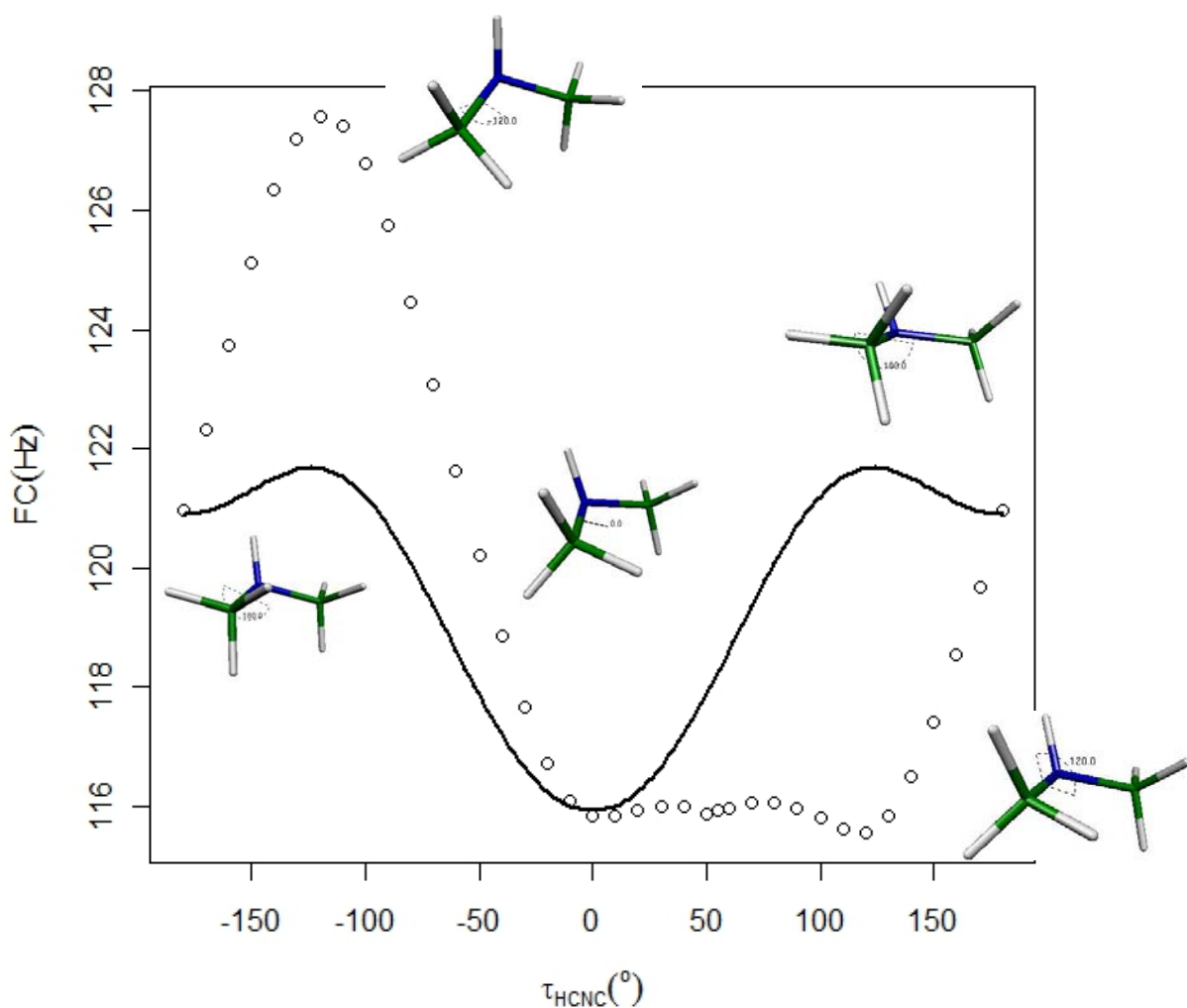


Figura VI.5. Gráfica del Contacto de Fermi C3-H4 vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetilamina de  $-180^\circ$  a  $180^\circ$

○ conforméros de dimetilamina cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

Seguindo el procedimiento anterior, se truncará la gráfica en los mismos puntos que se tomaron para la distancia. Para el segmento de  $-20^\circ$  a  $180^\circ$  se obtuvo una  $R^2 = 0.8741$  y la siguiente ecuación de Fourier:

$$f = -0.8433\cos 3\tau + \mathbf{1.1862\cos 2\tau} - 1.1062\cos \tau + 116.5599$$

El término predominante para este segmento es el correspondiente a los efectos estereoelectrónicos, siendo muy similar al término que corresponde a los efectos dipolares.

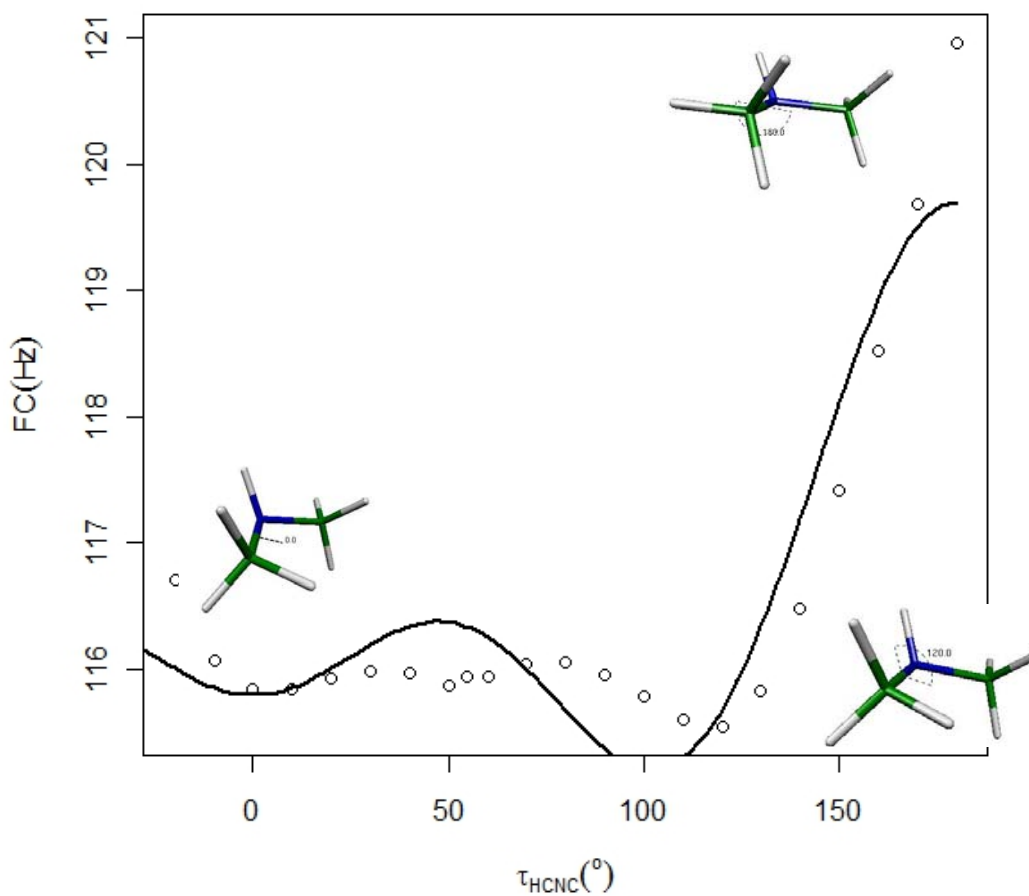


Figura VI.6. Gráfica del Contacto de Fermi C3-H4 vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetilamina de  $-20^\circ$  a  $180^\circ$

○ conformeros de dimetilamina cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

De acuerdo con los coeficientes de la ecuación de Fourier, se puede observar, que el término predominante para el segmento de  $-180^\circ$  a  $-30^\circ$  es el que se relaciona a los efectos dipolares, con  $R^2 = 0.9805$ :

$$f = 1.3497\cos 3\tau - 3.1726\cos 2\tau - 3.7076\cos \tau + 122.8781$$

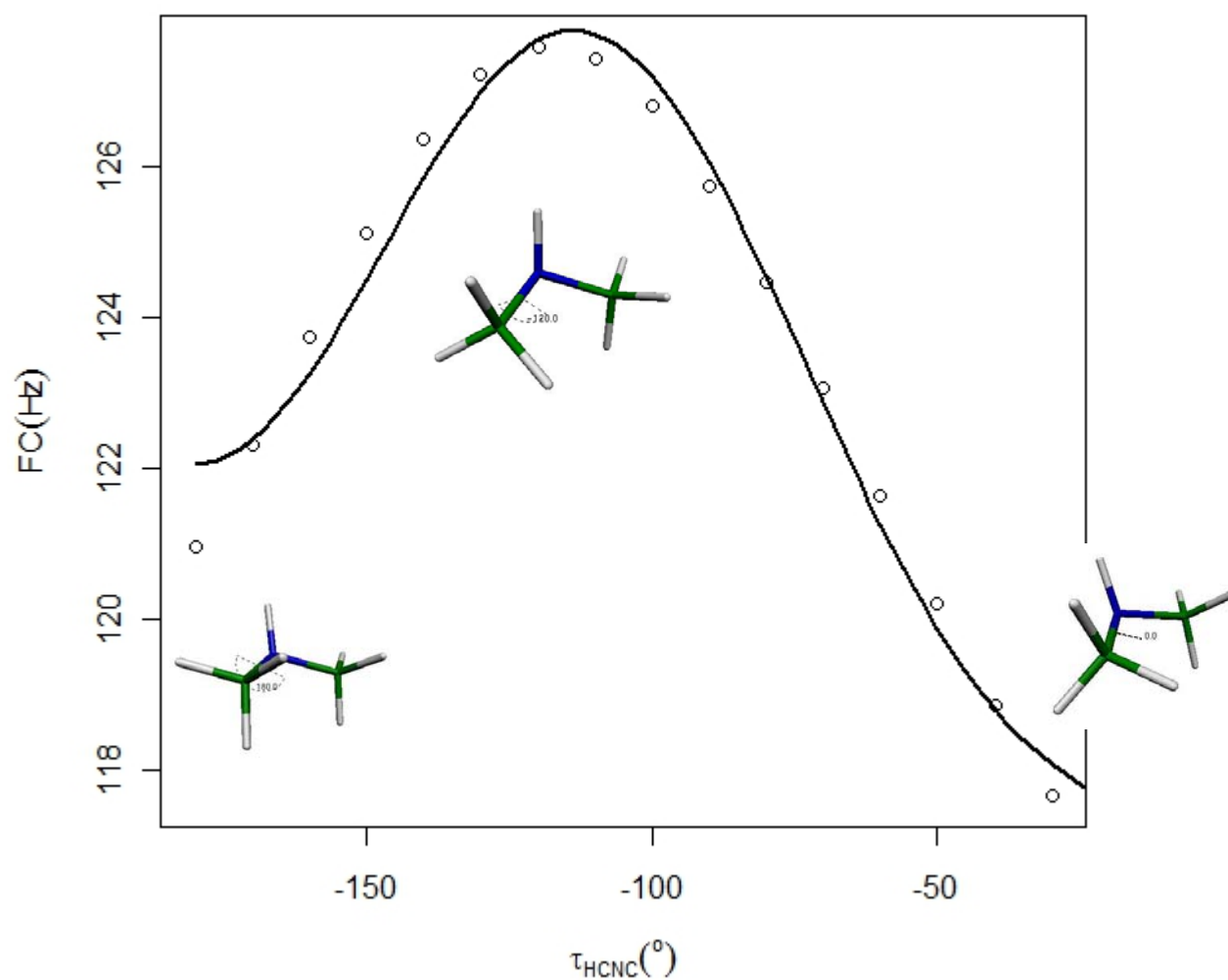


Figura VI.7. Gráfica del Contacto de Fermi C3-H4 vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetilamina de  $-180^\circ$  a  $-30^\circ$

○ conformeros de dimetilamina cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

En la figura VI.8 se grafica la dispersión de los valores obtenidos para la contribución espín dipolar a la constante de acoplamiento respecto al ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en intervalos de diez grados. La ecuación de Fourier que ajusta una línea de tendencia para esta gráfica, con un coeficiente de determinación  $R^2$  de 0.1344, es la siguiente:

$$f = -0.0005\cos 3\tau - 0.0011\cos 2\tau - \mathbf{0.0029\cos \tau} - 0.01464$$

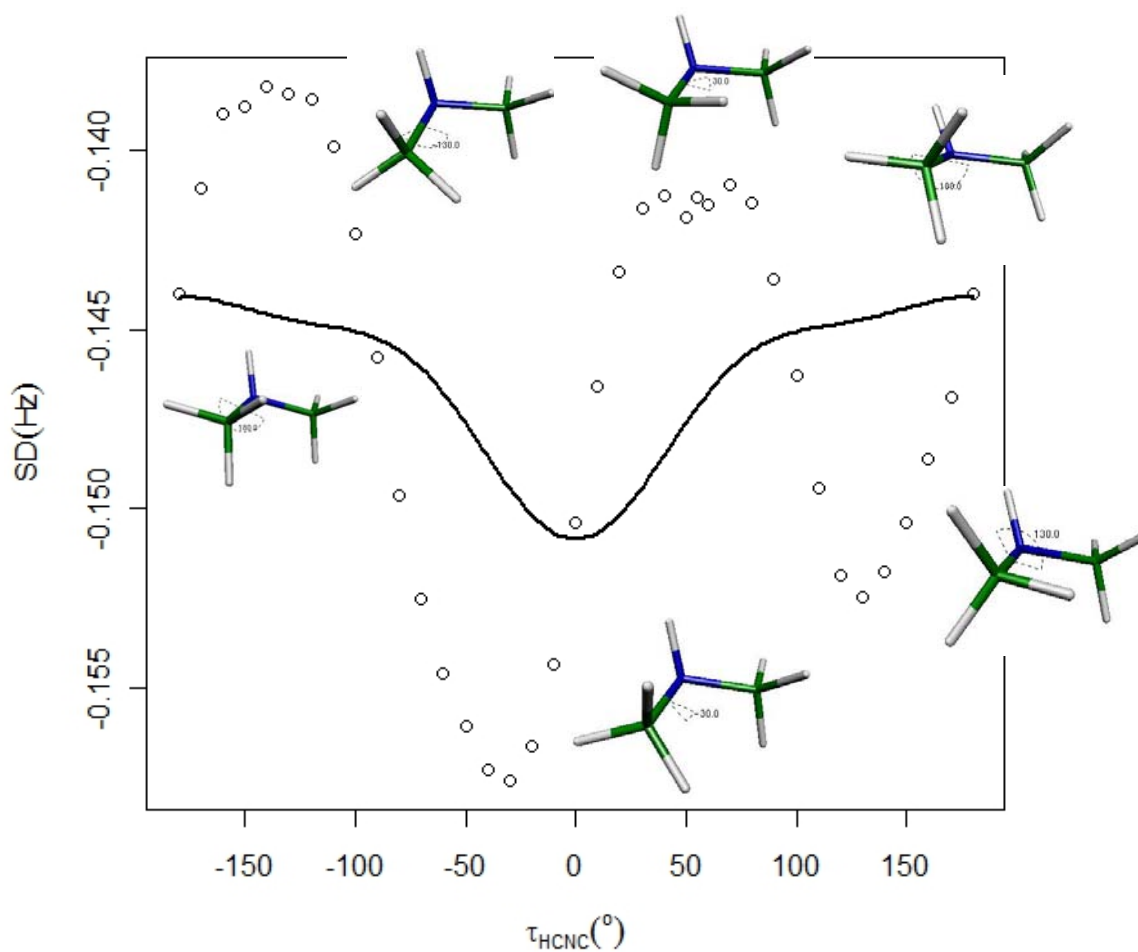


Figura VI.8. Gráfica de la contribución espín dipolar C3-H4 vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetilamina de  $-180^\circ$  a  $180^\circ$

○ confórmeros de dimetilamina cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos



Al realizar el proceso de división como se propuso en el caso de la distancia, se ajustaron ambas curvas a la misma ecuación de Fourier y se observó que para el segmento de  $-20^\circ$  a  $180^\circ$  el coeficiente de determinación fue  $R^2 = 0.685$ , el cual resulta mucho mejor en relación al obtenido considerando el periodo completo de  $2\pi$ . Además, este ajuste permite evaluar con más precisión cada uno de los coeficientes de la ecuación:

$$f = -0.0047 \cos 3\tau - 0.0020 \cos 2\tau + 0.0023 \cos \tau - 0.1466$$

Como se puede observar, el término  $3\tau$  es negativo, lo cual da indicación de que el componente estérico no permite que los átomos estén eclipsados por ser el de mayor magnitud; por otro lado, la componente  $\tau$  es la que representa a los efectos dipolares, que predominan sobre los estereoelectrónicos, y, al ser positiva, favorece conformaciones gauche.

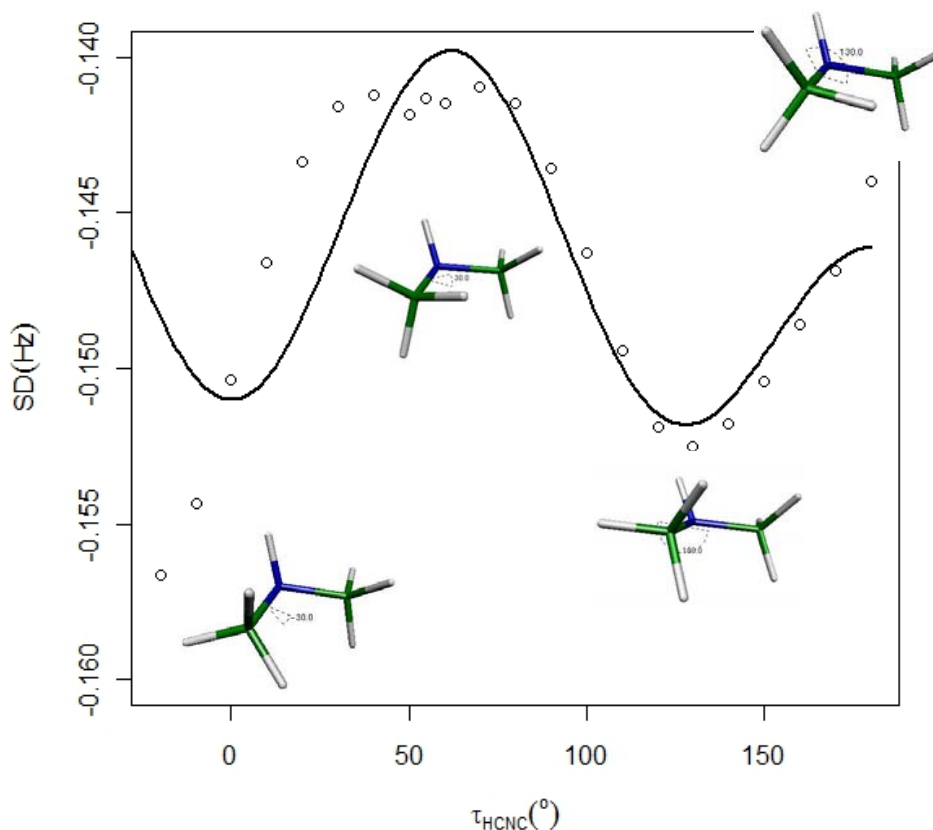


Figura VI.9. Gráfica de la contribución espín dipolar C3-H4 vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetilamina de  $-20^\circ$  a  $180^\circ$

○ confórmeros de dimetilamina cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

Para el segmento de  $-20^\circ$  a  $180^\circ$  el coeficiente de determinación fue  $R^2 = 0.9899$ , el cual resulta mucho mejor en relación al obtenido considerando el periodo completo de  $2\pi$ , permitiendo evaluar los coeficientes de la ecuación:

$$f = 0.0031\cos 3\tau - 0.0017\cos 2\tau - \mathbf{0.0104\cos \tau} - 0.1475$$

El término  $\tau$  es la que representa a los efectos dipolares y es la que tiene mayor magnitud, predominando sobre los otros efectos.

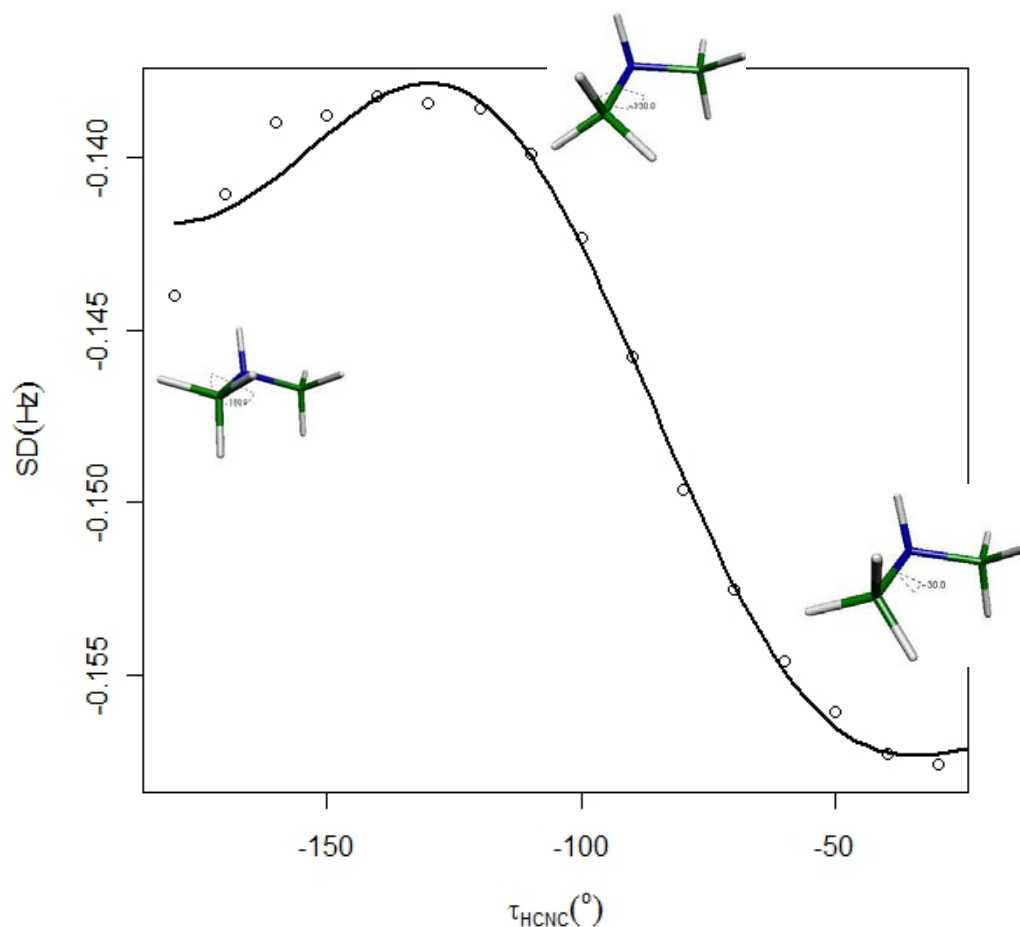


Figura VI.10. Gráfica de la contribución espín dipolar C3-H4 vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetilamina de  $-180^\circ$  a  $-30^\circ$

○ conformeros de dimetilamina cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

En la figura VI.11 se grafica la dispersión de los valores obtenidos para la contribución espín-orbital paramagnética a la constante de acoplamiento respecto al mismo diedro que en el resto de los casos (C1-N2-C3-H4). El análisis de Fourier ajusta una línea de tendencia con un coeficiente de determinación  $R^2$  de 0.0491, con los siguientes coeficientes:

$$f = 0.0091\cos 3\tau + 0.0017\cos 2\tau - \mathbf{0.0110\cos \tau} + 0.9248$$

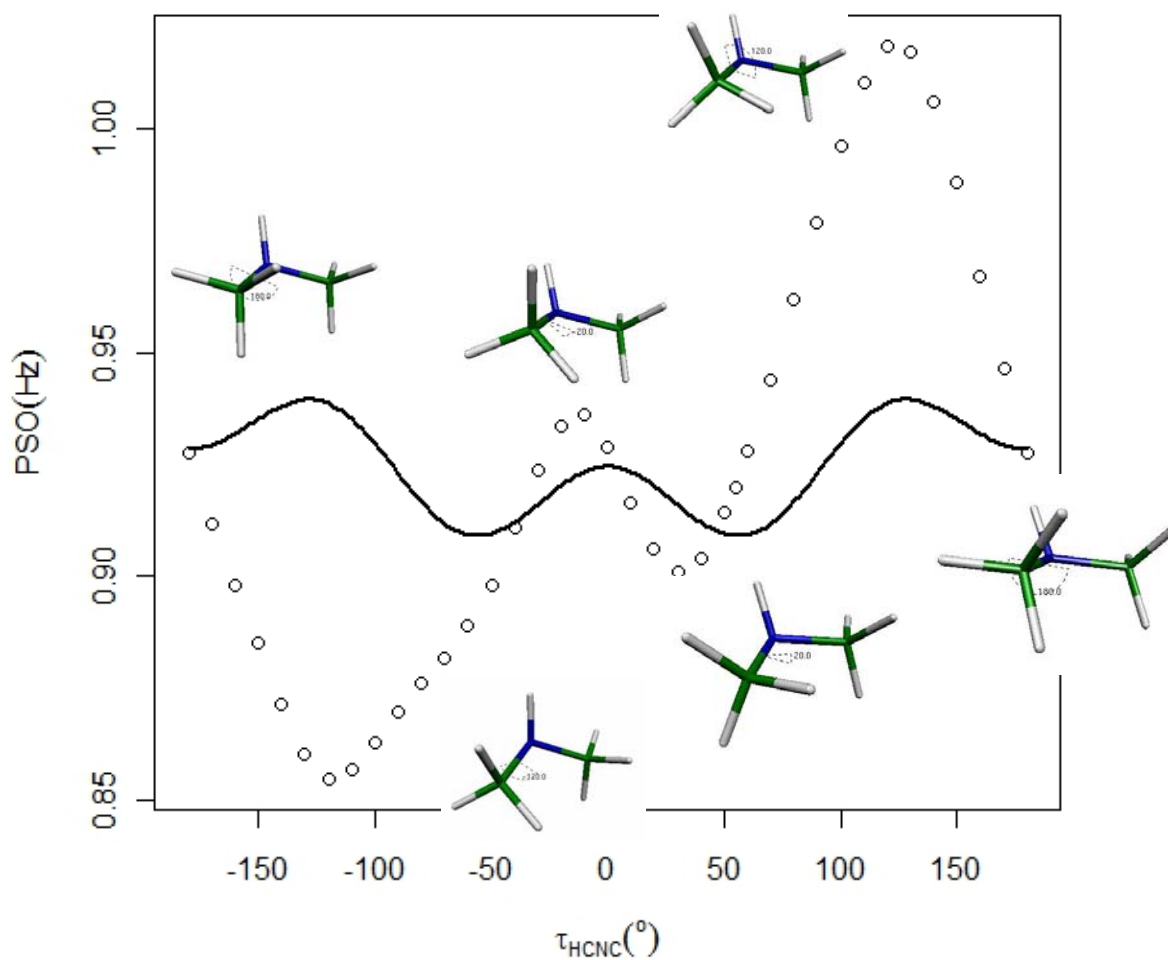


Figura VI.11. Gráfica de la contribución espín-orbital paramagnética C3-H4 vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetilamina de  $-180^\circ$  a  $180^\circ$

○ conformeros de dimetilamina cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

Al dividir esta gráfica en dos segmentos para mejorar el ajuste, se obtuvo la siguiente ecuación para el segmento -20 a 180°:

$$f = 0.0302\cos 3\tau - 0.0245\cos 2\tau - 0.0382\cos \tau + 0.9588$$

Con  $R^2 = 0.9575$ , los coeficientes indican que el efecto que determina en mayor grado esta contribución es el de las interacciones dipolo-dipolo.

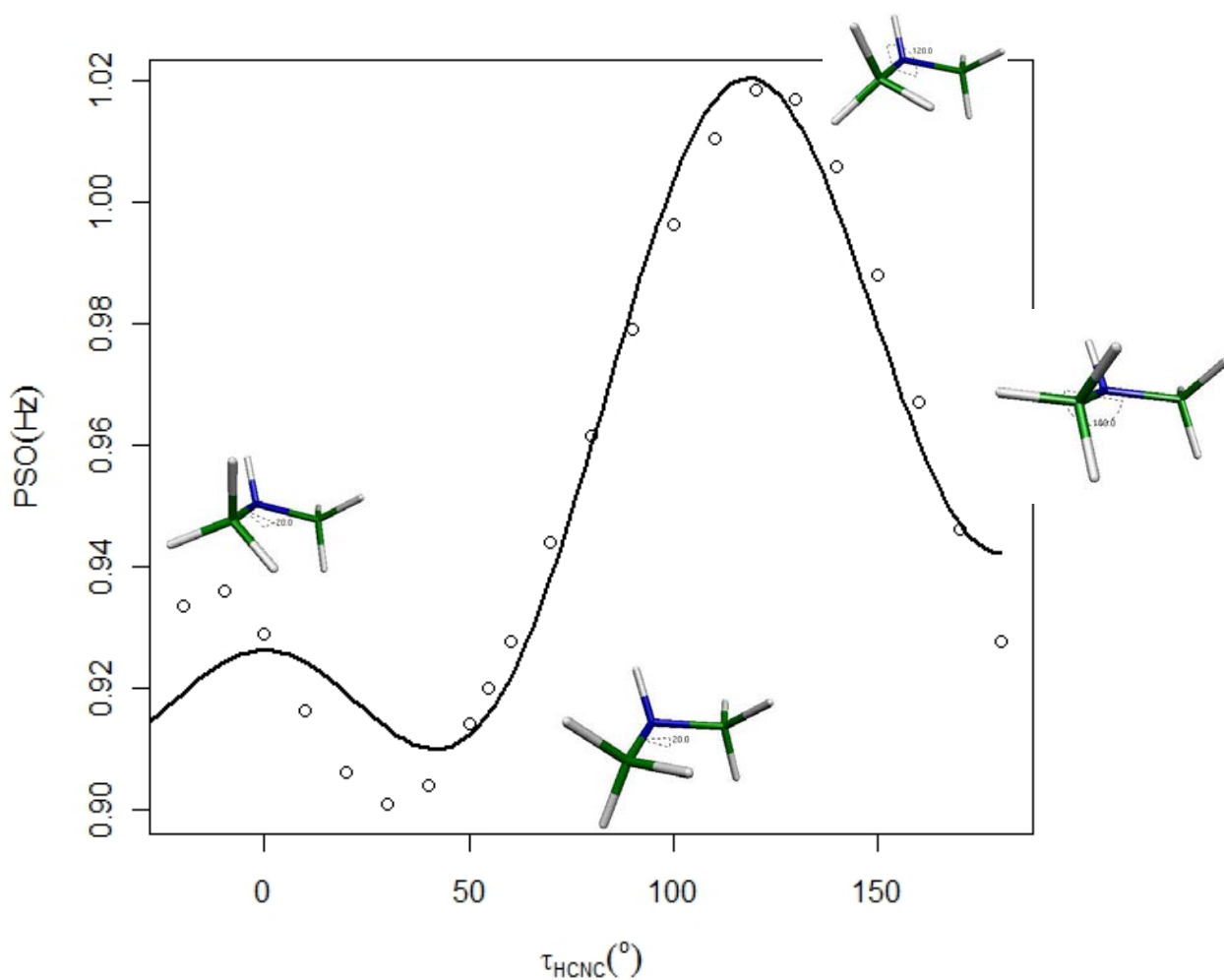


Figura VI.12. Gráfica de la contribución espín-orbital paramagnética C3-H4 vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetilamina de -20° a 180°

○ conforméres de dimetilamina cada 10°

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

Para el segmento  $-180$  a  $-30^\circ$  la ecuación obtenida es la siguiente:

$$f = -0.0122\cos 3\tau + \mathbf{0.0270\cos 2\tau} + 0.0146\cos \tau + 0.8899$$

Con  $R^2 = 0.932$ , los coeficientes indican que el efecto que determina en mayor grado esta contribución es el de los efectos estereoelectrónicos.

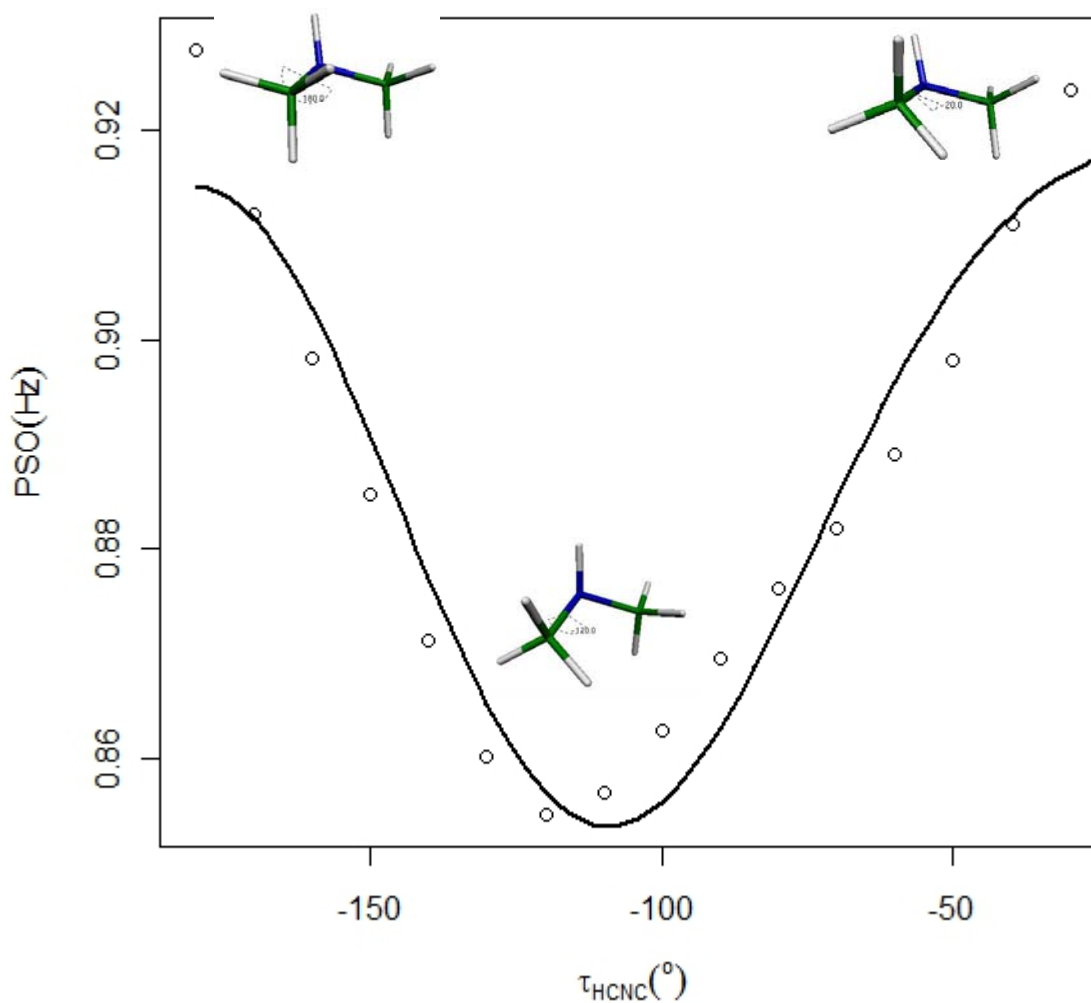


Figura VI.13. Gráfica de la contribución espín-orbital paramagnética C3-H4 vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetilamina de  $-180^\circ$  a  $-30^\circ$

○ conformeros de dimetilamina cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

Para la dispersión obtenida para la contribución espín-orbital diamagnética a la constante de acoplamiento, se obtuvo un coeficiente de determinación  $R^2$  de 0.9643. La expansión de Fourier con los valores teóricos de las constantes para esta contribución es:

$$f = -0.0070\cos 3\tau + 0.0039\cos 2\tau + \mathbf{0.0262\cos \tau} + 0.6255$$

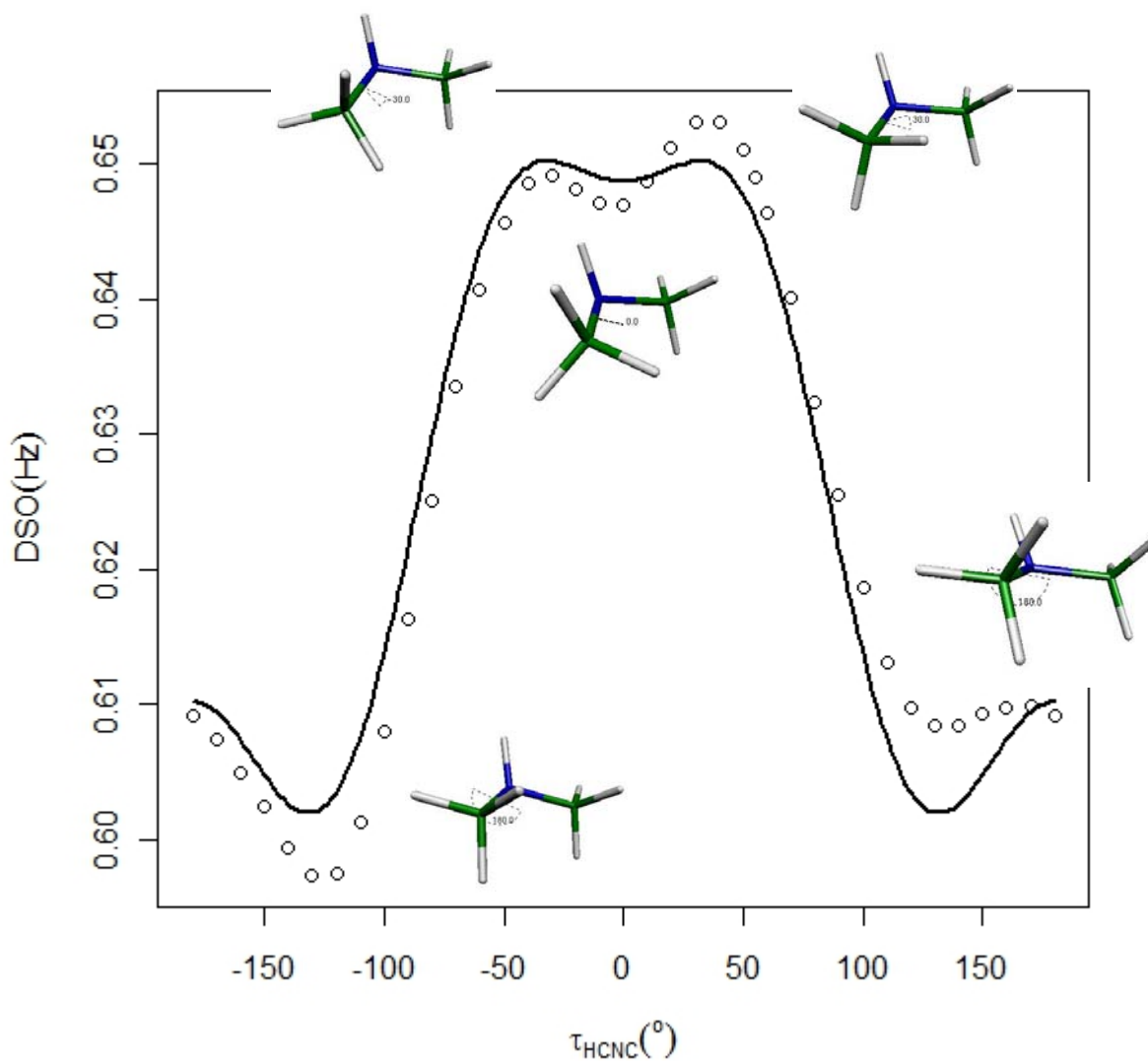


Figura VI.14. Gráfica de la contribución espín-orbital diamagnética C3-H4 vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetilamina de  $-180^\circ$  a  $180^\circ$

○ confórmeros de dimetilamina cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

La contribución espín-orbital diamagnética tiene valores máximos cuando los átomos H4 y C1 están en posición gauche. Para esta contribución, los efectos dipolares son los que juegan un papel predominante.

La constante de acoplamiento produce una curva que tiene un comportamiento análogo al que presenta el contacto de Fermi.

De acuerdo al análisis de Fourier que se presenta más adelante para este índice, la participación más importante está dada por los efectos dipolares. Esta misma participación de cada uno de los efectos es la que se observa al analizar el contacto de Fermi, siendo ésta la contribución más importante y los efectos dipolares los que determinan la conformación de esta molécula.

Así mismo, es de notar que la constante de acoplamiento es mínima en el segmento que va de 0 a 120°, cuando la distancia es mayor respecto al resto del giro, y máxima a -120°, cuando el carbono e hidrógeno se encuentran a una distancia pequeña respecto al resto del giro. El ajuste obtenido da un coeficiente de determinación  $R^2$  de 0.2396 y la ecuación que sigue:

$$f = 0.1925\cos 3\tau - 1.1484\cos 2\tau - \mathbf{2.6674\cos \tau} + 120.9602$$

Por otra parte, el valor calculado de la constante de acoplamiento en el mínimo energético para esta molécula es de 117.372 Hz, mientras que el valor experimental obtenido para ésta es de  $143 \pm 0.5$  Hz.<sup>36</sup> Esta diferencia probablemente se deba a errores en el cálculo de esta propiedad.

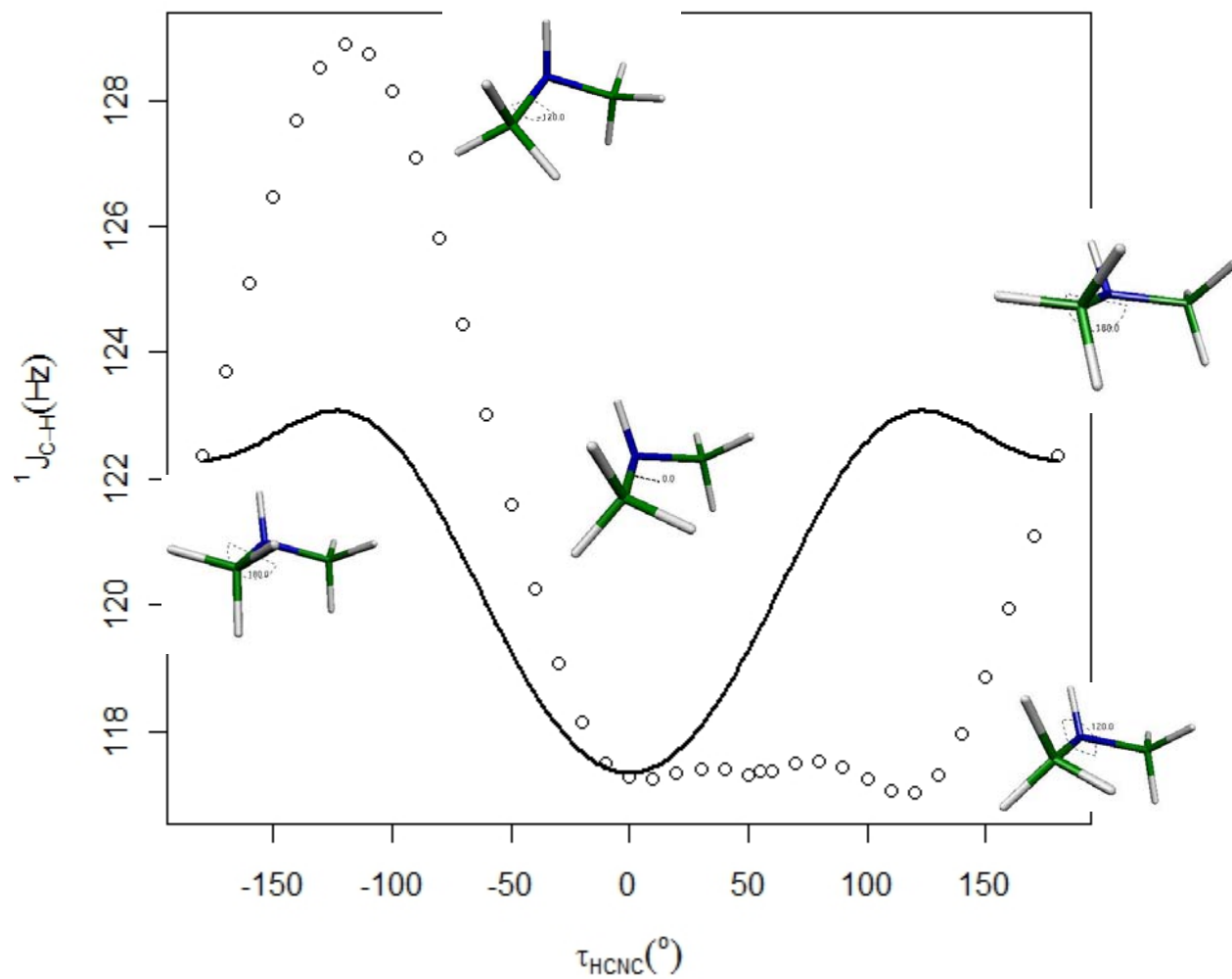


Figura VI.15. Gráfica de la constante de acoplamiento C3-H4 vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetilamina de  $-180^{\circ}$  a  $180^{\circ}$

○ confórmeros de dimetilamina cada  $10^{\circ}$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

Al dividir esta gráfica en dos segmentos para mejorar el ajuste, se obtuvo la siguiente ecuación para el segmento  $-20$  a  $180^{\circ}$ :

$$f = -0.8240\cos 3\tau + 1.1612\cos 2\tau - 1.1172\cos \tau + 118.0005$$



Con  $R^2 = 0.8739$ , los coeficientes indican que el efecto que determina en mayor grado esta contribución es el de los efectos estereoelectrónicos.

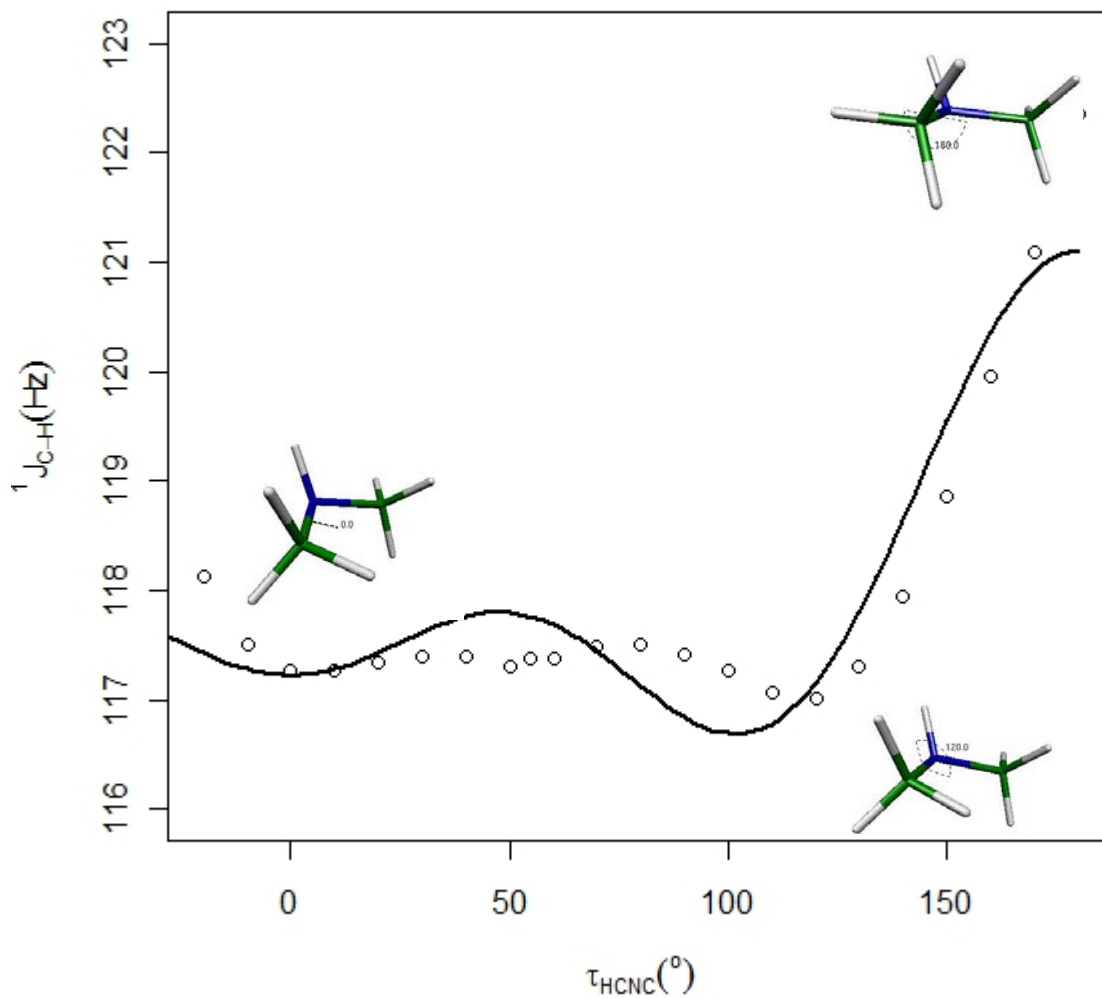


Figura VI.16. Gráfica de la constante de acoplamiento C3-H4 vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetilamina de  $-20^\circ$  a  $180^\circ$

○ confórmeros de dimetilamina cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

Para el segmento -180 a -30° la ecuación obtenida es la siguiente:

$$f = 1.3329\cos 3\tau - 3.1410\cos 2\tau - 3.6758\cos \tau + 124.2427$$

Con  $R^2 = 0.9805$ , los coeficientes indican que el efecto que determina en mayor grado esta contribución es el de las interacciones dipolo-dipolo.

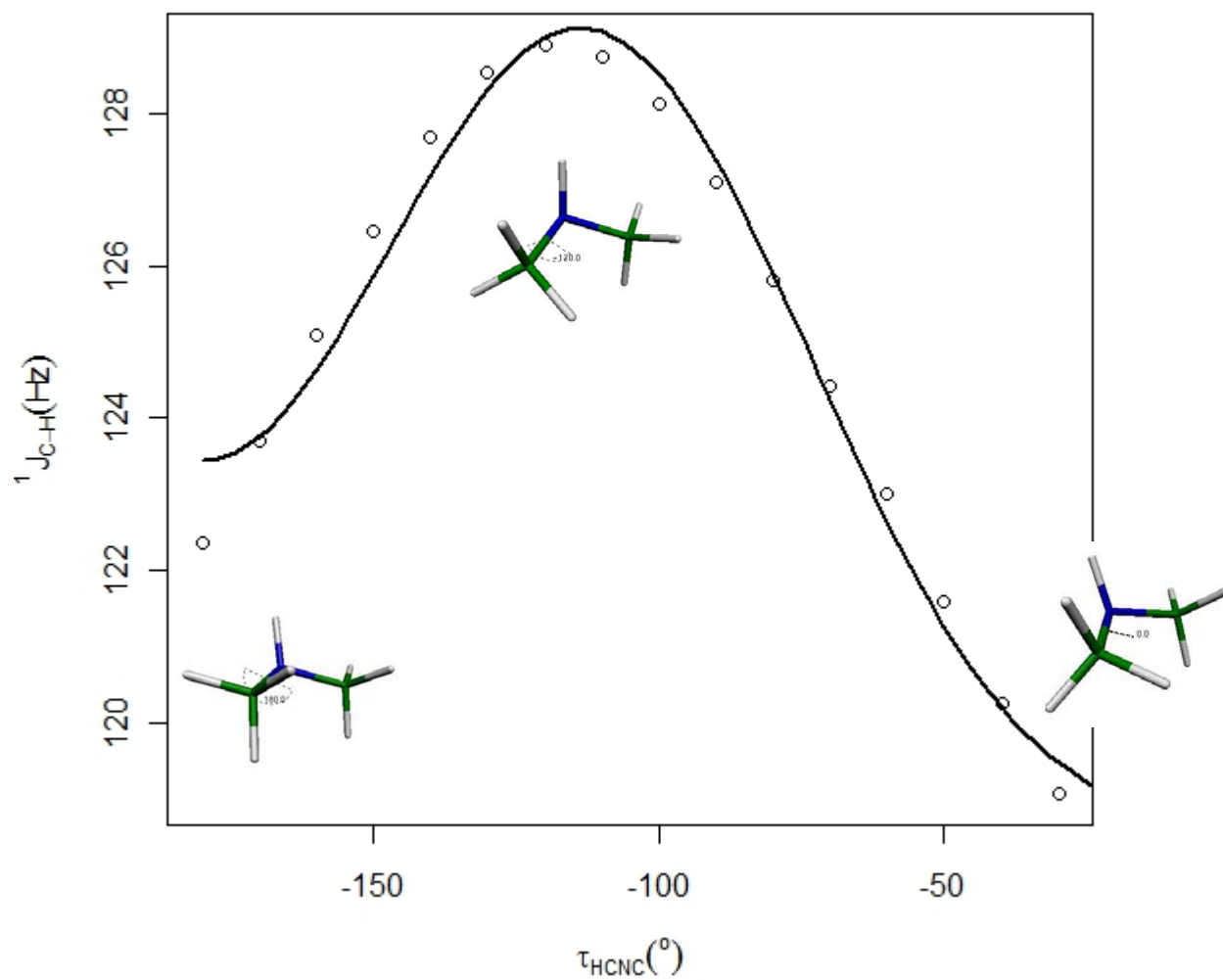


Figura VI.17. Gráfica de la constante de acoplamiento C3-H4 vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetilamina de -180° a -30°

○ conformeros de dimetilamina cada 10°

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

El ajuste obtenido para las interacciones del tipo  $s_N \rightarrow \sigma^*_{C-H}$  para el N2, el C3 e H4 con tres términos da un coeficiente de determinación  $R^2$  de 0.3328, por lo que no describe adecuadamente al sistema; esto debido a que los orbitales moleculares tienen funciones más complicadas ya que la molécula pierde simetría por la quiralidad que da el par libre de electrones del nitrógeno, por lo que es necesario realizar el mismo procedimiento que se utilizó para ajustar la gráfica de distancia vs. ángulo dihedro.

$$f = -1.2019 \cos 3\tau - 3.6518 \cos 2\tau + 2.9536 \cos \tau + 7.2986$$

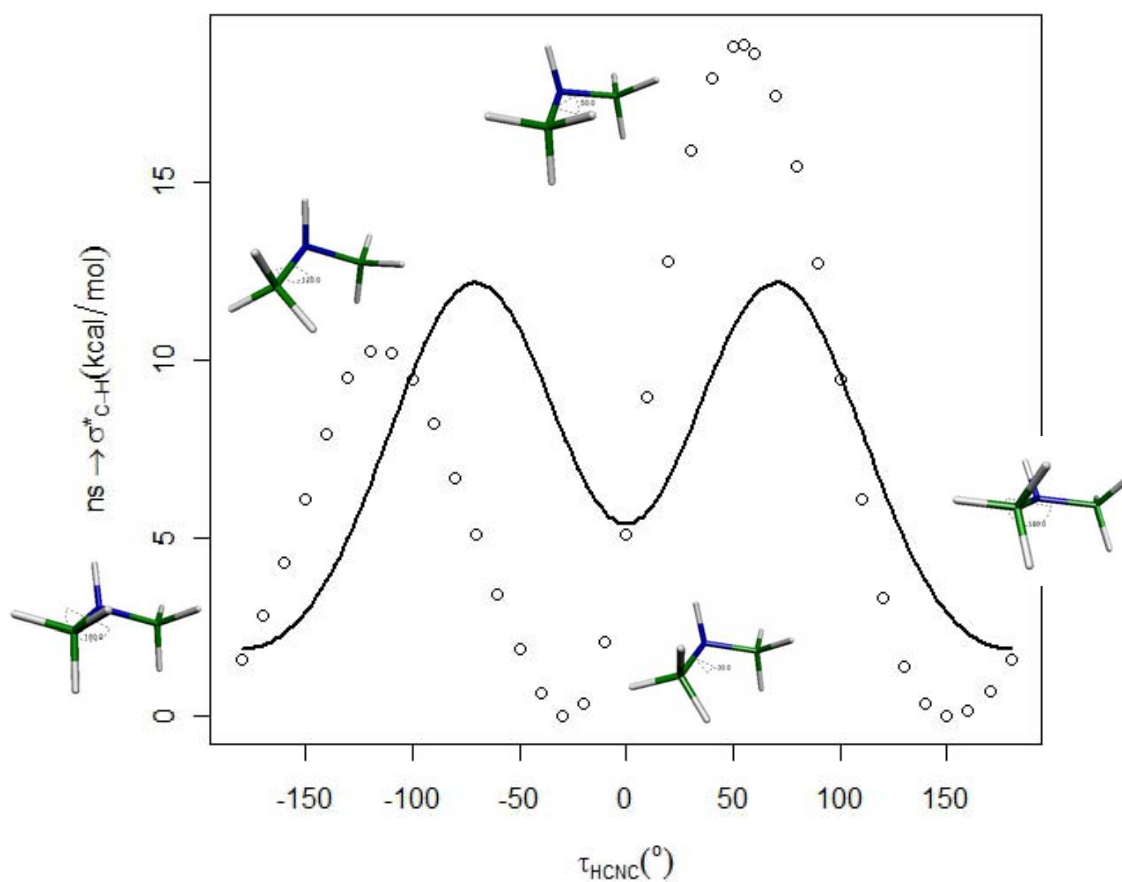


Figura VI.18. Gráfica de las interacciones del tipo  $s_N \rightarrow \sigma^*_{C-H}$  vs. ángulo dihedro C1-N2-C3-H4 en dimetilamina de  $-180^\circ$  a  $180^\circ$

○ conformeros de dimetilamina cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

La tendencia para los valores de la deslocalización corresponde a la observada en el cambio de distancia C3-H4, lo cual indica una clara relación entre ambos procesos. En la siguiente figura se representa el segmento de  $-20^\circ$  a  $180^\circ$  con un ajuste de tres términos con un coeficiente  $R^2 = 0.8772$ . El término de mayor magnitud para este segmento es el término dipolar, el cual es positivo, de modo que el hidrógeno que sufre la elongación queda en posición *anti* respecto al par libre del nitrógeno, al igual que se observó en la distancia C3-H4; el término estereoelectrónico también tiene una magnitud importante, pero este coeficiente tiene signo negativo, lo cual muestra una preferencia por una conformación ortogonal, dándonos un máximo de deslocalización en  $60^\circ$  debido a la influencia de ambos efectos.

$$f = -4.9329\cos 3\tau - 5.0107\cos 2\tau + 6.7763\cos \tau + 8.3976$$

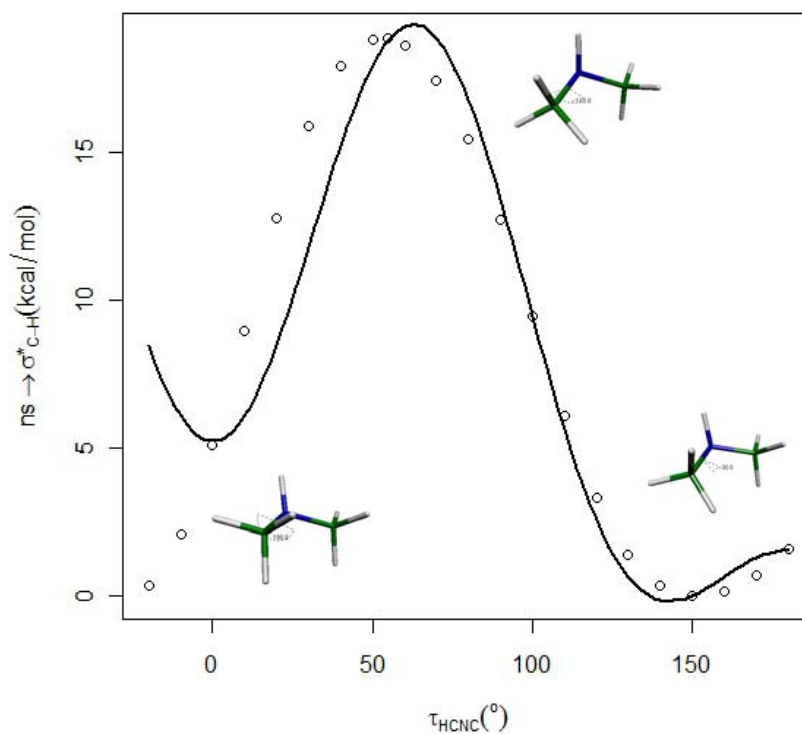


Figura VI.19. Gráfica de las interacciones del tipo  $n_N \rightarrow \sigma_{CH}^*$  vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetilamina de  $-20^\circ$  a  $180^\circ$

○ conformeros de dimetilamina cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

Para el segmento  $-180^\circ$  a  $-20^\circ$  el coeficiente de mayor magnitud es el de los efectos estereoelectrónicos con signo negativo, al igual que en el caso del segmento anterior, indicando que en ambos casos la molécula sufre el mismo efecto, pero en proporciones diferentes en relación a la localización del par libre del grupo amino. Esta proporción guardada entre los efectos dipolar y estereoelectrónico resulta en una interacción mayor en  $-120^\circ$  y  $50^\circ$ . Por otro lado, el mínimo energético para esta molécula resulta tener  $54.8^\circ$ , muy cercano a la conformación en posición *anti*. Finalmente, el término dipolar resulta también bastante importante en este caso, sin embargo, al contrario del segmento que va de  $-20^\circ$  a  $180^\circ$ , éste tiene signo negativo, lo cual indica una preferencia por la conformación *trans*, lo cual tiene sentido ya que este segmento representa el enlace molecular opuesto al caso anterior. La ecuación de Fourier de tres términos tiene una  $R^2 = 0.9921$ .

$$f = 1.9638\cos 3\tau - \mathbf{3.6847\cos 2\tau} - 3.1870\cos \tau + 4.8276$$

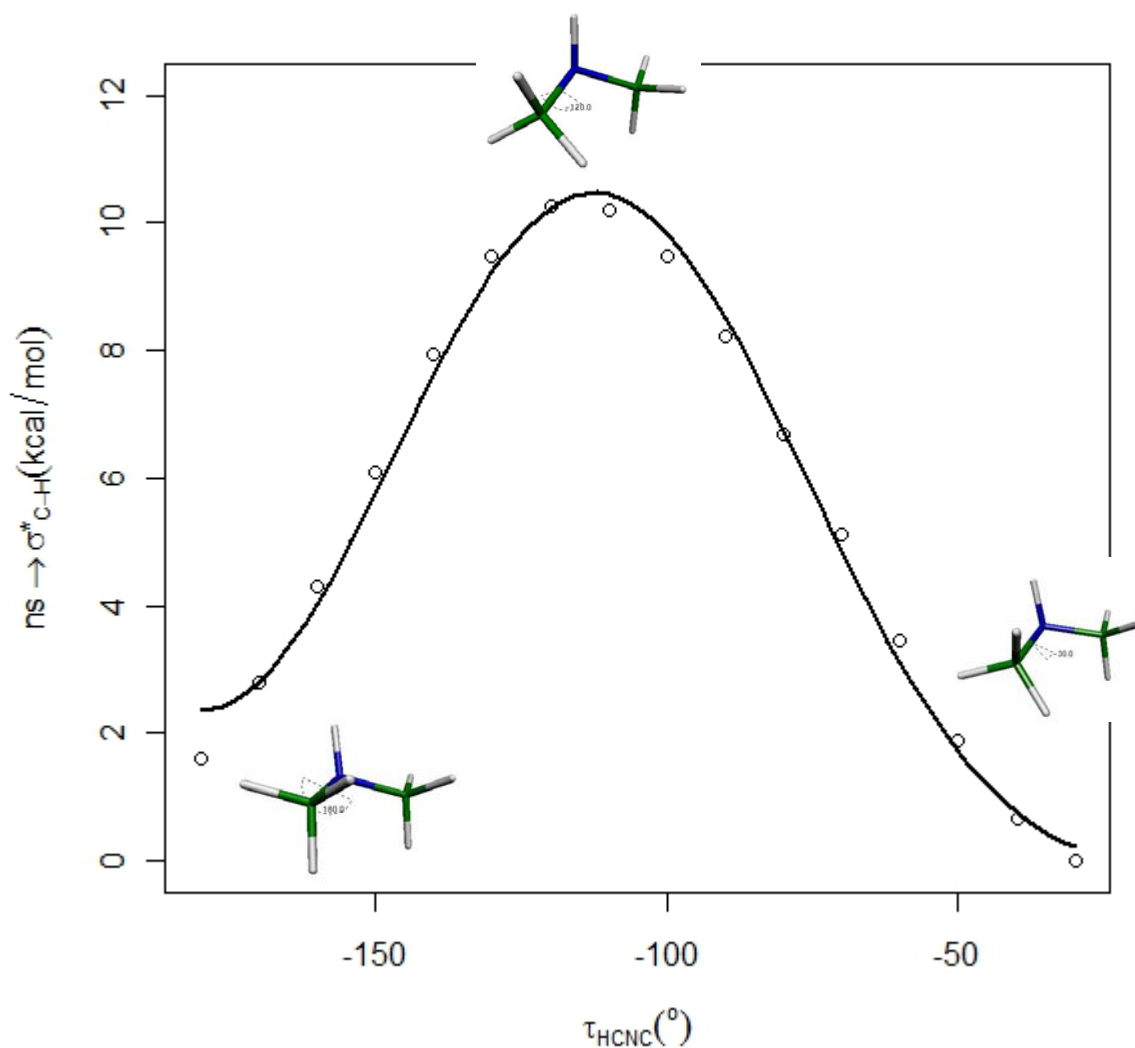


Figura VI.20. Gráfica de las interacciones del tipo  $n_S \rightarrow \sigma^*_{C-H}$  vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetilamina de  $-180^\circ$  a  $-30^\circ$

○ conformeros de dimetilamina cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

A continuación, se muestra el perfil energético de la dimetilamina con los intervalos definidos en este trabajo respecto al mínimo energético del sistema, obteniéndose una  $R^2 = 0.9456$  y la siguiente función de tres términos:

$$f = -1.4299 \cos 3\tau + 0.0019 \cos 2\tau - 0.0170 \cos \tau - 1.4380$$

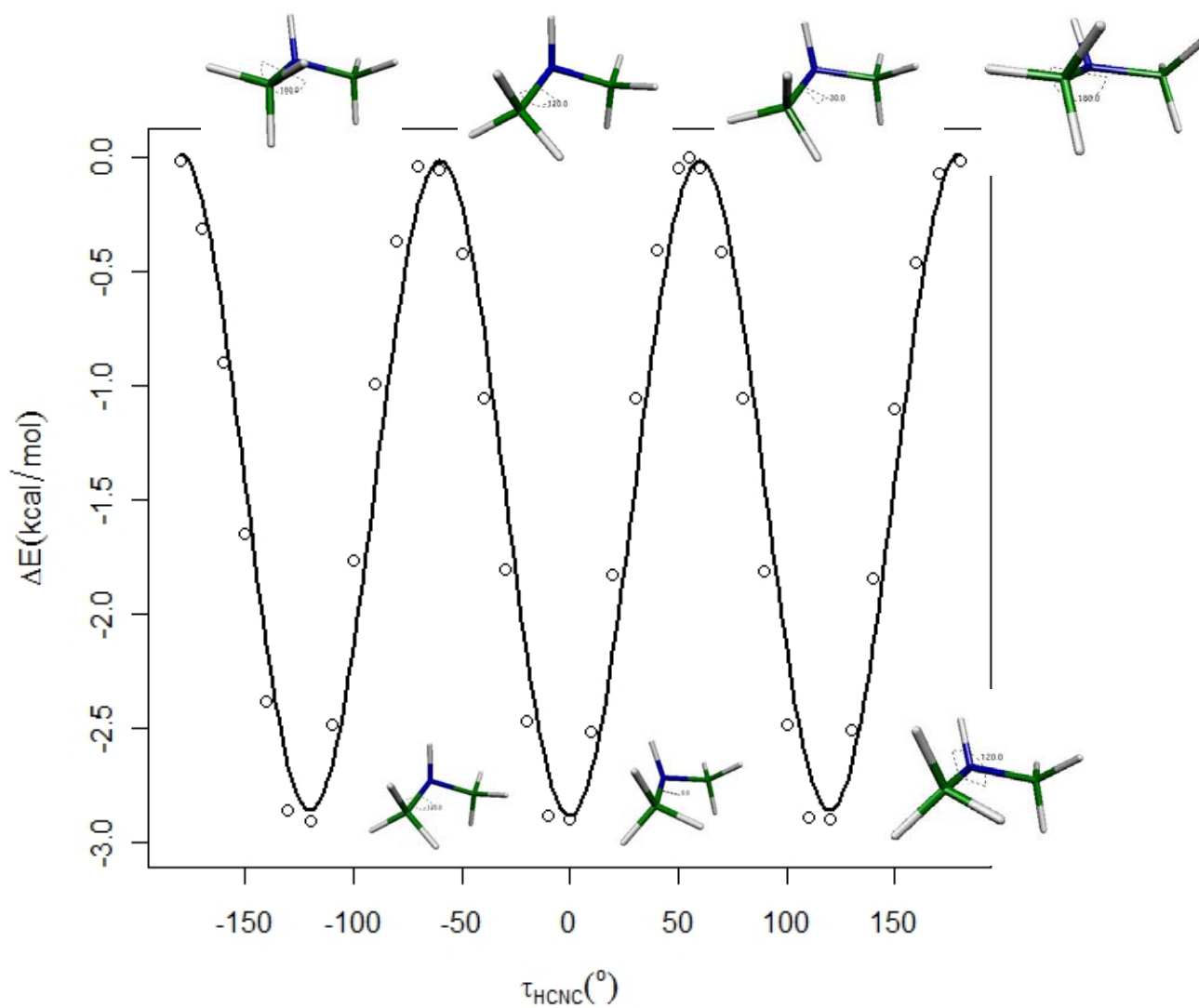


Figura VI.21. Gráfica de  $\Delta E$  respecto al mínimo energético vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetilamina de  $-180^\circ$  a  $180^\circ$

○ conformeros de dimetilamina cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

La diferencia energética respecto al mínimo energético tiene cierta periodicidad, esta curva tiene una inflexión aproximadamente cada  $60^\circ$ , esto es, en conformaciones cercanas a estar eclipsadas, esto debido a la estabilización energética que le confieren los efectos dipolares y estereoelectrónicos a la molécula.

## Anión dimetilamina

En la figura VI.22 se muestra la numeración arbitraria que se dio a cada uno de los átomos que conforman a la dimetilamina desprotonada con una optimización completa. Para el mínimo energético de esta molécula, el diedro C1-N2-C3-H4 tiene un valor de  $59.4^\circ$  y la distancia que guarda el H4 respecto al C3 es de  $1.1333 \text{ \AA}$ . La numeración utilizada para el mínimo energético se conservó para cada uno de los giros optimizados para esta molécula, de manera que se pudiera observar claramente el efecto del giro sobre los efectos estereoelectrónicos que se presentan en la molécula.

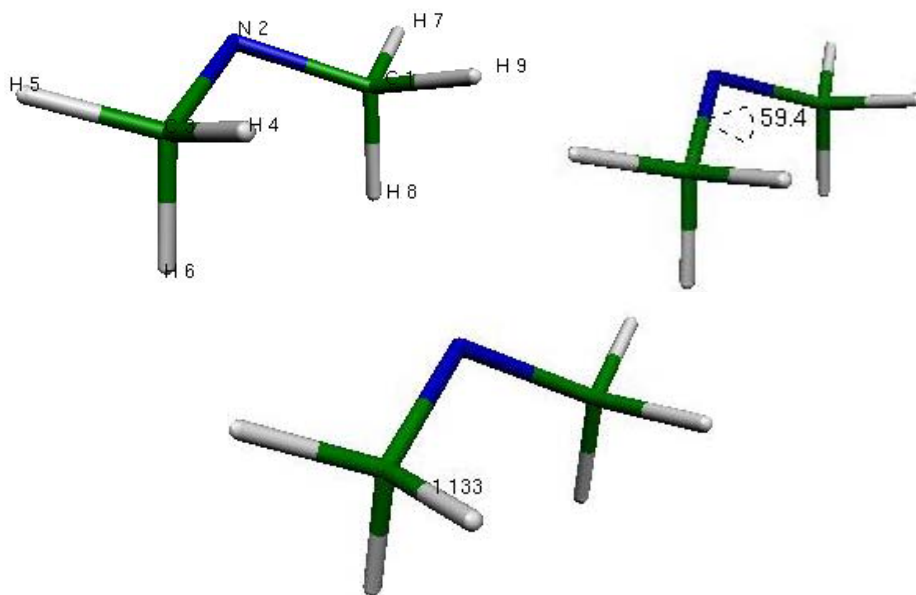


Figura VI.22. Mínimo energético de dimetilamina desprotonada que muestra la numeración de los átomos asignada, diedro C1-N2-C3-H4 y distancia H4 – C3.

En la figura VI.23 se grafica la dispersión de los valores de distancia entre el C3 y el H4 respecto al ángulo diedro C1-N2-C3-H4. En esta gráfica, se puede observar que, la distancia máxima que guarda el hidrógeno H4 respecto al carbono C3 del grupo metilo es en el mínimo energético de la molécula, conformación en la que la dimetilamina se encuentra prácticamente eclipsada, contrario a



lo que se esperaría por impedimento estérico. La distancia mínima entre estos dos átomos se observa cuando el ángulo diedro es de  $180^\circ$  y  $-180^\circ$  es decir, cuando se encuentran alternados estos grupos. Al ajustar la línea de tendencia para esta gráfica la ecuación derivada de la Ecuación de Fourier abajo presentada, se obtuvo un coeficiente de determinación  $R^2$  de 0.9957 y los siguientes coeficientes:

$$f = -0.0021 \cos 3\tau - 0.0125 \cos 2\tau + 0.0111 \cos \tau + 1.1194$$

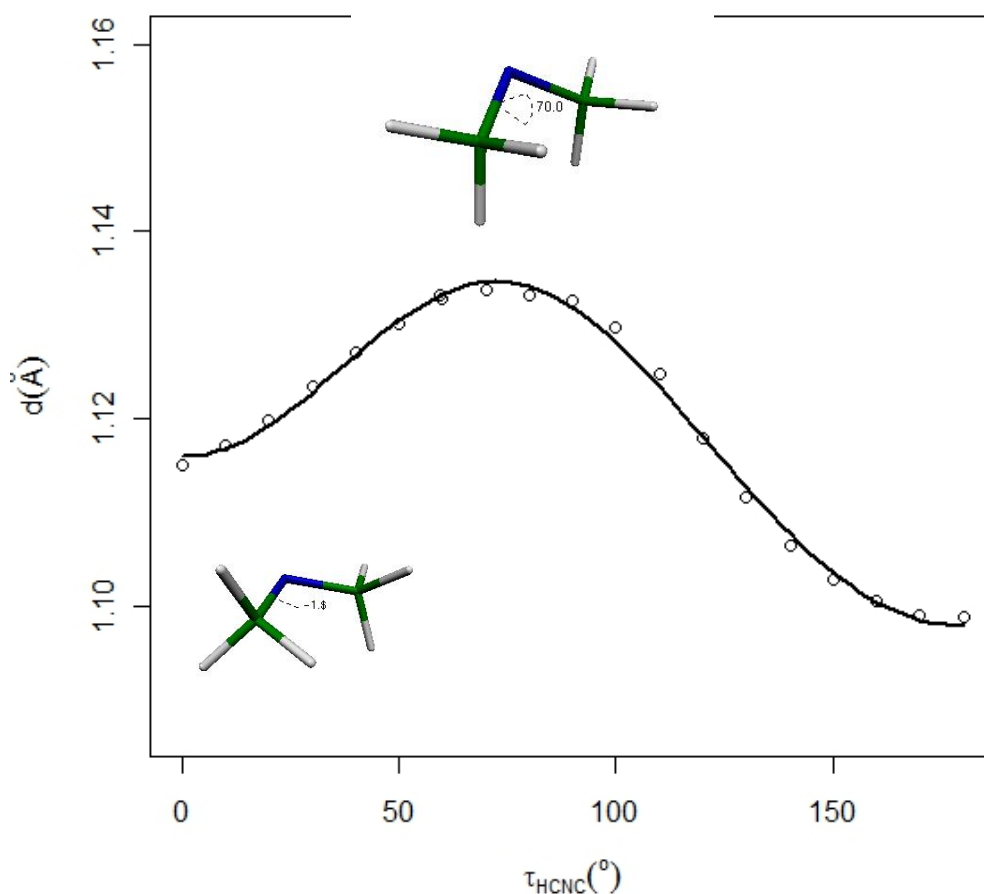


Figura VI.23. Gráfica de distancia C3-H4 vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetilamina desprotonada de  $0^\circ$  a  $180^\circ$

○ conformeros de dimetilamina desprotonada cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

Este coeficiente de determinación es muy bueno debido a la simetría que presenta esta molécula, con dos pares de electrones libres del nitrógeno y dos grupos metilo. Como se puede observar, el término  $3\tau$  es negativo, lo cual nos da indicación de que el componente estérico no permite que los átomos estén eclipsados; sin embargo, dado que la magnitud de este coeficiente es la más pequeña, es la que menor influencia tiene en la conformación más favorecida. Por otro lado, la componente  $2\tau$  es la de mayor magnitud, y es la que representa a los efectos estereoelectrónicos. Esto indica un comportamiento similar al observado en la dimetilamina cuando el hidrógeno H4 se encuentra dirigido hacia el par electrónico libre de la molécula. Este coeficiente en la dimetilamina desprotonada es negativo, lo cual indica que el par libre prefiere estar en posición ortogonal respecto al hidrógeno H4, de modo que se observa un máximo en la distancia a  $70^\circ$ . Por otro lado, la magnitud del coeficiente que representa a los efectos dipolares es muy cercana a la de los efectos estereoelectrónicos, de modo que la conformación de la molécula también se ve afectada por estos efectos. Al ser positivo, este coeficiente favorece la conformaciones gauche, haciendo que el máximo de distancia se vaya hacia  $60^\circ$  y no quede exactamente a  $90^\circ$  debido al valor del coeficiente  $2\tau$ .

En la figura VI.24 se grafica la dispersión de los valores obtenidos para el contacto de Fermi respecto al ángulo diedro C1-N2-C3-H4 con una variación cada diez grados. La ecuación de Fourier que ajusta una línea de tendencia para esta gráfica, con un coeficiente de determinación  $R^2$  de 0.9882, es la siguiente:

$$f = -0.1274\cos 3\tau + 1.0952\cos 2\tau - \mathbf{9.2686\cos \tau} + 108.1626$$

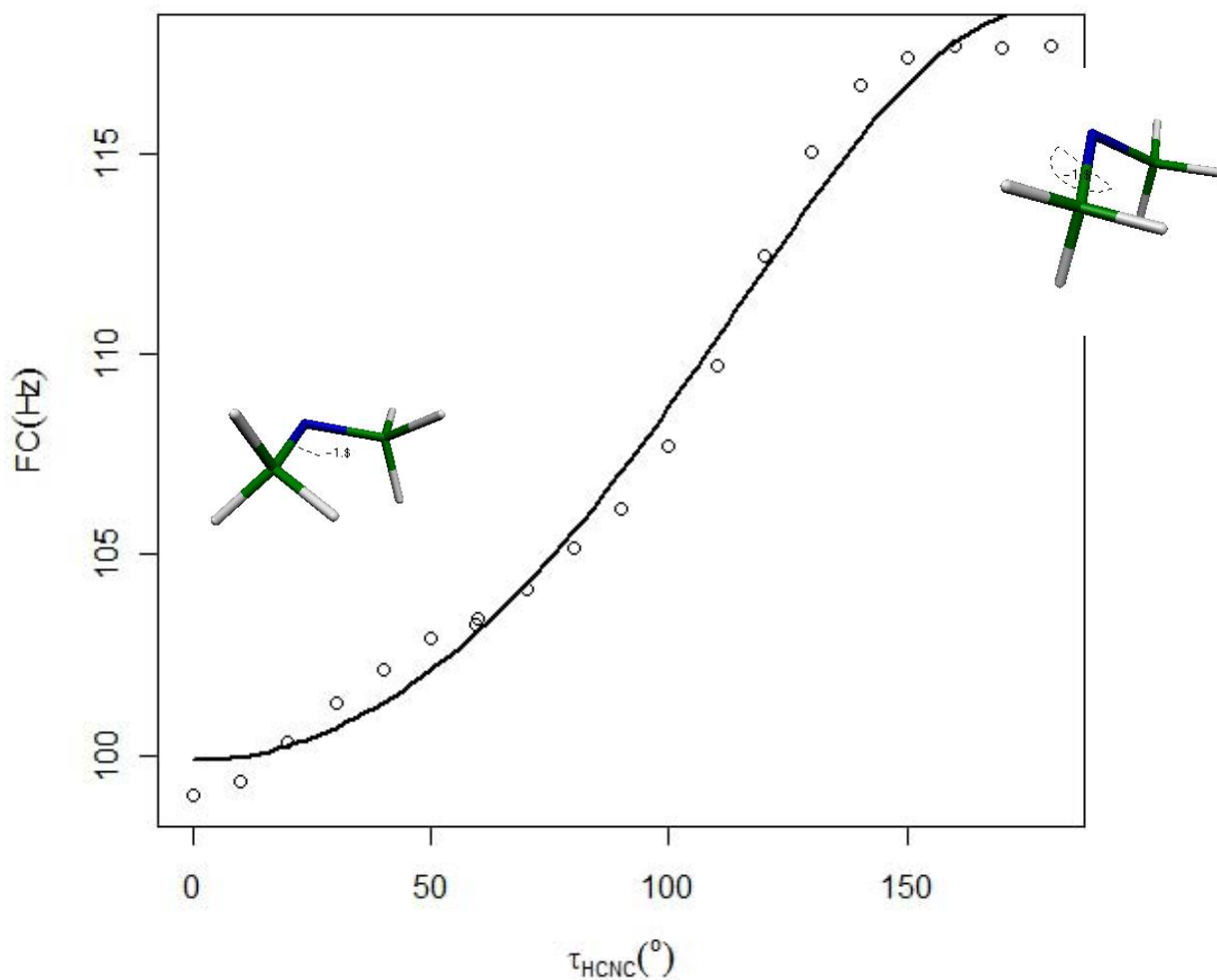


Figura VI.24. Gráfica del Contacto de Fermi C3-H4 vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetilamina desprotonada de 0° a 180°

○ confórmeros de dimetilamina desprotonada cada 10°

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

El término predominante es el que se relaciona a los efectos dipolares. En este caso, este término es mucho mayor en relación a los relacionados a efectos estereoelectrónicos y estéricos. El término  $2\tau$  es positivo, indicando que la conformación preferida es en la que el H4 se encuentra en posición coplanar respecto a los pares libres del nitrógeno, favoreciendo la deslocalización de estos pares para estabilizar a la molécula.

En la figura VI.25 se grafica la dispersión de los valores obtenidos para la contribución espín dipolar a la constante de acoplamiento respecto al ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en intervalos de diez grados. La ecuación de Fourier que ajusta una línea de tendencia para esta gráfica, con un coeficiente de determinación  $R^2$  de 0.9071, es la siguiente:

$$f = -0.0007\cos 3\tau + 0.0022\cos 2\tau - \mathbf{0.0060}\cos \tau + -0.1253$$

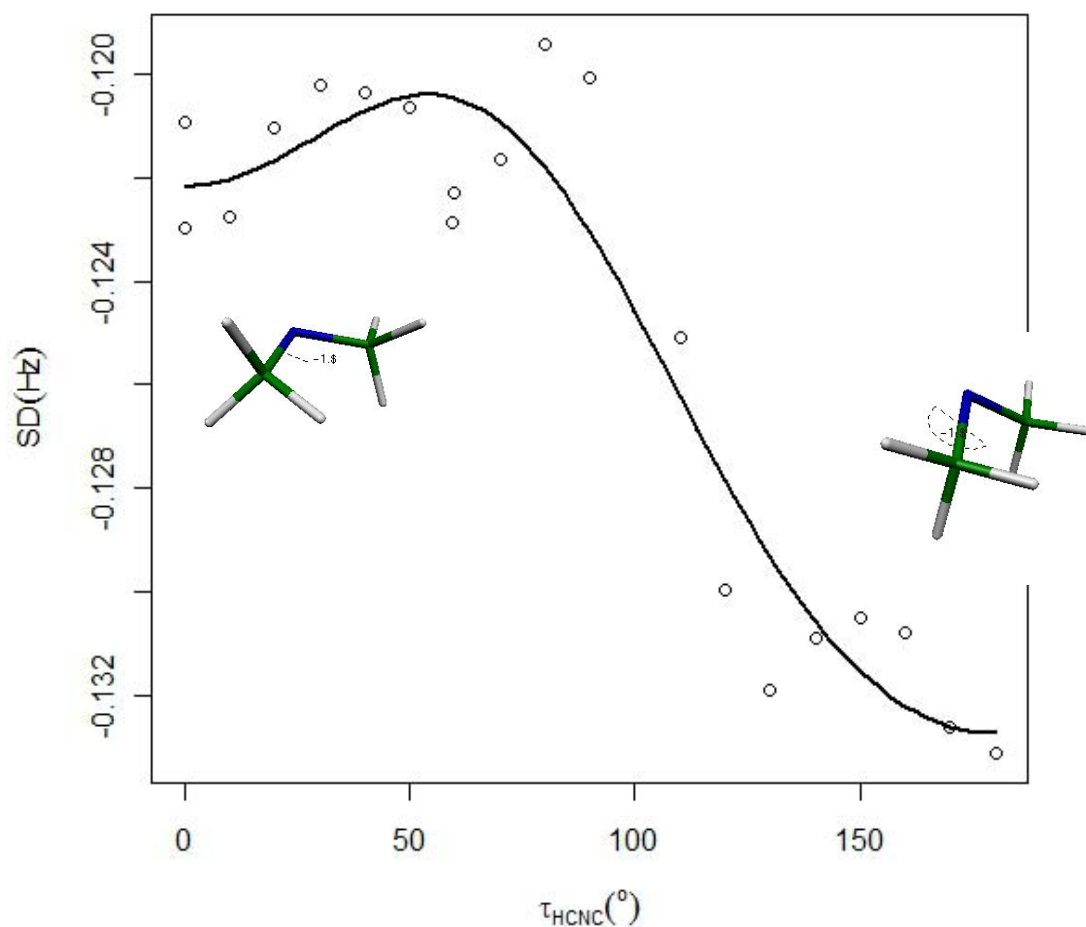


Figura VI.25. Gráfica de la contribución espín dipolar C3-H4 vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetilamina desprotonada de  $0^\circ$  a  $180^\circ$

○ confórmeros de dimetilamina desprotonada cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

El efecto predominante en la contribución espín-dipolar es el dipolar. Se observa que los valores de los datos obtenidos compensan la línea de tendencia, haciendo que el ajuste no sea óptimo.

En la figura VI.26 se grafica la dispersión de los valores obtenidos para la contribución espín-orbital paramagnética a la constante de acoplamiento respecto al mismo diedro que en el resto de los casos (C1-N2-C3-H4). El análisis de Fourier ajusta una línea de tendencia con un coeficiente de determinación  $R^2$  de 0.7865 con los siguientes coeficientes:

$$f = 0.0288\cos 3\tau + 0.0186\cos 2\tau - 0.0185\cos \tau + 1.0831$$

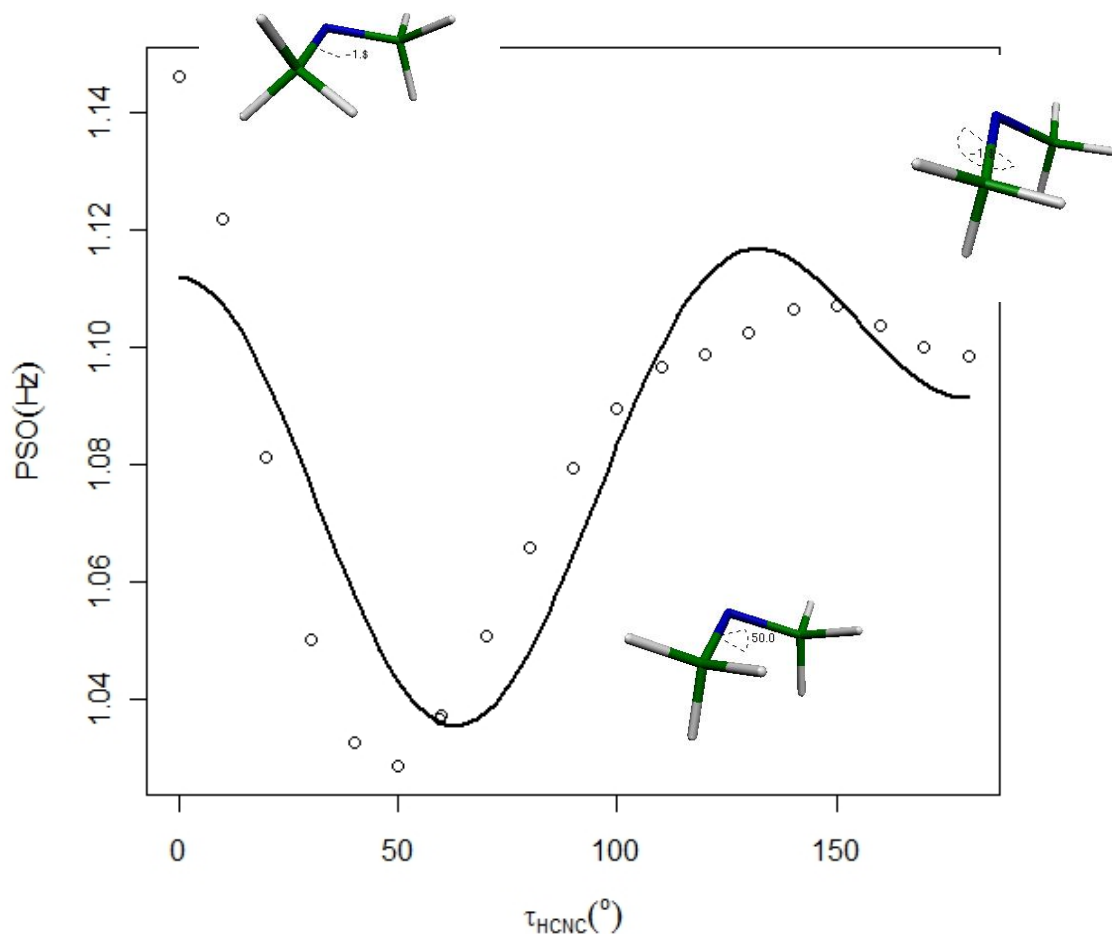


Figura VI.26. Gráfica de la contribución espín-orbital paramagnética C3-H4 vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetilamina desprotonada de 0° a 180°

○ confórmeros de dimetilamina desprotonada cada 10°

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

Los coeficientes indican que el efecto que determina en mayor grado esta contribución es el de los efectos estéricos.

Para la dispersión obtenida para la contribución espín-orbital diamagnética a la constante de acoplamiento, se obtuvo un coeficiente de determinación  $R^2$  de 0.9969. La expansión de Fourier con los valores teóricos de las constantes para esta contribución es:

$$f = -0.0077\cos 3\tau - 0.0003\cos 2\tau + \mathbf{0.0356\cos \tau} + 0.6855$$

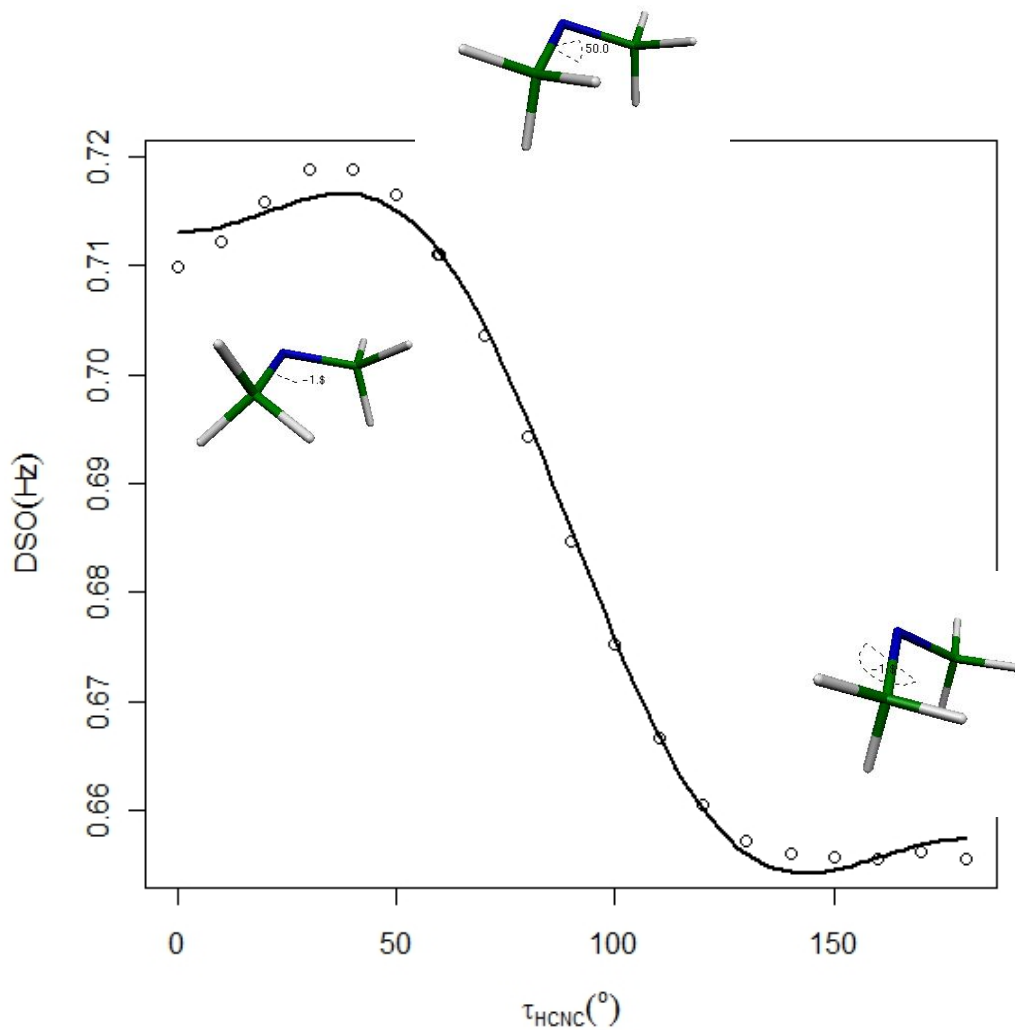


Figura VI.27. Gráfica de la contribución espín-orbital diamagnética C3-H4 vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetilamina desprotonada de 0° a 180°

○ conforméromos de dimetilamina desprotonada cada 10°

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

La contribución espín-orbital diamagnética tiene una tendencia opuesta a las observadas para las contribuciones paramagnética y espín-dipolar, siendo máxima cuando los átomos H4 y C1 están eclipsados como sucede en el caso de la contribución del contacto de Fermi. Para esta contribución, los efectos dipolares son los que juegan un papel predominante, y al ser positivo este término, indica una preferencia por la conformación gauche.

La constante de acoplamiento produce una curva, donde el término que predomina es el que está dado por los efectos dipolares, con una magnitud claramente superior a la de los otros dos efectos participantes. Esta misma participación de cada uno de los efectos es la que se observa al analizar el contacto de Fermi, siendo ésta la contribución más importante y los efectos dipolares los que determinan la conformación de esta molécula, ya que los efectos producidos por las otras contribuciones a la constante de acoplamiento son opuestas y se cancelan entre sí.

Así mismo, es de notar que la constante de acoplamiento es mínima a  $0^\circ$  y máxima cuando los átomos se encuentran a  $180^\circ$ .

El ajuste obtenido da un coeficiente de determinación  $R^2$  de 0.9885 y la ecuación que sigue:

$$f = -0.1069\cos 3\tau + 1.1111\cos 2\tau - \mathbf{9.2459\cos \tau} + 109.8061$$

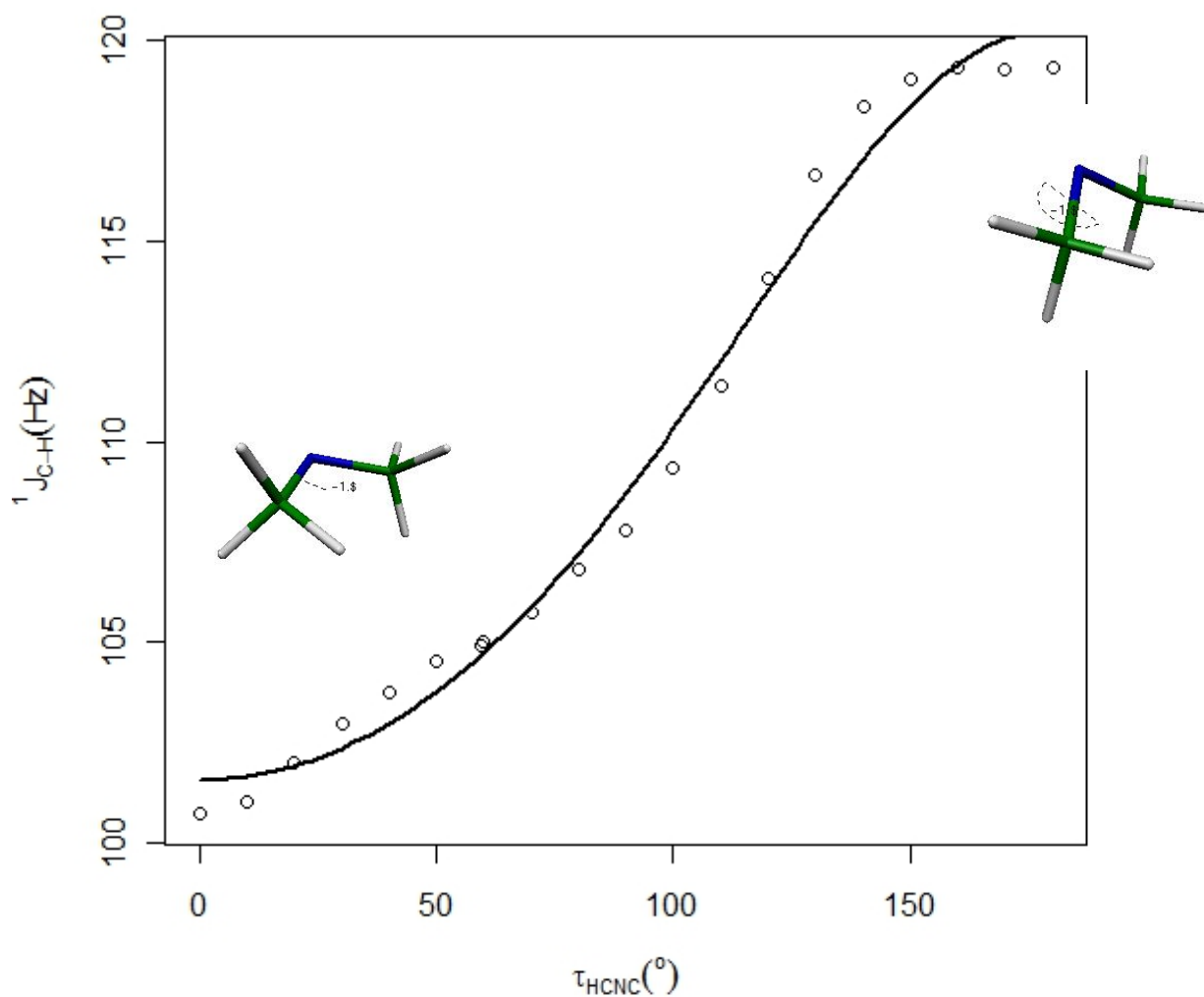


Figura VI.28. Gráfica de la constante de acoplamiento C3-H4 vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetilamina desprotonada de 0° a 180°

○ confórmeros de dimetilamina desprotonada cada 10°

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

El ajuste obtenido para las interacciones del tipo  $s_N \rightarrow \sigma_{C-H}^*$  para el N2, el C3 e H4 con tres términos da un coeficiente de determinación  $R^2$  de 0.9956, y la siguiente ecuación de Fourier:

$$f = 0.4946 \cos 3\tau + 6.1895 \cos 2\tau + \mathbf{12.0115 \cos \tau} + 8.8800$$



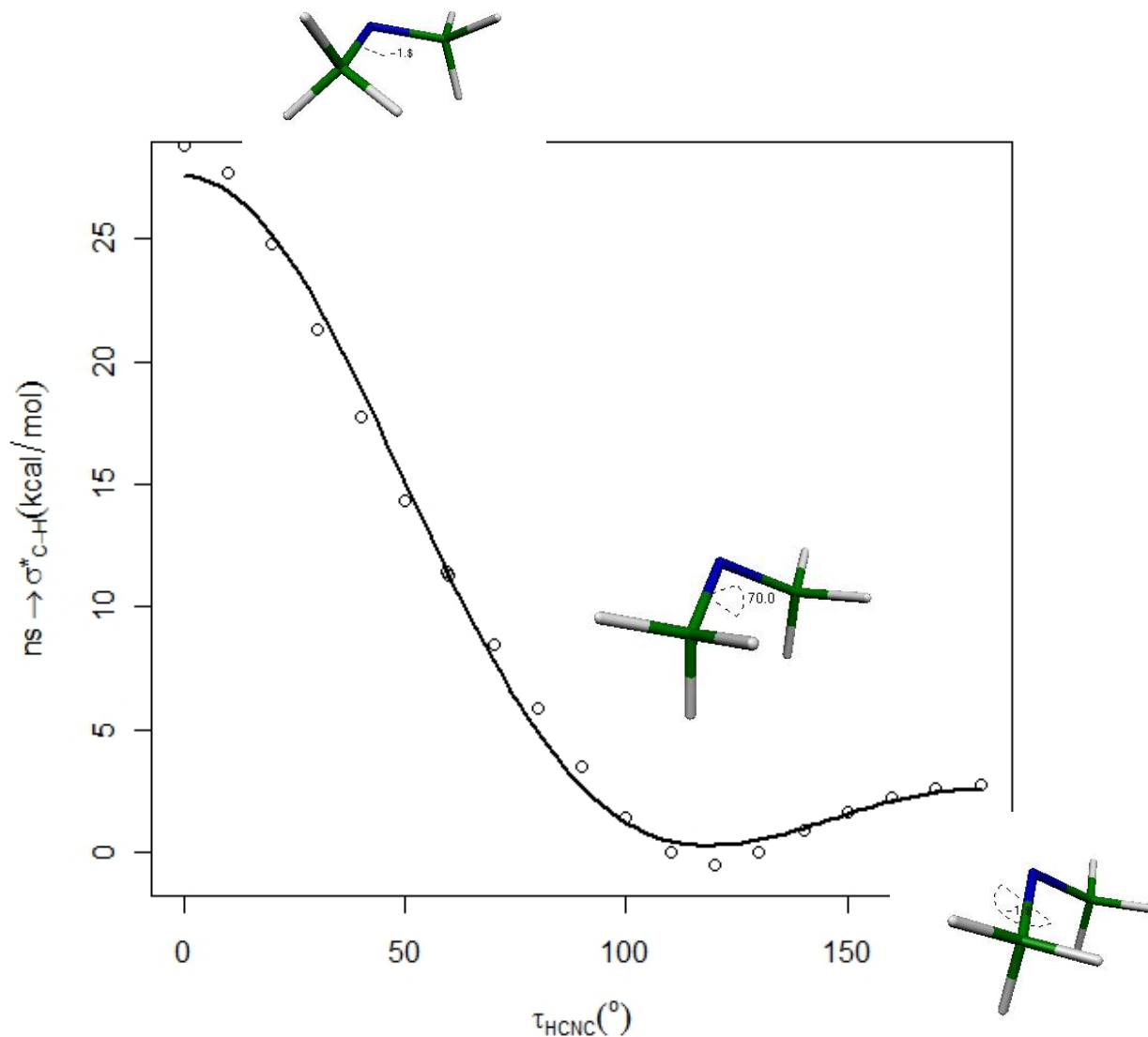


Figura VI.29. Gráfica de las interacciones del tipo  $n_S \rightarrow \sigma^*_{C-H}$  vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetilamina desprotonada de  $0^\circ$  a  $180^\circ$

○ conformeros de dimetilamina desprotonada cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

La tendencia para los valores de la deslocalización no corresponde a la observada en el cambio de distancia C3-H4, lo cual indica que posiblemente este orbital no participe en la hiperconjugación

observada, lo cual se ve directamente relacionado al valor del coeficiente con mayor magnitud, el cual es el que corresponde a los efectos dipolares, provocando que la deslocalización se produzca cuando este orbital está eclipsado respecto al hidrógeno H4, disminuyendo de esta manera las interacciones dipolares.

En la gráfica siguiente se presentan las interacciones del tipo  $np_N \rightarrow \sigma^*_{C-H}$  para el N2, el C3 e H4 con tres términos, la cual da un coeficiente de determinación  $R^2$  de 0.9958, y la siguiente ecuación de Fourier:

$$f = -3.1368\cos 3\tau - 2.2636\cos 2\tau + 24.7271\cos \tau + 23.1400$$

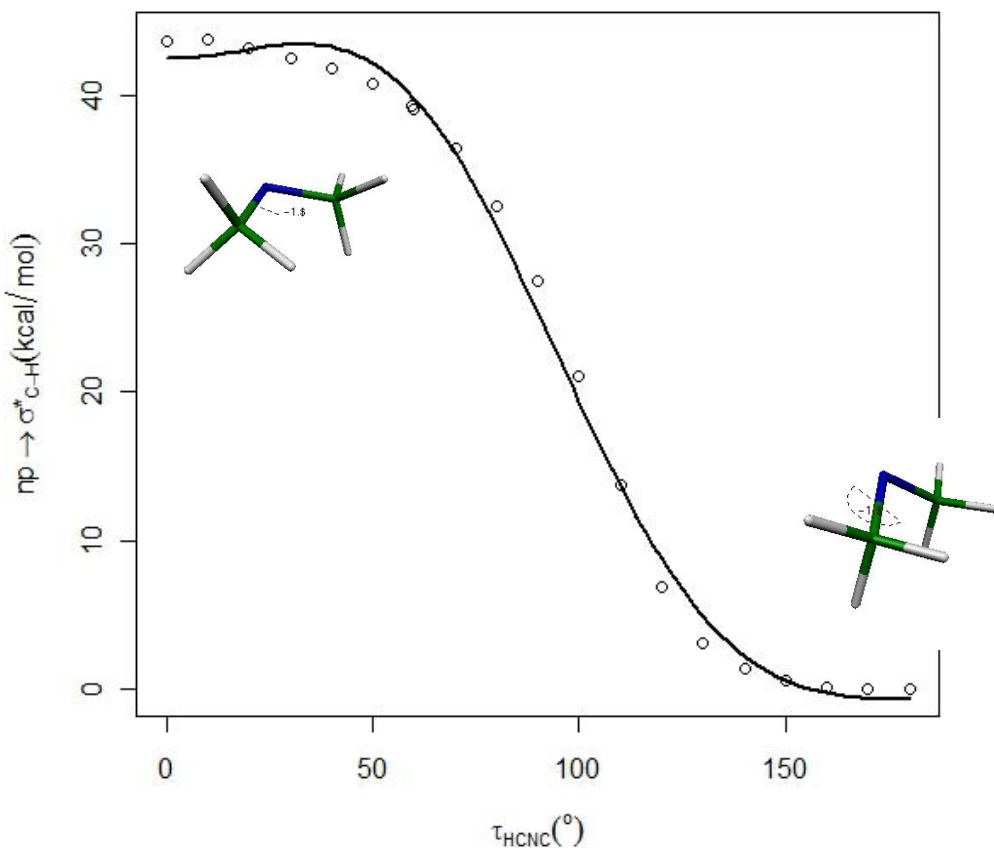


Figura VI.30. Gráfica de las interacciones del tipo  $np_N \rightarrow \sigma^*_{C-H}$  vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetilamina desprotonada de  $0^\circ$  a  $180^\circ$

○ confórmeros de dimetilamina desprotonada cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

En el caso de las interacciones  $np_N \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ , el término predominante es el correspondiente a los efectos dipolares al igual que en el caso del orbital  $ns_N \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ ; sin embargo, en este caso, el efecto es opuesto, ya que el orbital se encuentra en posición anti respecto al orbital anteriormente discutido.

Al sumar la energía de desión de ambos orbitales  $ns_N + np_N \rightarrow \sigma^*_{C-H}$  se obtiene la gráfica presentada a continuación, con un coeficiente de determinación de 0.9974, debido a que la energía de desión del orbital np es mayor que la del ns, la gráfica tiene mayor similitud con la primera. Ya que en ambos casos el término predominante fue el de los efectos dipolares, también lo es en el caso de la suma de ambas energías. El término  $2\tau$  es negativo, mostrando una preferencia por conformaciones ortogonales; sin embargo, al no ser el término de mayor magnitud, el término dipolar es el que determina el comportamiento de la molécula, término que, al ser positivo, muestra una preferencia por la conformación gauche.

$$f = -9.8689\cos 3\tau - 2.7648\cos 2\tau + \mathbf{29.0995\cos \tau} + 25.1546$$

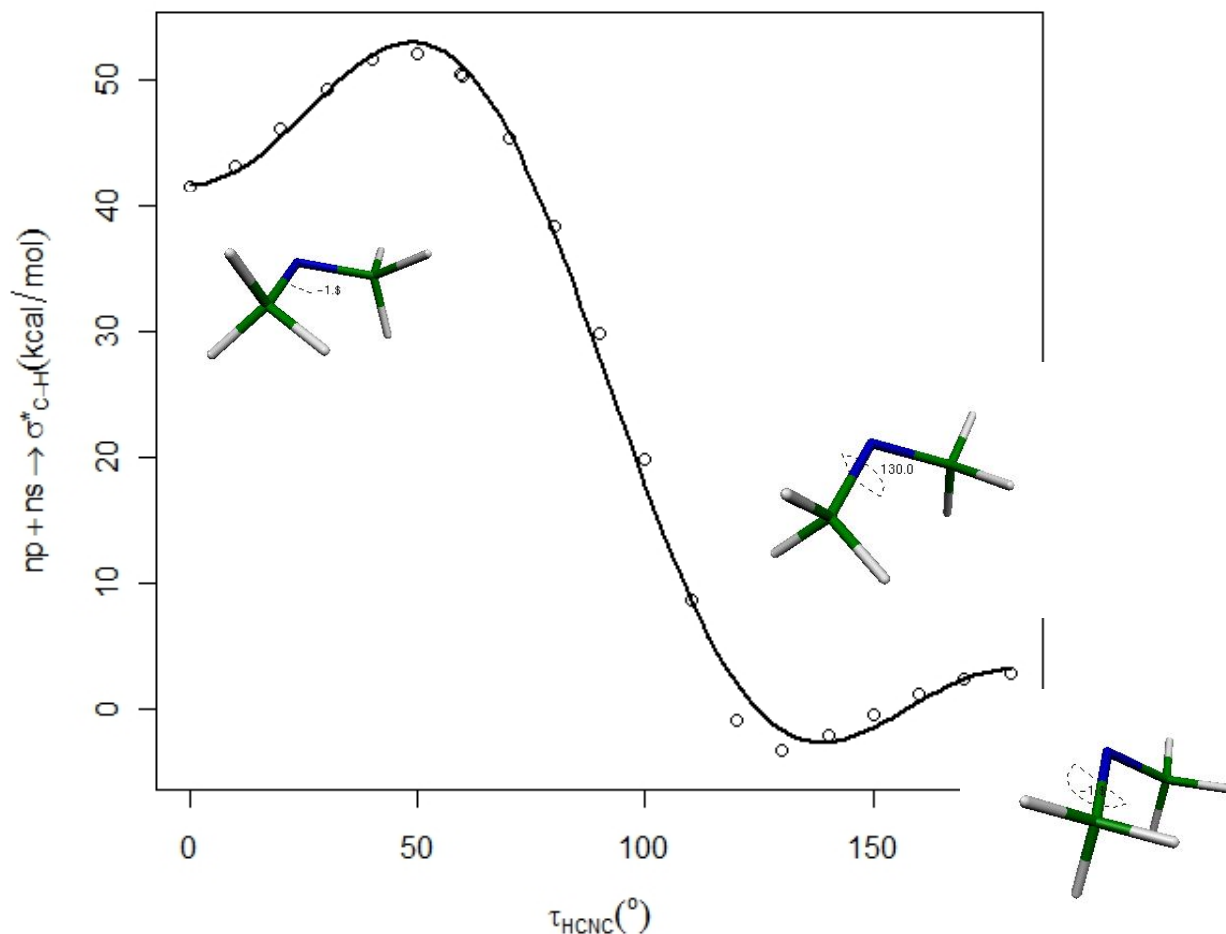


Figura VI.31. Gráfica de las interacciones del tipo  $n_N \rightarrow \sigma^*_{C-H}$  vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetilamina desprotonada de  $0^\circ$  a  $180^\circ$

○ conformeros de dimetilamina desprotonada cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

A continuación, se muestra el perfil energético de la dimetilamina con los intervalos definidos en este trabajo respecto al mínimo energético del sistema, obteniéndose una  $R^2 = 0.9956$  y la siguiente función de tres términos:

$$f = -2.5113 \cos 3\tau - 0.0066 \cos 2\tau - 0.0110 \cos \tau - 2.3971$$

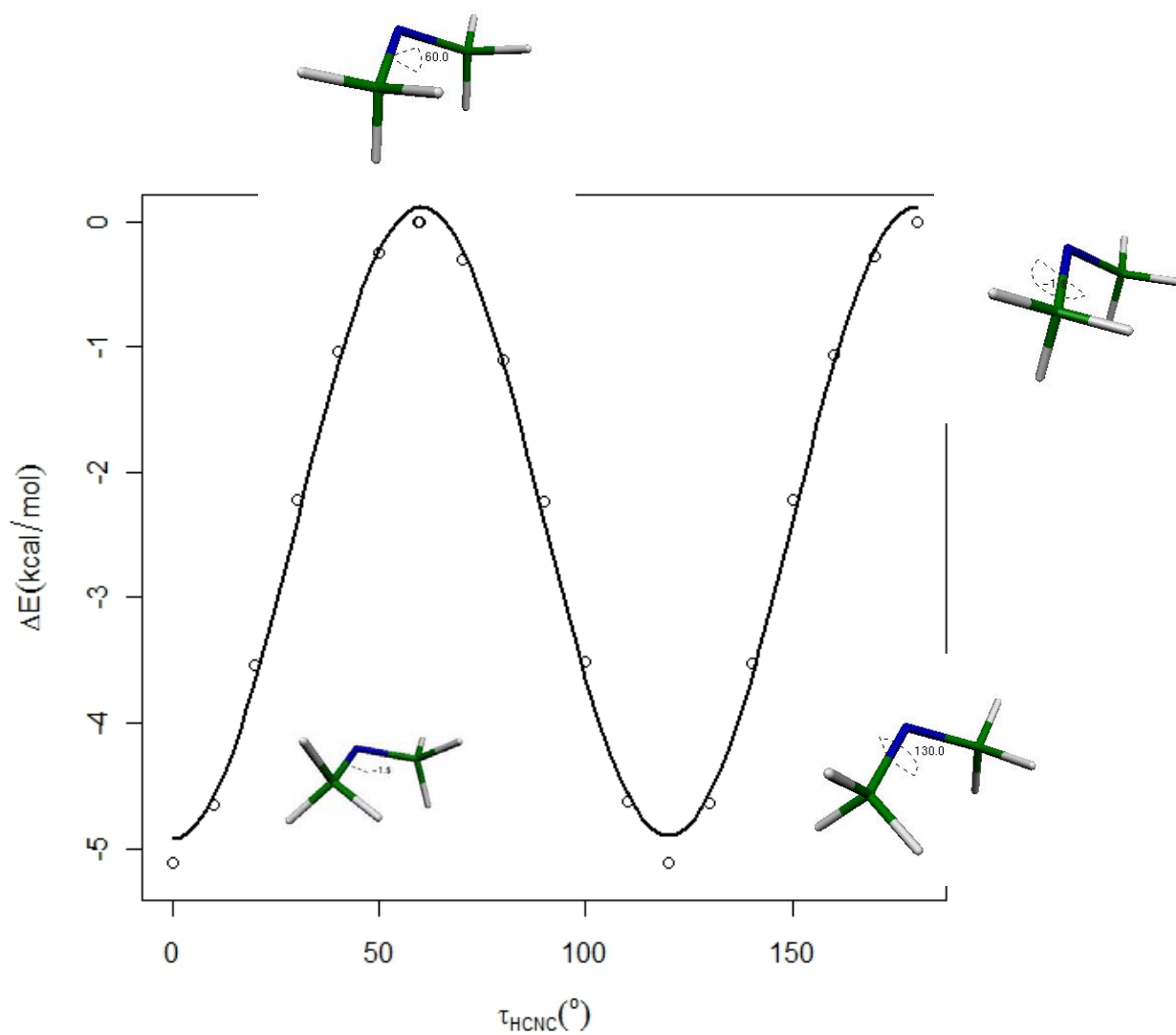


Figura VI.32. Gráfica de  $\Delta E$  respecto al mínimo energético vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetilamina desprotonada de  $0^\circ$  a  $180^\circ$

○ conformeros de dimetilamina desprotonada cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

La diferencia energética respecto al mínimo energético tiene cierta periodicidad, esta curva tiene una inflexión aproximadamente cada  $60^\circ$ , esto es, en conformaciones cercanas a estar alternadas, esto debido a la estabilización energética que le confieren los efectos dipolares y estereoelectrónicos a la molécula.

## Dimetiléter

En la figura VI.33 se muestra la numeración arbitraria que se dio a cada uno de los átomos que conforman al dimetiléter con una optimización completa. Para el mínimo energético de esta molécula, el diedro C1-O2-C3-H4 tiene un valor de  $60.7^\circ$  y la distancia que guarda el H4 respecto al C3 es de  $1.1333 \text{ \AA}$ . La numeración utilizada para el mínimo energético se conservó para cada uno de los giros optimizados para esta molécula, de manera que se pudiera observar claramente el efecto del giro sobre los efectos stereoelectrónicos que se presentan en la molécula.

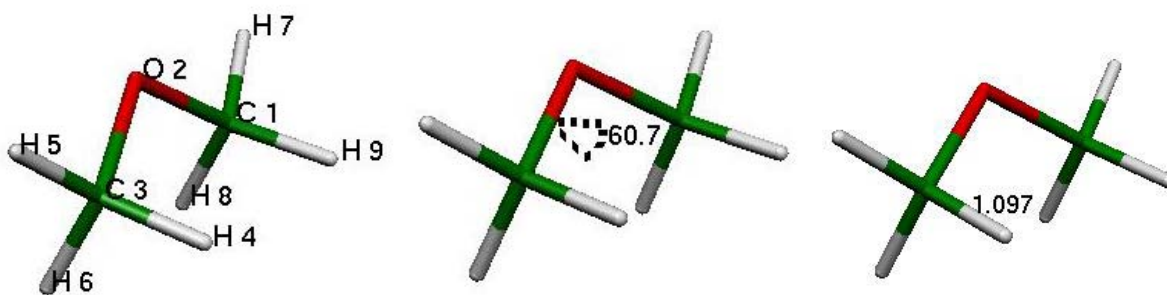


Figura VI.33. Mínimo energético de dimetiléter que muestra la numeración de los átomos asignada, diedro C1-O2-C3-H4 y distancia H4 – C3.

En la figura VI.34 se grafica la dispersión de los valores de distancia entre el C3 y el H4 respecto al ángulo diedro C1-O2-C3-H4. En esta gráfica, se puede observar que, la distancia máxima que guarda el hidrógeno H4 respecto al carbono C3 del grupo metilo es en el mínimo energético de la molécula, conformación en la que el dimetiléter se encuentra prácticamente alternada y, acorde con el supuesto de que es el punto en el que se da una máxima hiperconjugación. La distancia mínima entre estos dos átomos se observa cuando el ángulo diedro es de  $180^\circ$  y  $-180^\circ$  es decir, cuando se encuentran alternados estos grupos. También es posible observar que, al igual que en el caso de la dimetilamina desprotonada, la pendiente de la curva cae más rápidamente en la sección que va del punto de inflexión hacia  $180^\circ$ , que es la zona en la que el hidrógeno se encuentra en posición *syn* al

par libre de electrones y, esto sucede porque en esta conformación se dificulta la hiperconjugación. Al ajustar la línea de tendencia para esta gráfica la ecuación derivada de la Ecuación de Fourier abajo presentada, se obtuvo un coeficiente de determinación  $R^2$  de 0.9963 y los siguientes coeficientes:

$$f = -0.0007 \cos 3\tau - 0.0027 \cos 2\tau + 0.0031 \cos \tau + 1.093$$

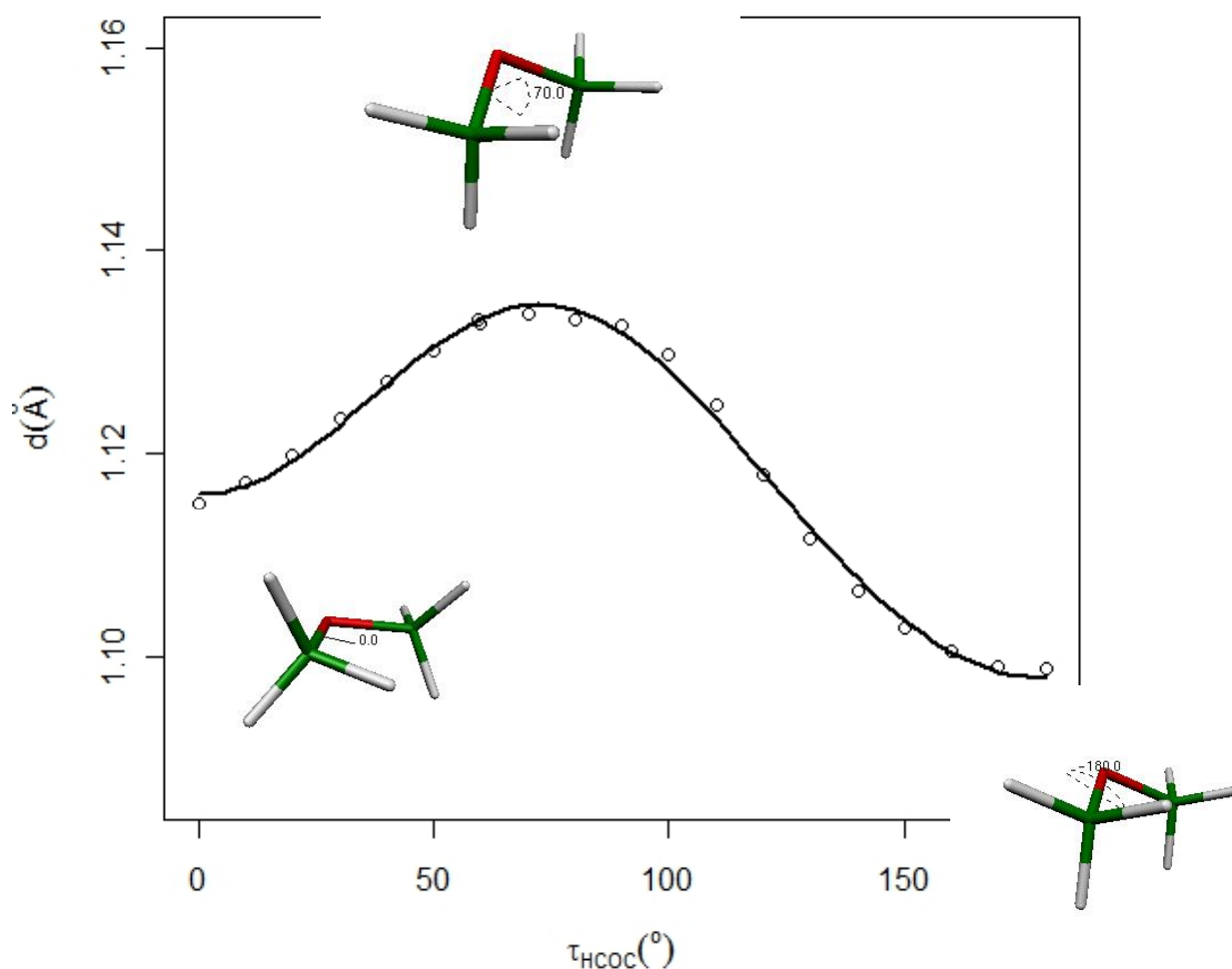


Figura VI.34. Gráfica de distancia C3-H4 vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetiléter de 0° a 180°

○ conforméros de dimetiléter cada 10°

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

Este coeficiente de determinación es muy bueno debido a la simetría que presenta esta molécula, con dos pares libres de electrones del oxígeno y dos grupos metilo. Como se puede observar, el término  $3\tau$  es negativo, lo cual nos da indicación de que el componente estérico no permite que los átomos estén eclipsados; sin embargo, dado que la magnitud de este coeficiente es la más pequeña, es la que menor influencia tiene en la conformación más favorecida. Por otro lado, la componente  $\tau$  es la de mayor magnitud, y es la que representa a los efectos dipolares, indicando un comportamiento diferente al observado en los dos primeros sistemas, en los cuales el coeficiente  $2\tau$  es el de mayor magnitud; sin embargo en el caso del dimetiléter, este coeficiente no es mucho menor que el que representa los efectos dipolares, lo cual muestra que hay un balance entre el comportamiento estereoelectrónico y el dipolar en este sistema. Al igual que en el caso de la dimetilamina desprotonada, el coeficiente  $2\tau$  es negativo, indicando que el par libre prefiere estar en posición ortogonal respecto al hidrógeno H4, de modo que se observa un máximo en la distancia a  $70^\circ$ . Así mismo, el coeficiente  $\tau$  es positivo, favoreciendo conformaciones gauche, haciendo que el máximo de distancia se vaya hacia  $60^\circ$  y no quede exactamente a  $90^\circ$  debido al valor del coeficiente  $2\tau$ .

En la figura VI.35 se grafica la dispersión de los valores obtenidos para el contacto de Fermi respecto al ángulo diedro C1-O2-C3-H4 con una variación cada diez grados. La ecuación de Fourier que ajusta una línea de tendencia para esta gráfica, con un coeficiente de determinación  $R^2$  de 0.9997, es la siguiente:

$$f = -0.0228 \cos 3\tau - 1.3014 \cos 2\tau - \mathbf{4.8690 \cos \tau} + 126.6662$$



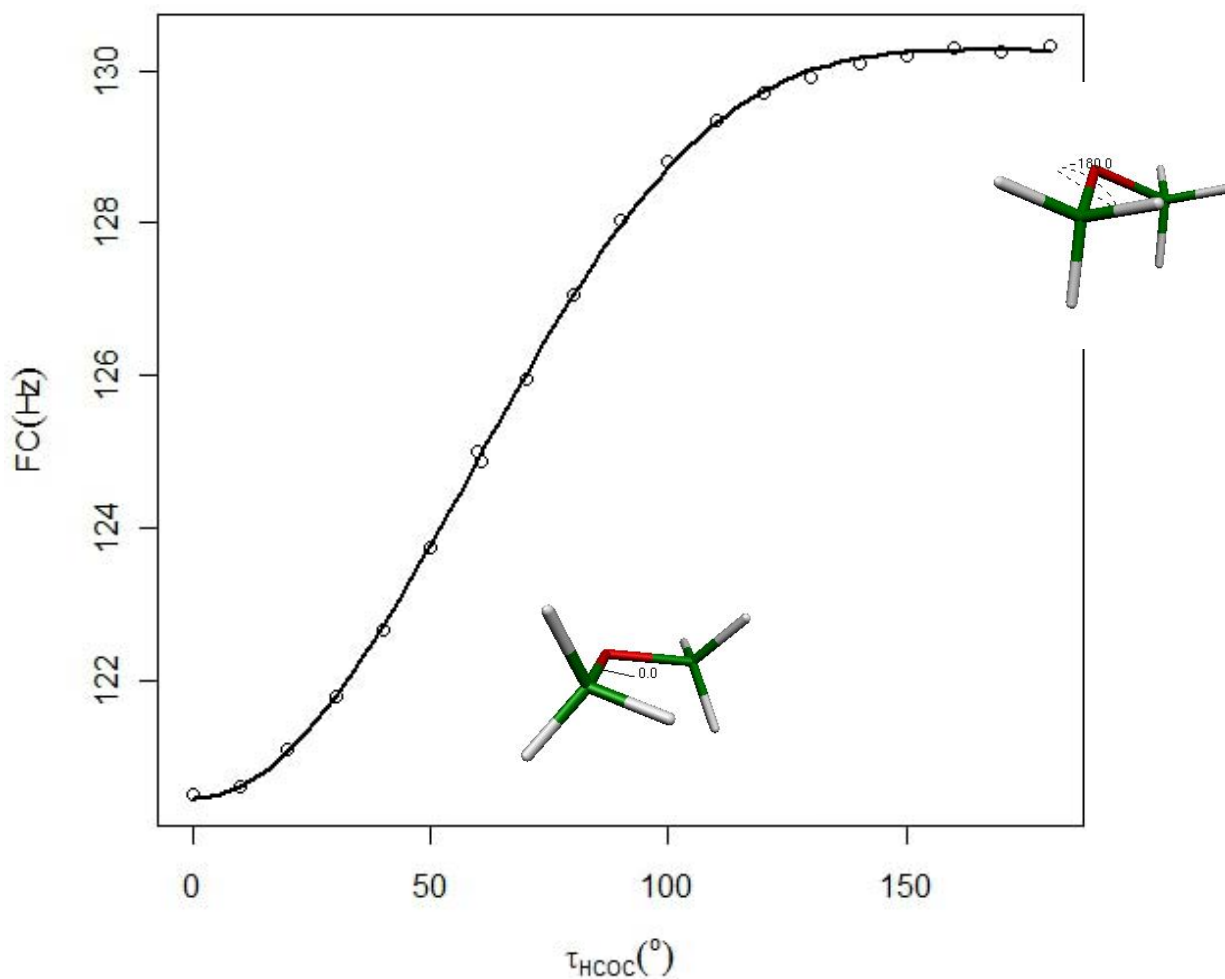


Figura VI.35. Gráfica del Contacto de Fermi C3-H4 vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetiléter de 0° a 180°

○ conformeros de dimetiléter cada 10°

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

La gráfica anterior es muy similar a la obtenida para la dimetilamina desprotonada. En los dos sistemas correspondientes a la dimetilamina, el término predominante es el que se relaciona a los efectos dipolares. En este caso, este término es mucho mayor en relación a los relacionados a efectos estereoelectrónicos y estéricos como sucede en la dimetilamina desprotonada. El término  $2\tau$  es negativo, indicando que la conformación preferida es en la que el H4 se encuentra en posición

ortogonal respecto a los pares libres del oxígeno, favoreciendo la deslocalización de estos pares para estabilizar a la molécula.

En la figura VI.36 se grafica la dispersión de los valores obtenidos para la contribución espín dipolar a la constante de acoplamiento respecto al ángulo diedro C1-O2-C3-H4 en intervalos de diez grados. La ecuación de Fourier que ajusta una línea de tendencia para esta gráfica, con un coeficiente de determinación  $R^2$  de 0.9749, es la siguiente:

$$f = -0.0005\cos 3\tau - 0.0001\cos 2\tau - 0.0044\cos \tau - 0.1438$$

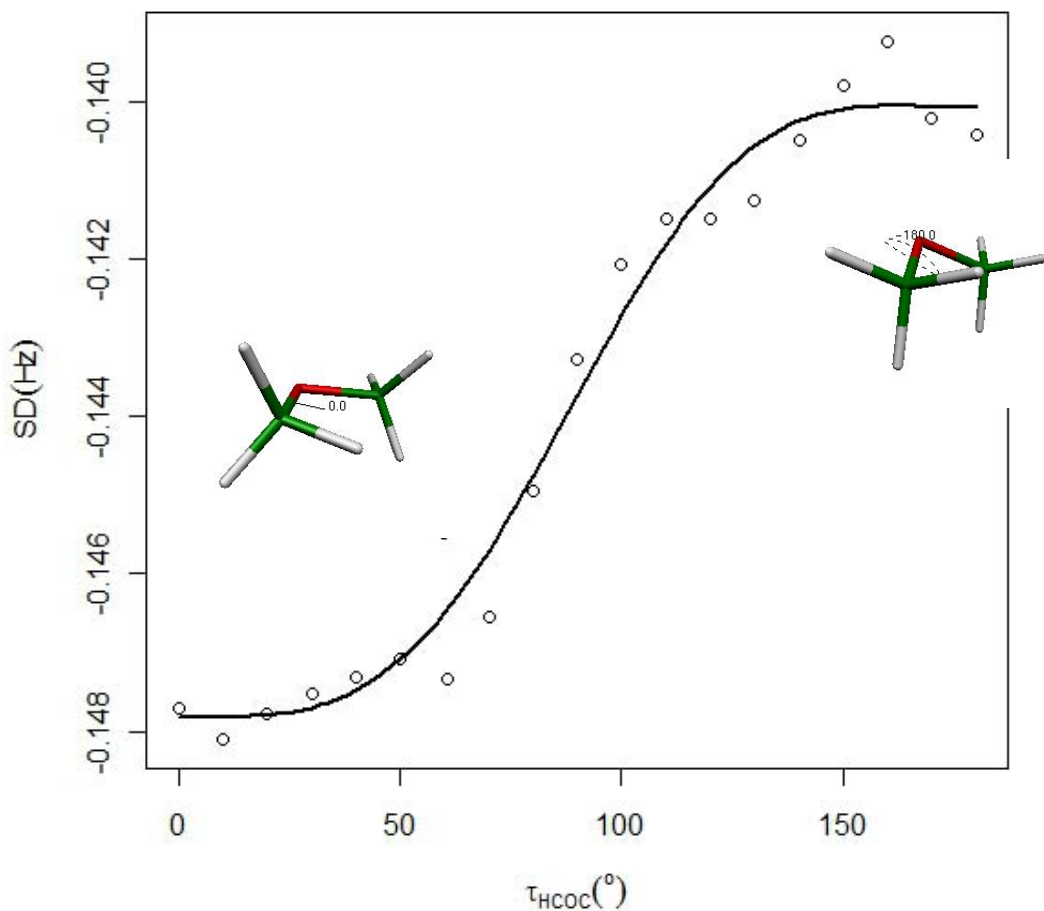


Figura VI.36. Gráfica de la contribución espín dipolar C3-H4 vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetiléter de 0° a 180°

○ conformeros de dimetiléter cada 10°

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

La contribución espín-dipolar presenta una ecuación de Fourier similar a la obtenida para la dimetilamina anión, donde el efecto predominante es el dipolar. Esta componente de la constante de acoplamiento tiene una tendencia ascendente conforme el hidrógeno H4 se coloca en posición *anti* al metilo correspondiente al carbono C1, esto debido a que el componente dipolar hace que la molécula prefiera esta conformación.

En la figura VI.37 se grafica la dispersión de los valores obtenidos para la contribución espín-orbital paramagnética a la constante de acoplamiento respecto al mismo diedro que en el resto de los casos (C1-O2-C3-H4). El análisis de Fourier ajusta una línea de tendencia con un coeficiente de determinación  $R^2$  de 0.9687 con los siguientes coeficientes:

$$f = 0.0044\cos 3\tau + 0.0078\cos 2\tau + \mathbf{0.0205\cos \tau} + 0.4578$$

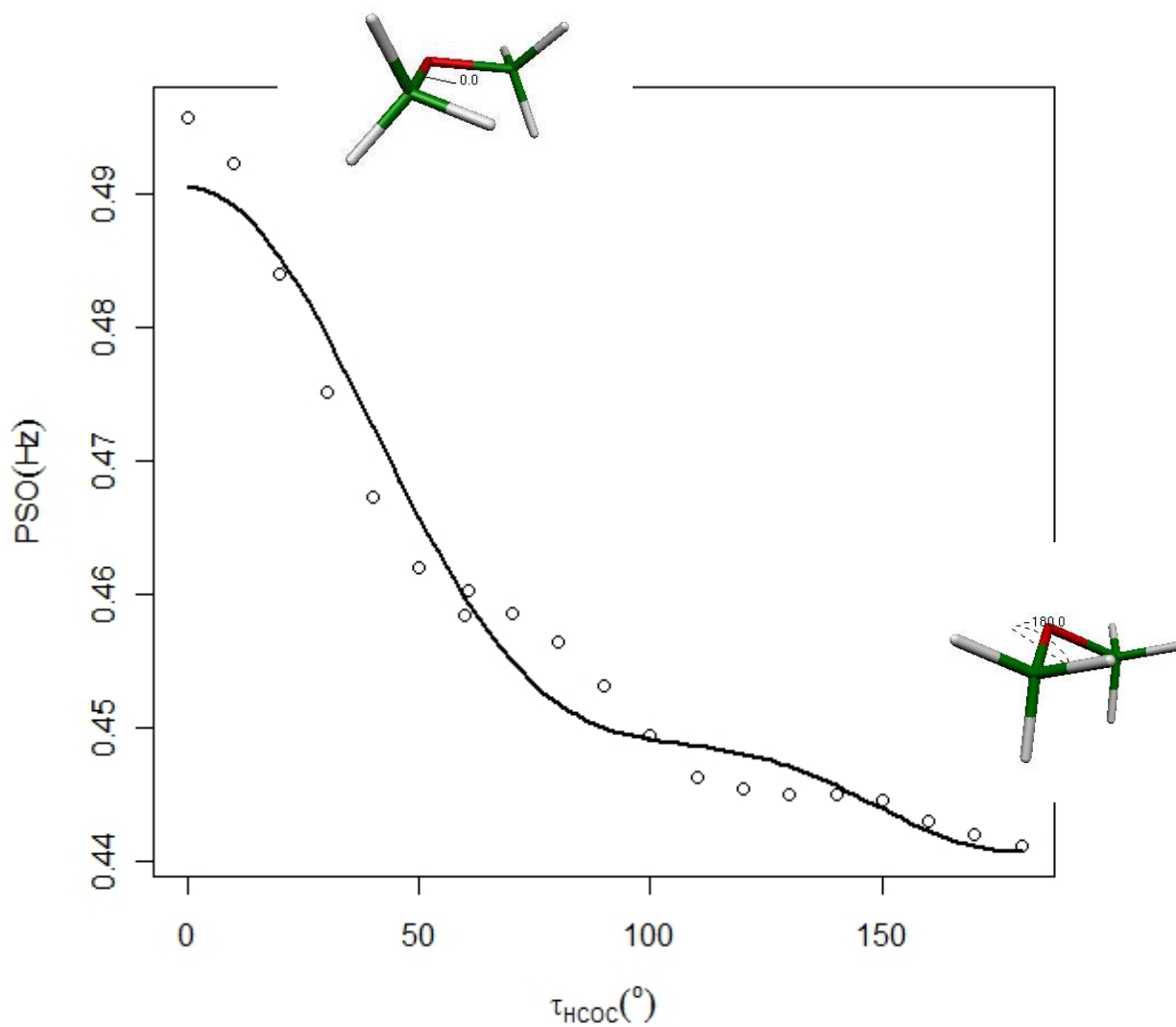


Figura VI.37. Gráfica de la contribución espín-orbital paramagnética C3-H4 vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetiléter de  $0^\circ$  a  $180^\circ$

○ conformeros de dimetiléter cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

Los coeficientes indican que el efecto que determina en mayor grado esta contribución es el de las interacciones dipolo-dipolo. También se observa que la gráfica es descendente conforme el hidrógeno H4 se coloca en posición *anti* al metilo correspondiente al carbono C1.

Para la dispersión obtenida para la contribución espín-orbital diamagnética a la constante de acoplamiento, se obtuvo un coeficiente de determinación  $R^2$  de 0.9989. La expansión de Fourier con los valores teóricos de las constantes para esta contribución es:

$$f = -0.0065\cos 3\tau + 0.0025\cos 2\tau + \mathbf{0.0303\cos \tau} + 0.6849$$

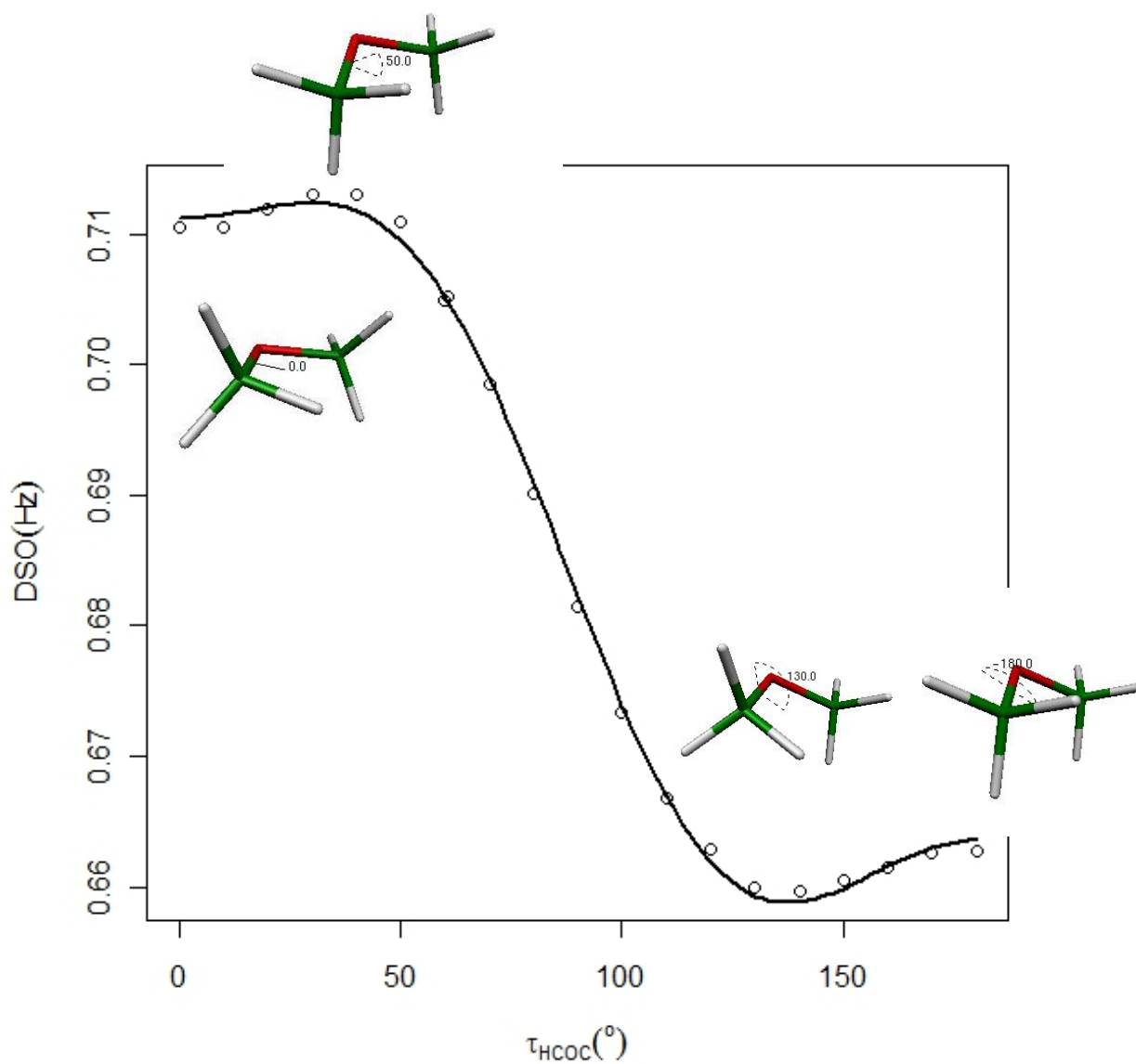


Figura VI.38. Gráfica de la contribución espín-orbital diamagnética C3-H4 vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetiléter de 0° a 180°

○ confórmeros de dimetiléter cada 10°

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

La contribución espín-orbital diamagnética tiene una tendencia opuesta a la observada para la contribución espín-dipolar, siendo máxima cuando los átomos H4 y C1 están eclipsados. Para esta contribución, los efectos dipolares son los que juegan un papel predominante, y al ser positivo este término, indica una preferencia por la conformación gauche, al igual que sucede en el caso de la dimetilamina desprotonada.

La constante de acoplamiento produce una curva que tiene un comportamiento parecido al presentado por la dimetilamina desprotonada, donde el término que predomina es el que está dado por los efectos dipolares. Esta misma participación de cada uno de los efectos es la que se observa al analizar el contacto de Fermi, siendo ésta la contribución más importante y los efectos dipolares los que determinan la conformación de esta molécula. Así mismo, es de notar que la constante de acoplamiento es mínima a 0°, en posición *anti* respecto a los pares libres del oxígeno y máxima cuando los átomos se encuentran a 180°, en posición *syn*. El ajuste obtenido da un coeficiente de determinación R<sup>2</sup> de 0.9997 y la ecuación que sigue:

$$f = -0.0243\cos 3\tau - 1.2913\cos 2\tau - \mathbf{4.8225\cos \tau} + 127.6650$$

El valor calculado de la constante de acoplamiento en el mínimo energético para esta molécula es de 125.889 Hz, mientras que el valor experimental obtenido para ésta es de 139.6 ±0.4 Hz.<sup>37</sup> Esta diferencia probablemente se deba a errores en el cálculo de esta propiedad.

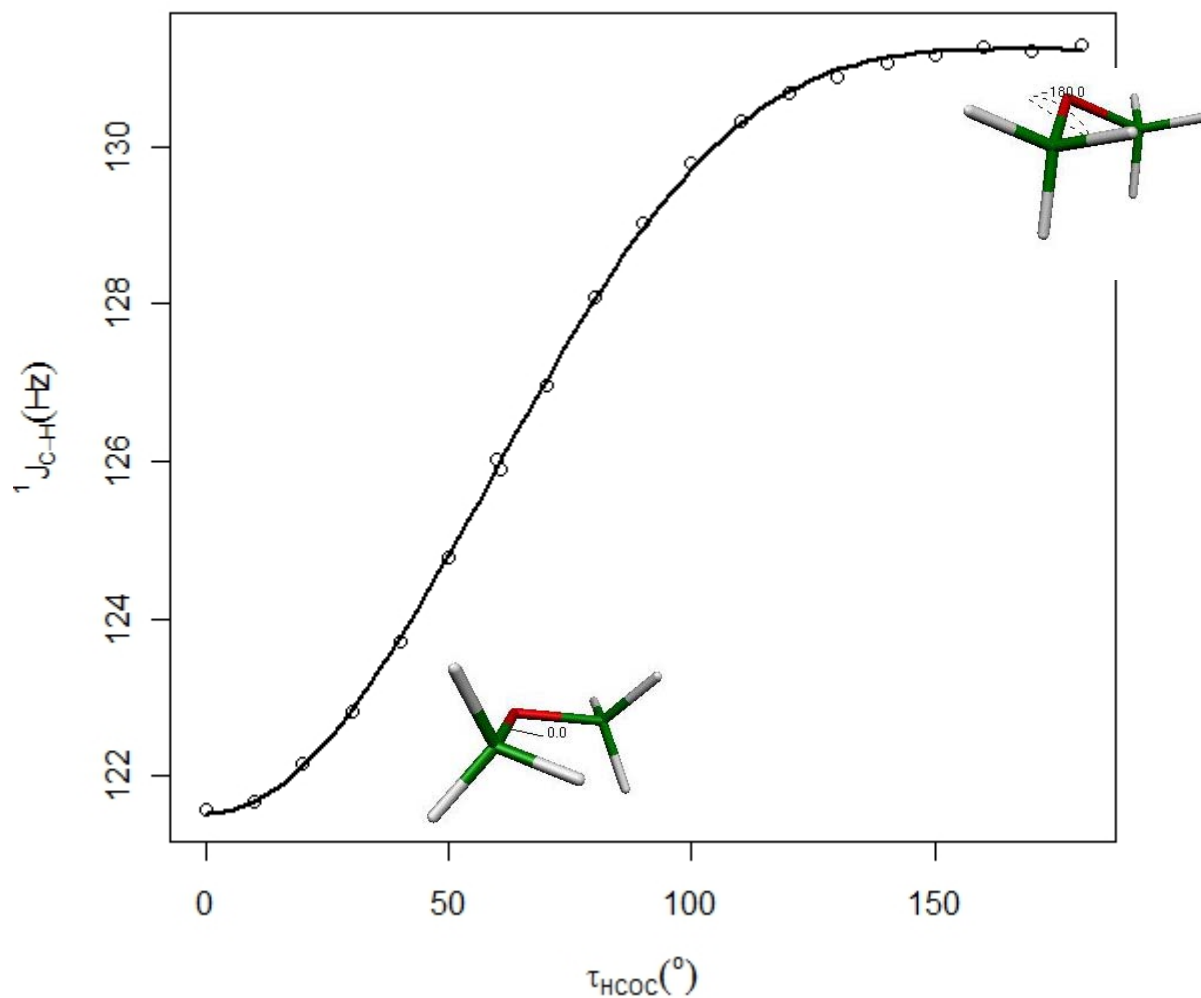


Figura VI.39. Gráfica de la constante de acoplamiento C3-H4 vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetiléter de 0° a 180°

○ confórmeros de dimetiléter cada 10°

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

El ajuste obtenido para las interacciones del tipo  $s_{\text{O}} \rightarrow \sigma_{\text{C-H}}^*$  para el O2, el C3 e H4 con tres términos da un coeficiente de determinación  $R^2$  de 0.9953, y la siguiente ecuación de Fourier:

$$f = 0.2895 \cos 3\tau + 3.8076 \cos 2\tau + 1.8895 \cos \tau + 3.8801$$

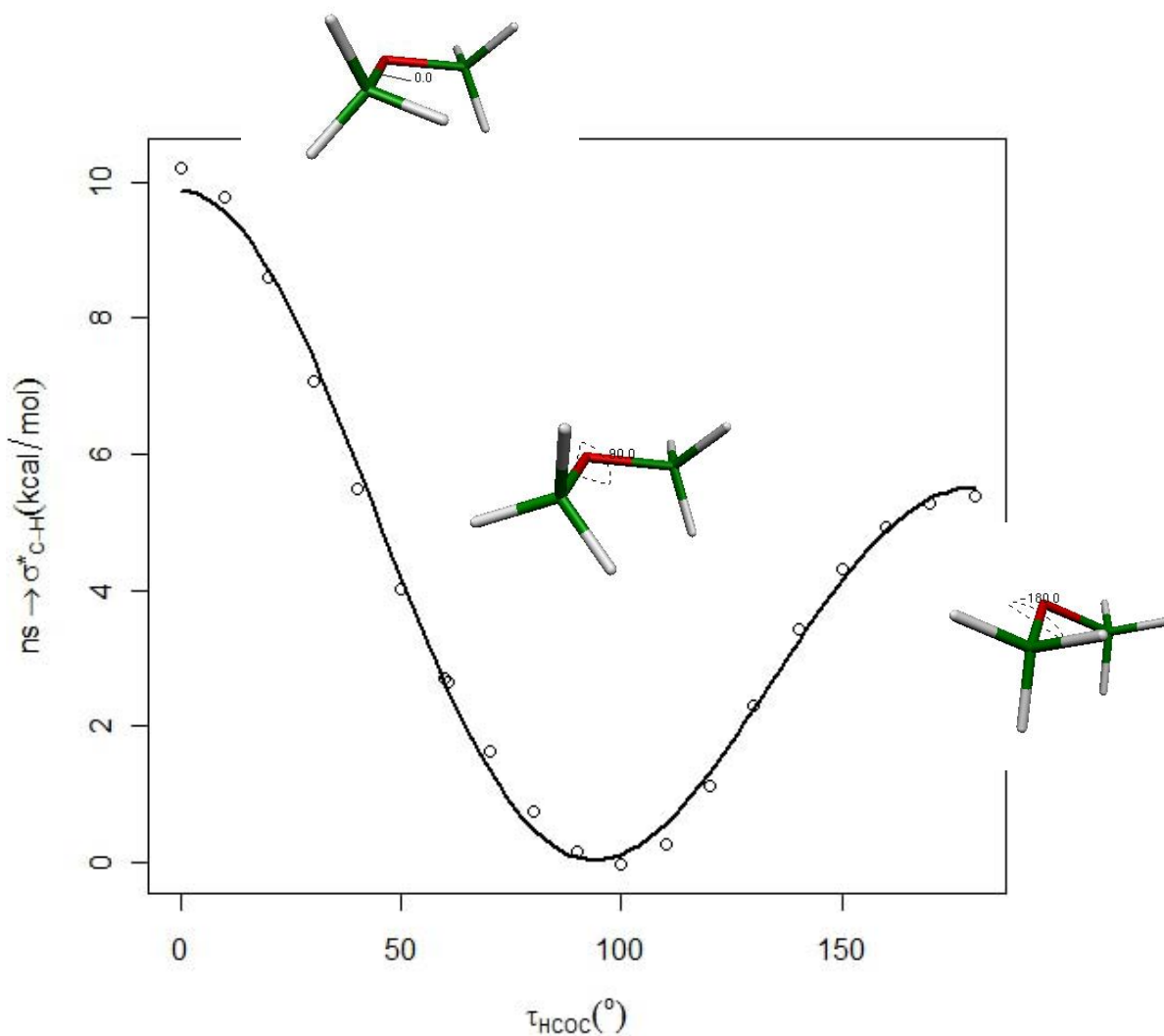


Figura VI.40. Gráfica de las interacciones del tipo  $s_0 \rightarrow \sigma^*_{C-H}$  vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetiléter de 0° a 180°

○ confórmeros de dimetiléter cada 10°

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

La tendencia para los valores de la deslocalización no corresponde a la observada en el cambio de distancia C3-H4, lo cual indica que posiblemente este orbital no participe en la hiperconjugación observada; sin embargo, el coeficiente con mayor magnitud corresponde a los efectos estereoelectrónicos, y, la deslocalización se produce cuando este orbital está eclipsado respecto al hidrógeno H4.



En la gráfica siguiente se presentan las interacciones del tipo  $np_O \rightarrow \sigma_{C-H}^*$  para el O2, el C3 e H4 con tres términos, la cual da un coeficiente de determinación  $R^2$  de 0.9999, y la siguiente ecuación de Fourier:

$$f = -1.2734 \cos 3\tau - 5.4882 \cos 2\tau + 4.2088 \cos \tau + 12.7515$$

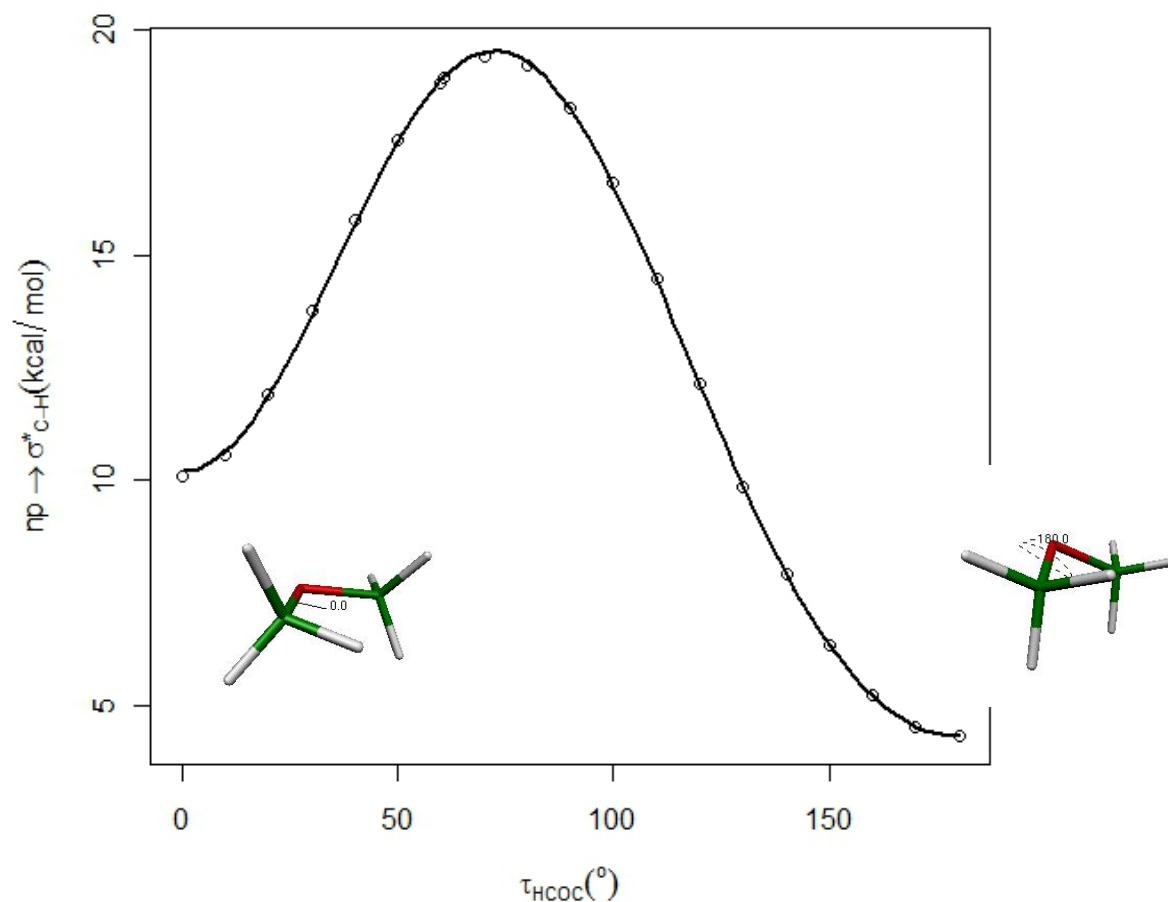


Figura VI.41. Gráfica de las interacciones del tipo  $np_N \rightarrow \sigma_{C-H}^*$  vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetiléter de  $0^\circ$  a  $180^\circ$

○ conformeros de dimetiléter cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

En el caso de las interacciones  $np_O \rightarrow \sigma_{C-H}^*$ , el término predominante es el correspondiente a los efectos estereoelectrónicos, donde el efecto es casi opuesto al observado para la deslocalización  $ns_O \rightarrow \sigma_{C-H}^*$ , ya que el orbital se encuentra en posición anti respecto al orbital anteriormente discutido.

Al sumar la energía de desión de ambos orbitales  $ns_O + np_O \rightarrow \sigma^*_{C-H}$  se obtiene la gráfica presentada a continuación, con un coeficiente de determinación de 0.9990, debido a que la energía de desión del orbital  $np$  es mayor que la del  $ns$ , la gráfica tiene mayor similitud con la primera. Ya que en ambos casos el término predominante fue el de los efectos estereoelectrónicos, también lo es en el caso de la suma de ambas energías. El término  $2\tau$  es negativo, mostrando una preferencia por conformaciones ortogonales; sin embargo, el término dipolar es casi de la misma magnitud que el estereoelectrónico y, al ser positivo, muestra una preferencia por la conformación gauche.

$$f = -2.7578\cos 3\tau - 12.3745\cos 2\tau + 6.0605\cos \tau + 21.9340$$

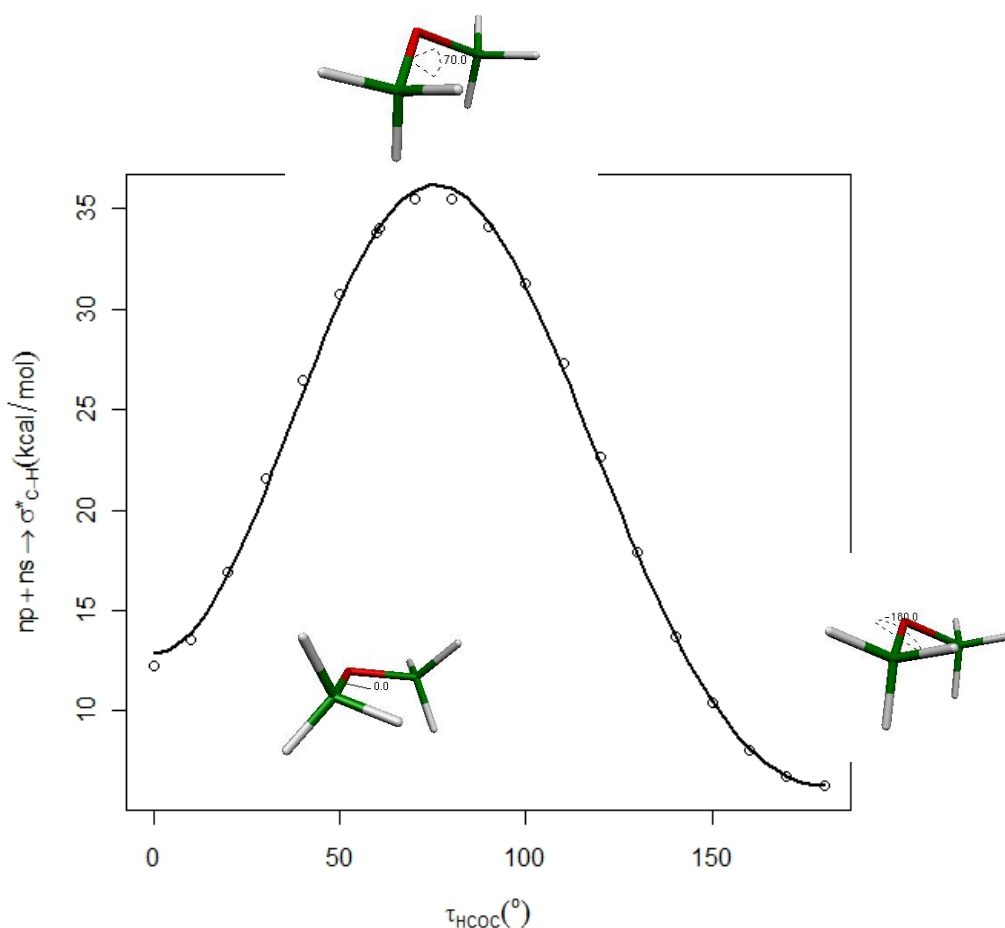


Figura VI.42. Gráfica de las interacciones del tipo  $ns_O + np_O \rightarrow \sigma^*_{C-H}$  vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetiléter de  $0^\circ$  a  $180^\circ$

○ conformeros de dimetiléter cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

A continuación, se muestra el perfil energético del dimetiléter con los intervalos definidos en este trabajo respecto al mínimo energético del sistema, obteniéndose una  $R^2 = 0.9995$  y la siguiente función de tres términos:

$$f = -1.1882 \cos 3\tau - 0.0194 \cos 2\tau - 0.0127 \cos \tau - 1.1763$$

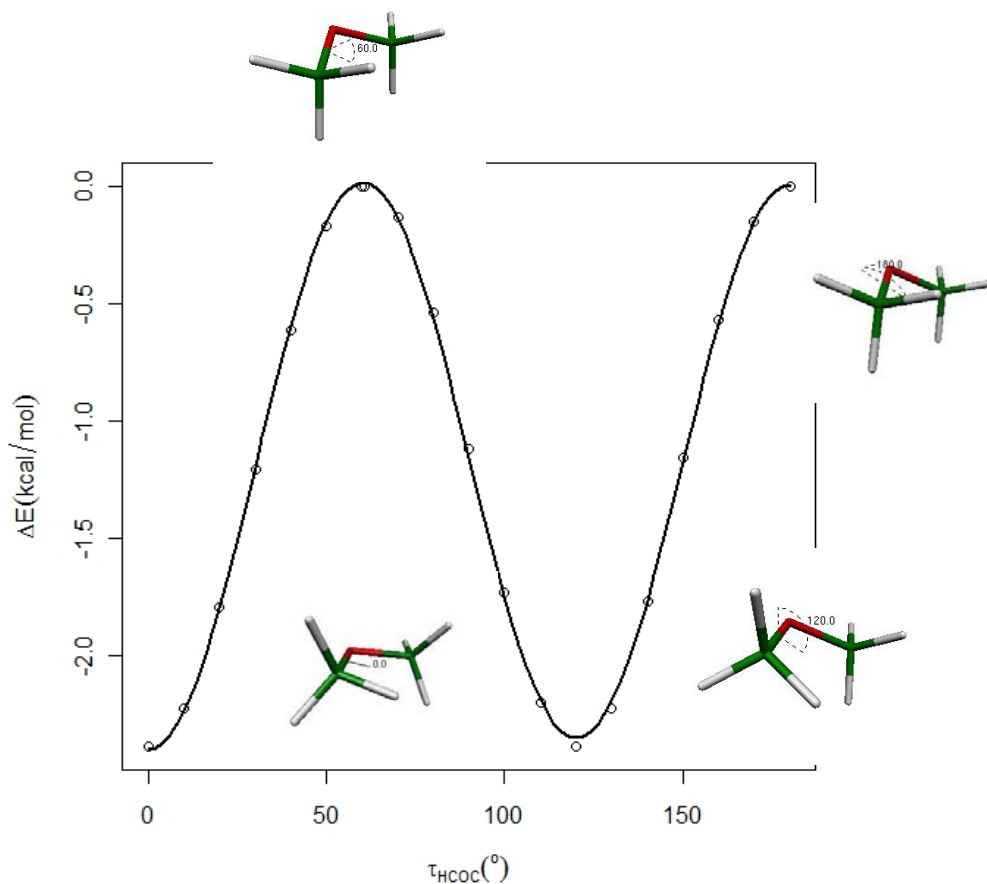


Figura VI.43. Gráfica de  $\Delta E$  respecto al mínimo energético vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetiléter de  $0^\circ$  a  $180^\circ$

○ conformeros de dimetiléter cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

La diferencia energética respecto al mínimo energético tiene cierta periodicidad, esta curva tiene una inflexión aproximadamente cada  $60^\circ$ , esto es, en conformaciones cercanas a estar alternadas, esto debido a la estabilización energética que le confieren los efectos dipolares y estereoelectrónicos a la molécula.

## Dimetiléter protonado

En la figura VI.44 se muestra la numeración arbitraria que se dio a cada uno de los átomos que conforman a la dimetiléter protonado con una optimización completa. Para el mínimo energético de esta molécula, el diedro C1-O2-C3-H4 tiene un valor de  $59.4^\circ$  y la distancia que guarda el H4 respecto al C3 es de  $1.1086 \text{ \AA}$ . La numeración utilizada para el mínimo energético se conservó para cada uno de los giros optimizados para esta molécula, de manera que se pudiera observar claramente el efecto del giro sobre los efectos estereoelectrónicos que se presentan en la molécula.

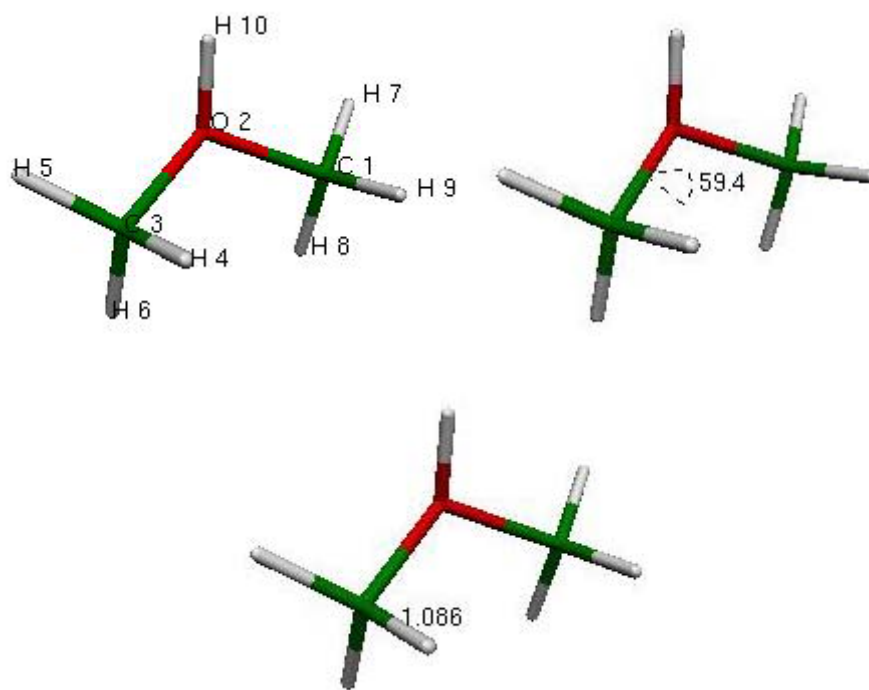


Figura VI.44. Mínimo energético de dimetiléter protonado que muestra la numeración de los átomos asignada, diedro C1-O2-C3-H4 y distancia H4 – C3.

En la figura VI.45 se grafica la dispersión de los valores de distancia entre el C3 y el H4 respecto al ángulo diedro C1-O2-C3-H4. En esta gráfica, se puede observar que, la distancia máxima que guarda el hidrógeno H4 respecto al carbono C3 del grupo metilo es en el mínimo energético de la

molécula, conformación en la que el hidrógeno H4 está en posición *synclinal* respecto al hidrógeno H10 que se encuentra enlazado al oxígeno O2. La distancia mínima entre estos dos átomos se observa cuando el H4 está en posición *anti* respecto al hidrógeno H10. Al ajustar la línea de tendencia para esta gráfica la ecuación derivada de la Ecuación de Fourier abajo presentada, se obtuvo un coeficiente de determinación  $R^2$  de 0.1952 y los siguientes coeficientes:

$$f = -0.00043 \cos 3\tau - 0.00022 \cos 2\tau + 0.00003 \cos \tau + 1.084$$

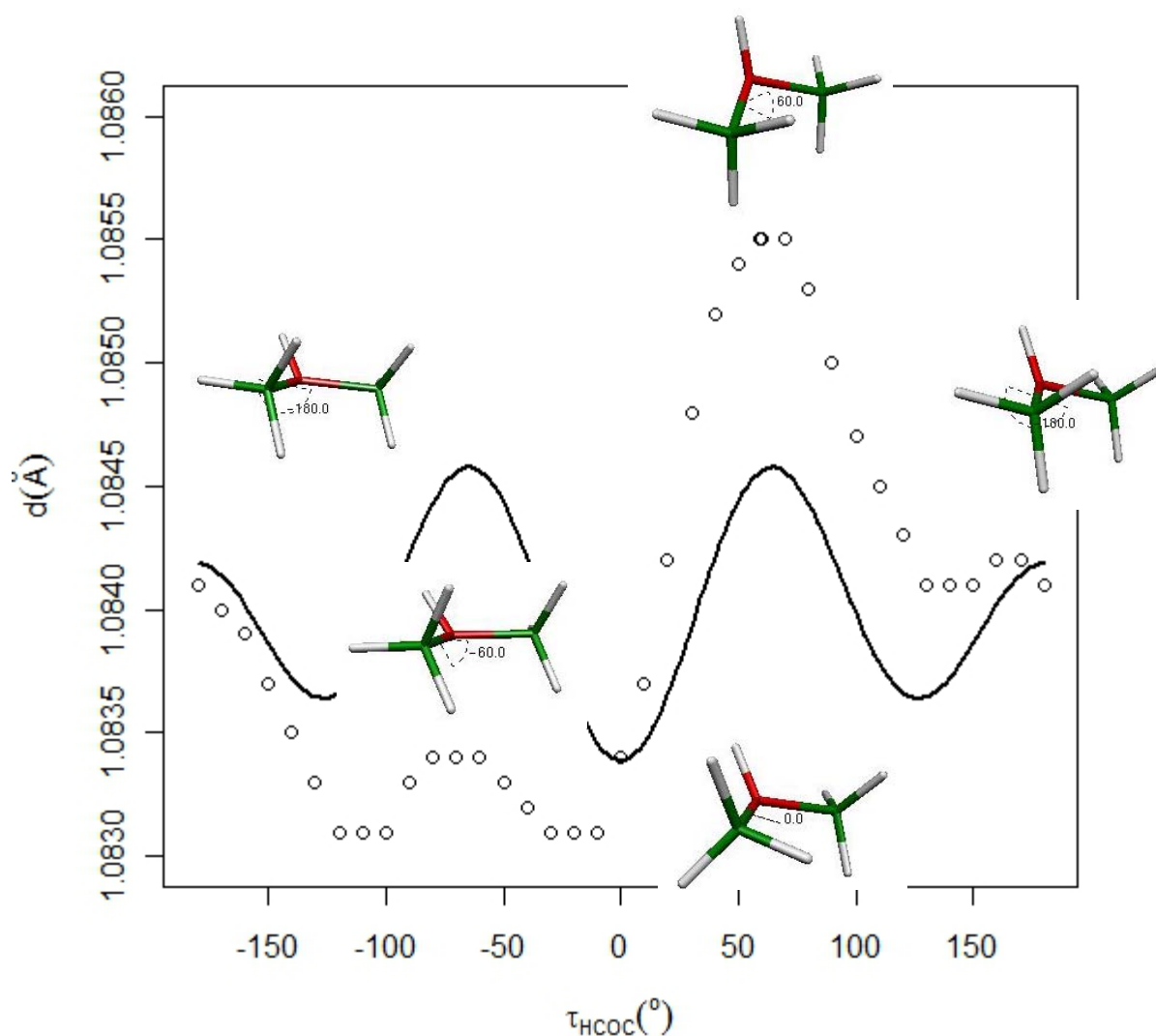


Figura VI.45. Gráfica de distancia C3-H4 vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetiléter protonado de  $-180^{\circ}$  a  $180^{\circ}$

○ confórmeros de dimetiléter protonado cada  $10^{\circ}$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

Este coeficiente de determinación resulta muy deficiente en la descripción del comportamiento de la molécula, por lo que no permite hacer una correcta evaluación del efecto predominante. Esto podría deberse a un diferente comportamiento en cada zona de la molécula debido a la posición de los pares libres de electrones del oxígeno, así como a los orbitales moleculares del sistema, por lo que se decidió dividir las curvas justo en un punto de inflexión que podría considerarse el punto donde dos diferentes orbitales convergen, causando un cambio en el comportamiento conformacional. Al hacer esta división, se ajustaron ambas curvas a la misma ecuación de Fourier y se observó que para el rango de  $-180^\circ$  a  $-20^\circ$  el coeficiente de determinación fue  $R^2 = 0.9761$ , el cual resulta mucho mejor en relación al obtenido considerando el periodo completo de  $2\pi$ . Además, este ajuste nos permite evaluar con más precisión cada uno de los coeficientes de la ecuación. Como se puede observar, el término  $3\tau$  es negativo, lo cual nos da indicación de que el componente estérico no permite que los átomos estén eclipsados. Por otro lado, la componente  $\tau$  es la de mayor magnitud, y es la que representa a los efectos dipolares, por lo que el hidrógeno se encuentra en posición anti respecto al par libre del oxígeno, favoreciendo este comportamiento dipolar. Finalmente, la componente estereoelectrónica es el componente de menor magnitud; ya que al encontrarse en posición *syn* respecto al par electrónico libre del oxígeno, no permite la deslocalización del par electrónico libre.

$$f = -0.00028 \cos 3\tau + 0.00013 \cos 2\tau - \mathbf{0.00032} \cos \tau + 1.083$$

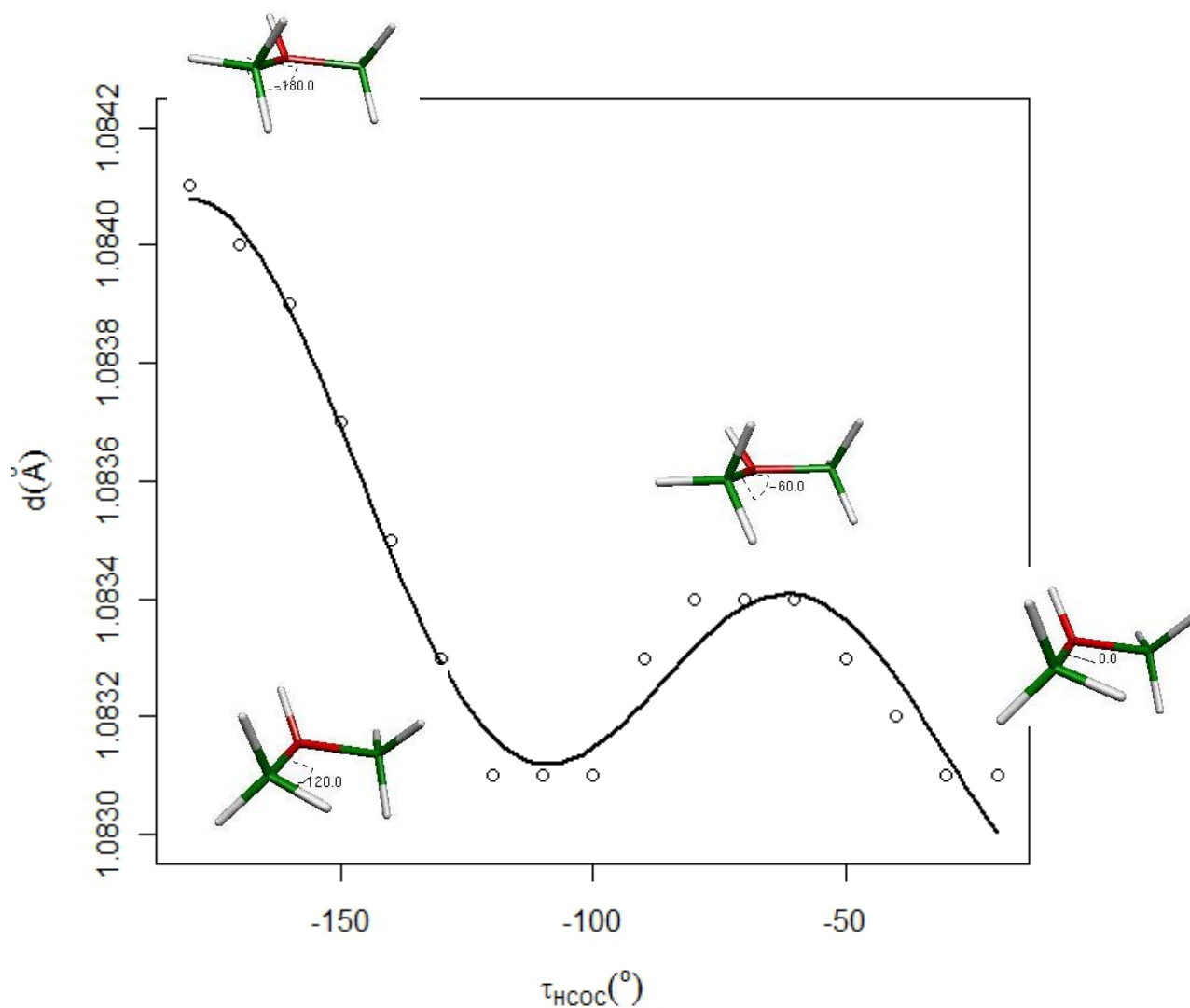


Figura VI.46. Gráfica de distancia C3-H4 vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetiléter protonado de -180° a -20°

○ conformeros de dimetiléter protonado cada 10°

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

En el caso del segmento -10° a 180°, donde  $R^2 = 0.9197$ , el término predominante es el  $2\tau$  que es el que corresponde a los efectos estereoelectrónicos. En esta región del diedro de referencia, el H4 está en posición *syn* respecto al par libre del oxígeno y estos electrones participan de un orbital de radio menor que el hidrógeno de la amina. Esta conformación favorece la hiperconjugación del par libre,

aumentando la distancia de enlace C3-H4 en  $-100^\circ$ , que es la conformación en la que el par libre está en posición ortogonal respecto al H4.

$$f = -0.00058 \cos 3\tau - 0.00062 \cos 2\tau + 0.00022 \cos \tau + 1.085$$

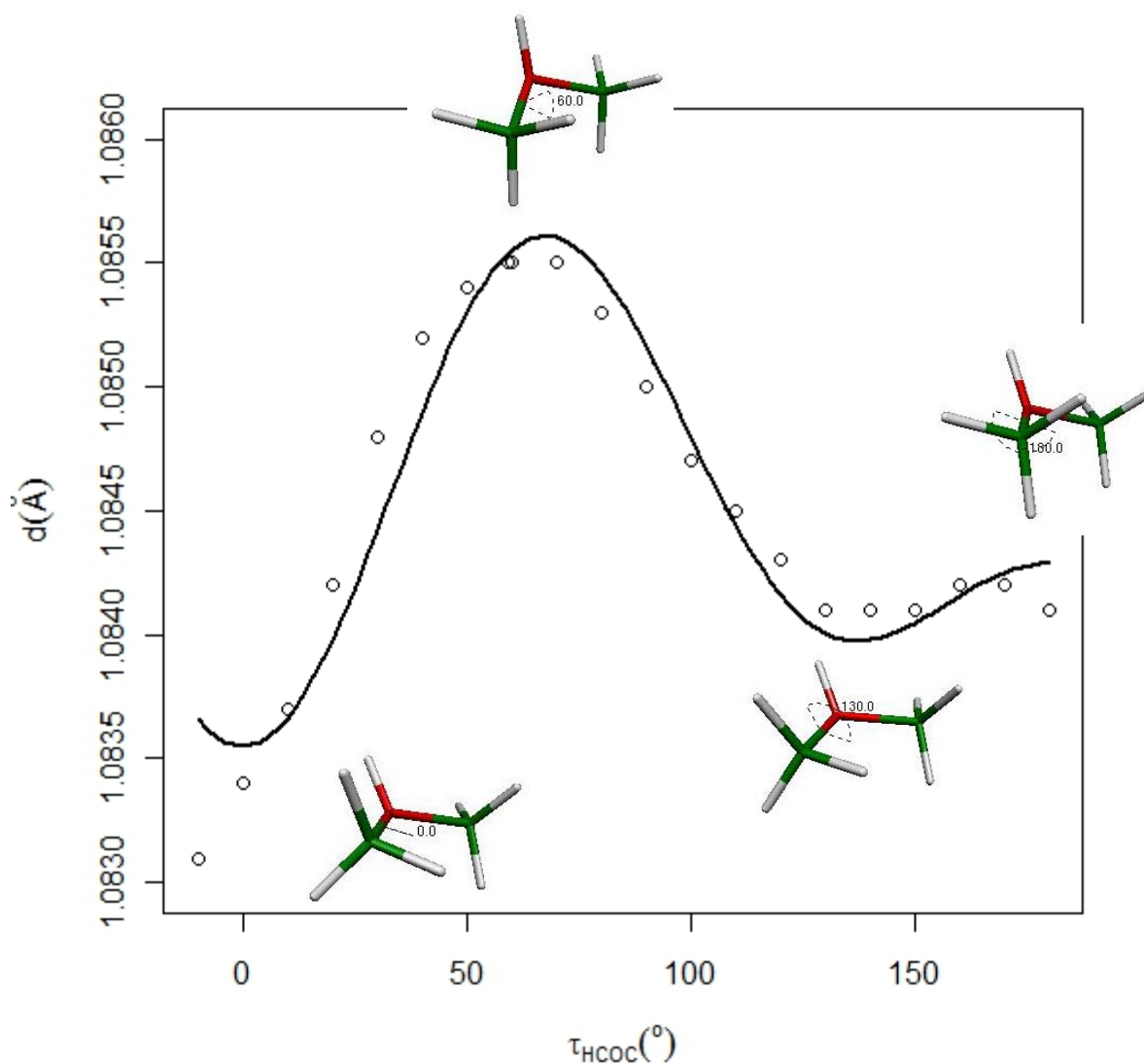


Figura VI.47. Gráfica de distancia C3-H4 vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetiléter protonado de  $-10^\circ$  a  $180^\circ$

○ conformeros de dimetiléter protonado cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos



En la figura VI.48 se grafica la dispersión de los valores obtenidos para el contacto de Fermi respecto al ángulo diedro C1-O2-C3-H4 con una variación cada diez grados. La ecuación de Fourier que ajusta una línea de tendencia para esta gráfica, con un coeficiente de determinación  $R^2$  de 0.1948, es la siguiente:

$$f = 0.2215 \cos 3\tau + -1.5103 \cos 2\tau - 0.8149 \cos \tau + 147.5057$$

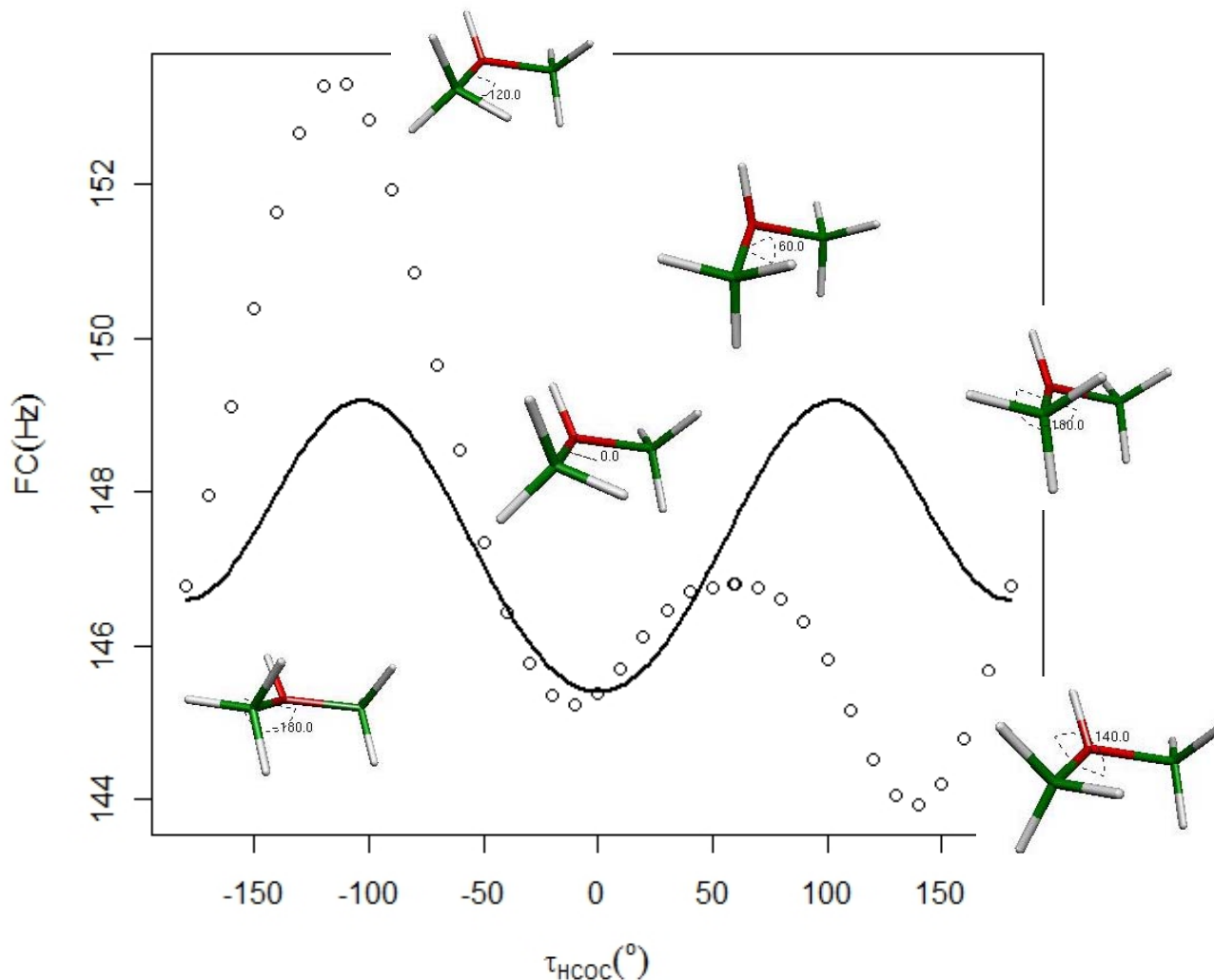


Figura VI.48. Gráfica del Contacto de Fermi C3-H4 vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetiléter protonado de  $-180^\circ$  a  $180^\circ$

○ conformeros de dimetiléter protonado cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

Siguiendo el procedimiento utilizado en la gráfica de distancia, se decidió dividir las curvas en el mismo punto que para el caso de distancia, el cual podría considerarse el punto donde dos diferentes orbitales convergen, causando un cambio en el comportamiento conformacional. Al hacer esta división, se ajustaron ambas curvas a la misma ecuación de Fourier y se observó que para el segmento de  $-180^\circ$  a  $-20^\circ$  el coeficiente de determinación fue  $R^2 = 0.9887$ , el cual resulta mucho mejor en relación al obtenido considerando el periodo completo de  $2\pi$ . Además, este ajuste nos permite evaluar con más precisión cada uno de los coeficientes de la ecuación. Como se puede observar, la componente  $2\tau$  es la de mayor magnitud, y es la que representa a los efectos estereoelectrónicos, por lo que el hidrógeno se encuentra en posición anti respecto al par libre del oxígeno, favoreciendo la deslocalización.

$$f = 1.3119 \cos 3\tau - 2.8438 \cos 2\tau - 2.4029 \cos \tau + 149.3433$$

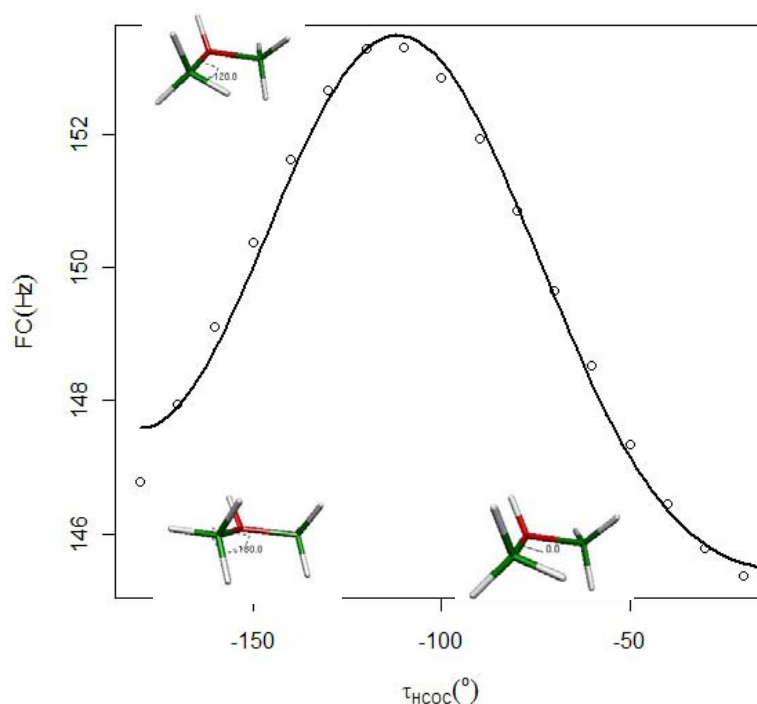


Figura VI.49. Gráfica del Contacto de Fermi C3-H4 vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetiléter protonado de  $-180^\circ$  a  $-20^\circ$

○ confórmeros de dimetiléter protonado cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

Para el segmento de  $-10$  a  $180^\circ$  se obtuvo una  $R^2 = 0.8066$ ; en este caso de acuerdo a la ecuación abajo presentada, la componente que predomina es la de los efectos estéricos, por lo que se observa un aumento en el contacto de Fermi a  $60^\circ$ , cuando la molécula se encuentra alternada.

$$f = -0.9224 \cos 3\tau - 0.2059 \cos 2\tau + 0.7989 \cos \tau + 145.6927$$

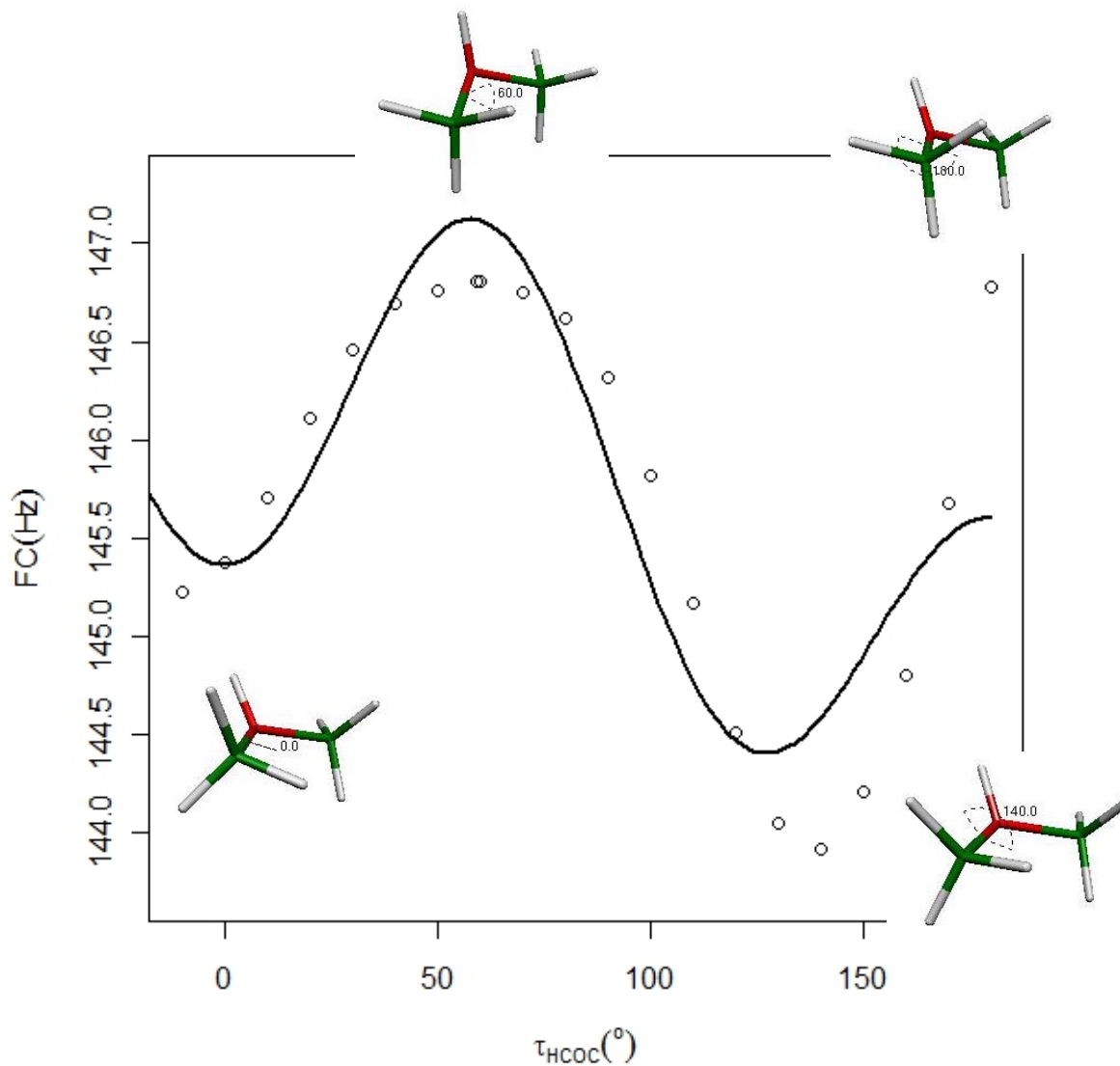


Figura VI.50. Gráfica del Contacto de Fermi C3-H4 vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetiléter protonado de  $-10^\circ$  a  $180^\circ$

○ conformeros de dimetiléter protonado cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

En la figura VI.51 se grafica la dispersión de los valores obtenidos para la contribución espín dipolar a la constante de acoplamiento respecto al ángulo diedro C1-O2-C3-H4 en intervalos de diez grados. La ecuación de Fourier que ajusta una línea de tendencia para esta gráfica, con un coeficiente de determinación  $R^2$  de 0.3997, es la siguiente:

$$f = -0.0077\cos 3\tau - 0.0066\cos 2\tau - 0.0084\cos \tau + 0.01497$$

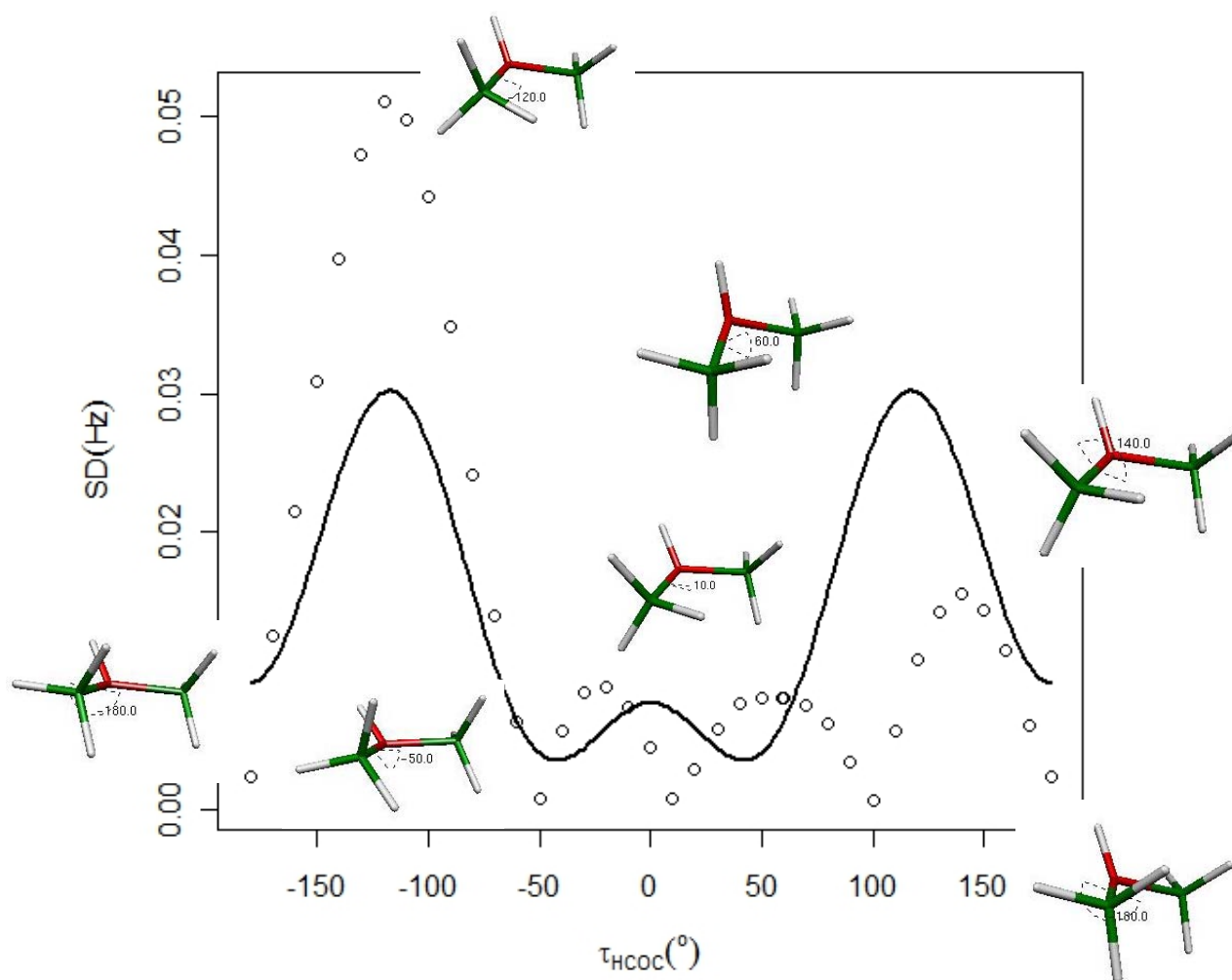


Figura VI.51. Gráfica de la contribución espín dipolar C3-H4 vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetiléter protonado de  $-180^{\circ}$  a  $180^{\circ}$

○ conformeros de dimetiléter protonado cada  $10^{\circ}$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

Siguiendo el mismo procedimiento utilizado anteriormente, se dividieron las curvas en el mismo punto que para el caso de distancia y contacto de Fermi, y se ajustaron ambas curvas a la misma ecuación de Fourier y observándose que para el segmento de  $-180^\circ$  a  $-20^\circ$  el coeficiente de determinación fue  $R^2 = 0.9862$ . Este ajuste ya permite evaluar con más precisión cada uno de los coeficientes de la ecuación. Como se puede observar en la siguiente ecuación, la componente  $3\tau$  es la de mayor magnitud, y es la que representa a los efectos estéricos y al ser negativa, favorece conformaciones alternadas, con el hidrógeno en  $120^\circ$  o posición eclipsada cuando hay un máximo en esta contribución.

$$f = -0.0164\cos 3\tau - 0.0114\cos 2\tau - 0.0127\cos \tau + 0.0234$$

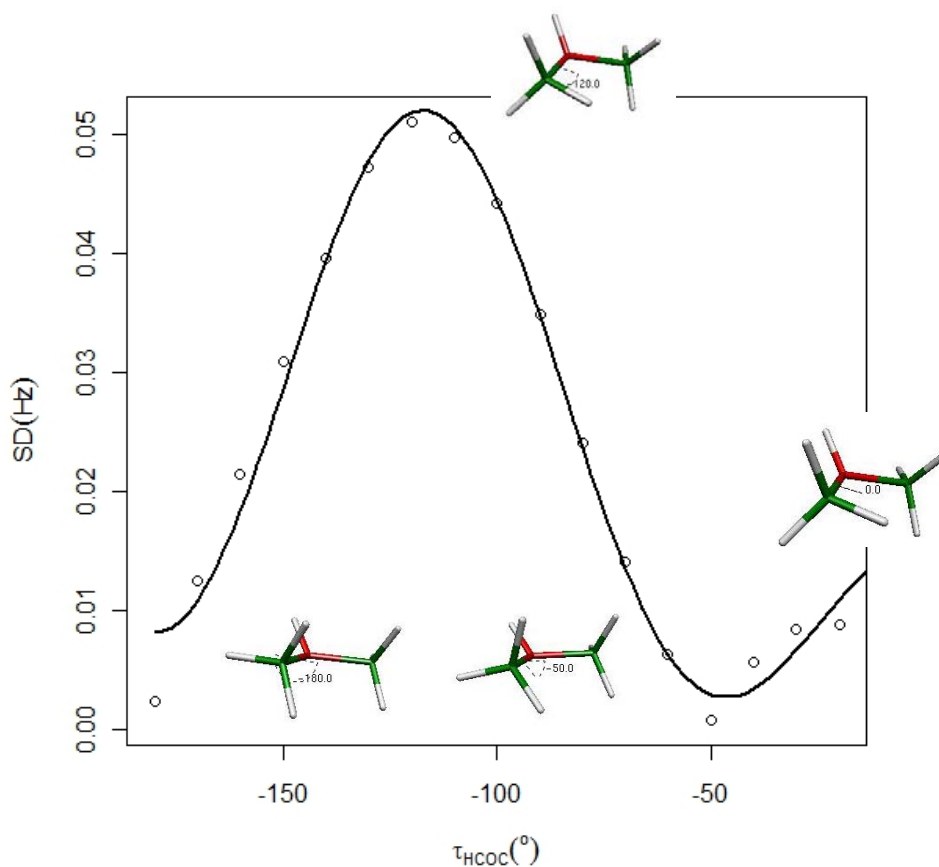


Figura VI.52. Gráfica de la contribución espín dipolar C3-H4 vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetiléter protonado de  $-180^\circ$  a  $-20^\circ$

○ conformeros de dimetiléter protonado cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

Para la contribución espín-dipolar en el segmento de  $-10^\circ$  a  $180^\circ$ , se observa que la curva presenta demasiadas inflexiones, por lo que el ajuste tiene  $R^2 = 0.1964$ . Agregando más términos a la ecuación de Fourier no mejora considerablemente el ajuste, por lo que no es posible hacer una correcta evaluación de cada uno de los coeficientes. Sin embargo, es posible decir que existe un aumento en la contribución espín dipolar a  $60^\circ$ , cuando la molécula está alternada y el máximo para esta contribución está dado a  $140^\circ$ , cuando el hidrógeno H4 está en posición *synperiplanar* respecto al átomo H10 que está enlazado al heteroátomo. El efecto predominante en este caso es el dipolar.

$$f = 0.0003\cos 3\tau - 0.0001\cos 2\tau - \mathbf{0.0025\cos \tau} + 0.0074$$

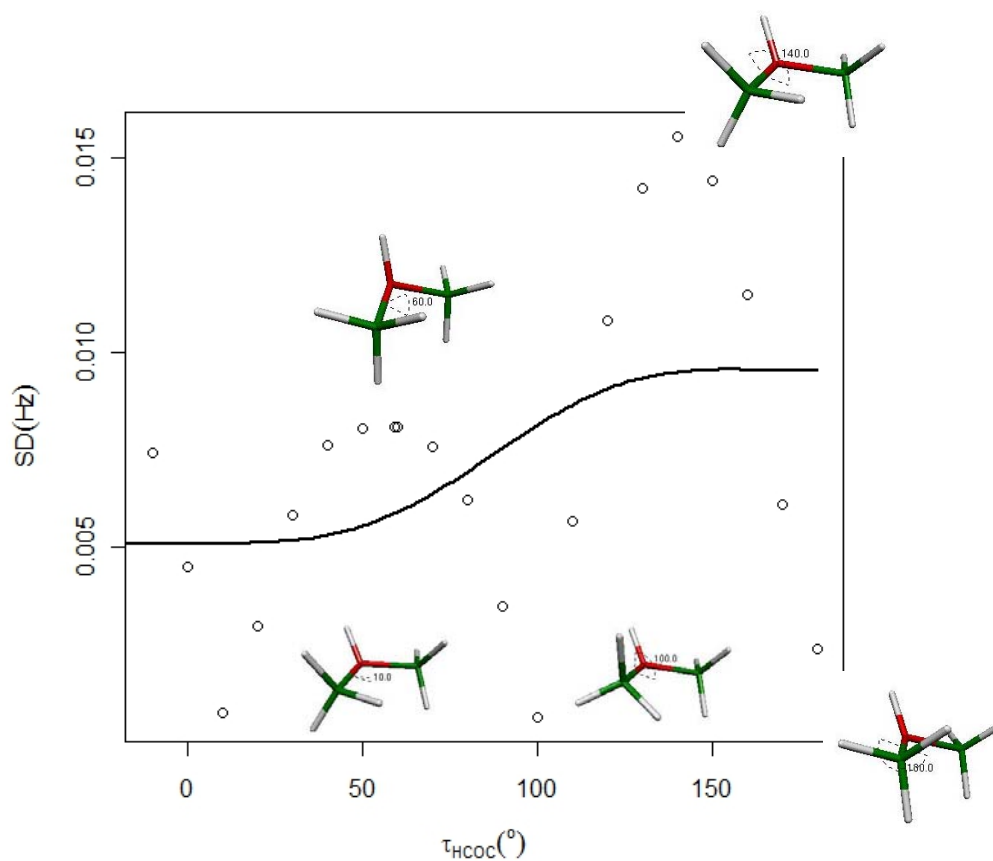


Figura VI.53. Gráfica de la contribución espín dipolar C3-H4 vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetiléter protonado de  $-10^\circ$  a  $180^\circ$

○ conformeros de dimetiléter protonado cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

En la figura VI.54 se grafica la dispersión de los valores obtenidos para la contribución espín-orbital paramagnética a la constante de acoplamiento respecto al mismo diedro que en el resto de los casos (C1-O2-C3-H4). El análisis de Fourier ajusta una línea de tendencia con un coeficiente de determinación  $R^2$  de 0.4684, con los siguientes coeficientes:

$$f = -0.0183\cos 3\tau - 0.0120\cos 2\tau - \mathbf{0.0230\cos \tau} - 0.2256$$

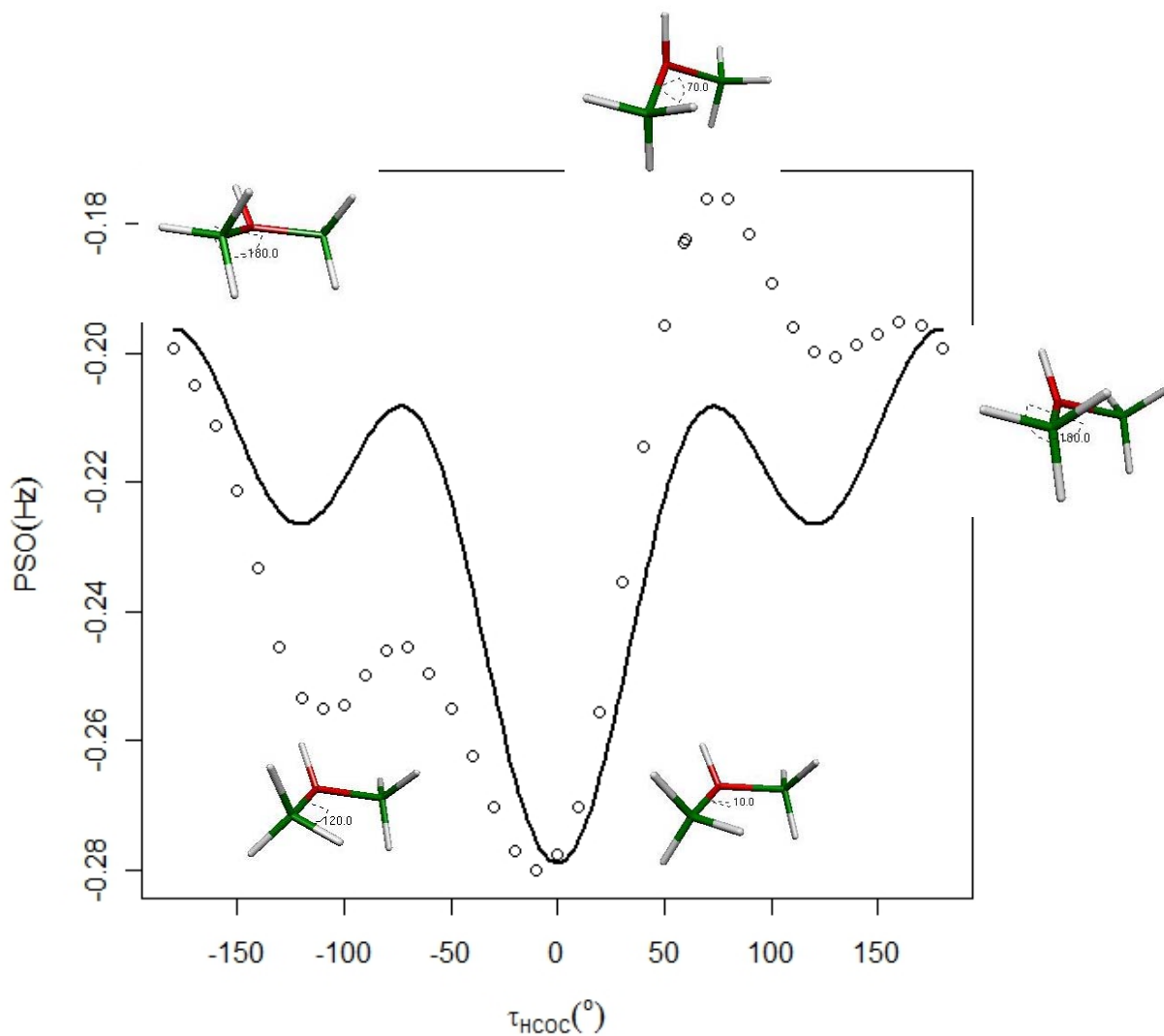


Figura VI.54. Gráfica de la contribución espín-orbital paramagnética C3-H4 vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetiléter protonado de  $-180^\circ$  a  $180^\circ$

○ conformeros de dimetiléter protonado cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

Se dividieron las curvas en el mismo punto que para el caso de distancia y contacto de Fermi, y se ajustaron ambas curvas a la misma ecuación de Fourier y observándose que para el segmento de  $-180^\circ$  a  $-20^\circ$  el coeficiente de determinación fue  $R^2 = 0.9957$ . Este ajuste ya permite evaluar con más precisión cada uno de los coeficientes de la ecuación. Como se puede observar en la siguiente ecuación, la componente  $\tau$  es la de mayor magnitud, y es la que representa a los efectos dipolares, con máximo en  $-180^\circ$ , es decir, conformación alternada con mayor contribución cuando el hidrógeno H4 se encuentra alternado entre el hidrógeno H10 y el par libre de electrones del heteroátomo.

$$f = -0.0157\cos 3\tau + 0.0036\cos 2\tau - \mathbf{0.0278\cos \tau} - 0.2479$$

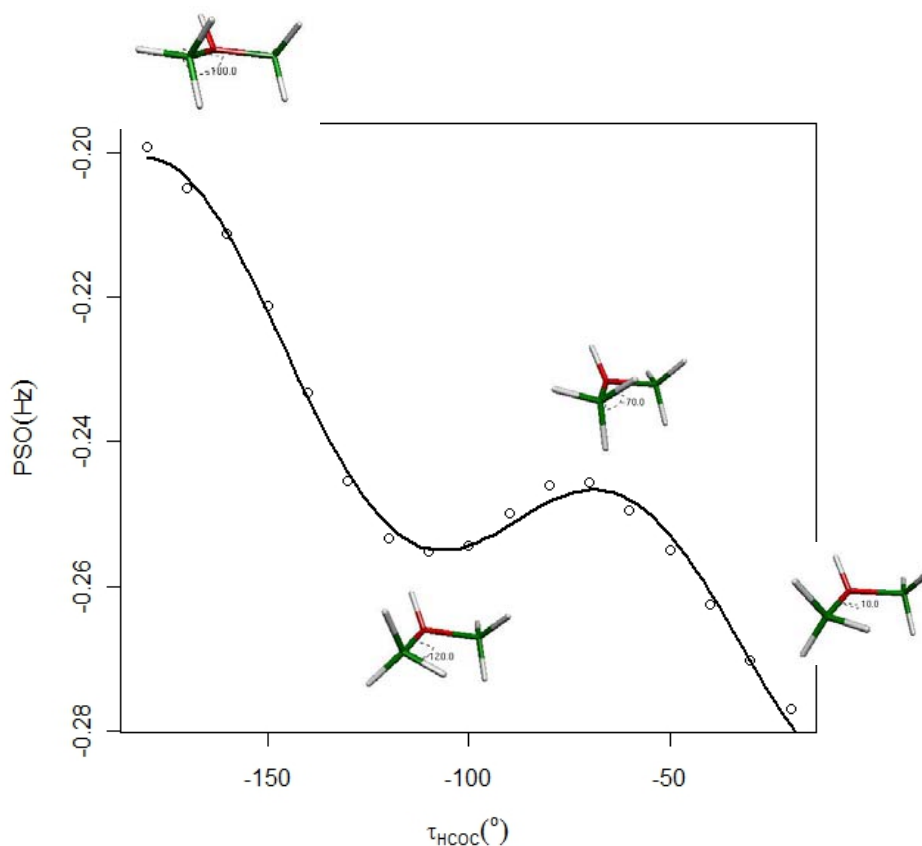


Figura VI.55. Gráfica de la contribución espín-orbital paramagnética C3-H4 vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetiléter protonado de  $-180^\circ$  a  $-20^\circ$

○ conformeros de dimetiléter protonado cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos



Para el segmento de  $-10^\circ$  a  $180^\circ$ , se obtuvo un ajuste a la curva con  $R^2 = 0.9878$  para la siguiente ecuación:

$$f = -0.0197\cos 3\tau - 0.0281\cos 2\tau - 0.0221\cos \tau - 0.2061$$

En esta contribución los coeficientes indican que el efecto principal es el de los efectos estereoelectrónicos, término que al ser negativo indica una preferencia por conformaciones trans. Esta gráfica presenta un máximo  $70^\circ$ , que es una conformación casi alternada.

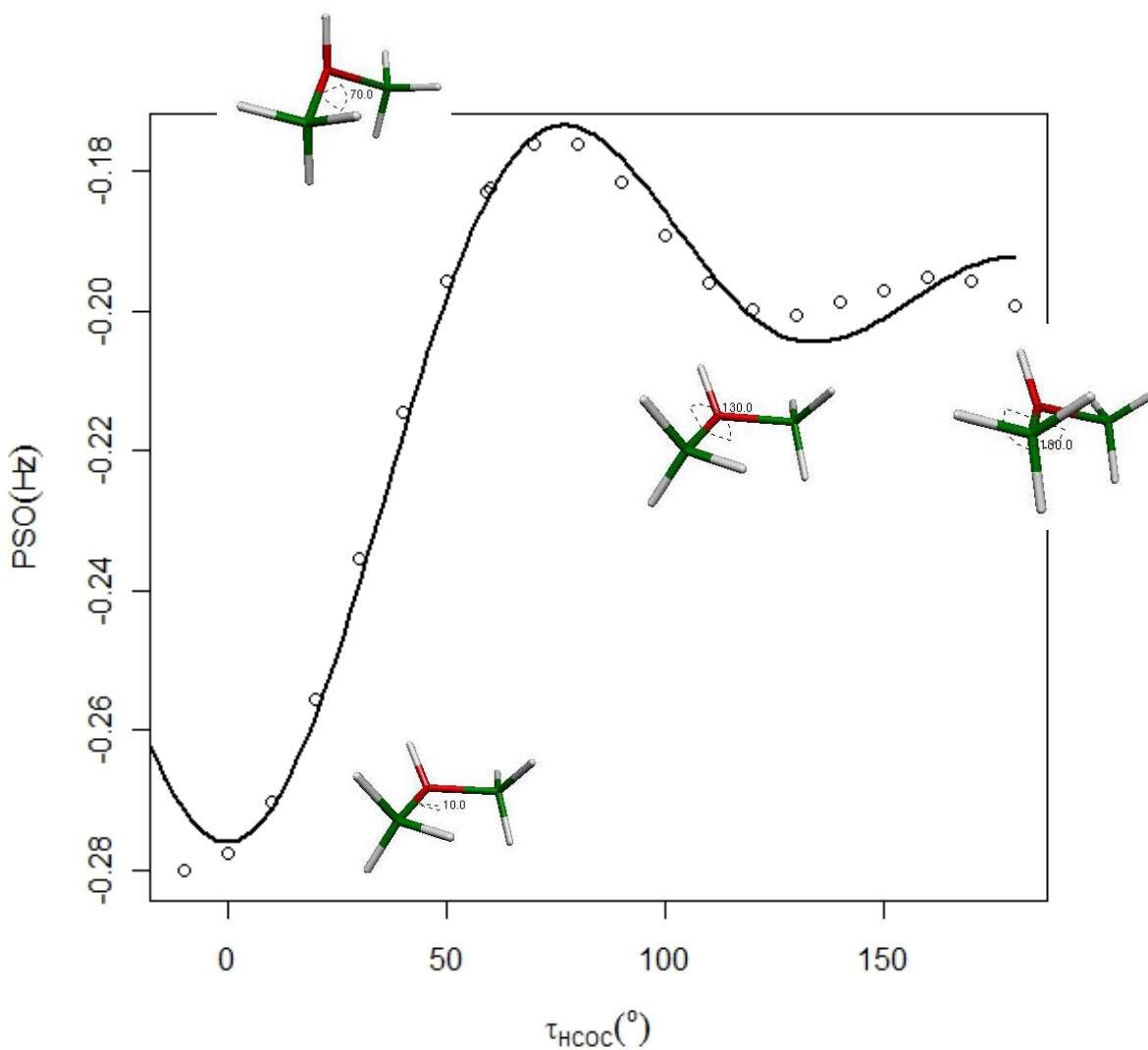


Figura VI.56. Gráfica de la contribución espín-orbital paramagnética C3-H4 vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetiléter protonado de  $-10^\circ$  a  $180^\circ$

○ conformeros de dimetiléter protonado cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

Para la dispersión obtenida para la contribución espín-orbital diamagnética a la constante de acoplamiento, se obtuvo un coeficiente de determinación  $R^2$  de 0.979. La expansión de Fourier con los valores teóricos de las constantes para esta contribución es:

$$f = -0.0063\cos 3\tau + 0.0050\cos 2\tau + \mathbf{0.0223\cos \tau} + 0.5170$$

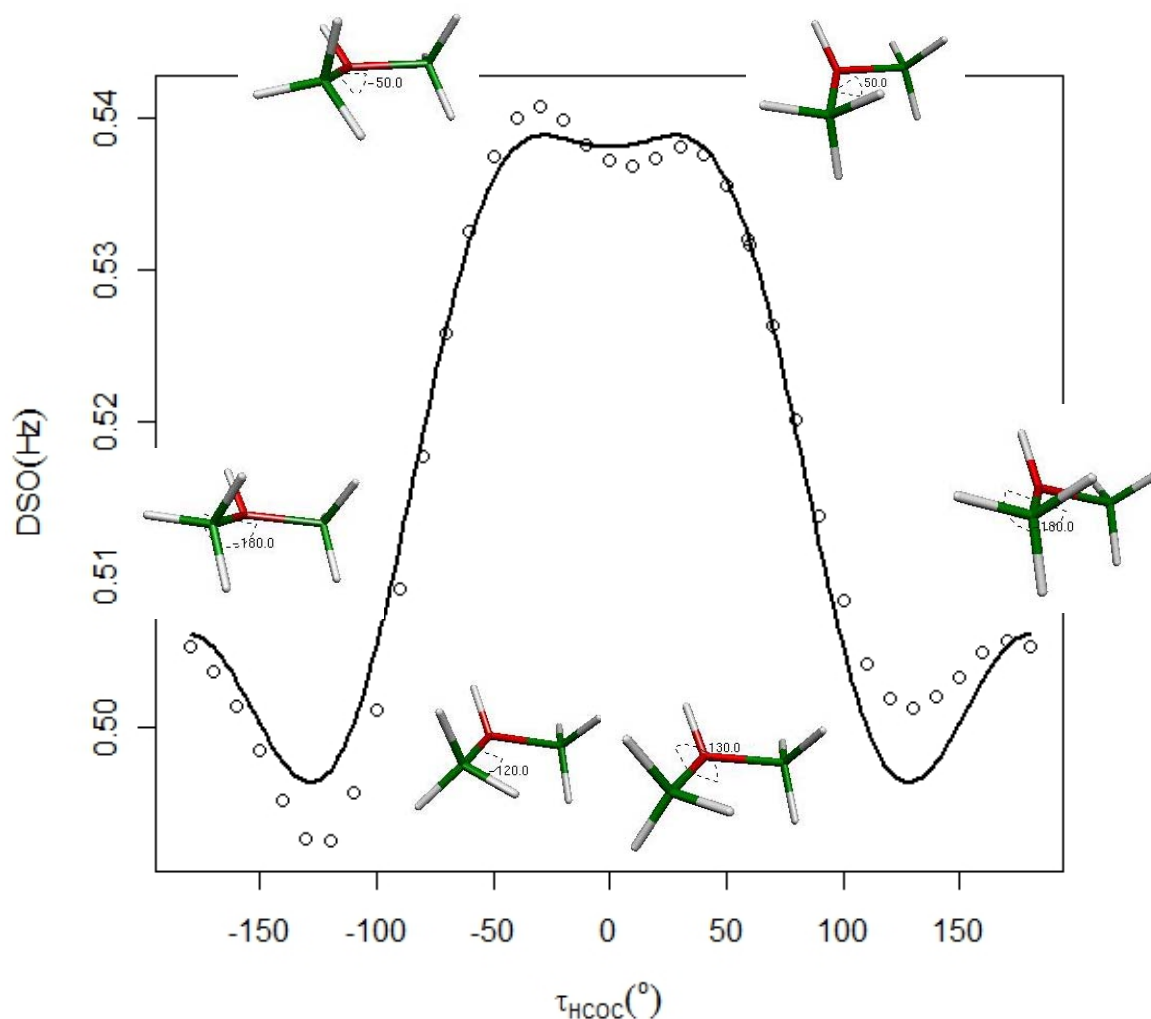


Figura VI.57. Gráfica de la contribución espín-orbital diamagnética C3-H4 vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetiléter protonado de  $-180^\circ$  a  $180^\circ$

○ confórmeros de dimetiléter protonado cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

Para esta contribución, los efectos dipolares son los que juegan un papel predominante reflejándose con máximos en  $0^\circ$ , cuando los átomos H4 y C1 están eclipsados.

La constante de acoplamiento produce una curva que tiene un comportamiento análogo al que presenta el contacto de Fermi. El ajuste obtenido da un coeficiente de determinación  $R^2$  de 0.198 y la ecuación que sigue:

$$f = -0.2000\cos 3\tau - 1.5273\cos 2\tau - 0.8218\cos \tau + 147.8059$$

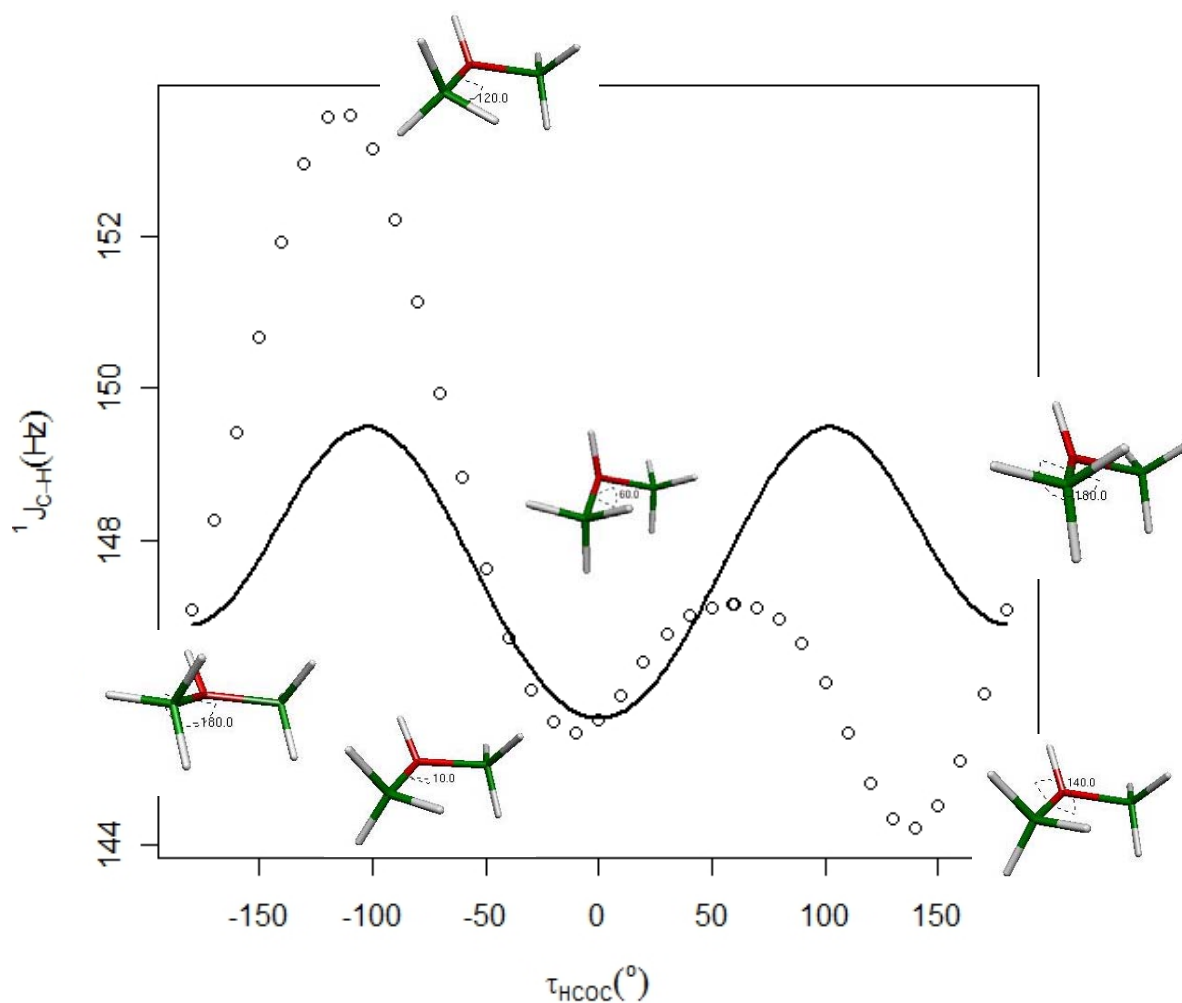


Figura VI.58. Gráfica de la constante de acoplamiento C3-H4 vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetiléter protonado de  $-180^\circ$  a  $180^\circ$

○ conforméros de dimetiléter protonado cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

Se dividieron las curvas en el mismo punto que para el caso del contacto de Fermi, y se ajustaron ambas curvas a la misma ecuación de Fourier y observándose que para el segmento de  $-180^\circ$  a  $-20^\circ$

el coeficiente de determinación fue  $R^2 = 0.9887$ . Este ajuste ya permite evaluar con más precisión cada uno de los coeficientes de la ecuación. Como se puede observar, la componente  $2\tau$  es la de mayor magnitud, y es la que representa a los efectos estereoelectrónicos, por lo que a mayor efecto, el hidrógeno se encuentra en posición anti respecto al par libre del oxígeno, favoreciendo la deslocalización.

$$f = 1.3014 \cos 3\tau - 2.8511 \cos 2\tau - 2.4268 \cos \tau + 149.6301$$

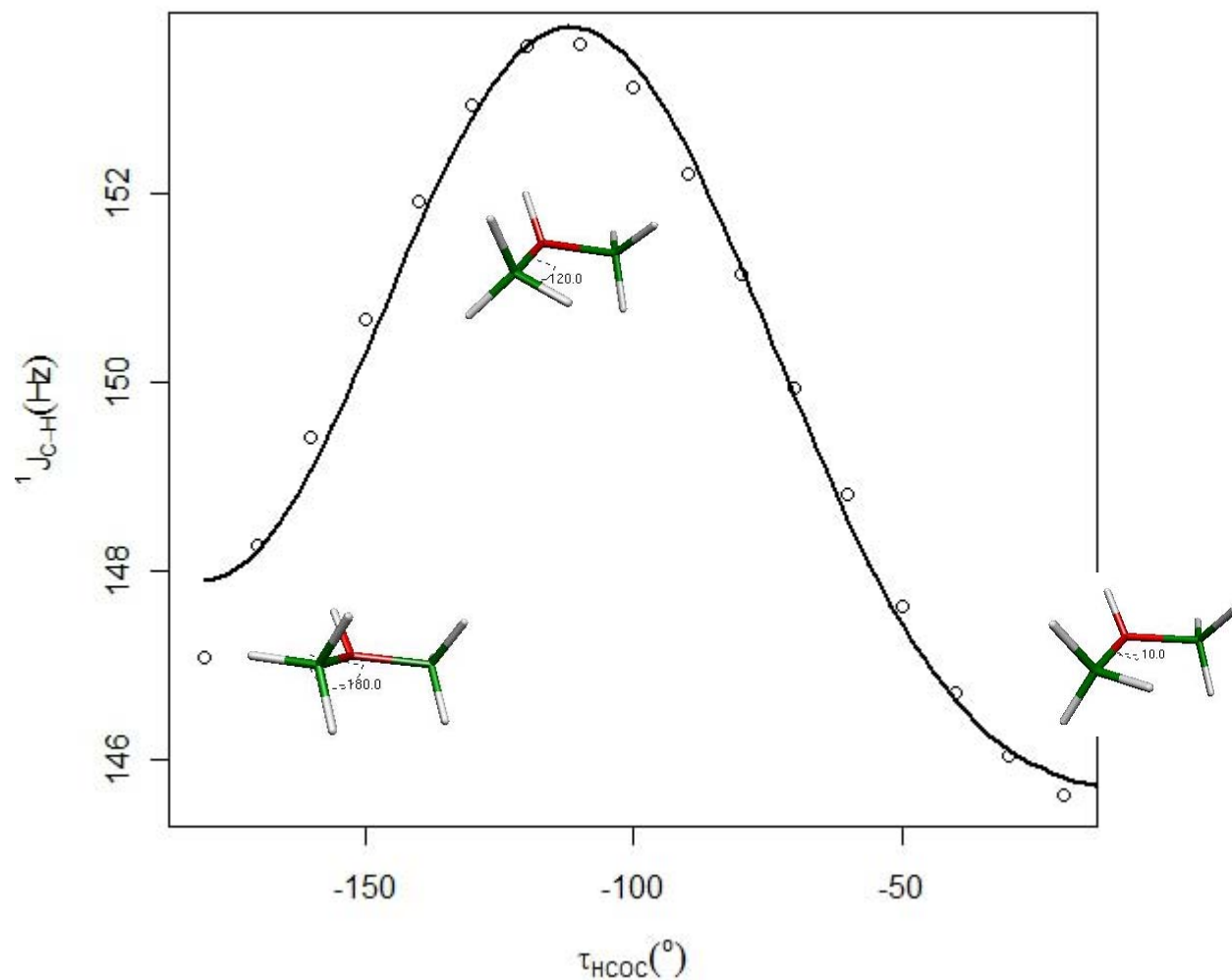


Figura VI.59. Gráfica de la constante de acoplamiento C3-H4 vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetiléter protonado de  $-180^\circ$  a  $-20^\circ$

○ conformeros de dimetiléter protonado cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

Para el segmento de  $-10$  a  $180^\circ$  se obtuvo una  $R^2 = 0.8146$ ; en este caso de acuerdo a la ecuación abajo presentada, la componente que predomina es la de los efectos estéricos, por lo que se observa un aumento en el contacto de Fermi a  $60^\circ$ , cuando la molécula se encuentra alternada.

$$f = -0.9537 \cos 3\tau - 0.2333 \cos 2\tau + 0.8047 \cos \tau + 146.0031$$

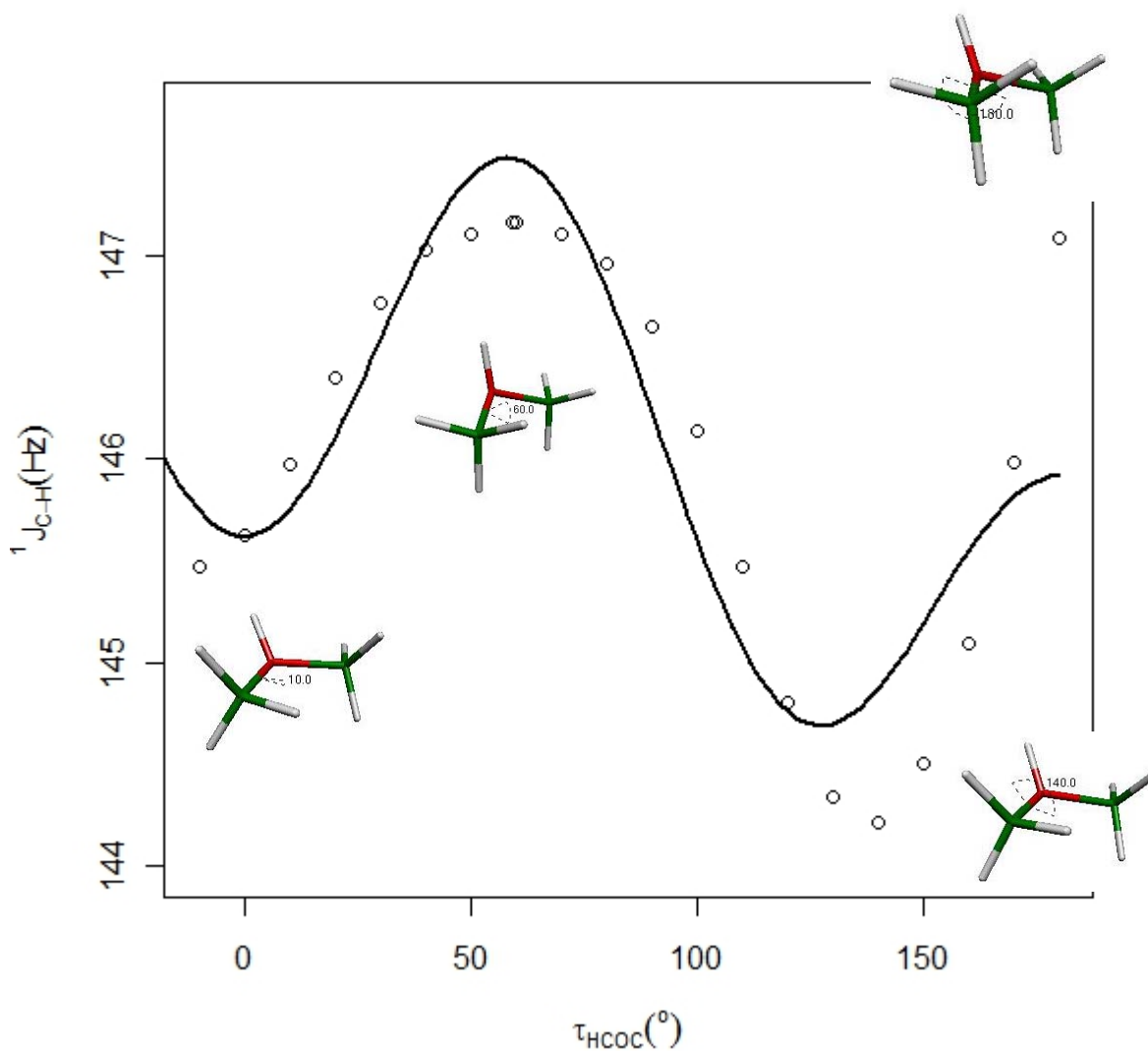


Figura VI.60. Gráfica de la constante de acoplamiento C3-H4 vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetiléter protonado de  $-10^\circ$  a  $180^\circ$

○ confórmeros de dimetiléter protonado cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

El ajuste obtenido para las interacciones del tipo  $s_O \rightarrow \sigma^*_{C-H}$  para el O2, el C3 e H4 con tres términos da un coeficiente de determinación  $R^2$  de 0.4470, por lo que no describe adecuadamente al sistema; esto debido a que los orbitales moleculares tienen funciones más complicadas ya que la molécula pierde simetría por la quiralidad que da el par libre de electrones del oxígeno, por lo que es necesario realizar el mismo procedimiento que se utilizó para ajustar la gráfica de distancia vs. ángulo diedro.

$$f = -0.4619\cos 3\tau - 2.2679\cos 2\tau + 0.4262\cos \tau + 3.5090$$

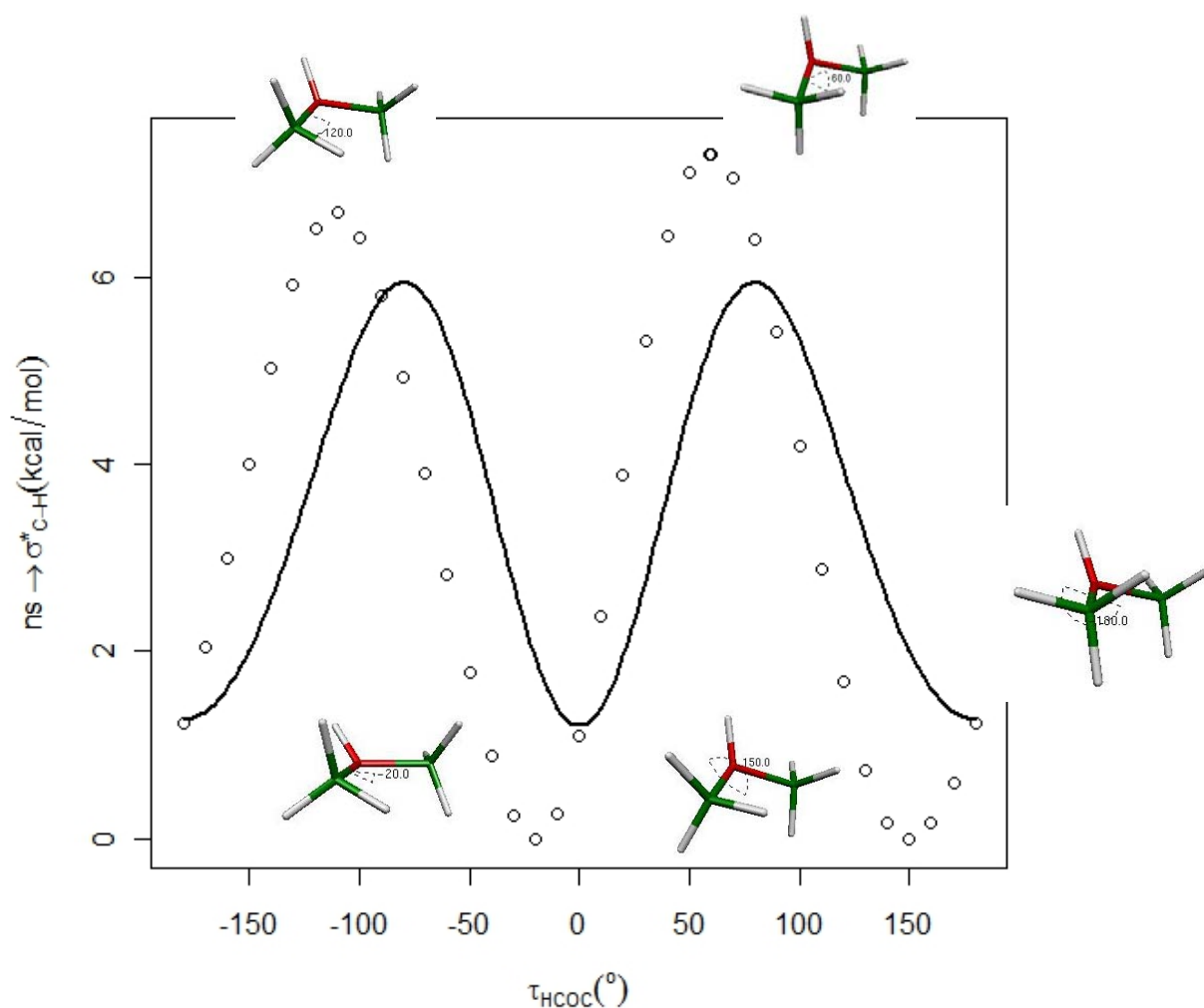


Figura VI.61. Gráfica de las interacciones del tipo  $s_O \rightarrow \sigma^*_{C-H}$  vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetiléter protonado de  $-180^\circ$  a  $180^\circ$

○ conforméromos de dimetiléter protonado cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

La tendencia para los valores de la deslocalización corresponde a la observada en el cambio de distancia C3-H4, lo cual indica una clara relación entre ambos procesos. En la siguiente figura se representa el segmento de  $-20^\circ$  a  $180^\circ$  con un ajuste de tres términos con un coeficiente  $R^2 = 0.8772$ . El término de mayor magnitud para este segmento es el término dipolar, el cual es positivo, de modo que el hidrógeno que sufre la elongación queda en posición anti respecto al par libre del oxígeno, al igual que se observó en la distancia C3-H4; el término estereoelectrónico también tiene una magnitud importante, pero este coeficiente tiene signo negativo, lo cual muestra una preferencia por una conformación ortogonal, dándonos un máximo de deslocalización en  $60^\circ$  debido a la influencia de ambos efectos.

$$f = -4.9329\cos 3\tau - 5.0107\cos 2\tau + \mathbf{6.7763}\cos \tau + 8.3976$$

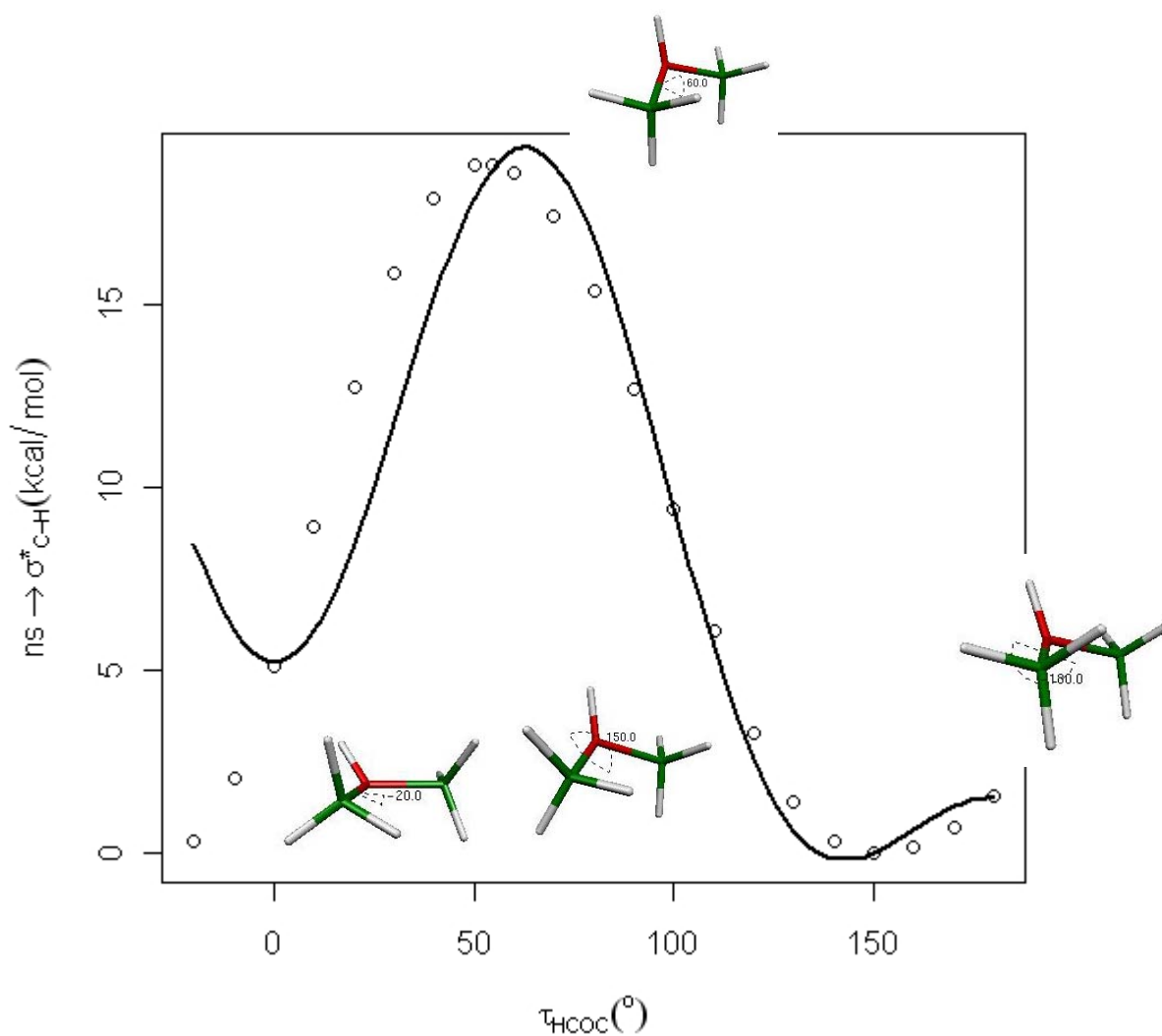


Figura VI.62. Gráfica de las interacciones del tipo  $s_0 \rightarrow \sigma^*_{C-H}$  vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetiléter protonado de  $-10^\circ$  a  $180^\circ$

○ conformeros de dimetiléter protonado cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

Para el segmento  $-180^\circ$  a  $-20^\circ$  el coeficiente de mayor magnitud es el de los efectos estereoelectrónicos con signo negativo, al igual que en el caso del segmento anterior, indicando que en ambos casos la molécula sufre el mismo efecto, pero en proporciones diferentes en relación a la localización del par libre del grupo amino. Esta proporción guardada entre los efectos dipolar y estereoelectrónico resulta en una interacción mayor en  $-120^\circ$  y  $50^\circ$ . Por otro lado, el mínimo



energético para esta molécula resulta tener  $54.8^\circ$ , muy cercano a la conformación en posición anti. Finalmente, el término dipolar resulta también bastante importante en este caso, sin embargo, al contrario del segmento que va de  $-20^\circ$  a  $180^\circ$ , éste tiene signo negativo, lo cual indica una preferencia por la conformación trans, lo cual tiene sentido ya que este segmento representa el enlace molecular opuesto al caso anterior. La ecuación de Fourier de tres términos tiene una  $R^2 = 0.9921$ .

$$f = 1.9638\cos 3\tau - 3.6847\cos 2\tau - 3.1870\cos \tau + 4.8276$$

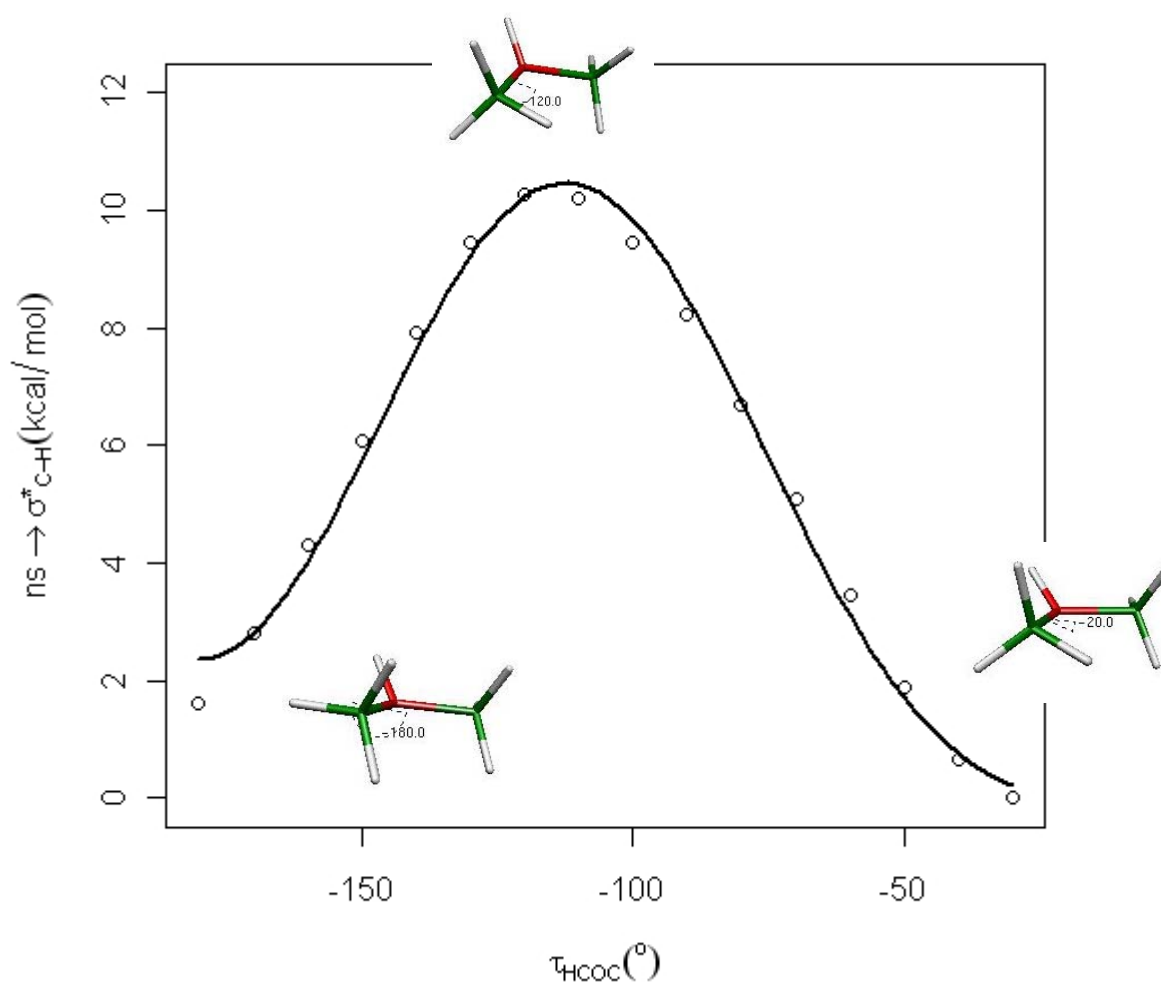


Figura VI.63. Gráfica de las interacciones del tipo  $s_0 \rightarrow \sigma^*_{C-H}$  vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetiléter protonado de  $-180^\circ$  a  $-20^\circ$

○ conformeros de dimetiléter protonado cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

A continuación, se muestra el perfil energético de la dimetiléter protonado con los intervalos definidos en este trabajo respecto al mínimo energético del sistema, obteniéndose una  $R^2 = 0.9456$  y la siguiente función de tres términos:

$$f = -1.4299 \cos 3\tau + 0.0019 \cos 2\tau - 0.0170 \cos \tau - 1.4380$$

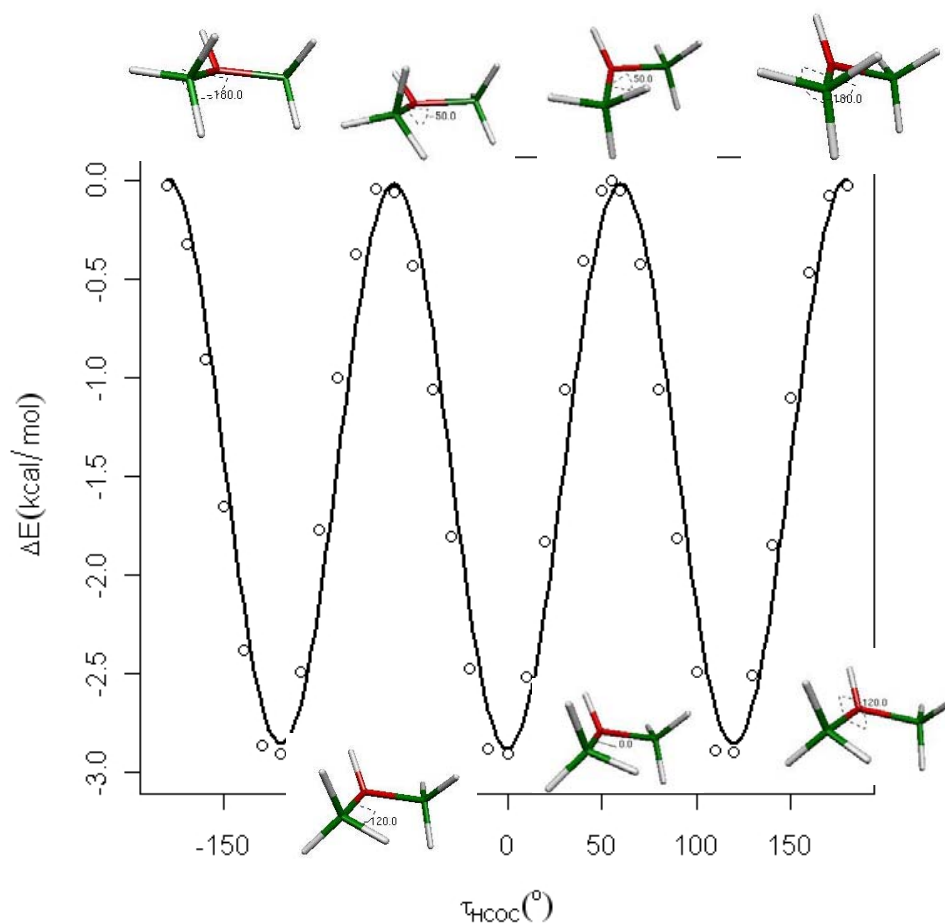


Figura VI.64. Gráfica de  $\Delta E$  respecto al mínimo energético vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetiléter protonado de  $-180^\circ$  a  $180^\circ$

○ conforméros de dimetiléter protonado cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

La diferencia energética respecto al mínimo energético tiene cierta periodicidad, esta curva tiene una inflexión aproximadamente cada  $60^\circ$ , esto es, en conformaciones cercanas a estar alternadas, esto debido a la estabilización energética que le confieren los efectos dipolares y estereoelectrónicos a la molécula.

## Dimetilsulfuro

En la figura VI.65 se muestra la numeración arbitraria que se dio a cada uno de los átomos que conforman al dimetilsulfuro con una optimización completa. Para el mínimo energético de esta molécula, el diedro C1-S2-C3-H4 tiene un valor de  $60.7^\circ$  y la distancia que guarda el H4 respecto al C1 es de  $1.089 \text{ \AA}$ . La numeración utilizada para el mínimo energético se conservó para cada uno de los giros optimizados para esta molécula, de manera que se pudiera observar claramente el efecto del giro sobre los efectos stereoelectrónicos que se presentan en la molécula.

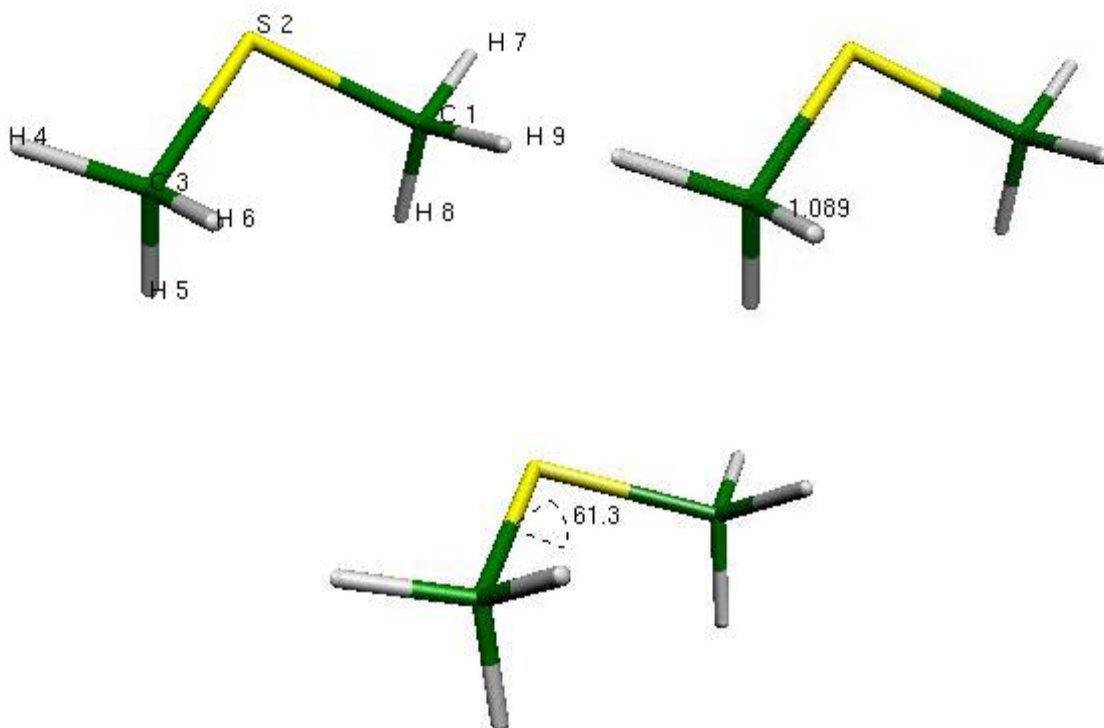


Figura VI.65. Mínimo energético de dimetilsulfuro que muestra la numeración de los átomos asignada, diedro C1-S2-C3-H4 y distancia H4 – C3.

En la figura VI.66 se grafica la dispersión de los valores de distancia entre el C3 y el H4 respecto al ángulo diedro C1-S2-C3-H4. En esta gráfica, se puede observar que, la distancia máxima que guarda

el hidrógeno H4 respecto al carbono C3 del grupo metilo es en el mínimo energético de la molécula, acorde con el supuesto de que es el punto en el que se da una máxima hiperconjugación. Se observa también, la presencia de un máximo local en 180°, posición en la que el hidrógeno recibe donación de densidad electrónica de los dos pares libres del azufre, favoreciendo la hiperconjugación. La distancia mínima entre estos dos átomos se observa cuando el ángulo diedro es de 0° y 130° es decir, cuando se encuentran eclipsados estos grupos. Al ajustar la línea de tendencia para esta gráfica la ecuación derivada de la Ecuación de Fourier abajo presentada, se obtuvo un coeficiente de determinación  $R^2$  de 0.9661 y los siguientes coeficientes:

$$f = -0.00066 \cos 3\tau - 0.00032 \cos 2\tau + 0.00025 \cos \tau + 1.088$$

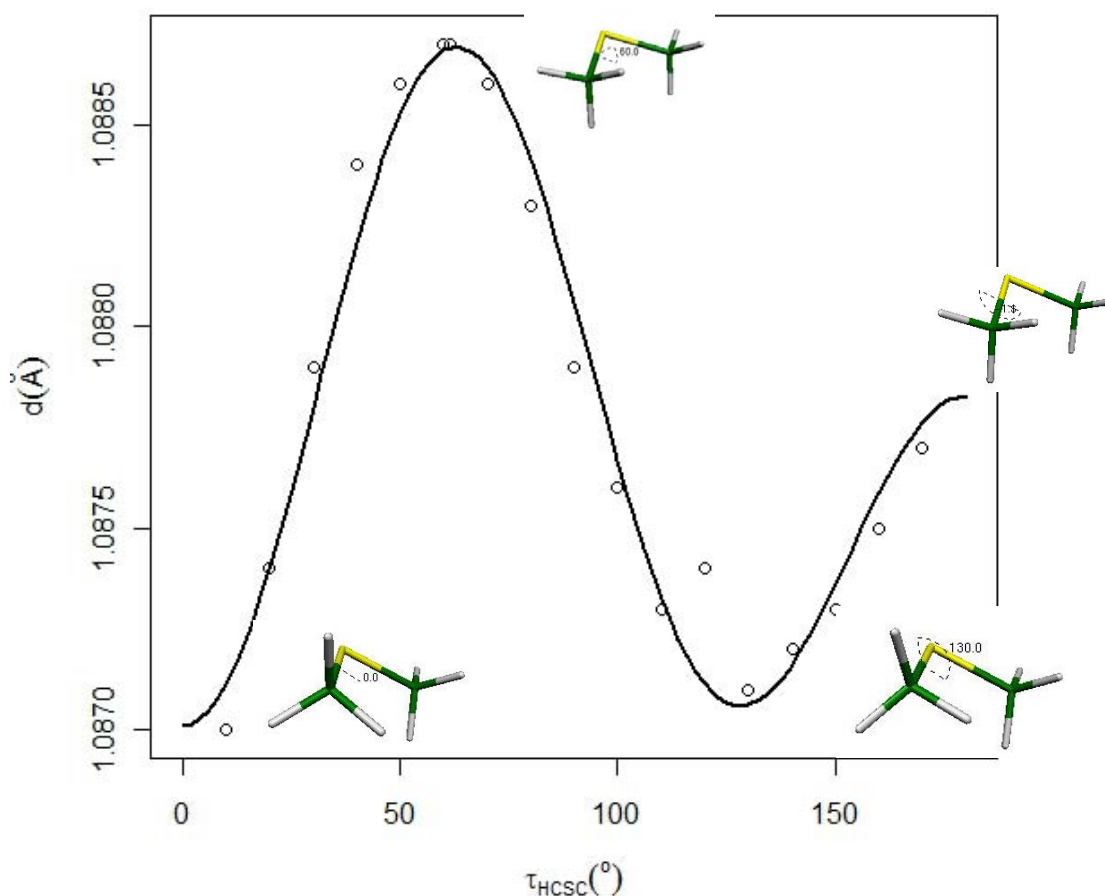


Figura VI.66. Gráfica de distancia C3-H4 vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetilsulfuro de 0° a 180°

○ confórmeros de dimetilsulfuro cada 10°

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

Este coeficiente de determinación es bueno debido a la simetría que presenta esta molécula, con dos pares libres de electrones del azufre y dos grupos metilo. Como se puede observar, el término  $3\tau$  es negativo, lo cual nos da indicación de que el componente estérico obliga a los átomos a permanecer alternados, y, dado que la magnitud de este coeficiente es la más grande, la conformación más favorecida es la alternada con mínimo energético en  $61.3^\circ$ . La componente  $2\tau$  es la que sigue en términos de magnitud, y es la que representa a los efectos estereoelectrónicos, favoreciendo la hiperconjugación y el componente  $\tau$ , que representa los efectos dipolares, tiene magnitud parecida al componente estereoelectrónico lo cual muestra que hay un balance entre estos dos comportamientos en este sistema. Al igual que en el caso de la dimetilamina desprotonada, el coeficiente  $2\tau$  es negativo, indicando que el par libre prefiere estar en posición ortogonal respecto al hidrógeno H4, de modo que se observa un máximo en la distancia a  $61.3^\circ$ . Así mismo, el coeficiente  $\tau$  es positivo, favoreciendo conformaciones gauche, haciendo que el máximo de distancia se vaya hacia  $60^\circ$  y no quede exactamente a  $90^\circ$  debido al valor del coeficiente  $2\tau$ .

En la figura VI.67 se grafica la dispersión de los valores obtenidos para el contacto de Fermi respecto al ángulo diedro C1-S2-C3-H4 con una variación cada diez grados. La ecuación de Fourier que ajusta una línea de tendencia para esta gráfica, con un coeficiente de determinación  $R^2$  de 0.9972, es la siguiente:

$$f = 0.2285 \cos 3\tau - 3.3166 \cos 2\tau + 0.2443 \cos \tau + 126.9130$$

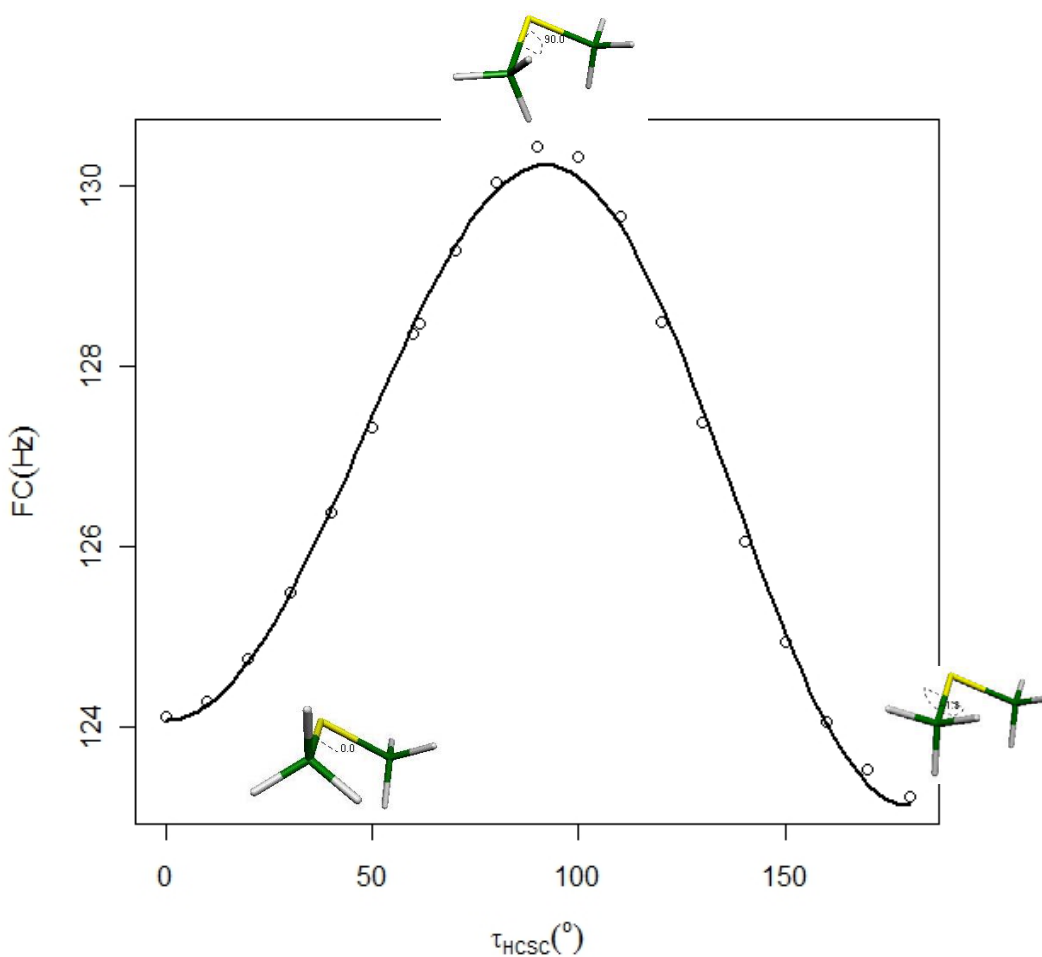


Figura VI.67. Gráfica del Contacto de Fermi C3-H4 vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetilsulfuro de 0° a 180°

○ conformeros de dimetilsulfuro cada 10°

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

A diferencia de las gráficas obtenidas para el dimetiléter y la dimetilamina desprotonada, el término predominante es el que se relaciona a los efectos estereoelectrónicos, mientras que para los otros dos sistemas el término predominante es el dipolar. El término  $2\tau$  es negativo, indicando que la conformación preferida es en la que el H4 se encuentra en posición ortogonal respecto a los pares libres del azufre, favoreciendo la deslocalización de estos pares para estabilizar a la molécula. También se observa que el contacto de Fermi es mayor a 90° respecto al diedro señalado anteriormente.

En la figura VI.68 se grafica la dispersión de los valores obtenidos para la contribución espín dipolar a la constante de acoplamiento respecto al ángulo diedro C1-S2-C3-H4 en intervalos de diez grados. La ecuación de Fourier que ajusta una línea de tendencia para esta gráfica, con un coeficiente de determinación  $R^2$  de 0.9871, es la siguiente:

$$f = 0.0025\cos 3\tau - 0.0096\cos 2\tau + 0.0042\cos \tau - 0.0201$$

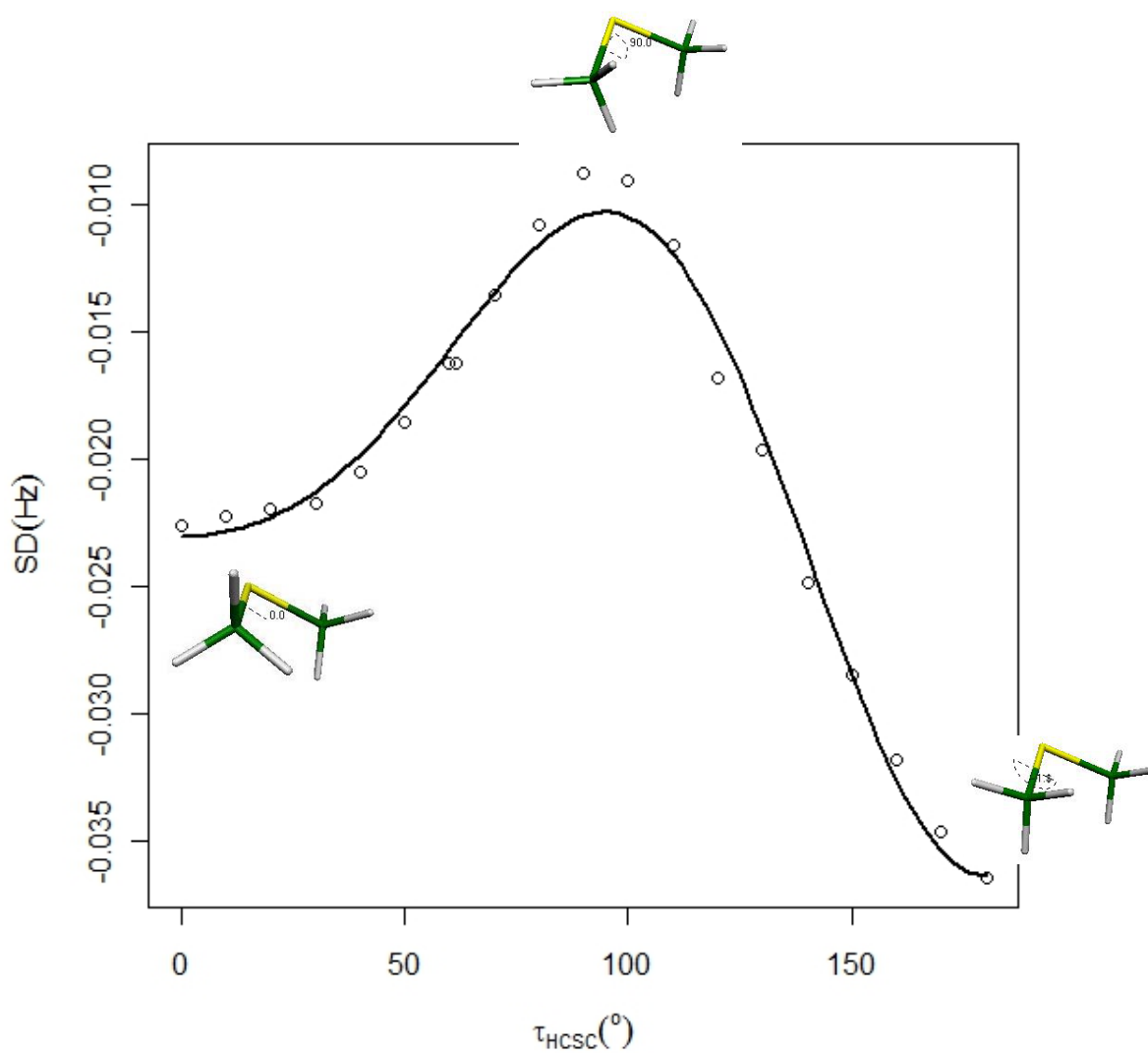


Figura VI.68. Gráfica de la contribución espín dipolar C3-H4 vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetilsulfuro de 0° a 180°

○ conformeros de dimetilsulfuro cada 10°

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

La contribución espín-dipolar presenta una ecuación de Fourier similar a la obtenida para la dimetilamina desprotonada, pero con un mejor ajuste, el efecto predominante en la dimetilamina desprotonada y en el dimetiléter es el dipolar, mientras que en el dimetilsulfuro es el estereoelectrónico. Esta componente de la constante de acoplamiento presenta un máximo cuando el hidrógeno H4 se encuentra a 90° respecto al carbono C1.

En la figura VI.69 se grafica la dispersión de los valores obtenidos para la contribución espín-orbital paramagnética a la constante de acoplamiento respecto al mismo diedro que en el resto de los casos (C1-S2-C3-H4). El análisis de Fourier ajusta una línea de tendencia con un coeficiente de determinación  $R^2$  de 0.9917 con los siguientes coeficientes:

$$f = -0.0023\cos 3\tau + \mathbf{0.0204\cos 2\tau} - 0.0173\cos \tau + 0.9732$$



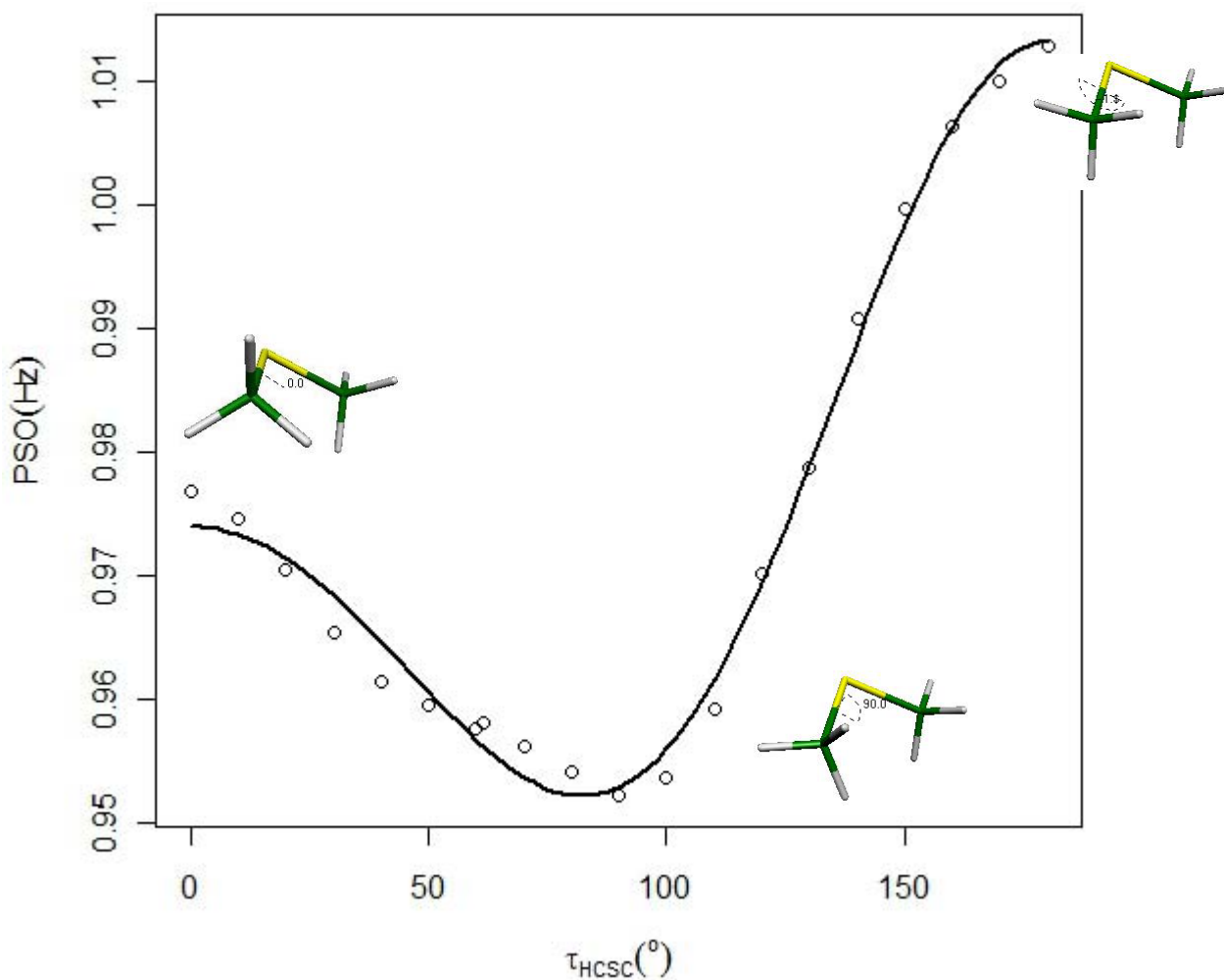


Figura VI.69. Gráfica de la contribución espín-orbital paramagnética C3-H4 vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetilsulfuro de 0° a 180°

○ confórmeros de dimetilsulfuro cada 10°

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

Los coeficientes indican que el efecto que determina en mayor grado esta contribución es el de las interacciones stereoelectrónicas. En este caso, el componente stereoelectrónico es positivo, indicando preferencia por una conformación en la que el hidrógeno se encuentre en posición coplanar respecto al eje del par libre del azufre. También se observa que la gráfica tiene un mínimo en la contribución PSO a 90°, que es cuando el hidrógeno H4 está en posición *gauche* a uno de los pares libres del azufre, posición en la que no es favorecida la hiperconjugación, minimizando la contribución.

Para la dispersión obtenida para la contribución espín-orbital diamagnética a la constante de acoplamiento, se obtuvo un coeficiente de determinación  $R^2$  de 0.9991. La expansión de Fourier con los valores teóricos de las constantes para esta contribución es:

$$f = -0.0073\cos 3\tau + 0.0098\cos 2\tau + \mathbf{0.0216\cos \tau} + 0.6314$$

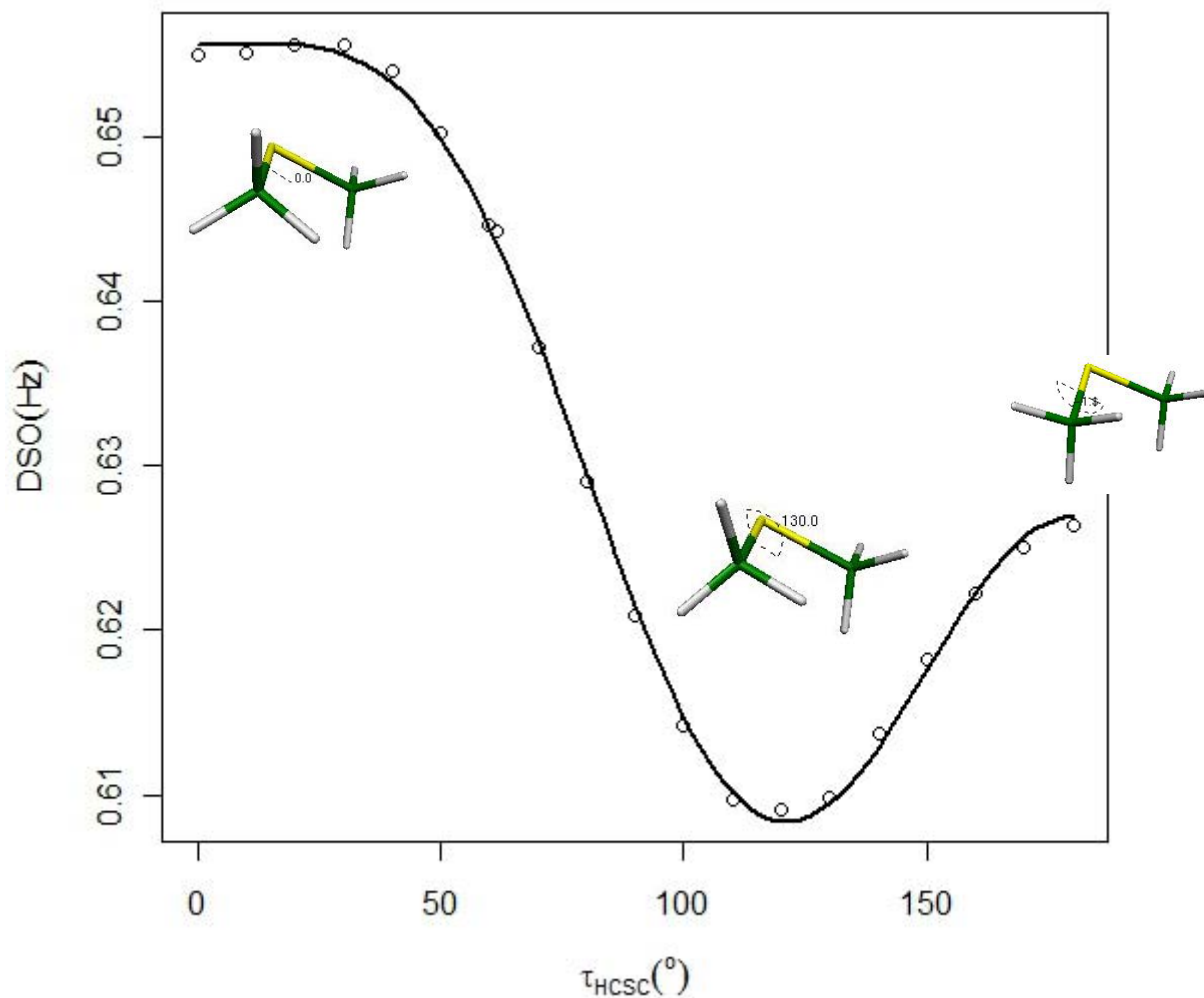


Figura VI.70. Gráfica de la contribución espín-orbital diamagnética C3-H4 vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetilsulfuro de 0° a 180°

○ conformeros de dimetilsulfuro cada 10°

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

La contribución espín-orbital diamagnética tiene un máximo cuando los átomos H4 y C1 están eclipsados, mientras que se observa un mínimo cuando éstos están a 120°, posición en la que el hidrógeno H4 está eclipsado respecto a uno de los pares electrónicos libres del azufre y en posición *anti* al otro par libre. Para esta contribución, los efectos dipolares son los que juegan un papel predominante, y al ser positivo este término, indica una preferencia por la conformación *gauche*.

La constante de acoplamiento produce una curva que tiene un comportamiento donde el término que predomina es el que está dado por los efectos estereoelectrónicos. Esta misma participación de cada uno de los efectos es la que se observa al analizar el contacto de Fermi, siendo ésta la contribución más importante y los efectos estereoelectrónicos los que determinan la conformación de esta molécula. Así mismo, es de notar que la constante de acoplamiento es máxima a 90°, en posición *syn* respecto al par libre del azufre y mínima cuando los átomos se encuentran a 0° y 180°, en posición *gauche*. El ajuste obtenido da un coeficiente de determinación  $R^2$  de 0.9972 y la ecuación que sigue:

$$f = 0.2215\cos 3\tau - \mathbf{3.2959\cos 2\tau} + 0.2528\cos \tau + 128.4976$$

El valor calculado de la constante de acoplamiento en el mínimo energético para esta molécula es de 130.061 Hz, mientras que el valor experimental obtenido para ésta es de  $138 \pm 0.05$  Hz.<sup>38</sup> Esta diferencia probablemente se deba a errores en el cálculo de esta propiedad.

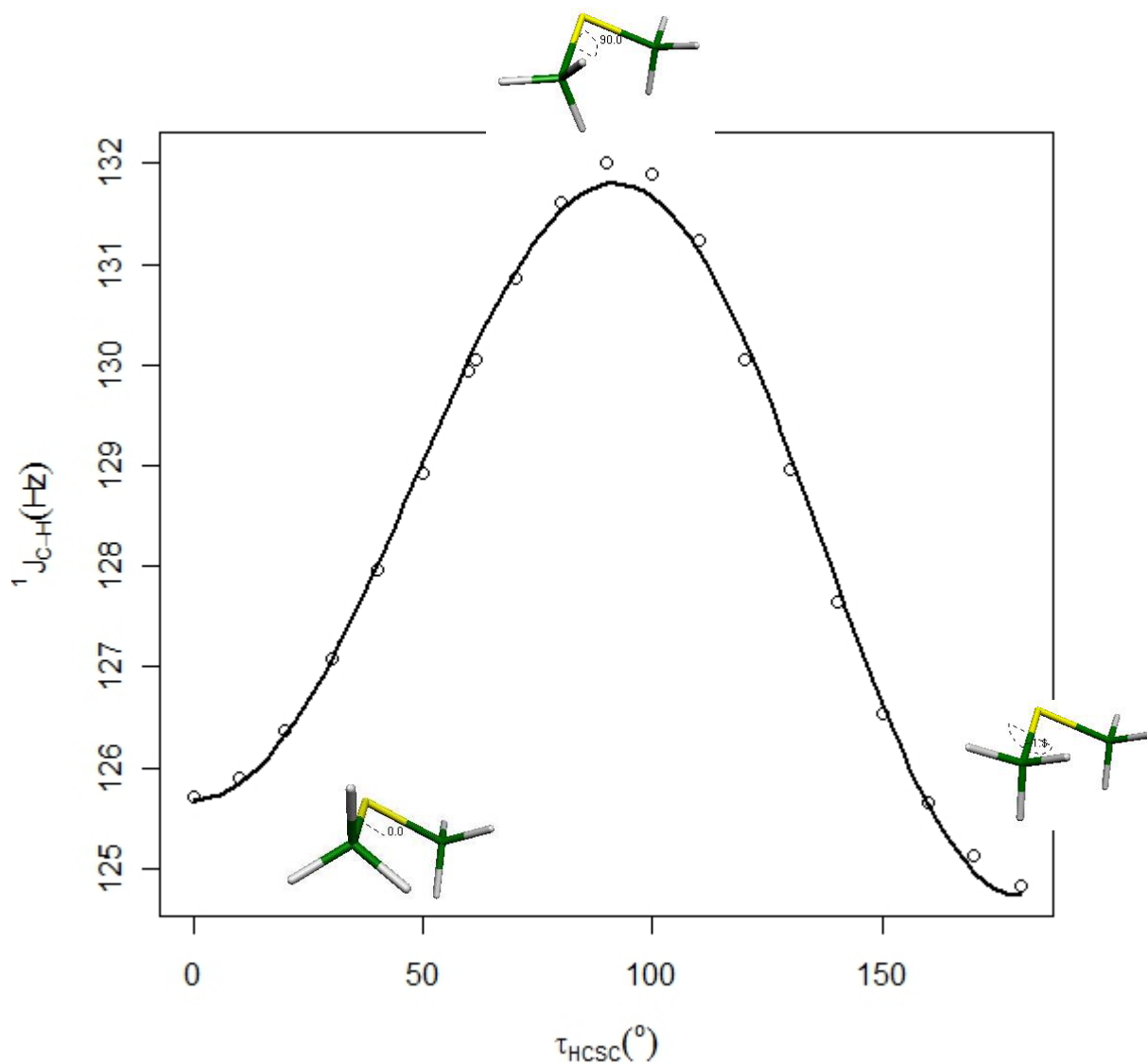


Figura VI.71. Gráfica de la constante de acoplamiento C3-H4 vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetilsulfuro de 0° a 180°

○ conformeros de dimetilsulfuro cada 10°

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

El ajuste obtenido para las interacciones del tipo  $s_{S-C} \rightarrow \sigma^*_{C-H}$  que corresponde al S2, C1, C3 e H4 con tres términos da un coeficiente de determinación  $R^2$  de 0.9994, y la siguiente ecuación de Fourier:

$$f = -0.0442\cos 3\tau + 0.7150\cos 2\tau + \mathbf{1.0602\cos \tau} + 0.9809$$

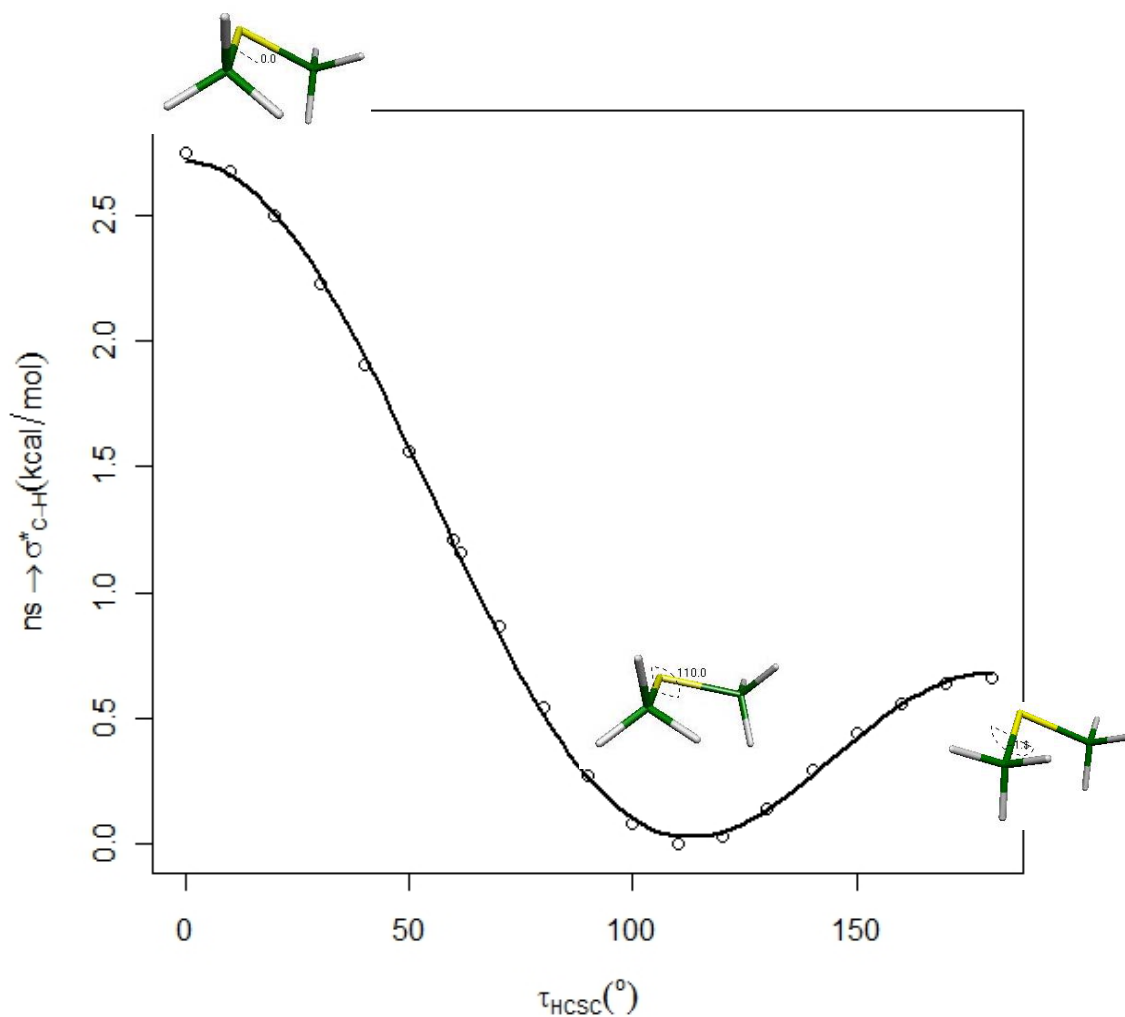


Figura VI.72. Gráfica de las interacciones del tipo  $ns_{S-C} \rightarrow \sigma^*_{C-H}$  vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetilsulfuro de 0° a 180°

○ conformeros de dimetilsulfuro cada 10°

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

En el caso de esta deslocalización, la tendencia no corresponde a la observada en el cambio de distancia C3-H4, indicando que posiblemente este orbital no participe en la hiperconjugación observada. Además en este caso, el coeficiente con mayor magnitud corresponde a los efectos dipolares, con una mayor energía de deslocalización cuando este orbital está en posición *syn* respecto al hidrógeno H4.

En la gráfica siguiente se presentan las interacciones del tipo  $np_{C-H} \rightarrow \sigma_{C-S}^*$  para el C3 e H4, C1 y S2, con tres términos, la cual da un coeficiente de determinación  $R^2$  de 0.9993, y la siguiente ecuación de Fourier:

$$f = -0.7573\cos 3\tau - 4.2249\cos 2\tau + 1.3188\cos \tau + 4.8220$$

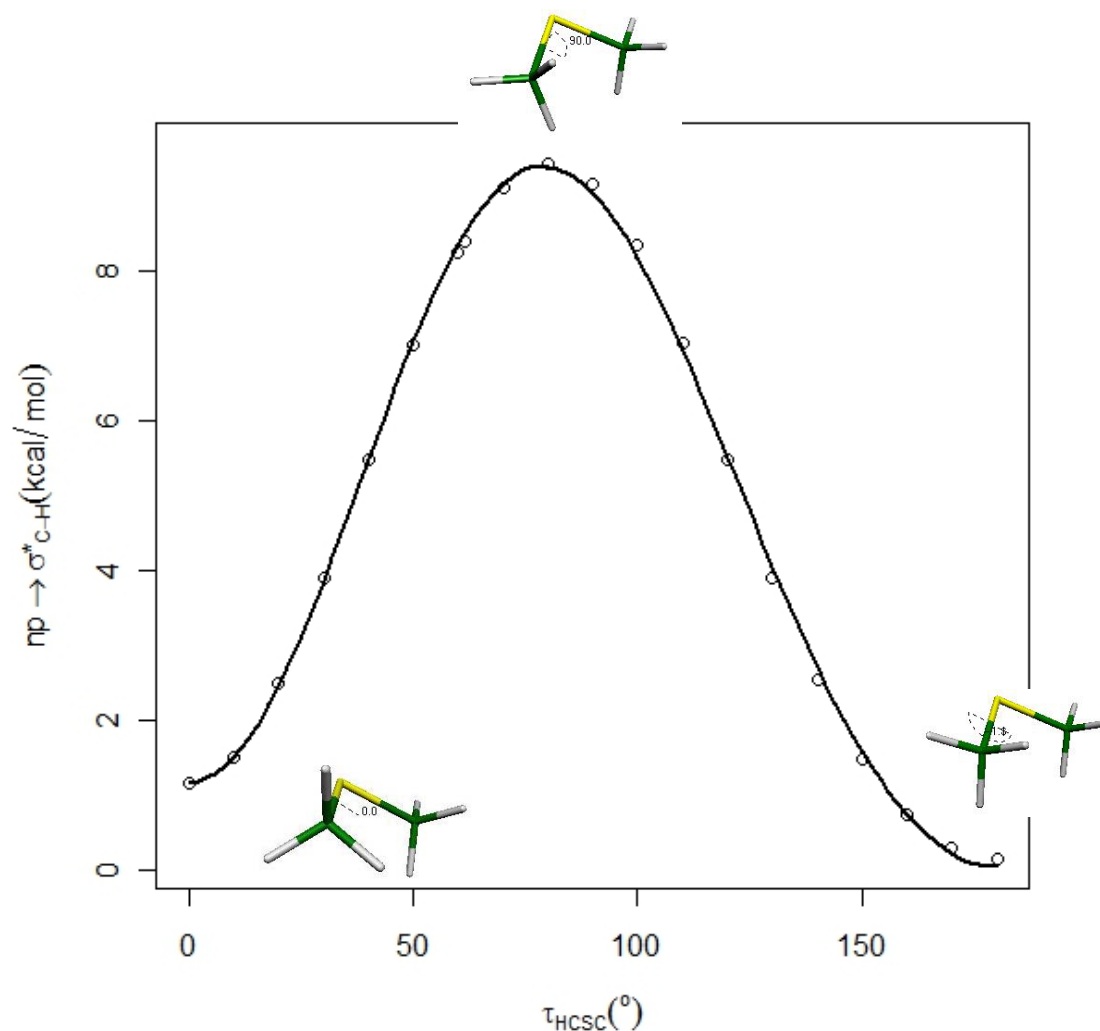


Figura VI.73. Gráfica de las interacciones del tipo  $np_S \rightarrow \sigma_{C-H}^*$  vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetilsulfuro de  $0^\circ$  a  $180^\circ$

○ conformeros de dimetilsulfuro cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

En el caso de las interacciones  $np_{C-H} \rightarrow \sigma_{C-S}^*$ , el término predominante es el correspondiente a los efectos estereoelectrónicos, con máxima deslocalización en posición ortogonal respecto a H4.

Al sumar la energía de deslocalización  $ns_{S-C} + ns_{S-C} \rightarrow \sigma^*_{C-H}$  correspondiente a las dos deslocalizaciones anteriores se obtiene la gráfica presentada a continuación, con un coeficiente de determinación de 0.9997. Ya que en ambos casos el término que corresponde a los efectos estereoelectrónicos es relativamente grande, también lo es en el caso de la suma de ambas energías, siendo en este caso el predominante. El término  $2\tau$  es positivo, mostrando una preferencia por conformaciones en las que el hidrógeno esté en posición coplanar respecto al eje del orbital del par libre. Por su parte, el término dipolar es de magnitud cercana al estereoelectrónico y, al ser negativo, muestra una preferencia por las conformaciones trans.

$$f = -0.1259\cos 3\tau + 1.7015\cos 2\tau - 0.7498\cos \tau + 1.7110$$

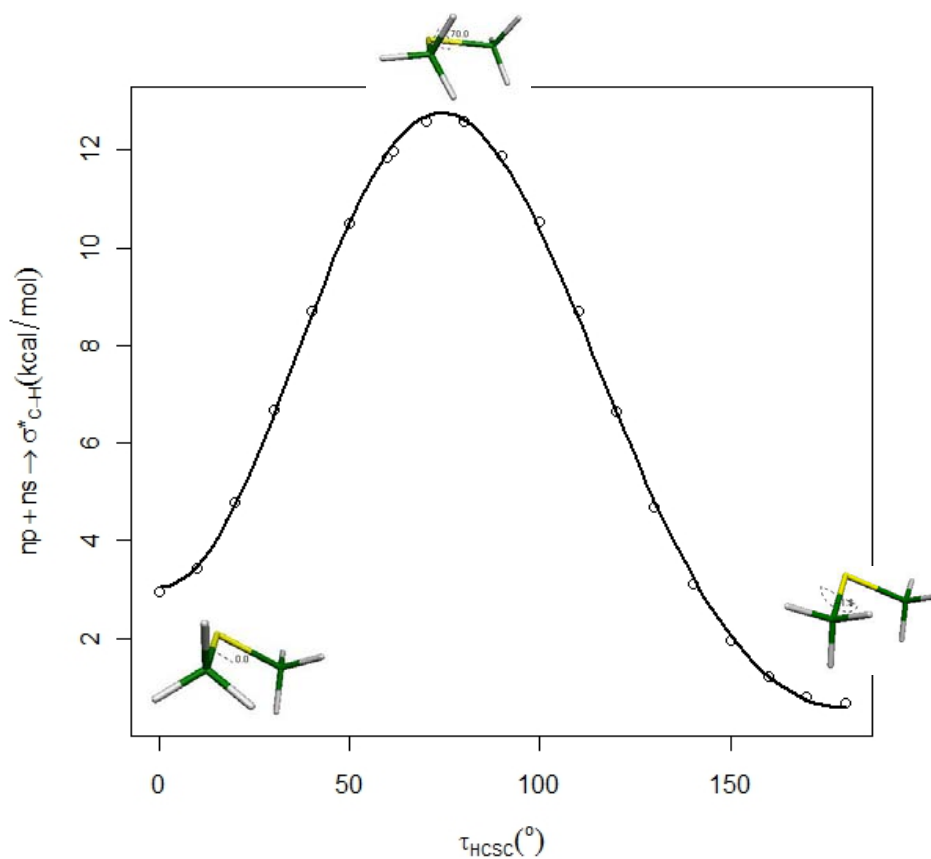


Figura VI.74. Gráfica de las interacciones del tipo  $ns_S + np_S \rightarrow \sigma^*_{C-H}$  vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetilsulfuro de  $0^{\circ}$  a  $180^{\circ}$

○ confórmeros de dimetilsulfuro cada  $10^{\circ}$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

El ajuste obtenido para las interacciones del tipo  $s_S \rightarrow \sigma^*_{C-H}$  del primer par libre del azufre el S2, el C3 e H4 con tres términos da un coeficiente de determinación  $R^2$  de 0.9994, y la siguiente ecuación de Fourier:

$$f = 0.0157\cos 3\tau + 1.0746\cos 2\tau - 0.2976\cos \tau + 1.1055$$

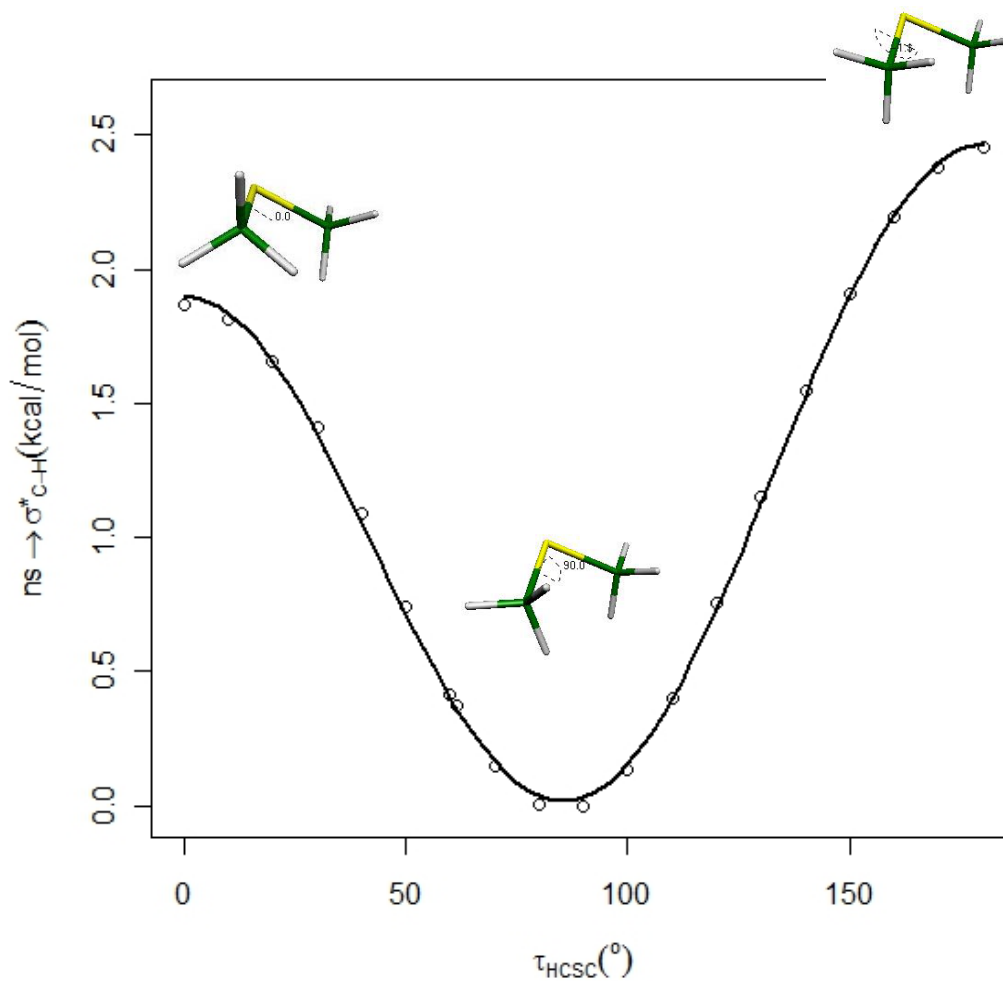


Figura VI.75. Gráfica de las interacciones del tipo  $s_S \rightarrow \sigma^*_{C-H}$  vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetilsulfuro de  $0^\circ$  a  $180^\circ$

○ conforméros de dimetilsulfuro cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

La tendencia para los valores de la deslocalización no corresponde a la observada en el cambio de distancia C3-H4, lo cual indica que posiblemente este orbital no participe en la hiperconjugación observada; sin



embargo, el coeficiente con mayor magnitud corresponde a los efectos estereoelectrónicos, y, la deslocalización se produce cuando este orbital está en posición anti respecto al hidrógeno H4.

En la gráfica siguiente se presentan las interacciones del tipo  $np_S \rightarrow \sigma_{C-H}^*$  para el segundo par libre del S2, el C3 e H4 con tres términos, la cual da un coeficiente de determinación  $R^2$  de 0.9994, y la siguiente ecuación de Fourier:

$$f = 1.4268 \cos 3\tau - 0.7073 \cos 2\tau + 1.4182 \cos \tau - 0.1091$$

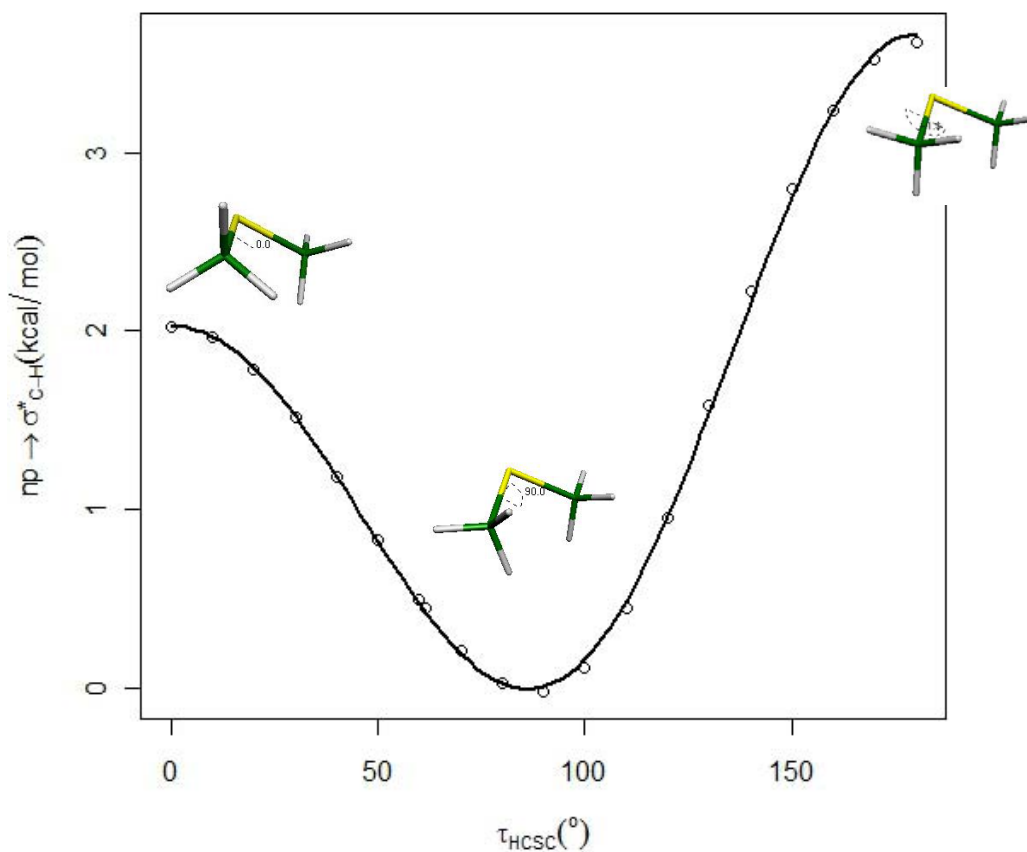


Figura VI.76. Gráfica de las interacciones del tipo  $np_S \rightarrow \sigma_{C-H}^*$  vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetilsulfuro de 0° a 180°

○ conformeros de dimetilsulfuro cada 10°

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

En el caso de las interacciones  $np_S \rightarrow \sigma_{C-H}^*$ , el término predominante es el correspondiente a los efectos estéricos, seguido por los efectos dipolares con valores muy cercanos.

Al sumar la energía de deslocalización de las deslocalizaciones de los pares libres del azufre  $2 np_S + np_S \rightarrow \sigma_{C-H}^*$  se obtiene la gráfica presentada a continuación, con un coeficiente de determinación de 0.9997. En la suma de ambas energías el término predominante fue el de los efectos estereoelectrónicos. El término  $2\tau$  es positivo, mostrando una preferencia por conformaciones en las que el hidrógeno H4 sea coplanar al eje del par libre de electrones del azufre S2. el término dipolar es casi de la mitad de la magnitud que el estereoelectrónico y, al ser negativo, muestra una preferencia por la conformación trans.

$$f = -0.1259 \cos 3\tau + 1.7015 \cos 2\tau - 0.7498 \cos \tau + 1.7110$$

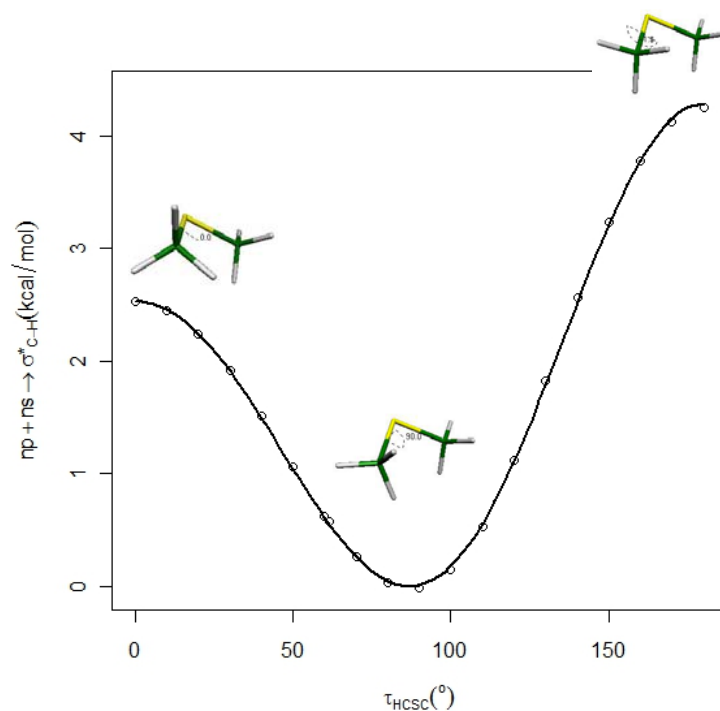


Figura VI.77. Gráfica de las interacciones del tipo  $ns_S + np_S \rightarrow \sigma_{C-H}^*$  vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetilsulfuro de  $0^\circ$  a  $180^\circ$

○ conformeros de dimetilsulfuro cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

A continuación, se muestra el perfil energético del dimetilsulfuro con los intervalos definidos en este trabajo respecto al mínimo energético del sistema, obteniéndose una  $R^2 = 0.9988$  y la siguiente función de tres términos:

$$f = -0.9174 \cos 3\tau - 0.0156 \cos 2\tau - 0.0243 \cos \tau - 0.9056$$

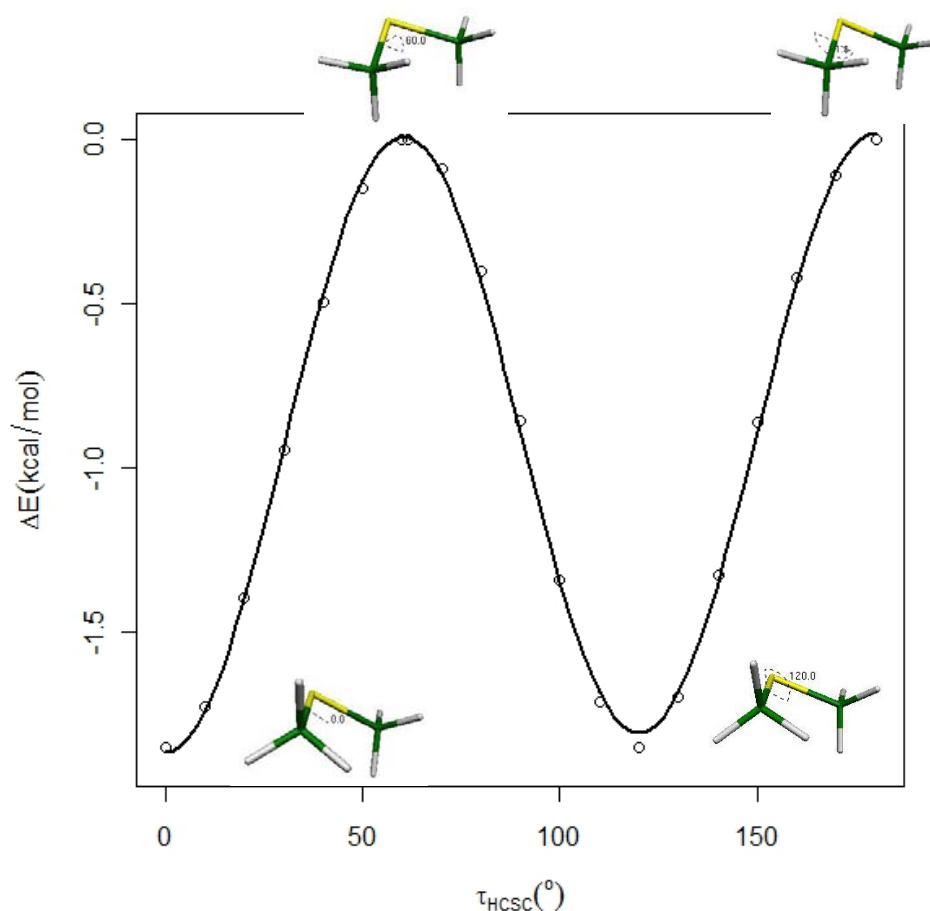


Figura VI.78. Gráfica de  $\Delta E$  respecto al mínimo energético vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetilsulfuro de 0° a 180°

○ confórmeros de dimetilsulfuro cada 10°

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

La diferencia energética respecto al mínimo energético tiene cierta periodicidad, esta curva tiene una inflexión aproximadamente cada 60°, esto es, en conformaciones cercanas a estar alternadas, viéndose esto reflejado en el componente estérico que es el de mayor magnitud en esta función.

## Dimetilsulfuro protonado

En la figura VI.79 se muestra la numeración arbitraria que se dio a cada uno de los átomos que conforman al dimetilsulfuro desprotonado con una optimización completa. Para el mínimo energético de esta molécula, el diedro C1-S2-C3-H4 tiene un valor de  $59.4^\circ$  y la distancia que guarda el H4 respecto al C1 es de  $1.1086 \text{ \AA}$ . La numeración utilizada para el mínimo energético se conservó para cada uno de los giros optimizados para esta molécula, de manera que se pudiera observar claramente el efecto del giro sobre los efectos estereoelectrónicos que se presentan en la molécula.

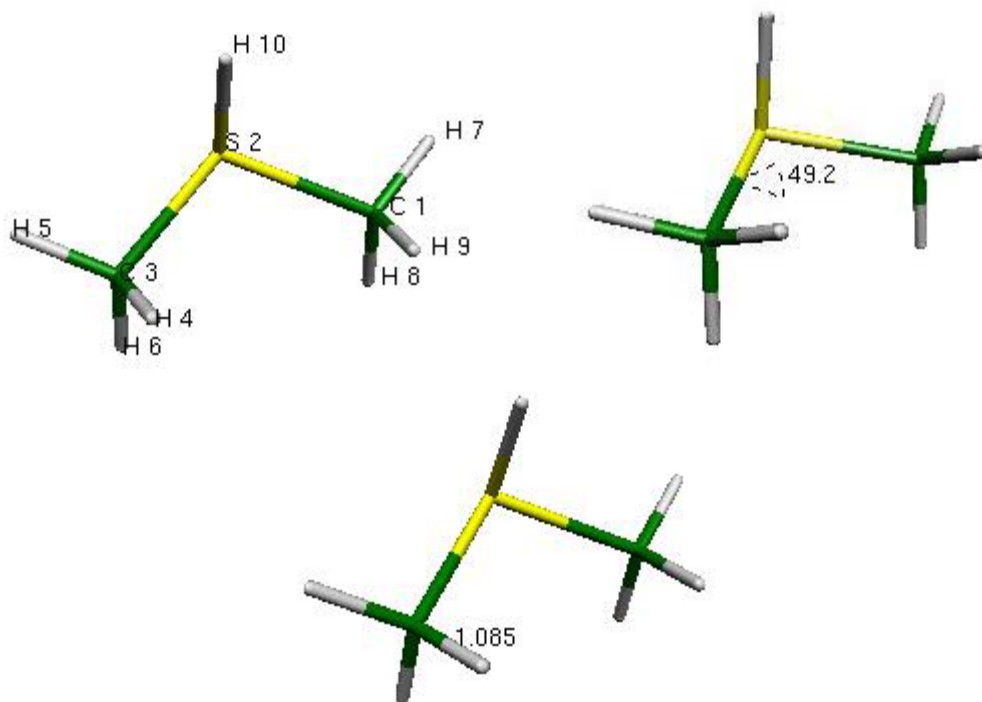


Figura VI.79. Mínimo energético de dimetilsulfuro protonado que muestra la numeración de los átomos asignada, diedro C1-S2-C3-H4 y distancia H4 – C3

En la figura VI.80 se grafica la dispersión de los valores de distancia entre el C3 y el H4 respecto al ángulo diedro C1-S2-C3-H4. En esta gráfica, se puede observar que, la distancia máxima que guarda el hidrógeno

H4 respecto al carbono C3 del grupo metilo no es en el mínimo energético de la molécula, sino a  $-60^\circ$ , conformación en la que el hidrógeno H4 está en posición *anti* respecto al hidrógeno H10 que se encuentra enlazado al azufre S2; y a  $160^\circ$ , posición en la que se encuentra en conformación *synclinal* respecto al hidrógeno H10 enlazado al azufre S2. La distancia mínima entre estos dos átomos se observa cuando el H4 está eclipsado respecto al par libre del azufre, que es cuando la deslocalización del par libre es mínima; otro mínimo local es cuando el H4 está eclipsado respecto al hidrógeno H10. Al ajustar la línea de tendencia para esta gráfica la ecuación derivada de la Ecuación de Fourier abajo presentada, se obtuvo un coeficiente de determinación  $R^2$  de 0.3808 y los siguientes coeficientes:

$$f = -0.00046 \cos 3\tau + 0.00038 \cos 2\tau - 0.00040 \cos \tau + 1.0858$$

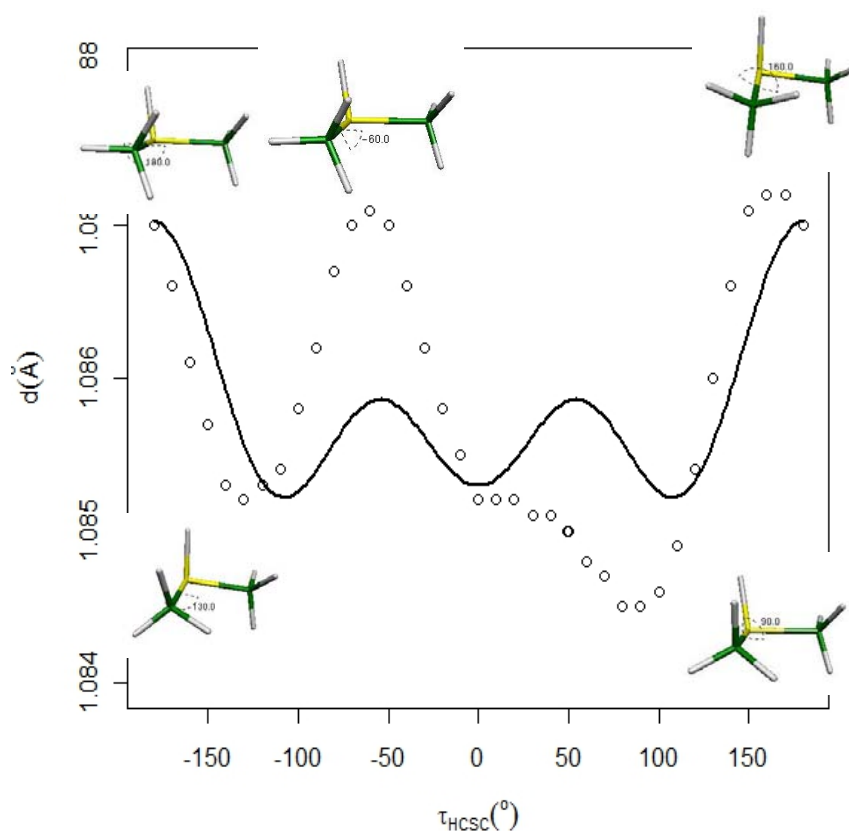


Figura VI.80. Gráfica de distancia C3-H4 vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetilsulfuro protonado de  $-180^\circ$  a  $180^\circ$

○ conformeros de dimetilsulfuro protonado cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

Este coeficiente de determinación resulta deficiente en la descripción del comportamiento de la molécula no permitiendo la evaluación del efecto predominante. Esto podría deberse a un diferente comportamiento en cada zona de la molécula debido a la posición de los pares libres de electrones del azufre, así como a los orbitales moleculares del sistema, por lo que se decidió dividir las curvas justo en un punto de inflexión que podría considerarse el punto donde dos diferentes orbitales convergen, causando un cambio en el comportamiento conformacional. Al hacer esta división, se ajustaron ambas curvas a la misma ecuación de Fourier y se observó que para el rango de  $10^\circ$  a  $180^\circ$  el coeficiente de determinación fue  $R^2 = 0.9656$ , el cual resulta mucho mejor en relación al obtenido considerando el periodo completo de  $2\pi$ . En el caso del dimetilsulfuro protonado, el espacio que ocupa el orbital del par libre es mayor que en el caso del dimetiléter o la dimetilamina, debido a que el par libre está en orbitales más externos; por esta razón el punto en el que la molécula cambia de comportamiento es diferente respecto a lo observado en los otros dos sistemas, en los cuales el rango que ocupa al par libre del heteroátomo es de  $-20^\circ$  a  $-180^\circ$ . Este ajuste nos permite evaluar con más precisión cada uno de los coeficientes de la ecuación, donde, el término  $3\tau$  es negativo, lo cual nos da indicación de que el componente estérico no permite que los átomos estén eclipsados. Por otro lado, la componente  $\tau$  es de igual magnitud que  $2\tau$ , indicando que los efectos dipolares y los estereoelectrónicos son los más importantes en el comportamiento de la molécula, por lo que el hidrógeno se encuentra en posición anti respecto al par libre del azufre, en concordancia con lo esperado por la hiperconjugación.

$$f = -0.0001 \cos 3\tau + 0.0009 \cos 2\tau - \mathbf{0.0009} \cos \tau + 1.086$$

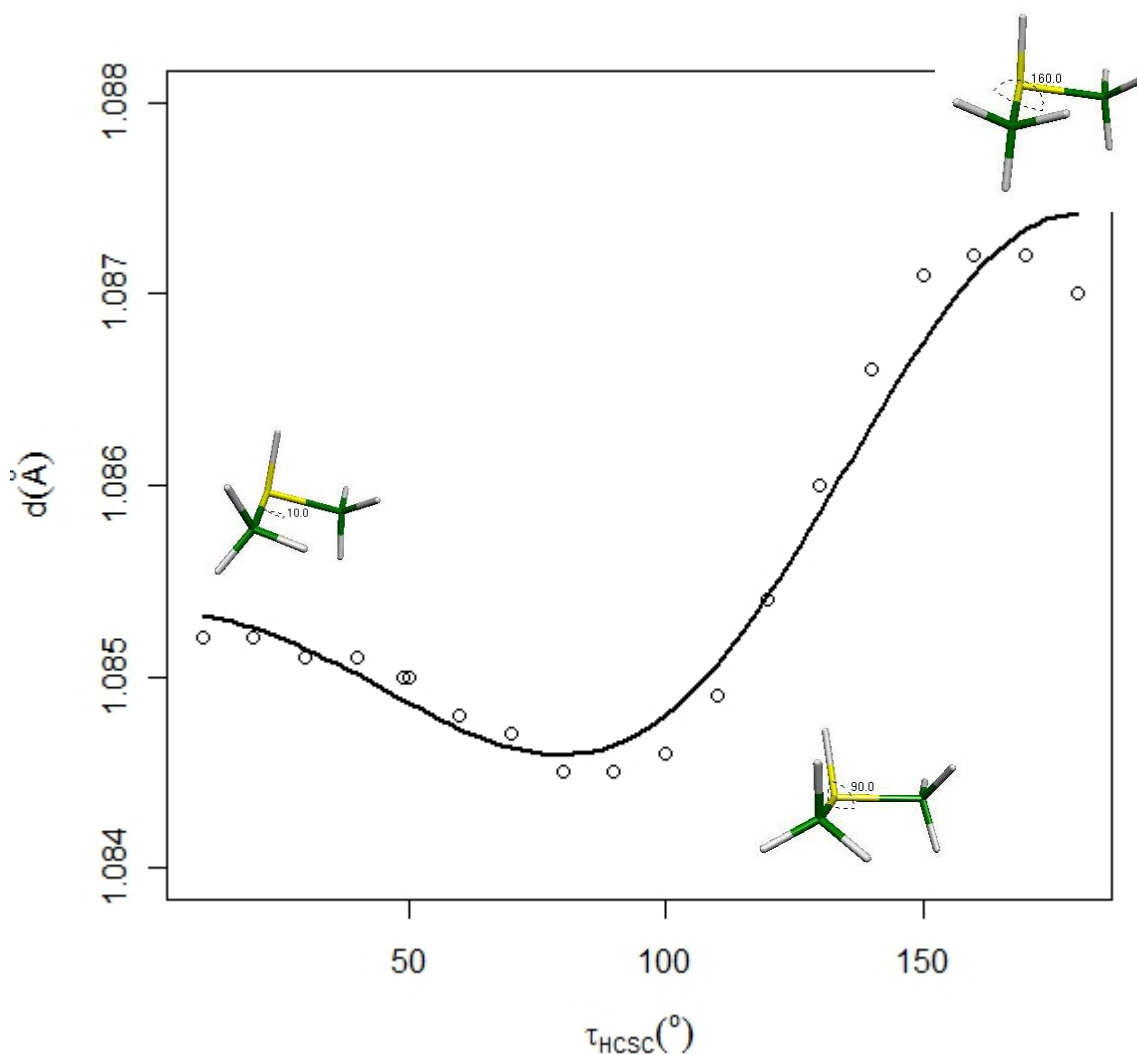


Figura VI.81. Gráfica de distancia C3-H4 vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetilsulfuro protonado de 10° a 180°

○ conformeros de dimetilsulfuro protonado cada 10°

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

En el caso del segmento 0° a -180°, que corresponde al orbital del par libre del azufre, el coeficiente R2 es de 0.9703. El término predominante es el  $3\tau$  que es el que corresponde a los efectos estéricos.

En esta región del diedro de referencia, el H4 está en posición *syn* respecto al par libre del azufre y

estos electrones participan de un orbital de radio menor que el hidrógeno de la amina. Esta conformación no favorece la hiperconjugación del par libre.

$$f = -0.0009 \cos 3\tau - 0.0001 \cos 2\tau + 0.0002 \cos \tau + 1.086$$

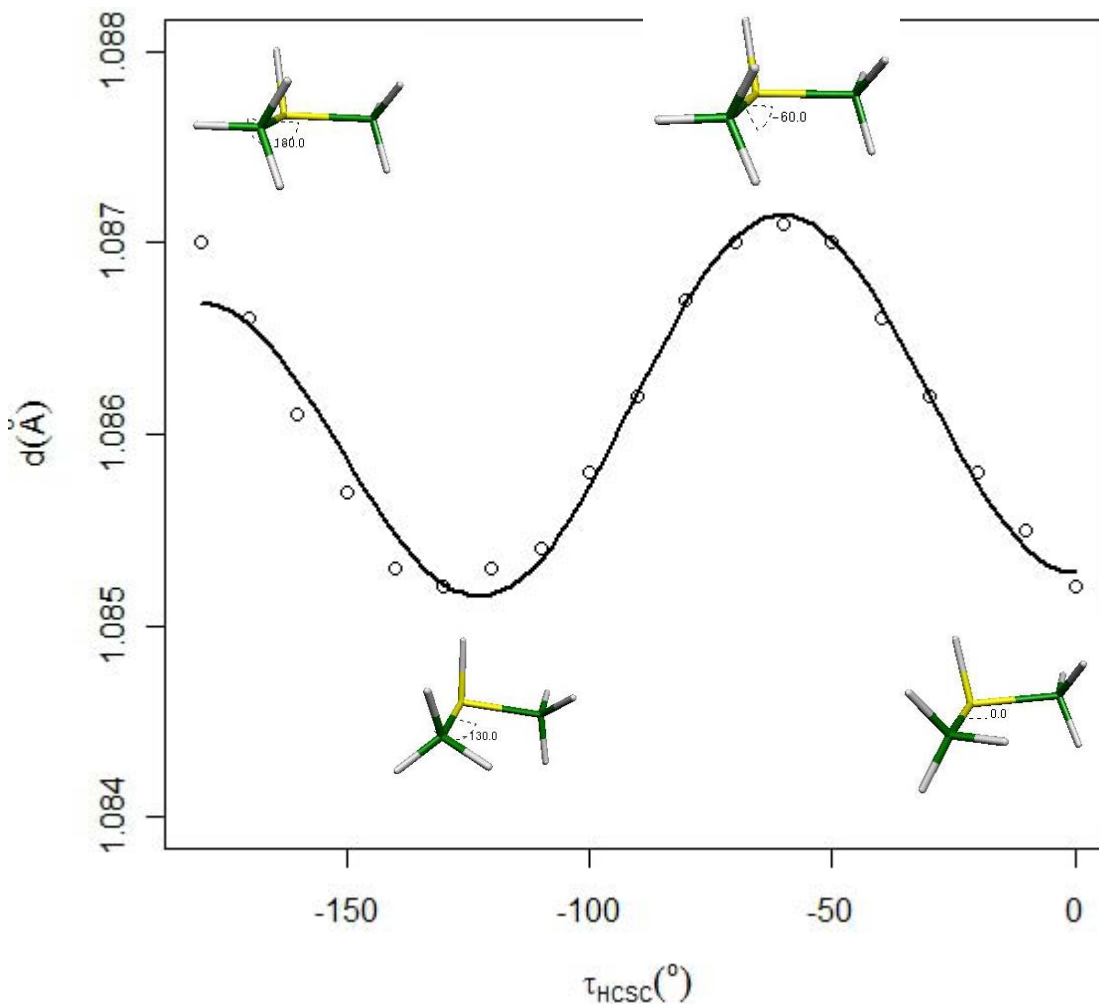


Figura VI.82. Gráfica de distancia C3-H4 vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetilsulfuro protonado de -180° a 0°

○ confórmeros de dimetilsulfuro protonado cada 10°

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

En la figura VI.83 se grafica la dispersión de los valores obtenidos para el contacto de Fermi respecto al ángulo diedro C1-S2-C3-H4 con una variación cada diez grados. La ecuación de Fourier



que ajusta una línea de tendencia para esta gráfica, con un coeficiente de determinación  $R^2$  de 0.9989, es la siguiente:

$$f = 0.2913 \cos 3\tau - 0.4108 \cos 2\tau + 0.2969 \cos \tau + 140.7116$$

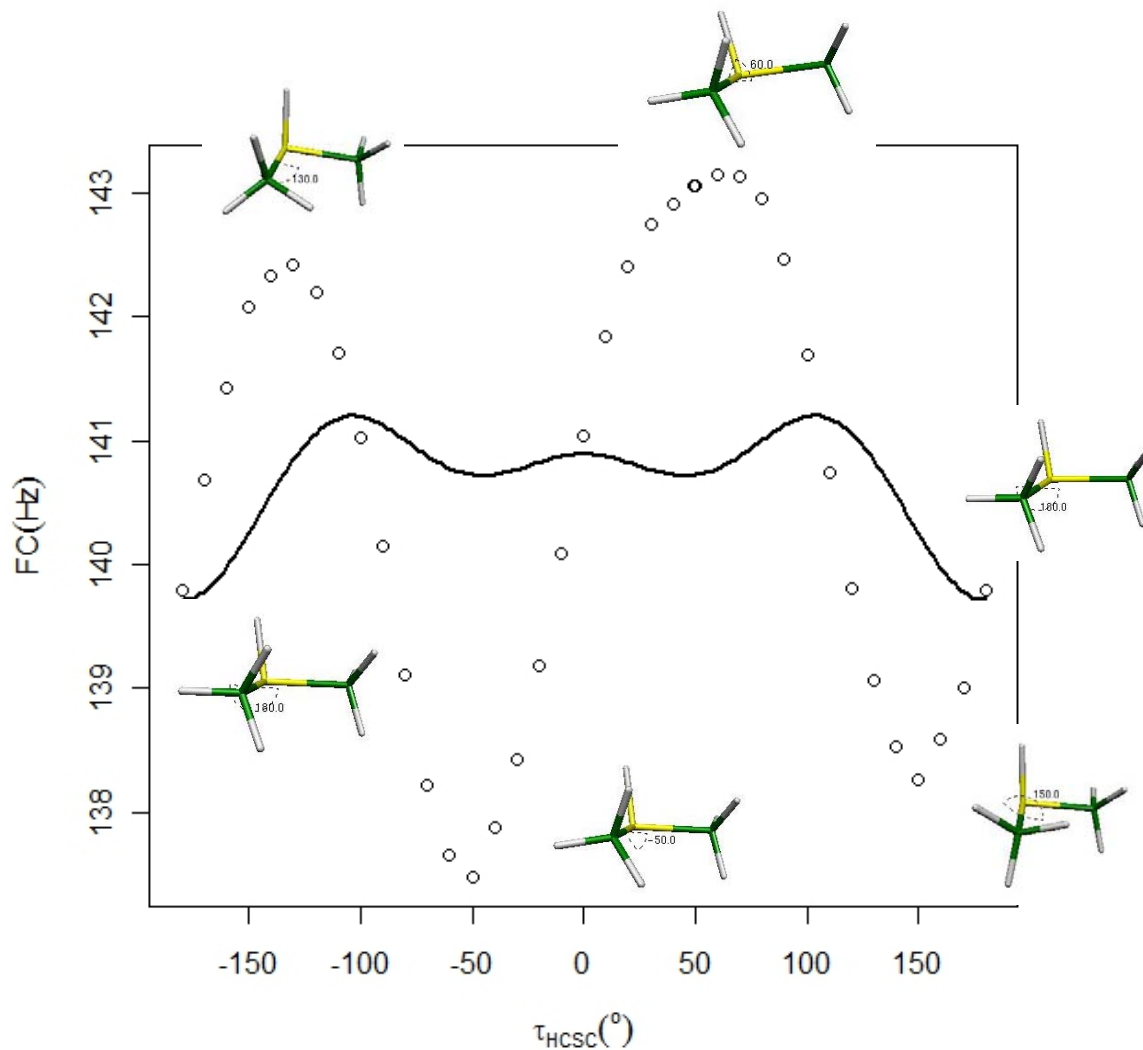


Figura VI.83. Gráfica del Contacto de Fermi C3-H4 vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetilsulfuro protonado de  $-180^\circ$  a  $180^\circ$

○ conformeros de dimetilsulfuro protonado cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

Este coeficiente de determinación también resulta deficiente en la descripción del comportamiento de la molécula no permitiendo la evaluación del efecto predominante, por lo que se decidió dividir las curvas,

como en el caso de la distancia, en el punto donde dos diferentes orbitales convergen. Al hacer esta división, se ajustaron ambas curvas a la misma ecuación de Fourier y se observó que para el rango de  $10^\circ$  a  $180^\circ$  el coeficiente de determinación fue  $R^2 = 0.9621$ , el cual resulta mucho mejor en relación al obtenido considerando el periodo completo de  $2\pi$ . Este ajuste nos permite evaluar con más precisión cada uno de los coeficientes de la ecuación, donde, el término  $3\tau$  es negativo, lo cual nos da indicación de que el componente estérico no permite que los átomos estén eclipsados. Por otro lado, la componente  $\tau$  es la de mayor magnitud, indicando que los efectos dipolares son los más importantes en el comportamiento de la molécula, por lo que el hidrógeno se encuentra en posición anti respecto al par libre del azufre.

$$f = -0.7354 \cos 3\tau - 0.8984 \cos 2\tau + 2.1358 \cos \tau + 141.1809$$

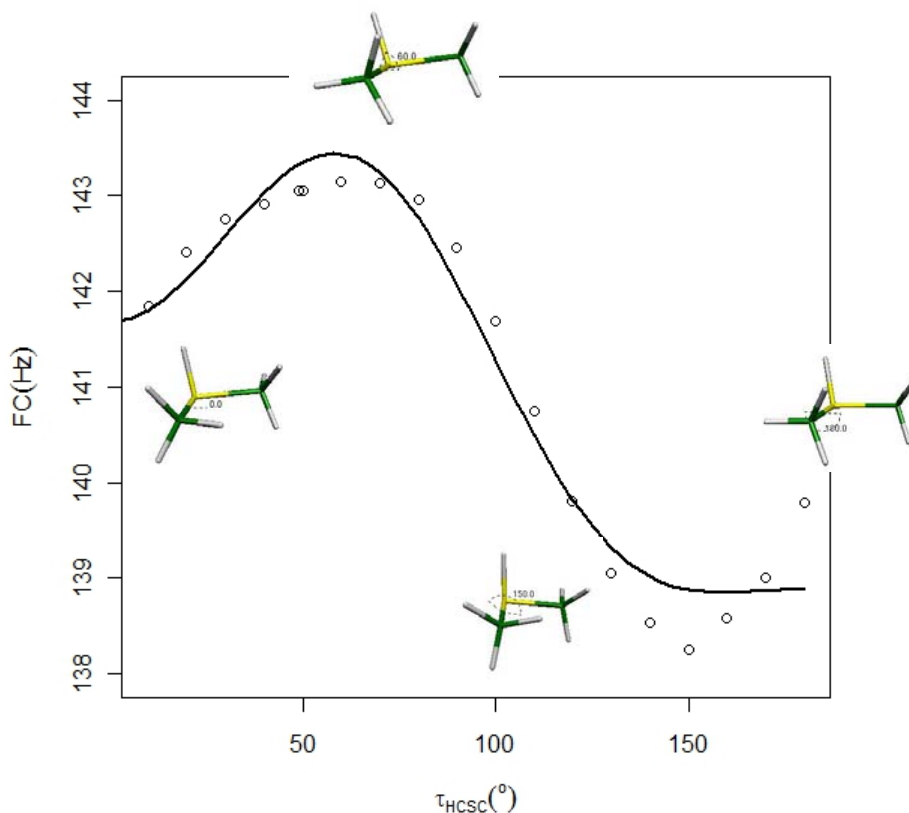


Figura VI.84. Gráfica del Contacto de Fermi C3-H4 vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetilsulfuro protonado de  $10^\circ$  a  $180^\circ$

○ confórmeros de dimetilsulfuro protonado cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

Para el segmento que va de  $-180^\circ$  a  $0^\circ$  se obtuvo un coeficiente de determinación  $R^2 = 0.9629$  y la siguiente ecuación donde el componente dipolar es el predominante:

$$f = 1.6299 \cos 3\tau + 0.2045 \cos 2\tau - 1.6642 \cos \tau + 140.1399$$

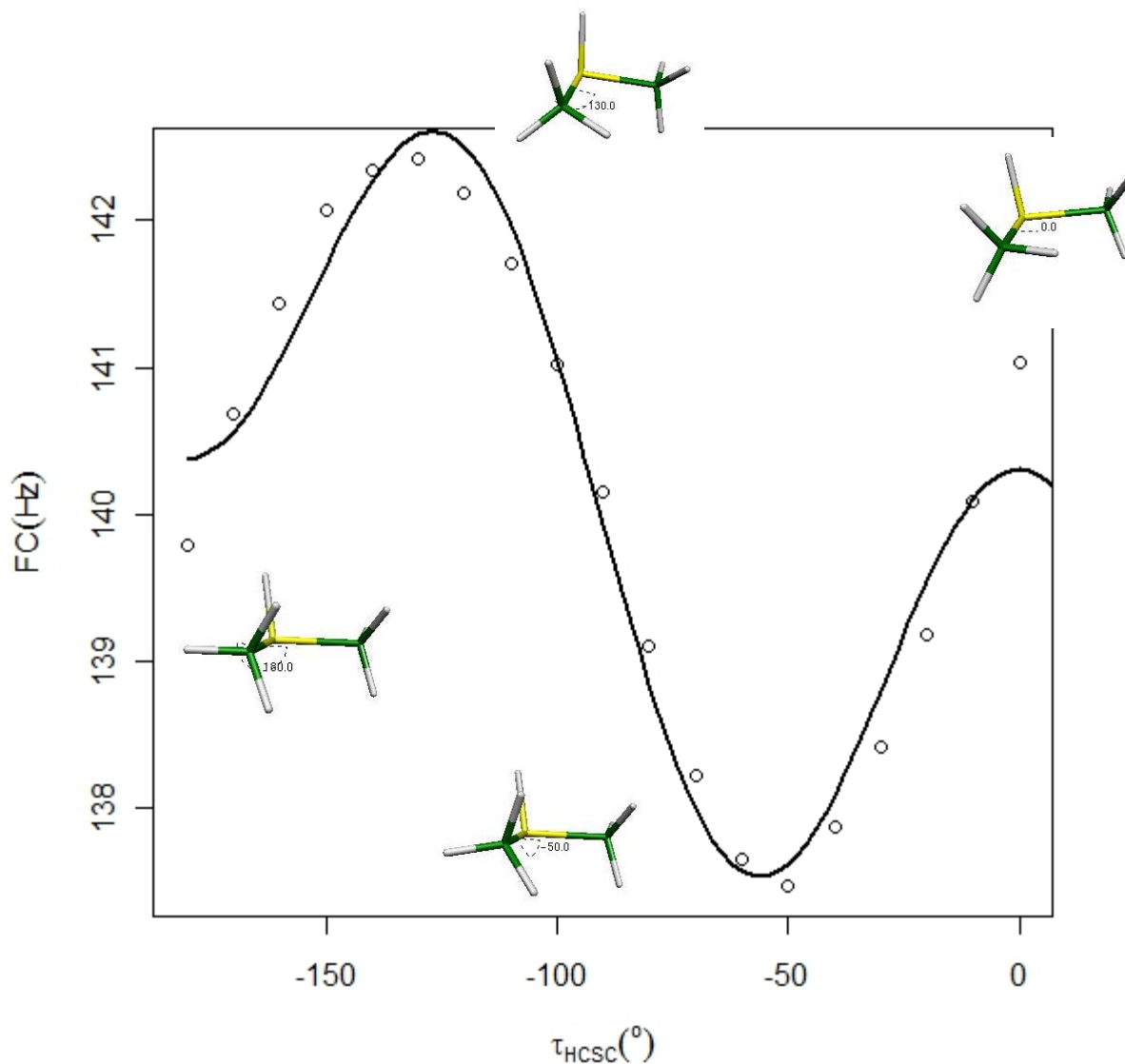


Figura VI.85. Gráfica del Contacto de Fermi C3-H4 vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetilsulfuro protonado de  $-180^\circ$  a  $0^\circ$

○ confórmers de dimetilsulfuro protonado cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

En la figura VI.86 se grafica la dispersión de los valores obtenidos para la contribución espín dipolar a la constante de acoplamiento respecto al ángulo diedro C1-S2-C3-H4 en intervalos de diez grados. La ecuación de Fourier que ajusta una línea de tendencia para esta gráfica, con un coeficiente de determinación  $R^2$  de 0.135, es la siguiente:

$$f = 0.0045\cos 3\tau - 0.0053\cos 2\tau - 0.0005\cos \tau + 0.0416$$

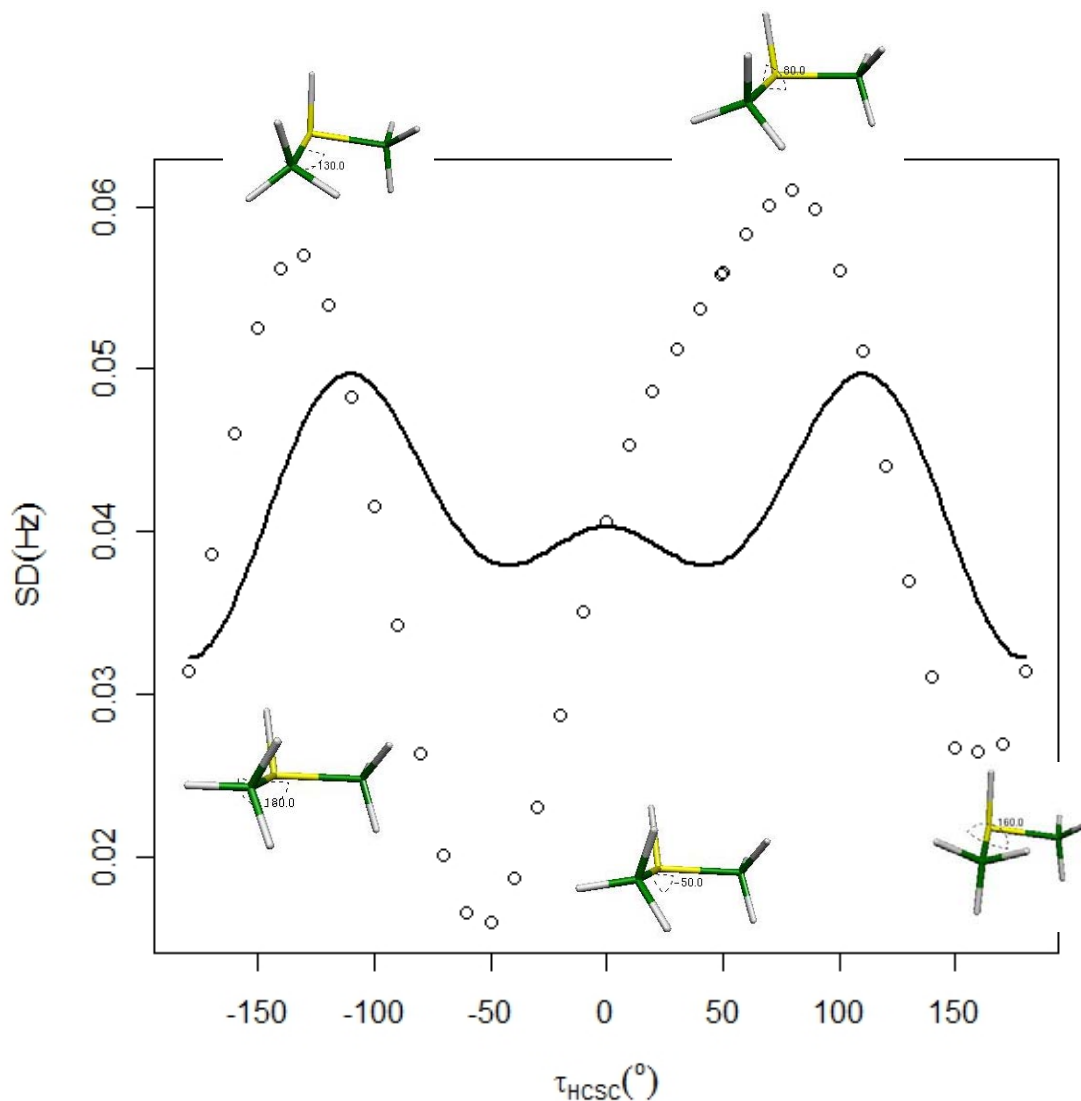


Figura VI.86. Gráfica de la contribución espín dipolar C3-H4 vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetilsulfuro protonado de  $-180^\circ$  a  $180^\circ$

○ confórmeros de dimetilsulfuro protonado cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

Al dividir la curva en el punto donde convergen los orbitales y hacer el ajuste a la ecuación de Fourier y se observó que para el rango de  $10^\circ$  a  $180^\circ$  el coeficiente de determinación fue  $R^2 = 0.9674$ , el cual resulta mucho mejor en relación al obtenido considerando el periodo completo de  $2\pi$ . Este ajuste nos permite evaluar con más precisión cada uno de los coeficientes de la ecuación, donde, el término  $3\tau$  es negativo, lo cual nos da indicación de que el componente estérico no permite que los átomos estén eclipsados. Por otro lado, la componente  $2\tau$  es la de mayor magnitud, indicando que los efectos estereoelectrónicos son los más importantes en el comportamiento de la molécula, con el hidrógeno H4 en posición *anti* a uno de los pares electrónicos libres del heteroátomo.

$$f = -0.7354 \cos 3\tau - 0.8984 \cos 2\tau + 0.0115 \cos \tau + 0.0463$$

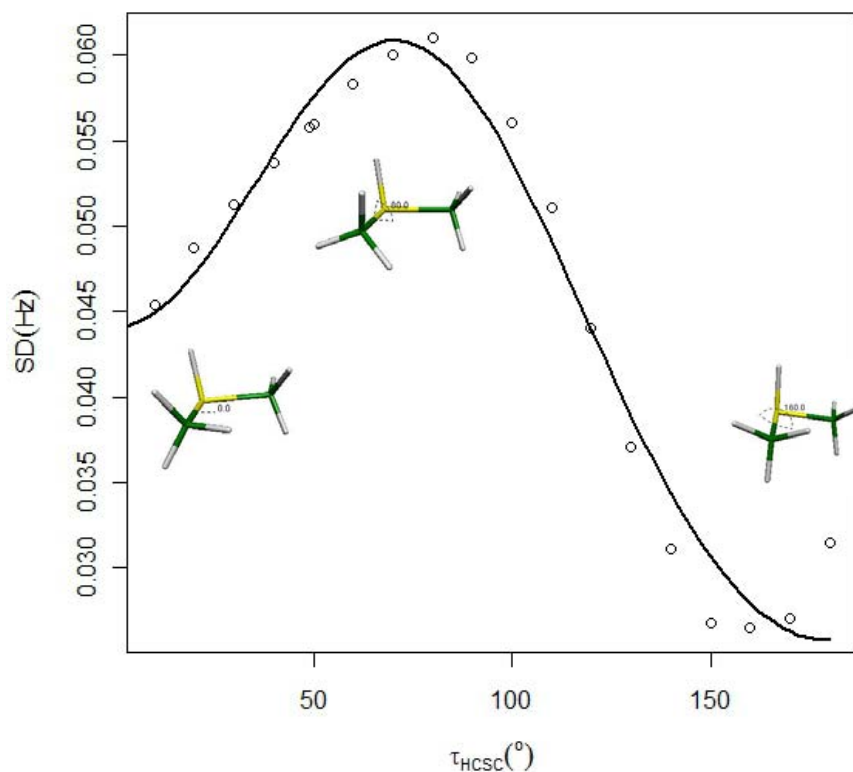


Figura VI.87. Gráfica de la contribución espín dipolar C3-H4 vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetilsulfuro protonado de  $10^\circ$  a  $180^\circ$

○ conformeros de dimetilsulfuro protonado cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

Para el segmento que va de  $-180^\circ$  a  $0^\circ$  se obtuvo un coeficiente de determinación  $R^2 = 0.9673$  y la siguiente ecuación donde el componente dipolar es el predominante que al ser negativa indica una preferencia por la conformación *trans*:

$$f = 0.0135 \cos 3\tau + 0.0015 \cos 2\tau - \mathbf{0.0136} \cos \tau + 0.0360$$

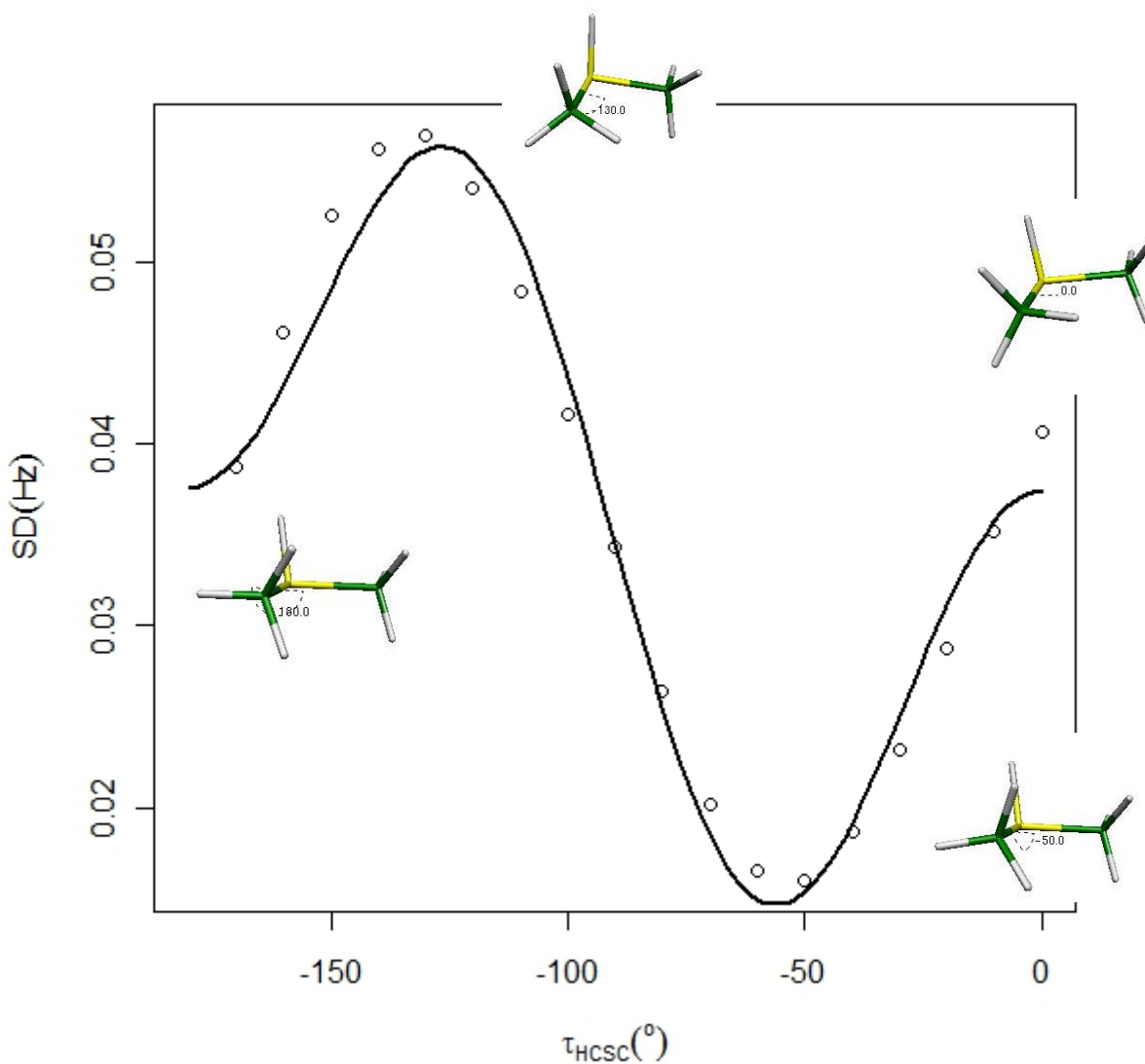


Figura VI.88. Gráfica de la contribución espín dipolar C3-H4 vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetilsulfuro protonado de  $-180^\circ$  a  $0^\circ$

○ confórmeros de dimetilsulfuro protonado cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

En la figura VI.89 se grafica la dispersión de los valores obtenidos para la contribución espín-orbital paramagnética a la constante de acoplamiento respecto al mismo diedro que en el resto de los casos (C1-S2-C3-H4). El análisis de Fourier ajusta una línea de tendencia con un coeficiente de determinación  $R^2$  de 0.6462, con los siguientes coeficientes:

$$f = -0.0177 \cos 3\tau - 0.0011 \cos 2\tau - 0.0119 \cos \tau + 0.5305$$

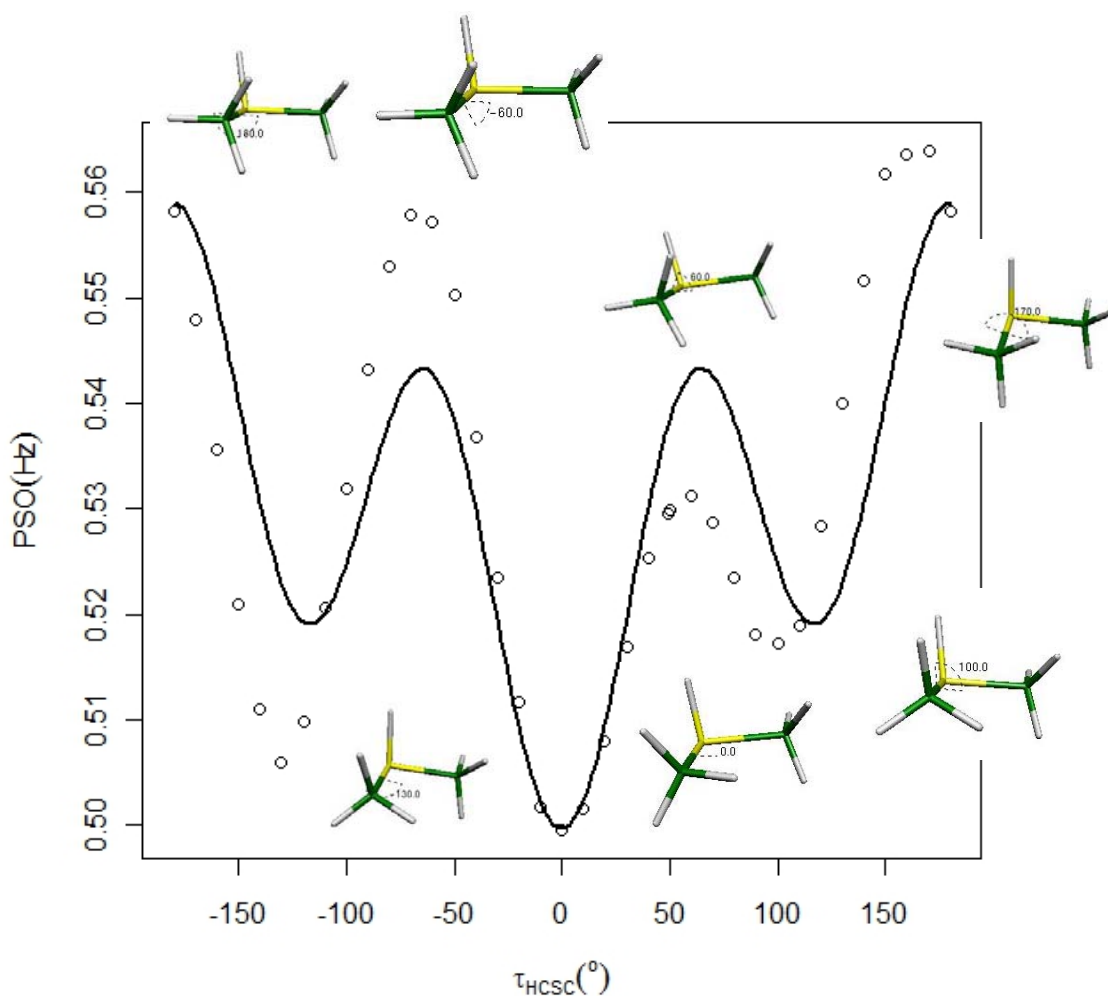


Figura VI.89. Gráfica de la contribución espín-orbital paramagnética C3-H4 vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetilsulfuro protonado de  $-180^\circ$  a  $180^\circ$

○ confórmeros de dimetilsulfuro protonado cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

Al dividir la curva en el punto donde convergen los orbitales y hacer el ajuste a la ecuación de Fourier y se observó que para el rango de  $10^\circ$  a  $180^\circ$  el coeficiente de determinación fue  $R^2 = 0.9155$ , el cual resulta mucho mejor en relación al obtenido considerando el periodo completo de  $2\pi$ . Este ajuste nos permite evaluar con más precisión cada uno de los coeficientes de la ecuación, donde, el término  $3\tau$  es negativo, lo cual nos da indicación de que el componente estérico no permite que los átomos estén eclipsados. Por otro lado, la componente  $\tau$  es la de mayor magnitud, indicando que los efectos dipolares son los más importantes en el comportamiento de la molécula para este segmento. La ecuación obtenida es la siguiente:

$$f = -0.0109 \cos 3\tau + 0.0066 \cos 2\tau - 0.0213 \cos \tau + 0.5311$$

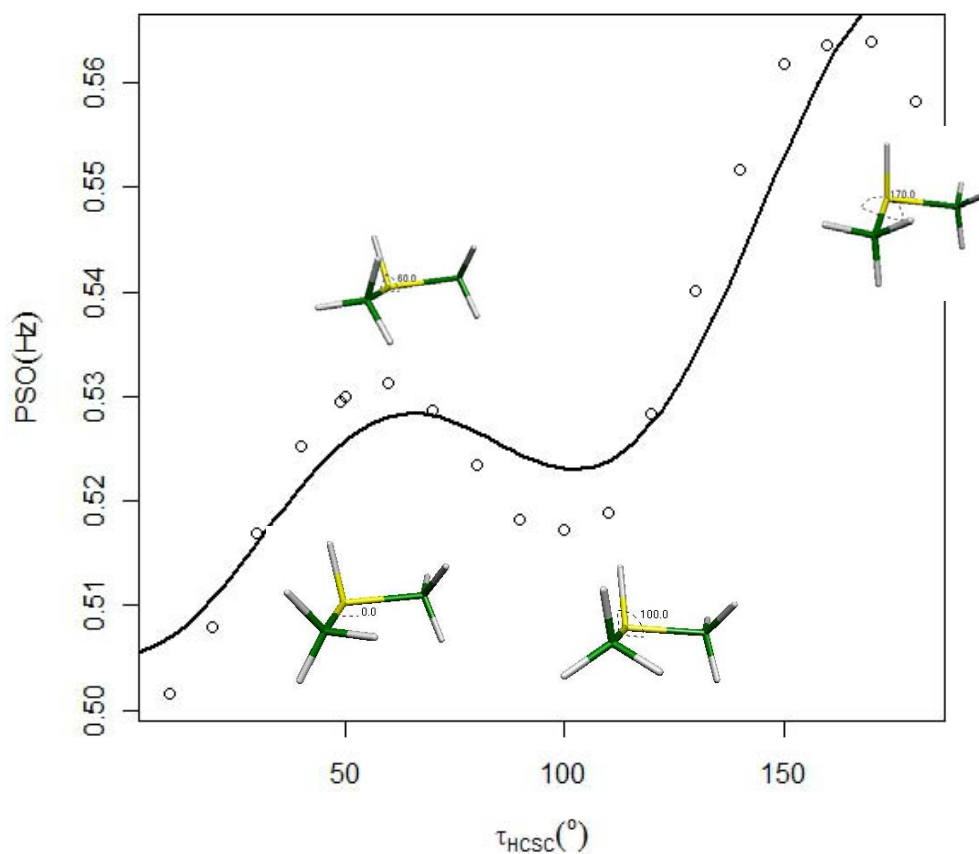


Figura VI.90. Gráfica de la contribución espín-orbital paramagnética C3-H4 vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetilsulfuro protonado de  $10^\circ$  a  $180^\circ$

○ conformeros de dimetilsulfuro protonado cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos



Para el segmento que va de  $-180^\circ$  a  $0^\circ$  se obtuvo un coeficiente de determinación  $R^2 = 0.9541$  y la siguiente ecuación donde el componente estérico es el predominante que al ser negativa indica una preferencia por conformaciones alternadas:

$$f = -0.0251 \cos 3\tau - 0.0086 \cos 2\tau - 0.0011 \cos \tau + 0.5308$$

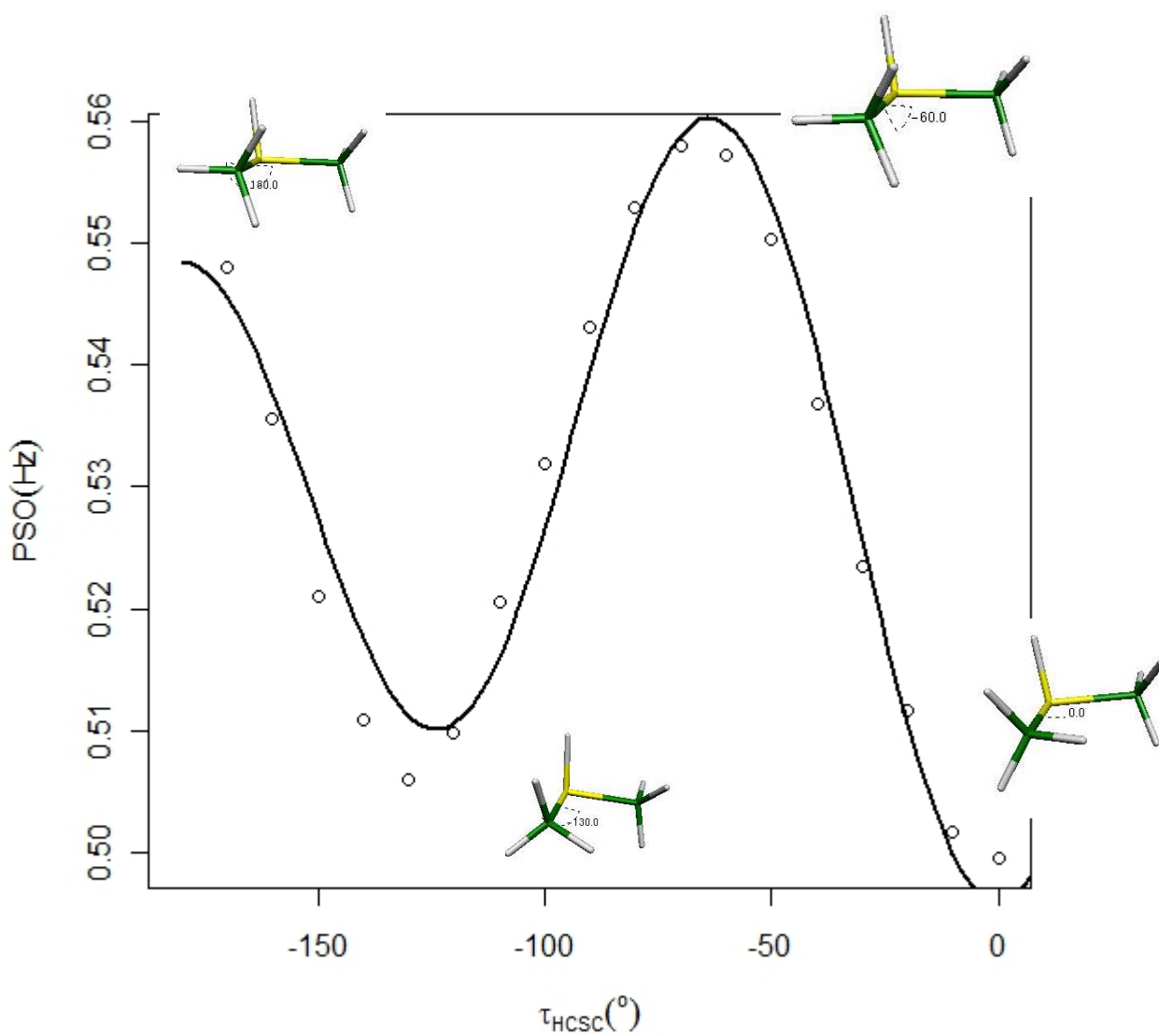


Figura VI.91. Gráfica de la contribución espín-orbital paramagnética C3-H4 vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetilsulfuro protonado de  $-180^\circ$  a  $0^\circ$

○ conformeros de dimetilsulfuro protonado cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

Para la dispersión obtenida para la contribución espín-orbital diamagnética a la constante de acoplamiento, se obtuvo un coeficiente de determinación  $R^2$  de 0.9091. La expansión de Fourier con los valores teóricos de las constantes para esta contribución es:

$$f = -0.0075 \cos 3\tau + 0.0048 \cos 2\tau + \mathbf{0.0190 \cos \tau} + 0.5772$$

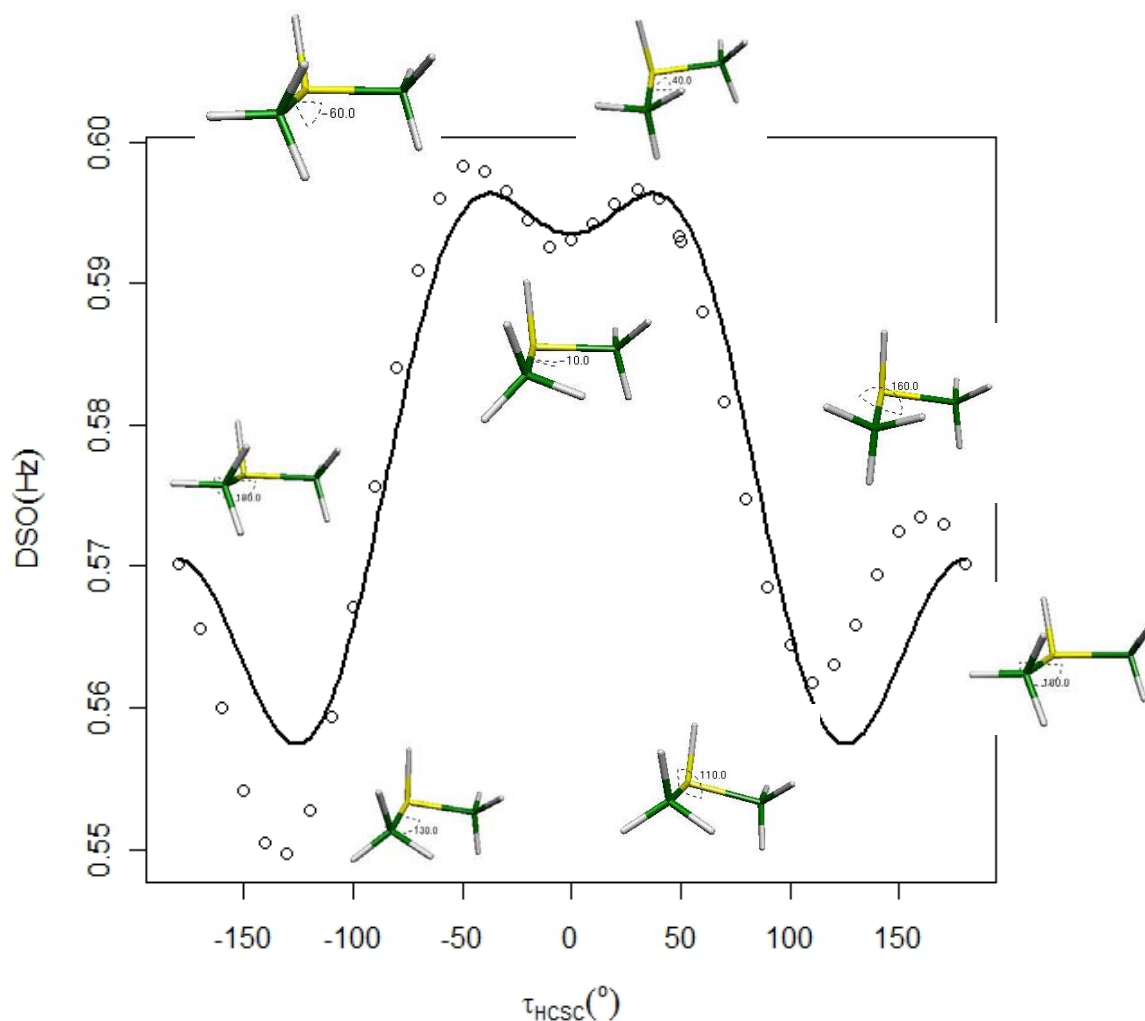


Figura VI.92. Gráfica de la contribución espín-orbital diamagnética C3-H4 vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetilsulfuro protonado de  $-180^\circ$  a  $180^\circ$

○ conformeros de dimetilsulfuro protonado cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

Para esta contribución, los efectos dipolares son los que juegan un papel predominante reflejándose con máximos de frecuencia en  $60^\circ$  y  $-60^\circ$ .

La constante de acoplamiento produce una curva que tiene un comportamiento análogo al que presenta el contacto de Fermi, por lo que su coeficiente de determinación también resulta deficiente en la descripción del comportamiento de la molécula no permitiendo la evaluación del efecto predominante, por lo que se decidió dividir las curvas en el punto donde dos diferentes orbitales convergen. El ajuste obtenido da un coeficiente de determinación  $R^2$  de 0.0562 y la ecuación que sigue:

$$f = 0.2707 \cos 3\tau - 0.4126 \cos 2\tau + 0.3036 \cos \tau + 141.8607$$

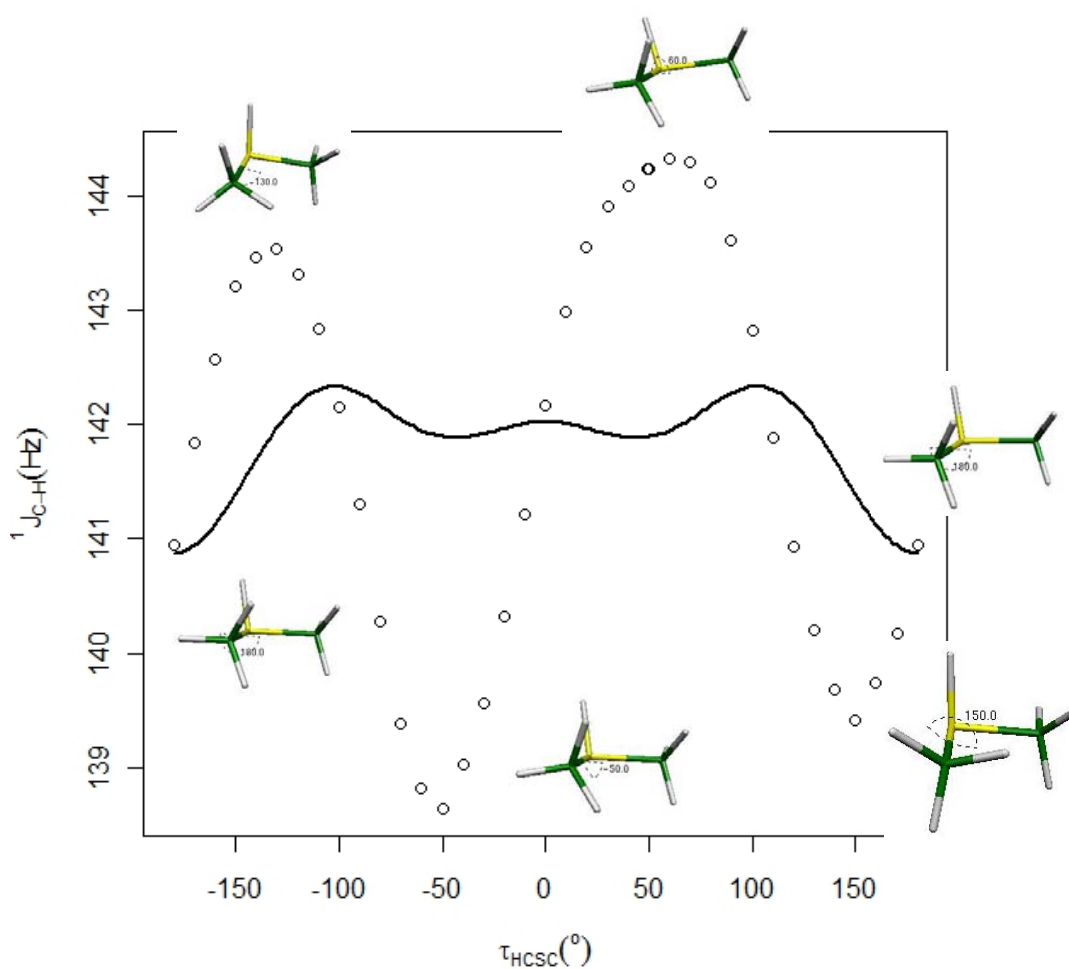


Figura VI.93. Gráfica de la constante de acoplamiento C3-H4 vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetilsulfuro protonado de  $-180^\circ$  a  $180^\circ$

○ conformeros de dimetilsulfuro protonado cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

Al hacer esta división, se ajustaron ambas curvas a la misma ecuación de Fourier y se observó que para el rango de  $10^\circ$  a  $180^\circ$  el coeficiente de determinación fue  $R^2 = 0.9634$ , el cual resulta mucho mejor en relación al obtenido considerando el periodo completo de  $2\pi$ . Este ajuste nos permite evaluar con más precisión cada uno de los coeficientes de la ecuación, donde, el término  $3\tau$  es negativo, lo cual nos da indicación de que el componente estérico no permite que los átomos estén eclipsados. Por otro lado, la componente  $\tau$  es la de mayor magnitud, indicando que los efectos dipolares son los más importantes en el comportamiento de la molécula, por lo que el hidrógeno se encuentra en posición *anti* respecto al par libre del azufre en este segmento cuando la constante de acoplamiento es máxima.

$$f = -0.7529 \cos 3\tau - 0.8956 \cos 2\tau + 2.1415 \cos \tau + 142.3369$$

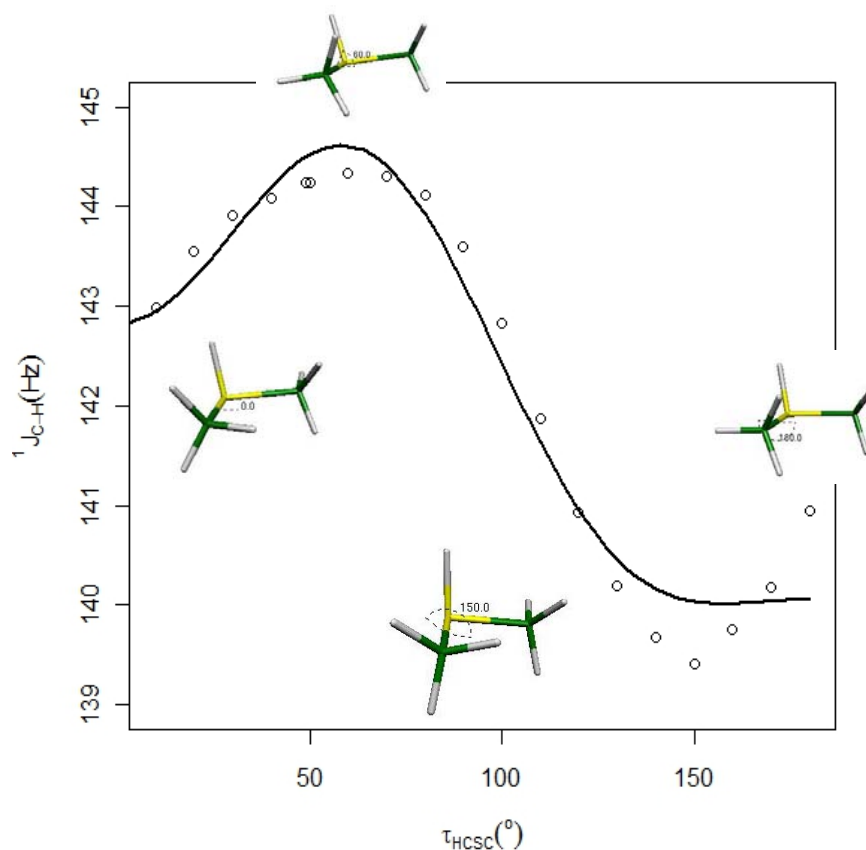


Figura VI.94. Gráfica de la constante de acoplamiento C3-H4 vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetilsulfuro protonado de  $10^\circ$  a  $180^\circ$

○ confórmeros de dimetilsulfuro protonado cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

De acuerdo al análisis de Fourier que se presenta más adelante para el segmento que va de  $-180^\circ$  a  $0^\circ$  se obtuvo un coeficiente de determinación  $R^2 = 0.962$  y la siguiente ecuación donde el componente estérico es el predominante que al ser negativa indica una preferencia por conformaciones alternadas:

$$f = 1.6077 \cos 3\tau + 0.1995 \cos 2\tau - 1.6555 \cos \tau + 141.2828$$

Para este índice, la participación más importante está dada por los efectos dipolares, al igual que el segmento anterior. Esta misma participación de cada uno de los efectos es la que se observa al analizar el contacto de Fermi, siendo ésta la contribución más importante y los efectos dipolares los que determinan la conformación de esta molécula.

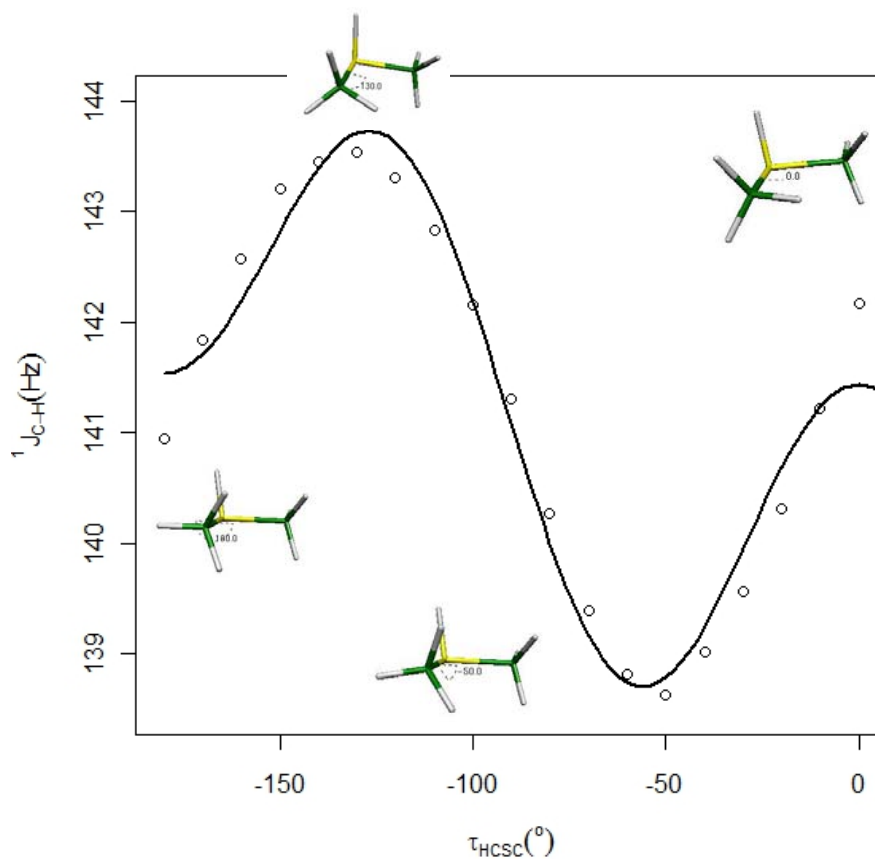


Figura VI.95. Gráfica de la constante de acoplamiento C3-H4 vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetilsulfuro protonado de  $-180^\circ$  a  $0^\circ$

○ confórmeros de dimetilsulfuro protonado cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

El ajuste obtenido para las interacciones del tipo  $s_s \rightarrow \sigma_{C-H}^*$  del par libre del azufre S2, el C3 e H4 con tres términos da un coeficiente de determinación  $R^2$  de 0.1622, por lo que no describe adecuadamente al sistema; esto debido a que los orbitales moleculares tienen funciones más complicadas ya que la molécula pierde simetría por la quiralidad que da el par libre de electrones del azufre, por lo que es necesario realizar el mismo procedimiento que se utilizó para ajustar la gráfica de distancia vs. ángulo dihedro.

$$f = -0.1459\cos 3\tau - 0.1505\cos 2\tau - 0.5920\cos \tau + 1.3645$$

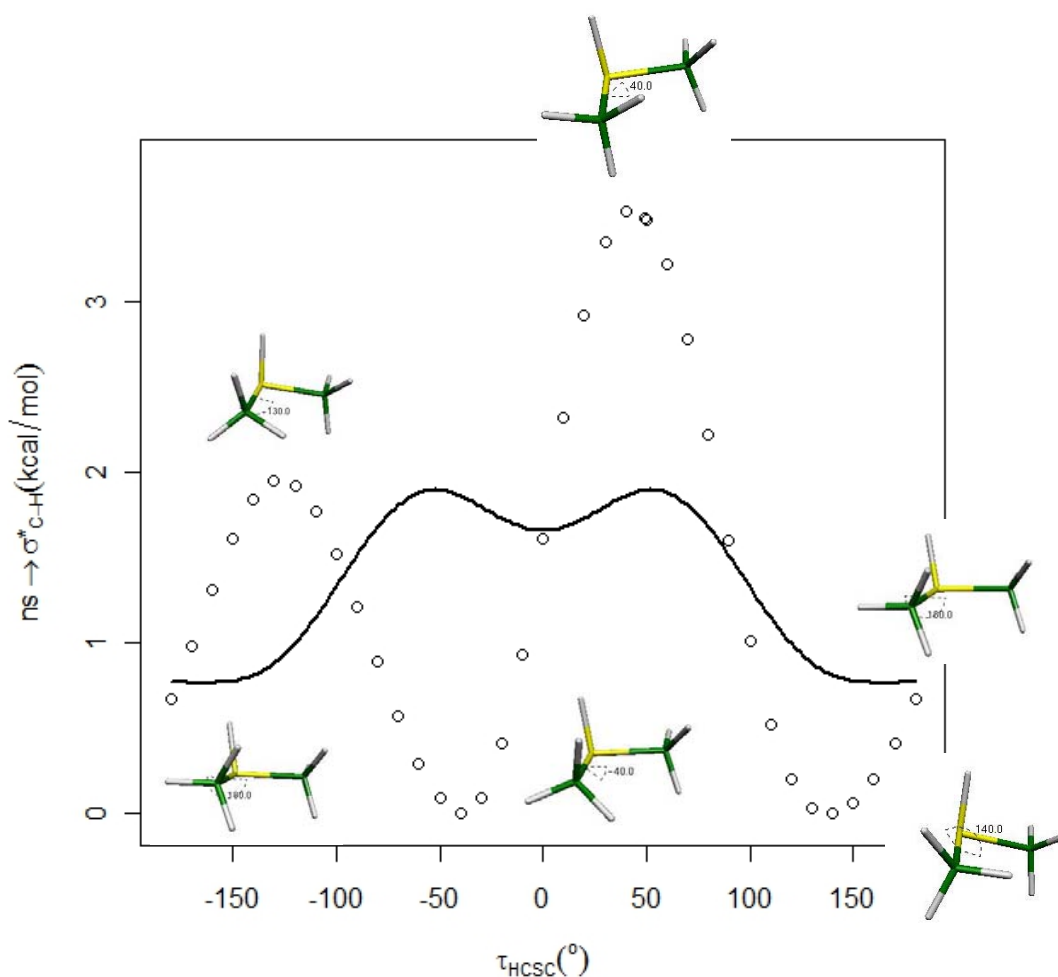


Figura V.96. Gráfica de las interacciones del tipo  $s_s \rightarrow \sigma_{C-H}^*$  vs. ángulo dihedro C1-N2-C3-H4 en dimetilsulfuro protonado de  $-180^\circ$  a  $180^\circ$

○ conformeros de dimetilsulfuro protonado cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

En la siguiente figura se representa el segmento de  $10^\circ$  a  $180^\circ$  con un ajuste de tres términos con un coeficiente  $R^2 = 0.9898$ . El término de mayor magnitud para este segmento es el término dipolar, el cual es positivo, de modo que el hidrógeno que sufre la elongación queda en posición anti respecto al par libre del azufre.

$$f = -0.7212\cos 3\tau - 0.0592\cos 2\tau + 1.7442\cos \tau + 1.6510$$

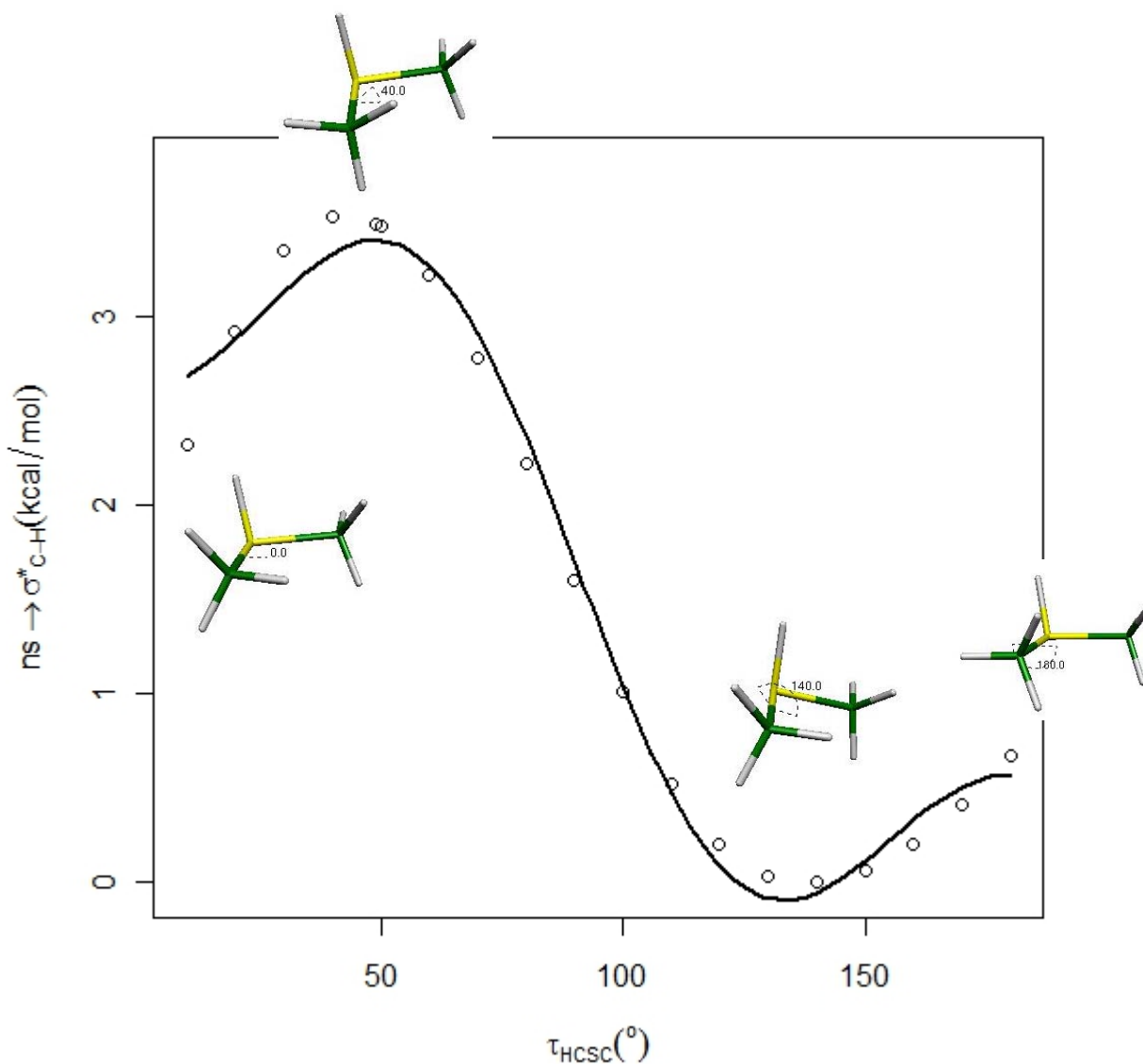


Figura VI.97. Gráfica de las interacciones del tipo  $s_s \rightarrow \sigma^*_{C-H}$  vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetilsulfuro protonado de  $10^\circ$  a  $180^\circ$

○ confórmeros de dimetilsulfuro protonado cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

Para el segmento  $-180^\circ$  a  $0^\circ$  el coeficiente de mayor magnitud es el de los efectos estéricos. Los efectos dipolares tienen una magnitud similar a la del término estérico. Esta proporción guardada entre los efectos dipolar y estérico resulta en una interacción mayor en  $-130^\circ$ , en donde se encuentra prácticamente eclipsada, debido a que al deslocalizarse el par libre, se forma un dipolo entre el hidrógeno que se encuentra anti al par libre y éste. Finalmente, el signo negativo del término dipolar, indica una preferencia por la conformación trans, lo cual tiene sentido debido a lo que se explicó anteriormente. La ecuación de Fourier de tres términos tiene una  $R^2 = 0.8871$ .

$$f = 0.6550 \cos 3\tau - 0.1206 \cos 2\tau - 0.5860 \cos \tau + 1.0423$$

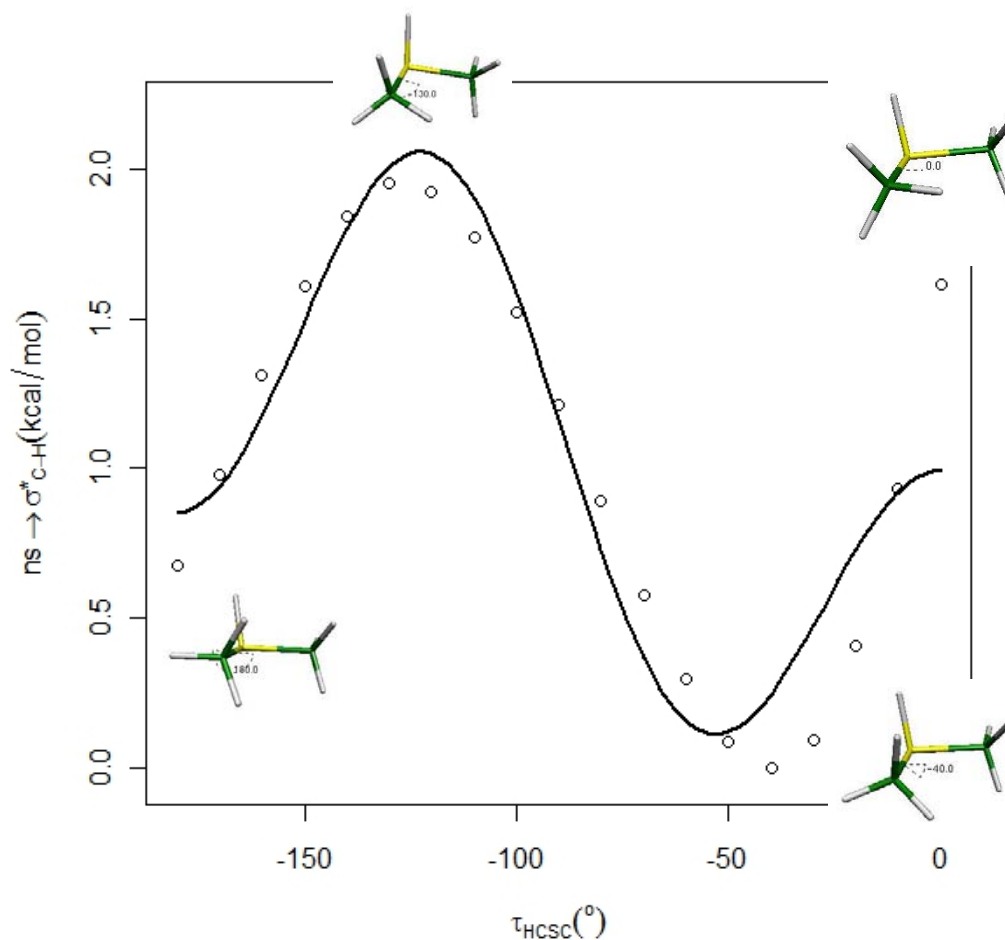


Figura VI.98. Gráfica de las interacciones del tipo  $ns \rightarrow \sigma^*_{C-H}$  vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetilsulfuro protonado de  $-180^\circ$  a  $0^\circ$

○ conformeros de dimetilsulfuro protonado cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos



El ajuste obtenido para las interacciones del tipo  $s_{C-H} \rightarrow \sigma^*_{C-S}$  del C3 e H4, C1 y S2 con tres términos da un coeficiente de determinación  $R^2$  de 0.9946:

$$f = -0.0137\cos 3\tau + 0.8314\cos 2\tau - 0.2293\cos \tau + 0.8128$$

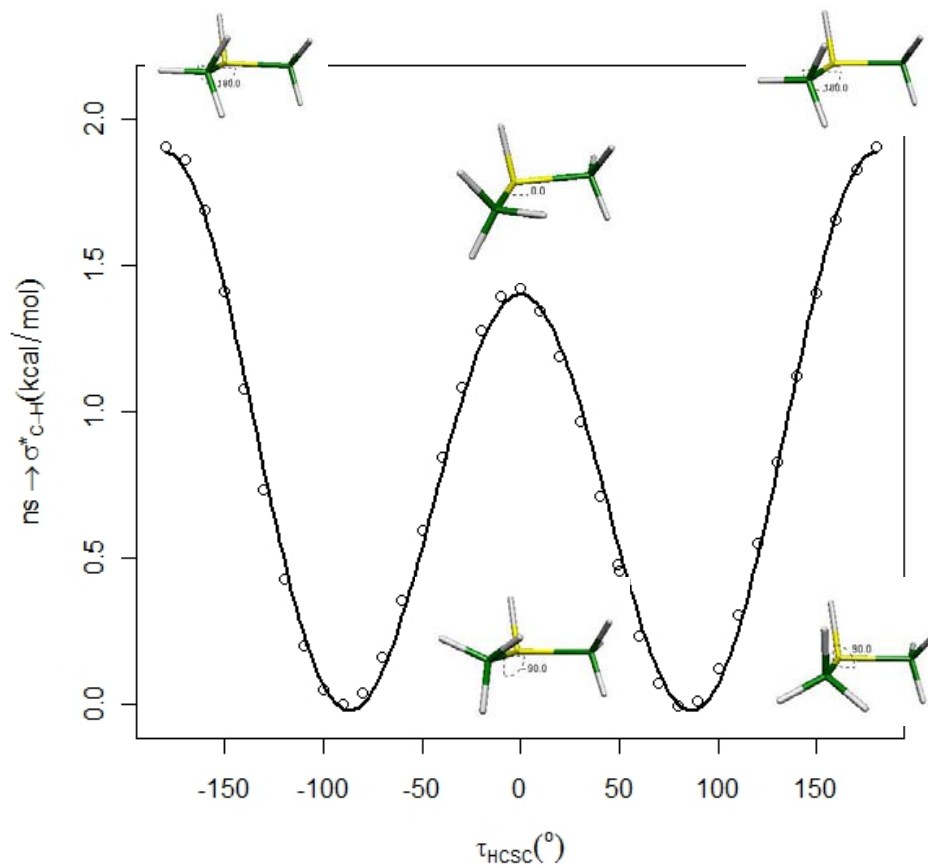


Figura VI.99. Gráfica de las interacciones del tipo  $s_{C-H} \rightarrow \sigma^*_{C-S}$  vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetilsulfuro protonado de  $-180^\circ$  a  $180^\circ$

○ conformeros de dimetilsulfuro protonado cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

De acuerdo a la función obtenida para esta gráfica, el efecto principal es el que corresponde a los efectos estereoelectrónicos debido a que este orbital es el que sufre una mayor deslocalización electrónica por encontrarse en un nivel de energía mayor que el orbital 17. Al ser los efectos estereoelectrónicos los que participan en mayor grado, la mayor deslocalización se observa a  $180^\circ$  y un máximo local a  $0^\circ$ ,

conformaciones a las que se encuentra el hidrógeno H4 en posición ortogonal al par libre de electrones del azufre S2.

En la gráfica siguiente se presentan las interacciones del tipo  $np_{C-S} \rightarrow \sigma_{C-H}^*$  para el C1, S2, el C3 e H4 con tres términos, la cual da un coeficiente de determinación  $R^2$  de 0.9928, y la siguiente ecuación de Fourier:

$$f = -0.1464\cos 3\tau + 1.4291\cos 2\tau - 0.7886\cos \tau + 1.4106$$

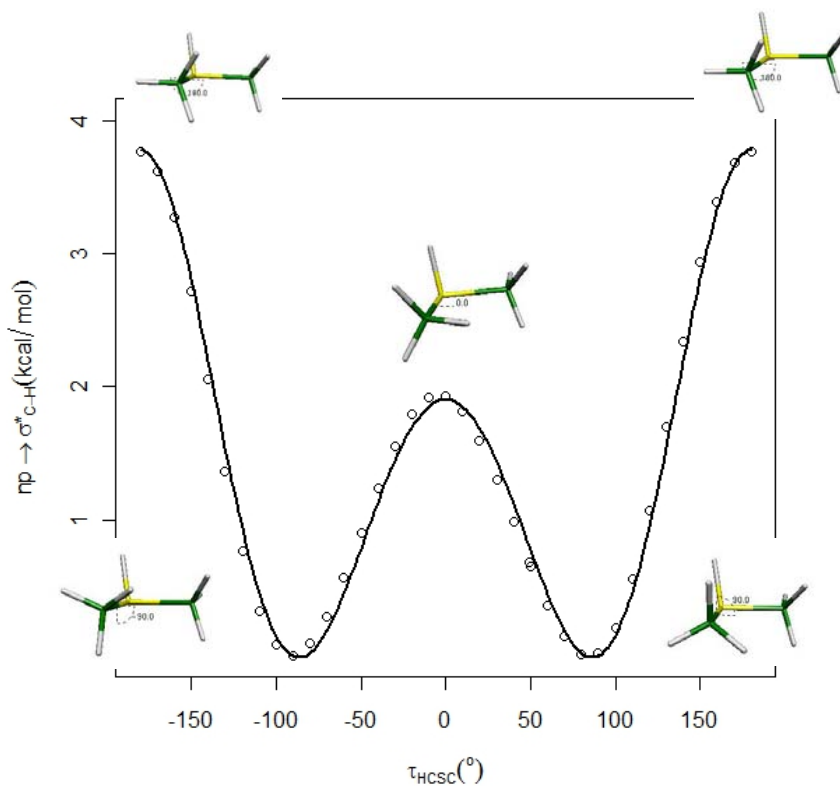


Figura VI.100. Gráfica de las interacciones del tipo  $np_{C-S} \rightarrow \sigma_{C-H}^*$  vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetilsulfuro protonado de  $-180^\circ$  a  $180^\circ$

○ confórmeros de dimetilsulfuro protonado cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

En el caso de las interacciones  $np_{C-S} \rightarrow \sigma_{C-H}^*$ , el término predominante es el correspondiente a los efectos estereoelectrónicos, donde la máxima deslocalización se presenta en posición ortogonal respecto a H4.

Al sumar la energía de deslocalización de las deslocalizaciones  $np_{C-S} + ns_{C-H} \rightarrow \sigma^*_{C-H}$  se obtiene la gráfica presentada a continuación, con un coeficiente de determinación de 0.9877. En la suma de ambas energías el término predominante fue el de los efectos estereoelectrónicos. El término  $2\tau$  es positivo, mostrando una preferencia por conformaciones en las que el hidrógeno H4 sea coplanar al eje del par libre de electrones del azufre S2. el término dipolar es casi de la mitad de la magnitud que el estereoelectrónico y, al ser negativo, muestra una preferencia por la conformación trans.

$$f = -0.1705 \cos 3\tau + 1.5729 \cos 2\tau - 0.7501 \cos \tau + 1.5376$$

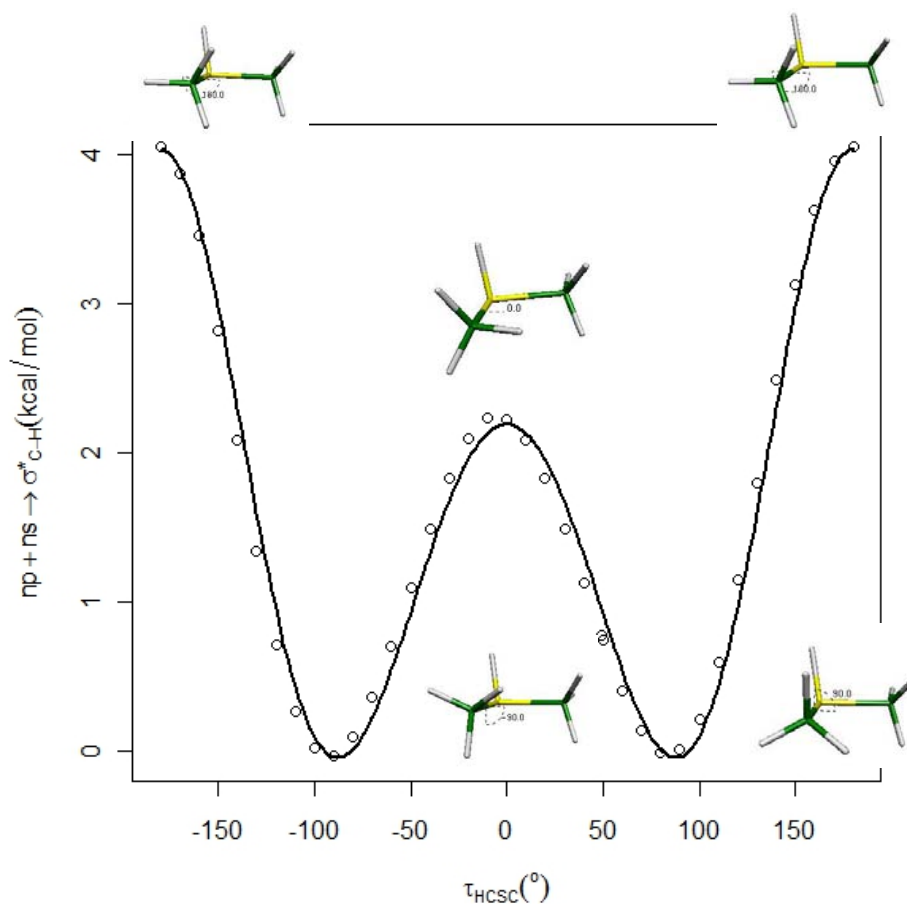


Figura VI.101. Gráfica de las interacciones del tipo  $ns_{C-H} + np_{C-S} \rightarrow \sigma^*_{C-H}$  vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetilsulfuro protonado de  $-180^\circ$  a  $180^\circ$

○ conformeros de dimetilsulfuro protonado cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

A continuación, se muestra el perfil energético del dimetilsulfuro desprotonado con los intervalos definidos en este trabajo respecto al mínimo energético del sistema, obteniéndose una  $R^2 = 0.7362$  y la siguiente función de tres términos:

$$f = -0.8045 \cos 3\tau - 0.0028 \cos 2\tau - 0.0041 \cos \tau - 0.9160$$

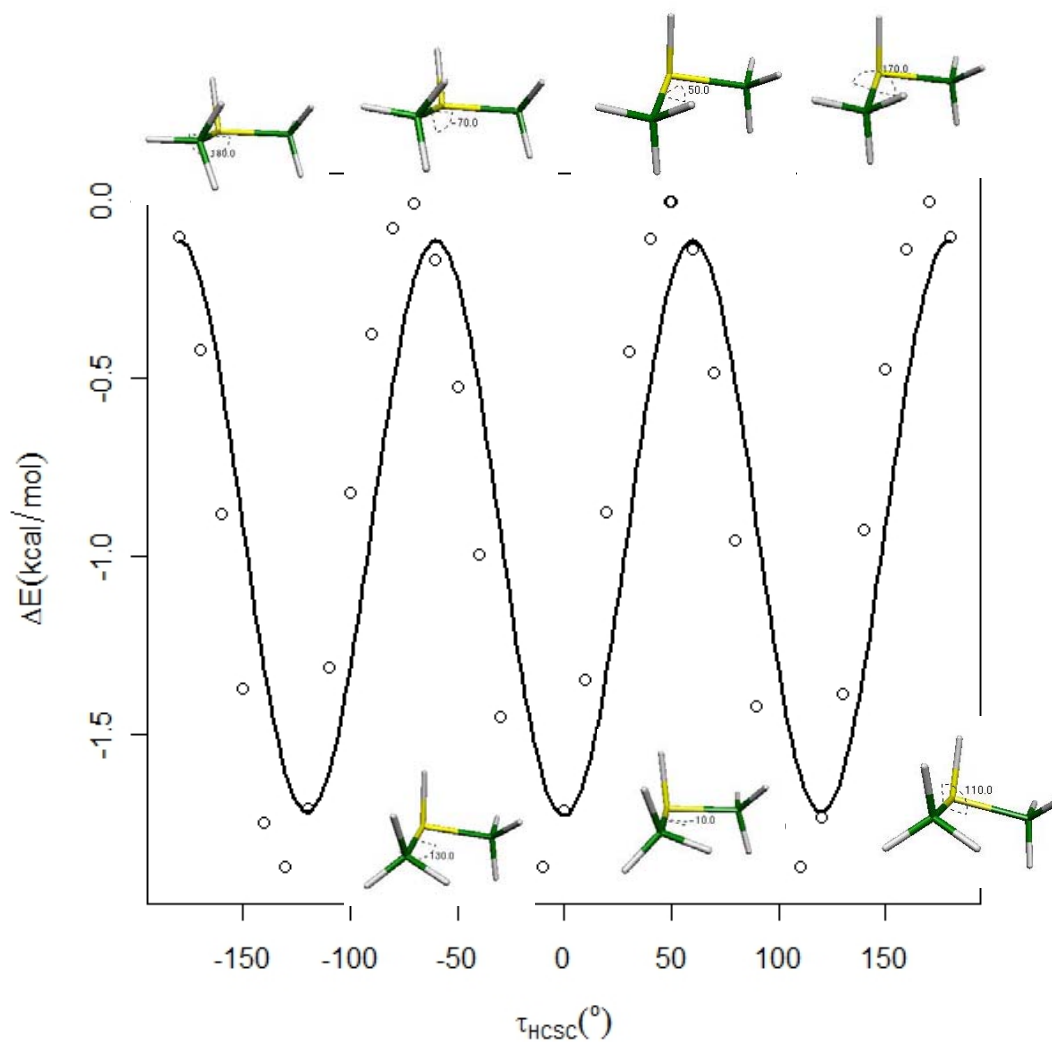


Figura VI.102. Gráfica de  $\Delta E$  respecto al mínimo energético vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetilsulfuro protonado de  $-180^\circ$  a  $180^\circ$

○ conformeros de dimetilsulfuro protonado cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

A pesar de que no tiene una buena correlación esta gráfica, es posible observar que tiene cierta periodicidad, con una inflexión aproximadamente cada  $60^\circ$ , esto es, en conformaciones cercanas a estar eclipsadas la molécula presenta mínimos energéticos; y en conformaciones alternadas presenta máximos en energía, esto se debe a la estabilización que le confieren los efectos dipolares a la molécula.

Ya que esta gráfica no describe adecuadamente al sistema debido a la pérdida de simetría por la quiralidad que da el par libre de electrones del azufre, es necesario realizar el mismo procedimiento que se utilizó para ajustar las gráficas truncadas que se describieron anteriormente.

En la siguiente figura se representa el segmento de  $10^\circ$  a  $180^\circ$  con un ajuste de tres términos con un coeficiente  $R^2 = 0.9184$ . El término de mayor magnitud para este segmento es el término estérico; el término que sigue en términos de magnitud es el estereoelectrónico, el cual es positivo, de modo que el término de menor energía está a  $110^\circ$ , conformación en la que se encuentran casi eclipsados los hidrógenos H4, H5 y H6, y el hidrógeno H4 queda en posición ortogonal respecto al par de electrones libres del azufre.

$$f = -0.7584 \cos 3\tau + 0.3871 \cos 2\tau + 0.0817 \cos \tau - 0.8132$$

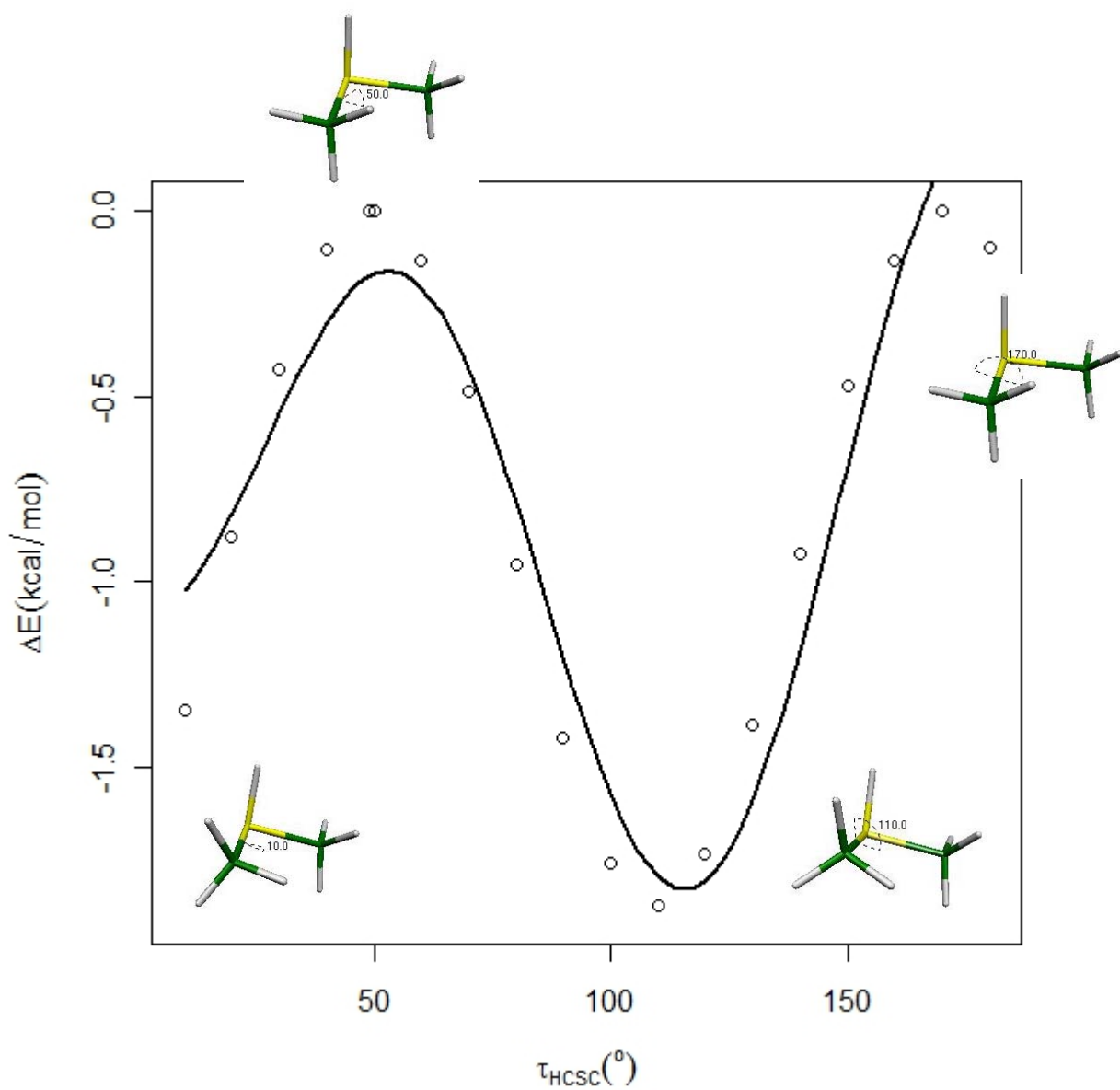


Figura VI.103. Gráfica de  $\Delta E$  respecto al mínimo energético vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetilsulfuro protonado de  $10^\circ$  a  $180^\circ$

○ conformeros de dimetilsulfuro protonado cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

Para el segmento  $-180^\circ$  a  $0^\circ$  el coeficiente de mayor magnitud es el de los efectos estéricos. Los efectos estereoelectrónicos tienen una magnitud de la mitad que la del término estérico. Esta

proporción guardada entre los efectos estereoelectrónicos y estérico resulta en una energía mínima en  $-10^\circ$  y en  $-130^\circ$ , en donde la molécula se encuentra prácticamente eclipsada y existe una máxima deslocalización del orbital 17; esto sucede debido a que al deslocalizarse el par libre del azufre, se forma se favorece la hiperconjugación. Finalmente, el signo negativo del término dipolar, indica una preferencia por la conformación trans, al igual que el efecto observado en la deslocalización de este par. La ecuación de Fourier de tres términos tiene una  $R^2 = 0.8685$ .

$$f = -0.7880 \cos 3\tau - 0.3319 \cos 2\tau - 0.0377 \cos \tau - 0.9924$$

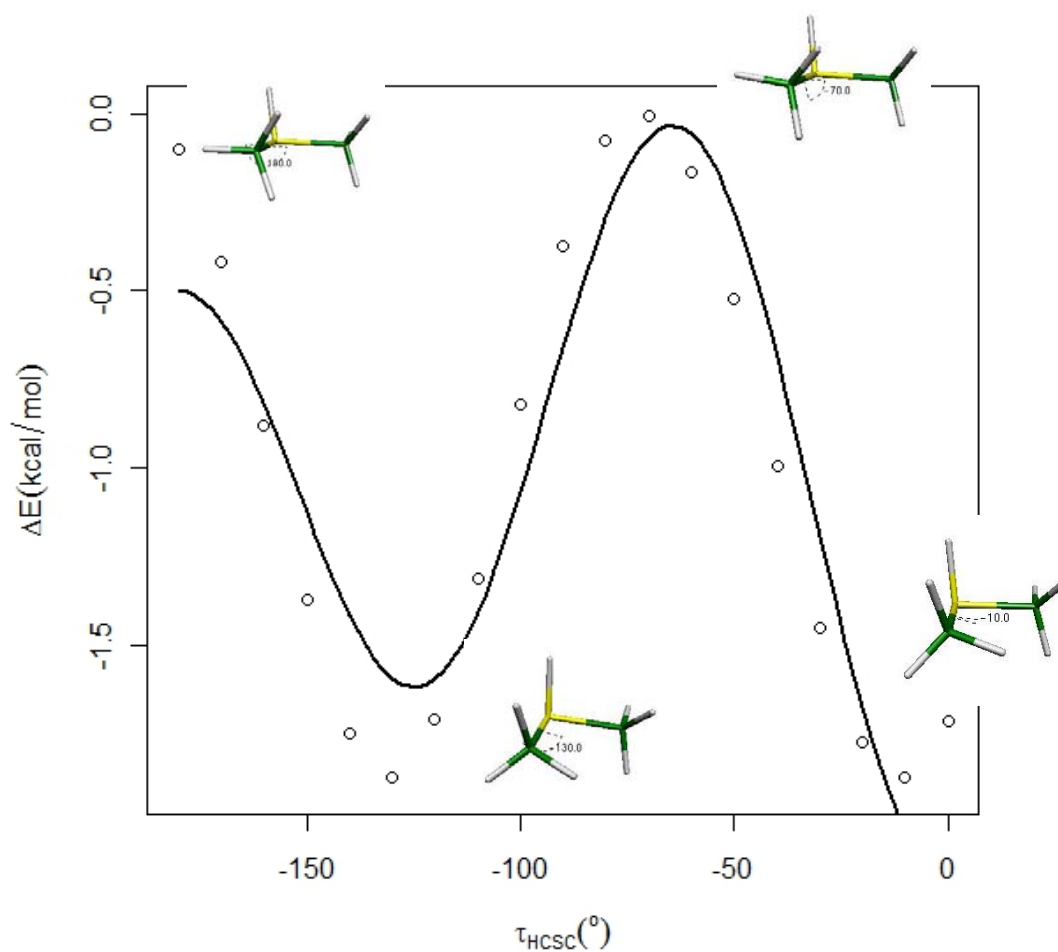


Figura V.104. Gráfica de  $\Delta E$  respecto al mínimo energético vs. ángulo diedro C1-N2-C3-H4 en dimetilsulfuro protonado de  $-180^\circ$  a  $0^\circ$

○ conformeros de dimetilsulfuro protonado cada  $10^\circ$

— ajuste de la gráfica con ecuación de Fourier de tres términos

## VI. CONCLUSIONES

- En el caso de la energía de la molécula, para todos los sistemas resultó predominante el término estérico sobre el estereoelectrónico y dipolar.
- Para las moléculas con heteroátomos en el mismo periodo de la tabla periódica, es decir, dimetilamina anión y dimetiléter, se observó que el término predominante en las contribuciones a la constante de acoplamiento y en ésta es el dipolar. En el caso de la dimetilamina anión el término predominante para las deslocalizaciones del par libre del heteroátomo es la dipolar, mientras que para el dimetiléter es el estereoelectrónico.
- En el caso del dimetilsulfuro, se observa que el término predominante es el estereoelectrónico, salvo en el caso de la contribución espín-orbital diamagnética, la cual tiene aportación mínima respecto a la suma de todas las contribuciones, por lo que no se ve reflejado este término en la constante de acoplamiento. También en las deslocalizaciones del par libre el término predominante es el estereoelectrónico.
- Para las moléculas dimetilamina y dimetiléter catión, se observó que participan de manera similar los efectos dipolares y estereoelectrónicos, con ligera predominancia para los dipolares.
- En el caso del dimetilsulfuro catión se observa una participación predominante de los efectos dipolares, con participación de los estereoelectrónicos en la interacción espín dipolar la cual, al contribuir poco a la constante de acoplamiento no refleja esta participación en la última.



## VII. REFERENCIAS

1. L. Radom, W.J. Hehre, J.A. Pople, *J.Am.Chem.Soc.*, 94, 2371 (1972)
2. G. Cuevas, K. Martínez-Mayorga, M.C. Fernández-Alonso, J. Jiménez-Barbero, C.L. Perrin, E. Juaristi, N. López-Mora, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 44(16):2360-4 (2005)
3. E.D. Glendening, J.K. Badenhoop, A.E. Reed, J.E. Carpenter, F. Weinhold, *NBO 3.1*, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI (1994)
4. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 03, Revision C.02*, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2004).
5. E. Eliel, S. Wilen, *Stereochemistry of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, Inc., U.S.A. (1994).
6. E. Juaristi, *Introducción a la estereoquímica y al análisis conformacional*, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, México (1998).
7. E. Paterno, *Giorn. Sci. Nat. Econom.*, **V**, 117 (1869).
8. A. Baeyer, *Ber.*, **18**, 2269 (1885).
9. H. Sachse, *Ber.*, **23**, 1368 (1890); H. Sachse, *Z. Physik. Chem.*, **10**, 203 (1892).
10. O. Hassel, *Quart. Rev. (Londres)*, **7**, 221 (1953).
11. D. H. R. Barton, *Experientia*, **6**, 316 (1950).
12. R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **7**, 339 (1939).
13. F. Bohlmann, *Chem. Ber.*, 91, 10, 2157 (1958).
14. M. J. S. Dewar, H. N. Schmeising, *Tetrahedron*, **5**, 166 (1959).

15. E. Juaristi, G. Cuevas, *Acc. Chem. Res.*, **40**, 961 (2007).
16. M. Karplus, *J. Phys. Chem.*, **64**, 12, 1793 (1961).
17. G. Cuevas, F. Cortés, *Introducción a la Química Computacional*, Fondo de Cultura Económica, México (2003).
18. S. G. Krantz, *Differential Equations Demystified*, 115, The McGraw-Hill Companies, Inc., USA (2005).
19. A. Requena, J. Zúñiga, *Espectroscopía*, Pearson Educación, S. A., España (2004).
20. V. Sychrovsky, J. Gräfenstein, D. Cremer, *J. Chem. Phys.*, **113:9**, 3530 (2000).
21. M. K. Kaloustain, F. Khouri, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 7579 (1980).
22. A. J. Kirby, *Reactivity and Structure Concepts in Organic Chemistry*, 15, 77, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1983).
23. J. B. Foresman, A. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods: A Guide to Using Gaussian*, Gaussian, U.S.A. (1993).
24. D. Cruz-Garriz, J. A. Chamizo, A. Garriz, *Estructura atómica un enfoque químico*, Pearson Educación de México, S. A. de C. V., México (2002).
25. N. F. Ramsey, *Phys. Rev.*, **91:2**, 303 (1953).
26. T. Helgaker, M. Watson, N. C. Handy, *J. Chem. Phys.*, **113:21**, 9402 (2000).
27. V. Barone, J. E. Peralta, R. H. Contreras, J. P. Snyder, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 5607 (2002).
28. J. E. Pealta, G. E. Scuseria, J. R. Cheeseman, M. J. Frisch, *Chem. Phys. Lett.*, **375**, 452 (2003).
29. J. R. Cheeseman, M. J. Frisch, *J. Chem. Theory Comput.*, **2**, 1028 (2006).
30. A. E. Reed, R. B. Weinstock, and F. Weinhold, *J. Chem. Phys.*, **83**, 735, (1985).
31. A. E. Reed, and F. Weinhold, *J. Chem. Phys.*, **83**, 1736, (1985).
32. A. E. Reed, L. A. Curtiss, and F. Weinhold, *Chem. Rev.*, **88**, 899, (1988).
33. J. P. Foster, and F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 7211, (1980).
34. A. E. Reed, and F. Weinhold, *J. Chem. Phys.*, **78**, 4066, (1983).
35. R Development Core Team (2009). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. ISBN 3-900051-07-0, URL <http://www.R-project.org>.
36. P. Haake, W. B. Miller, D. A. Tyssee, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3577, (1964).
37. G. S. A. van Welie, G. A. M. Diepen, *J. Chem. Phys.*, **67**, 755, (1963).
38. G. M. Whitesides, J. D. Roberts, *J. Chem. Phys.*, **68**, 1583, (1964).

## VIII. ANEXOS

A continuación se presentan tablas con todos los valores utilizados para construir las gráficas utilizadas en los resultados de esta tesis.

Tabla 1. Valores de distancia C3-H4 (d C-H), contacto de fermi (FC), contribución espín dipolar a la constante de acoplamiento (SD), contribución espín-orbital paramagnética a la constante de acoplamiento (PSO), contribución espín-orbital diamagnética a la constante de acoplamiento (DSO), constante de acoplamiento (J), energía deslocalización  $n_s \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ , energía de deslocalización  $n_s \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ , energía (E), diferencia de energías respecto al mínimo energético ( $\Delta E$ ) en Hartrees y en kcal/mol para los sistemas con ángulo diedro ( $\tau$ ) restringido C1-N2-C3-H4 del sistema dimetilamina.

$\tau$ (°)	d C-H (Å)	FC (Hz)	SD (Hz)	PSO (Hz)	DSO (Hz)	$^1J_{C-H}$ (Hz)	$n_s \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ (kcal/mol)	E (Hartrees)	$\Delta E$ (Hartrees)	$\Delta E$ (kcal/mol)
180	1.0896	120.965	-0.14398	0.927687	0.609095	122.357	1.609	-135.2174	-3.25E-05	-0.02039
170	1.0894	119.687	-0.14686	0.946286	0.609954	121.097	0.72	-135.2173	-0.000122	-0.07649
160	1.0894	118.528	-0.14861	0.967167	0.609739	119.956	0.161	-135.2167	-0.00074	-0.46429
150	1.0894	117.413	-0.15041	0.988087	0.609329	118.860	0.001	-135.2157	-0.001756	-1.10222
140	1.0898	116.488	-0.15178	1.006010	0.608488	117.951	0.35	-135.2145	-0.00294	-1.84513
130	1.0906	115.829	-0.15249	1.017100	0.608399	117.302	1.398	-135.2134	-0.003997	-2.5079
120	1.0919	115.543	-0.15187	1.018690	0.609753	117.019	3.313	-135.2128	-0.00462	-2.89891
110	1.0937	115.599	-0.14945	1.010550	0.613150	117.073	6.11	-135.2128	-0.004613	-2.89476
100	1.0957	115.791	-0.14628	0.996251	0.618671	117.260	9.435	-135.2135	-0.003968	-2.49002
90	1.0977	115.959	-0.14358	0.979209	0.625448	117.420	12.705	-135.2145	-0.002888	-1.81218
80	1.0991	116.058	-0.14147	0.961717	0.632379	117.511	15.401	-135.2157	-0.001684	-1.05666
70	1.1002	116.043	-0.14096	0.944111	0.640048	117.487	17.403	-135.2168	-0.000668	-0.41918
60	1.1009	115.948	-0.14149	0.927891	0.646350	117.381	18.584	-135.2173	-7.9E-05	-0.04957
<b>54.8</b>	<b>1.1011</b>	<b>115.944</b>	<b>-0.14131</b>	<b>0.920060</b>	<b>0.649014</b>	<b>117.372</b>	<b>18.825</b>	<b>-135.2174</b>	<b>0</b>	<b>0</b>
50	1.1010	115.873	-0.14184	0.914184	0.651021	117.296	18.801	-135.2173	-7.39E-05	-0.04637
40	1.1004	115.977	-0.14123	0.904077	0.653167	117.393	17.9	-135.2168	-0.000649	-0.40725
30	1.0990	115.983	-0.14162	0.900939	0.653058	117.396	15.845	-135.2157	-0.001684	-1.05679

$\tau$ (°)	d C-H (Å)	FC (Hz)	SD (Hz)	PSO (Hz)	DSO (Hz)	$^1J_{C-H}$ (Hz)	$n_s \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ (kcal/mol)	E (Hartrees)	$\Delta E$ (Hartrees)	$\Delta E$ (kcal/mol)
20	1.0970	115.924	-0.14336	0.906220	0.651131	117.338	12.745	-135.2145	-0.002918	-1.83132
10	1.0948	115.841	-0.14660	0.916523	0.648784	117.260	8.948	-135.2134	-0.004009	-2.51556
0	1.0926	115.842	-0.15037	0.928999	0.647025	117.268	5.124	-135.2128	-0.00463	-2.90556
-10	1.0910	116.077	-0.15434	0.936230	0.647150	117.506	2.077	-135.2128	-0.004599	-2.8856
-20	1.0901	116.710	-0.15665	0.933778	0.648188	118.135	0.375	-135.2135	-0.003945	-2.47565
-30	1.0899	117.662	-0.15762	0.923765	0.649117	119.077	0.02	-135.2145	-0.002876	-1.80472
-40	1.0903	118.865	-0.15728	0.910950	0.648596	120.267	0.669	-135.2157	-0.001688	-1.05911
-50	1.0907	120.200	-0.15608	0.898094	0.645616	121.588	1.892	-135.2167	-0.00068	-0.42671
-60	1.0912	121.635	-0.15463	0.888995	0.640618	123.010	3.443	-135.2173	-8.85E-05	-0.05553
-70	1.0916	123.070	-0.15252	0.881971	0.633585	124.433	5.106	-135.2174	-6.04E-05	-0.0379
-80	1.0919	124.456	-0.14965	0.876187	0.625051	125.807	6.701	-135.2168	-0.000595	-0.37324
-90	1.0921	125.744	-0.14579	0.869628	0.616351	127.084	8.23	-135.2158	-0.001592	-0.99893
-100	1.0922	126.799	-0.14229	0.862741	0.607960	128.127	9.463	-135.2146	-0.002824	-1.77234
-110	1.0923	127.410	-0.13988	0.856891	0.601234	128.728	10.198	-135.2135	-0.003967	-2.4892
-120	1.0922	127.589	-0.13855	0.854659	0.597430	128.902	10.258	-135.2128	-0.004634	-2.908
-130	1.0921	127.205	-0.13842	0.860228	0.597295	128.524	9.471	-135.2129	-0.004566	-2.86496
-140	1.0917	126.357	-0.13818	0.871351	0.599370	127.689	7.927	-135.2136	-0.003798	-2.38316
-150	1.0911	125.109	-0.13874	0.885266	0.602482	126.458	6.09	-135.2148	-0.002635	-1.65336
-160	1.0904	123.727	-0.13896	0.898194	0.604879	125.091	4.311	-135.216	-0.001437	-0.90154
-170	1.0900	122.317	-0.14105	0.911956	0.607376	123.695	2.812	-135.2169	-0.000508	-0.31884
-180	1.0896	120.965	-0.14398	0.927687	0.609095	122.357	1.609	-135.2174	-3.25E-05	-0.02039

Tabla 2. Valores de distancia C3-H4 (d C-H), contacto de fermi (FC), contribución espín dipolar a la constante de acoplamiento (SD), contribución espín-orbital paramagnética a la constante de acoplamiento (PSO), contribución espín-orbital diamagnética a la constante de acoplamiento (DSO), constante de acoplamiento (J), energía deslocalización  $n_s \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ , energías de deslocalización  $n_s \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ ,  $n_p \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ ,  $n_s + n_p \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ , energía (E), diferencia de energías respecto al mínimo energético ( $\Delta E$ ) en Hartrees y en kcal/mol para los sistemas con ángulo diedro ( $\tau$ ) restringido C1-N2-C3-H4 del sistema dimetilamina desprotonada.

$\tau$ (°)	d C-H (Å)	FC (Hz)	SD (Hz)	PSO (Hz)	DSO (Hz)	$^1J_{C-H}$ (Hz)	$n_s \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ (kcal/mol)	$n_p \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ (kcal/mol)	$n_p + n_s \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ (kcal/mol)	E (Hartrees)	$\Delta E$ (Hartrees)	$\Delta E$ (kcal/mol)
180	1.0989	117.703	-0.13313	1.09846	0.70991	119.324	2.733	-0.014	2.819	-134.5756	0	0
170	1.0991	117.659	-0.13261	1.10018	0.71213	119.283	2.609	0.018	2.402	-134.5751	-0.000438	-0.27485
160	1.1005	117.720	-0.13078	1.10384	0.71592	119.349	2.251	0.179	1.269	-134.5739	-0.001697	-1.06507
150	1.1028	117.424	-0.13049	1.10719	0.71884	119.057	1.669	0.572	-0.337	-134.572	-0.003542	-2.22239
140	1.1065	116.720	-0.13091	1.10661	0.71891	118.352	0.899	1.417	-2.002	-134.57	-0.005614	-3.52271
130	1.1116	115.034	-0.13191	1.10244	0.71645	116.662	0.05	3.073	-3.168	-134.5682	-0.007403	-4.64526
120	1.1179	112.445	-0.12995	1.09893	0.71101	114.074	-0.478	6.828	-0.88	-134.5674	-0.008152	-5.11533
110	1.1248	109.736	-0.12508	1.09656	0.71100	111.374	-0.013	13.74	8.689	-134.5682	-0.007362	-4.61998
100	1.1297	107.707	-0.12008	1.08950	0.70366	109.351	1.434	21.128	19.916	-134.57	-0.005594	-3.51029
90	1.1326	106.144	-0.11941	1.07949	0.69429	107.788	3.466	27.486	29.917	-134.572	-0.00357	-2.24046
80	1.1332	105.156	-0.12166	1.06570	0.68466	106.796	5.864	32.521	38.319	-134.5738	-0.001763	-1.10624
70	1.1337	104.133	-0.12230	1.05075	0.67527	105.765	8.463	36.402	45.347	-134.5751	-0.00049	-0.30735
60	1.1328	103.385	-0.12288	1.03705	0.66661	105.011	11.294	39.112	50.193	-134.5756	-1.2E-06	-0.00075
<b>59.4</b>	<b>1.1333</b>	<b>103.273</b>	<b>-0.12064</b>	<b>1.03658</b>	<b>0.66046</b>	<b>104.897</b>	<b>11.46</b>	<b>39.252</b>	<b>50.425</b>	<b>-134.5756</b>	<b>0</b>	<b>0</b>
50	1.1302	102.908	-0.12036	1.02844	0.65719	104.532	14.364	40.722	52.08	-134.5752	-0.0004	-0.25082
40	1.1271	102.144	-0.12020	1.03267	0.65593	103.775	17.744	41.77	51.544	-134.5739	-0.001661	-1.04204
30	1.1234	101.309	-0.12104	1.04996	0.65570	102.958	21.333	42.533	49.162	-134.572	-0.003537	-2.21975
20	1.1198	100.308	-0.12277	1.08136	0.65546	101.984	24.83	43.23	46.044	-134.57	-0.00563	-3.53256
10	1.1171	99.334	-0.12297	1.12199	0.65617	101.045	27.676	43.731	43.095	-134.5682	-0.007408	-4.64834
0	1.1151	98.988	-0.12094	1.14646	0.65557	100.721	28.78	43.65	41.503	-134.5674	-0.008153	-5.11621

Tabla 3. Valores de distancia C3-H4 (d C-H), contacto de fermi (FC), contribución espín dipolar a la constante de acoplamiento (SD), contribución espín-orbital paramagnética a la constante de acoplamiento (PSO), contribución espín-orbital diamagnética a la constante de acoplamiento (DSO), constante de acoplamiento (J), energía deslocalización  $n_s \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ , energías de deslocalización  $n_s \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ ,  $n_p \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ ,  $n_s + n_p \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ , energía (E), diferencia de energías respecto al mínimo energético ( $\Delta E$ ) en Hartrees y en kcal/mol para los sistemas con ángulo diedro ( $\tau$ ) restringido C1-O2-C3-H4 del sistema dimetiléter.

$\tau$ (°)	d C-H (Å)	FC (Hz)	SD (Hz)	PSO (Hz)	DSO (Hz)	$^1J_{C-H}$ (Hz)	$n_s \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ (kcal/mol)	$n_p \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ (kcal/mol)	$n_p + n_s \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ (kcal/mol)	E (Hartrees)	$\Delta E$ (Hartrees)	$\Delta E$ (kcal/mol)
180	1.0876	130.333	-0.1404	0.4411	0.6627	131.296	5.39	4.331	6.261	-155.0856	0	0
170	1.0877	130.255	-0.1402	0.4420	0.6626	131.219	5.273	4.551	6.704	-155.0854	-0.000238	-0.1496
160	1.0881	130.294	-0.1392	0.4430	0.6614	131.259	4.927	5.229	8.075	-155.0847	-0.000911	-0.57135
150	1.0888	130.190	-0.1398	0.4446	0.6605	131.155	4.325	6.358	10.402	-155.0837	-0.001847	-1.15876
140	1.0897	130.086	-0.1405	0.4450	0.6596	131.050	3.432	7.921	13.698	-155.0828	-0.002812	-1.76474
130	1.0908	129.904	-0.1413	0.4450	0.6599	130.868	2.297	9.877	17.872	-155.0821	-0.00354	-2.22145
120	1.0919	129.717	-0.1415	0.4454	0.6628	130.684	1.134	12.134	22.605	-155.0818	-0.0038	-2.3846
110	1.0932	129.347	-0.1415	0.4463	0.6667	130.319	0.277	14.462	27.276	-155.0821	-0.003503	-2.19817
100	1.0943	128.802	-0.1421	0.4494	0.6733	129.782	-0.033	16.591	31.245	-155.0828	-0.002752	-1.72722
90	1.0953	128.043	-0.1433	0.4532	0.6814	129.034	0.168	18.243	34.074	-155.0838	-0.001783	-1.11866
80	1.0961	127.072	-0.1449	0.4564	0.6901	128.073	0.754	19.215	35.516	-155.0847	-0.000859	-0.53909
70	1.0965	125.958	-0.1465	0.4585	0.6985	126.969	1.624	19.418	35.451	-155.0854	-0.000209	-0.13121
<b>60.7</b>	<b>1.0966</b>	<b>124.870</b>	<b>-0.1473</b>	<b>0.4604</b>	<b>0.7052</b>	<b>125.889</b>	<b>2.642</b>	<b>18.923</b>	<b>34.031</b>	<b>-155.0856</b>	<b>0</b>	<b>0</b>
60	1.0962	125.009	-0.1455	0.4584	0.7050	126.027	2.717	18.804	33.765	-155.0856	-2.2E-06	-0.00138
50	1.0961	123.745	-0.1471	0.4621	0.7109	124.770	4.013	17.564	30.742	-155.0853	-0.000276	-0.17294
40	1.0954	122.680	-0.1473	0.4672	0.7130	123.713	5.483	15.779	26.478	-155.0846	-0.000975	-0.61207
30	1.0944	121.793	-0.1475	0.4751	0.7131	122.834	7.067	13.765	21.58	-155.0837	-0.001917	-1.20268
20	1.0934	121.109	-0.1478	0.4840	0.7120	122.157	8.589	11.899	16.923	-155.0827	-0.002854	-1.79085
10	1.0926	120.620	-0.1481	0.4923	0.7105	121.675	9.765	10.576	13.518	-155.0821	-0.003546	-2.22496
0	1.0920	120.514	-0.1477	0.4959	0.7106	121.572	10.218	10.093	12.258	-155.0818	-0.0038	-2.38472

Tabla 4. Valores de distancia C3-H4 (d C-H), contacto de fermi (FC), contribución espín dipolar a la constante de acoplamiento (SD), contribución espín-orbital paramagnética a la constante de acoplamiento (PSO), contribución espín-orbital diamagnética a la constante de acoplamiento (DSO), constante de acoplamiento (J), energía deslocalización  $n_s \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ , energía de deslocalización  $n_s \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ , energía (E), diferencia de energías respecto al mínimo energético ( $\Delta E$ ) en Hartrees y en kcal/mol para los sistemas con ángulo diedro ( $\tau$ ) restringido C1-O2-C3-H4 del sistema dimetiléter protonado.

$\tau$ (°)	d C-H (Å)	FC (Hz)	SD (Hz)	PSO (Hz)	DSO (Hz)	$^1J_{C-H}$ (Hz)	$n_s \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ (kcal/mol)	E (Hartrees)	$\Delta E$ (Hartrees)	$\Delta E$ (kcal/mol)
180	1.0841	146.781	0.0024	-0.1992	0.5053	147.090	1.234	-155.3981	-1.2E-06	-0.00075
170	1.0842	145.681	0.0061	-0.1957	0.5057	145.985	0.591	-155.3979	-0.000174	-0.10906
160	1.0842	144.799	0.0115	-0.1951	0.5049	145.097	0.16	-155.3974	-0.000606	-0.38002
150	1.0841	144.209	0.0144	-0.1971	0.5033	144.501	-0.004	-155.3969	-0.001187	-0.74492
140	1.0841	143.923	0.0156	-0.1988	0.5020	144.211	0.168	-155.3963	-0.001771	-1.11151
130	1.0841	144.052	0.0142	-0.2004	0.5012	144.338	0.723	-155.3959	-0.002191	-1.37468
120	1.0843	144.516	0.0108	-0.1996	0.5019	144.808	1.673	-155.3957	-0.002328	-1.4609
110	1.0845	145.168	0.0057	-0.1961	0.5041	145.471	2.881	-155.3959	-0.002162	-1.35699
100	1.0847	145.818	0.0006	-0.1892	0.5083	146.137	4.191	-155.3963	-0.001739	-1.09105
90	1.0850	146.315	0.0035	-0.1816	0.5139	146.651	5.417	-155.3969	-0.001164	-0.73061
80	1.0853	146.614	0.0062	-0.1761	0.5202	146.964	6.41	-155.3975	-0.000588	-0.36923
70	1.0855	146.749	0.0076	-0.1759	0.5263	147.107	7.063	-155.3979	-0.000166	-0.10442
60	1.0855	146.803	0.0081	-0.1824	0.5317	147.160	7.318	-155.3981	3E-07	0.000188
<b>59.4</b>	<b>1.0855</b>	<b>146.805</b>	<b>0.0081</b>	<b>-0.1829</b>	<b>0.5320</b>	<b>147.162</b>	<b>7.32</b>	<b>-155.3981</b>	<b>0</b>	<b>0</b>
50	1.0854	146.761	0.0081	-0.1956	0.5356	147.109	7.116	-155.3979	-0.000143	-0.08998
40	1.0852	146.693	0.0076	-0.2143	0.5376	147.024	6.447	-155.3975	-0.000568	-0.3563
30	1.0848	146.456	0.0058	-0.2355	0.5381	146.765	5.324	-155.3969	-0.001163	-0.72992
20	1.0842	146.114	0.0030	-0.2555	0.5374	146.399	3.896	-155.3963	-0.001768	-1.10931
10	1.0837	145.705	0.0008	-0.2701	0.5368	145.971	2.382	-155.3959	-0.002195	-1.37751
0	1.0834	145.374	0.0045	-0.2777	0.5372	145.629	1.094	-155.3957	-0.002328	-1.46059
-10	1.0831	145.226	0.0074	-0.2801	0.5382	145.476	0.266	-155.3959	-0.002157	-1.35341
-20	1.0831	145.365	0.0088	-0.2770	0.5399	145.619	-0.003	-155.3963	-0.001738	-1.09093
-30	1.0831	145.777	0.0084	-0.2703	0.5408	146.039	0.239	-155.3969	-0.001179	-0.7399

$\tau$ (°)	d C-H (Å)	FC (Hz)	SD (Hz)	PSO (Hz)	DSO (Hz)	$^1J_{C-H}$ (Hz)	$n_s \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ (kcal/mol)	E (Hartrees)	$\Delta E$ (Hartrees)	$\Delta E$ (kcal/mol)
-40	1.0832	146.441	0.0056	-0.2624	0.5400	147.620	0.88	-155.3974	-0.000614	-0.38554
-50	1.0833	147.338	0.0008	-0.2549	0.5374	148.824	1.784	-155.3979	-0.000188	-0.11791
-60	1.0834	148.535	0.0063	-0.2496	0.5325	149.935	2.83	-155.3981	-1.8E-06	-0.00113
-70	1.0834	149.640	0.0140	-0.2456	0.5259	151.144	3.909	-155.3979	-0.000117	-0.07317
-80	1.0834	150.848	0.0241	-0.2461	0.5177	152.228	4.928	-155.3975	-0.000514	-0.32235
-90	1.0833	151.934	0.0349	-0.2498	0.5090	153.140	5.797	-155.3969	-0.001104	-0.69283
-100	1.0831	152.849	0.0443	-0.2544	0.5011	153.605	6.418	-155.3963	-0.001727	-1.08371
-110	1.0831	153.315	0.0498	-0.2551	0.4957	153.575	6.696	-155.3959	-0.002185	-1.37123
-120	1.0831	153.285	0.0512	-0.2534	0.4925	152.956	6.514	-155.3957	-0.002328	-1.46053
-130	1.0833	152.662	0.0473	-0.2454	0.4927	151.927	5.915	-155.3959	-0.002132	-1.33766
-140	1.0835	151.625	0.0397	-0.2333	0.4952	150.681	5.028	-155.3964	-0.001669	-1.04744
-150	1.0837	150.373	0.0309	-0.2213	0.4984	149.418	4.008	-155.397	-0.001076	-0.67551
-160	1.0839	149.107	0.0215	-0.2113	0.5014	148.266	2.987	-155.3975	-0.000511	-0.32078
-170	1.0840	147.954	0.0125	-0.2049	0.5037	147.090	2.048	-155.3979	-0.000126	-0.079
-180	1.0841	146.781	0.0024	-0.1992	0.5053	147.090	1.234	-155.3981	-1.2E-06	-0.00075



Tabla 5. Valores de distancia C3-H4 (d C-H), contacto de fermi (FC), contribución espín dipolar a la constante de acoplamiento (SD), contribución espín-orbital paramagnética a la constante de acoplamiento (PSO), contribución espín-orbital diamagnética a la constante de acoplamiento (DSO), constante de acoplamiento (J), energía deslocalización  $n_s \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ , energía de deslocalización  $n_s \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ ,  $n_s \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ ,  $n_s \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ ,  $n_p + n_s \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ ,  $n_s \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ ,  $n_p \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ ,  $n_p + n_s \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ , energía (E), diferencia de energías respecto al mínimo energético ( $\Delta E$ ) en Hartrees y en kcal/mol para los sistemas con ángulo diedro ( $\tau$ ) restringido C1-S2-C3-H4 del sistema dimetilsulfuro.

$\tau$ (°)	d C-H (Å)	FC (Hz)	SD (Hz)	PSO (Hz)	DSO (Hz)	$^1J_{C-H}$ (Hz)	$n_s \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ (kcal/mol)	$n_p \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ (kcal/mol)	$n_p + n_s \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ (kcal/mol)	$n_s \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ (kcal/mol)	$n_p \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ (kcal/mol)	$n_p + n_s \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ (kcal/mol)	E (Hartrees)	$\Delta E$ (Hartrees)	$\Delta E$ (kcal/mol)
180	1.0879	123.217	-0.0365	1.0130	0.6263	124.820	0.664	0.149	0.678	2.451	3.613	4.254	-478.0761	0	0
170	1.0877	123.520	-0.0346	1.0101	0.6250	125.120	0.638	0.293	0.809	2.378	3.518	4.131	-478.0759	-0.000176	-0.11032
160	1.0875	124.055	-0.0318	1.0064	0.6222	125.652	0.561	0.732	1.219	2.193	3.238	3.783	-478.0754	-0.00067	-0.42056
150	1.0873	124.944	-0.0285	0.9997	0.6182	126.534	0.44	1.479	1.965	1.908	2.792	3.242	-478.0747	-0.001369	-0.85887
140	1.0872	126.058	-0.0248	0.9908	0.6138	127.638	0.293	2.544	3.11	1.548	2.223	2.564	-478.0739	-0.002112	-1.32549
130	1.0871	127.385	-0.0196	0.9787	0.6098	128.953	0.144	3.905	4.687	1.148	1.58	1.82	-478.0734	-0.002705	-1.69716
120	1.0874	128.491	-0.0168	0.9702	0.6091	130.054	0.031	5.488	6.64	0.757	0.959	1.115	-478.0731	-0.002944	-1.84714
110	1.0873	129.671	-0.0116	0.9592	0.6097	131.228	0.002	7.042	8.693	0.398	0.448	0.529	-478.0733	-0.002729	-1.71222
100	1.0876	130.337	-0.0090	0.9537	0.6142	131.896	0.083	8.341	10.54	0.137	0.115	0.145	-478.0739	-0.002133	-1.33823
90	1.0879	130.452	-0.0087	0.9522	0.6209	132.016	0.272	9.173	11.899	0.002	-0.018	-0.015	-478.0747	-0.001363	-0.85536
80	1.0883	130.039	-0.0108	0.9541	0.6290	131.612	0.544	9.428	12.597	0.008	0.026	0.036	-478.0754	-0.000638	-0.40023
70	1.0886	129.283	-0.0135	0.9561	0.6372	130.863	0.864	9.106	12.581	0.152	0.211	0.265	-478.0759	-0.000144	-0.09005
<b>61.3</b>	<b>1.0887</b>	<b>128.475</b>	<b>-0.0162</b>	<b>0.9581</b>	<b>0.6443</b>	<b>130.061</b>	<b>1.16</b>	<b>8.398</b>	<b>11.989</b>	<b>0.372</b>	<b>0.452</b>	<b>0.573</b>	<b>-478.0761</b>	<b>0</b>	<b>0</b>
60	1.0887	128.356	-0.0162	0.9576	0.6446	129.942	1.207	8.263	11.858	0.412	0.494	0.626	-478.0761	-3.1E-06	-0.00195
50	1.0886	127.330	-0.0185	0.9595	0.6503	128.921	1.557	7.008	10.511	0.742	0.832	1.059	-478.0758	-0.00024	-0.15054
40	1.0884	126.372	-0.0205	0.9615	0.6540	127.967	1.903	5.492	8.698	1.093	1.186	1.509	-478.0753	-0.000791	-0.49655
30	1.0879	125.483	-0.0217	0.9654	0.6557	127.082	2.223	3.901	6.663	1.409	1.516	1.917	-478.0746	-0.001507	-0.94584
20	1.0874	124.760	-0.0219	0.9705	0.6556	126.364	2.498	2.49	4.788	1.656	1.786	2.241	-478.0738	-0.002222	-1.39414
10	1.0870	124.288	-0.0222	0.9746	0.6551	125.896	2.673	1.501	3.436	1.814	1.963	2.451	-478.0733	-0.002748	-1.72465
0	1.0869	124.104	-0.0226	0.9768	0.6550	125.714	2.744	1.148	2.954	1.87	2.026	2.526	-478.0731	-0.002943	-1.84676

Tabla 5. Valores de distancia C3-H4 (d C-H), contacto de fermi (FC), contribución espín dipolar a la constante de acoplamiento (SD), contribución espín-orbital paramagnética a la constante de acoplamiento (PSO), contribución espín-orbital diamagnética a la constante de acoplamiento (DSO), constante de acoplamiento (J), energía deslocalización  $n_s \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ , energía de deslocalización  $n_s \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ ,  $n_s \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ ,  $n_p \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ ,  $n_p + n_s \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ , energía (E), diferencia de energías respecto al mínimo energético ( $\Delta E$ ) en Hartrees y en kcal/mol para los sistemas con ángulo diedro ( $\tau$ ) restringido C1-S2-C3-H4 del sistema dimetilsulfuro protonado.

$\tau$ (°)	d C-H (Å)	FC (Hz)	SD (Hz)	PSO (Hz)	DSO (Hz)	$^1J_{C-H}$ (Hz)	$n_s \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ (kcal/mol)	$n_s \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ (kcal/mol)	$n_p \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ (kcal/mol)	$n_p + n_s \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ (kcal/mol)	E (Hartrees)	$\Delta E$ (Hartrees)	$\Delta E$ (kcal/mol)
180	1.0870	141.845	0.0314	0.5582	0.5702	140.948	0.674	1.909	3.767	4.046	-478.402	-0.000157	-0.09864
170	1.0872	141.033	0.0270	0.5640	0.5730	140.175	0.411	1.832	3.682	3.956	-478.4022	-1.2E-06	-0.00075
160	1.0872	140.087	0.0265	0.5636	0.5735	139.749	0.204	1.655	3.386	3.628	-478.402	-0.000216	-0.1356
150	1.0871	139.185	0.0268	0.5618	0.5725	139.419	0.064	1.405	2.936	3.124	-478.4014	-0.000751	-0.47132
140	1.0866	138.423	0.0311	0.5517	0.5695	139.685	0	1.124	2.34	2.483	-478.4007	-0.001472	-0.92401
130	1.0860	137.873	0.0370	0.5400	0.5659	140.200	0.035	0.83	1.698	1.799	-478.4	-0.002206	-1.38441
120	1.0854	137.472	0.0441	0.5284	0.5630	140.937	0.202	0.55	1.077	1.147	-478.3994	-0.002766	-1.73575
110	1.0849	137.654	0.0511	0.5189	0.5618	141.879	0.525	0.305	0.556	0.6	-478.3992	-0.002987	-1.87462
100	1.0846	138.220	0.0560	0.5173	0.5645	142.822	1.015	0.118	0.193	0.214	-478.3994	-0.002804	-1.75935
90	1.0845	139.109	0.0599	0.5182	0.5686	143.604	1.6	0.009	0.008	0.012	-478.3999	-0.002263	-1.41993
80	1.0845	140.152	0.0611	0.5234	0.5748	144.115	2.225	-0.008	-0.005	-0.003	-478.4007	-0.001522	-0.95494
70	1.0847	141.018	0.0601	0.5287	0.5816	144.299	2.788	0.071	0.125	0.141	-478.4014	-0.000773	-0.48519
60	1.0848	141.706	0.0583	0.5313	0.5880	144.331	3.229	0.233	0.359	0.407	-478.402	-0.000218	-0.13686
50	1.0850	142.191	0.0560	0.5299	0.5929	144.234	3.487	0.456	0.657	0.749	-478.4022	-8E-07	-0.0005
<b>49.2</b>	<b>1.0850</b>	<b>142.424</b>	<b>0.0558</b>	<b>0.5295</b>	<b>0.5933</b>	<b>144.236</b>	<b>3.499</b>	<b>0.477</b>	<b>0.684</b>	<b>0.78</b>	<b>-478.4022</b>	<b>0</b>	<b>0</b>
40	1.0851	142.337	0.0537	0.5253	0.5959	144.090	3.538	0.71	0.985	1.125	-478.402	-0.000168	-0.1053
30	1.0851	142.075	0.0512	0.5169	0.5966	143.914	3.356	0.964	1.306	1.495	-478.4015	-0.000678	-0.42526
20	1.0852	141.431	0.0487	0.5080	0.5957	143.555	2.927	1.188	1.594	1.827	-478.4008	-0.001398	-0.87732

$\tau$ (°)	d C-H (Å)	FC (Hz)	SD (Hz)	PSO (Hz)	DSO (Hz)	$^1J_{C-H}$ (Hz)	$n_s \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ (kcal/mol)	$n_s \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ (kcal/mol)	$n_p \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ (kcal/mol)	$n_p + n_s \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ (kcal/mol)	E (Hartrees)	$\Delta E$ (Hartrees)	$\Delta E$ (kcal/mol)
10	1.0852	140.684	0.0454	0.5015	0.5942	142.986	2.324	1.347	1.814	2.082	-478.4	-0.002148	-1.34776
0	1.0852	139.789	0.0406	0.4995	0.5931	142.166	1.617	1.422	1.933	2.225	-478.3994	-0.002734	-1.71561
-10	1.0855	141.845	0.0351	0.5017	0.5925	141.216	0.933	1.396	1.925	2.229	-478.3992	-0.002985	-1.87305
-20	1.0858	141.033	0.0288	0.5116	0.5944	140.320	0.407	1.278	1.794	2.093	-478.3993	-0.00283	-1.77566
-30	1.0862	140.087	0.0231	0.5235	0.5965	139.566	0.092	1.085	1.552	1.833	-478.3999	-0.00231	-1.44967
-40	1.0866	139.185	0.0187	0.5369	0.5979	139.027	-0.001	0.844	1.241	1.486	-478.4006	-0.001586	-0.99504
-50	1.0870	138.423	0.0160	0.5503	0.5983	138.637	0.087	0.593	0.903	1.1	-478.4013	-0.000835	-0.52428
-60	1.0871	137.873	0.0166	0.5572	0.5960	138.824	0.295	0.355	0.569	0.71	-478.4019	-0.000264	-0.1656
-70	1.0870	137.472	0.0201	0.5579	0.5910	139.389	0.575	0.161	0.279	0.361	-478.4022	-7E-06	-0.00439
-80	1.0867	137.654	0.0264	0.5529	0.5840	140.272	0.889	0.036	0.072	0.101	-478.4021	-0.000123	-0.07718
-90	1.0862	138.220	0.0343	0.5431	0.5756	141.305	1.214	-0.005	-0.013	-0.025	-478.4016	-0.000592	-0.37136
-100	1.0858	139.109	0.0416	0.5320	0.5671	142.159	1.52	0.049	0.061	0.023	-478.4009	-0.001309	-0.82147
-110	1.0854	140.152	0.0483	0.5205	0.5594	142.835	1.77	0.196	0.319	0.269	-478.4001	-0.002092	-1.31244
-120	1.0853	141.018	0.0540	0.5098	0.5527	143.307	1.923	0.429	0.764	0.718	-478.3995	-0.002723	-1.70877
-130	1.0852	141.706	0.0570	0.5059	0.5497	143.536	1.951	0.734	1.369	1.346	-478.3992	-0.002987	-1.87418
-140	1.0853	142.191	0.0561	0.5109	0.5505	143.454	1.84	1.077	2.059	2.083	-478.3994	-0.002784	-1.74705
-150	1.0857	142.424	0.0525	0.5209	0.5542	143.203	1.609	1.414	2.718	2.818	-478.4	-0.002188	-1.37324
-160	1.0861	142.337	0.0461	0.5356	0.5600	142.573	1.308	1.689	3.27	3.449	-478.4008	-0.001406	-0.88203
-170	1.0866	142.075	0.0387	0.5479	0.5656	141.836	0.981	1.864	3.622	3.87	-478.4015	-0.000664	-0.41685
-180	1.0870	141.431	0.0314	0.5582	0.5702	140.948	0.674	1.909	3.767	4.046	-478.402	-0.000157	-0.09864