



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

UNIDAD IZTAPALAPA

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Posgrado en Ciencias (Química)

***“REACTIVIDAD DE ARILAZIDAS EN MEDIOS
AROMÁTICOS”***

Tesis que presenta

L.Q. Juan Carlos Posadas Hurtado

Matricula: 2203801489

Para obtener el grado de

Maestro en Ciencias (Química)

Asesores:

Dr. Francisco Méndez Ruiz

Dr. Marco Martín González Chávez

Jurado:

Presidente: Dr. Juvencio Robles García

Secretario: Dr. Eduardo González Zamora

Vocal: Dr. Robín Preenja Sagar

Iztapalapa, Ciudad de México, 16 de diciembre de 2022

“La Maestría en Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma Metropolitana está incluida en el Programa Nacional de Posgrados de Calidad (PNPC) del CONACYT, con la referencia 001824”

Jurado

Índice

RESUMEN	10
ABSTRACT	10
1 Introducción	11
2 Antecedentes	14
2.1 Síntesis de arilazidas	14
2.1.1 Azidación directa	14
2.1.2 Azidación por sustitución	15
2.2 Reactividad de arilazidas por su transformación a nitrenos	15
2.3 Reactividad de arilnitrenos en reacciones intermoleculares.	16
2.3.1 Arilnitrenos bajo fotólisis	16
2.3.2 Arilnitrenos bajo termólisis	17
2.3.3 Arilnitrenos bajo pirólisis	17
2.4 Estudios teóricos de arilazidas y arilnitrenos	18
2.5 Impacto de las aminas aromáticas vía arilazidas	20
3 Justificación	23
3.1 Hipótesis	24
3.2 Objetivo general	25
3.3 Objetivos específicos	25
4 Metodología	26
4.1. Metodología teórica	26
4.1.1 Índices de reactividad	26
4.1.2 Teoría de Funcionales de la Densidad y Principio de ácidos y bases duros y blandos	27
4.1.3 Sigmas de Hammett	28
4.1.4 Desarrollo de trabajo teórico	29
4.2 Metodología experimental	30
4.2.1 Síntesis de arilazidas	30
4.2.2 Temperaturas de descomposición media	32
5 Resultados y discusión	33
5.1 Arilnitrenos	33

5.1.1 Validación del nivel de teoría	33
5.1.2 Índices de reactividad globales y Gaps E	36
5.1.2.1 Gap(s-t) del sistema arilnitrenos	36
5.1.2.2 Principio de máxima dureza del sistema arilnitrenos	41
5.1.2.3 Principio de mínima electrofilia del sistema arilnitrenos	47
5.1.2.4 Principio de igualación de electronegatividades del sistema arilnitrenos	53
5.1.3 Sigmas de Hammett vs índices de reactividad	57
5.1.3.1 Sigma de Hammett vs Gap(s-t)	57
5.1.3.2 Sigmas de Hammett vs $\Delta\eta(s-t)$	60
5.2 Arilazidas	62
5.2.1 Síntesis de arilazidas	64
5.2.2 Termólisis de arilazidas	65
6 Conclusiones	69
7 Perspectivas del trabajo	71
8 Anexos	72
8.1 Estructuras y nomenclatura de los sistemas azida y arilnitreno	72
8.2 Bases de datos	85
8.2.1 Base de datos sin solvente	85
8.2.2 Base de datos solvente difenil éter	91
8.2.3 Base de datos solvente bifenilo	95
8.2.4 Base de datos solvente nitrobencono	100
8.3 Espectros de IR	105
9 Bibliografía	108

Índice de figuras

Figura 1. Estados isoelectrónicos del arilnitreno. ¹	16
Figura 2. Estructuras del Fenilnitreno en sus estados Triplete (3A2), singulete de capa abierta (1A2) y singulete de capa cerrada (1A1).....	34
Figura 3. Estructura general de las moléculas del sistema de arilnitrenos.....	36
Figura 4. Resultados de $\Delta E(s-t)$ capa cerrada para cada sustituyente del sistema arilnitreno en fase gas (nota: los valores de E son negativos). Para ver la nomenclatura empleada para las diferentes arilnitrenos, así como las estructuras ver la tabla 1.	37
Figura 5. Resultados de $\Delta E(s-t)$ capa abierta para cada sustituyente del sistema arilnitreno en fase gas (nota: los valores de E son negativos). Para ver la nomenclatura empleada para las diferentes arilnitrenos, así como las estructuras ver la tabla 1.	37
Figura 6. Resultados de $\Delta E(s-t)$ capa cerrada (a, b y c) $\Delta E(s-t)$ capa abierta (d, e y f) para cada sustituyente del sistema arilnitreno en fase gas.	38
Figura 7. $\Delta E(s-t)$ para cada sustituyente del sistema arilnitreno-DFE.	39
Figura 8. $\Delta E(s-t)$ para cada sustituyente del sistema arilnitreno-BF.	40
Figura 9. $\Delta E(s-t)$ para cada sustituyente del sistema arilnitreno-NB.....	40
Figura 10. $\Delta\eta(s-t)$ vs $\Delta E(s-t)$ de capa cerrada en fase gas	42
Figura 11. $\Delta\eta(s-t)$ vs $\Delta E(s-t)$ de capa abierta en fase gas.	42
Figura 12. Resultados de $\Delta\eta(s-t)$ vs $\Delta E(s-t)$ de capa cerrada (a, b y c) y $\Delta\eta(s-t)$ vs $\Delta E(s-t)$ de capa abierta (d, e y f) para cada sustituyente del sistema arilnitreno en fase gas.	44
Figura 13. $\Delta\eta(s-t)$ vs $\Delta E(s-t)$ -DFE.....	45
Figura 14. $\Delta\eta(s-t)$ vs $\Delta E(s-t)$ -BF.	45
Figura 15. $\Delta\eta(s-t)$ vs $\Delta E(s-t)$ -NB.	46
Figura 16. $\Delta\omega(s-t)$ vs $\Delta E(s-t)$ de capa cerrada en fase gas.....	48
Figura 17. $\Delta\omega(s-t)$ vs $\Delta E(s-t)$ de capa abierta en fase gas.	49
Figura 18. Resultados de $\Delta\omega(s-t)$ vs $\Delta E(s-t)$ de capa cerrada (a, b y c) y $\Delta\omega(s-t)$ vs $\Delta E(s-t)$ de capa abierta (d, e y f) para cada sustituyente del sistema arilnitreno en fase gas.	50
Figura 19. $\Delta\omega(s-t)$ vs $\Delta E(s-t)$ -DFE de capa cerrada.	51
Figura 20 $\Delta\omega(s-t)$ vs $\Delta E(s-t)$ -BF de capa cerrada.	52
Figura 21. $\Delta\omega(s-t)$ vs $\Delta E(s-t)$ -NB de capa cerrada.....	52
Figura 22. ΔN en arilnitrenos singulete de capa cerrada (1A1) frente a DFE (azul), BF (naranja) y nitrobenzoceno (gris).	54
Figura 23. ΔN en arilnitrenos singulete de capa abierta (1A2) frente a DFE (azul), BF (naranja) y nitrobenzoceno (gris).	55
Figura 24. ΔN en arilnitrenos triplete (3A2) frente a DFE (azul), BF (naranja) y nitrobenzoceno (gris).....	56
Figura 25. Sigmas de Hammett vs $\text{Gap}(s-t)$ de arilnitrenos de capa cerrada.	58
Figura 26. Sigmas de Hammett vs $\text{Gap}(s-t)$ de arilnitrenos de capa abierta.	59
Figura 27. Sigmas de Hammett vs $\text{Gap}(s-t)$ de arilnitrenos de capa cerrada.	61
Figura 28 sigmas de Hammett vs $\text{Gap}(s-t)$ de arilnitrenos de capa abierta.	62
Figura 29. Estructura de la fenilazida.	63
Figura 30. Estructura general de las moléculas del sistema de arilazidas.....	63
Figura 31. Curvas de termólisis de arilazidas.....	66
Figura 32. Relación de estabilidad termodinámica experimental indirecta de arilnitrenos a) sistema con arilnitreno singulete de capa cerrada, b) sistema con arilnitreno singulete de capa abierta.	68

Índice de tablas

Tabla 1. Validación del nivel de teoría (se usó el mismo valor de afinidad electrónica experimental para comparar el resultado vertical y el adiabático).	34
Tabla 2. Comparación Gap(s-t) fenilnitreno (las casos de capa abierta fueron calculados usando la versión spin unrestricted y los casos de capa cerrada fueron calculados usando la versión de spin restricted).	35
Tabla 3. Comparación teórico-experimental	62
Tabla 4. Índices de reactividad globales del sistema de arilazidas usando M06-2X/6-311++g (2d, 2p) como nivel de teoría.	63
Tabla 5. Comparación de banda de vibración característica para arilazidas.	65
Tabla 6. Temperaturas de transformación media de arilazidas.	67
Tabla 7. Temperaturas de transformación media, electrofilia y electronegatividad de arilazidas	67
Tabla 8. Temperaturas de transformación media y electrofilia de arilnitrenos (por fines prácticos se colocó triplete- singulete debido a que la electrofilia es mayor por parte del estado singulete).	68
Tabla 9. Estructuras y nomenclatura de los sistemas azida y arilnitreno.	72
Tabla 10. Base de datos de los parámetros de reactividad globales del sistema arilazidas en electronvolts (eV). (Para ver la nomenclatura empleada para las diferentes moléculas así como las estructuras ver la tabla a en la sección de anexos 10.1).	85
Tabla 11. Base de datos de los parámetros de reactividad globales del sistema arilnitreno singulete de capa cerrada en electronvolts. (Para ver la nomenclatura empleada para las diferentes moléculas así como las estructuras ver la tabla a en la sección de anexos 10.1).	86
Tabla 12. Base de datos de los parámetros de reactividad globales del sistema arilnitreno singulete de capa abierta en electronvolts.	87
Tabla 13. Base de datos de los parámetros de reactividad globales del sistema arilnitreno triplete en electronvolts. (Para ver la nomenclatura empleada para las diferentes moléculas así como las estructuras ver la tabla a en la sección de anexos 10.1).	88
Tabla 14. Base de datos de los valores del $\Delta E(s-t)$, $\Delta\eta/s-t$ y $\Delta\omega(s-t)$ de los sistemas arilnitrenos en electronvolts. (singulete de capa cerrada).	89
Tabla 15. Base de datos de los valores del $\Delta E(s-t)$, $\Delta\eta/s-t$ y $\Delta\omega(s-t)$ de los sistemas arilnitrenos en electronvolts. (singulete de capa abierta).	90
Tabla 16. Base de datos de los parámetros de reactividad globales del sistema arilazida-DFE en electronvolts.	91
Tabla 17. Base de datos de los parámetros de reactividad globales del sistema arilnitreno singulete de capa cerrada-DFE en electronvolts.	92
Tabla 18. Base de datos de los parámetros de reactividad globales del sistema arilnitreno singulete de capa abierta-DFE en electronvolts.	92
Tabla 19. Base de datos de los parámetros de reactividad globales del sistema arilnitreno triplete-DFE en electronvolts.	93
Tabla 20. Base de datos de los valores del $\Delta E(s-t)$, $\Delta\eta/s-t$ y $\Delta\omega(s-t)$ de los sistemas arilnitrenos-DFE en electronvolts (singulete de capa cerrada).	94
Tabla 21. Base de datos de los valores del $\Delta E(s-t)$, $\Delta\eta/s-t$ y $\Delta\omega(s-t)$ de los sistemas arilnitrenos-DFE en electronvolts (singulete de capa abierta).	95
Tabla 22. Base de datos de los parámetros de reactividad globales del sistema arilazida-BF en electronvolts.	95
Tabla 23. Base de datos de los parámetros de reactividad globales del sistema arilnitreno singulete capa cerrada-BF en electronvolts.	96
Tabla 24. Base de datos de los parámetros de reactividad globales del sistema arilnitreno singulete capa abierta-BF en electronvolts.	97

Tabla 25. Base de datos de los parámetros de reactividad globales del sistema arilnitreno triplete-BF en electronvolts.	98
Tabla 26. Base de datos de los valores del $\Delta E(s-t)$, $\Delta\eta/s-t$ y $\Delta\omega(s-t)$ de los sistemas arilnitrenos-BF en electronvolts (singlete de capa cerrada).	99
Tabla 27. Base de datos de los valores del $\Delta E(s-t)$, $\Delta\eta/s-t$ y $\Delta\omega(s-t)$ de los sistemas arilnitrenos-BF en eV (singlete de capa abierta).	99
Tabla 28. Base de datos de los parámetros de reactividad globales del sistema arilazidas-NB en electronvolts.	100
Tabla 29. Base de datos de los parámetros de reactividad globales del sistema arilnitrenos singlete de capa cerrada-NB en electronvolts.	101
Tabla 30. Base de datos de los parámetros de reactividad globales del sistema arilnitrenos singlete de capa abierta-NB en electronvolts.	101
Tabla 31. Base de datos de los parámetros de reactividad globales del sistema arilnitrenos triplete-NB en electronvolts.	102
Tabla 32. Base de datos de los valores del $\Delta E(s-t)$, $\Delta\eta/s-t$ y $\Delta\omega(s-t)$ de los sistemas arilnitrenos-NB en electronvolts (singlete de capa cerrada).	103
Tabla 33. Base de datos de los valores del $\Delta E(s-t)$, $\Delta\eta/s-t$ y $\Delta\omega(s-t)$ de los sistemas arilnitrenos-NB en electronvolts (singlete de capa abierta).	104

Índice de esquemas

Esquema 1. Reactividad de arilazidas ante sustratos aromáticos.	11
Esquema 2. Sustitución nucleofílica aromática.	12
Esquema 3. Mecanismo de condensación de Ullmann ⁵	12
Esquema 4. Esquema global de reacción.	13
Esquema 5. Alfa azidación de anilinas. ⁶	14
Esquema 6. Azidación sobre el grupo amina. ¹⁰	15
Esquema 7. Azidación de anilinas ¹²	15
Esquema 8. Fotólisis de arilazidas. ¹⁴	17
Esquema 9. Termólisis de arilazidas. ¹⁵	17
Esquema 10. Pirólisis de arilazidas. ¹⁶	18
Esquema 11. Esquema de reacción del sistema fenilazida. ¹⁸	19
Esquema 12. Reactividad del arilnitreno.	20
Esquema 13. Desarrollo de películas poliméricas vía arilazidas.	21
Esquema 14. Desarrollo de PAL/PCL via arilnitrenos ¹⁹	22
Esquema 15. Sustituyentes del sistema de arilnitrenos (los sustituyentes se ubicaron en posiciones orto, meta y para) a) R-EA, b) R-ED.	29
Esquema 16. Sustratos para las reacciones intermoleculares, R'a) difenil éter (DFE); R'b) bifenilo (BF); R'c) nitrobenzeno (NB).	29

Lista de abreviaturas

1A1: Arilnitreno singulete de capa cerrada

1A2: Arilnitreno singulete de capa abierta

3A2: Arilnitreno triplete.

AcOET: Acetato de Etilo.

Ar-N: Arilnitreno.

Ar-N₃: Arilazida.

BF: Bifenilo.

DFE: Difenil éter.

DFT: Teoría de Funcionales de la Densidad.

EA: Electroatractor.

ED: Electrodonador.

FVT: Termólisis de vacío flash

Hex: Hexano.

HOMO: Orbital Molecular Ocupado de Mayor Energía.

HPLC: Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución.

LUMO: Orbital Molecular Desocupado de Menor Energía.

MEP: Principio de Mínima Electrofilia.

MHP: Principio de Máxima Dureza.

MPP: Principio de Mínima Polarizabilidad.

NB: Nitrobenceno.

Principio HSAB: Principio de ácidos y bases duros y blandos.

SCRf: Campo de Reacción Auto Consistente.

S_NAr: Substitución nucleofílica aromática.

RESUMEN

Este trabajo muestra la utilidad de la ecuación de Hammett y la aplicación de los principios de máxima dureza, mínima electrofilia y mínima polarizabilidad en el estudio de la estabilidad de un conjunto de arilazidas y arilnitrenos en términos de sustituyentes electrón-donador (ED) y electrón-atractor (EA) en el anillo de benceno.

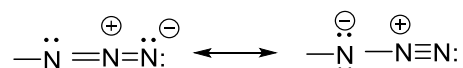
ABSTRACT

This work shows the usefulness of the Hammett equation and the maximum hardness, minimum electrophilicity and minimum polarizability principles to study the stability of a set of aryl-azides and aryl nitrenes in terms of the electron-donor (ED) and electron-attractor (EA) substituents in the benzene ring.

Capítulo 1

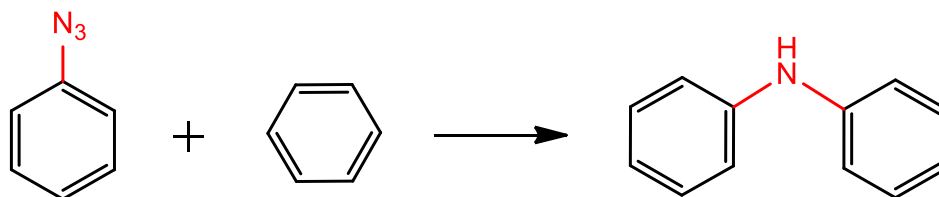
Introducción

El grupo funcional azida, con fórmula $-N_3$, se caracteriza por la estructura lineal que forman sus tres átomos de nitrógeno y de acuerdo a la teoría de resonancia puede ser descrito mediante dos estructuras resonantes de Lewis:



El grupo azida es una fuente muy importante de nitrógeno en síntesis orgánica, se utiliza para obtener enlaces C-N y se presenta en compuestos arílicos (Ar-N_3) y alquílicos (R-N_3). El presente trabajo se limita al estudio de las azidas aromáticas (arilazidas).

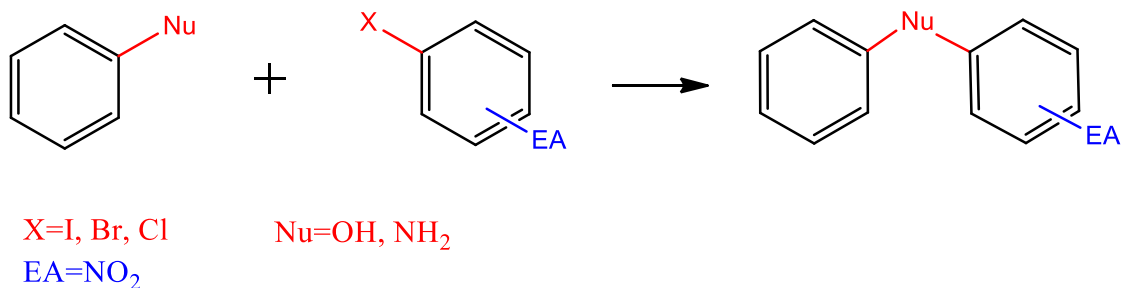
A partir de la transformación de arilazidas (Ar-N_3) en arilnitrenos (Ar-N) o arilnitrenoides (especies reactivas de nitrógeno) se obtienen arilaminas (Ar-NH_2). La formación de diarilaminas como producto de aminación aromática se obtendría como resultado de la reacción intermolecular entre arilnitrenos y sustratos aromáticos vía inserción C-H (ver esquema 1).



Esquema 1. Reactividad de arilazidas ante sustratos aromáticos.

Esta metodología de aminación directa, mediante el uso de intermediarios reactivos, podría tener ciertas ventajas con respecto a los métodos tradicionales de sustitución nucleofílica aromática ($\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$) y condensación de Ullmann al reducir el número de pasos en la síntesis de aminas¹, podría mejorar los rendimientos de reacción² e inclusive permitir llevar a cabo reacciones quimio y regio selectivas³.

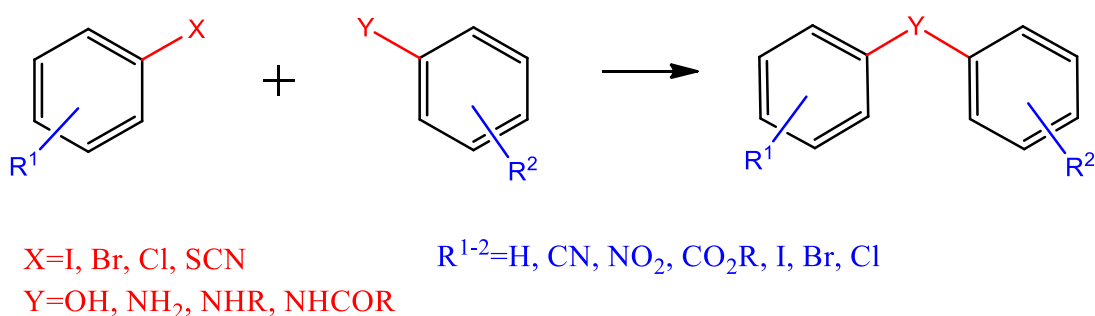
La $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ es un método de síntesis que consiste en la sustitución de grupos o átomos salientes (Br, Cl, ...) por nucleófilos (NH_2 , OH, ...). En la $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$, la molécula electrofílica debe tener en su estructura grupos electroattractores (EA) de tal manera que la demanda de electrones induzca la sustitución del grupo saliente por el nucleófilo⁴. Ver esquema 2.



Esquema 2. Sustitución nucleofílica aromática.

Sin embargo, cumplir con estos requisitos limita la síntesis, debido a que la versatilidad para obtener productos funcionalizados diversos se ve abatida al tener la necesidad de usar sustituyentes EA en la molécula electrofílica.

Por otro lado, la condensación de Ullman se lleva a cabo mediante radicales libres y utiliza sales de cobre como catalizadores⁵. La condensación de Ullmann al igual que la S_NAr , requiere de átomos o grupos salientes para formar la diarilamina y no se ve tan limitada al uso exclusivo de sustituyentes desactivantes fuertes como grupo nitro (NO_2) en el sustrato aromático (R_1). Ver Esquema 3.



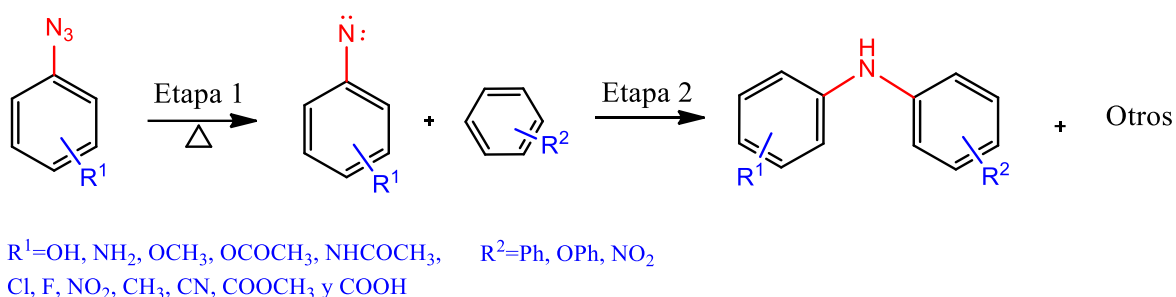
Esquema 3. Mecanismo de condensación de Ullmann⁵

De las tres metodologías de formación de aminas aromáticas secundarias, la metodología del uso de arilazidas es la menos utilizada ya que existe poca información experimental y teórica en la literatura acerca de la estabilidad, formación y reactividad del sistema de arilazidas y arilnitrenos, específicamente del efecto de sustituyentes electroattractores y/o electrodonadores. Nosotros creemos que con esta metodología se podría obtener un número mayor de compuestos funcionalizados con grupos funcionales diversos. Por tal motivo en este trabajo de investigación nos planteamos analizar las siguientes interrogantes:

- 1) ¿Cuál es el efecto de los sustituyentes en las energías de transformación de las arilazidas a sus arilnitrenos?

- 2) ¿Cómo afectan los cambios en sustituyentes las diferencias de energía entre el estado singulete y triplete de arilnitrenos?
- 3) ¿Cómo cambia la reactividad de los arilnitrenos al cambiar los sustituyentes?

El esquema global de reacción del trabajo de investigación se resume en el esquema 4.



Esquema 4. Esquema global de reacción.

En el presente trabajo de investigación estudiamos las interrogantes anteriores para la etapa 1 que se muestra en el Esquema 4. Para ello analizamos teóricamente un conjunto de arilazidas y arilnitrenos con sustituyentes electrodonadores (OH, NH₂, OCH₃, CH₃, OCOCH₃ y NHCOCH₃) y sustituyentes electroattractores (CN, F, Cl, COCH₃, COOH y NO₂) en las posiciones *orto*, *meta* y *para*. Observamos que el efecto del sustituyente en la reactividad de arilazidas y arilnitrenos se puede entender en términos de la ecuación de Hammett, los principios de igualación de electronegatividades, máxima dureza, mínima electrofilia, y mínima polarizabilidad. El análisis de regresión lineal de los índices de reactividad *vs* sustituyentes nos permitió seleccionar las arilazidas *p*-sustituidas con sustituyentes NO₂, H, Cl, OH, OCH₃, CH₃, CN, Cl, COCH₃, COOH y NHCOCH₃ como el subconjunto con mayor correlación lineal para ser sintetizado y transformado vía termólisis a los respectivos *p*-(R¹)-arilnitrenos.

Capítulo 2

Antecedentes

Las arilazidas (Ar-N_3) son una fuente importante de nitrógeno para la obtención de aminas, carbazoles, aziridinas, compuestos de coordinación, colorante, triazoles, etc. A continuación, mencionaremos algunas de las metodologías de síntesis de arilazidas.

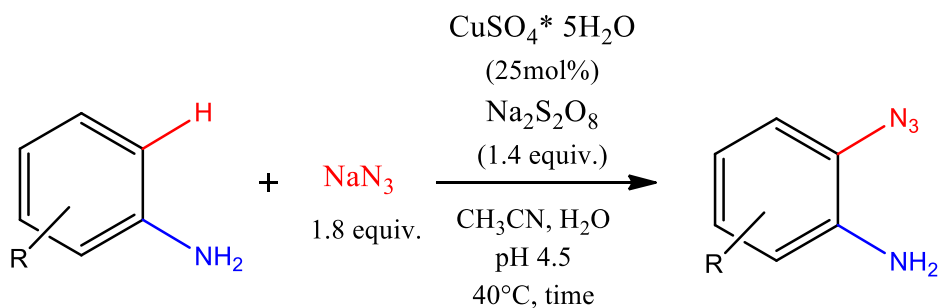
2.1 Síntesis de arilazidas

La formación del grupo de azida (azidación) en compuestos aromáticos se puede clasificar en dos grupos: azidación por sustitución y azidación directa.

2.1.1 Azidación directa

Se realiza adicionando el grupo azida de manera directa sobre el anillo aromático, para ello se requiere la presencia de un sustituyente sobre el anillo de benceno que participará en la formación de un complejo intermediario para la obtención de la arilazida.

Este tipo de metodología se ha podido observar en la azidación de anilinas⁶, benzaldehídos⁷, derivados de quinolinas⁸, etc. Por ejemplo, Seki y colaboradores, obtienen las arilazidas a partir de anilinas funcionalizadas, azida de sodio (NaN_3) como fuente de azida, persulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) como agente oxidante y sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) como catalizador. Ver esquema 5.



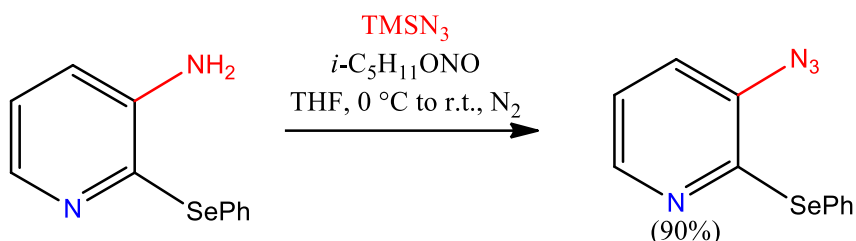
$\text{R}=\text{Me}, \text{Cl}, \text{COMe}, \text{COPh}, \text{CN}, \text{NO}_2$

Esquema 5. Alfa azidación de anilinas.⁶

2.1.2 Azidación por sustitución

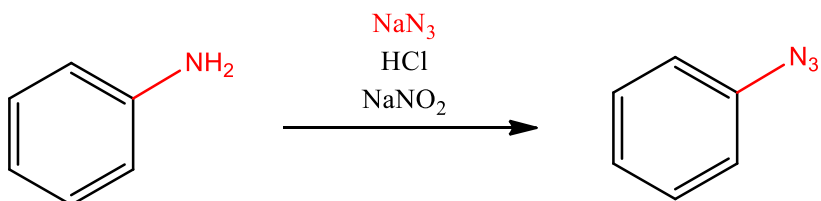
Como su nombre lo indica, esta azidación se lleva a cabo sobre el átomo de carbono enlazado al grupo funcional que será sustituido por el grupo azida. Este tipo de azidación se ha podido observar sobre ácidos bóricos⁹, aminas que contengan grupos sensibles¹⁰⁻¹¹, etc.

Por mencionar un ejemplo citaremos el trabajo de Schumacher y colaboradores quienes nos muestran la obtención de arilazidas a partir de derivados de piridinas utilizando trimetilsililazida (TMSN₃) como fuente de azida y nitrito de amilo como agente oxidante¹⁰. La formación del grupo azida se lleva a cabo mediante una sustitución con ion azida procedente del TMSN₃. Esta metodología fue utilizada debido a la sensibilidad del grupo SePh ante medios fuertes de reacción. Ver esquema 6.



Esquema 6. Azidación sobre el grupo amina.¹⁰

La metodología clásica de obtención de arilazidas es a partir de anilinas para formar sales de bencendiazonio con una mezcla de HCl y nitrito de sodio (NaNO₂), seguida de una sustitución con azida de sodio (NaN₃). Ver esquema 7.



Esquema 7. Azidación de anilinas¹²

2.2 Reactividad de arilazidas por su transformación a nitrenos

Las arilazidas se pueden transformar principalmente a arilnitrenos como intermediarios reactivos. La formación de nitrenos se logra a través de pirólisis, termólisis y fotólisis de las arilazidas. El intermediario reactivo arilnitreno (Ar-N) se caracteriza por tener dos pares de electrones libres, uno de ellos puede desaparecer en distintos orbitales. De acuerdo al acomodo de estos electrones, el arilnitreno puede tener multiplicidades de triplete (3A₂), singulete de capa abierta (1A₂) o singulete de capa cerrada (1A₁)¹. Ver figura 1.

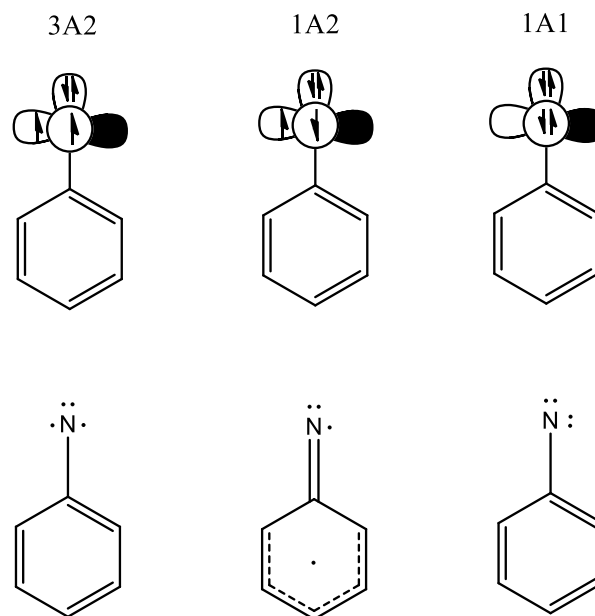


Figura 1. Estados isoelectrónicos del arilnitreno.¹

De manera que el arilnitreno puede mostrar un carácter biradicalario (singlete de capa abierta o triplete) o como base de Lewis (singlete de capa cerrada).

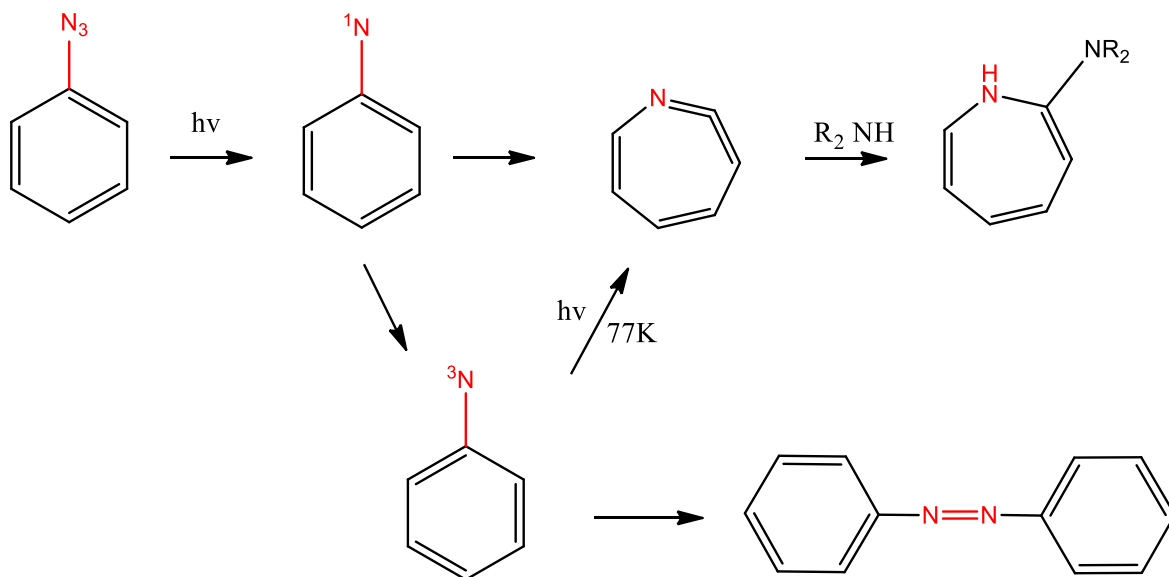
Experimentalmente el arilnitreno no se ha detectado directamente, el anión del arilnitreno se ha logrado detectar por el método de espectrofotometría de fotoelectrones de tiempo de vuelo de iones negativos de Purdue¹³.

2.3 Reactividad de arilnitrenos en reacciones intermoleculares.

Las reacciones intramoleculares de arilnitrenos han sido ampliamente estudiadas, por ejemplo, en la formación carbazoles, aziridinas, azepinas, entre otros. A deferencia de las reacciones intermoleculares que han sido poco estudiadas. A continuación, citaremos ejemplos bajo las diferentes técnicas de transformación de arilazidas.

2.3.1 Arilnitrenos bajo fotólisis

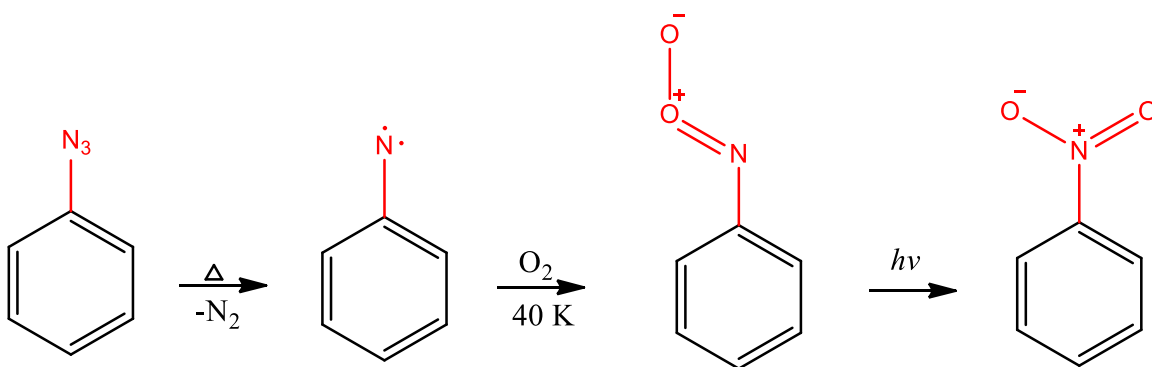
Para este caso, citaremos el ejemplo de Albini y Minoli (ver esquema 8). Los autores mencionan que al fotolizarse la fenilazida se transforma en arilnitreno singlete y después en arilnitreno triplete. Al mantener la irradiación se dará paso a la formación de productos como azocompuestos, azepinas y productos de polimerización¹⁴.



Esquema 8. Fotólisis de arilazidas.¹⁴

2.3.2 Arilnitrenos bajo termólisis

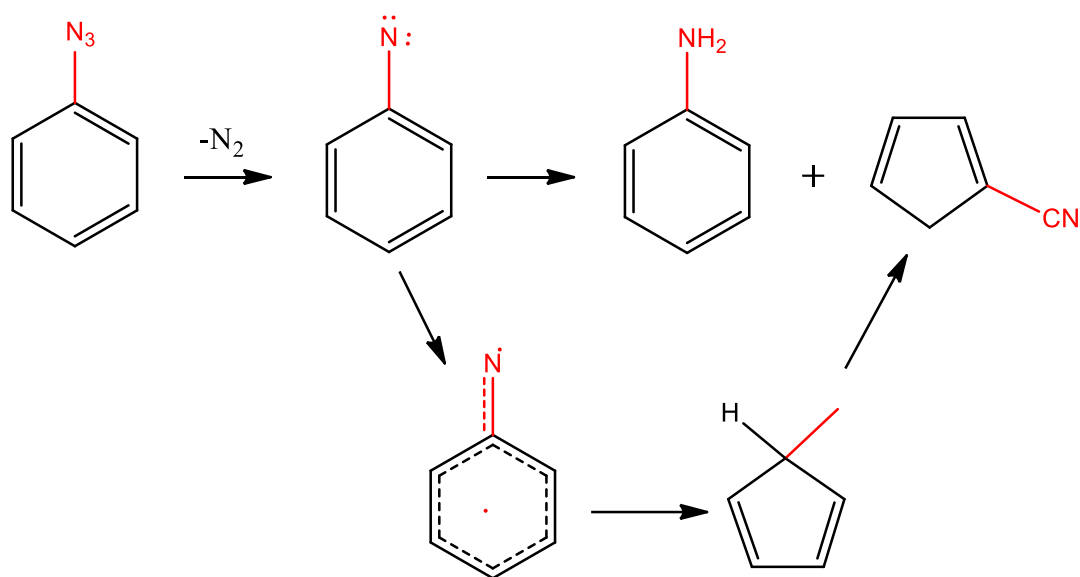
Para este caso, citaremos el ejemplo de Mieres y colaboradores, quienes realizaron un estudio de reacción de fenilnitrenos con oxígeno molecular formando nitrobenzeno como producto final (ver esquema 9). La transformación de la fenilazida a fenilnitrenos fue realizada mediante termólisis de vacío flash (FVT por sus siglas en inglés).¹⁵



Esquema 9. Termólisis de arilazidas.¹⁵

2.3.3 Arilnitrenos bajo pirólisis

Para este ejemplo citaremos el trabajo de Wentrup y colaboradores (esquema 10), quienes nos muestran la descomposición del grupo azida vía pirólisis flash al vacío (FVP). Los autores mencionan que las condiciones requeridas para la descomposición y obtención de los productos oscilan entre los 400-800°C y 10⁻³ hPa¹⁶.



Esquema 10. Pirólisis de arilazidas. ¹⁶.

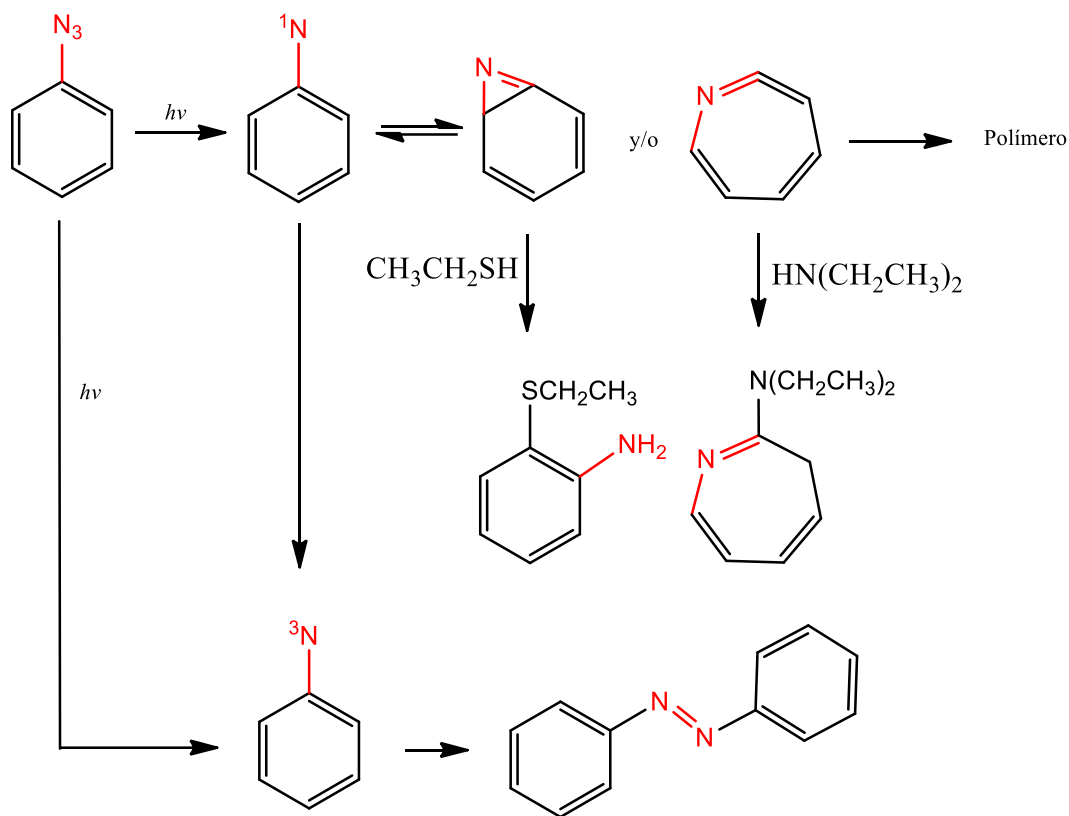
En la transformación de la arilazida por pirólisis, fotólisis o termólisis se observa que el arilnitreno es la pieza crucial en la reactividad de las arilazidas, pues es este intermediario reactivo que da paso a la formación de los diferentes productos de la química de arilazidas.

2.4 Estudios teóricos de arilazidas y arilnitrenos

Ahora que hemos hablado de la reactividad de arilazidas y arilnitrenos daremos un breve vistazo a los estudios teóricos que se han realizado sobre este tema. Podemos señalar dos ejemplos:

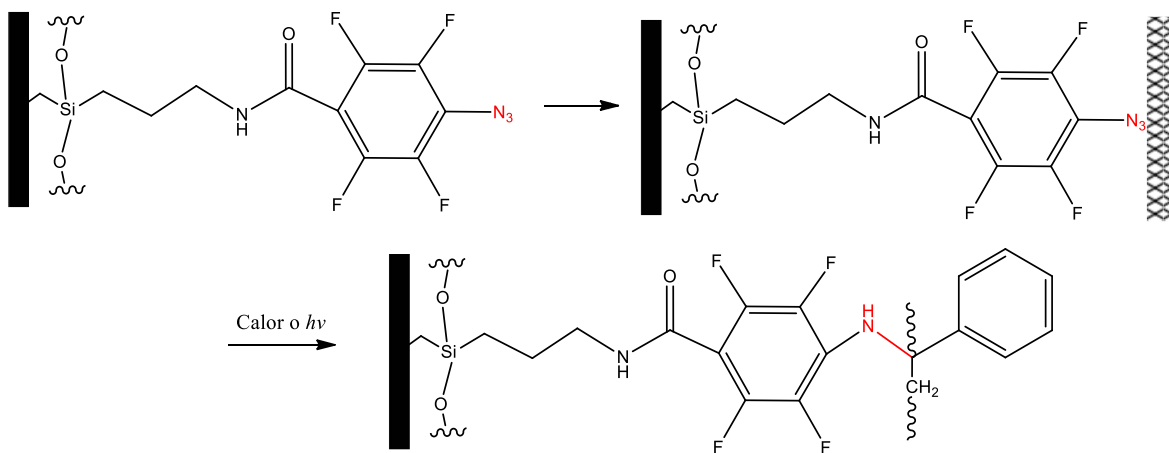
El primero de Kashiwagi y colaboradores, quienes realizaron cálculos de estructura electrónica de arilazidas, arilnitrenos y iones diazonios al nivel SCF MO CI de teoría . A partir del análisis de los espectros de absorción electrónica, los autores sugirieron que los grupos azida tienden a migrar electrones π hacia el anillo aromático¹⁷. Es decir que los grupos azida pueden considerarse como grupos electrodonadores.

Y el segundo es el de Borden y colaboradores, quienes a partir del conocimiento previo de los carbenos aromáticos determinaron algunas características de reactividad del sistema de arilnitrenos, por ejemplo a) la formación de azocompuestos a partir de fenilnitreno con multiplicidad triplete en una dilución de solventes hidrocarbonados en presencia de dietilamina, y b) la tendencia a formar aziridinas y azepinas a partir de fenilnitreno con multiplicidad singlete a causa del reordenamiento en condiciones de solvólisis. Ver esquema 11.



Esquema 11. Esquema de reacción del sistema fenilazida.¹⁸

Autores como Voskresenska y colaboradores han permitido tener una visión más general sobre estos sistemas en términos de multiplicidad del arilnitreno (singlete capa abierta, singlete capa cerrada y triplete) y sus energías, construyendo posibles rutas de reacción de alguno de los productos posibles a obtener¹⁹ (ver esquema 12).

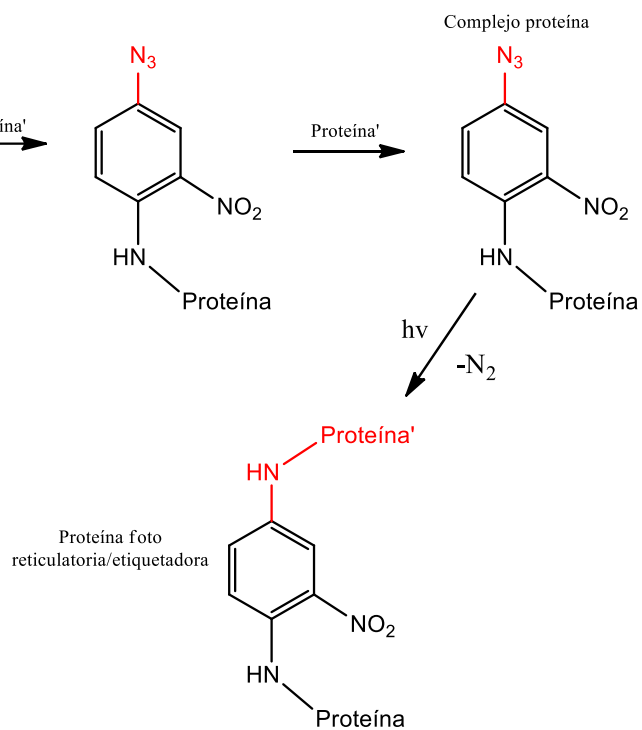


Esquema 13. Desarrollo de películas poliméricas vía arilazidas.

La química de arilnitrenos también se ha dirigido a los sectores de fotoquímica, química de materiales, etc.

En fotoquímica el sistema de arilnitrenos ha sido empleado para la funcionalización de superficies de diferentes polímeros, como materiales fotorresistentes, y para la formación de complejos con nanomateriales, como nanotubos de carbón o superficies de germanio o silicio^{21,22,23,24,25}.

El uso de los arilnitrenos también ha impactado en el desarrollo de materiales bioquímicos, por la aplicación de arilazidas como agentes de foto reticulación (PCL por sus siglas en inglés) y “foto etiquetadores” (PAL por sus siglas en inglés) mediante la inserción del nitreno dentro de residuos de proteínas(ver esquema 14)¹⁹.



Esquema 14. Desarrollo de PAL/PCL via arilnitrenos¹⁹.

A partir de lo anterior conocemos las metodologías para obtener arilazidas, la reactividad del grupo azida a través del intermediario arilnitreno (el cual puede ser obtenido por transformación vía pirólisis, termólisis y fotólisis), y la reactividad de los arilnitrenos en reacciones intermoleculares. Finalmente estamos interesados en ver el impacto que tienen la formación de productos aromáticos vía arilazidas en diferentes áreas de la química.

El análisis de la literatura refleja que el estudio de la estabilidad de arilazidas y arilnitrenos (diferencias de energía entre sus estados singulete y triplete) en función de los sustituyentes presentes en el anillo de benceno no ha sido realizado, sobre todo, en términos de los índices de reactividad de la DFT conceptual, y los principios de máxima dureza, mínima electrofilia, mínima polarizabilidad e igualación de electronegatividades. Además, en esta tesis analizamos la termólisis de arilazidas en función de los sustituyentes como relación indirecta de la estabilidad térmica experimental de los arilnitrenos que permitan comprender la química de arilazidas y arilnitrenos.

Capítulo 3

Justificación

Los estudios teóricos nos pueden ofrecer información de la estabilidad y reactividad de las arilazidas y arilnitrenos al modificar la naturaleza y posición de los sustituyentes electroattractores y electrodonadores en los anillos bencénicos.

Para el estudio de la reactividad de arilazidas y arilnitrenos utilizaremos como herramientas los índices de reactividad definidos en la teoría de funcionales de la densidad conceptual y el principio de ácidos y bases duros y blandos. Se hará énfasis en los arilnitrenos (Ar-N) que reaccionan con los sustratos de interés.

Con el fin de complementar el estudio teórico, se buscó el desarrollo del sistema experimental desde la síntesis de arilazidas a partir de arilaminas y su termólisis. Desarrollo que fue delineado a partir de los resultados teóricos, a diferencia de otros estudios teóricos que parten de un sistema experimental ya concluido.

3.1 Hipótesis

1. La presencia y posición de grupos electroattractores/electrodonadores en arilazidas afectará las temperaturas de transformación para la obtención de arilnitrenos.
2. La estabilidad de los arilnitrenos en sus estados singulete o triplete en términos de su dureza, electrofilia, polarizabilidad y energía será afectada en función de los sustituyentes electroattractores/electrodonadores presentes en el anillo de benceno.

3.2 Objetivo general

A partir de estudios experimentales y teóricos, determinar el efecto que tienen los sustituyentes electroattractores y electrodonadores en la formación y estabilidad de arilnitrenos, y en la predicción de su reactividad dirigida a la formación de aminas secundarias aromáticas, lo cual aportará conocimiento básico en el área de la química orgánica.

3.3 Objetivos específicos

1. Realizar cálculos de estructura electrónica de sistemas arilazidas y arilnitrenos en fase gas y con presencia de solvente con distintos sustituyentes de tipo electrotractor y electrodonador.
2. Obtener los índices de reactividad global de la teoría de funcionales de la densidad.
3. Analizar la estabilidad de arilnitrenos en función de las diferencias de energía entre el estado singulete y triplete (Gaps s-t) de arilnitrenos, y los principios de máxima dureza, mínima electrofilia, mínima polarizabilidad e igualación de electronegatividades.
4. Realizar análisis de regresión lineal entre los índices de reactividad y las sigmas de Hammett.
5. Realizar la síntesis de las moléculas clave que permitan tener un panorama completo de la reactividad de las arilazidas.

Capítulo 4

Metodología

Como se mencionó anteriormente los resultados teóricos son clave para lograr delimitar la sección experimental del presente trabajo, razón por la cual iniciaremos con la descripción de la metodología teórica.

4.1. Metodología teórica

4.1.1 Índices de reactividad

Los índices de reactividad de la DFT se dividen en globales, condensados y locales, sin embargo, para el presente trabajo de investigación nos limitaremos al desarrollo de los índices globales.

- Índices de reactividad globales, centran su estudio en analizar a la especie como un todo.

➤ Afinidad electrónica (A), que se refiere al paso de una molécula de un estado neutro a aniónico (N a N+1).²⁶

$$A = E_N - E_{N+1} \quad 4)$$

➤ Energía de ionización (I), que se refiere al paso de una molécula de estado neutro a catiónico (N a N-1).²⁶.

$$I = E_{N-1} - E_N \quad 5)$$

➤ Potencial químico (μ), denotándose como el cambio de energía con respecto al número de electrones a potencial externo constante, y se puede obtener a partir de la energía de ionización (I) y la afinidad electrónica (A) mediante el uso de la aproximación por diferencias finitas:²⁸

$$\mu = -\frac{(I + A)}{2} \quad 6)$$

➤ Electronegatividad (χ), es la capacidad de una especie para atraer electrones y se define como el negativo del potencial químico.²⁹.

$$\chi = -\mu \quad 7)$$

➤ Dureza (η), que se define como el cambio del potencial químico con respecto al número de electrones a potencial externo constante, y se puede obtener a partir de la energía de ionización (I) y la afinidad electrónica (A) mediante el uso de la aproximación por diferencias finitas.²⁸.

$$\eta = \frac{I - A}{2} \quad 8)$$

➤ Blandura (S), se define como el inverso de la dureza. ³⁰.

$$S = \frac{1}{\eta} \quad 9)$$

➤ Electrofilia (ω), que relaciona el potencial químico con la dureza de una molécula y que podría denominarse como la propiedad de una molécula a “absorber” electrones. ³¹.

$$\omega = \frac{\mu^2}{2 * \eta} \quad 10)$$

4.1.2 Teoría de Funcionales de la Densidad y Principio de ácidos y bases duros y blandos

La teoría de funcionales de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) señala que la energía de un sistema de N partículas interactuantes es un funcional de la densidad electrónica. Esto quiere decir, que es posible determinar la energía y propiedades del sistema a partir de la densidad electrónica.

La estabilidad y reactividad de las moléculas se puede expresar en términos de la densidad electrónica y de los conceptos ácidos y bases definidos por Lewis y Pearson. De acuerdo a Lewis un ácido/base es una especie aceptora/donadora de electrones. Pearson declara que los ácidos y bases duras tienden a tener: radio iónico (o atómico) pequeño, estado de oxidación alto, polarizabilidad baja y electronegatividad alta, mientras que los ácidos y bases blandas tienden a tener: radio iónico (o atómico) grande, estado de oxidación bajo o cero, polarizabilidad alta, electronegatividad baja, HOMO de alta energía en el caso de las bases, y LUMO de baja energía en el caso de los ácidos. ²⁶

El principio de ácidos y bases duros y blandos (HSAB por sus siglas en inglés) declara que “los ácidos duros prefieren coordinarse (reaccionar) con bases duras y a su vez los ácidos blandos prefieren coordinarse (reaccionar) con bases blandas”. De acuerdo al principio HSAB se podría atribuir que las interacciones duro-duro son iónicas mientras que las blando-blando son covalentes. ²⁶.

El principio de máxima dureza (MHP por sus siglas en inglés) define que las moléculas tienden a “arreglarse lo más duras posibles” es decir que los sistemas tienden a mantener la mayor estabilidad posible. Indicado por la ecuación 1, donde el cambio en la energía de la molécula (ΔE) es directamente proporcional al negativo del cambio de su dureza ($\Delta \eta$)²⁶.

$$\Delta E \propto -\Delta \eta \quad 1)$$

Por su parte Chattaraj y Giri denotan el principio de mínima electrofilia (MEP por sus siglas en inglés), que en similitud al MHP, señalan que las moléculas que tienden a la mayor estabilidad posible tienden a menores electrofilias. Indicado por la ecuación 2, donde el

cambio en la energía de la molécula (ΔE) es directamente proporcional al cambio de su electrofilia ($\Delta\omega$)²⁷

$$\Delta E \propto \Delta\omega \quad 2)$$

Otro análisis teórico sobre la reactividad de las especies aisladas es mediante el principio de igualación de electronegatividades (ecuación 3). Donde se usan los potenciales químicos (μ) y las durezas (η) de los reactantes que participaran en la reacción (C y D). Los valores negativos de ΔN indican un flujo de electrones en dirección del reactante D al C, en cambio sí se obtienen valores positivos, demostraría el flujo contrario.²⁶.

$$\Delta N = \frac{\mu_C - \mu_D}{2(\eta_C + \eta_D)} \quad 3)$$

Con lo que se puede deducir, que se pueden emplear los principios de HSAB, MHP y MEP con el fin de analizar la estabilidad y reactividad de sistemas orgánicos aromáticos pues a través de estos conceptos se pueden estudiar los diferentes parámetros termodinámicos para la formación y reactividad de arilnitrenos.

4.1.3 Sigmas de Hammett

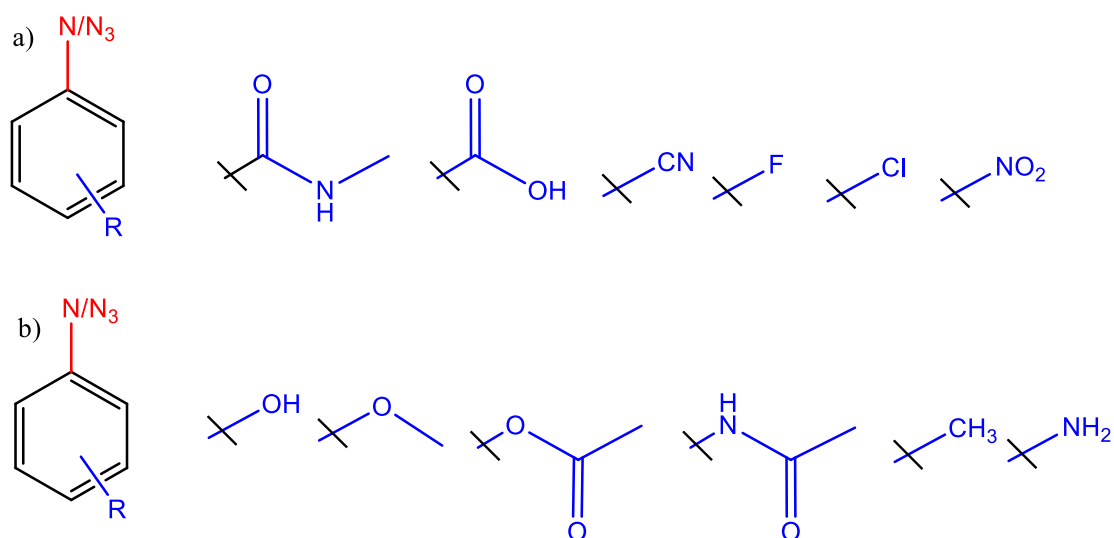
El desarrollo de las Sigmas de Hammett (σ) inició buscando el efecto de los sustituyentes en el anillo de benceno en la acidez de los ácidos benzoicos a partir de la relación entre las constantes de disociación del ácido monosustituido (K_a) y el no sustituido (K_{a0}) bajo ciertas constantes de reacción (p)³². Las sigmas de Hammett fueron desarrolladas tomando en cuenta la posición del sustituyente (σ_{para} , σ_{meta} y σ_{orto}) y clasificando a los sustituyentes como grupos electroattractores al presentarse $\sigma > 0$ pues incrementa la acidez del ácido benzoico ya que retira densidad de electrones del sitio de reacción y como grupos electrodonadores al presentarse $\sigma < 0$, pues la acidez se reduce a causa de un aumento de la densidad electrónica en el sitio de reacción.

$$p\sigma = \log \frac{K_a}{K_{a0}} \quad 11)$$

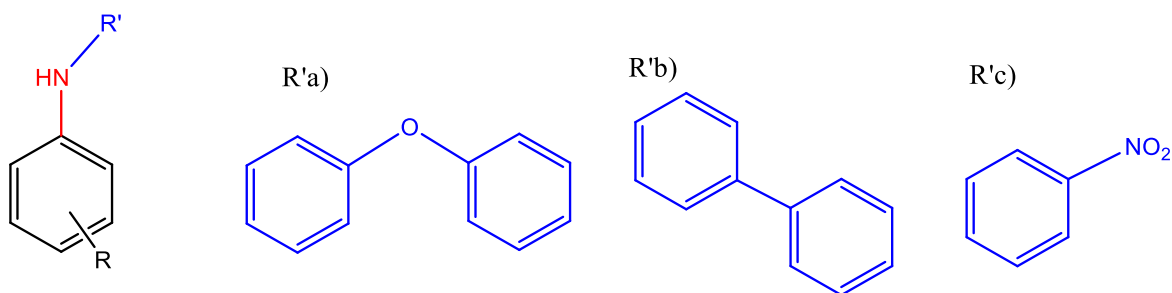
Aparte, el efecto de los sustituyentes sobre el anillo de benceno puede dividirse en dos, efecto de resonancia que proviene de aquellos átomos con suficiente densidad electrónica para cederla al anillo de benceno, (típicamente son aquellos con pares de electrones libres como oxígeno, nitrógeno, etc.), y efecto inductivo que proviene de aquellos átomos electronegativos.

4.1.4 Desarrollo de trabajo teórico

Para el desarrollo teórico, se generaron las estructuras moleculares con diferentes sustituyentes para los sistemas arilazida, arilnitreno singulete de capa abierta, arilnitreno de capa cerrada, arilnitreno triplete y los sustratos que a su vez son medios de reacción (ver esquemas 15 y 16) empleando ChemDraw Pro, Chem3D pro y Gaussian 09W.



Esquema 15. Sustituyentes del sistema de arilnitrenos (los sustituyentes se ubicaron en posiciones orto, meta y para) a) R-EA, b) R-ED.



Esquema 16. Sustratos para las reacciones intermoleculares, R'a) difenil éter (DFE); R'b) bifénilo (BF); R'c) nitrobeneno (NB).

Posteriormente se realizaron las optimizaciones de geometría de las estructuras al nivel PM3 de teoría y después con M06-2X/6-311++g (2d, 2p) como nivel de teoría. El cálculo de frecuencias mostro que las especies optimizadas son mínimos. A partir de la geometría de la especie con N electrones (Neutro), se obtuvieron las energías electrónicas de las especies con N-1 y N+1 electrones (catión y anión, respectivamente). Además, se usó la versión de spin

unrestricted para los arilnitrenos de capa abierta y la versión de spin restricted para los casos de arilnitrenos de capa cerrada.

Las estructuras asociadas a cada molécula, así como su nombre y la nomenclatura usada en el presente trabajo de investigación se verán en la sección de anexos.

Los cálculos se realizaron tanto en fase gas como en presencia de tres solventes: difenil éter (DFE), bifenilo (BF) y nitrobenzono (NB). Para los casos con solvente se utilizó el modelo del campo de reacción autoconsistente (SCRFF por sus siglas en inglés) para simular la colocación del soluto en una cavidad dentro del campo del solvente que se trata como un medio continuo.

4.2 Metodología experimental

El desarrollo experimental se centró en la síntesis de las arilazidas elegidas y la obtención de las temperaturas de descomposición media de este grupo de arilazidas

4.2.1 Síntesis de arilazidas

La síntesis de las arilazidas se realizó vía la diazotización de arilaminas y sustitución con azida de sodio. Los substituyentes escogidos para este paso fueron: hidrógeno, cloro, nitro y amida en posición para y meta, con excepción del grupo amida que solo fue sintetizada en posición para.

Ya que la metodología de síntesis para la obtención de la arilazida con los grupos hidrógeno, cloro y nitro fue exactamente la misma, se mostrará a continuación dicha metodología cambiando solo las cantidades para la obtención de cada arilazida.

- Síntesis de fenilazida ($C_6H_5N_3$)

La anilina (1g, 10.74mmol) se adicionó a una solución de ácido clorhídrico (2.2mL) y H₂O (6.6mL). Se preparó una solución de NaNO₂ (0.86g, 12.46mmol) en H₂O (4.4mL). Se preparó una solución de NaN₃ (0.84g, 12.92mmol) en H₂O (4.4mL). Las tres soluciones fueron preparadas en un baño de hielos. Manteniendo el baño de hielos, se agregó la solución de nitrito de sodio gota a gota a la solución de anilina dejándola en reposo durante 30 min. Se agregó la solución de azida de sodio a la solución de anilina manteniendo una agitación constante y posteriormente se dejó en reposo durante 30 minutos a temperatura ambiente. Tras los 30 minutos de reacción se llevó la solución de reacción final a enfriar en baño de hielo para poder ser filtrada al vacío. Se realizaron varios lavados con H₂O fría (1.5mL) y se dejó secar el producto final.

- Síntesis *p*-Clorofenilazida y *m*-Clorofenilazida ($C_6H_4N_3Cl$)

La Cloroanilina (1g, 7.84mmol) se adicionó a una solución de ácido clorhídrico (0.8mL) y H₂O (4.8mL). Se preparó una solución de NaNO₂ (0.64g, 9.33mmol) en H₂O (3.2mL). Se

preparó una solución de NaN_3 (0.76g, 11.76mmol) en H_2O (3.2mL). Las tres soluciones fueron preparadas en un baño de hielos. Manteniendo el baño de hielos, se agregó la solución de nitrito de sodio gota a gota a la solución de anilina dejándola en reposo durante 30 min. Se agregó la solución de azida de sodio a la solución de anilina manteniendo una agitación constante y posteriormente se dejó en reposo durante 30 minutos a temperatura ambiente. Tras los 30 minutos de reacción se llevó la solución de reacción final a enfriar en baño de hielo para poder ser filtrada al vacío. Se realizaron varios lavados con H_2O fría (1.5mL) y se dejó secar el producto final.

- Síntesis *p*-Nitrofenilazida y *m*-Nitrofenilazida ($\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$)

La Nitroanilina (1g, 6.09mmol) se adicionó a una solución de ácido clorhídrico (0.6mL) y H_2O (3.7mL). Se preparó una solución de NaNO_2 (0.50g, 7.25mmol) en H_2O (2.5mL). Se preparó una solución de NaN_3 (0.59g, 9.14mmol) en H_2O (2.5mL). Las tres soluciones fueron preparadas en un baño de hielos. Manteniendo el baño de hielos, se agregó la solución de nitrito de sodio gota a gota a la solución de anilina dejándola en reposo durante 30 min. Se agregó la solución de azida de sodio a la solución de anilina manteniendo una agitación constante y posteriormente se dejó en reposo durante 30 minutos a temperatura ambiente. Tras los 30 minutos de reacción se llevó la solución de reacción final a enfriar en baño de hielo para poder ser filtrada al vacío. Se realizaron varios lavados con H_2O fría (1.5mL) y se dejó secar el producto final.

Para la síntesis de la arilazida con grupo amida se realizaron dos etapas previas a la azidación del grupo amina. A continuación, se detallarán dichas metodologías.

- Síntesis de *N*-(4-nitro)fenilacetamida ($\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$)

Se agregó anhídrido acético (1mL, 10.58mmol) y ácido acético (2mL, 34.97mmol) a nitroanilina (1g, 7.24mmol) y se llevó a reflujo durante 2h. Posteriormente se enfrió la mezcla de reacción en baño de hielos precipitando el producto de reacción.

- Síntesis de *N*-(4-amino)fenilacetamida ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$)

N-(4-nitro)fenilacetamida (1g, 6.09mmol) con $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6.18g, 27.39mmol) en AcOEt/EtOH 1:1 se llevó a reflujo durante 4 horas. Al concluir el tiempo de reacción se neutralizó la mezcla reacción con una solución de NaHCO_3 en EtOH hasta pH neutro. Posteriormente se filtró al vacío con celita (aluminato tricálcico) haciendo lavados con EtOH obteniéndose el producto en la fase líquida. Finalmente, fue llevado a sequedad al vacío.

Tras la obtención de la *N*-(4-amino)fenilacetamida se realizó la misma metodología para transformar el grupo amina al grupo azida que se detalló anteriormente.

Para la caracterización y seguimiento de las arilazidas obtenidas se utilizó la espectroscopia de IR mediante el uso del espectrómetro Thermo Nicolet modelo Nexus 470 FT-IR bajo la técnica de transmisión sobre pastillas de KBr.

4.2.2 Temperaturas de descomposición media

Para la obtención de arilnitrenos utilizamos la termólisis de azidas. Para asegurar la obtención del grupo nitreno y que la reacción fuera completa se buscó la temperatura en la cual se perdiera la mitad de la masa de la fenilazida. El tiempo óptimo de reacción (5 minutos) fue determinado a partir de una serie de pruebas con fenilazida a distintos tiempos (1, 2, 3, ... minutos) manteniendo una temperatura constante de 170°C, para posteriormente definir el intervalo de temperaturas que serían las escogidas para completar el estudio de termólisis del resto de arilazidas.

El seguimiento de termólisis de reacción se llevó a cabo vía cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) en fase normal con un controlador de bomba marca Waters modelo 600 controller, un sistema de bombas marca Waters modelo 600 pump y detector de arreglo de diodos marca Waters modelo 2996. Se usó una mezcla de AcOET/hex. al 10% como fase móvil y una columna YMC PACK-SIL de gel de sílice como fase estacionaria. La metodología que se detalla a continuación se empleó para las todas arilazidas obtenidas.

Se encapsuló fenilazida (1µg, 8.39nmol) en un capilar, el cual fue sumergido en un baño de silicona durante 5 minutos a temperatura constante (160, 170, 180, 190 y 200°C). Posteriormente se dejó enfriar el capilar para ser triturado y se extrajo la mezcla de transformación con una disolución de acetato de etilo-hexano al 10% para llevarse a un aforo de 1mL de la misma mezcla de disolvente. Finalmente, se realizó la inyección de 10µL de la solución final al equipo de HPLC en corridas de 10 minutos.

Se fijó como punto máximo del intervalo de temperaturas el valor de 200°C, ya que a temperaturas mayores la descomposición de la arilazida era completa. Para el control de la temperatura se usó una placa isotérmica marca Fisher Scientific modelo SP88857290.

Capítulo 5

Resultados y discusión

Una de las metas del presente trabajo de investigación fue delinear el trabajo experimental a partir de los resultados teóricos obtenidos, razón por la cual, en esta sección iniciaremos con los resultados teóricos y su discusión.

Ya que la reactividad de las arilazidas (Ar-N_3) tiene como punto clave la formación y estabilidad del intermediario reactivo arilnitreno, comenzaremos con los resultados del sistema de arilnitrenos. Las bases de datos con los índices de reactividad globales obtenidas para los sistemas de arilazidas y arilnitrenos tanto en fase gas como en presencia de solvente se encuentran en la sección de anexos.

5.1 Arilnitrenos

Como mencionamos anteriormente, los arilnitrenos presentan multiplicidades de singulete y triplete. La revisión de la literatura señala que el arilnitreno singulete adopta dos estructuras isoelectrónicas (ver figura 1), una de ellas es capa cerrada y la otra como capa abierta ¹, por lo que al estudiar los arilnitrenos tendremos que considerar tres estructuras isoelectrónicas: arilnitrenos singulete de capa abierta (1A2), arilnitrenos singulete de capa cerrada (1A1) y arilnitrenos triplete (3A2).

Como punto inicial para analizar la estabilidad y reactividad de los arilnitrenos (Ar-N) observaremos como el intermediario depende de tres factores: la presencia de los sustituyentes en el anillo de benceno, la posición de estos grupos y por la multiplicidad que presenten estos arilnitrenos.

Para ofrecer una interpretación más esquematizada de los resultados de los arilnitrenos (Ar-N), creamos tres bloques, el primero sobre la validación del nivel de teoría, el segundo con los índices de reactividad global, Gaps y el tercero con la justificación de los resultados.

5.1.1 Validación del nivel de teoría

Para esta sección, se buscó en la literatura valores experimentales reportados para el sistema arilnitrenos. Sin embargo, hay pocos datos por lo que nos limitaremos a comparar con la afinidad electrónica obtenida por McDonald & Davidson en 1993 y algunos valores de Gaps recopilados por Gritsan & Platz en 2006.

Para el caso del fenilnitreno (figura 2) se encontraron los valores experimentales adiabáticos obtenidos por McDonald & Davidson, siendo 1.43 eV para el fenilnitreno triplete y 2.224 eV para el fenilnitreno singulete. En la tabla 1 se muestran los valores de la afinidad

electrónica calculados por nosotros para el fenilnitreno a los niveles M062X/6-311++G(2d,2p) y B3LYP/6-311++G(2d,2p) de teoría que a su vez muestra el porcentaje de error respecto al valor experimental reportado, obtenido a partir de la comparación de los diferentes 1A2 y 1A1 (vertical o adiabático) con el fenilnitreno singulete experimental; y por otro lado el 3A2 (vertical o adiabático) con el fenilnitreno triplete experimental.

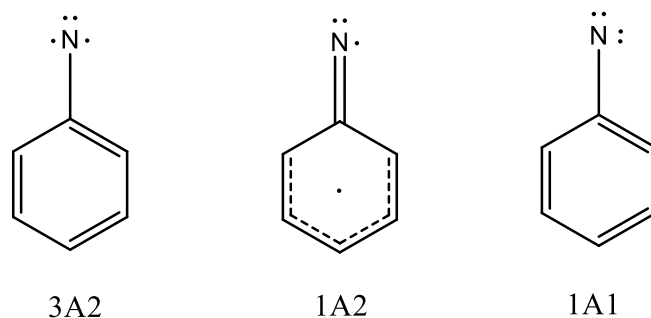


Figura 2. Estructuras del Fenilnitreno en sus estados Triplete (3A2), singulete de capa abierta (1A2) y singulete de capa cerrada (1A1).

Tabla 1. Validación del nivel de teoría (se usó el mismo valor de afinidad electrónica experimental para comparar el resultado vertical y el adiabático).

Nivel de teoría	A (eV)	Aexp (eV)	% Error
3A2-B3LYP/6-311++G(2p,2d) Vertical	1.34	1.43	-0.063
3A2-M062X/6-311++G(2p,2d) Vertical	1.32		-0.080
3A2-B3LYP/6-311++G(2p,2d) Adiabático	1.41		-0.017
3A2 M062X/6-311++G(2p,2d) Adiabático	1.41		-0.012
1A2-B3LYP/6-311++G(2p,2d) - Vertical	1.86	2.224	-0.163
1A2 M062X/6-311++G(2p,2d) - Vertical	2.08		-0.066
1A2-B3LYP/6-311++G(2p,2d) - Adiabático	1.94		-0.126
1A2 M062X/6-311++G(2p,2d) Adiabático	2.19		-0.013
1A1-B3LYP/6-311++G(2p,2d) - Vertical	2.69		0.210
1A1 M062X/6-311++G(2p,2d) - Vertical	2.86		0.287
1A1-B3LYP/6-311++G(2p,2d) - Adiabático	2.77		0.244

1A1 M062X/6-311++G(2p,2d) Adiabático	2.94		0.323
---	-------------	--	--------------

Tras analizar los resultados de la tabla 1, se observa que los resultados teóricos son muy cercanos al valor experimental. Con lo que se infiere, que el nivel de teoría M062X/6-311++g(2d,2p) es adecuado para estudiar las propiedades del sistema arilnitreno (Ar-N).

Aparte se realizó la comparación entre los valores del Gap(s-t) encontrados en la literatura para el fenilnitreno (Ph-N) y los valores calculados por nosotros y por varios autores. Los valores experimentales fueron obtenidos por Travers y colaboradores en 1992 y McDonald y Davidson en 1993³³.

Tras analizar la tabla 2, se puede concluir que la selección del nivel de teoría M06-2X/6-311++G(2d,2p) para el presente trabajo de investigación es adecuada, pues en la predicción de los estados isoelectrónicos de los arilnitrenos se han obtenido resultados muy próximos a los anteriormente calculados con otros niveles de teoría y a los valores experimentales.

Ahora que hemos validado el nivel de teoría empleado para el presente trabajo, tendremos la certeza que los valores obtenidos en este trabajo serán confiables y que podrán ser tomados para la predicción de las propiedades de reactividad del sistema de arilnitrenos (Ar-N).

Tabla 2. Comparación Gap(s-t) fenilnitreno (las casos de capa abierta fueron calculados usando la versión spin unrestricted y los casos de capa cerrada fueron calculados usando la versión de spin restricted).

Método	Gap s-t (kcal/mol) (1A1-3A2)	Gap s-t (kcal/mol) (1A2-3A2)	Referencia
B3LYP/6-31+G(d)	-	30.7	³⁴ .
M06-2X/6-311++G(2p,2d)	18	35.3	Este trabajo
CISD+Q/DZ+d	18.3	32.4	1
σ-S,π-SDCI/6-31G*// CASSCF(8,8)/3-21G	18.3	38.7	1
SDCI/6-31G*//CASSCF(8,8)/3-21G	18.3	30.6	1
CASSCF(8,8)/6-31G*	14.5	42.2	1
CASPT2(8,8)/6-311G(2d,p)// CASSCF(8,8)/6-31G*	18.5	36.9	1
BLYP/cc-pVTZ//BLYP/cc-pVDZ	-	29.5	1
CCSD(T)/cc-pVDZ//	-	35.2	1

CASSCF(8,8)/cc-pVDZ			
(U)BPW91/cc-pVDZ	14.3	-	1
(U)B3LYP/6-31G*	14.8	-	1
Experimental	18 \pm 2	-	33
Experimental	18.3 \pm 0.7	30 \pm 5	35

5.1.2 Índices de reactividad globales y Gaps E

Dentro de esta sección se analizarán los Gaps triplete-singlete capa abierta y capa cerrada, así como el análisis de regresión lineal de los Gaps versus durezas y electrofilias globales de los sistemas arilnitrenos (Ar-N). Ver figura 3.

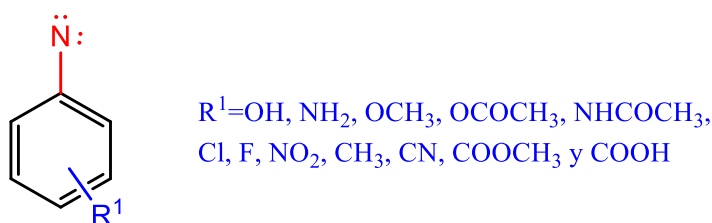


Figura 3. Estructura general de las moléculas del sistema de arilnitrenos.

5.1.2.1 Gap(s-t) del sistema arilnitrenos

En esta sección analizaremos la estabilidad energética de los estados triplete vs singlete de capa abierta y triplete vs. singlete de capa cerrada para los sistemas de arilnitrenos en fase gas y en presencia de solvente (difencil éter, bifenilo o nitrobeneno).

- Gaps s-t en fase gas

En primera instancia, analizaremos el efecto de la multiplicidad en sistema de arilnitrenos triplete vs arilnitrenos singlete de capa cerrada. Con ayuda de la figura 4, se logra observar una mayor estabilidad energética del arilnitreno al presentar una multiplicidad triplete, pues de acuerdo a la ecuación (12) todos los $\Delta E_{(s-t)}$ son positivos. Resultado que se observa tanto con sustituyentes de tipo EA como ED en el anillo de benceno.

$$\Delta E_{(s-t)} = E_{\text{singlete}} - E_{\text{triplete}} \quad (12)$$

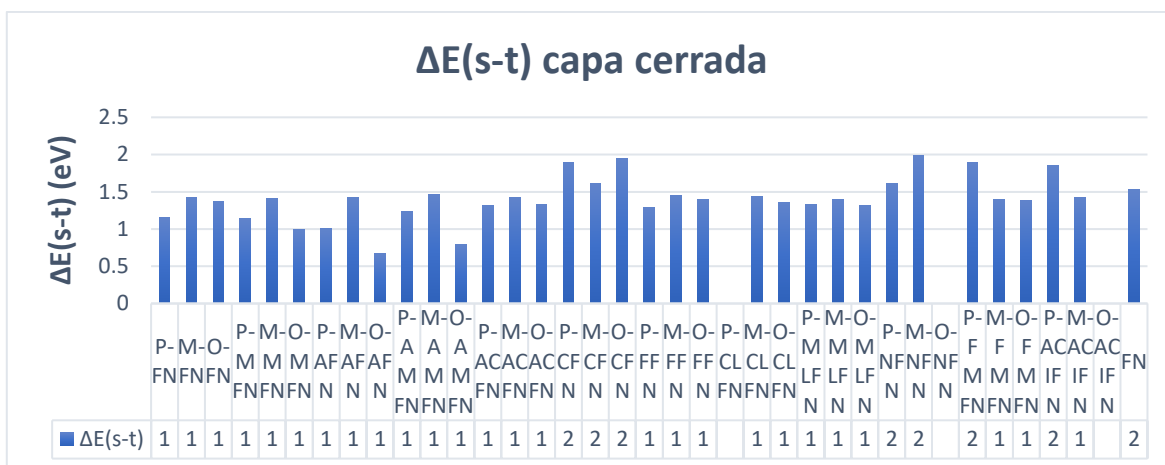


Figura 4. Resultados de $\Delta E(s-t)$ capa cerrada para cada sustituyente del sistema arilnitreno en fase gas (nota: los valores de E son negativos). Para ver la nomenclatura empleada para las diferentes arilnitrenos, así como las estructuras ver la tabla 1.

Por otro lado, la figura 5 muestra el Gap(s-t) con el singulete de capa abierta. Donde podemos observar como todos los Gaps son positivos, es decir, el arilnitreno triplete es más estable energéticamente que el singulete de capa abierta.

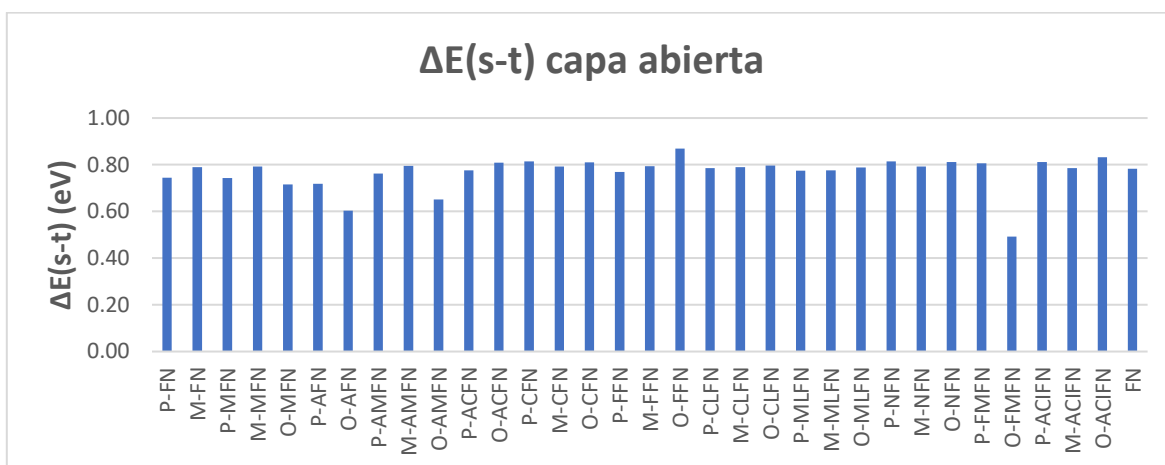


Figura 5. Resultados de $\Delta E(s-t)$ capa abierta para cada sustituyente del sistema arilnitreno en fase gas (nota: los valores de E son negativos). Para ver la nomenclatura empleada para las diferentes arilnitrenos, así como las estructuras ver la tabla 1.

Con el fin de analizar si la posición del sustituyente influye en la estabilidad del arilnitreno, se elaboró la figura 6, en la cual podemos observar como el $\Delta E(s-t)$ se ve alterado de manera escalonada en los arilnitrenos (Ar-N) mono-sustituidos en posición para y orto (figuras 6.a, 6.c, 6.d y 6.f). Lo cual sugiere que el grupo nitreno puede actuar como un orientador orto y para.

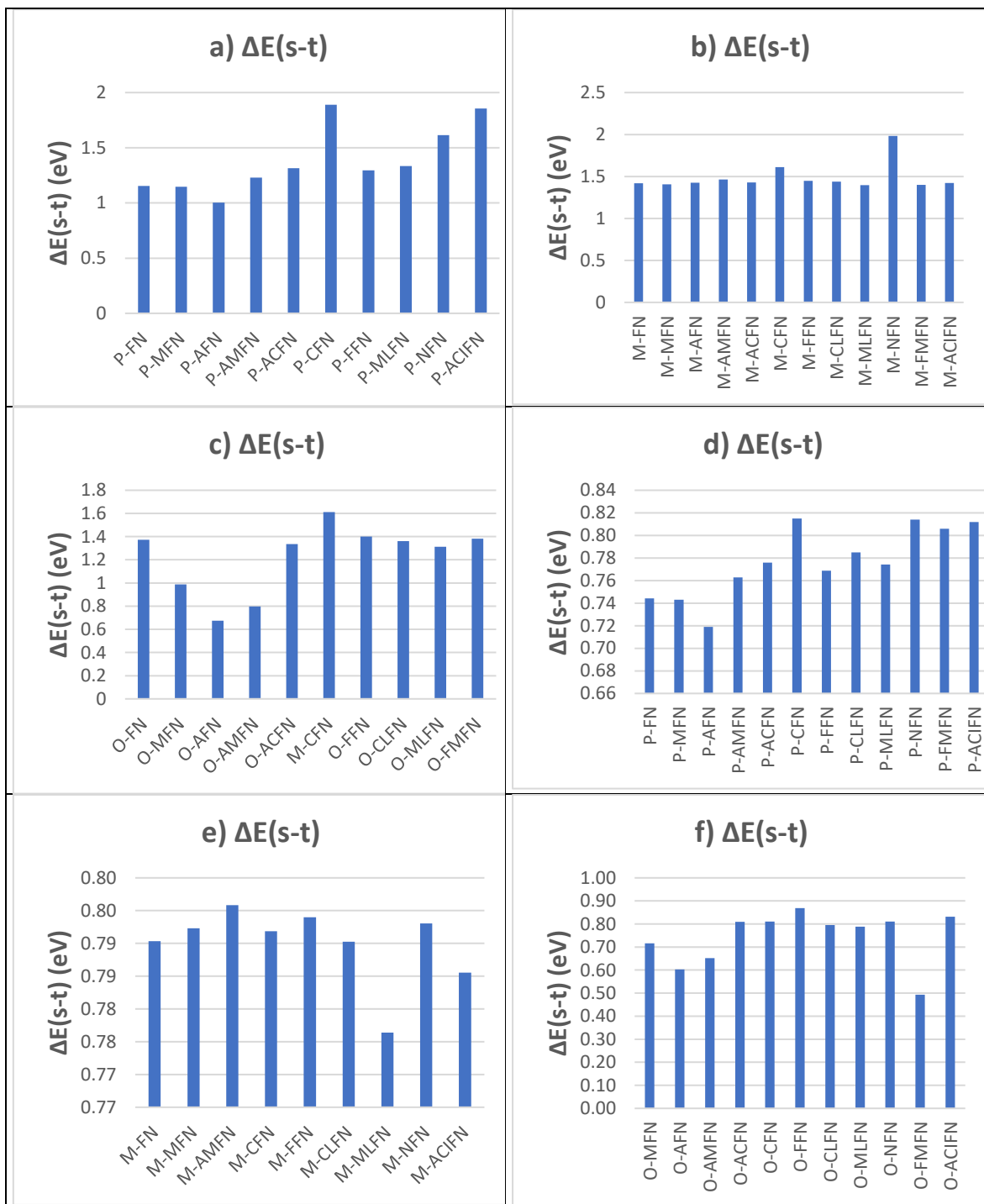


Figura 6. Resultados de $\Delta E(s-t)$ capa cerrada (a, b y c) $\Delta E(s-t)$ capa abierta (d, e y f) para cada sustituyente del sistema arilnitreno en fase gas.

Con el fin de visualizar el efecto que tenga la esfera de solvatación en el sistema de arilnitrenos analizaremos los Gaps (s-t) en presencia de solvente.

- Gaps s-t en presencia de solvente

Los cálculos de los arilnitrenos en presencia de solvente BF, DFE y NB no muestran diferencias significativas con respecto a los cálculos en fase gas; el estado triplete es más estable que el singlete (ver figuras 7-9).

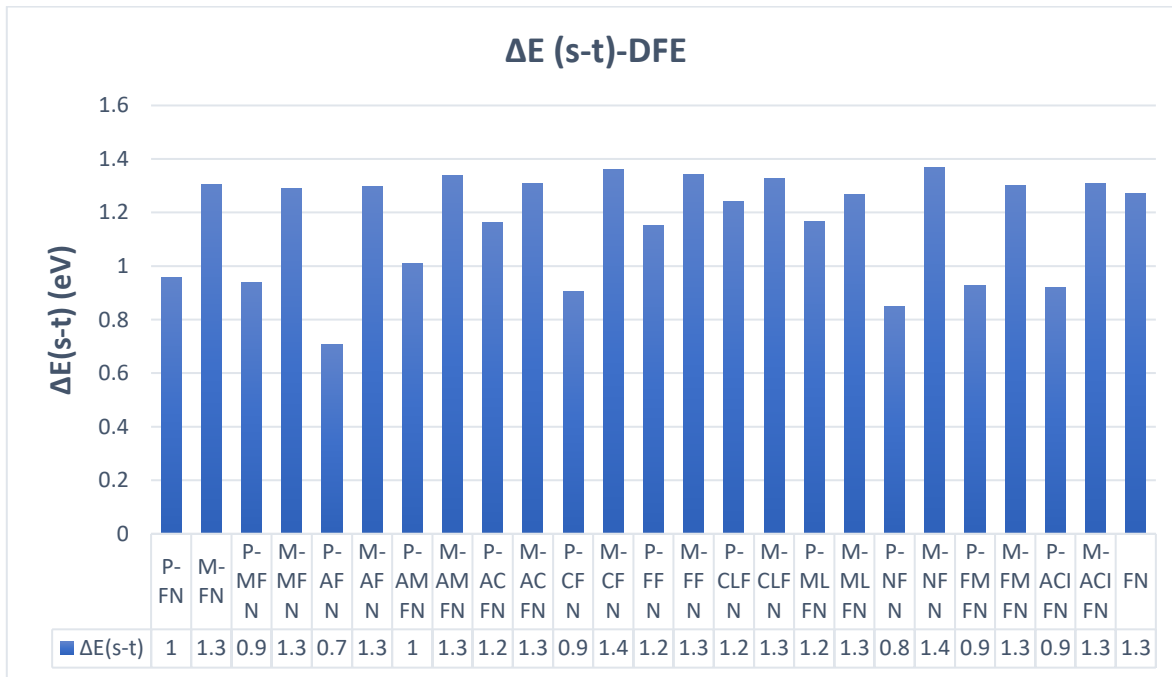


Figura 7. $\Delta E(s-t)$ para cada sustituyente del sistema arilnitreno-DFE.

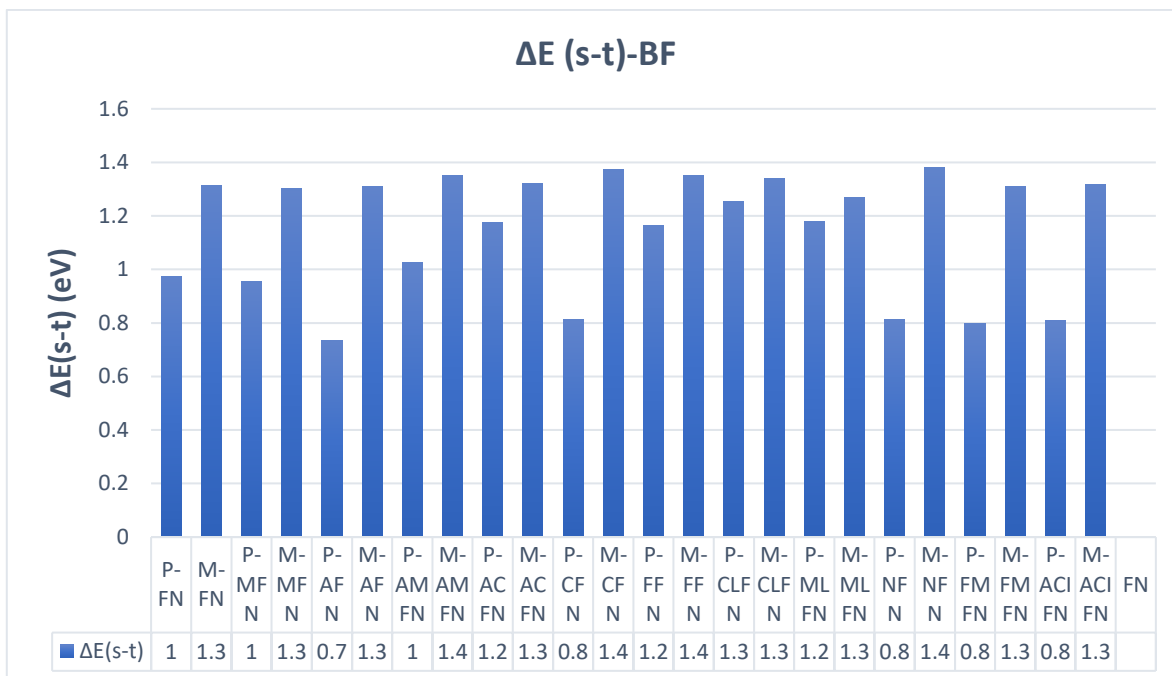


Figura 8. $\Delta E(s-t)$ para cada sustituyente del sistema arilnitreno-BF.

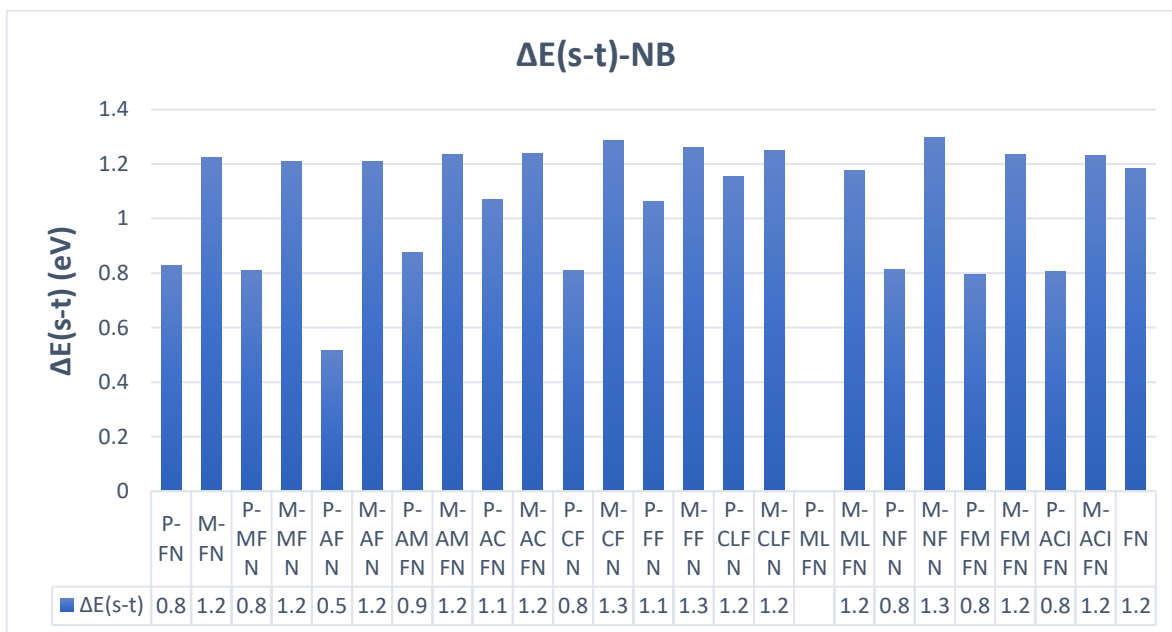


Figura 9. $\Delta E(s-t)$ para cada sustituyente del sistema arilnitreno-NB.

Si bien, las figuras 7, 8 y 9 corresponden al triplete vs singulete de capa cerrada, se obtuvieron resultados similares con el singulete de capa abierta, manifestándose una reducción del Gap(s-t) al igual que en la fase gas.

De igual manera, la influencia del sustituyente en la posición del arilnitreno se mantiene constante, pues es la posición *para* la que muestra una alteración escalonada a diferencia de la posición *meta*. Este efecto se manifiesta en cualquiera de los tres solventes (BF, NB y DFE).

5.1.2.2 Principio de máxima dureza del sistema arilnitrenos

Al analizar el Gap(s-t) en el sistema de arilnitrenos (Ar-N), surge la idea de compararlo con algunos de los índices de reactividad global de la DFT. Siendo el primero la dureza global con el fin de buscar si es aplicable el principio de máxima dureza, el cual correlaciona $\Delta E_{(s-t)}$ vs $\Delta\eta_{(s-t)}$.

- Gaps vs $\Delta\eta_{(s-t)}$ en fase gas

Como primera instancia analizaremos el $\Delta E_{(s-t)}$ vs el $\Delta\eta_{(s-t)}$ para el arilnitreno singulete de capa cerrada. Este $\Delta\eta_{(s-t)}$ fue obtenido mediante la ecuación 13, de manera que al tener resultados positivos o negativos podremos saber que arilnitreno es más duro.

Como resultado de esta comparación surge la figura 10, que muestra dos resultados muy importantes. El primero sobre el signo $\Delta\eta_{(s-t)}$, pues en todos los casos se poseen valores negativos, es decir, que el arilnitreno triplete es más duro que el arilnitreno singulete de capa cerrada. Este resultado se puede observar tanto en bencenos sustituidos con grupos ED como EA.

El segundo resultado es sobre la correlación entre el $\Delta E_{(s-t)}$ vs el $\Delta\eta_{(s-t)}$, pues se obtiene un valor de R^2 de 0.8267, con lo que se puede inferir que existe una buena correlación entre estos dos parámetros. Además, se logró descubrir que los puntos máximos de dureza y mínimos de energía corresponden a bencenos con grupos EA y, por otro lado, los puntos mínimos de dureza y máximos de energía corresponden a bencenos con grupos ED. Es decir, hay una clara evidencia del principio de máxima dureza en el sistema arilnitrenos en función de los sustituyentes presentes en los arilnitrenos (Ar-N).

$$\Delta\eta_{(s-t)} = \eta_{singlete} - \eta_{triplete} \quad (13)$$

$$\Delta E_{(s-t)} \propto -\Delta\eta_{(s-t)} \quad (14)$$

$$(\Delta\eta_{(s-t)} = -1.0696\Delta E + 0.1522) \quad (14.1)$$

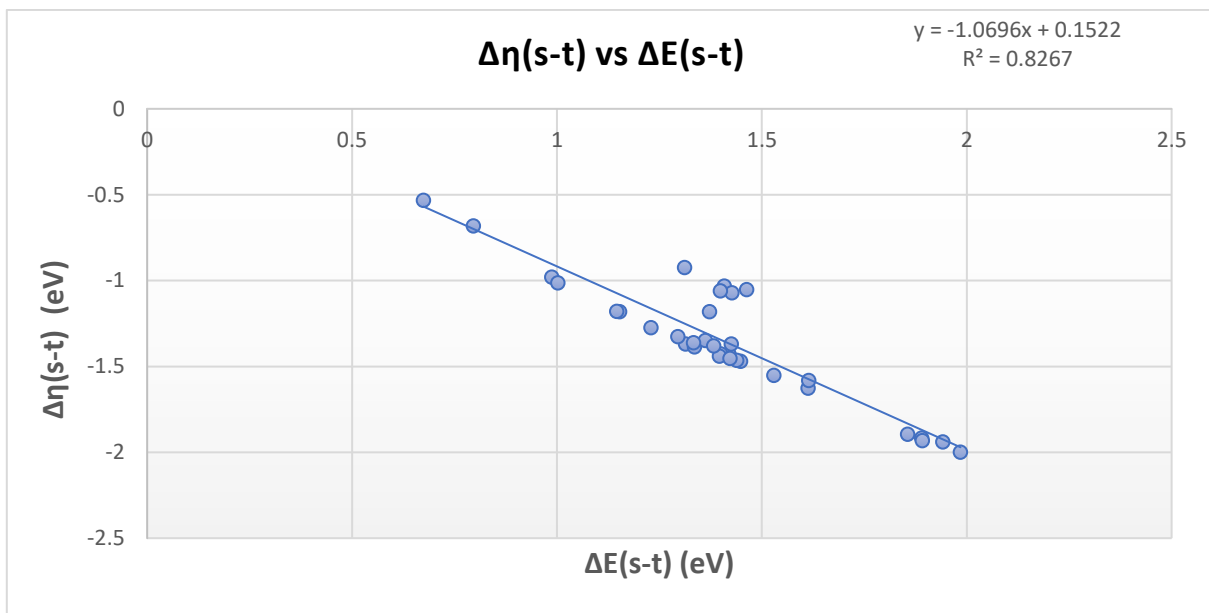


Figura 10. $\Delta\eta(s-t)$ vs $\Delta E(s-t)$ de capa cerrada en fase gas

Ahora analizaremos el caso con el arilnitreno singulete de capa abierta. La figura 11 al igual que la figura 10 muestra que el arilnitreno triplete es más duro que su homólogo singulete, pues todos los $\Delta\eta_{(s-t)}$ son negativos. Sin embargo, la figura 11 proporciona una mejor correlación entre los $\Delta E_{(s-t)}$ y $\Delta\eta_{(s-t)}$ con una R^2 de 0.8731. Es decir, que al presentarse el arilnitreno singulete de capa abierta se ejemplifica con mayor claridad el principio de máxima dureza.

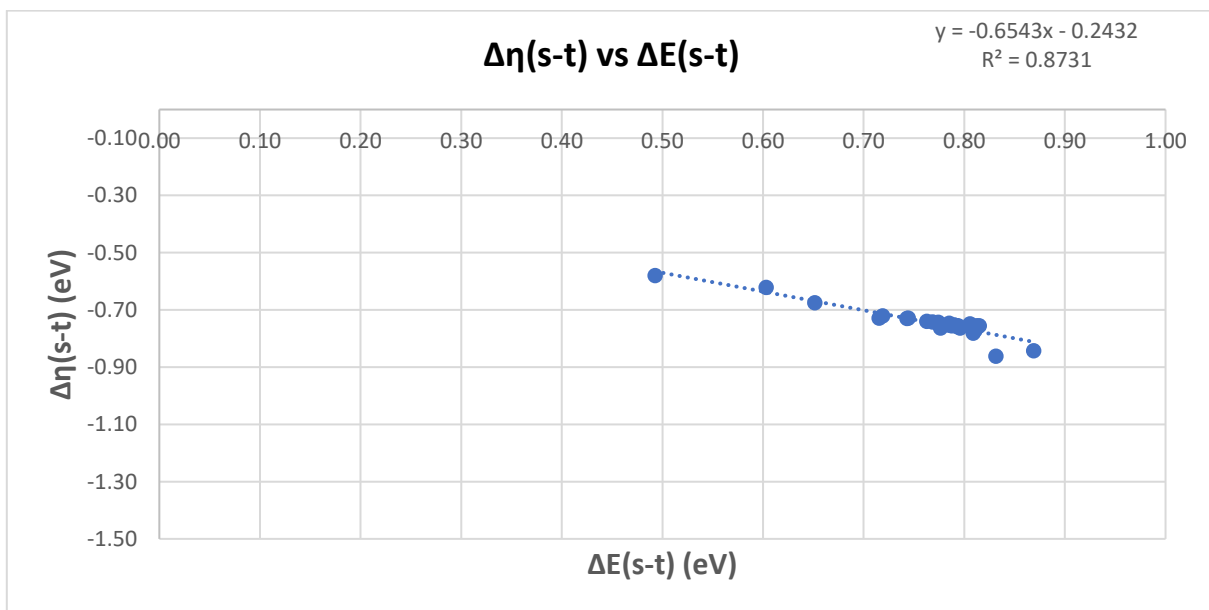


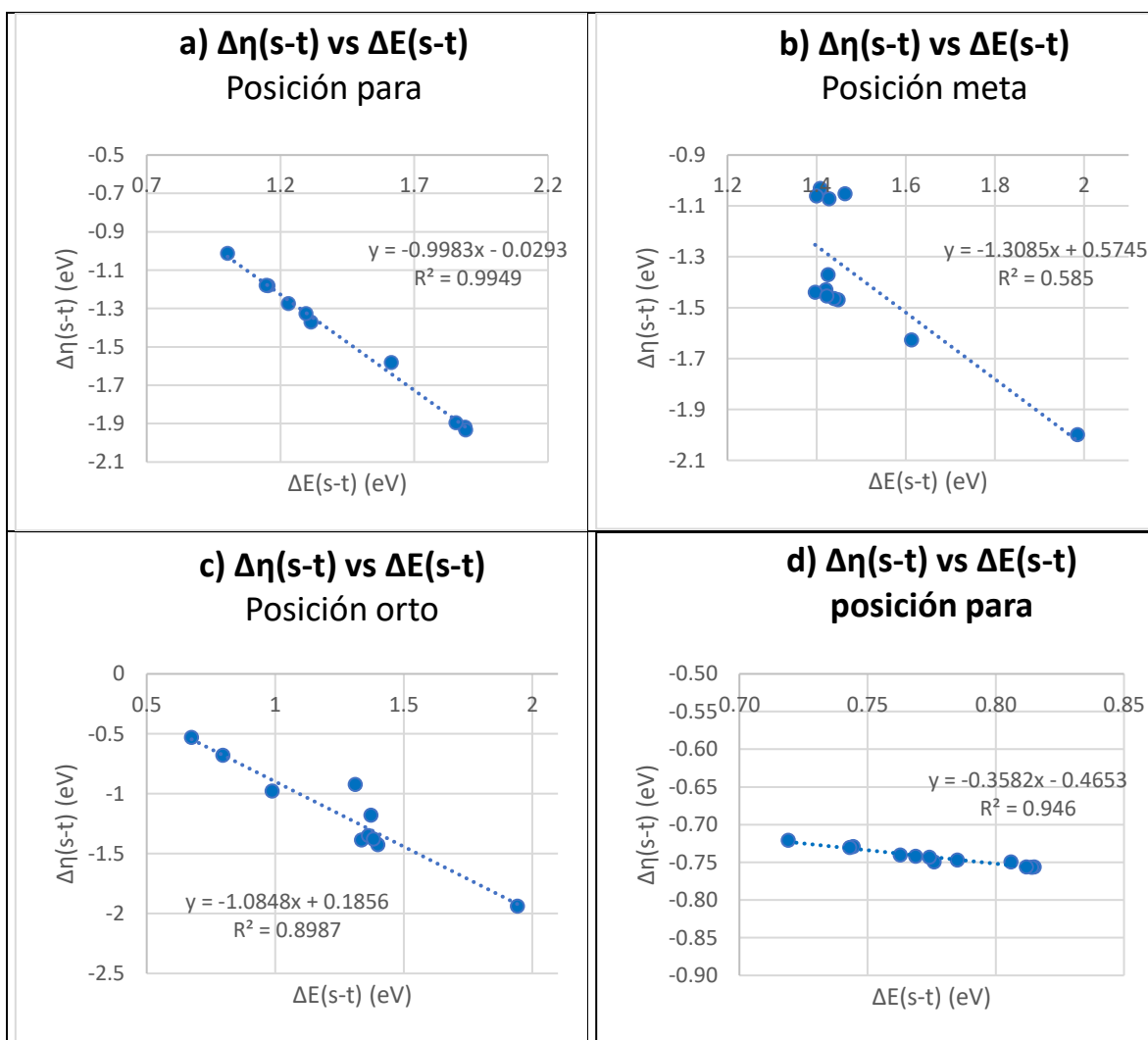
Figura 11. $\Delta\eta(s-t)$ vs $\Delta E(s-t)$ de capa abierta en fase gas.

Además, la tendencia a tener máximos de dureza con grupos EA y mínimos de dureza con grupos ED, no se ve alterada al presentarse el arilnitreno singulete de capa abierta.

De esta manera, queda confirmado que si existe un efecto sobre la estabilidad del arilnitreno al tener diferente tipo de sustituyentes en el anillo de benceno. Aumentando la estabilidad del arilnitreno al tener grupos EA y disminuyendo la estabilidad del arilnitreno al tener grupos ED en el anillo de benceno.

Gracias a la obtención de los puntos máximos y mínimos de la correlación en el sistema de arilnitrenos fue como se decidió tomar al grupo nitro (-NO₂) como sustituyente EA, al hidrógeno (H) y cloro (Cl) como sustituyentes neutros y a la amida (NHCOCH₃) como grupo ED para la síntesis de las arilazidas de la metodología experimental.

Como análisis posterior, se buscó el impacto de la posición para obtener las correlaciones de $\Delta E_{(s-t)}$ vs $\Delta\eta_{(s-t)}$.



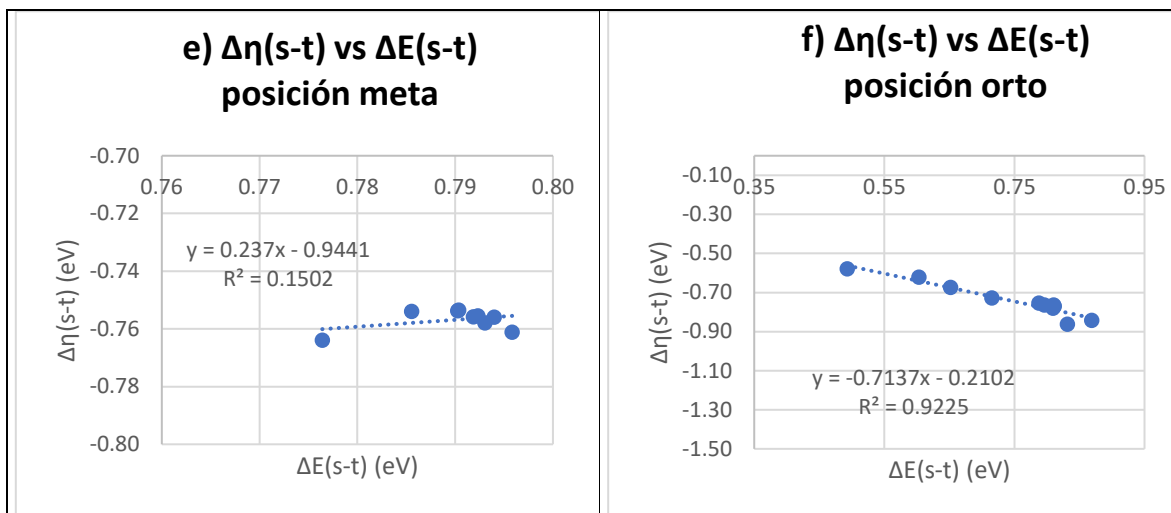


Figura 12. Resultados de $\Delta\eta(s-t)$ vs $\Delta E(s-t)$ de capa cerrada (a, b y c) y $\Delta\eta(s-t)$ vs $\Delta E(s-t)$ de capa abierta (d, e y f) para cada sustituyente del sistema arilnitreno en fase gas.

Como resultado destacable tras analizar la figura 12 se tiene que la posición que se ve mayormente favorecida es la *para* y posteriormente la *orto* pues muestran un aumento en la correlación entre $\Delta E(s-t)$ vs $\Delta\eta(s-t)$. Además, este efecto se observa tanto en los arilnitrenos de capa abierta como para los de capa cerrada. Con lo que se concluye que el grupo nitreno es un orientador *para* y *orto*, descartándose la posición *meta*, pues la correlación en dicha posición se ve enormemente perjudicada.

Además, la tendencia a tener máximos de dureza con grupos EA y mínimos de dureza con grupos ED, no se ve alterada al presentarse el arilnitreno singulete de capa abierta o capa cerrada o cambiar la posición del sustituyente.

A continuación, seguiremos con el análisis del efecto del solvente sobre estas comparaciones entre $\Delta E(s-t)$ vs $\Delta\eta(s-t)$.

- Gaps vs $\Delta\eta(s-t)$ en solvente DFE

Como primer caso analizaremos la presencia del solvente DFE. La figura 13 muestra como la correlación entre el $\Delta E(s-t)$ vs el $\Delta\eta(s-t)$ se mantiene constante, de manera que no se muestran efectos que alteren dicha correlación. Además de mantenerse el predominio de valores $\Delta\eta(s-t)$ positivos.

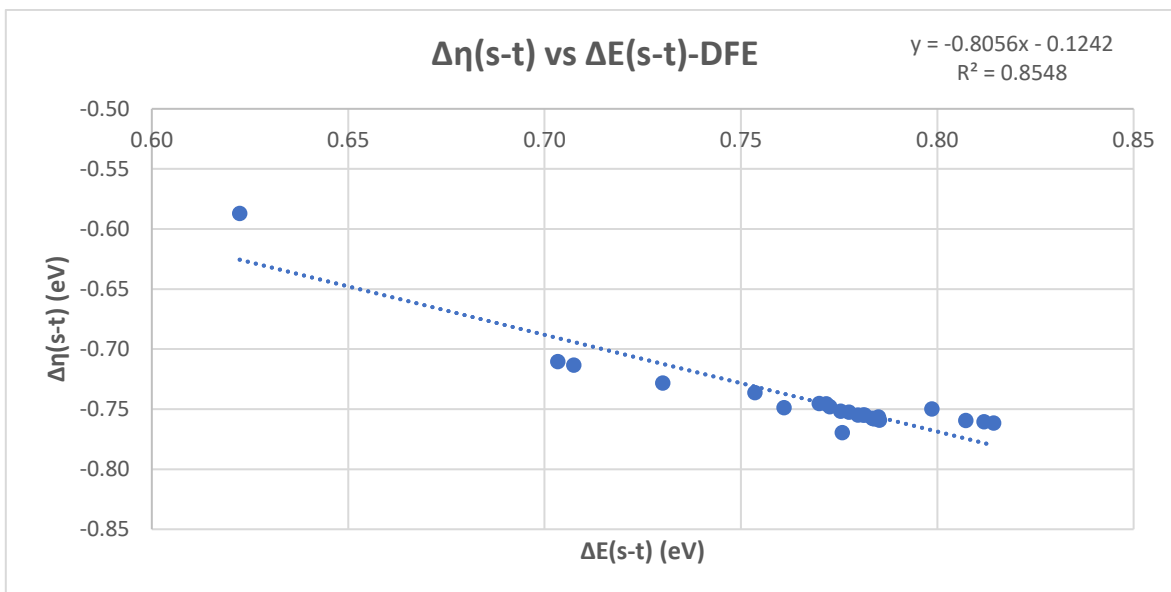


Figura 13. Δη(s-t) vs ΔE(s-t)-DFE.

- Gaps vs Δη(s-t) en solvente BF

Como segundo caso analizaremos la presencia del solvente BF. La figura 14 muestra como la correlación entre el $\Delta E_{(s-t)}$ vs el $\Delta \eta_{(s-t)}$ se mantiene constante, de manera que no se muestran efectos que alteren dicha correlación. Además de mantenerse el predominio de valores $\Delta \eta_{(s-t)}$ positivos.

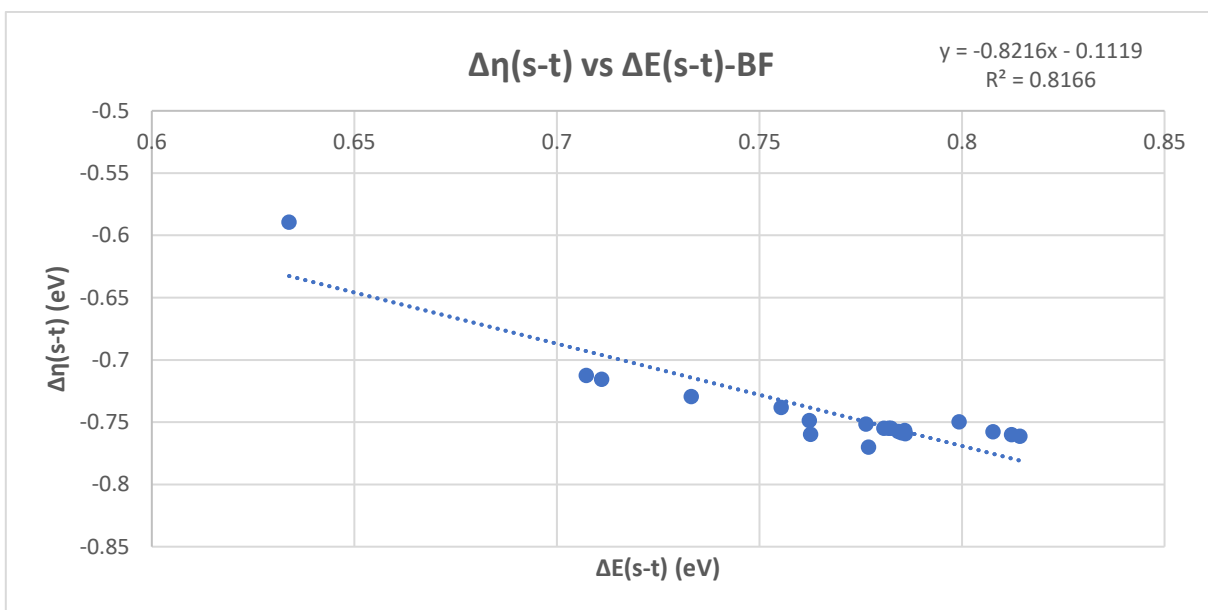


Figura 14. Δη(s-t) vs ΔE(s-t)-BF.

- Gaps vs $\Delta\eta_{(s-t)}$ en solvente NB

Como tercer caso analizaremos la presencia del solvente NB. La figura 15 muestra como la correlación entre el $\Delta E_{(s-t)}$ vs el $\Delta\eta_{(s-t)}$ se mantiene constante, de manera que no se muestran efectos que alteren dicha correlación. Además de mantenerse el predominio de valores $\Delta\eta_{(s-t)}$ positivos.

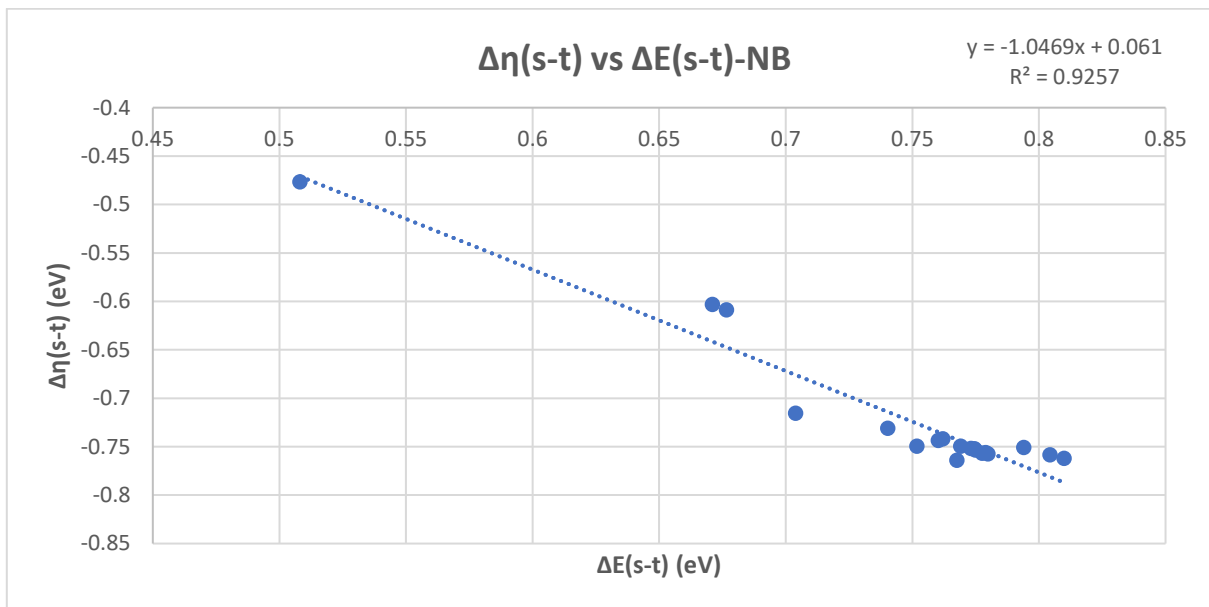


Figura 15. $\Delta\eta_{(s-t)}$ vs $\Delta E_{(s-t)}$ -NB.

Si bien, las figuras 13, 14 y 15 corresponden al triplete vs singulete de capa cerrada, se obtuvieron resultados similares con el singulete de capa abierta. Razón por la cual no se agregan los resultados con capa abierta en esta sección. Los resultados del singulete de capa abierta fueron agregados a la sección de anexos.

Ahora que analizamos el efecto de los diferentes solventes sobre el sistema de arilnitrenos (Ar-N), se pudieron observar ciertas semejanzas, pues la aplicación del principio de máxima dureza en todos los sistemas fue una constante. Además, en todos los casos se obtuvieron valores de $\Delta\eta_{(s-t)}$ negativos, que de acuerdo a la ecuación 13, se interpreta que los estados tripletes son más duros, aspecto que se puede relacionar con la estabilidad del intermediario. Por lo que, la presencia de solvente en el sistema de arilnitrenos no muestra diferencias significativas respecto al estado en fase gas.

5.1.2.3 Principio de mínima electrofilia del sistema arilnitrenos

Ahora que hemos encontrado en los arilnitrenos el principio de máxima dureza, surge la inquietud sobre si el principio de mínima electrofilia también podrá aplicarse a los arilnitrenos.

- Gaps vs $\Delta\omega_{(s-t)}$ en fase gas

Al igual que en la sección anterior, comenzaremos con la comparación entre el triplete vs el singulete de capa cerrada.

Tras realizar la comparación entre el $\Delta E_{(s-t)}$ y $\Delta\omega_{(s-t)}$ (figura 16) se observaron dos resultados. El primero sobre el $\Delta\omega_{(s-t)}$, donde se concluye que el arilnitreno singulete es más electrofílico que el triplete, pues de acuerdo a la ecuación 15, valores negativos indican que el estado triplete es más electrofílico y valores positivos indican que el estado singulete es más electrofílico.

El segundo resultado de la figura 16 es la obtención de la correlación del $\Delta E_{(s-t)}$ vs $\Delta\omega_{(s-t)}$ con una R^2 de 0.7407. Es decir, que el sistema de arilnitrenos (Ar-N) es un ejemplo del principio de mínima electrofilia, pues el arilnitreno que tiende a su menor energía posee la menor electrofilia. A su vez, se denota que los arilnitrenos con menor energía y menor electrofilia son aquellos con grupos EA en el anillo de benceno y, por otro lado, los arilnitrenos con mayores energías y mayores electrofilias son aquellos con grupos ED.

$$\Delta\omega_{(s-t)} = \omega_{singlete} - \omega_{triplete} \quad 15)$$

$$\Delta E_{(s-t)} \propto \Delta\omega_{(s-t)} \quad 16)$$

$$(\Delta\omega_{(s-t)} = 5.0317\Delta E - 4.7647) \quad 16.1)$$

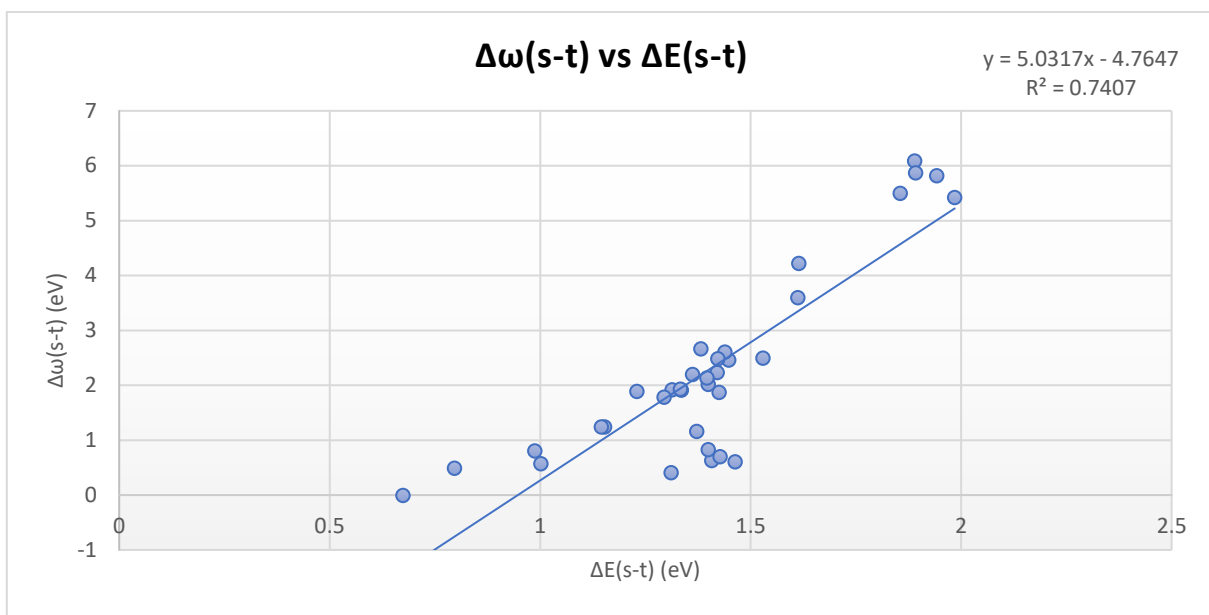


Figura 16. $\Delta\omega(s-t)$ vs $\Delta E(s-t)$ de capa cerrada en fase gas.

Con esto se puede concluir que, si existe un efecto del sustituyente sobre la estabilidad de los arilnitrenos, lo cual se ve reflejado con el principio de mínima electrofilia. Sin embargo, hay que denotar que la correlación es menor a la obtenida en el principio de máxima dureza. Ahora seguiremos con la comparación del singulete de capa abierta.

Gracias a la figura 17 se puede observar cómo el $\Delta\omega_{(s-t)}$ es positivo, es decir, que el arilnitreno singulete de capa abierta también es más electrofílico que su homólogo triplete. Sin embargo, la correlación entre $\Delta E_{(s-t)}$ vs $\Delta\omega_{(s-t)}$ se ve afectada al cambiar el singulete de capa cerrada a capa abierta probablemente debido a la interacción del grupo nitreno con los grupos orto substituidos.

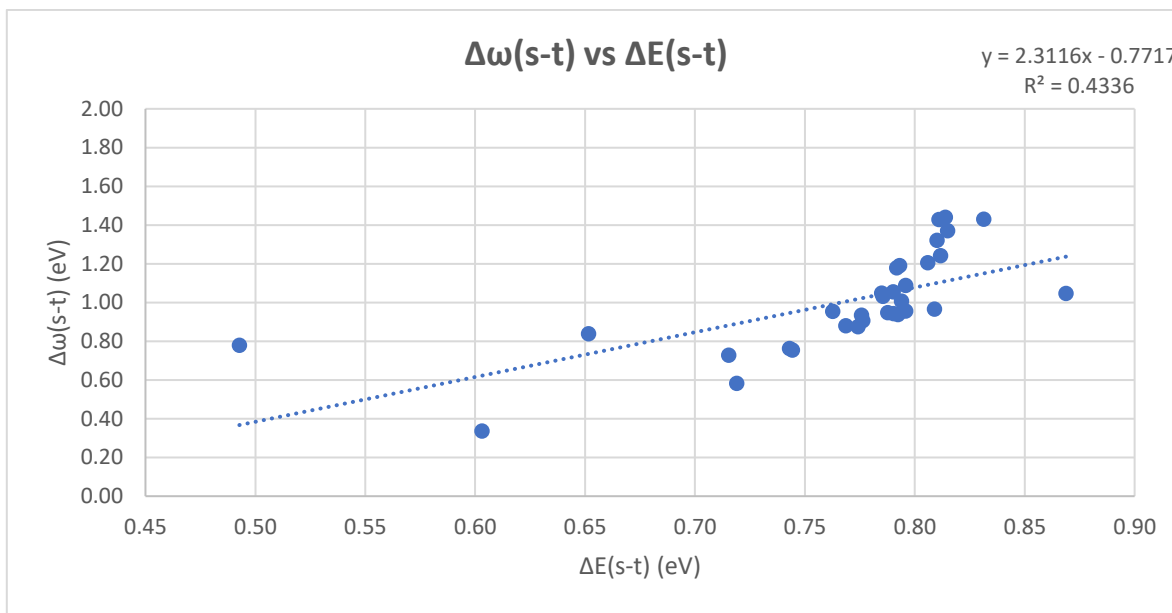
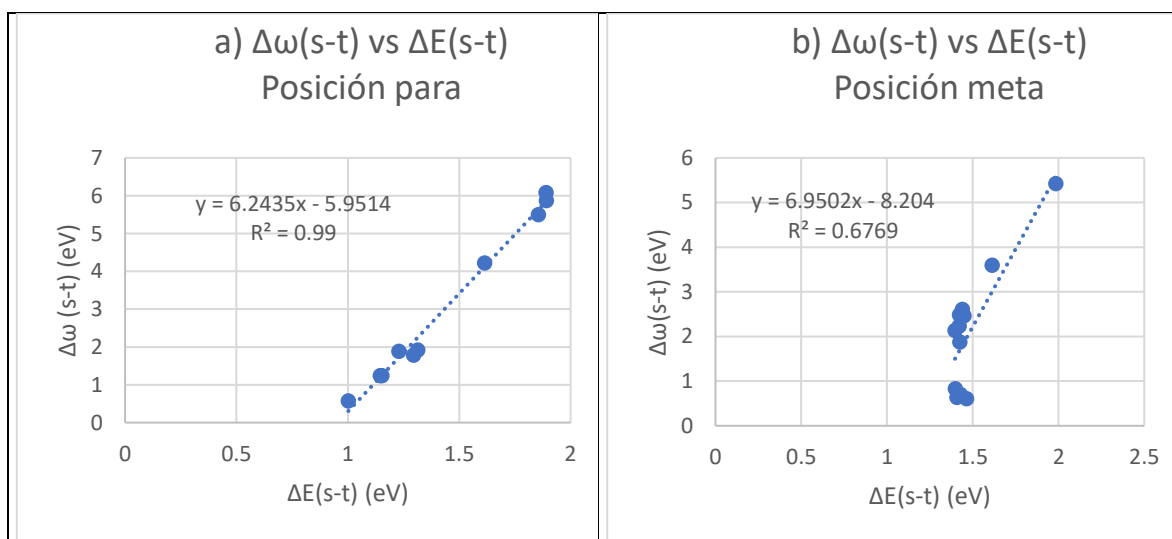


Figura 17. $\Delta\omega(s-t)$ vs $\Delta E(s-t)$ de capa abierta en fase gas.

Esta declaración se ve confirmada al separar el sistema de arilnitrenos de acuerdo a la posición del sustituyente. Gracias a las figuras 18.c y 18.f se puede observar una gran disminución de la correlación entre el $\Delta E_{(s-t)}$ y el $\Delta\omega_{(s-t)}$ al cambiar el singulete de capa cerrada a capa abierta. Lo cual confirma el aumento de la interacción entre el grupo nitreno y los grupos funcionales orto substituidos sobre el anillo de benceno.



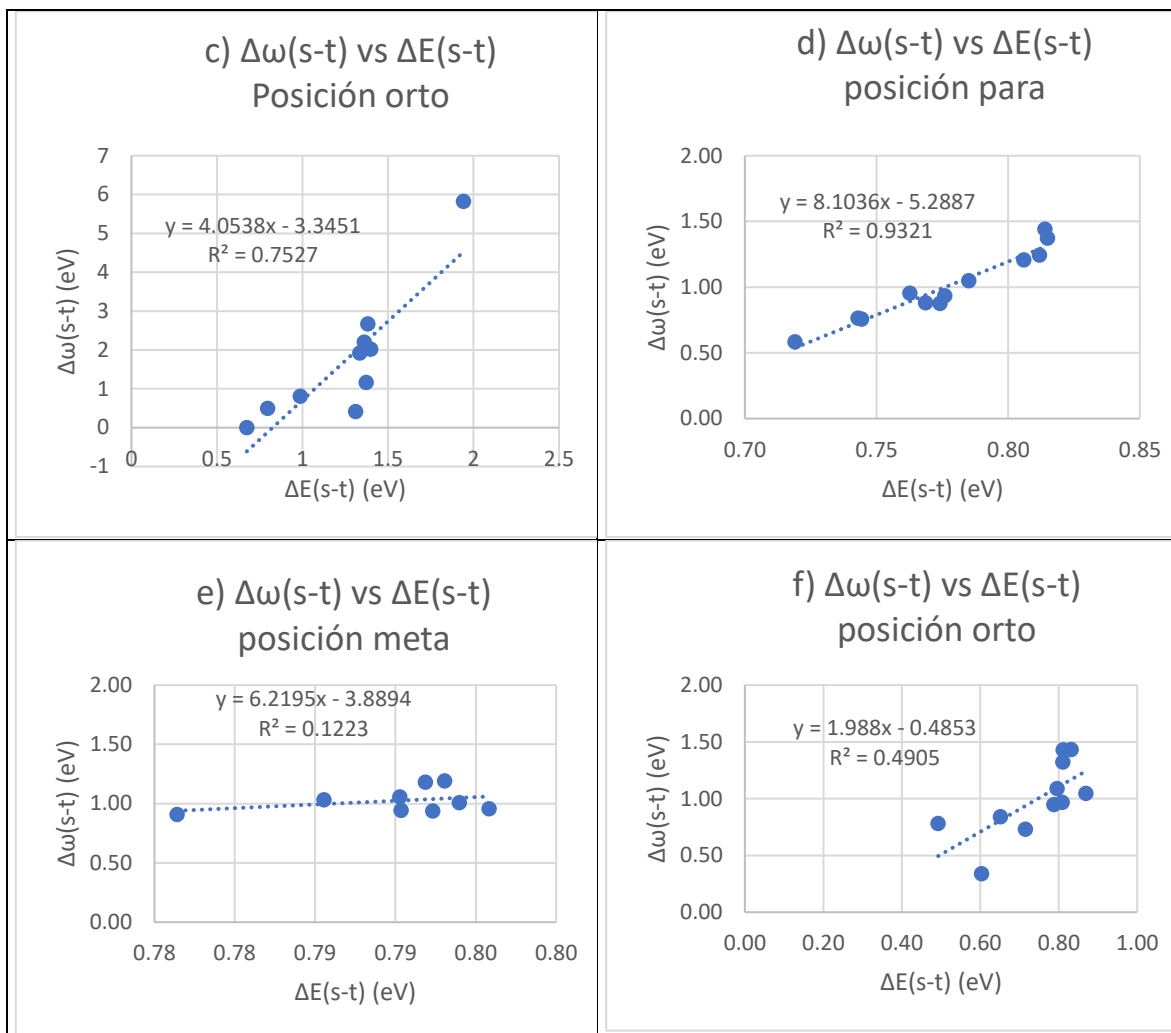


Figura 18. Resultados de $\Delta\omega(s-t)$ vs $\Delta E(s-t)$ de capa cerrada (a, b y c) y $\Delta\omega(s-t)$ vs $\Delta E(s-t)$ de capa abierta (d, e y f) para cada sustituyente del sistema arilnitreno en fase gas.

Por otro lado, se obtiene un aumento en la correlación entre $\Delta E_{(s-t)}$ vs $\Delta\omega_{(s-t)}$ al tener solo grupos para-sustituidos en el anillo de benceno a diferencia de las posiciones meta y orto que se muestran correlaciones malas (específicamente los casos 18.e y 18.f). Por lo que se concluye que es la posición *para* la favorecida para ser un ejemplo del principio de mínima electrofilia debido al impacto que tienen los sustituyentes de tipo EA y ED sobre la estabilidad del arilnitreno.

A continuación, seguiremos con el análisis del efecto del solvente sobre estas comparaciones entre $\Delta E(s-t)$ vs $\Delta\omega$.

- Gaps vs $\Delta\omega_{(s-t)}$ en solvente DFE

Como primer caso analizaremos la presencia del solvente DFE. La figura 19 muestra como la correlación entre el $\Delta E_{(s-t)}$ vs el $\Delta\omega_{(s-t)}$ se mantiene constante, ya que no se

muestran alteraciones en dicha correlación. Además de mantenerse el predominio de valores $\Delta\omega_{(s-t)}$ positivos.

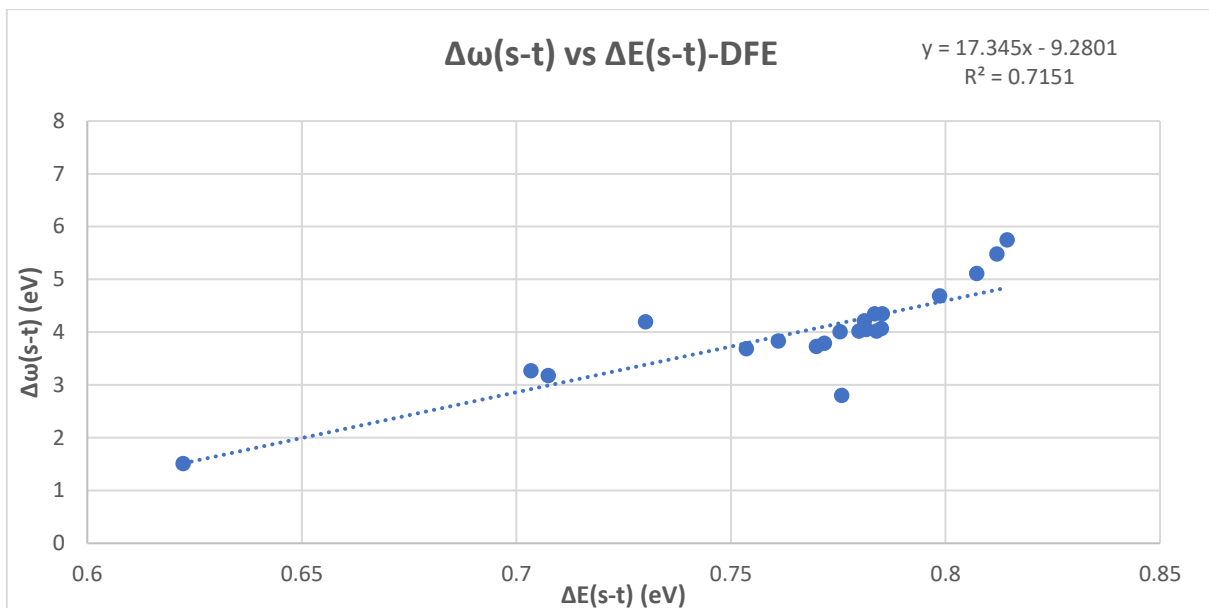


Figura 19. $\Delta\omega(s-t)$ vs $\Delta E(s-t)$ -DFE de capa cerrada.

- Gaps vs $\Delta\omega_{(s-t)}$ en solvente BF

Para el caso con BF como solvente, la figura 20 muestra como la correlación entre el $\Delta E_{(s-t)}$ vs el $\Delta\omega_{(s-t)}$ no presente cambios significativos al compararse con el sistema en fase gas (figura 16).

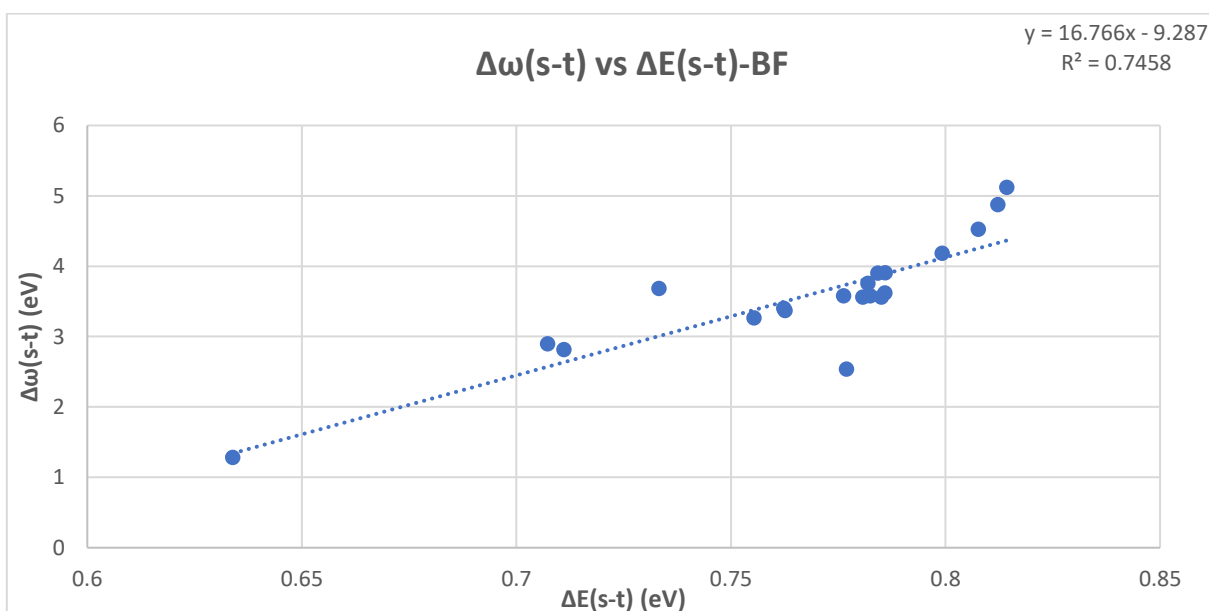


Figura 20 $\Delta\omega(s-t)$ vs $\Delta E(s-t)$ -BF de capa cerrada.

- Gaps vs $\Delta\omega(s-t)$ en solvente NB

Finalmente, al usar NB como solvente no existen cambios sobre la correlación entre el $\Delta E(s-t)$ vs el $\Delta\omega(s-t)$ al compararse con los anteriores sistemas de arilnitrenos, ya sea en fase gas o en presencia de alguno de los otros dos solventes (figura 21). Además de mantenerse el predominio de valores $\Delta\omega(s-t)$ positivos.

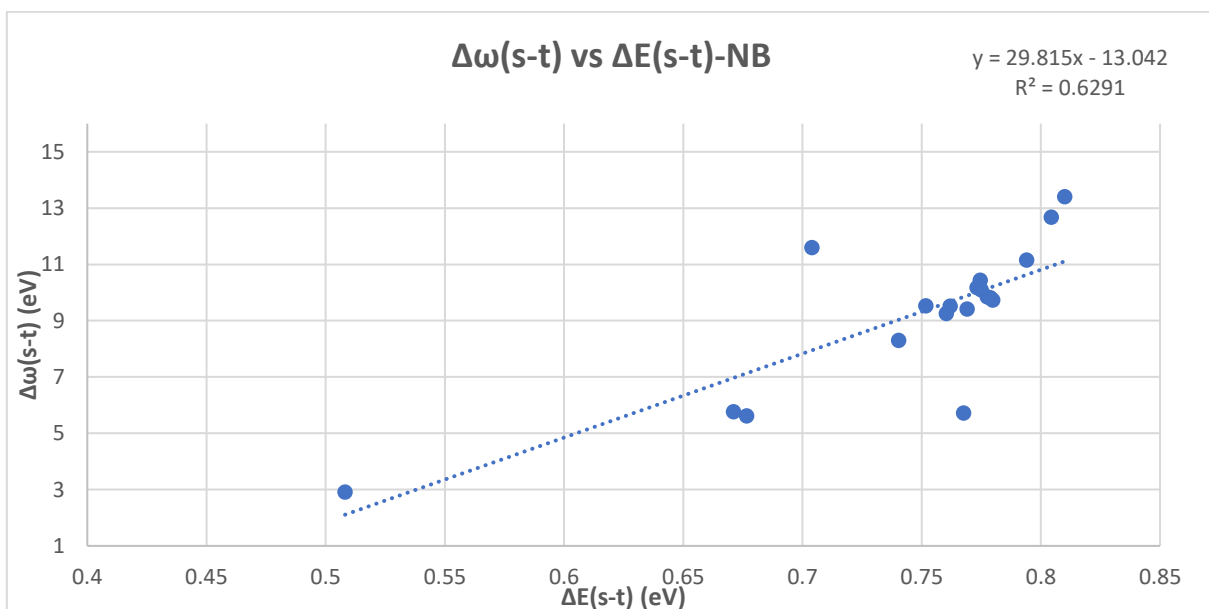


Figura 21. $\Delta\omega(s-t)$ vs $\Delta E(s-t)$ -NB de capa cerrada.

Si bien, las figuras 19, 20 y 21 corresponden al triplete vs singulete de capa cerrada, se obtuvieron resultados similares con el singulete de capa abierta. Razón por la cual no se agregan los resultados con capa abierta en esta sección. Los resultados del singulete de capa abierta fueron agregados a la sección de anexos

Al comparar los gráficos obtenidos de los arilnitrenos en fase gas y en presencia de solvente podemos ver ciertas semejanzas, pues pudimos observar la aplicación del principio de mínima electrofilia en todos los sistemas de arilnitrenos. Además, en todos los casos se obtuvieron valores de $\Delta\omega(s-t)$ positivos, que de acuerdo a la ecuación 15, se interpreta que los estados singulete s, ya sean de capa abierta o cerrada, son más electrofilicos, pudiéndose inferir que los estados singulete tienden a mayor inestabilidad respecto a los estados triplete.

Finalmente, podemos concluir que los sistemas arilnitrenos, ya sea en fase gas o en presencia de solvente, tienden a ser ejemplo del principio de máxima dureza y del principio de mínima electrofilia. Donde, podemos observar el impacto de los sustituyentes EA o ED, pues los arilnitrenos con mayor dureza, menor electrofilia y menor energía son aquellos con

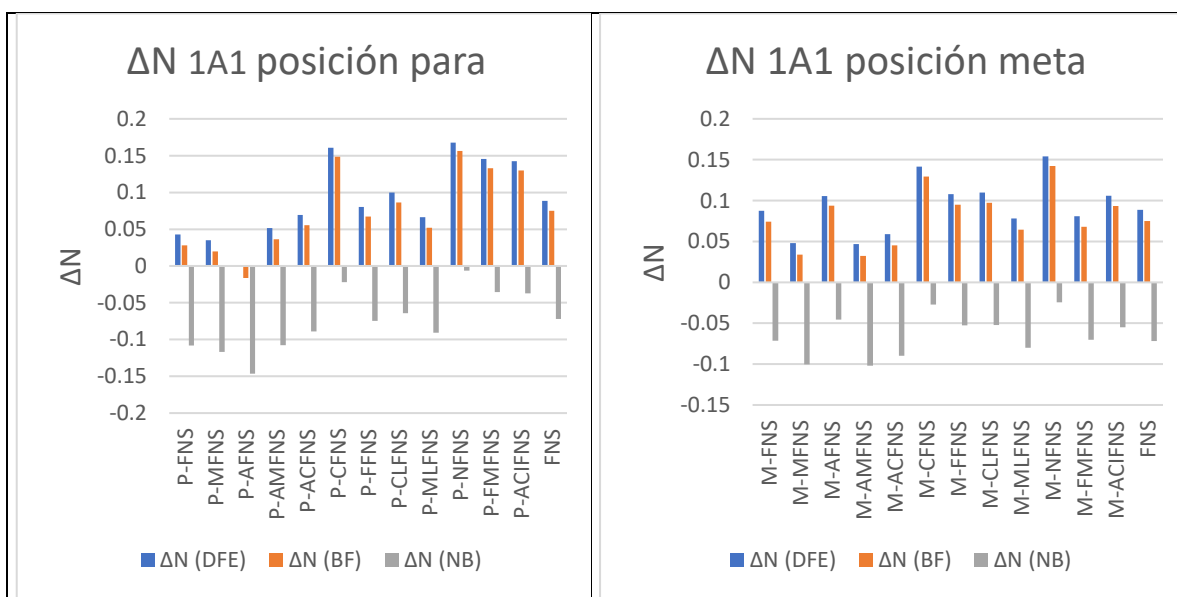
grupos EA en el anillo de benceno, caso contrario a los arilnitrenos con grupos ED en el anillo de benceno.

5.1.2.4 Principio de igualación de electronegatividades del sistema arilnitrenos

En el marco del principio de igualación de electronegatividades se puso a prueba el sistema de arilnitrenos singulete de capa abierta y cerrada, así como del estado triplete frente a los solventes: bifenilo (BF), nitrobeneno (NB) y difenil éter (DFE). A continuación, se muestran los resultados obtenidos.

- Arilnitreno singulete de capa cerrada (1A1)

La figura 22 muestra la interacción del arilnitreno singulete de capa cerrada frente a los tres solventes, los cuales también son sustratos de reacción. En ella se puede observar una tendencia de los arilnitrenos singulete de capa cerrada a fungir como especies donadoras de electrones hacia NB y como especies demandantes de electrones hacia DFE y BF.



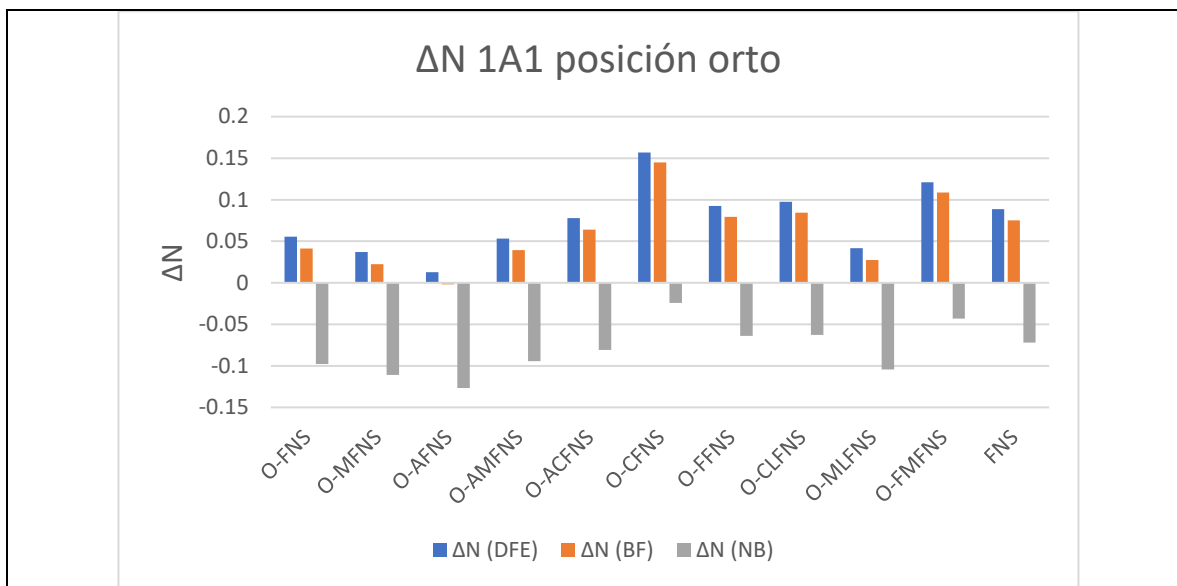


Figura 22. ΔN en arilnitrenos singulete de capa cerrada (1A1) frente a DFE (azul), BF (naranja) y nitrobenzeno (gris).

En función de la presencia de los sustituyentes se puede observar una ligera contribución (ΔN más negativos) a que los arilnitrenos actúen como especies electrodonadoras con grupos electrodonadores en el anillo de benceno. Y, por otro lado, una contribución (ΔN más positivos) a que los arilnitrenos actúen como especies electroattractores con grupos electrodonadores en el anillo de benceno.

- Arilnitreno singulete de capa abierta (1A2)

La figura 23 indica como es el ΔN al tener arilnitrenos singulete de capa abierta frente a los solventes BF, NB y DFE. En ella se puede observar la tendencia de los 1A2 a comportarse como especies electrodonadoras hacia NB y a comportarse como electroattractores hacia los sustratos DFE y BF al igual que su homólogo de capa cerrada (1A1).

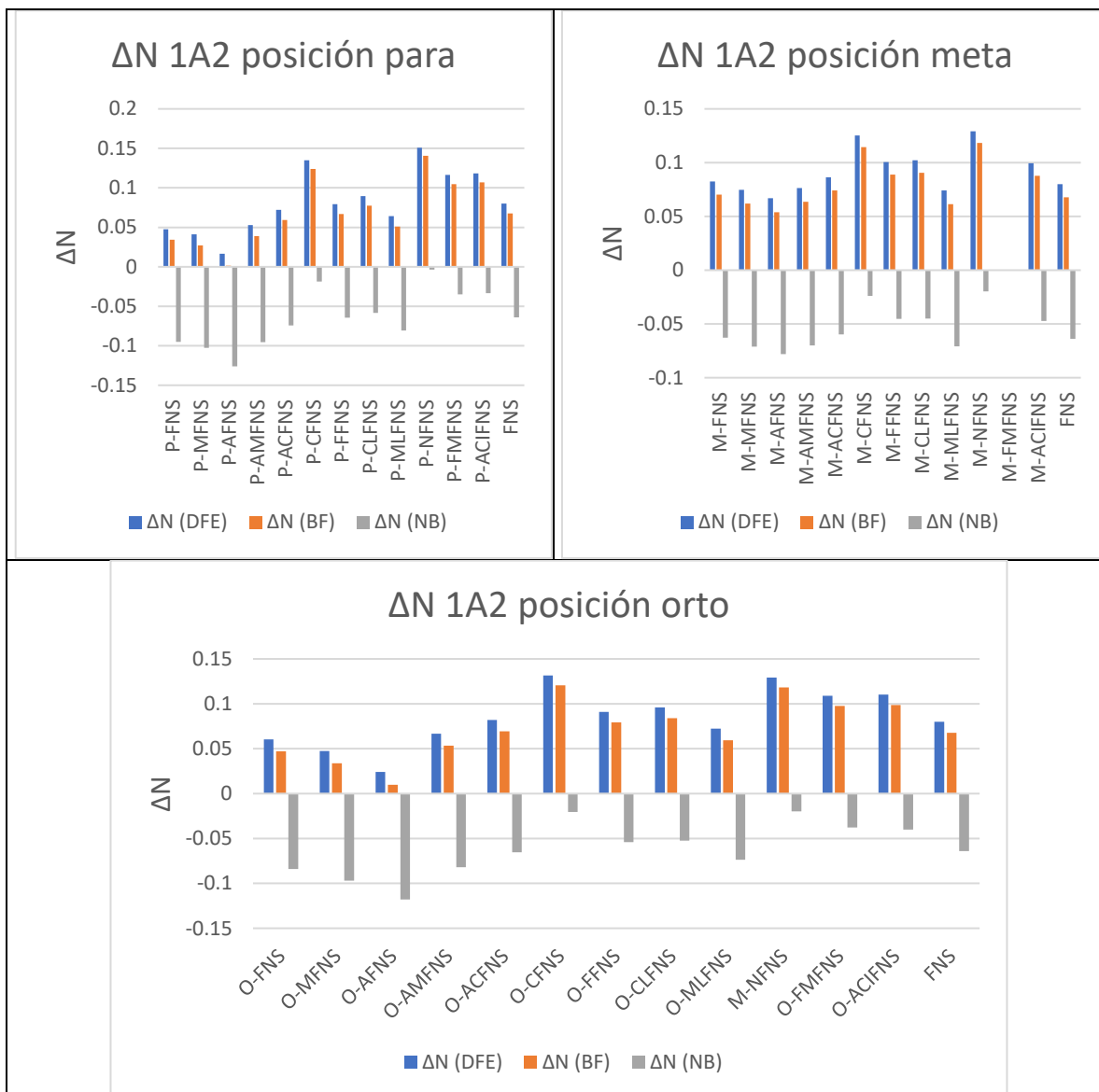


Figura 23. ΔN en arilnitrenos singlete de capa abierta (1A2) frente a DFE (azul), BF (naranja) y nitrobenzono (gris).

De igual forma que con los 1A1, el efecto de los sustituyentes EA o ED, sigue produciendo ΔN más positivos o ΔN más negativos respectivamente. Es decir, los arilnitrenos singlete de capa abierta son más electroattractores con grupos EA ante sustratos de tipo electrodonador (como BF y DFE) y, por otro lado, son más electrodonadores con grupos ED ante sustratos de tipo electroattractor (como NB).

- Arilnitreno triplete (3A2)

La figura 24 nos muestra la interacción del arilnitreno triplete frente a los solventes DFE, BF y NB, donde este tiene un comportamiento similar al arilnitreno singlete de capa cerrada.

Ya que el 3A2 actúa como especie electrodonadora ante NB y como especie electroattractora ante BF y DFE.



Figura 24. ΔN en arilnitrenos triplete (3A2) frente a DFE (azul), BF (naranja) y nitrobenzono (gris).

De igual forma que en la figura 22 y 23, el efecto que tiene los sustituyentes al estar presentes en el anillo de benceno es generar ΔN más positivos o ΔN más negativos con grupos electroattractor o electrodonador respectivamente. Es decir, arilnitrenos triplete más electrofílicos o nucleofílicos ante NB, BF y DFE.

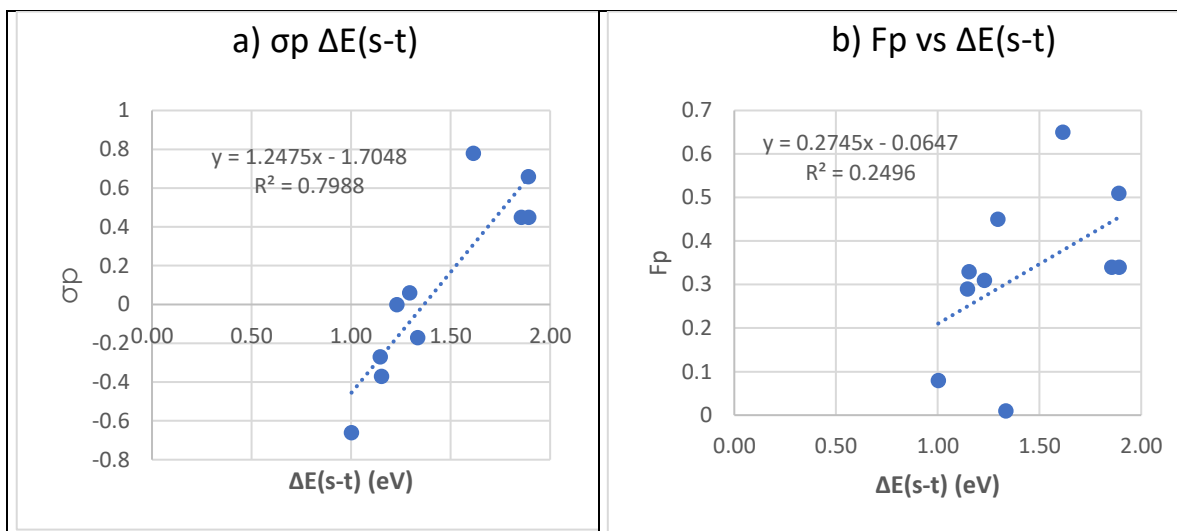
5.1.3 Sigmas de Hammett vs índices de reactividad

Una vez analizados los resultados obtenidos en las secciones anteriores, surgió la búsqueda de justificar el porqué de la estabilidad de los arilnitrenos. Y para dar paso a la respuesta de tal cuestionamiento se recurrió a la interpretación por las sigmas de Hammett, ya que con ellas podremos inferir si existe un efecto estabilizador de resonancia o de efecto inductivo en el sistema de arilnitrenos (Ar-N).

Para el desarrollo de esta sección solamente se tomó en cuenta la posición *para* ya que fue la posición que obtuvo mejores resultados en el análisis del principio de máxima dureza como en el principio de mínima electrofilia.

5.1.3.1 Sigma de Hammett vs Gap(s-t)

Recordando que el sistema de arilnitrenos singulete puede ser de capa cerrada o de capa abierta, se iniciara comparando estas sigmas de Hammett³⁶ con el sistema de arilnitrenos singulete de capa cerrada.



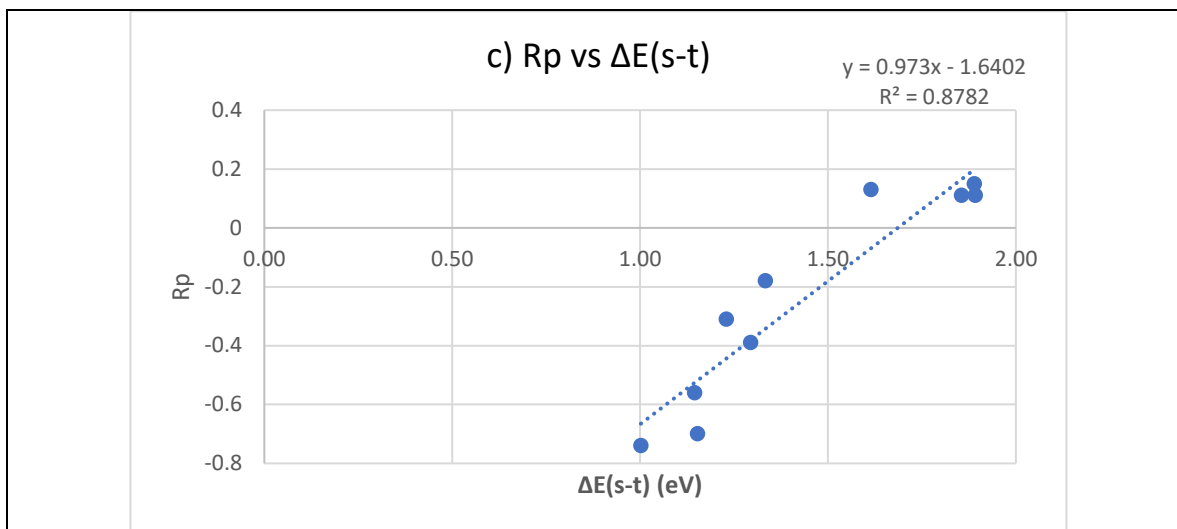


Figura 25. Sigmas de Hammett vs $\Delta E(s-t)$ de arilnitrenos de capa cerrada.

Al analizar la figura 25 se obtuvieron dos resultados. El primero en relación a la figura 25.a, pues se muestra como existe una correlación entre el $\Delta E(s-t)$ y las sigmas de Hammett con una R^2 de 0.7988. Con lo cual se puede reafirmar que si existe un efecto del sustituyente sobre la estabilidad del arilnitreno (Ar-N) tal como se observó en las anteriores secciones con los índices de reactividad de la DFT.

El segundo resultado surge a partir de identificar el tipo de estabilización que presentan los arilnitrenos. Para lo cual se comparó este $\Delta E(s-t)$ con los parámetros de efecto inductivo (F_p) y resonancia (R_p), figuras 25.b y 25.c respectivamente, siendo la figura 25.c la que muestre una buena correlación, a diferencia de la 25.b que no muestra correlación alguna. De esta manera, se descubrió que la estabilidad de los arilnitrenos en función del sustituyente presente en el anillo de benceno se debe a un efecto de resonancia.

Ahora daremos paso a la comparación con el sistema de arilnitrenos singlete de capa abierta.

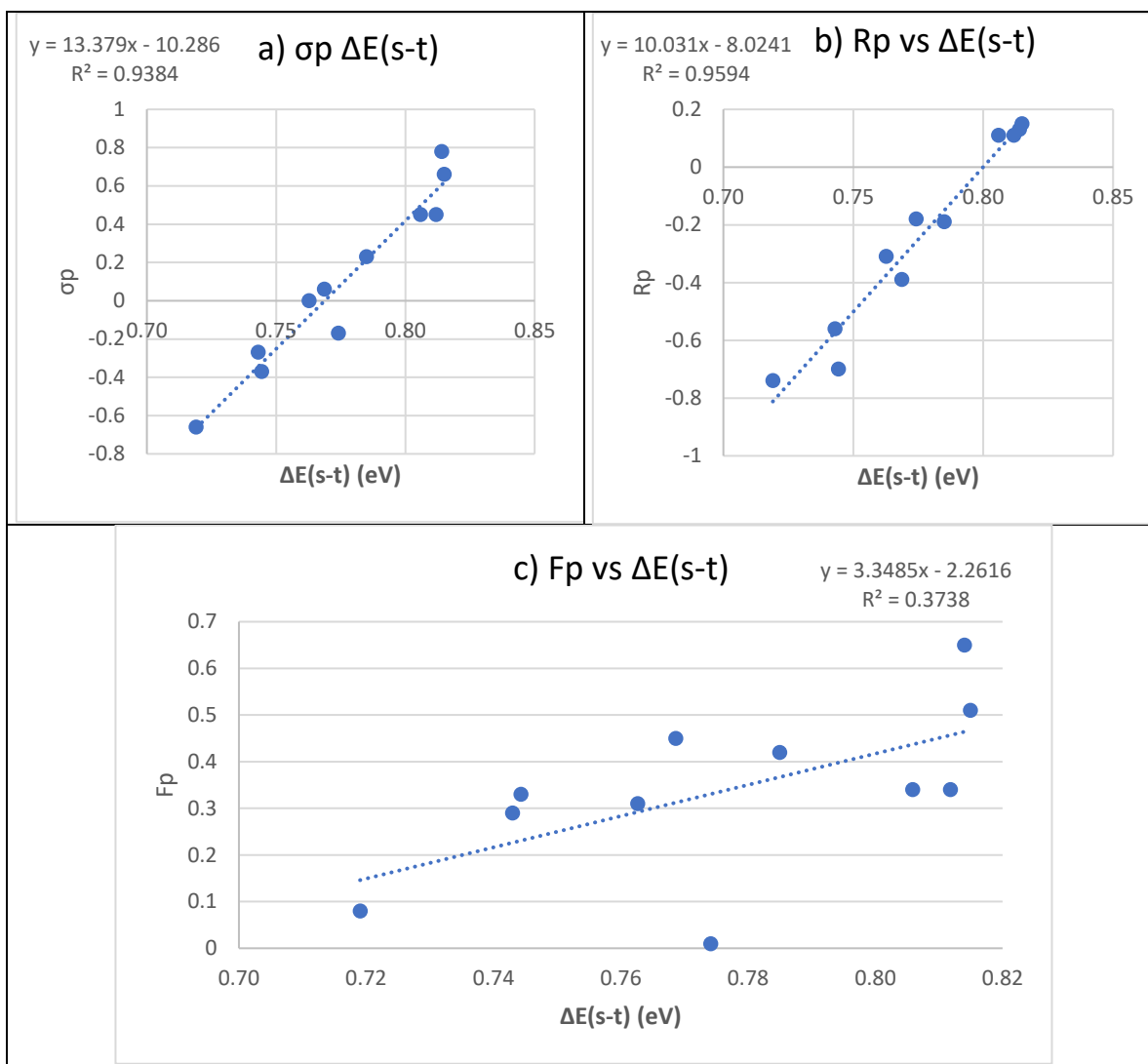


Figura 26. Sigmas de Hammett vs $\Delta E(s-t)$ de arilnitrenos de capa abierta.

La figura 26 corresponde a la comparación entre las sigmas de Hammett y el $\Delta E(s-t)$ de arilnitrenos singlete de capa abierta. Gracias a la figura 26.a se puede observar cómo existe una correlación entre $\Delta E(s-t)$ vs σ_p con una R^2 de 0.9384. De manera que se reafirma el efecto sobre la estabilidad y reactividad de los arilnitrenos respecto al sustituyente en el anillo de benceno.

Además, gracias a la comparación entre las figuras 26.b y 26.c se puede concluir que el efecto estabilizador para el sistema de arilnitrenos de capa abierta también reside en la resonancia del arilnitreno, pues se obtiene una buena correlación en la figura 26.b, a diferencia de la figura 26.c.

Con lo cual podemos concluir, que ya sea un sistema de arilnitrenos triplete vs singlete de capa abierta o cerrada, ambos muestran una correlación entre los $\Delta E(s-t)$ y las sigmas de Hammett, es decir, se reafirma que si existe un efecto del sustituyente EA o ED sobre la

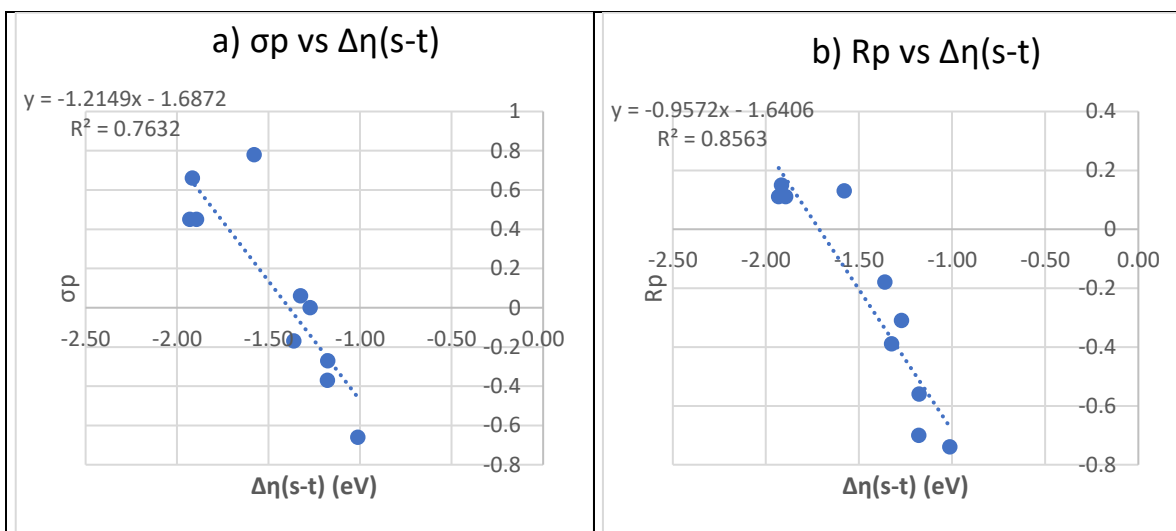
estabilidad de los arilnitrenos y que dicha estabilidad se asocia a un efecto de resonancia presente en la molécula.

Como siguiente paso, se mostrará la comparación entre estas sigmas de Hammett y los $\Delta\eta_{(s-t)}$ y los $\Delta\omega_{(s-t)}$, con el fin de identificar si existe alguna correlación entre estos índices y descubrir la razón de la estabilidad del sistema de arilnitrenos

5.1.3.2 Sigmas de Hammett vs $\Delta\eta(s-t)$

Ahora daremos paso a comparar estas sigmas de Hammett con el $\Delta\eta_{(s-t)}$ con singulete de capa cerrada.

Como primer resultado observamos en la figura 27.a como también existe una correlación entre el $\Delta\eta(s-t)$ vs σp con una R^2 de 0.7632, hecho que nos muestra como el cambio en la dureza de los arilnitrenos si está relacionado con la presencia de diferente tipo de substituyentes en el anillo de benceno.



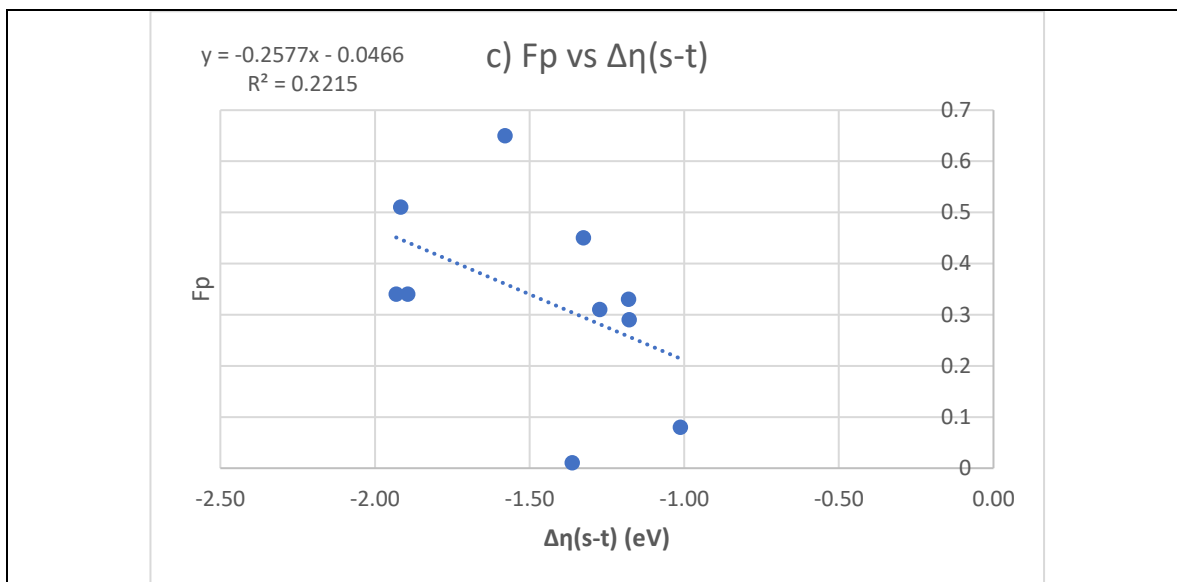
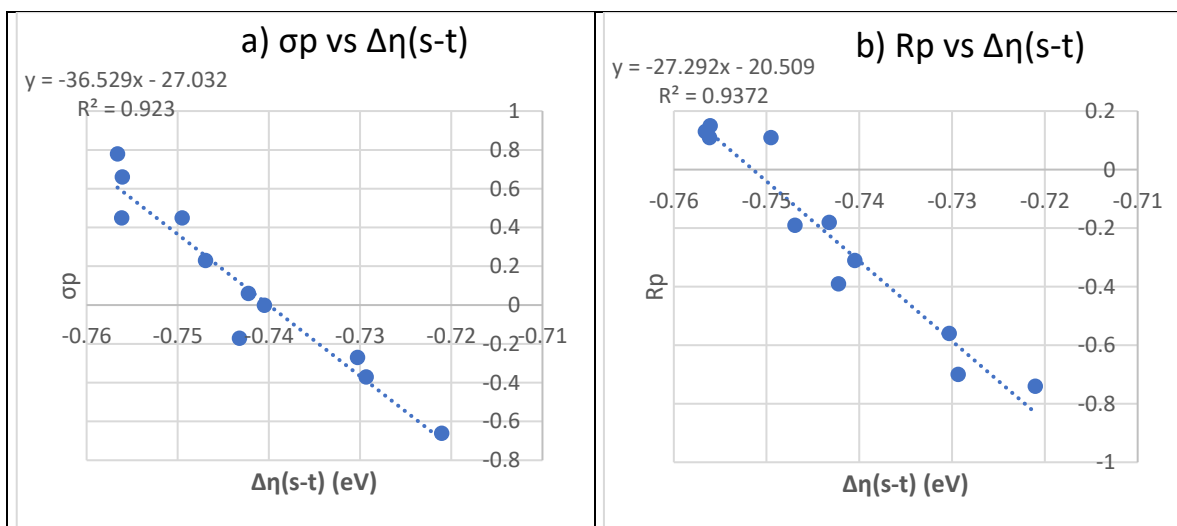


Figura 27. Sigmas de Hammett vs Gap(s-t) de arilnitrenos de capa cerrada.

Y al comparar la figura 27.b y 27.c, se puede concluir que dicha relación de dureza en función de los sustituyentes se debe a un efecto de resonancia presente en los arilnitrenos, pues la correlación obtenida con la figura 27.b es buena mientras que la obtenida con la figura 27.c es bastante mala.

Ahora daremos paso al análisis con los arilnitrenos singulete de capa abierta.



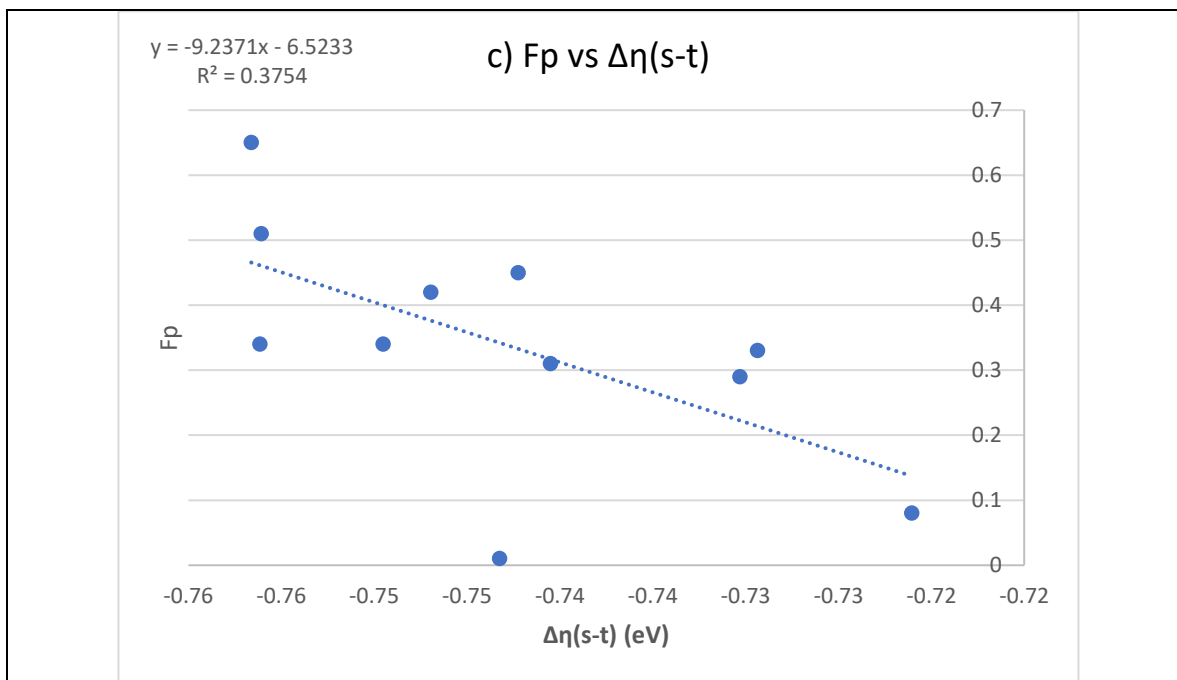


Figura 28 sigmas de Hammett vs Gap(s-t) de arilnitrenos de capa abierta.

La figura 28 nos muestra como existe una mejor correlación entre los $\Delta\eta(s-t)$ vs $\sigma\rho$ con una R^2 de 0.923 que respecto a los arilnitrenos singulete de capa cerrada. Sin embargo, ambos resultados nos dan indican que si existe una relación entre el cambio en la dureza de los arilnitrenos y la presencia de sustituyentes de tipo EA/ED en el anillo de benceno.

Además, de acuerdo a la figura 28.b, obtenemos una buena correlaciones. Por lo que se puede atribuir que el efecto de resonancia es la causa de la estabilidad de este sistema de arilnitrenos. A diferencia de la figura 28.c, que nos muestra una correlación muy mala entre las variables analizadas.

5.2 Arilazidas

Con el fin de validar los resultados teóricos obtenidos para el sistema de arilazidas al nivel M06-2X/6-311++G(2d,2p) de teoría, se hizo la comparación de los resultados teóricos obtenidos con los resultados experimentales encontrados en la literatura (ver tabla 3). Lamentablemente, en la literatura no existen muchos valores experimentales reportados.

Tabla 3. Comparación teórico-experimental

Molécula	Propiedad	Valor experimental	Valor teórico obtenido en este trabajo
----------	-----------	--------------------	--

Fenilazida (figura 29)	Potencial de ionización	8.4 ³⁷ /8.72 ³⁷ eV	8.67 eV
---------------------------------------	----------------------------	--	---------

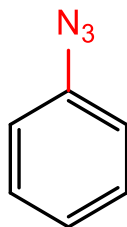
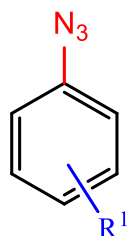


Figura 29. Estructura de la fenilazida.

Tras analizar la tabla 3, se confirma que el modelo M06-2X/6-311++G(2d,2p) ofrece resultados aceptables en la determinación de las propiedades del sistema, pues la diferencia encontrada para el potencial de ionización en la fenilazida es de 0.37/0.05 eV respecto a los valores experimentales reportados.

Por lo cual, se tiene la certeza de haber obtenido valores confiables sobre la predicción de los índices de reactividad globales del sistema de arilazidas (ver tabla 4 y figura 30)



R¹=OH, NH₂, OCH₃, OCOCH₃, NHCOCH₃,
Cl, F, NO₂, CH₃, CN, COOCH₃ y COOH

Figura 30. Estructura general de las moléculas del sistema de arilazidas.

Tabla 4. Índices de reactividad globales del sistema de arilazidas usando M06-2X/6-311++g (2d, 2p) como nivel de teoría.

Molécula	Pot. de ionización (I)	Afinidad electrónica (A)	Dureza (η)	Potencial químico (μ)	Electrofilia (ω)
P-FA	8.19	-0.90	4.54	-3.65	1.46
M-FA	8.56	-0.78	4.67	-3.89	1.62
O-FA	8.43	-0.64	4.53	-3.89	1.67
P-MFA	8.02	-0.98	4.50	-3.52	1.38
M-MFA	8.37	-0.79	4.58	-3.79	1.57

O-MFA	8.19	-0.67	4.43	-3.76	1.59
P-AFA	7.75	-0.94	4.34	-3.41	1.34
M-AFA	8.16	-0.92	4.54	-3.62	1.45
O-AFA	7.89	-0.82	4.36	-3.54	1.44
P-AMFA	8.01	-0.63	4.32	-3.69	1.58
M-AMFA	8.42	-0.47	4.44	-3.97	1.78
O-AMFA	8.49	-0.53	4.51	-3.98	1.75
P-ACFA	8.49	-0.59	4.54	-3.95	1.72
M-ACFA	8.64	-0.63	4.63	-4.00	1.73
O-ACFA	8.63	-0.60	4.62	-4.02	1.75
P-CFA	9.13	0.31	4.41	-4.72	2.52
M-CFA	9.20	0.26	4.47	-4.73	2.51
O-CFA	9.15	0.14	4.51	-4.65	2.40
P-FFA	8.71	-0.68	4.69	-4.01	1.71
M-FFA	8.91	-0.58	4.75	-4.16	1.83
O-FFA	8.80	-0.53	4.67	-4.14	1.83
P-CLFA	8.65	-0.72	4.69	-3.96	1.67
M-CLFA	8.87	-0.75	4.81	-4.06	1.72
O-CLFA	8.75	-0.44	4.60	-4.15	1.88
P-MLFA	8.37	-0.81	4.59	-3.78	1.56
M-MLFA	8.53	-1.05	4.79	-3.74	1.46
O-MLFA	8.48	-0.75	4.61	-3.86	1.62
P-NFA	9.37	0.97	4.20	-5.17	3.18
M-NFA	9.28	0.97	4.16	-5.13	3.16
O-NFA	9.26	0.90	4.18	-5.08	3.08
P-FMFA	8.94	0.16	4.39	-4.55	2.35
M-FMFA	8.96	0.04	4.46	-4.50	2.27
O-FMFA	9.00	-0.13	4.57	-4.43	2.15
P-ACIFA	8.94	0.21	4.37	-4.57	2.39
M-ACIFA	8.87	0.10	4.38	-4.49	2.30
O-ACIFA	8.85	0.05	4.40	-4.45	2.25
FA	8.67	-0.78	4.72	-3.94	1.64

5.2.1 Síntesis de arilazidas

La formación de las arilazidas a partir de las arilaminas se comprobó mediante espectroscopia de IR. A continuación, se presentan los resultados de espectroscopia de IR, así como los rendimientos obtenidos y lambdas máximas.

- 4- Clorofenilazida. Líquido amarillo oscuro; rendimiento: 71%; IR: 3000, 2126, 1500, 1100, 800 cm^{-1} ; UV: 264,1 nm.

- 3-Clorofenilazida. Líquido café; rendimiento: 60%; IR: 3400, 2100, 1600, 1253, 800 cm^{-1} ; UV: 265 nm.
- Fenilazida. Sólido café claro; rendimiento: 83%; IR: 3000, 2121, 1550, 1500 cm^{-1} ; UV: 308 nm.
- *N*-(4-azido)fenilacetamida. Sólido café; rendimiento: 79%; IR: 3400, 2930, 2900, 2117, 1500 cm^{-1} ; UV: 267,7 nm.
- 4-Nitrofenilazida. Sólido amarillo anaranjado; rendimiento: 95%; IR: 2250, 2400, 2117, 1501, 1299 cm^{-1} ; UV: 303,3 nm.
- 3-Nitrofenilazida. Sólido amarillo; rendimiento: 92%; IR: 2400, 2300, 2121, 1520, 1350 cm^{-1} ; UV: 264,7 nm.

Ya que las arilazidas sintetizadas son moléculas que ya han sido reportadas anteriormente en la literatura, se procedió a realizar una comparación con la banda de vibración característica del grupo azida (N_3) para cada una de las arilazidas sintetizadas (tabla 5).

Tabla 5. Comparación de banda de vibración característica para arilazidas.

Molécula	Este trabajo (cm^{-1})	Referencia (cm^{-1})
<i>N</i>-(4-azido)fenilacetamida	2117	-
Fenilazida	2121	2298 ³⁸
4-Clorofenilazida	2126	2096 ³⁸
3-Clorofenilazida	2100	2096 ³⁹
4-Nitrofenilazida	2250	2128 ⁴⁰
3-Nitrofenilazida	2121	2151 ³⁸

Los espectros de IR correspondientes a cada arilazida se encuentran en la sección de anexos 10.3.

Los rendimientos para la obtención de arilazidas son mayores al tener grupos electroattractores presentes en el anillo de benceno. Estos grupos provocan un aumento de la electrofilia ya que se presenta una disminución de la densidad electrónica en las posiciones *orto* y *para*, lo cual facilita el paso de sustitución con NaN_3 para la formación de la arilazida.

5.2.2 Termólisis de arilazidas

Como primer paso para el desarrollo de los resultados de la termólisis de arilazidas se obtuvieron las áreas bajo la curva de cada arilazida (tal como se explicó en la sección 4.2.2 de la metodología experimental en la página 31).

La figura 31 muestra la correlación entre la temperatura y las áreas bajo la curva, obteniéndose valores de R^2 mayores a 0.90 para la mayoría de las arilazidas sintetizadas, resultado favorable para la obtención de las variables (pendiente y ordenada al origen) para

cada la construcción de la ecuación de la recta correspondiente a cada arilazida y de esta manera hallar la temperatura de transformación media via interpolación.

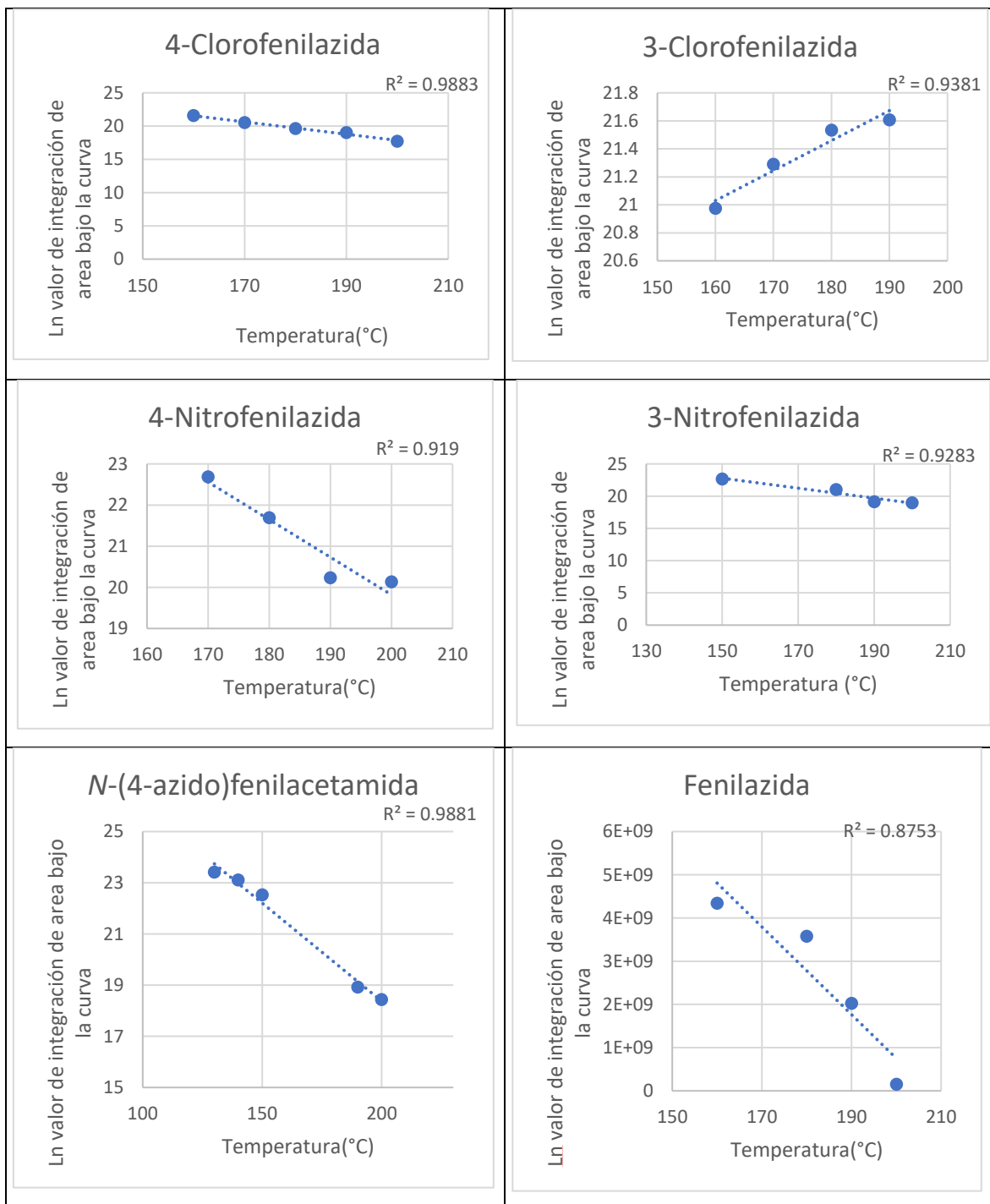


Figura 31. Curvas de termólisis de arilazidas.

Al analizar los valores obtenidos de las temperaturas de transformación media (tabla 6), se puede observar cómo existe una relación de la temperatura necesaria para transformar el

grupo azida y la presencia de grupos EA/ED en el anillo de benceno. Las arilazidas con mayores temperaturas de transformación media son aquellas con grupos EA (grupo NO₂).

Tabla 6. Temperaturas de transformación media de arilazidas.

Molécula	Temperatura de transformación media (°C)
<i>N</i> -(4-azido)fenilacetamida	159.48
Fenilazida	170.85
4-Clorofenilazida	168.75
3-Clorofenilazida	165.42
4-Nitrofenilazida	197.77
3-Nitrofenilazida	191.51

A partir de este resultado se buscó si existiría alguna relación entre la estabilidad de las arilazidas en función de su temperatura de transformación con los resultados teóricos de los índices de reactividad globales. Se encontró una correlación con la electronegatividad ($R^2=0.96$) y la electrofilia ($R^2=0.93$) para el sistema de arilazidas seleccionado (ver tabla 7). Correlación que sugiere que la estabilidad térmica de las arilazidas está relacionada con el movimiento/flujo de electrones al llegar a la temperatura de formación del arilnitreno correspondiente con la presencia de grupos ED/EA en el anillo de benceno.

Tabla 7. Temperaturas de transformación media, electrofilia y electronegatividad de arilazidas

Molécula	Temperatura de transformación media (°C)	Electronegatividad	Electrofilia
<i>N</i> -(4-azido)fenilacetamida	159.48	3.69	1.58
Fenilazida	170.85	3.94	1.64
4-Clorofenilazida	168.75	3.96	1.67
3-Clorofenilazida	165.42	4.06	1.72
4-Nitrofenilazida	197.77	5.17	3.18
3-Nitrofenilazida	191.51	5.13	3.16

Siguiendo esta misma idea, surgió el interés de comparar estas temperaturas de transformación vs los índices de reactividad globales con los sistemas arilnitrenos. De dicha idea surge la tabla 8.

Tabla 8. Temperaturas de transformación media y electrofilia de arilnitrenos (por fines prácticos se colocó triplete- singlete debido a que la electrofilia es mayor por parte del estado singlete).

Molécula	Temperatura de transformación media (°C)	$\Delta\omega(t-s)$ Singlete de capa cerrada	$\Delta\omega(t-s)$ Singlete de capa abierta
N-(4-azido)fenilacetamida	159.48	-1.89	-1.14
Fenilazida	170.85	-2.50	-0.90
4-Clorofenilazida	168.75	-2.81	-1.05
3-Clorofenilazida	165.42	-2.61	-1.06
4-Nitrofenilazida	197.77	-4.22	-1.44
3-Nitrofenilazida	191.51	-5.42	-1.19

A partir del análisis de regresión lineal se observa en la figura 32 una tendencia lineal entre la temperatura de transformación experimental de arilazidas y las propiedades predichas para los arilnitrenos. De esta manera, consideramos que la relación es novedosa ya que permite analizar la estabilidad termodinámica experimental de sus intermediarios arilnitrenos de forma indirecta en función de los sustituyentes presentes en el anillo de benceno.

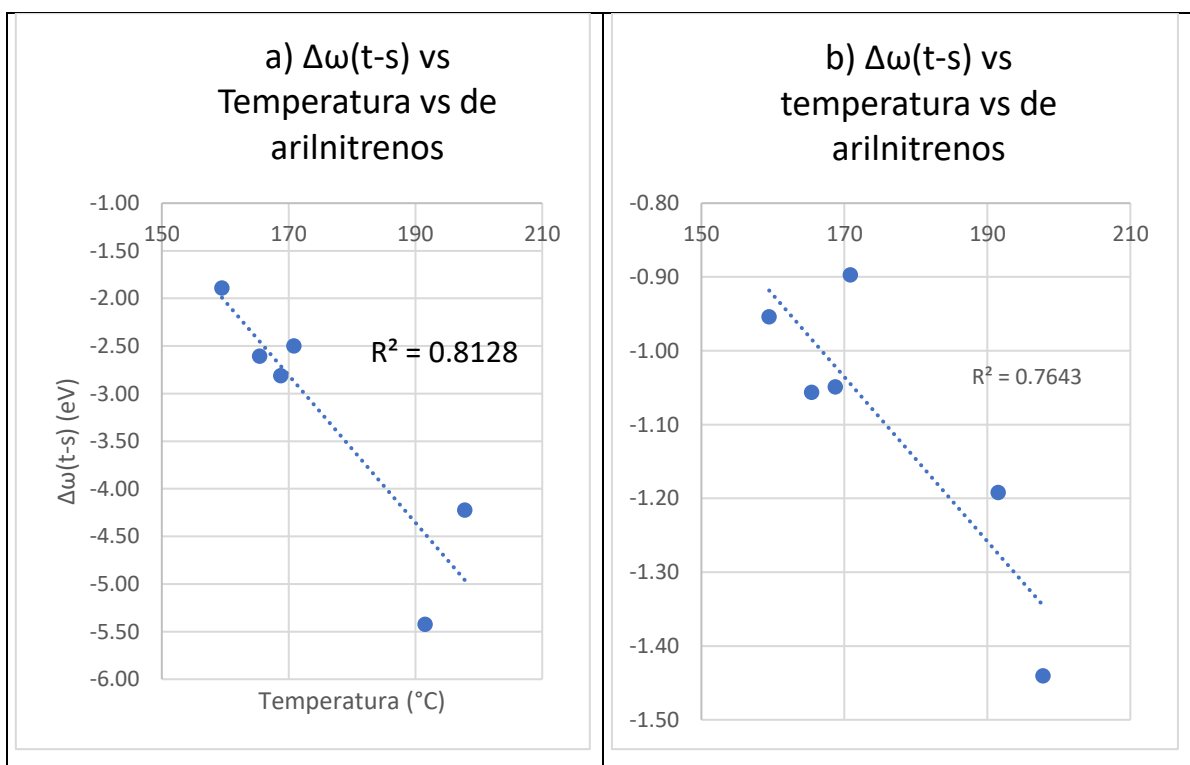


Figura 32. Relación de estabilidad termodinámica experimental indirecta de arilnitrenos a) sistema con arilnitreno singlete de capa cerrada, b) sistema con arilnitreno singlete de capa abierta.

Capítulo 6

Conclusiones

Encontramos que los sustituyentes en las arilazidas afectan su estabilidad termodinámica. Los sustituyentes de tipo electroatractor incrementan la estabilidad de las arilazidas, reflejado en un aumento de la temperatura necesaria para lograr su termólisis (TT_{50}). Consideramos que la relación es novedosa ya que permite analizar la estabilidad termodinámica experimental de sus intermediarios arilnitrenos de forma indirecta.

El nivel de teoría M062X/6-311++G(2d,2p) utilizado ha sido adecuado, ya que los datos obtenidos se aproximan a los valores experimentales reportados en la literatura. Lo que se puede inferir que este funcional y estas funciones de base son confiables para calcular las propiedades del sistema de arilazidas y arilnitrenos. Hemos obtenido los Gaps s-t de arilnitrenos en función del sustituyente EA/ED presente en el anillo de benceno, para el fenilnitreno el Gap s-t obtenido concuerda con el Gap reportado experimentalmente.

La multiplicidad del arilnitreno juega un papel relevante en su estabilidad: el estado triplete es más estable que el estado singulete de capa abierta, y a su vez, éste es más estable que el singulete de capa cerrada.

Se estableció la relación entre la naturaleza y posición de los sustituyentes en el anillo de benceno y la estabilidad de los arilnitrenos en términos de los índices de reactividad globales de la DFT. Se cumplen los principios de máxima dureza (MHP), mínima electrofilia (MEP), mínima polarizabilidad e igualación de electronegatividades, es decir, la presencia de grupos electroattractores aumenta la estabilidad de los arilnitrenos, se hacen más duros, menos polarizables y menos electrofilicos. Los grupos electrodonadores en los arilnitrenos producen sistemas más blandos, más polarizables y más electrofilicos, es decir más inestables. Los resultados anteriores fueron obtenidos en fase gas y siguen la misma tendencia en presencia de los tres solventes (BF, NB o DFE).

De acuerdo al principio de igualación de electronegatividades los arilnitrenos (singulete y triplete) poseen carácter electroatractor frente a los sustratos DFE y BF, y carácter electrodonador frente al sustrato NB.

La posición del sustituyente (orto, meta y para) en los arilnitrenos tiene un papel importante. En el análisis de regresión lineal de los índices de reactividad globales vs Gap s-t se observaron mejores correlaciones para los arilnitrenos *p*-sustituidos, seguido de los *o*-sustituidos y finalmente los *m*-sustituidos. Además, se encontraron correlaciones lineales ($R^2 \approx 0.9$) entre los índices de reactividad de la DFT y las sigmas de Hammett, con lo cual se determinó que la influencia que tiene el grupo sustituyente en la estabilidad de los arilnitrenos es por efecto de resonancia. La correlación solo se realizó con los arilnitrenos *p*-

(R)-arilnitrenos, ya que fueron quienes presentaron la mejor correlación al comparar la posición del sustituyente.

Capítulo 7

Perspectivas del trabajo

El estudio teórico de los arilnitrenos, utilizando los gaps de energía singulete -triplete y los índices de reactividad globales de DFT y el principio HSAB, nos ha permitido analizar el efecto de los sustituyentes electroattractores y electrodonadores en su estabilidad. Como perspectivas del trabajo planeamos estudiar experimental y teóricamente la reactividad de los arilnitrenos en medios aromáticos, analizando las siguientes interrogantes:

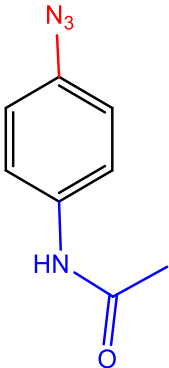
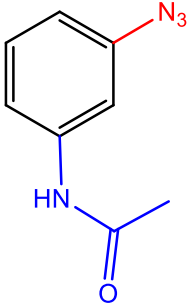
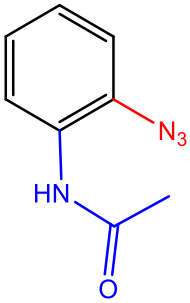
1. ¿Qué tipo de interacción (nucleofílica, electrofílica o radicalaria) tendrán los arilnitrenos frente a los sustratos aromáticos?
2. ¿Dependerá de la multiplicidad que presente el arilnitreno el tipo de interacción que presenten?
3. ¿Tendrá impacto el tipo de sustituyente sobre el anillo de benceno en la reactividad de arilnitrenos?
4. ¿Se obtendrá experimentalmente un producto de aminación a través de la interacción de arilnitrenos y los sustratos aromáticos?
5. ¿La ruta para la obtención de aminas aromáticas secundarias será termodinámicamente viable via arilnitrenos?

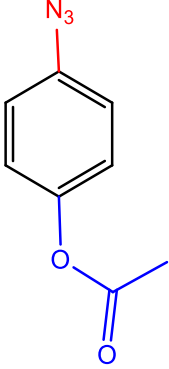
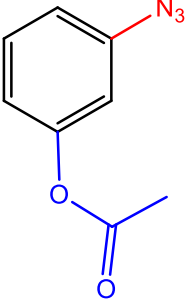
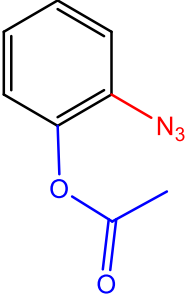
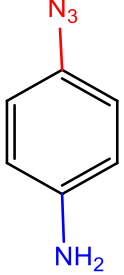
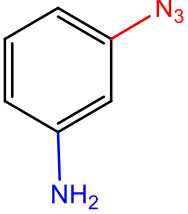
Capítulo 8

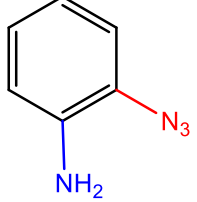
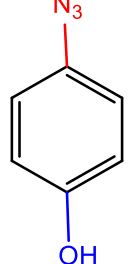
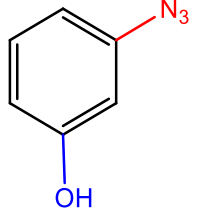
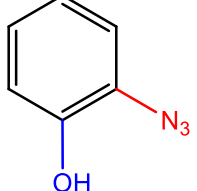
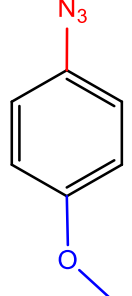
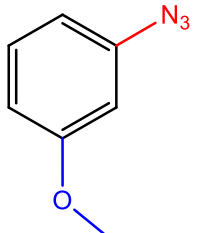
Anexos

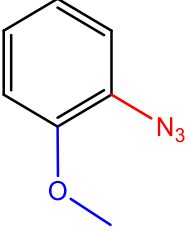
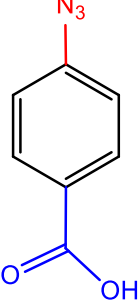
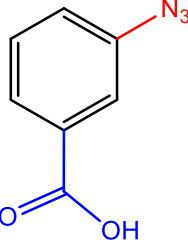
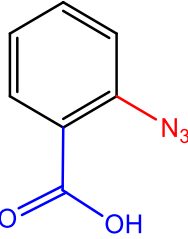
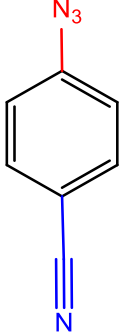
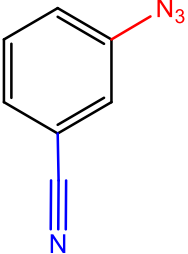
8.1 Estructuras y nomenclatura de los sistemas azida y arilnitreno

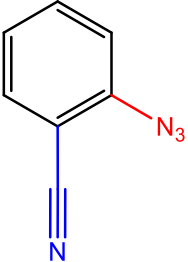
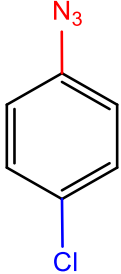
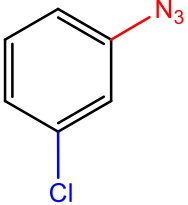
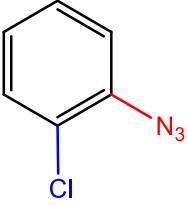
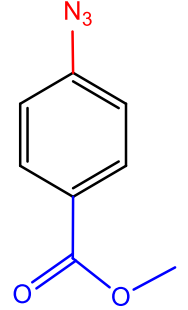
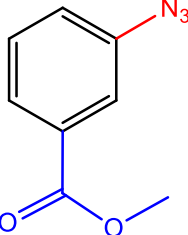
Tabla 9. Estructuras y nomenclatura de los sistemas azida y arilnitreno.

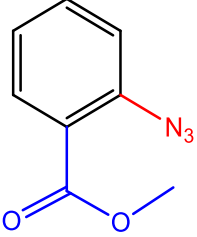
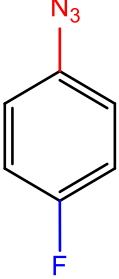
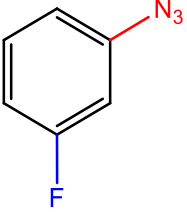
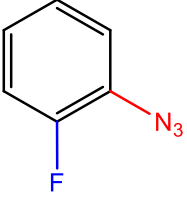
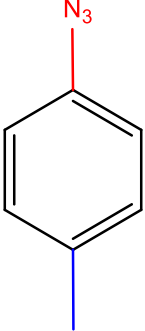
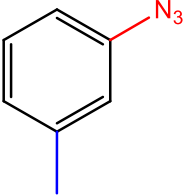
Sistema azida		
Estructura	Nombre	Clave
	<i>N</i> -(<i>p</i> -azido)fenilacetamida	P-AMFA
	<i>N</i> -(<i>m</i> -azido)fenilacetamida	M-ACFA
	<i>N</i> -(<i>o</i> -azido)fenilacetamida	O-AMFA

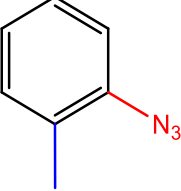
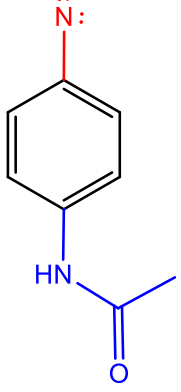
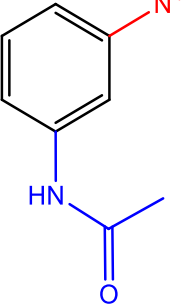
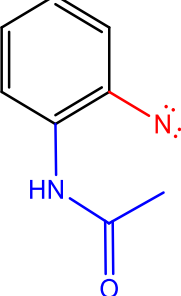
	Etanoato de <i>p</i> -azidofenilo	P-ACFA
	Etanoato de <i>m</i> -azidofenilo	M-ACFA
	Etanoato de <i>o</i> -azidofenilo	O-ACFA
	<i>p</i> -Aminofenilazida	P-AFA
	<i>m</i> -Aminofenilazida	M-AFA

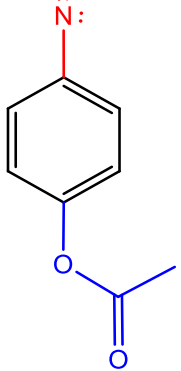
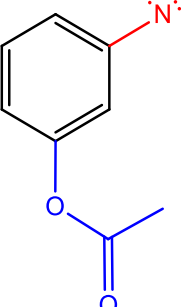
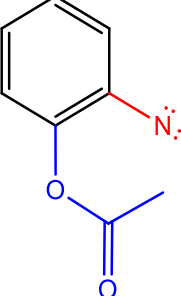
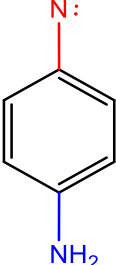
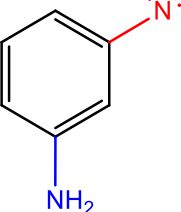
	<p><i>o</i>- Aminofenilazida</p>	<p>O-AFA</p>
	<p><i>p</i>-Azidofenol</p>	<p>P-FA</p>
	<p><i>m</i>-Azidofenol</p>	<p>M-FA</p>
	<p><i>o</i>-Azidofenol</p>	<p>O-FA</p>
	<p><i>p</i>- Metoxifenilazida</p>	<p>P-MFA</p>
	<p><i>m</i>- Metoxifenilazida</p>	<p>M-MFA</p>

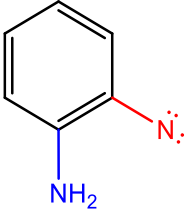
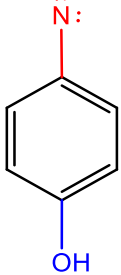
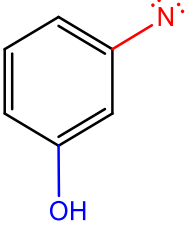
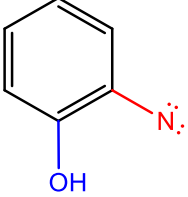
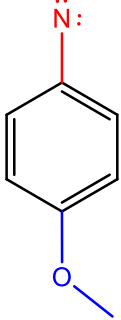
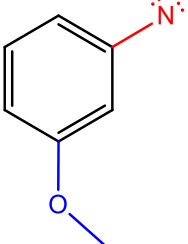
	<p><i>o</i>- Metoxifenilazida</p>	<p>O-MFA</p>
	<p>Ácido <i>p</i>- azidobenzoico</p>	<p>P-ACIFA</p>
	<p>Ácido <i>m</i>- azidobenzoico</p>	<p>M-ACIFA</p>
	<p>Ácido <i>o</i>- azidobenzoico</p>	<p>O-ACIFA</p>
	<p><i>p</i>- Azidobenzonitrilo</p>	<p>P-CFA</p>
	<p><i>m</i>- Azidobenzonitrilo</p>	<p>M-CFA</p>

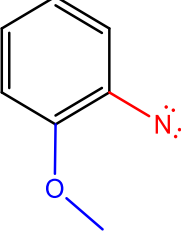
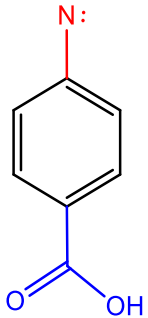
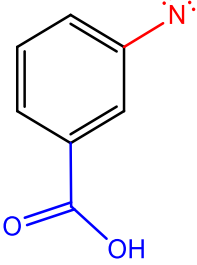
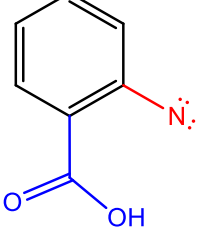
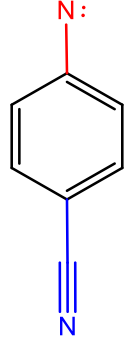
	<p><i>o</i>- Azidobenzonitrilo</p>	<p>O-CFA</p>
	<p><i>p</i>-Clorofenilazida</p>	<p>P-CLFA</p>
	<p><i>m</i>-Clorofenilazida</p>	<p>M-CLFA</p>
	<p><i>o</i>-Clorofenilazida</p>	<p>O-CLFA</p>
	<p><i>p</i>-Azidobenzoato de metilo</p>	<p>P-FAFA</p>
	<p><i>m</i>-Azidobenzoato de metilo</p>	<p>M-FAFA</p>

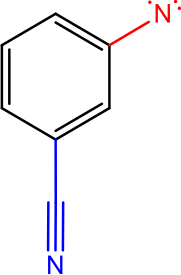
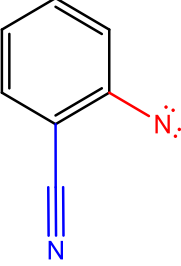
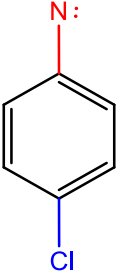
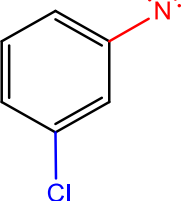
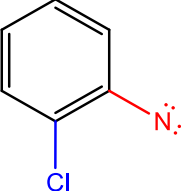
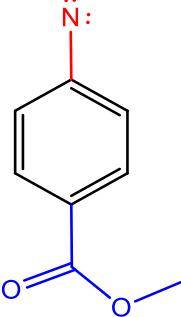
	<p><i>o</i>-Azidobenzoato de metilo</p>	<p>O-FAFA</p>
	<p><i>p</i>-Fluorfenilazida</p>	<p>P-FFA</p>
	<p><i>m</i>-Fluorfenilazida</p>	<p>M-FFA</p>
	<p><i>o</i>-Fluorfenilazida</p>	<p>O-FFA</p>
	<p><i>p</i>-Metilfenilazida</p>	<p>P-MLFA</p>
	<p><i>m</i>-Metilfenilazida</p>	<p>M-MLFA</p>

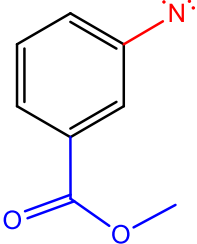
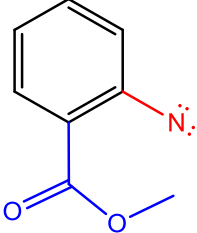
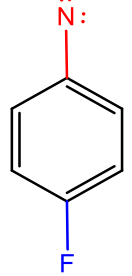
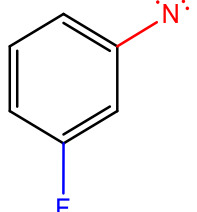
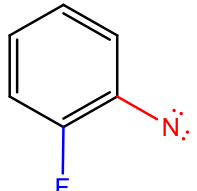
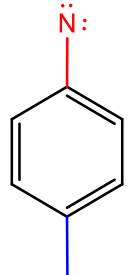
	<i>o</i> -Metilfenilazida	O-MLFA
Sistema aril-nitreno singulete /triplete		
Estructura	Clave	
	P-AMFN	
	M-ACFN	
	O-AMFN	

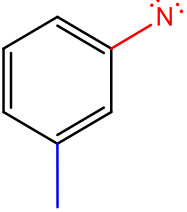
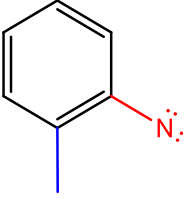
	<p>P-ACFN</p>
	<p>M-ACFN</p>
	<p>O-ACFN</p>
	<p>P-AFN</p>
	<p>M-AFN</p>

	O-AFN
	P-FN
	M-FN
	O-AFN
	P-MFN
	M-MFN

	O-MFN
	P-ACIFN
	M-ACIFN
	O-ACIFN
	P-CFN

	M-CFN
	O-CFN
	P-CLFN
	M-CLFN
	O-CLFN
	P-FAFN

	M-FAFN
	O-FAFN
	P-FFN
	M-FFN
	O-FFN
	P-MLFN

	M-MLFN
	O-MLFN

8.2 Bases de datos

8.2.1 Base de datos sin solvente

A continuación, se presentan los datos obtenidos de los parámetros de reactividad global correspondientes a los grupos azida, arilnitreno singulete y arilnitreno triplete.

Tabla 10. Base de datos de los parámetros de reactividad globales del sistema arilazidas en electronvolts (eV). (Para ver la nomenclatura empleada para las diferentes moléculas así como las estructuras ver la tabla a en la sección de anexos 10.1).

Molécula	Pot. de ionización (I)	Afinidad electrónica (A)	Dureza (η)	Potencial químico (μ)	Electrofilia (ω)
P-FA	8.19	-0.90	4.54	-3.65	1.46
M-FA	8.56	-0.78	4.67	-3.89	1.62
O-FA	8.43	-0.64	4.53	-3.89	1.67
P-MFA	8.02	-0.98	4.50	-3.52	1.38
M-MFA	8.37	-0.79	4.58	-3.79	1.57
O-MFA	8.19	-0.67	4.43	-3.76	1.59
P-AFA	7.75	-0.94	4.34	-3.41	1.34
M-AFA	8.16	-0.92	4.54	-3.62	1.45
O-AFA	7.89	-0.82	4.36	-3.54	1.44
P-AMFA	8.01	-0.63	4.32	-3.69	1.58
M-AMFA	8.42	-0.47	4.44	-3.97	1.78
O-AMFA	8.49	-0.53	4.51	-3.98	1.75
P-ACFA	8.49	-0.59	4.54	-3.95	1.72
M-ACFA	8.64	-0.63	4.63	-4.00	1.73
O-ACFA	8.63	-0.60	4.62	-4.02	1.75
P-CFA	9.13	0.31	4.41	-4.72	2.52
M-CFA	9.20	0.26	4.47	-4.73	2.51
O-CFA	9.15	0.14	4.51	-4.65	2.40
P-FFA	8.71	-0.68	4.69	-4.01	1.71
M-FFA	8.91	-0.58	4.75	-4.16	1.83
O-FFA	8.80	-0.53	4.67	-4.14	1.83
P-CLFA	8.65	-0.72	4.69	-3.96	1.67
M-CLFA	8.87	-0.75	4.81	-4.06	1.72
O-CLFA	8.75	-0.44	4.60	-4.15	1.88
P-MLFA	8.37	-0.81	4.59	-3.78	1.56
M-MLFA	8.53	-1.05	4.79	-3.74	1.46
O-MLFA	8.48	-0.75	4.61	-3.86	1.62

P-NFA	9.37	0.97	4.20	-5.17	3.18
M-NFA	9.28	0.97	4.16	-5.13	3.16
O-NFA	9.26	0.90	4.18	-5.08	3.08
P-FMFA	8.94	0.16	4.39	-4.55	2.35
M-FMFA	8.96	0.04	4.46	-4.50	2.27
O-FMFA	9.00	-0.13	4.57	-4.43	2.15
P-ACIFA	8.94	0.21	4.37	-4.57	2.39
M-ACIFA	8.87	0.10	4.38	-4.49	2.30
O-ACIFA	8.85	0.05	4.40	-4.45	2.25
FA	8.67	-0.78	4.72	-3.94	1.64

Tabla 11. Base de datos de los parámetros de reactividad globales del sistema arilnitreno singulete de capa cerrada en electronvolts. (Para ver la nomenclatura empleada para las diferentes moléculas así como las estructuras ver la tabla a en la sección de anexos 10.1).

Molécula	Pot. de ionización (I)	Afinidad electrónica (A)	Dureza (η)	Potencial químico (μ)	Electrofilia (ω)
P-FNS	6.68	2.05	2.32	-4.36	4.11
M-FNS	7.09	2.80	2.15	-4.95	5.70
O-FNS	6.80	2.26	2.27	-4.53	4.53
P-MFNS	6.48	2.02	2.23	-4.25	4.06
M-MFNS	6.93	1.97	2.48	-4.45	3.99
O-MFNS	6.72	1.86	2.43	-4.29	3.79
P-AFNS	6.10	1.45	2.32	-3.78	3.07
M-AFNS	7.93	2.66	2.64	-5.29	5.31
O-AFNS	6.73	1.21	2.76	-3.97	2.85
P-AMFNS	6.41	2.48	1.97	-4.45	5.03
M-AMFNS	6.87	1.99	2.44	-4.43	4.02
O-AMFNS	7.08	1.98	2.55	-4.53	4.03
P-ACFNS	6.79	2.60	2.09	-4.70	5.27
M-ACFNS	7.10	2.11	2.50	-4.61	4.25
O-ACFNS	6.93	2.70	2.11	-4.81	5.49
P-CFNS	7.22	4.21	1.50	-5.71	10.85
M-CFNS	7.59	3.64	1.98	-5.62	7.97
O-CFNS	7.23	4.13	1.55	-5.68	10.43
P-FFNS	7.19	2.57	2.31	-4.88	5.15
M-FFNS	7.41	3.04	2.18	-5.22	6.25
O-FFNS	7.33	2.75	2.29	-5.04	5.55
P-CLFNS	7.06	3.10	1.98	-5.08	6.51
M-CLFNS	7.35	3.12	2.11	-5.24	6.49

O-CLFNS	7.22	2.93	2.15	-5.08	6.01
P-MLFNS	6.80	2.52	2.14	-4.66	5.08
M-MLFNS	6.95	2.69	2.13	-4.82	5.44
O-MLFNS	6.93	1.81	2.56	-4.37	3.73
P-NFNS	7.79	4.05	1.87	-5.92	9.36
M-NFNS	7.31	4.04	1.63	-5.68	9.86
O-NFNS					
P-FMFNS	7.03	4.03	1.50	-5.53	10.22
M-FMFNS	7.41	2.42	2.50	-4.92	4.84
O-FMFNS	7.46	3.29	2.09	-5.38	6.92
P-ACIFNS	7.04	3.97	1.54	-5.51	9.87
M-ACIFNS	7.33	3.05	2.14	-5.19	6.29
O-ACIFNS					
FNS	7.04	2.86	2.09	-4.95	5.87

Tabla 12. Base de datos de los parámetros de reactividad globales del sistema arilnitreno singulete de capa abierta en electronvolts.

Molécula	Pot. de ionización (I)	Afinidad electrónica (A)	Dureza (η)	Potencial químico (μ)	Electrofilia (ω)
P-FNS	7.24	1.71	2.77	-4.48	4.48
M-FNS	7.81	2.17	2.82	-4.48	3.62
O-FNS	7.40	1.91	2.75	-4.99	4.41
P-MFNS	7.05	1.70	2.67	-4.66	3.95
M-MFNS	7.62	2.11	2.75	-4.37	3.58
O-MFNS	7.14	1.78	2.68	-4.87	4.30
P-AFNS	6.63	1.40	2.62	-4.46	3.72
M-AFNS	7.50	2.01	2.75	-4.01	3.08
O-AFNS	6.80	1.46	2.67	-4.75	4.11
P-AMFNS	7.02	2.02	2.50	-4.13	3.19
M-AMFNS	7.62	2.15	2.73	-4.52	4.09
O-AMFNS	7.27	2.17	2.55	-4.89	4.37
P-ACFNS	7.53	2.11	2.71	-4.72	4.37
M-ACFNS	7.86	2.23	2.81	-4.82	4.28
O-ACFNS	7.68	2.25	2.72	-5.04	4.52
P-CFNS	8.38	3.05	2.66	-5.72	6.13
M-CFNS	8.47	2.78	2.85	-5.62	5.55
O-CFNS	8.40	2.96	2.72	-5.68	5.94

P-FFNS	7.85	2.06	2.89	-4.95	4.24
M-FFNS	8.17	2.37	2.90	-5.27	4.79
O-FFNS	8.00	2.25	2.87	-5.13	4.57
P-CLFNS	7.79	2.36	2.71	-5.08	4.75
M-CLFNS	8.10	2.46	2.82	-5.28	4.94
O-CLFNS	7.90	2.44	2.73	-5.17	4.90
P-MLFNS	7.47	1.96	2.76	-4.71	4.03
M-MLFNS	7.67	2.06	2.81	-4.86	4.21
O-MLFNS	7.55	2.10	2.72	-4.83	4.27
P-NFNS	8.65	3.26	2.70	-5.95	6.57
M-NFNS	8.56	2.81	2.87	-5.69	5.63
O-NFNS	8.57	3.16	2.70	-5.87	6.36
P-FMFNS	8.13	2.77	2.68	-5.45	5.55
M-FMFNS	7.41	2.42	2.50	-4.92	4.84
O-FMFNS	8.28	2.51	2.89	-5.39	5.04
P-ACIFNS	8.15	2.81	2.67	-5.48	5.61
M-ACIFNS	8.08	2.40	2.84	-5.24	4.84
O-ACIFNS	8.06	2.68	2.69	-5.37	5.37
FNS	7.85	2.08	2.89	-4.96	4.27

Tabla 13. Base de datos de los parámetros de reactividad globales del sistema arilnitreno triplete en electronvolts. (Para ver la nomenclatura empleada para las diferentes moléculas así como las estructuras ver la tabla a en la sección de anexos 10.1).

Molécula	Pot. de ionización (I)	Afinidad electrónica (A)	Dureza (η)	Potencial químico (μ)	Electrofilia (ω)
P-FNT	7.97	0.98	3.50	-4.47	2.86
M-FNT	8.56	1.41	3.58	-4.98	3.47
O-FNT	8.27	1.37	3.45	-4.82	3.37
P-MFNT	7.78	0.97	3.40	-4.38	2.81
M-MFNT	8.37	1.35	3.51	-4.86	3.36
O-MFNT	7.92	1.10	3.41	-4.51	2.99
P-AFNT	7.42	0.74	3.34	-4.08	2.50
M-AFNT	9.25	1.24	4.00	-5.25	3.44
O-AFNT	7.63	1.04	3.29	-4.34	2.86
P-AMFNT	7.75	1.27	3.24	-4.51	3.14
M-AMFNT	8.38	1.39	3.49	-4.88	3.41
O-AMFNT	8.00	1.55	3.23	-4.78	3.54

P-ACFNT	8.28	1.35	3.46	-4.82	3.35
M-ACFNT	8.60	1.47	3.57	-5.03	3.55
O-ACFNT	8.50	1.50	3.50	-5.00	3.57
P-CFNT	9.13	2.29	3.42	-5.71	4.76
M-CFNT	9.22	2.01	3.60	-5.61	4.37
O-CFNT	9.16	2.19	3.48	-5.67	4.61
P-FFNT	8.58	1.31	3.64	-4.94	3.36
M-FFNT	8.91	1.61	3.65	-5.26	3.79
O-FFNT	8.75	1.49	3.63	-5.12	3.62
P-CLFNT	8.52	1.60	3.46	-5.06	3.70
M-CLFNT	8.85	1.70	3.58	-5.27	3.89
O-CLFNT	8.66	1.67	3.49	-5.16	3.81
P-MLFNT	8.20	1.20	3.50	-4.70	3.15
M-MLFNT	8.43	1.29	3.57	-4.86	3.31
O-MLFNT	8.29	1.33	3.48	-4.81	3.33
P-NFNT	9.41	2.50	3.45	-5.95	5.13
M-NFNT	9.31	2.05	3.63	-5.68	4.44
O-NFNT	9.33	2.38	3.48	-5.86	4.93
P-FMFNT	8.88	2.03	3.43	-5.46	4.34
M-FMFNT	8.90	1.78	3.56	-5.34	4.01
O-FMFNT	8.90	1.97	3.47	-5.43	4.26
P-ACIFNT	8.91	2.05	3.43	-5.48	4.37
M-ACIFNT	8.82	1.64	3.59	-5.23	3.81
O-ACIFNT	8.83	1.74	3.55	-5.29	3.94
FNT	8.59	1.31	3.64	-4.95	3.37

Tabla 14. Base de datos de los valores del $\Delta E(s-t)$, $\Delta \eta(s-t)$ y $\Delta \omega(s-t)$ de los sistemas arilnitrenos en electronvolts.. (singulete de capa cerrada).

Molécula	$\Delta E(s-t)$	$\Delta \eta(s-t)$	$\Delta \omega(s-t)$	Molécula	$\Delta E(s-t)$	$\Delta \eta(s-t)$	$\Delta \omega(s-t)$
	Activantes				Desactivantes		
P-FN	1.15	-1.18	1.25	P-CFN	1.89	-1.92	6.09
M-FN	1.42	-1.43	2.23	M-CFN	1.61	-1.63	3.60
O-FN	1.37	-1.18	1.16	O-CFN	1.94	-1.94	5.82
P-MFN	1.15	-1.18	1.25	P-FFN	1.29	-1.33	1.79
M-MFN	1.41	-1.03	0.63	M-FFN	1.45	-1.47	2.46
O-MFN	0.99	-0.98	0.81	O-FFN	1.31	-1.34	1.93
P-AFN	1.00	-1.01	0.57	P-CLFN	1.49	-1.48	2.81
M-AFN	1.43	-1.37	1.88	M-CLFN	1.44	-1.46	2.61

O-AFN	0.67	-0.53	0.00	O-CLFN	1.36	-1.35	2.20
P-AMFN	1.23	-1.27	1.89	P-NFN	1.61	-1.58	4.22
M-AMFN	1.46	-1.05	0.61	M-NFN	1.98	-2.00	5.42
O-AMFN	0.80	-0.68	0.49	O-NFN			
P-ACFN	1.31	-1.37	1.92	P-FMFN	1.89	-1.93	5.87
M-ACFN	1.43	-1.07	0.70	M-FMFN	1.40	-1.06	0.83
O-ACFN	1.34	-1.39	1.92	O-FMFN	1.38	-1.38	2.67
P-MLFN	1.33	-1.36	1.93	P-ACIFN	1.86	-1.89	5.50
M-MLFN	1.40	-1.44	2.14	M-ACIFN	1.42	-1.45	2.49
O-MLFN	1.31	-0.92	0.41	O-ACIFN			
				FN	1.53	-1.55	2.50

Tabla 15. Base de datos de los valores del $\Delta E(s-t)$, $\Delta \eta(s-t)$ y $\Delta \omega(s-t)$ de los sistemas arilnitrenos en electronvolts.(singulete de capa abierta).

Molécula	$\Delta E(s-t)$	$\Delta \eta(s-t)$	$\Delta \omega(s-t)$	Molécula	$\Delta E(s-t)$	$\Delta \eta(s-t)$	$\Delta \omega(s-t)$
	Activantes				Desactivantes		
P-FN	0.74	-0.73	0.76	P-CFN	0.81	-0.76	1.37
M-FN	0.79	-0.75	0.94	M-CFN	0.79	-0.76	1.18
O-FN		-0.70	0.58	O-CFN	0.81	-0.77	1.32
P-MFN	0.74	-0.73	0.76	P-FFN	0.77	-0.74	0.88
M-MFN	0.79	-0.76	0.94	M-FFN	0.79	-0.76	1.01
O-MFN	0.72	-0.73	0.73	O-FFN	0.78	-0.75	0.96
P-AFN	0.72	-0.72	0.58	P-CLFN	0.78	-0.75	1.05
M-AFN		-1.26	0.67	M-CLFN	0.79	-0.75	1.06
O-AFN	0.60	-0.62	0.34	O-CLFN	0.80	-0.76	1.09
P-AMFN	0.76	-0.74	0.95	P-NFN	0.81	-0.76	1.44
M-AMFN	0.80	-0.76	0.96	M-NFN	0.79	-0.76	1.19
O-AMFN	0.65	-0.68	0.84	O-NFN	0.81	-0.77	1.43
P-ACFN	0.78	-0.75	0.93	P-FMFN	0.81	-0.75	1.21
M-ACFN	0.79	-0.76	0.97	M-FMFN			
O-ACFN	0.81	-0.78	0.97	O-FMFN	0.49	-0.58	0.78
P-MLFN	0.77	-0.74	0.88	P-ACIFN	0.81	-0.76	1.24
M-MLFN	0.78	-0.76	0.91	M-ACIFN	0.79	-0.75	1.03
O-MLFN	0.79	-0.76	0.95	O-ACIFN	0.83	-0.86	1.43
				FN	0.78	-0.75	0.90

Debido a la inestabilidad de las arilazidas con sustituyentes en posición orto sintetizadas, los calculos bajo la influencia del solventes solo se realizaron para las posiciones meta y para.

8.2.2 Base de datos solvente difenil éter

A continuación, se presentan los datos obtenidos de los parámetros de reactividad global correspondientes a los grupos azida, arilnitreno singulete y arilnitreno triplete usando como solvente difenil éter.

Tabla 16. Base de datos de los parámetros de reactividad globales del sistema arilazida-DFE en electronvolts.

Molécula	Pot. de ionización (I)	Afinidad electrónica (A)	Dureza (η)	Potencial químico (μ)	Electrofilia (ω)
P-FA	6.74	0.53	3.11	-3.64	2.13
M-FA	7.10	0.65	3.22	-3.87	2.32
P-MFA	6.65	0.45	3.10	-3.55	2.04
M-MFA	6.98	0.64	3.17	-3.81	2.29
P-AFA	6.33	0.43	2.95	-3.38	1.93
M-AFA	6.69	0.53	3.08	-3.61	2.11
P-AMFA					
M-AMFA	7.03	0.73	3.15	-3.88	2.39
P-ACFA	7.15	0.72	3.21	-3.94	2.41
M-ACFA	7.28	0.79	3.25	-4.04	2.51
P-CFA	7.59	1.56	3.01	-4.57	3.47
M-CFA	7.60	1.55	3.02	-4.57	3.46
P-FFA	7.19	0.71	3.24	-3.95	2.41
M-FFA	7.38	0.80	3.29	-4.09	2.55
P-CLFA	7.19	0.90	3.15	-4.04	2.60
M-CLFA	7.38	0.91	3.23	-4.14	2.65
P-MLFA	6.96	0.59	3.19	-3.78	2.24
M-MLFA	7.11	0.58	3.26	-3.85	2.26
P-NFA	7.77	2.44	2.67	-5.10	4.88
M-NFA	7.67	2.47	2.60	-5.07	4.95
P-FMFA	7.47	1.41	3.03	-4.44	3.25
M-FMFA	7.45	1.30	3.08	-4.38	3.11
P-ACIFA	7.48	1.54	2.97	-4.51	3.43
M-ACIFA	7.41	1.50	2.95	-4.46	3.36
FA	7.18	0.67	3.25	-3.93	2.37

Tabla 17. Base de datos de los parámetros de reactividad globales del sistema arilnitreno singulete de capa cerrada-DFE en electronvolts.

Molécula	Pot. de ionización (I)	Afinidad electrónica (A)	Dureza (η)	Potencial químico (μ)	Electrofilia (ω)
P-FNS	5.28	3.43	0.92	-4.36	10.27
M-FNS	5.65	4.35	0.65	-5.00	19.30
P-MFNS	5.18	3.39	0.89	-4.29	10.26
M-MFNS	5.18	3.39	0.89	-4.29	10.26
P-AFNS	5.57	4.29	0.64	-4.93	19.02
M-AFNS	5.42	4.22	0.60	-4.82	19.42
P-AMFNS	4.82	2.64	1.09	-3.73	6.37
M-AMFNS	5.42	4.22	0.60	-4.82	19.42
P-ACFNS	5.47	3.99	0.74	-4.73	15.12
M-ACFNS	5.13	3.69	0.72	-4.41	13.56
P-CFNS	6.57	4.62	0.98	-5.59	16.02
M-CFNS	6.10	4.80	0.65	-5.45	22.89
P-FFNS	5.69	4.02	0.84	-4.85	14.10
M-FFNS	5.87	4.55	0.66	-5.21	20.60
P-CLFNS	5.65	4.37	0.64	-5.01	19.61
M-CLFNS	5.87	4.58	0.64	-5.22	21.21
P-MLFNS	5.44	3.97	0.73	-4.71	15.12
M-MLFNS	5.57	4.21	0.68	-4.89	17.60
P-NFNS	6.87	4.68	1.10	-5.78	15.19
M-NFNS	6.17	4.85	0.66	-5.51	23.05
P-FMFNS	6.47	4.49	0.99	-5.48	15.16
M-FMFNS	5.94	3.98	0.98	-4.96	12.58
P-ACIFNS	6.45	4.51	0.97	-5.48	15.51
M-ACIFNS	6.45	4.51	0.97	-5.19	19.64
FNS	5.88	4.51	0.69	-4.96	17.48

Tabla 18. Base de datos de los parámetros de reactividad globales del sistema arilnitreno singulete de capa abierta-DFE en electronvolts.

Molécula	Pot. de ionización (I)	Afinidad electrónica (A)	Dureza (η)	Potencial químico (μ)	Electrofilia (ω)
P-FNS	5.68	3.32	1.18	-4.50	8.58

M-FNS	6.26	3.82	1.22	-5.04	10.42
P-MFNS	5.57	3.31	1.13	-4.44	8.69
M-MFNS	6.15	3.77	1.19	-4.96	10.35
P-AFNS	4.99	2.68	1.15	-3.83	6.36
M-AFNS	6.91	3.69	1.61	-5.30	8.73
P-AMFNS	5.59	3.54	1.02	-4.57	10.19
M-AMFNS	6.19	3.79	1.20	-4.99	10.34
P-ACFNS	6.12	3.71	1.20	-4.92	10.04
M-ACFNS	6.41	3.87	1.27	-5.14	10.42
P-CFNS	6.76	4.46	1.15	-5.61	13.69
M-CFNS	6.78	4.20	1.29	-5.49	11.67
P-FFNS	6.24	3.68	1.28	-4.96	9.59
M-FFNS	6.53	3.98	1.28	-5.26	10.83
P-CLFNS	6.25	3.91	1.17	-5.08	11.04
M-CLFNS	6.52	4.02	1.25	-5.27	11.11
P-MLFNS	5.97	3.59	1.19	-4.78	9.58
M-MLFNS	6.16	3.71	1.23	-4.94	9.93
P-NFNS	6.98	4.65	1.16	-5.82	14.53
M-NFNS	6.87	4.25	1.31	-5.56	11.77
P-FMFNS	6.60	4.21	1.20	-5.40	12.19
M-FMFNS	6.64	3.64	1.50	-5.14	8.82
P-ACIFNS	6.62	4.30	1.16	-5.46	12.87
M-ACIFNS	6.52	3.96	1.28	-5.24	10.74
FNS	6.27	3.75	1.26	-5.01	9.94

Tabla 19. Base de datos de los parámetros de reactividad globales del sistema arilnitreno triplete-DFE en electronvolts.

Molécula	Pot. de ionización (I)	Afinidad electrónica (A)	Dureza (η)	Potencial químico (μ)	Electrofilia (ω)
P-FNT	6.42	2.63	1.89	-4.52	5.41
M-FNT	7.00	3.05	1.97	-5.03	6.41
P-MFNT	6.32	2.63	1.85	-4.47	5.42
M-MFNT	6.90	3.01	1.95	-4.95	6.30
P-AFNT	5.85	2.37	1.74	-4.11	4.86
M-AFNT	7.69	2.93	2.38	-5.31	5.92
P-AMFNT	6.34	2.83	1.75	-4.58	6.00

M-AMFNT	6.94	3.02	1.96	-4.98	6.32
P-ACFNT	6.88	2.97	1.95	-4.92	6.20
M-ACFNT	7.15	3.11	2.02	-5.13	6.52
P-CFNT	7.51	3.69	1.91	-5.60	8.21
M-CFNT	7.53	3.43	2.05	-5.48	7.32
P-FFNT	6.97	2.49	2.24	-4.73	4.98
M-FFNT	7.28	3.21	2.03	-5.24	6.77
P-CLFNT	6.98	3.15	1.92	-5.06	6.69
M-CLFNT	7.26	3.25	2.00	-5.26	6.90
P-MLFNT	6.69	2.84	1.93	-4.77	5.89
M-MLFNT	6.89	2.95	1.97	-4.92	6.14
P-NFNT	7.74	3.89	1.93	-5.82	8.79
M-NFNT	7.62	3.47	2.07	-5.54	7.43
P-FMFNT	7.35	3.46	1.95	-5.41	7.51
M-FMFNT	7.32	3.27	2.03	-5.30	6.92
P-ACIFNT	7.37	3.54	1.92	-5.46	7.76
M-ACIFNT	7.26	3.20	2.03	-5.23	6.74
FNT	7.00	2.99	2.01	-4.99	6.21

Tabla 20. Base de datos de los valores del $\Delta E(s-t)$, $\Delta \eta(s-t)$ y $\Delta \omega(s-t)$ de los sistemas arilnitrenos-DFE en electronvolts (singulete de capa cerrada).

Molécula	$\Delta E(s-t)$	$\Delta \eta(s-t)$	$\Delta \omega(s-t)$	Molécula	$\Delta E(s-t)$	$\Delta \eta(s-t)$	$\Delta \omega(s-t)$
	Activantes				Desactivantes		
P-FN	0.96	-0.96	4.86	P-CFN	0.91	-0.93	7.81
M-FN	1.30	-1.33	12.90	M-CFN	1.36	-1.40	15.56
P-MFN	0.94	-0.95	4.85	P-FFN	1.15	-1.41	9.11
M-MFN	1.29	-1.31	12.72	M-FFN	1.34	-1.37	13.83
P-AFN	0.71	-0.68	1.80	P-CLFN	1.24	-1.28	12.93
M-AFN	1.30	-1.31	13.28	M-CLFN	1.33	-1.36	14.32
P-AMFN	1.01	-1.03	7.56	P-NFN	0.85	-0.83	6.40
M-AMFN	1.34	-1.05	5.56	M-NFN	1.37	-1.41	15.63
P-ACFN	1.16	-1.21	8.91	P-FMFN	0.93	-0.96	7.65
M-ACFN	1.31	-1.34	12.56	M-FMFN	1.30	-1.05	5.66
P-MLFN	1.17	-1.20	9.23	P-ACIFN	0.92	-0.95	7.74
M-MLFN	1.27	-1.29	11.46	M-ACIFN	1.31	-1.34	12.90

				FN	1.27	-1.30	11.27
--	--	--	--	-----------	-------------	--------------	--------------

Tabla 21. Base de datos de los valores del $\Delta E(s-t)$, $\Delta \eta(s-t)$ y $\Delta \omega(s-t)$ de los sistemas arilnitrenos-DFE en electronvolts (singulete de capa abierta).

Molécula	$\Delta E(s-t)$	$\Delta \eta(s-t)$	$\Delta \omega(s-t)$	Molécula	$\Delta E(s-t)$	$\Delta \eta(s-t)$	$\Delta \omega(s-t)$
	Activantes				Desactivantes		
P-FN	0.71	-0.71	3.18	P-CFN	0.81	-0.76	5.48
M-FN	0.78	-0.75	4.02	M-CFN	0.78	-0.76	4.35
P-MFN	0.70	-0.71	3.27	P-FFN			
M-MFN	0.78	-0.75	4.05	M-FFN	0.79	-0.76	4.07
P-AFN	0.62	-0.59	1.51	P-CLFN	0.77	-0.75	4.35
M-AFN	0.78	-0.77	2.80	M-CLFN	0.78	-0.75	4.21
P-AMFN	0.73	-0.73	4.19	P-NFN	0.81	-0.76	5.75
M-AMFN	0.78	-0.76	4.02	M-NFN	0.79	-0.76	4.35
P-ACFN	0.76	-0.75	3.83	P-FMFN	0.80	-0.75	4.69
M-ACFN	0.78	-0.75	3.90	M-FMFN			
P-MLFN	0.75	-0.74	3.69	P-ACIFN	0.81	-0.76	5.11
M-MLFN	0.77	-0.75	3.79	M-ACIFN	0.78	-0.75	4.01
				FN	0.77	-0.75	3.73

8.2.3 Base de datos solvente bifenilo

A continuación, se presentan los datos obtenidos de los parámetros de reactividad global correspondientes a los grupos azida, arilnitreno singulete y arilnitreno triplete usando como solvente bifenilo.

Tabla 22. Base de datos de los parámetros de reactividad globales del sistema arilazida-BF en electronvolts.

Molécula	Pot. de ionización (I)	Afinidad electrónica (A)	Dureza (η)	Potencial químico (μ)	Electrofilia (ω)
P-FA	6.82	0.45	3.19	-3.63	2.07
M-FA	7.18	0.56	3.31	-3.87	2.26
P-MFA	6.73	0.37	3.18	-3.55	1.98
M-MFA	7.06	0.55	3.25	-3.81	2.23
P-AFA	6.41	0.34	3.03	-3.38	1.88
M-AFA	6.77	0.44	3.17	-3.61	2.06
P-AMFA					

M-AMFA	7.11	0.65	3.23	-3.88	2.33
P-ACFA	7.23	0.64	3.29	-3.93	2.35
M-ACFA	7.36	0.71	3.33	-4.03	2.44
P-CFA	7.68	1.49	3.09	-4.58	3.40
M-CFA	7.69	1.48	3.11	-4.59	3.38
P-FFA	7.28	0.63	3.32	-3.96	2.35
M-FFA	7.47	0.72	3.37	-4.10	2.49
P-CLFA	7.28	0.82	3.23	-4.05	2.54
M-CLFA	7.46	0.83	3.31	-4.15	2.59
P-MLFA	7.04	0.51	3.27	-3.77	2.18
M-MLFA	7.19	0.50	3.35	-3.84	2.21
P-NFA	7.86	2.35	2.76	-5.11	4.72
M-NFA	7.77	2.38	2.69	-5.07	4.78
P-FMFA	7.56	1.34	3.11	-4.45	3.18
M-FMFA	7.54	1.23	3.16	-4.38	3.04
P-ACIFA	7.56	1.46	3.05	-4.51	3.34
M-ACIFA	7.49	1.42	3.04	-4.46	3.27
FA	7.26	0.59	3.34	-3.93	2.31

Tabla 23. Base de datos de los parámetros de reactividad globales del sistema arilnitreno singlete capa cerrada-BF en electronvolts.

Molécula	Pot. de ionización (I)	Afinidad electrónica (A)	Dureza (η)	Potencial químico (μ)	Electrofilia (ω)
P-FNS	5.35	3.35	1.00	-4.35	9.49
M-FNS	5.72	4.27	0.73	-5.00	17.10
P-MFNS	5.25	3.31	0.97	-4.28	9.48
M-MFNS	5.64	4.20	0.72	-4.92	16.84
P-AFNS	4.88	2.56	1.16	-3.72	5.97
M-AFNS	5.50	4.13	0.68	-4.81	17.02
P-AMFNS	5.20	3.63	0.79	-4.41	12.38
M-AMFNS	5.63	4.26	0.69	-4.94	17.78
P-ACFNS	5.54	3.91	0.82	-4.73	13.71
M-ACFNS	5.83	4.32	0.76	-5.07	16.99
P-CFNS	6.76	4.44	1.16	-5.60	13.54
M-CFNS	6.19	4.73	0.73	-5.46	20.42
P-FFNS	5.77	3.94	0.92	-4.85	12.85
M-FFNS	5.96	4.47	0.74	-5.21	18.32
P-CLFNS	5.73	4.31	0.71	-5.02	17.70

M-CLFNS	5.95	4.50	0.72	-5.22	18.87
P-MLFNS	5.51	3.89	0.81	-4.70	13.66
M-MLFNS	5.64	4.12	0.76	-4.88	15.70
P-NFNS	7.01	4.56	1.22	-5.78	13.69
M-NFNS	6.26	4.78	0.74	-5.52	20.58
P-FMFNS	6.69	4.28	1.20	-5.48	12.49
M-FMFNS	6.02	3.89	1.07	-4.95	11.51
P-ACIFNS	6.65	4.31	1.17	-5.48	12.86
M-ACIFNS	5.96	4.42	0.77	-5.19	17.55
FNS	5.74	4.17	0.79	-4.96	15.61

Tabla 24. Base de datos de los parámetros de reactividad globales del sistema arilnitreno singulete capa abierta-BF en electronvolts.

Molécula	Pot. de ionización (I)	Afinidad electrónica (A)	Dureza (η)	Potencial químico (μ)	Electrofilia (ω)
P-FNS	5.77	3.23	1.27	-4.50	7.96
M-FNS	6.34	3.72	1.31	-5.03	9.66
P-MFNS	5.66	3.21	1.22	-4.44	8.04
M-MFNS	6.24	3.67	1.28	-4.96	9.58
P-AFNS	5.07	2.58	1.25	-3.83	5.88
M-AFNS	7.00	3.59	1.71	-5.30	8.22
P-AMFNS	5.67	3.45	1.11	-4.56	9.38
M-AMFNS	6.27	3.69	1.29	-4.98	9.58
P-ACFNS	6.20	3.61	1.29	-4.91	9.31
M-ACFNS	6.49	3.77	1.36	-5.13	9.69
P-CFNS	6.85	4.38	1.24	-5.62	12.74
M-CFNS	6.88	4.12	1.38	-5.50	10.93
P-FFNS	6.33	3.58	1.37	-4.95	8.93
M-FFNS	6.63	3.89	1.37	-5.26	10.09
P-CLFNS	6.33	3.82	1.26	-5.08	10.24
M-CLFNS	6.61	3.93	1.34	-5.27	10.35
P-MLFNS	6.05	3.49	1.28	-4.77	8.87
M-MLFNS	6.25	3.61	1.32	-4.93	9.21
P-NFNS	7.08	4.57	1.25	-5.83	13.54
M-NFNS	6.97	4.16	1.40	-5.57	11.04
P-FMFNS	6.69	4.12	1.28	-5.40	11.38

M-FMFNS	6.44	4.04	1.20	-5.24	11.44
P-ACIFNS	6.71	4.21	1.25	-5.46	11.95
M-ACIFNS	6.61	3.87	1.37	-5.24	10.02
FNS	6.35	3.65	1.35	-5.00	9.23

Tabla 25. Base de datos de los parámetros de reactividad globales del sistema arilnitreno triplete-BF en electronvolts.

Molécula	Pot. de ionización (I)	Afinidad electrónica (A)	Dureza (η)	Potencial químico (μ)	Electrofilia (ω)
P-FNT	6.50	2.53	1.99	-4.52	5.14
M-FNT	7.09	2.96	2.07	-5.02	6.11
P-MFNT	6.40	2.53	1.94	-4.46	5.14
M-MFNT	6.98	2.91	2.04	-4.94	6.00
P-AFNT	5.94	2.27	1.83	-4.11	4.60
M-AFNT	7.78	2.83	2.48	-5.30	5.68
P-AMFNT	6.42	2.74	1.84	-4.58	5.70
M-AMFNT	7.02	2.92	2.05	-4.97	6.02
P-ACFNT	6.95	2.87	2.04	-4.91	5.91
M-ACFNT	7.24	3.01	2.11	-5.12	6.21
P-CFNT	7.60	3.61	2.00	-5.61	7.86
M-CFNT	7.63	3.35	2.14	-5.49	7.03
P-FFNT	7.06	2.83	2.11	-4.95	5.79
M-FFNT	7.37	3.12	2.13	-5.24	6.47
P-CLFNT	7.07	3.05	2.01	-5.06	6.38
M-CLFNT	7.35	3.16	2.10	-5.26	6.59
P-MLFNT	6.78	2.74	2.02	-4.76	5.60
M-MLFNT	7.00	2.85	2.08	-4.93	5.84
P-NFNT	7.84	3.81	2.01	-5.83	8.42
M-NFNT	7.72	3.39	2.16	-5.55	7.13
P-FMFNT	7.44	3.38	2.03	-5.41	7.20
M-FMFNT	7.42	3.18	2.12	-5.30	6.63
P-ACIFNT	7.46	3.45	2.01	-5.46	7.42
M-ACIFNT	7.35	3.11	2.12	-5.23	6.44
FNT	7.09	2.89	2.10	-4.99	5.92

Tabla 26. Base de datos de los valores del $\Delta E(s-t)$, $\Delta\eta(s-t)$ y $\Delta\omega(s-t)$ de los sistemas arilnitrenos-BF en electronvolts (singulete de capa cerrada).

Molécula	$\Delta E(s-t)$	$\Delta\eta(s-t)$	$\Delta\omega(s-t)$	Molécula	$\Delta E(s-t)$	$\Delta\eta(s-t)$	$\Delta\omega(s-t)$
Activantes				Desactivantes			
P-FN	0.97	-0.99	4.35	P-CFN	0.81	-0.84	5.68
M-FN	1.31	-1.34	11.00	M-CFN	1.37	-1.41	13.38
P-MFN	0.96	-0.97	4.33	P-FFN	1.17	-1.20	7.06
M-MFN	1.30	-1.32	10.85	M-FFN	1.35	-1.38	11.85
P-AFN	0.73	-0.67	1.36	P-CLFN	1.25	-1.30	11.32
M-AFN	1.31	-1.79	11.33	M-CLFN	1.34	-1.37	12.27
P-AMFN	1.03	-1.05	6.69	P-NFN	0.81	-0.79	5.27
M-AMFN	1.35	-1.36	11.76	M-NFN	1.38	-1.42	13.44
P-ACFN	1.18	-1.23	7.80	P-FMFN	0.80	-0.83	5.29
M-ACFN	1.32	-1.35	10.78	M-FMFN	1.31	-1.05	4.88
P-MLFN	1.18	-1.21	8.05	P-ACIFN	0.81	-0.84	5.43
M-MLFN	1.27	-1.32	9.87	M-ACIFN	1.32	-1.36	11.11
				FN	1.28	-1.31	9.69

Tabla 27. Base de datos de los valores del $\Delta E(s-t)$, $\Delta\eta(s-t)$ y $\Delta\omega(s-t)$ de los sistemas arilnitrenos-BF en eV (singulete de capa abierta).

Molécula	$\Delta E(s-t)$	$\Delta\eta(s-t)$	$\Delta\omega(s-t)$	Molécula	$\Delta E(s-t)$	$\Delta\eta(s-t)$	$\Delta\omega(s-t)$
Activantes				Desactivantes			
P-FN	0.71	-0.72	2.82	P-CFN	0.81	-0.76	4.88
M-FN	0.78	-0.75	3.56	M-CFN	0.78	-0.76	3.90
P-MFN	0.71	-0.71	2.90	P-FFN	0.75	-0.74	3.14
M-MFN	0.78	-0.75	3.58	M-FFN	0.79	-0.76	3.62
P-AFN	0.63	-0.59	1.28	P-CLFN	0.77	-0.75	3.86
M-AFN	0.78	-0.77	2.54	M-CLFN	0.78	-0.75	3.76
P-AMFN	0.73	-0.73	3.69	P-NFN	0.81	-0.76	5.12
M-AMFN	0.79	-0.76	3.56	M-NFN	0.79	-0.76	3.91
P-ACFN	0.76	-0.75	3.40	P-FMFN	0.80	-0.75	4.18
M-ACFN	0.78	-0.75	3.47	M-FMFN	0.84	-0.92	4.81
P-MLFN	0.76	-0.74	3.27	P-ACIFN	0.81	-0.76	4.53
M-MLFN	0.76	-0.76	3.37	M-ACIFN	0.78	-0.75	3.58
				FN	0.77	-0.75	3.31

8.2.4 Base de datos solvente nitrobenzeno

A continuación, se presentan los datos obtenidos de los parámetros de reactividad global correspondientes a los grupos azida, arilnitreno singulete y arilnitreno triplete usando como solvente nitrobenzeno.

Tabla 28. Base de datos de los parámetros de reactividad globales del sistema arilazidas-NB en electronvolts.

Molécula	Pot. de ionización (I)	Afinidad electrónica (A)	Dureza (η)	Potencial químico (μ)	Electrofilia (ω)
P-FA	6.27	1.03	2.62	-3.65	2.55
M-FA	6.62	1.14	2.74	-3.88	2.74
P-MFA	6.21	0.98	2.62	-3.59	2.47
M-MFA	6.53	1.14	2.69	-3.84	2.73
P-AFA	5.87	0.94	2.46	-3.41	2.35
M-AFA	6.21	1.04	2.59	-3.63	2.54
P-AMFA					
M-AMFA	6.58	1.21	2.68	-3.90	2.83
P-ACFA	6.74	1.22	2.76	-3.98	2.87
M-ACFA	6.58	1.21	2.68	-3.90	2.83
P-CFA	7.05	1.98	2.54	-4.51	4.01
M-CFA	7.04	1.99	2.52	-4.51	4.03
P-FFA	6.69	1.19	2.75	-3.94	2.82
M-FFA	6.87	1.27	2.80	-4.07	2.96
P-CLFA	6.71	1.35	2.68	-4.03	3.02
M-CLFA	6.88	1.36	2.76	-4.12	3.08
P-MLFA	6.50	1.08	2.71	-3.79	2.65
M-MLFA	6.65	0.87	2.89	-3.76	2.44
P-NFA	7.21	2.99	2.11	-5.10	6.16
M-NFA	7.10	3.03	2.03	-5.07	6.31
P-FMFA	6.96	1.83	2.56	-4.40	3.77
M-FMFA	6.92	1.74	2.59	-4.33	3.61
P-ACIFA	6.98	2.00	2.49	-4.49	4.05
M-ACIFA	6.92	1.99	2.46	-4.46	4.03
FA	6.70	1.17	2.77	-3.93	2.79

Tabla 29. Base de datos de los parámetros de reactividad globales del sistema arilnitrenos singulete de capa cerrada-NB en electronvolts.

Molécula	Pot. de ionización (I)	Afinidad electrónica (A)	Dureza (η)	Potencial químico (μ)	Electrofilia (ω)
P-FNS	4.88	3.74	0.57	-4.31	16.33
M-FNS	5.21	4.85	0.18	-5.03	69.96
P-MFNS	4.81	3.69	0.56	-4.25	16.17
M-MFNS	5.16	4.80	0.18	-4.98	69.38
P-AFNS	4.49	3.01	0.74	-3.75	9.46
M-AFNS	6.04	4.74	0.65	-5.39	22.33
P-AMFNS	4.77	3.86	0.45	-4.32	20.58
M-AMFNS	5.18	4.85	0.17	-5.01	76.03
P-ACFNS	5.07	4.43	0.32	-4.75	35.08
M-ACFNS	5.34	4.92	0.21	-5.13	61.40
P-CFNS	6.11	4.99	0.56	-5.55	27.42
M-CFNS	5.57	5.20	0.18	-5.38	78.37
P-FFNS	5.23	4.48	0.38	-4.85	31.20
M-FFNS	5.40	5.03	0.19	-5.21	72.32
P-CLFNS	5.21	4.39	0.41	-4.80	28.13
M-CLFNS	5.40	5.04	0.18	-5.22	75.07
P-MLFNS	5.04	4.44	0.30	-4.74	37.46
M-MLFNS	5.15	4.70	0.22	-4.93	53.98
P-NFNS	6.30	5.12	0.59	-5.71	27.56
M-NFNS	5.64	5.26	0.19	-5.45	77.70
P-FMFNS	6.08	4.85	0.62	-5.46	24.17
M-FMFNS	5.44	4.53	0.46	-4.99	27.21
P-ACIFNS	6.05	4.91	0.57	-5.48	26.20
M-ACIFNS	5.42	4.98	0.22	-5.20	61.03
FNS	5.22	4.75	0.24	-4.99	52.50

Tabla 30. Base de datos de los parámetros de reactividad globales del sistema arilnitrenos singulete de capa abierta-NB en electronvolts

Molécula	Pot. de ionización (I)	Afinidad electrónica (A)	Dureza (η)	Potencial químico (μ)	Electrofilia (ω)
P-FNS	5.17	3.70	0.73	-4.43	13.39

M-FNS	5.75	4.41	0.67	-5.08	19.19
P-MFNS	5.09	3.68	0.71	-4.38	13.61
M-MFNS	5.68	4.38	0.65	-5.03	19.39
P-AFNS	4.52	3.09	0.72	-3.80	10.11
M-AFNS	6.41	4.30	1.05	-5.36	13.62
P-AMFNS	5.11	4.07	0.52	-4.59	20.30
M-AMFNS	6.87	4.39	1.24	-5.63	12.79
P-ACFNS	5.66	4.30	0.68	-4.98	18.25
M-ACFNS	5.70	4.55	0.57	-5.12	22.90
P-CFNS	6.21	4.94	0.63	-5.57	24.47
M-CFNS	6.19	4.68	0.75	-5.44	19.59
P-FFNS	5.70	4.24	0.73	-4.97	16.86
M-FFNS	5.99	4.54	0.73	-5.27	19.14
P-CLFNS	5.74	4.45	0.64	-5.09	20.23
M-CLFNS	5.99	4.57	0.71	-5.28	19.56
P-MLFNS	5.48	4.17	0.66	-4.83	17.75
M-MLFNS	5.67	4.30	0.68	-4.99	18.19
P-NFNS	6.41	5.12	0.64	-5.76	25.88
M-NFNS	6.28	4.73	0.77	-5.50	19.59
P-FMFNS	6.07	4.70	0.68	-5.38	21.29
M-FMFNS	5.93	4.63	0.65	-5.28	21.52
P-ACIFNS	6.11	4.83	0.64	-5.47	23.33
M-ACIFNS	6.00	4.52	0.74	-5.26	18.64
FNS	5.75	4.34	0.71	-5.05	17.98

Tabla 31. Base de datos de los parámetros de reactividad globales del sistema arilnitrenos triplete-NB en electronvolts.

Molécula	Pot. de ionización (I)	Afinidad electrónica (A)	Dureza (η)	Potencial químico (μ)	Electrofilia (ω)
P-FNT	5.91	3.23	1.34	-4.57	7.78
M-FNT	6.49	3.64	1.42	-5.07	9.01
P-MFNT	5.84	3.22	1.31	-4.53	7.85
M-MFNT	6.42	3.61	1.40	-5.01	8.95
P-AFNT	5.34	2.95	1.19	-4.15	7.21
M-AFNT	7.18	3.54	1.82	-5.36	7.91
P-AMFNT	5.87	3.40	1.24	-4.64	8.70

M-AMFNT	6.46	3.63	1.42	-5.05	8.97
P-ACFNT	6.42	3.57	1.43	-4.99	8.73
M-ACFNT	6.66	3.72	1.47	-5.19	9.17
P-CFNT	6.96	4.16	1.40	-5.56	11.07
M-CFNT	6.94	3.92	1.51	-5.43	9.74
P-FFNT	6.44	3.50	1.47	-4.97	8.42
M-FFNT	6.74	3.77	1.48	-5.26	9.32
P-CLFNT	6.47	3.69	1.39	-5.08	9.30
M-CLFNT	6.74	3.80	1.47	-5.27	9.47
P-MLFNT	6.21	3.43	1.39	-4.82	8.38
M-MLFNT	6.40	3.55	1.43	-4.97	8.68
P-NFNT	7.17	4.36	1.40	-5.76	11.82
M-NFNT	7.02	3.96	1.53	-5.49	9.85
P-FMFNT	6.82	3.96	1.43	-5.39	10.14
M-FMFNT	6.77	3.79	1.49	-5.28	9.36
P-ACIFNT	6.86	4.06	1.40	-5.46	10.66
M-ACIFNT	6.74	3.76	1.49	-5.25	9.23
FNT	6.48	3.58	1.45	-5.03	8.73

Tabla 32. Base de datos de los valores del $\Delta E(s-t)$, $\Delta \eta(s-t)$ y $\Delta \omega(s-t)$ de los sistemas arilnitrenos-NB en electronvolts (singulete de capa cerrada).

Molécula	$\Delta E(s-t)$	$\Delta \eta(s-t)$	$\Delta \omega(s-t)$	Molécula	$\Delta E(s-t)$	$\Delta \eta(s-t)$	$\Delta \omega(s-t)$
	Activantes				Desactivantes		
P-FN	0.83	-0.77	8.56	P-CFN	0.81	-0.83	16.35
M-FN	1.22	-1.24	60.95	M-CFN	1.28	-1.33	68.63
P-MFN	0.81	-0.75	8.32	P-FFN	1.06	-1.09	22.79
M-MFN	1.21	-1.22	60.43	M-FFN	1.26	-1.29	62.99
P-AFN	0.52	-0.45	2.25	P-CLFN	1.16	-0.98	18.84
M-AFN	1.21	-1.17	14.42	M-CLFN	1.25	-1.28	65.60
P-AMFN	0.88	-0.78	11.88	P-NFN	0.81	-0.81	15.75
M-AMFN	1.24	-1.25	67.05	M-NFN	1.30	-1.34	67.85
P-ACFN	1.07	-1.11	26.35	P-FMFN	0.79	-0.81	14.03
M-ACFN	1.24	-1.26	52.23	M-FMFN	1.24	-1.03	17.86
P-MLFN	1.06	-1.09	29.08	P-ACIFN	0.80	-0.83	15.55
M-MLFN	1.18	-1.20	45.30	M-ACIFN	1.23	-1.27	51.80

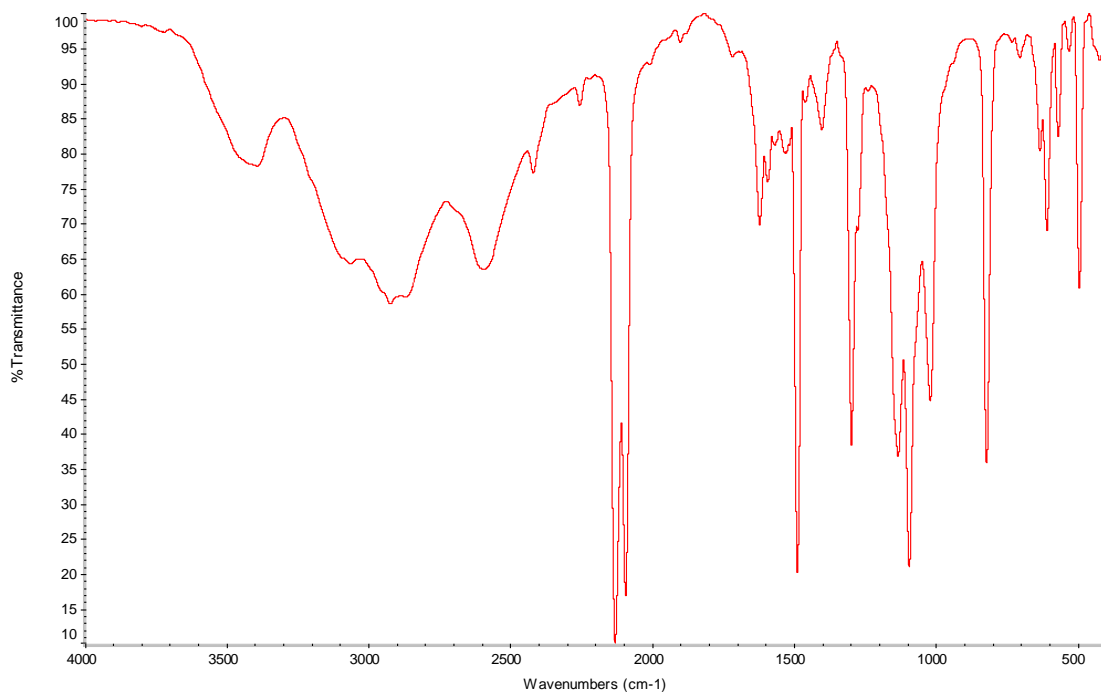
				FN	1.18	-1.21	43.78
--	--	--	--	-----------	-------------	--------------	--------------

Tabla 33. Base de datos de los valores del $\Delta E(s-t)$, $\Delta\eta(s-t)$ y $\Delta\omega(s-t)$ de los sistemas arilnitrenos-NB en electronvolts (singulete de capa abierta).

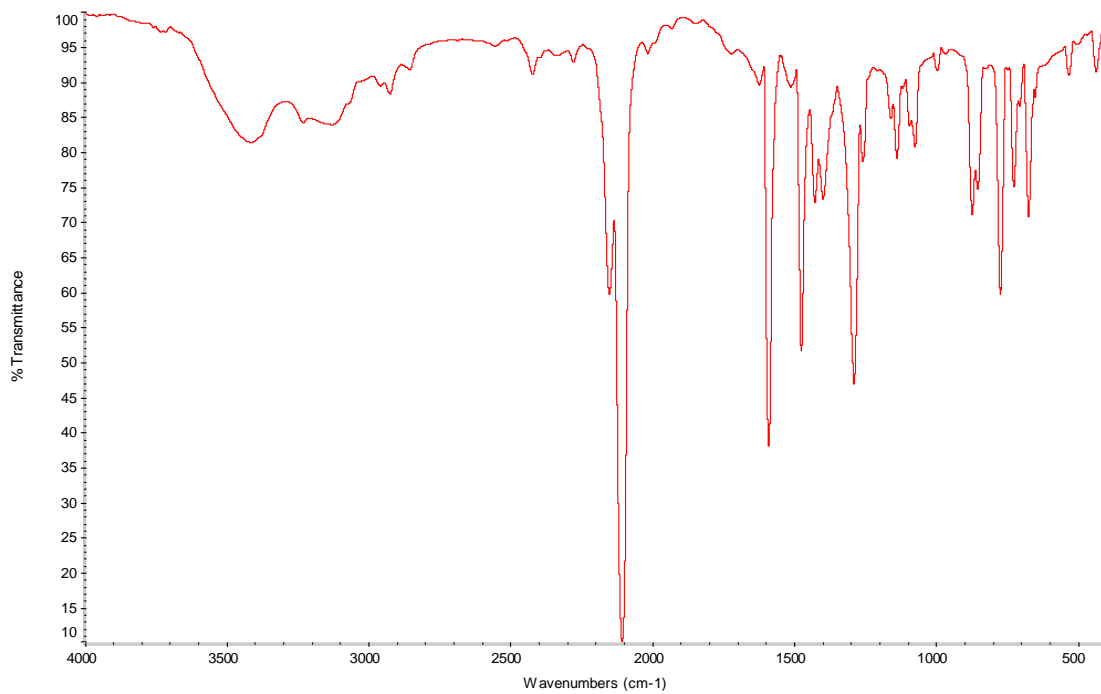
Molécula	$\Delta E(s-t)$	$\Delta\eta(s-t)$	$\Delta\omega(s-t)$	Molécula	$\Delta E(s-t)$	$\Delta\eta(s-t)$	$\Delta\omega(s-t)$
	Activantes				Desactivantes		
P-FN	0.68	-0.61	5.62	P-CFN	0.81	-0.76	13.40
M-FN	0.77	-0.75	10.17	M-CFN	0.78	-0.76	9.85
P-MFN	0.67	-0.60	5.76	P-FFN	0.74	-0.74	8.45
M-MFN	0.77	-0.75	10.44	M-FFN	0.78	-0.76	9.82
P-AFN	0.51	-0.48	2.91	P-CLFN	0.76	-0.75	10.93
M-AFN	0.77	-0.76	5.71	M-CLFN	0.77	-0.75	10.09
P-AMFN	0.70	-0.72	11.60	P-NFN	0.81	-0.76	14.06
M-AMFN		-0.18	3.82	M-NFN	0.78	-0.76	9.74
P-ACFN	0.75	-0.75	9.52	P-FMFN	0.79	-0.75	11.16
M-ACFN		-0.90	13.73	M-FMFN		-0.84	12.16
P-MLFN		-0.98	9.70	P-ACIFN	0.80	-0.76	12.67
M-MLFN	0.76	-0.74	9.51	M-ACIFN	0.77	-0.75	9.41
				FN	0.76	-0.74	9.26

8.3 Espectros de IR

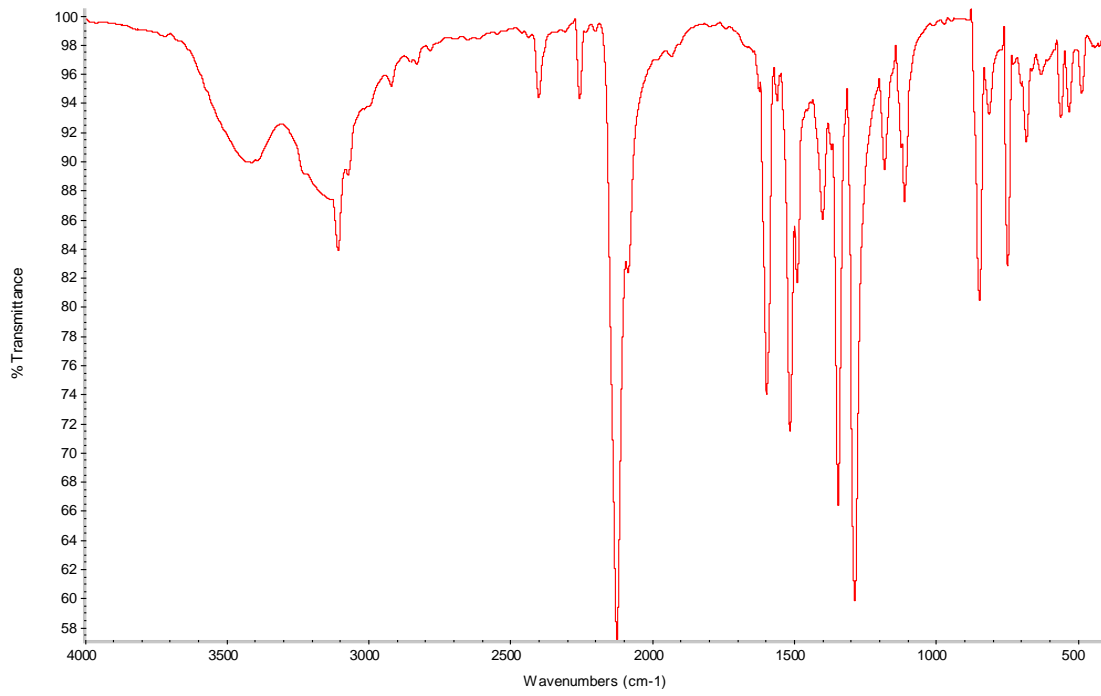
- 4-Clorofenilazida



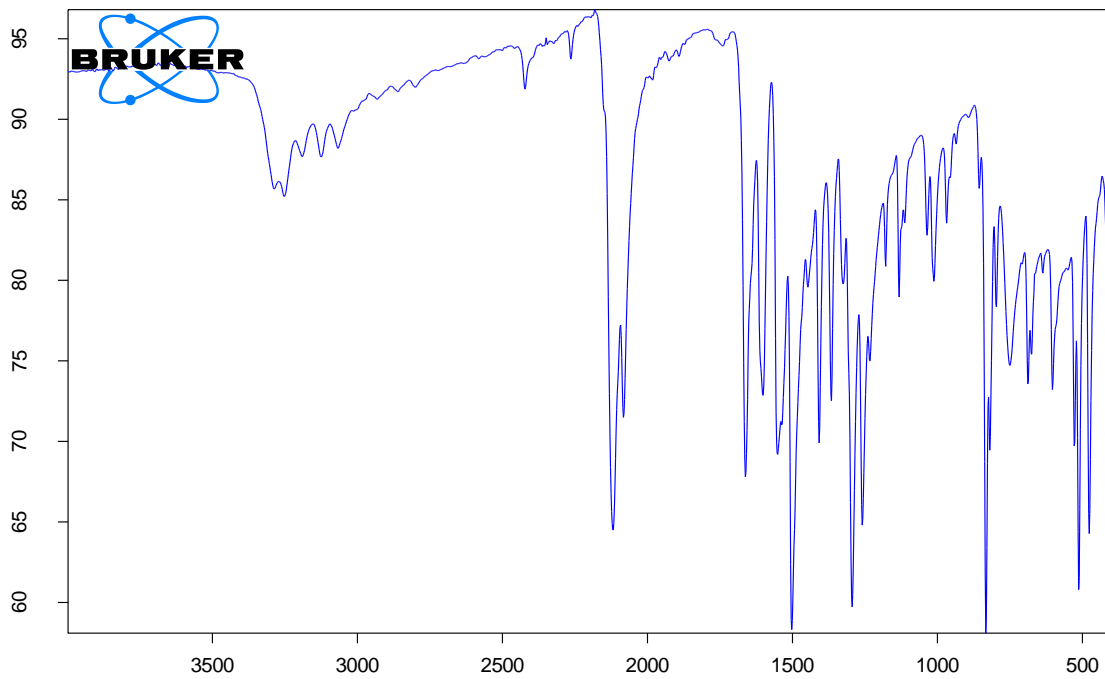
- 3-Clorofenilazida



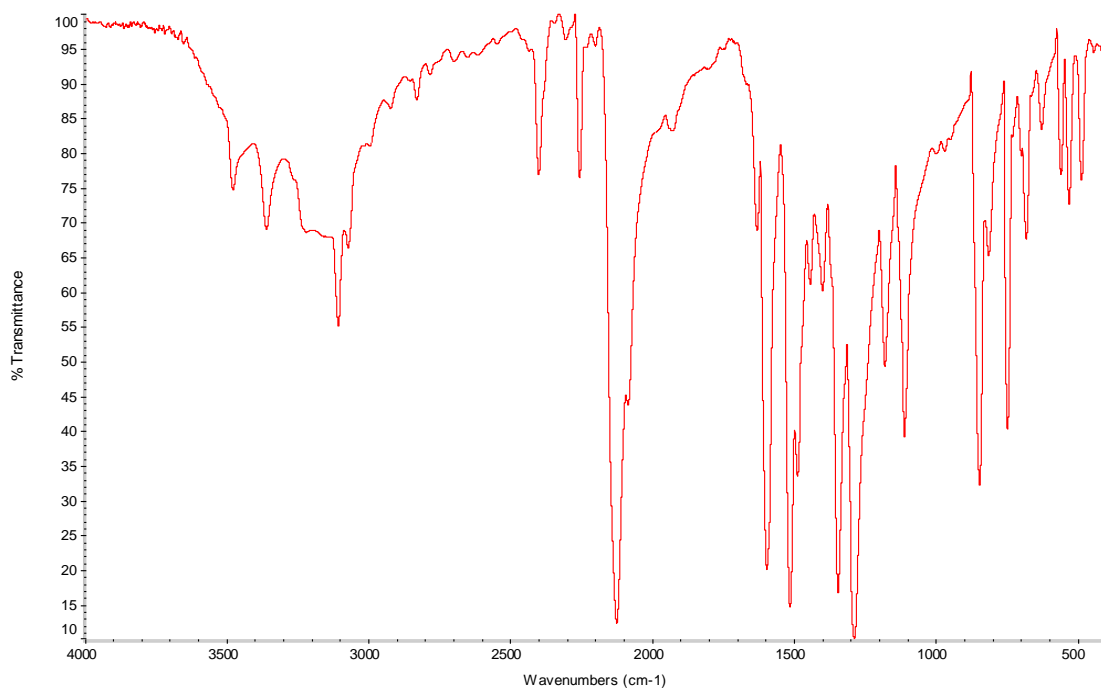
- Fenilazida



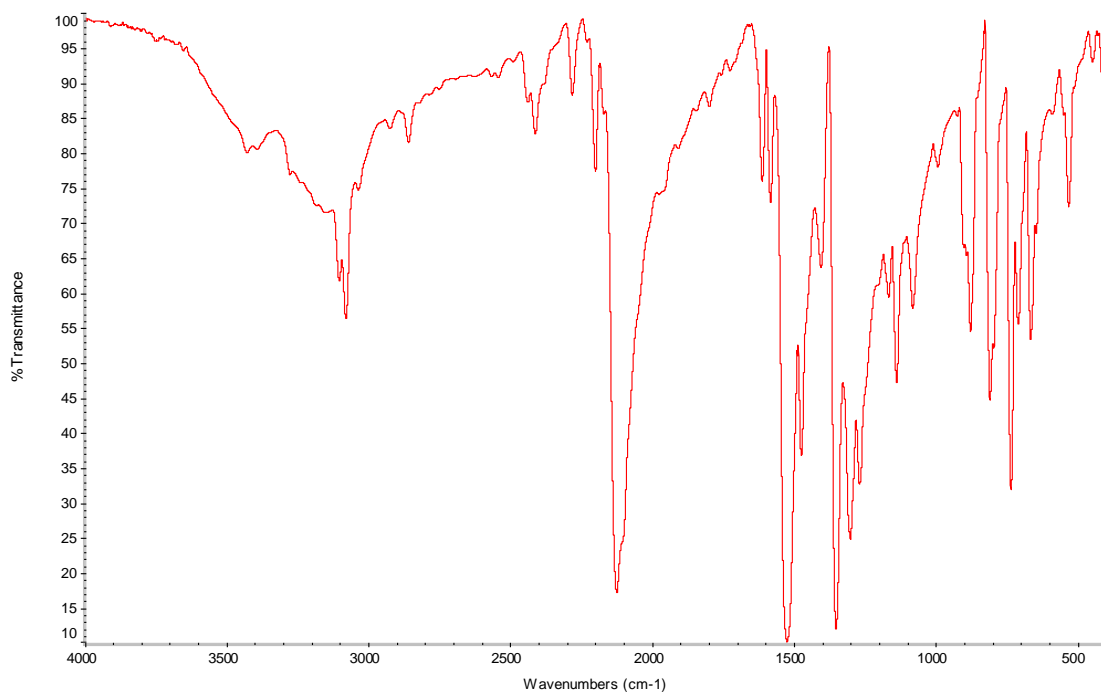
- *N*-(4-azido)fenilacetamida



● 4-Nitrofenilazida



● 3-Nitrofenilazida



9 Bibliografía

1. Gritsan NP, Platz MS. Kinetics, spectroscopy, and computational chemistry of aryl nitrenes. *Chem Rev.* 2006;106(9):3844-3867. doi:10.1021/cr040055+
2. Shou WG, Li J, Guo T, Lin Z, Jia G. Ruthenium-catalyzed intramolecular amination reactions of aryl- and vinylazides. *Organometallics.* 2009;28(24):6847-6854. doi:10.1021/om900275j
3. Dauban P, Rey-Rodriguez R, Nasrallah A. Stereoselective C-N bond-forming reactions through C(sp³)-H bond insertion of metal nitrenoids. *C-H Act Asymmetric Synth.* Published online 2019:51-76. doi:10.1002/9783527810857.ch2
4. Wade JL. *Química Orgánica*. 7ma edición. Pearson Educación; 2011.
5. Kürti L, Czako B. *Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis*. 2nd edition ed. Elsevier Inc; 2005.
6. Seki M, Takahashi Y. Regioselective C-H Azidation of Anilines and Application to Synthesis of Key Intermediate for Pharmaceutical. *J Org Chem.* 2021;86(11):7842-7848. doi:10.1021/acs.joc.1c00734
7. Wang Y, Fang Z, Chen X, Wang Y. Dirhodium(II)-Catalyzed C(sp²)-H Azidation of Benzaldehydes. *Chem A Eur J.* 2020;26(30):6805-6811. doi:10.1002/chem.201905855
8. Dou Y, Gu X, Ying S, et al. A novel lysosome-targeted fluorogenic probe based on 5-triazole-quinoline for the rapid detection of hydrogen sulfide in living cells. *Org Biomol Chem.* 2018;16(5):712-716. doi:10.1039/c7ob02881d
9. Rafiee F, Khavari P. Preparation of aryl azides of aryl boronic acids and one-pot synthesis of 1,4-diaryl-1,2,3-triazoles by a magnetic cysteine functionalized GO-CuI/II nanocomposite. *Appl Organomet Chem.* 2020;34(9):1-8. doi:10.1002/aoc.5789
10. Schumacher RF, Von Laer PB, Betin ES, Cargnelutti R, Perin G, Alves D. Synthesis of 3-(1H-1,2,3-triazol-1-yl)-2-(arylselenyl)pyridines by copper-catalyzed 1,3-dipolar cycloaddition of 2-(arylselenyl)-3-azido-pyridines with terminal alkynes. *J Braz Chem Soc.* 2015;26(11):2298-2306. doi:10.5935/0103-5053.20150221
11. Deobald AM, Simon de Camargo LR, Tabarelli G, et al. Synthesis of azido arylselenides and azido aryl diselenides: a new class of selenium-nitrogen compounds. *Tetrahedron Lett.* 2010;51(26):3364-3367. doi:10.1016/j.tetlet.2010.04.076
12. Smith MB. *March's Advanced Organic Chemistry Reactions, Mechanisms, and Structure*. Vol 7. 7th ed. WILEY; 2013.
https://www.researchgate.net/publication/269107473_What_is_governance/link/548173090cf22525dcb61443/download%0Ahttp://www.econ.upf.edu/~reynal/Civilwars_12December2010.pdf%0Ahttps://think-asia.org/handle/11540/8282%0Ahttps://www.jstor.org/stable/41857625

13. Wijeratne NR, Fonte M Da, Ronemus A, Wyss PJ, Tahmassebi D, Wenthold PG. Photoelectron spectroscopy of chloro-substituted phenylnitrene anions. *J Phys Chem A*. 2009;113(34):9467-9473. doi:10.1021/jp9039594
14. Albin A, Bettinetti G, Minoli G. Reactivity of singlet and triplet aryl nitrenes: Temperature-dependent photodecomposition of 1-(2-azidophenyl)-3,5-dimethylpyrazole. *J Am Chem Soc*. 1997;119(31):7308-7315. doi:10.1021/ja970588i
15. Mieres-Pérez J, Mendez-Vega E, Velappan K, Sander W. Reaction of Triplet Phenylnitrene with Molecular Oxygen. *J Org Chem*. 2015;80(24):11926-11931. doi:10.1021/acs.joc.5b01263
16. Wentrup C, Thétaz C, Lüerssen H, Aylward N, Kvaskoff D. Ring Contraction in Arylcarbenes and Arylnitrenes; Rearrangements of 1- and 3-Isoquinolylicarbenes and 2-Naphthyl nitrene to Cyanoindenes. *J Org Chem*. 2016;81(11):4601-4608. doi:10.1021/acs.joc.6b00442
17. Kashiwagi H, Iwata S, Yamaoka T, Nagakura S. Electronic absorption spectra and electronic structures of aromatic azides, nitrenes, and diazonium ions. *Bull Chem Soc Jpn*. 1973;46(2):417-422.
18. Borden WT, Gritsan NP, Hadad CM, Karney WL, Kemnitz CR, Platz MS. The interplay of theory and experiment in the study of phenylnitrene. *Acc Chem Res*. 2000;33(11):765-771. doi:10.1021/ar990030a
19. Voskresenska V, Wilson RM, Panov M, et al. Photoaffinity labeling via nitrenium ion chemistry: Protonation of the nitrene derived from 4-amino-3-nitrophenyl azide to afford reactive nitrenium ion pairs. *J Am Chem Soc*. 2009;131(32):11535-11547. doi:10.1021/ja902224m
20. Yan M, Ren J. Covalent Immobilization of Ultrathin Polymer Films by Thermal Activation of Perfluorophenyl Azide. *Chem Mater*. 2004;16(9):1627-1632. doi:10.1021/cm034921v
21. Sterner O, Serrano A, Mieszkin S, et al. Photochemically Prepared, Two-Component Polymer-Concentration Gradients. *Langmuir*. 2013;29(42):13031-13041. doi:https://doi.org/10.1021/la402168z
22. Xu YJ, Zhang YF, Li JQ. Organic functionalization of the Si (100) and Ge (100) surfaces by cycloadditions of carbenes and nitrenes: A theoretical prediction. *J Phys Chem B*. 2006;110(7):3197-3205. doi:10.1021/jp056423a
23. Nagaiyanallur V V., Kumar D, Rossi A, Zürcher S, Spencer ND. Tailoring SU-8 surfaces: Covalent attachment of polymers by means of nitrene insertion. *Langmuir*. 2014;30(33):10107-10111. doi:10.1021/la501306n
24. Yadav SK, Kim IJ, Kim HJ, Kim J, Hong SM, Koo CM. PDMS/MWCNT nanocomposite actuators using silicone functionalized multiwalled carbon nanotubes via nitrene chemistry. *J Mater Chem C*. 2013;1(35):5463-5470. doi:10.1039/c3tc30888j
25. Mieres-Perez J, Costa P, Mendez-Vega E, Crespo-Otero R, Sander W. Switching the

- Spin State of Pentafluorophenylnitrene: Isolation of a Singlet Arylnitrene Complex. *J Am Chem Soc.* 2018;140(49):17271-17277. doi:10.1021/jacs.8b10792
26. Pearson RG. *Chemical Hardness*. Wiley-VCH; 1997.
 27. Chattaraj PK, Giri S. A minimum electrophilicity perspective of the HSAB principle. *Indian J Phys.* 2007;81(9):871-879.
 28. Parr RG, Pearson RG. Absolute Hardness: Companion Parameter to Absolute Electronegativity. *J Am Chem Soc.* 1983;105(26):7512-7516. doi:10.1021/ja00364a005
 29. Robert G. Parr WY. Density-Functional Theory of the Electronic. *Annu Rev Phys Chem.* 1995;46:701-728.
 30. Yang W, Parr RG. Hardness, softness, and the Fukui function in the electronic theory of metals and catalysis. *Proc Natl Acad Sci U S A.* 1985;82(20):6723-6726. doi:10.1073/pnas.82.20.6723
 31. Parr RG, Szentpály L V., Liu S. Electrophilicity index. *J Am Chem Soc.* 1999;121(9):1922-1924. doi:10.1021/ja983494x
 32. Hammett LP. Linear free energy relationships in rate and equilibrium phenomena. *Trans Faraday Soc.* 1938;34:156-165. doi:10.1039/TF9383400156
 33. McDonald RN, Davidson SJ. Electron Photodetachment of the Phenylnitrene Anion Radical: EA, ΔH°_f , and the Singlet-Triplet Splitting for Phenylnitrene. *J Am Chem Soc.* 1993;115(23):10857-10862. doi:10.1021/ja00076a049
 34. Shainyan BA, Kuzmin A V., Moskalik MY. Carbenes and nitrenes. An overview. *Comput Theor Chem.* 2013;1006(November):52-61. doi:10.1016/j.comptc.2012.11.025
 35. Travers MJ, Cowles DC, Clifford EP, Ellison GB. Photoelectron Spectroscopy of the Phenylnitrene Anion. *J Am Chem Soc.* 1992;114(22):8699-8701. doi:10.1021/ja00048a053
 36. Hansch C, Leo A, Taft RW. A Survey of Hammett Substituent Constants and Resonance and Field Parameters. *Chem Rev.* 1991;91(2):165-195. doi:10.1021/cr00002a004
 37. Bastide J, Maier JP. Ionisation energies and electronic structures of the phenyl 1,3-dipoles. *J Electron Spectros Relat Phenomena.* 1976;9:307-316.
 38. Hubbard A, Okazaki T, Laali KK. Halo- and azidodediazoni-ation of arenediazonium tetrafluoroborates with trimethylsilyl halides and trimethylsilyl azide and Sandmeyer-type bromodediazoni-ation with Cu(I)Br in [BMIM][PF6] ionic liquid. *J Org Chem.* 2008;73(1):316-319. doi:10.1021/jo701937e
 39. Lieber E, Rao CNR, Hoffman CWW, Chao TS. Infrared Spectra of Organic Azides. *Anal Chem.* 1957;29(6):916-918. doi:10.1021/ac60126a016
 40. Grimes KD, Gupte A, Aldrich CC. ChemInform Abstract: Copper(II)-Catalyzed

Conversion of Aryl/Heteroaryl Boronic Acids, Boronates, and Trifluoroborates into the Corresponding Azides: Substrate Scope and Limitations. *ChemInform.* 2010;41(34):no-no. doi:10.1002/chin.201034069



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00111

Matrícula: 2203801489

Reactividad de arilazidas en medios aromáticos.

En la Ciudad de México, se presentaron a las 12:00 horas del día 16 del mes de diciembre del año 2022 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. JUVENCIO ROBLES GARCIA
DR. ROBIN PREENJA SAGAR
DR. EDUARDO GONZALEZ ZAMORA



JUAN CARLOS POSADAS HURTADO
ALUMNO

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS (QUIMICA)
DE: JUAN CARLOS POSADAS HURTADO

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

Aprobar

REVISÓ



MTRA. ROSALIA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI




DR. ROMAN LINARES ROMERO

PRESIDENTE



DR. JUVENCIO ROBLES GARCIA

VOCAL



DR. ROBIN PREENJA SAGAR

SECRETARIO



DR. EDUARDO GONZALEZ ZAMORA