



Desplazamientos químicos en carbocationes piramidales

Eldy López Puentes,^{a,b} Said Jalife,^b Gerardo Martínez-Guajardo,^a Gabriel Merino.^b

^a Unidad Académica de Ciencias Químicas, Área de Ciencias de la Salud, Universidad Autónoma de Zacatecas, Km. 6 carretera Zacatecas-Guadalajara s/n, Ejido La Escondida C. P. 98160, Zacatecas, Zac., México.

^b Departamento de Física Aplicada, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados, Unidad Mérida, Km 6 Antigua Carretera a Progreso. Apdo. Postal 73, Cordemex, 97310 Mérida, Yuc., México
eldy97@hotmail.com

Un carbocatión es una estructura con un átomo de carbono cargado positivamente, el cual presenta una hibridación sp^2 y una geometría plana.¹ Algunos carbocationes violan esta característica clásica estructural, en la cual el centro positivo de carbono adopta una geometría piramidal cercana a una hibridación sp^3 . Hasta la fecha, existen diversos sistemas piramidales reportados en la literatura,^{2,3,4} los cuales suelen presentar algunas propiedades químicas con tendencias fuera de lo esperado. Por ejemplo, los desplazamientos químicos de ^{13}C de los centros cargados positivamente del catión 1-dodecaedrilo (363.9 ppm), y del dicatión 1,16-dodecaedrilo (379.2 ppm) poseen un alto desapantallamiento, sugiriendo alta localización de la carga positiva sobre estos centros.³

En este trabajo se presentan diversas correlaciones entre propiedades locales como la carga, la energía entre el HOMO y el LUMO y la energía de hiperconjugación con el ángulo de piramidalización y los desplazamientos químicos experimentales y computacionales. Asimismo, se propone a partir de las correlaciones obtenidas, modelos simples que permitan explicar los altos desplazamientos químicos en función de la estructura y geometría de este tipo de carbocationes. Todas las propiedades y estructuras se calcularon en el programa Gaussian09 con el método PBE0 y un conjunto de base def2-TZVP.

1) Reingold, D. Organic Chemistry. 1a ed. Indol American Books; **2007**.

2) Olah, G. A.; Prakash, G. K. S.; Shih, J. G.; Krishnamurthy, V. V.; Mateescu, G. D.; Liang, G.; Sipos, G.; Buss, V.; Gund, T. M.; Schleyer, P. v. R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2164-2112.

3) Olah, G. A.; Prakash, G. K. S.; Fessner, W.D.; Kobayashi, T.; Paquette, L. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 8599-8605.

4) Olah, G. A.; Liang G.; Schleyer, P. v. R.; Parker, W.; Watt, C. I. F.; *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 966-968.