

[Escribir texto]



UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
POSTGRADO EN QUÍMICA

**ESTUDIO COMPUTACIONAL DE LA CINÉTICA DE REACCIONES UNIMOLECULARES DE
ELIMINACIÓN EN CICLOHEXENOS Y CICLOHEXADIENOS EN FASE GAS.**

**Tesis Doctoral presentada ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela por la
Licenciada Beatriz C. Ramírez Mosquera,
para optar al título de Doctor en Ciencias**

**Tutores: Dr. Gabriel Chuchani (IVIC)
 Dr. Fernando Ruetter (IVIC)**

Caracas - Venezuela

Marzo 2014

“Finding minima is relatively easy (...)
In contrast, finding saddle points is a black art”

Manual de GAMESS 4-147

“Hallar mínimos es relativamente fácil (...)
En contraste, hallar estados de transición es un arte oscuro”

Agradecimientos

A lo largo de un proyecto que tiene al menos 4 años ejecutándose son muchísimos quienes han ayudado a poder culminarlo de una u otra manera. Grano de arena tras grano, el esfuerzo ha rendido sus frutos y por fin puedo escribir esta nota de agradecimiento dirigida a todos ellos.

En primer lugar tengo que agradecer a Dios sobre todas las cosas, por cada oportunidad de aprendizaje que me ha dado en este largo camino y por haberme dejado llegar hasta aquí, el agradecimiento al esfuerzo conjunto de muchas personas.

A mi familia y a mi esposo. Ellos saben bien cuanto los amo y que sin ellos no habría ni siquiera podido empezar. Siempre están conmigo, apoyando cada decisión y alentándome cuando abandonar parecía lo más fácil. Soy lo que soy gracias a ellos.

A mi maestro y tutor, el Doctor Gabriel Chuchani. Me quedaría corta de palabras expresando el agradecimiento y admiración que le tengo, sin duda gracias a él y a su vehemencia estoy aquí, muy cerca de cerrar este capítulo y orgullosa del trabajo que he hecho bajo su guía. Gracias por haberme enseñado tantas cosas de la química, de la vida, de las decisiones y de la verdadera amistad.

Al Doctor Fernando Ruelle, tutor y “jefe”, quien siguiendo su intuición confió en mí, confió en este proyecto y me abrió las puertas de su laboratorio, brindándome toda su ayuda y parte de los recursos que hicieron posible este trabajo de hormiguita bajo mi perfeccionismo casi necio. Gracias por la oportunidad, por la confianza, por dejarme colaborar con Eduquim y por todas las enseñanzas que me han enriquecido como persona.

A mis compañeros y amigos de los dos laboratorios: Alex, Laura, Libia, Alexis, Felix, José Ramón. Particularmente agradezco a Alexander Peraza (Alex) su ayuda invaluable en los puntos álgidos de la química cuántica, en la elaboración de los scripts para el procesamiento de datos y el salvar mis resultados digitales de algunos malos días en el servidor.

Al Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, IVIC, por permitirme realizar el proyecto de tesis en sus espacios y por el apoyo económico brindado en la presentación de una parte de este trabajo en la XII Conferencia Latinoamericana de Físicoquímica Orgánica, celebrada en Foz do Iguazu, Brasil 2013.

A la profesora Tania Córdova, que me formó en el área de orgánica y fisicoquímica orgánica en la primera etapa del doctorado. Gracias a Tania por todo lo que me ha enseñado, por ser mi amiga, por recibirme en su casa y compartir conmigo tantas cosas que han resultado en una maravillosa amistad.

A la U.C.V., *la casa que vence la sombra*, y mi casa durante los últimos 14 años. De sus aulas salí como Licenciada en Química en el 2006 y en sus aulas me he formado durante el Doctorado en tiempos especialmente difíciles. Espero algún día poder retribuirle todo lo que me ha dado. Gracias en particular a los profesores Héctor Franco y María Lupe Márquez por sus contribuciones a este proyecto; a la profesora Marisol Ortega por estar pendiente de mí y alentándome a terminar el proyecto a tiempo; al profesor Gustavo Cabrera, que me permitió usar su laboratorio y a quien además me ha enseñado mucho de lo que se de química orgánica y finalmente a mis dos compañeros del postgrado en la escuela de química: Irwing y Pablo, todos pendientes uno del otro les estoy agradecida por todas las veces que me echaron una mano con trámites y materias.

A todos mis amigos, que con su compañía y apoyo me alegraron y distrajeron en muchos días difíciles y fáciles, gracias en especial a Rafa, Mayra, Carlos, Alexis, Héctor, Mariana, Luz, Angélica, Gabriel, Lorenzo, Mary Tere, Azul Alicia, y Andre Dark.

Al CET y al colegio San José de Tarbes. Orgullosa de ser Cetista y Tarbesiana, doy gracias por todos esos momentos en la montaña, donde siempre encuentro paz en medio del caos.

A mis ex compañeros de Editorial Santillana, lugar en el que viví una experiencia maravillosa como Editor de apoyo del área de Ciencias. Trabajar en el proyecto Enlace me enriqueció increíblemente como persona y además me permitió conocer gente maravillosa, como el equipo editor de Ciencias, Briccy, Jose Manuel y Jose Luis; además de Waleska, Lisbeth y Mariví. También gracias a la Editorial que siempre fue comprensiva con mis responsabilidades académicas y que me permitió colaborar en proyectos como Conexos.

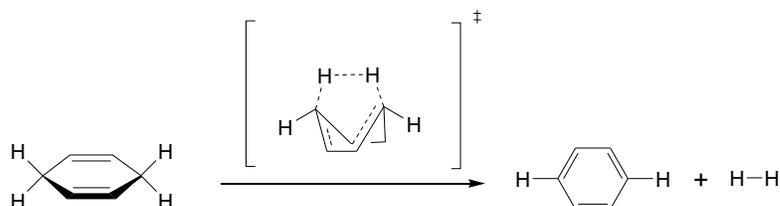
Finalmente, al Fonacit que a través de la beca Misión Ciencia me brindó una ayuda económica durante los años 2008-2010.

Resumen

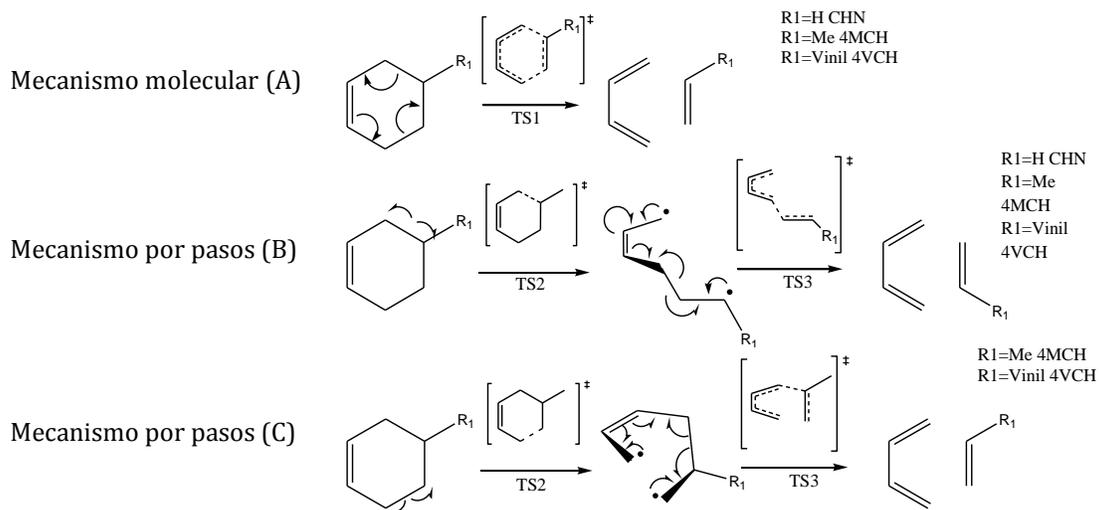
Las reacciones orgánicas en fase gas son interesantes desde varias perspectivas; por ejemplo, no están sujetas a efectos de solvente y de catálisis heterogénea, por lo que su estudio cinético es muy útil para conocer la naturaleza de una reacción y los factores que influyen sobre su velocidad de reacción. Considerando esto, se propuso hacer un estudio teórico de la cinética de eliminación de dos grupos de reacciones orgánicas cuyos mecanismos de reacción, a pesar de contar con diversos estudios cinéticos experimentales y teóricos (5-20), siguen siendo polémicos, pues no hay evidencia concluyente con respecto a diferentes aspectos de los mismos. Las reacciones escogidas fueron reacciones de eliminación de retro-Diels Alder de alquenos a partir de ciclohexenos y de eliminación de hidrógeno molecular en 1,4-ciclohexadienos.

El estudio consistió en el modelaje teórico de los estados de transición propuestos para ambas reacciones utilizando MP2 y DFT; y la metodología de tránsito sincrónico cuadrático de Schlegel (43) para obtener las estructuras de los estados de transición. Se utilizaron varios funcionales y conjuntos base para calcular los parámetros teóricos cinéticos y termodinámicos de cada una de las reacciones, utilizando los valores experimentales reportados en la literatura como datos de validación de los resultados obtenidos teóricamente. También se realizó el análisis de los orbitales naturales de cada reacción con el fin de calcular la sincronicidad de todas las reacciones según el esquema de Moyano y cols. (46). Además de esto, se efectuó un estudio topológico de la densidad de carga electrónica para las reacciones de eliminación de hidrógeno, de acuerdo a la teoría de Bader.

El grupo de reacciones de hidrogenación estuvo conformado por siete sustratos: 1,4-ciclohexadieno; 1-metil-1,4-ciclohexadieno; 3-metil-1,4-ciclohexadieno; *Cis* 3,6-dimetil-1,4-ciclohexadieno; 1-etil-1,4-ciclohexadieno; 1,2-dimetil-1,4-ciclohexadieno y biciclo [4,3,0]nona-1⁽⁶⁾,3-dieno, para los que se propuso un mecanismo de eliminación molecular, dando un total de siete reacciones estudiadas:



El grupo de ciclohexenos estudiados incluyó: ciclohexeno, 4-metilciclohexeno y 4-vinilciclohexeno. Se propusieron dos posibles rutas de eliminación retro Diels-Alder: un mecanismo molecular y un mecanismo en dos pasos que involucra la formación de un intermediario dirradical, de este modo para este grupo se estudiaron en total ocho reacciones de eliminación:



Los resultados obtenidos indican que los niveles de teoría MPW1PW91/6-31++G (retro Diels-Alder) y MPW1PW91/6-31++G(d,p) (deshidrogenación) describen adecuadamente las reacciones de eliminación en estos dos grupos de compuestos, produciendo parámetros termodinámicos y cinéticos de activación que concuerdan en gran medida con los derivados de estudios cinéticos experimentales. Para las reacciones retro Diels-Alder se encontró que el mecanismo de eliminación más probable es la ruta molecular, aunque a las altas temperaturas que requiere esta reacción una fracción de moléculas podría seguir el mecanismo por pasos. Las reacciones de deshidrogenación concordaron con el mecanismo propuesto; sin embargo, el análisis topológico reveló aspectos muy interesante de la redistribución de la densidad de carga electrónica, que evidenciaron la competencia de efectos estéricos, electrónicos y de hiperconjugación en este mecanismo, aspectos que no habrían quedado del todo esclarecidos empleando únicamente el análisis NBO.

Índice

1	Introducción.....	1
1.1	Definición del problema.....	2
1.2	Objetivo general.....	3
2	Fundamento teórico.....	4
2.1	Herramientas computacionales para el estudio de reacciones químicas.....	4
2.2	El cálculo de la energía.....	4
2.3	Métodos ab-initio.....	5
2.3.1	Aproximación Born Oppenheimer.....	6
2.3.2	Aproximación de Hartree-Fock.....	7
2.3.3	Aproximación de la combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO).....	8
2.3.4	Funciones base.....	8
2.4	Algunos métodos post Hartree-Fock.....	10
2.4.1	Teoría de perturbaciones.....	11
2.4.2	Métodos basados en la Teoría del funcional de densidad (DFT).....	12
2.5	Exploración de la Superficie de Energía Potencia (SEP).....	15
2.5.1	Optimización de las geometrías de reactantes y productos.....	15
2.5.2	Búsqueda de estados de transición.....	15
2.5.3	Análisis vibracional.....	16
2.5.4	Obtención de propiedades moleculares en sistemas de capa abierta y multiplicidad 1.....	18
2.6	Análisis de poblacional.....	19
2.6.1	Orbitales Naturales.....	20
2.7	Análisis topológico de la densidad electrónica.....	22
2.7.1	El campo vectorial gradiente.....	23
2.7.2	Los puntos críticos.....	24

2.7.3	Los átomos.....	25
2.7.4	Los enlaces.....	26
2.7.5	Propiedades atómicas.....	26
2.7.6	Propiedades del enlace.....	27
2.7.7	El laplaciano de la densidad electrónica.....	27
2.7.8	Caracterización de los enlaces.....	29
3	Ciclohexenos. Reacciones en fase gas de eliminación retro Diels-Alder.....	31
3.1	Estudios preliminares relacionados con las reacciones retro Diels-Alder.....	31
3.1.1	Estudios cinéticos experimentales de eliminación térmica retro Diels-Alder.....	32
3.1.2	Estudios experimentales realizados con marcaje isotópico.....	37
3.1.3	Estudios teóricos.....	38
3.2	Objetivos generales y específicos de la investigación en ciclohexenos.....	47
3.3	Metodología computacional.....	49
3.3.1	Equipos y programas.....	49
3.3.2	Métodos computacionales.....	50
3.4	Resultados y discusión.....	54
3.4.1	Optimización de reactante, productos, intermediarios y estados de transición.....	54
3.4.2	Parámetros cinéticos y termodinámicos de activación.....	55
3.4.3	Estados de transición y mecanismo de la reacción.....	77
3.4.4	Análisis de la coordenada de reacción.....	94
3.4.5	Análisis de los orbitales naturales (NBO).....	102
3.5	Conclusiones.....	111
4	Ciclohexadienos. Reacciones en fase gas de eliminación de hidrógeno.....	113
4.1	Estudios preliminares de las reacciones de deshidrogenación.....	113
4.1.1	Estudios cinéticos experimentales de eliminación de hidrógeno.....	114
4.1.2	Estudios experimentales con sustitución isotópica.....	119
4.1.3	Estudios teóricos.....	119

4.2	Objetivos generales y específicos de la investigación en ciclohexadienos.	123
4.3	Metodología computacional	125
4.3.1	Equipos y programas	125
4.3.2	Métodos computacionales.....	126
4.4	Resultados y discusión.....	129
4.4.1	Optimización de reactantes, productos y estados de transición	129
4.4.2	Parámetros cinéticos y termodinámicos de activación.....	129
4.4.3	Estados de transición y mecanismo de la reacción.	142
4.4.4	Análisis de la coordenada de reacción.....	153
4.4.5	Análisis poblacional de los orbitales naturales	157
4.4.6	Análisis topológico de la densidad de carga electrónica.	164
4.5	Conclusiones	195
5	Conclusiones generales.....	199
6	Bibliografía.....	201

Índice de tablas

Tabla 3.1	Resumen de los parámetros cinéticos y termodinámicos de activación reportados para el ciclohexeno.....	36
Tabla 3.2	Conjuntos base y niveles de teoría que se utilizaron en la investigación.....	50
Tabla 3.3	Parámetros cinéticos y termodinámicos de activación para la descomposición rDA del ciclohexeno a 727°C (1000K). Mecanismo A	56
Tabla 3.4	Parámetros cinéticos y termodinámicos de activación de la descomposición de ciclohexeno a 727°C (1000K). Mecanismo B	57
Tabla 3.5	Parámetros cinéticos y termodinámicos de activación para la descomposición del 4-metilciclohexeno a 727°C (1000K) Mecanismo A	59
Tabla 3.6	Parámetros cinéticos y termodinámicos de activación del 4-metilciclohexeno a 727°C (1000K). Mecanismo B	61
Tabla 3.7	Parámetros cinéticos y termodinámicos de activación del 4-metilciclohexeno a 727°C (1000K). Mecanismo C	62
Tabla 3.8	Parámetros cinéticos y termodinámicos de activación para la descomposición del 4-vinilciclohexeno a 727°C (1000K). Mecanismo A	64
Tabla 3.9	Parámetros cinéticos y termodinámicos de activación para del 4-vinilciclohexeno a 727°C (1000K). Mecanismo B	66
Tabla 3.10	Parámetros cinéticos y termodinámicos de activación del 4-vinilciclohexeno a 727°C (1000K). Mecanismo C	67
Tabla 3.11	Parámetros estructurales de reactante (R), estado de transición (TS1) y productos (P1) del ciclohexeno . MPW1PW91/6-31++G. Mecanismo A	78
Tabla 3.12	Parámetros estructurales reactante (R), estado de transición (TS2 y TS3) intermediarios (GIN) y productos (P1) del ciclohexeno con MPW1PW91/6-31++G. Mecanismo B	80
Tabla 3.13	Parámetros estructurales reactante (R), estado de transición (TS1) y productos (P2) del 4-metilciclohexeno con MPW1PW91/6-31++G. Mecanismo A	81
Tabla 3.14	Parámetros estructurales reactante (R), estado de transición (TS2 y TS3) intermediarios (GIN) y productos (P1) 4-metilciclohexeno con MPW1PW91/6-31++G. Mecanismo B	83
Tabla 3.15	Parámetros estructurales reactante (R), estado de transición (TS2 y TS3) intermediarios (GIN) y productos (P1) 4-metilciclohexeno con MPW1PW91/6-31++G. Mecanismo C	85
Tabla 3.16	Parámetros estructurales reactante (R), estado de transición (TS1) y productos (P3) 4-vinilciclohexeno a MPW1PW91/6-31++G. Mecanismo A	86

Tabla 3.17	Parámetros estructurales reactante (R), estado de transición (TS2 y TS3) intermediarios (GIN) y productos (P3) 4-vinilciclohexeno con MPW1PW91/6-31++G. Mecanismo B	88
Tabla 3.18	Parámetros estructurales para el reactante (R), estado de transición (TS2 y TS3) intermediarios (GIN) y productos (P1) 4-vinilciclohexeno con MPW1PW91/6-31++G. Mecanismo C	90
Tabla 3.19	Distancias de enlace 4-metilciclohexeno y del 4-vinilciclohexeno . MPW1PW91/6-31++G. Mecanismo B	93
Tabla 3.20	Cargas NBO para la reacción rDA ciclohexeno . MPW1PW91/6-31++G.....	102
Tabla 3.21	Índices de Wiberg para la reacción rDA ciclohexeno . MPW1PW91/6-31++G....	103
Tabla 3.22	Cargas NBO para la reacción rDA 4-metilciclohexeno . MPW1PW91/6-31++G	104
Tabla 3.23	Índices de Wiberg para la reacción rDA 4-metilciclohexeno . MPW1PW91/6-31++G.....	105
Tabla 3.24	Cargas NBO para la reacción rDA 4-vinilciclohexeno . MPW1PW91/6-31++G..	106
Tabla 3.25	Índices de Wiberg para la reacción rDA 4-vinilciclohexeno . MPW1PW91/6-31++G.....	107
Tabla 4.1.	Comparación de la energía libre de activación y velocidades relativas para la deshidrogenación de varios 1,4-ciclohexadienos a 600K	118
Tabla 4.2	Conjuntos base y niveles de teoría que se utilizaron en la investigación.....	126
Tabla 4.3	Parámetros cinéticos y termodinámicos de activación para la deshidrogenación del 1,4-ciclohexadieno a 338°C (611K).....	130
Tabla 4.4	Parámetros cinéticos y termodinámicos de activación para la deshidrogenación del 1-metil-1,4-ciclohexadieno a 338°C (611K)	131
Tabla 4.5	Parámetros cinéticos y termodinámicos de activación para la deshidrogenación del 1-etil-1,4-ciclohexadieno a 338°C (611K).....	132
Tabla 4.6	Parámetros cinéticos y termodinámicos de activación para la deshidrogenación del 3-metil-1,4-ciclohexadieno a 338°C (611K)	133
Tabla 4.7	Parámetros cinéticos y termodinámicos de activación para la deshidrogenación del 3,6-dimetil-1,4-ciclohexadieno a 338°C (611K)	134
Tabla 4.8	Parámetros cinéticos y termodinámicos de activación para la deshidrogenación del 1,2-dimetil-1,4-ciclohexadieno a 338°C (611K)	135
Tabla 4.9	Parámetros cinéticos y termodinámicos de activación para la deshidrogenación del biciclo [4.3.0]nona-3,6(1)-dieno a 338°C (611K).....	136

Tabla 4.10. Parámetros estructurales de los reactantes, estados de transición y productos de la deshidrogenación del 1,4-ciclohexadieno . (A) MPW1PW91/6-31++G(d,p) (B) MP2/6-31G(d,p)	143
Tabla 4.11 Parámetros estructurales de los reactantes, estados de transición y productos de la deshidrogenación del 1-metil-1,4-ciclohexadieno . (A) MPW1PW91/6-31++G(d,p) (B) MP2/6-31G(d,p)	144
Tabla 4.12. Parámetros estructurales de los reactantes, estados de transición y productos de la deshidrogenación del 1-etil-1,4-ciclohexadieno . (A) MPW1PW91/6-31++G(d,p) (B) MP2/6-31G(d,p)	145
Tabla 4.13 Parámetros estructurales de los reactantes, estados de transición y productos de la deshidrogenación del 3-metil-1,4-ciclohexadieno . (A) MPW1PW91/6-31++G(d,p) (B) MP2/6-31G(d,p)	146
Tabla 4.14 Parámetros estructurales de los reactantes, estados de transición y productos de la deshidrogenación del 3,6-dimetil-1,4-ciclohexadieno . (A) MPW1PW91/6-31++G(d,p) (B) MP2/6-31G(d,p).....	147
Tabla 4.15. Parámetros estructurales de los reactantes, estados de transición y productos de la deshidrogenación del 1,2-dimetil-1,4-ciclohexadieno . (A) MPW1PW91/6-31++G(d,p) (B) MP2/6-31G(d,p).....	148
Tabla 4.16 Parámetros estructurales de los reactantes, estados de transición y productos de la deshidrogenación de biciclo [4,3,0]nona-1(6),3-dieno . (A) MPW1PW91/6-31++G(d,p) (B) MP2/6-31G(d,p).....	149
Tabla 4.17 Comparación de las velocidades relativas experimentales de los siete 1,4-ciclohexadienos seleccionados.....	150
Tabla 4.18 Cargas NBO de los reactantes, estados de transición y productos de la deshidrogenación de 1,4 ciclohexadienos. (A) MPW1PW91/6-31++G(d,p) (B) MP2/6-31G(d,p)	157
Tabla 4.19 Índices de Wiberg correspondientes a las 7 reacciones estudiadas	160
Tabla 4.20 1,4-Ciclohexadieno . Distancias (Å) desde el BCP A-B hasta los átomos A y B y propiedades topológicas de los BCP de enlaces seleccionados en reactantes (R), estados de transición (ET) y productos (P).	176
Tabla 4.21 1-Metil-1,4-ciclohexadieno . Distancias (Å) desde el BCP A-B hasta los átomos A y B y propiedades topológicas de los BCP de enlaces seleccionados en reactantes (R), estados de transición (ET) y productos (P).	177
Tabla 4.22 1-Etil-1,4-ciclohexadieno. Distancias (Å) desde el BCP A-B hasta los átomos A y B y propiedades topológicas de los BCP de enlaces seleccionados en reactantes (R), estados de transición (ET) y productos (P).	178

Tabla 4.23	3-Metil-1,4-ciclohexadieno. Distancias (Å) desde el BCP A-B hasta los átomos A y B y propiedades topológicas de los BCP de enlaces seleccionados en reactantes (R), estados de transición (ET) y productos (P).	179
Tabla 4.24	3,6-Dimetil-1,4-ciclohexadieno. Distancias (Å) desde el BCP A-B hasta los átomos A y B y propiedades topológicas de los BCP de enlaces seleccionados en reactantes (R), estados de transición (ET) y productos (P).	180
Tabla 4.25	1,2-Dimetil-1,4-ciclohexadieno. Distancias (Å) desde el BCP A-B hasta los átomos A y B y propiedades topológicas de los BCP de enlaces seleccionados en reactantes (R), estados de transición (ET) y productos (P).	181
Tabla 4.26	Biciclo [4,3,0]nona-1(6),3-dieno. Distancias (Å) desde el BCP A-B hasta los átomos A y B y propiedades topológicas de los BCP de enlaces seleccionados en reactantes (R), estados de transición (ET) y productos (P).	182
Tabla 4.27	Cargas AIM (q_b) de los reactantes, estados de transición y productos de la deshidrogenación de 1,4 ciclohexadienos. MPW1PW91/6-31++G(d,p).....	190

Índice de figuras

Figura 2.1	Mapa de relieve de la densidad electrónica del SCl_2 en el plano molecular (29)....	23
Figura 2.2	a.) Gráfico de contorno de ρ para el plano molecular de la molécula de eteno y b) Campo vectorial gradiente para el mismo plano. (29)	24
Figura 2.3	a.) Mapa de relieve de ρ para para un átomo de Argon y b) $L(r)$ para el mismo átomo (29).....	28
Figura 3.1	Parámetros cinéticos reportados por Smith	33
Figura 3.2	Mecanismo propuesto por Smith para la descomposición térmica del ciclohexeno	33
Figura 3.3	Parámetros cinéticos reportados por Tsang	35
Figura 3.4	Parámetros cinéticos reportados por Sakay y colaboradores	36
Figura 3.5	Evidencia reportada por Lewis sobre los mecanismos concertado y dirradical.....	37
Figura 3.6	Mecanismo dirradical propuesto por Lewis y colaboradores.....	37
Figura 3.7	Posibles mecanismos para la reacción Diels Alder entre el butadieno y el etileno	39
Figura 3.8	Superficie de Energía Potencial (SEP) de la reacción Diels-Alder del ciclohexeno según los resultados de Sakay (29).....	41
Figura 3.9	SEP de la reacción retro Diels-Alder del ciclohexeno reportada por Diau (5).....	43
Figura 3.10	Rearreglo del ciclobutano	43
Figura 3.11	Esquema del reareglo del vinil ciclobutano propuesto por Northrop y colaboradores.....	44
Figura 3.12	Mecanismos de eliminación propuestos para el ciclohexeno (CHN).....	55
Figura 3.13	Mecanismos de eliminación propuestos para el 4-metilciclohexeno (4MCH).....	59
Figura 3.14	Conformeros de los dos posibles intermediarios de los mecanismos B y C.....	61
Figura 3.15	Mecanismos de eliminación propuestos para el 4-vinilciclohexeno (4VCH).....	64
Figura 3.16	Conformeros de los dos posibles intermediarios, mecanismos B y C.	66
Figura 3.17	Gráficos comparativo de las desviaciones de la energía de activación calculada para el mecanismo A respecto al valor experimental del ciclohexeno	69
Figura 3.18	Gráfico comparativo de las desviaciones de la energía de activación calculada para el mecanismo A respecto al valor experimental del 4-metilciclohexeno.....	69

Figura 3.19 Gráfico comparativo de las desviaciones de la energía de activación calculada para el mecanismo A respecto al valor experimental del 4-vinilciclohexeno	70
Figura 3.20 Diferencia de energía de activación entre los mecanismos A y B del ciclohexeno.	73
Figura 3.21 Diferencia de energía de activación entre los mecanismos B-A (B) y C-A (C) del 4-metilciclohexeno	73
Figura 3.22 Diferencia de energía de activación entre los mecanismos B-A (B) y C-A (C) del 4-vinilciclohexeno	74
Figura 3.23 Reacciones retro-Diels Alder y racemización del 4-vinilciclohexeno.....	75
Figura 3.24 Estructuras de las especies involucradas en la eliminación rDA en el ciclohexeno. Mecanismo A (MPW1PW91/6-31++G)	77
Figura 3.25 Estructuras de las especies involucradas en la eliminación rDA en el ciclohexeno de acuerdo al mecanismo B (MPW1PW91/6-31++G)	79
Figura 3.26 Estructuras de las especies involucradas en la eliminación rDA en el 4-metilciclohexeno de acuerdo al mecanismo A (MPW1PW91/6-31++G).....	81
Figura 3.27 Estructuras de las especies involucradas en la eliminación rDA en el 4-metilciclohexeno mecanismo B (MPW1PW91/6-31++G).....	82
Figura 3.28 Estructuras de las especies involucradas en la eliminación rDA en el 4-metilciclohexeno de acuerdo al mecanismo C (MPW1PW91/6-31++G)	84
Figura 3.29 Estructuras de las especies involucradas en la eliminación rDA del 4-vinilciclohexeno de acuerdo al mecanismo A (MPW1PW91/6-31++G)	86
Figura 3.30 Estructuras de las especies involucradas en la eliminación rDA en el 4-vinilciclohexeno de acuerdo al mecanismo B (MPW1PW91/6-31++G)	87
Figura 3.31 Estructuras de las especies involucradas en la eliminación rDA del 4-vinilciclohexeno de acuerdo al mecanismo C (MPW1PW91/6-31++G).....	89
Figura 3.32 Esquema del estado de transición TS1 para la eliminación molecular del 4VCH...91	
Figura 3.33 Esquema de los estados de transición TS2 (B) y TS3 (C) para la eliminación dirradical en el 4VCH	92
Figura 3.34 Camino intrínseco de reacción. Mecanismo A, CHN. MPW1PW91/6-31++G	94
Figura 3.35 Camino intrínseco de reacción. Mecanismo A, 4MCH. MPW1PW91/6-31++G.....	95
Figura 3.36 Camino intrínseco de reacción. Mecanismo A, 4VCH. MPW1PW91/6-31++G.....	95
Figura 3.37 Scan de la SEP para la formación de TS2. Ruptura C5-C6 (a) y rotación \angle 1-2-3-4 (b)	97

Figura 3.38 IRC dirección intermediario dirradical. MPW1PW91/6-31++G	97
Figura 3.39 Perfil de reacción para el primer paso del mecanismo B. MPW1PW91/6-31++G.	98
Figura 3.40 Perfil de reacción para el primer paso del mecanismo B. MPW1PW91/6-31++G.	99
Figura 3.41 Equilibrio conformacional del intermediario birradical del ciclohexeno, mecanismo B. MPW1PW91/6-31++G.....	99
Figura 3.42 Equilibrio conformacional del intermediario dirradical 4MCH mecanismos B y C.	100
Figura 3.43 Equilibrio conformacional del intermediario dirradical 4VCH mecanismos B y C.	100
Figura 3.44 Intermediarios dirradicales del mecanismo C en el 4MCH (a) y 4VCH (b).....	101
Figura 3.45 Estados de transición del mecanismo A de las tres reacciones rDA	108
Figura 4.1 Resultados obtenidos por Ellis y colaboradores para la descomposición del biciclo [3,1,0]-2-ciclohexeno y del 1,4 ciclohexadieno	115
Figura 4.2 Resultados obtenidos por Benson y colaboradores para la descomposición del 1,4-ciclohexadieno.....	115
Figura 4.3 Deshidrogenación del 1-metil-1,4-ciclohexadieno.....	116
Figura 4.4 Deshidrogenación del 3-metil-1,4-ciclohexadieno.....	116
Figura 4.5 Deshidrogenación del Cis-3,6-dimetil-1,4-ciclohexadieno y ecuación de Arrhenius	117
Figura 4.6 Resultados obtenidos por Cocks y colaboradores.....	118
Figura 4.7 Evidencia de un mecanismo concertado utilizando marcaje isotópico.....	119
Figura 4.8 SEP calculada con B3LYP 6-31G(d) para varias rutas de reacción para el 1,4CHD, incluyendo intermediarios (di)radicales.....	122
Figura 4.9 Esquema general para la deshidrogenación de 1,4-ciclohexadienos	129
Figura 4.10 Desviación de las energías de activación obtenidas para el 1,4-ciclohexadieno con cada nivel de teoría respecto al valor experimental.....	137
Figura 4.11 Desviación de las energías de activación obtenidas para el 1-metil-1,4-ciclohexadieno con cada nivel de teoría respecto al valor experimental.	137
Figura 4.12 Desviación de las energías de activación obtenidas teóricamente para el 1-etil-1,4-ciclohexadieno respecto al valor experimental.....	138

Figura 4.13 Desviación de las energías de activación obtenidas para el 3-metil-1,4-ciclohexadieno con cada nivel de teoría, respecto al valor experimental.	138
Figura 4.14 Desviación de las energías de activación obtenidas teóricamente para el 3,6-dimetil-1,4-ciclohexadieno respecto al valor experimental.....	139
Figura 4.15 Desviación de las energías de activación obtenidas teóricamente para el 1,2-dimetil-1,4-ciclohexadieno respecto al valor experimental.....	139
Figura 4.16 Desviación de las energías de activación obtenidas teóricamente para el biciclo [4.3.0]nona-3,6(1)-dieno respecto al valor experimental.....	140
Figura 4.17 Estructuras optimizadas de reactante, estado de transición y productos de la eliminación de hidrógeno en el 1,4-ciclohexadieno. (MPW1PW91/6-31++G(d,p)	143
Figura 4.18 Estructuras optimizadas de reactante, estado de transición y productos de la eliminación de hidrógeno en el 1-metil-1,4-ciclohexadieno. (MPW1PW91/6-31++G(d,p)	144
Figura 4.19 Estructuras optimizadas de reactante, estado de transición y productos de la eliminación de hidrógeno en el 1-etil-1,4-ciclohexadieno. (MPW1PW91/6-31++G(d,p)	145
Figura 4.20 Estructuras optimizadas de reactante, estado de transición y productos de la eliminación de hidrógeno en el 3-metil-1,4-ciclohexadieno. (MPW1PW91/6-31++G(d,p)	146
Figura 4.21 Estructuras optimizadas de reactante, estado de transición y productos de la eliminación de hidrógeno en el 3,6-dimetil-1,4-ciclohexadieno. MPW1PW91/6-31++G(d,p)	147
Figura 4.22 Estructuras optimizadas de reactante, estado de transición y productos de la eliminación de hidrógeno en el 1,2-dimetil-1,4-ciclohexadieno. (MPW1PW91/6-31++G(d,p)	148
Figura 4.23 Estructuras optimizadas de reactante, estado de transición y productos de la eliminación de hidrógeno en el biciclo [4,3,0]nona-1 ⁽⁶⁾ ,3-dieno. (MPW1PW91/6-31++G(d,p)	149
Figura 4.24 Estructura del biciclo (2.2.2) octa-2,5-dieno	150
Figura 4.25 1,4-ciclohexadienos sustituidos en la posición 1 y/o 2	151
Figura 4.26 1,4-ciclohexadienos sustituidos en las posiciones 3 y 6	153
Figura 4.27 Camino intrínseco de reacción (IRC) de los 1,4-ciclohexadienos estudiados (continúa en la proxima página).....	154
Figura 4.28 Curvas características de la coordenada de reacción y la fuerza de la reacción.	156

Figura 4.29 1,4-ciclohexadienos sustituidos en la posición 1 y/o 2	184
Figura 4.30 Correlación laplaciano de la densidad ($\nabla^2\rho_b$) - radio enlazante (r_b)	186
Figura 4.31 1,4-ciclohexadienos sustituidos.....	187
Figura 4.32 Posibilidad de hiperconjugación en los 1,4-ciclohexadienos sustituidos en C1-C2	192
Figura 4.33 Coordenada de reacción de los ciclohexadienos C_8H_{12}	193
Figura 4.34 Coordenada de reacción de los ciclohexadienos C_7H_{10}	193

Acrónimos y abreviaturas

AIM	Átomos en moléculas (ing. Atoms in molecules)
BCP	Punto crítico de enlace (ing. Bond Critical Point)
CASSCF	Espacio Activo Completo en un Campo Autoconsistente (ing. Complete Active Space Self Consistent Field)
CI	Interacción de configuraciones (ing. Configuration Interaction)
DFT	Teoría del funcional de densidad
ET	Estado de transición
ELF	Función de localización electrónica (ing. Electron localization function)
IRC	Coordenada de Reacción Intrínseca (ing. Intrinsic reaction coordinate)
MCSCF	Métodos de configuraciones múltiples
NAO	Natural Atomic Orbitals
NBO	Natural Bond Orbitals
NHO	Natural Hybrid Orbitals
NLMO	Natural Localized Molecular Orbitals
LMO	Localized Molecular Orbital
QST2	Método de tránsito sincrónico cuadrático interpolando dos estructuras
QST3	Método de tránsito sincrónico cuadrático interpolando tres estructuras
rDA	Reacción retro Diels-Alder
SEP	Superficie de energía potencial (ing. Potential energy surface)
ZPE	Energía del punto cero (ing. Zero point energy)
SCF	Campo Autoconsistente (ing. Self Consistent Field)
SEP	Superficie de Energía Potencial
STQN	Método guiado de tránsito sincrónico <i>quasi</i> -Newton (ing. Guided synchronic transit quasi Newton)
rDA	Retro Diels-Alder
RFO	Rational Function Optimization
Å	Angstroms
R1	Mecanismo diradical R1
R2	Mecanismo diradical R2
k_D	Constante de velocidad para una reacción retro Diels-Alder
k_H	Constante de velocidad para una reacción de deshidrogenación
ET	Estado de transición

1 Introducción

Del universo de reacciones químicas que se clasifican como reacciones orgánicas, existe un grupo que ha sido controversial desde su creación o clasificación en la década de 1960. Corresponde a las reacciones pericíclicas, una categoría creada por Woodward y Hoffman (1) para agrupar reacciones concertadas en las que todos los enlaces se forman o se rompen siguiendo un patrón circular. Woodward y Hoffman también propusieron los principios de conservación de la simetría orbital que explican la reactividad y estereoselectividad de estas reacciones. Otros autores también contribuyeron al desarrollo de teorías alternativas para explicar las reacciones pericíclicas, tal como es el caso del estudio de los orbitales frontera desarrollado por Fukui (2). A pesar del poder predictivo de las reglas de selectividad y simetría orbital, su desarrollo avivó la polémica sobre lo que ya se debatía acerca de los mecanismos de reacciones como el rearrreglo de Claisen, la cicloadición Diels-Alder o las cicloadiciones 1,3 dipolares; y así, a lo largo de 60 años, se han diseñado diversas técnicas experimentales para elucidar los mecanismos de estas reacciones orgánicas. Del mismo modo, la obtención de propiedades moleculares a través de cálculos basados en la mecánica cuántica ha permitido comprender sistemas que son muy complejos para ser observados directamente, contribuyendo de forma contundente al debate mecanístico que existe sobre las reacciones pericíclicas. (3)

El potencial de los métodos mecano-cuánticos en química se reconoció después de la formulación de ecuación de Schrödinger, a la par de los problemas matemáticos que surgen con el empleo de estas ecuaciones en interrogantes de interés químico. Las primeras aplicaciones de la mecánica cuántica implicaban una serie de aproximaciones matemáticas que producían resultados poco precisos, originando escepticismo e intensos debates sobre la validez de los diferentes modelos mecanísticos que se obtenían a partir de los cálculos teóricos. Con el tiempo, el refinamiento de los métodos computacionales, junto con el aumento del rendimiento y el poder de cálculo de las computadoras, han contribuido al incremento en la confiabilidad de las herramientas mecano-cuánticas en el estudio de las reacciones orgánicas. La información estructural obtenida a partir del cálculo de posibles intermediarios y estados de transición ofrece una ayuda poderosa para la interpretación de resultados experimentales, debido a que esa información rara vez está disponible a partir del experimento (4). El análisis combinado de los datos experimentales y teóricos permite una

mejor comprensión de cómo influyen los sustituyentes y la estereoquímica en las barreras intrínsecas de una reacción.

1.1 Definición del problema

Hay una gran variedad de trabajos publicados que abordan el problema mecanístico de las reacciones pericíclicas empleando cálculos mecano-cuánticos para modelar estos sistemas (5) (6) (7). Algunas de las más estudiadas han sido las aperturas electrocíclicas de los ciclobutenos, la adición [4+2] Diels-Alder o la migración sigmatrópica [3+3] en el 1,5-ciclohexadieno (rearrreglo de Cope); sin embargo, otras reacciones no han despertado el mismo interés, por lo que aun hoy quedan muchos aspectos que explorar y considerar dentro de este campo. Una de estas es la eliminación retro Diels-Alder o "cicloversión". De acuerdo a los resultados que se han publicado sobre la cinética en fase gas para el caso más simple, el mecanismo a través del cual ocurre la eliminación de butadieno y etileno a partir del ciclohexeno; podría discurrir entre una ruta molecular y otra ruta que procede a través de la formación de un intermediario diradical (8) (9) (10) (11) (12) (13). A pesar de la variedad de artículos publicados, los resultados muestran algunas inconsistencias entre sí que no permiten establecer un mecanismo definitivo para esta reacción, en parte porque ocurre a altas temperaturas (cerca de 1000K) y es necesario tomar ciertas precauciones; como por ejemplo, desactivar la paredes del reactor donde se efectúa la reacción, o inyectar un inhibidor de radicales libres para asegurar un proceso homogéneo y molecular.

Otra reacción pericíclica poco estudiada es la deshidrogenación de dienos cíclicos en fase gas. En general, las reacciones de deshidrogenación tienen una gran importancia por su uso en la generación de hidrógeno en cantidades industriales. Estas reacciones son catalizadas, y es común utilizar hidrocarburos cíclicos de 5 o 6 miembros para probar la actividad de catalizadores en desarrollo; por lo que la existencia de data actualizada de reacciones no catalizadas es de mucha ayuda en estas líneas de investigación (14). Considerando que algunos de los hidrocarburos que se utilizan para probar la actividad catalítica son ciclopentenos, ciclohexenos y ciclohexadienos, resulta interesante que la deshidrogenación de ciclohexadienos no catalizada sea una reacción pericíclica única en su clase, que no coincide con ninguna de las categorías que están establecidas para estas reacciones (2) pero que sin embargo obedece al concepto de Woodward y Hoffman. Una serie de estudios experimentales

sobre la cinética en fase gas de varios ciclohexadienos, indica que el efecto de sustituyentes alquílicos sobre las velocidades de reacción es particularmente influyente cuando se encuentra en las posiciones 3 y 6 del anillo, mientras que la sustitución en otras posiciones parece mostrar poca o ninguna influencia en la velocidad de la reacción (15) (16) (17) (18) (19) (20). Esta evidencia genera varias interrogantes con respecto al mecanismo de eliminación de hidrógeno, para el que se han realizado muy pocos estudios teóricos que además no reproducen con éxito los resultados experimentales.

1.2 *Objetivo general*

El objetivo de esta investigación es utilizar métodos mecano cuánticos *ab initio* y DFT para modelar la cinética de dos reacciones de las reacciones de eliminación que se mencionaron: la eliminación retro Diels-Alder unimolecular y homogénea de 3 ciclohexenos no polares, y la deshidrogenación unimolecular y homogénea de 7 ciclohexadienos no polares. La existencia de datos experimentales que incluyen parámetros cinéticos experimentales es fundamental para validar los resultados obtenidos, por lo tanto se escogió estudiar a los sustratos que cuentan con estos datos experimentales: ciclohexeno, 4-metil-ciclohexeno y 4-vinil-ciclohexeno en el grupo retro Diels-Alder y 1,4-ciclohexadieno; 1-metil-1,4-ciclohexadieno; 3-metil-1,4-ciclohexadieno; *Cis* 3,6-dimetil-1,4-ciclohexadieno; 1-etil-1,4-ciclohexadieno; 1,2-dimetil-1,4-ciclohexadieno y biciclo [4,3,0]nona-1⁽⁶⁾,3-dieno, en el grupo de eliminación de hidrógeno.

Aun cuando existen muchas formas de caracterizar la superficie de energía potencial de una reacción, la estrategia escogida fue obtener los estados de transición correspondientes a los mecanismos propuestos utilizando métodos de interpolación entre reactantes y productos, tal como el método de tránsito sincrónico cuadrático (QST). La comparación de las propiedades moleculares derivadas de estos cálculos con los datos obtenidos a partir de experimentos de cinética en fase gas, permitió profundizar en el conocimiento sobre la estructura geométrica y electrónica de las estructuras de los estados de transición y de los factores que son determinantes para que se produzcan estas reacciones.

2 *Fundamento teórico*

2.1 *Herramientas computacionales para el estudio de reacciones químicas.*

El modelaje molecular comprende un conjunto de técnicas que están basadas en métodos de química teórica y en datos experimentales, que se pueden utilizar para analizar moléculas y sistemas moleculares, así como para predecir propiedades moleculares, químicas y bioquímicas. De esta manera, permite enlazar la teoría y experimentos para:

- Extraer resultados de un modelo particular.
- Comparar los datos experimentales de un sistema.
- Comparar predicciones teóricas para un modelo.
- Ayudar a la comprensión y la interpretación de las observaciones experimentales.
- Correlacionar detalles microscópicos a nivel atómico con propiedades macroscópicas moleculares.
- Proveer información no disponible como datos experimentales.

El desarrollo de computadoras de alta velocidad, la disponibilidad de algoritmos sofisticados y la mejora de los gráficos generados por computadora han hecho posible utilizar métodos de mecánica cuántica, mecánica molecular y simulaciones de dinámica molecular para determinar las propiedades físicas y estructurales que afectan las reacciones químicas.

2.2 *El cálculo de la energía*

El cálculo de la energía potencial de un sistema, tal como una molécula orgánica, puede ser abordado desde dos aproximaciones: La mecánica cuántica y la mecánica molecular. Ambos métodos se refuerzan mutuamente en los intentos por comprender el comportamiento químico a nivel molecular.

Mecánica molecular. En mecánica molecular se utiliza la mecánica clásica como herramienta para proponer campos de fuerza, específicos para cada método, que permiten predecir la conformación y propiedades de la molécula. Estos métodos consideran únicamente el movimiento de núcleos como partículas clásicas, mientras que los métodos de estructura electrónica se basan en la mecánica cuántica y resuelven la ecuación onda de Schrödinger a través de diversas aproximaciones. Los métodos de mecánica molecular no permiten estudiar procesos donde estén involucrados cambios de estructura electrónica, como ruptura y formación de enlaces; en cambio son muy útiles para analizar las distintas conformaciones de

un sistema molecular y encontrar las estructuras más estables, siendo particularmente útiles en el estudio de moléculas de gran tamaño como proteínas, ácidos nucleicos y ensamblajes moleculares.

Métodos de mecánica cuántica. Los métodos de mecánica cuántica son adecuados para estudiar problemas que involucran cambios de estructura electrónica como reacciones químicas. Los métodos basados en mecánica cuántica emplean diferentes aproximaciones para resolver la ecuación de onda. Sin embargo, éstos pueden clasificarse en tres grandes grupos: los métodos semiempíricos, los métodos *ab initio*, y los métodos que incorporan funcionales de densidad.

En los cálculos semiempíricos, la ecuación de Schrödinger es resuelta aproximando algunas interacciones con parámetros ajustados a datos experimentales para simplificar el proceso. Estos métodos permiten el cálculo de sistemas con varios cientos de átomos y dan resultados razonablemente buenos para la estructura y energía del sistema.

2.3 Métodos *ab-initio*

Los métodos *ab initio* no utilizan ningún tipo de parámetro experimental, sino que obtienen información directamente de la resolución de la ecuación de Schrödinger. En el caso particular de las reacciones orgánicas, que involucran átomos del primer y segundo período de la tabla periódica, la consideración de los efectos relativistas dentro de la ecuación de onda es innecesaria (2).

La mecánica cuántica describe a las moléculas en términos de las interacciones entre núcleos y electrones, y a la geometría molecular en términos de las configuraciones de mínima energía que pueden adoptar los núcleos. Todos los métodos mecano-cuánticos sobre estructura se fundamentan en la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Donde el operador Hamiltoniano (\hat{H}) para una función de onda multielectrónica (Ψ) viene dado por:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_A \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_a \nabla_a^2 - e^2 \sum_A \sum_a \frac{Z_A}{r_{Aa}} + e^2 \sum_{A>} \sum_B \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + e^2 \sum_{a>} \sum_b \frac{1}{r_{ab}}$$

En esta expresión, los dos primeros términos están asociados a la energía cinética de núcleos y electrones; y los últimos tres términos describen la interacción Coulómbica entre partículas. $\{M_i\}$ son las masas nucleares, $\{R_{AB}\}$ son las distancias que separan a los núcleos, $\{r_{ab}\}$ distancias que separan a los electrones, y $\{r_{Aa}\}$ la distancia electrón-núcleo respectivamente. Esta ecuación no se puede resolver exactamente para los sistemas de interés en química orgánica, por lo que se requiere efectuar varias aproximaciones para tratar la matemática de estas ecuaciones.

2.3.1 Aproximación Born Oppenheimer

La función molecular que describe a un sistema depende de las posiciones de todos los núcleos y todos los electrones. Debido a que los electrones son mucho más ligeros que el núcleo y por ende más rápidos, pueden responder a los cambios en las posiciones relativas de los núcleos casi instantáneamente. Esto permite separar las variables nucleares de las variables electrónicas.

$$\Psi_{tot(elect,nuc)} = \Psi_{elec} \Psi_{nuc}$$

Con esta separación se puede interpretar que la posición del núcleo se mantiene fija y que sólo se ha de resolver la parte electrónica de la ecuación. Esta aproximación de “núcleos fijos” fue propuesta por Born y Oppenheimer, y es válida para la gran mayoría de las moléculas orgánicas (2).

La energía total del sistema equivale entonces a la suma de la energía nuclear (la repulsión electrostática entre los núcleos) y la energía electrónica; que comprende la energía cinética y la energía potencial de los electrones que se mueven en el campo electrostático de los núcleos y la repulsión electrón-electrón:

$$E_{tot} = E_{elec} + E_{nuc}$$

2.3.2 Aproximación de Hartree-Fock.

La aproximación de Hartree-Fock resuelve la ecuación de onda de Schrödinger independiente del tiempo, luego de aplicar la aproximación de Born-Oppenheimer.

El fundamento de esta teoría reside en considerar a la función de onda multielectrónica como el producto de n funciones de un solo electrón, como se presenta a continuación:

$$\Psi(r_1, r_2 \dots r_N) = \phi_1(r_1)\phi_2(r_2) \dots \phi_N(r_N) \quad \text{Producto Hartree}$$

Esta función de onda podría ser resuelta de no existir en el Hamiltoniano el término de repulsión electrón - electrón. Entonces este término se reemplaza con un potencial efectivo, que es un promedio de la posición de los demás electrones (V^{ef}).

Resolver la ecuación del producto Hartree es un proceso complejo debido a que el potencial efectivo depende de todas las funciones monoeléctricas. Para resolverlo, se requiere aplicar un procedimiento iterativo. En este proceso se supone un conjunto de funciones para describir el sistema ($\phi_1\phi_2 \dots \phi_n$). Con éstas se obtiene un conjunto de operadores de potencial efectivo V^{ef} que permiten resolver la ecuación de Hartree y obtener entonces un conjunto de funciones mejoradas ϕ_i . Estas son nuevamente utilizadas para producir operadores de potencial efectivo mejorado, que generan de nuevo un conjunto de ecuaciones. Este proceso continúa hasta que las funciones ϕ_i no cambien, lo que resulta en un campo autoconsistente (SCF).

Reemplazar el término de repulsión electrón-electrón en el Hamiltoniano con un potencial efectivo es una aproximación importante, pues omite completamente la capacidad de los electrones para responder instantáneamente a la posición de los demás electrones.

Posteriormente, Fock reconoció que el conjunto de ecuaciones propuestas por Hartree no cumplen con el Principio de exclusión de Pauli. Se propuso entonces emplear un determinante de Slater que cumple con el principio de antisimetría que caracteriza al espín electrónico. (21)

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(e1) & \phi_2(e1) & \dots & \phi_N(e1) \\ \phi_1(e2) & \phi_2(e2) & \dots & \phi_N(e2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_1(en) & \phi_2(en) & \dots & \phi_N(en) \end{vmatrix} = |\phi_1\phi_2 \dots \phi_n|$$

2.3.3 Aproximación de la combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO)

Las soluciones al modelo de Hartree-Fock, ϕ_i , es lo que conocemos como orbitales moleculares. Estos orbitales definen generalmente todo el espacio que corresponde a una molécula, tal como los orbitales atómicos describen el espacio que rodea a un átomo. Parece razonable entonces construir los orbitales moleculares como una expansión de los orbitales atómicos.

$$\phi_i = \sum_{\mu}^k c_{i\mu} \chi_{\mu}$$

El índice μ define todos los orbitales atómicos χ de cada átomo en la molécula, y $c_{i\mu}$ es el coeficiente de expansión de los orbitales moleculares ϕ_i en los orbitales atómicos χ_{μ} . Así, la ecuación que define ϕ_i es una combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO)

2.3.4 Funciones base

Para obtener la energía de un sistema mediante el procedimiento de Hartree-Fock, se deben especificar los orbitales atómicos con los que se van a construir los orbitales moleculares. La forma más práctica de obtener estas funciones es con un conjunto base que corresponde a una expansión truncada de orbitales atómicos.

Un punto de partida lógico es el uso de funciones que se asemejen a las funciones obtenidas de la solución de la ecuación de onda de Schrödinger para el átomo de hidrógeno. Estos orbitales tienen la forma:

$$\chi = N x^i y^j z^k e^{-\zeta(r-R)}$$

Donde \mathbf{R} es el vector posición del núcleo en el cual la función está centrada y N es la constante de normalización. Las funciones de este tipo se llaman funciones tipo Slater.

La construcción de orbitales moleculares a partir de un conjunto de funciones es un procedimiento matemático para el que se escoge centrar estas funciones en los núcleos porque son las regiones de mayor densidad electrónica. Los orbitales atómicos que se utilizan no obedecen a una solución estricta de la ecuación de Schrödinger, sino consisten en una expansión de funciones matemáticas (o funciones base) que conforman finalmente los orbitales moleculares (2).

Conceptualmente, la base STO (*Slater Type Orbitals*) es sencilla pues imita la solución exacta para el átomo de un solo electrón. Los orbitales exactos para el carbono, por ejemplo, no son orbitales hidrogenoides, pero son similares a éstos. Desafortunadamente, con los orbitales del tipo Slater, la resolución de muchas de las integrales que se tienen que evaluar para construir la matriz de Fock dependen de series infinitas, y el truncamiento de estas series conduce a errores significativos.

Posteriormente, Pople empleó una combinación de funciones Gaussianas para reemplazar a las funciones STO. La ventaja de orbitales del tipo Gaussiano (GTO) es que con estas funciones, las integrales que se necesitan para construir la matriz de Fock pueden evaluarse exactamente (2). Debido a la diferencia que tienen ambas funciones (STO y GTO) se necesitan varias funciones Gaussianas para suplantar adecuadamente cada STO; lo que aumenta el costo computacional; sin embargo, son las más comúnmente utilizadas.

Un conjunto base mínimo tiene una función base por cada orbital atómico formal o parcialmente ocupado. Por ejemplo, el conjunto base mínimo para el carbono, con una distribución electrónica $1s^2 2s^2 2p^2$, tiene dos funciones tipo s y funciones p_x , p_y y p_z , para un total de 5 funciones base. Este conjunto base mínimo se denomina *single zeta* (SZ).

Un conjunto base mínimo resulta por lo general inadecuado, pues no describe correctamente a los electrones de valencia. Una solución a esto es duplicar el tamaño del conjunto base, estos se conocen como conjuntos *double zeta* (DZ). Para el carbono, el conjunto DZ presenta 4 funciones base del tipo s y 2 conjuntos de funciones del tipo p (que comprenden p_x , p_y y p_z), para un total de 10 funciones base. Pueden mejorarse los resultados con conjuntos *triple zeta* (TZ) o aun más grandes.

Pople desarrolló los conjuntos base de valencia dividida (2), que constan de bases SZ para los orbitales del *core* (capas electrónicas internas), y DZ para los orbitales de valencia. Para el carbono, un conjunto base de valencia dividida tiene tres funciones base s y seis funciones p , para un total de 9 funciones base.

Para la gran mayoría de los conjuntos base, las funciones base no se construyen a partir de un sola función Gaussiana, sino que se hace una combinación lineal de funciones primitivas para formar una función base, que se conoce como base contraída. Por ejemplo, en la base 6-31G, el guión separa lo relativo al *core* de la valencia. En este caso, cada electrón del *core* está representado por 6 funciones Gaussianas. La región de valencia está representada por dos

tipos de base. La base interna es una combinación lineal de tres funciones primitivas, mientras que la base externa está descrita por una sola función primitiva Gaussiana. Por ejemplo, para el carbono, los electrones del *core* (1s) están descrito por una sola función base construida a partir de 6 Gaussianas, mientras que en la capa de valencia (2s2p) las funciones base internas están constituidas por 3 Gaussianas, mientras que las funciones externas se describen con una sola Gaussiana. De esta manera, el conjunto base 6-31G para el carbono contiene 9 funciones base construidas a partir de 22 funciones Gaussianas.

En ciertos casos, aun el uso de bases multi-zeta no proporciona suficiente flexibilidad matemática para describir adecuadamente la distribución electrónica. Un ejemplo de esto es la incapacidad para describir los enlaces distorsionados de anillos pequeños. Al extender el conjunto base incluyendo un conjunto de funciones que imitan los orbitales atómicos con un momento angular mayor que en el espacio de valencia, se mejora en gran medida la flexibilidad base. Estas funciones se llaman funciones de polarización. En la nomenclatura de Pople se indican en paréntesis, como por ejemplo 6-31(d,p). En este caso se indica que se ha incluido una función *d* a los átomos que no son de hidrógeno y una función *p* a los átomos de hidrógeno.

En los aniones o moléculas con pares de electrones adyacentes, el conjunto base debe aumentarse con funciones difusas que permitan la expansión de la densidad electrónica en un volumen mayor. En los conjuntos base de valencia dividida la nomenclatura corresponde a un signo "+". De esta manera, la base 6-31+G incluye funciones difusas. Éstas son un conjunto completo de funciones del mismo tipo que las que se encuentran en el espacio de valencia.

2.4 *Algunos métodos post Hartree-Fock*

El modelo Hartree-Fock considera el movimiento de los electrones individuales como independientes entre sí. Al incluir la correlación electrónica se considera el acoplamiento de los movimientos electrónicos y se consigue una disminución de la energía de repulsión electrón-electrón. La energía de correlación se define como la diferencia entre la energía de Hartree-Fock y la energía experimental. Su contribución disminuye de manera apreciable la energía total de un sistema. (22)

La función de onda Hartree-Fock define una sola configuración para la función compuesta por N funciones monoeléctricas (los orbitales moleculares). Al remover los electrones de los orbitales ocupados y promoverlos a orbitales moleculares virtuales (no ocupados), se pueden crear nuevas configuraciones, nuevas funciones N-eletrónicas, que pueden ser agrupados de acuerdo al número de electrones que se promueven. Así, las configuraciones que se producen por mover un electrón de un orbital ocupado a un orbital virtual son excitaciones individuales respecto a la función de onda HF; si se promueven dos electrones la excitación es doble, etc. Para incluir la correlación electrónica, la combinación lineal de funciones base considera estas nuevas funciones con configuraciones excitadas y en función a estas existen métodos como Interacción de Configuraciones, CI; o Coupled Clusters (CC)¹. Otros métodos que incluyen correlación electrónica son el método de perturbaciones (MP), y la teoría del funcional de Densidad (DFT)

2.4.1 Teoría de perturbaciones

La teoría de perturbaciones permite incluir la correlación electrónica en el cálculo de la energía. El eje central de esta teoría consiste en expresar al operador Hamiltoniano original, H, como la suma de un Hamiltoniano de orden cero \hat{H}^0 (esencialmente el Hamiltoniano HF, para el cual se puede obtener un conjunto de orbitales moleculares) y una perturbación V, que corresponde a la correlación electrón-electrón.

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{V}$$

La función de onda HF es correcta hasta el primer orden de la teoría de perturbaciones (MP1). La corrección de segundo orden (MP2) incluye configuraciones dobles, así como la corrección MP3. La corrección de cuarto orden MP4 involucra configuraciones triples y cuádruples; en este caso, los términos relacionados a las configuraciones triples consumen mucho tiempo de cálculo, por lo que éstas se pueden ignorar empleando la corrección de cuarto orden MP4SDQ.

¹ Estos métodos se escapan del alcance de este texto introductorio y su desarrollo se puede encontrar en bibliografía del tema como *Introducción a la Química Computacional* de Frank Jensen (22) o *Química Orgánica Computacional* de Steve Bacharach (2)

Esta última aproximación es adecuada cuando la diferencia de energía HOMO-LUMO es grande.

La mayor ventaja de la teoría de perturbaciones es que es más eficiente que otros métodos que consideran estados excitados, como Interacción de Configuraciones (CI) así como tampoco depende del tamaño del sistema. Sin embargo, no es variacional y puede dar en algunos casos energías por encima o por debajo del valor medido (22). Adicionalmente, como la perturbación no es particularmente pequeña, incluir correcciones de orden superior no garantiza convergencia en la energía.

2.4.2 Métodos basados en la Teoría del funcional de densidad (DFT)

La función de onda electrónica depende de $3n$ variables, las coordenadas x, y, z de cada electrón. Esto hace complicada y difícil su interpretación. Por otra parte, la densidad electrónica total $\rho(\mathbf{r})$ depende sólo de tres variables, la posición x, y, z en el espacio. El teorema demostrado en 1964 por Hohenberg y Kohn (22), establece que la energía y todas las demás propiedades electrónicas de una molécula en el estado fundamental están determinadas únicamente por la densidad de probabilidad electrónica $\rho(x, y, z)$, entonces, la energía electrónica del estado fundamental E_{ef} es un funcional de la densidad y puede escribirse como $E_{ef}[\rho(\mathbf{r})]=E_{ef}$. Asimismo, también demostraron que la densidad electrónica obedece el teorema variacional; esto significa que dada una densidad electrónica específica, su energía será mayor o igual a la energía exacta. Debe recordarse que una función $f(x)$ asocia un número con cada valor de la variable x , mientras que un funcional $F[f(x)]$ asocia un número con cada valor de la función $f(x)$.

Debido a que la función densidad electrónica sólo depende de tres coordenadas, independientemente del número de electrones, a medida que aumenta la complejidad de la función de onda el número de variables que describen la densidad electrónica permanece igual. Esto hace que los métodos DFT tengan un menor costo computacional en comparación a otros métodos que incluyen correlación electrónica (22) (21).

En la teoría del funcional de densidad, la energía de un sistema está compuesta por la suma de 6 componentes:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = V_{nn}[\rho(\mathbf{r})] + T_e'[\rho(\mathbf{r})] + V_{ne}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$$

Las definiciones para la repulsión núcleo-núcleo (V_{nn}), la atracción núcleo-electrón (V_{ne}), y la repulsión clásica de coulomb electrón-electrón (V_{ee}) son las mismas que las que se usan en la teoría Hartree-Fock. Sin embargo, la energía cinética de los electrones (T_e), así como la energía de intercambio electrón-electrón no-clásica (E_{xc}) difieren de las que se utilizan en la teoría de Hartree-Fock. Este último término describe el movimiento correlacionado de los electrones de diferente espín, que no es tomado en cuenta en la teoría de Hartree-Fock. Debido a estas diferencias, la energía de intercambio calculada en la teoría de Hartree-Fock no se utiliza en la teoría DFT.

Existen varias aproximaciones para calcular los términos de energía de correlación e intercambio. La principal diferencia entre estos métodos es el uso único de la densidad electrónica (métodos de la densidad local) o de la densidad electrónica y sus gradientes (métodos de aproximación de gradiente, GGA). Además de estos métodos, existe otro grupo de funcionales híbridos en los cuales se utilizan mezclas de energía de intercambio DFT y HF. (25)

2.4.2.1 Los funcionales de intercambio y correlación

Métodos de densidad local

Los métodos LDA utilizan la densidad local para definir el aproximado del funcional de intercambio y correlación. El modelo más simple de esta aproximación considera un gas de electrones uniforme. Estos funcionales no describen adecuadamente los sistemas moleculares porque en éstos, la densidad electrónica no es constante en toda la molécula. El funcional de Slater, combinado con el funcional de correlación VWN de Vosco, Wilk y Nussair es uno de los funcionales LDA más utilizados.

Métodos GGA

Los métodos GGA mejoran su aproximación con respecto a los modelos LDA incluyendo el gradiente de la densidad, por lo que consideran un gas de electrones no uniforme, más parecido a un sistema real. Se han propuesto diferentes funcionales de intercambio y de correlación utilizando esta aproximación. Para calcular la energía de un sistema se pueden combinar diferentes funcionales de intercambio y correlación, a continuación se indican

algunos de los más utilizados y su acrónimo en el software Gaussian, que fue el utilizado en esta investigación.

Intercambio	Correlación
Becke88 (B)	Lee Yang y Parr (LYP)
Perdew.Wang (PW91)	Perdew-Wang (PW)
Perdew-Wang modificado (MPW)	Perdew 86 (P86)
Gill96	Becke96 (B96)
Perdew-Burke-Erzenhof (PBE)	Perdew-Burke-Erzenhof (PBE)

Funcionales híbridos

Los funcionales híbridos obtienen la energía de correlación incorporando una porción de la energía exacta de correlación calculada con HF a la energía de intercambio y correlación que se calcula a partir de DFT e incluso métodos ab-initio. Un funcional híbrido de correlación e intercambio se construye como una combinación lineal del funcional de intercambio exacto de HF con algún funcional de densidad de intercambio y correlación. Los parámetros que determinan la contribución de cada funcional se obtienen por lo general mediante el ajuste de las predicciones del funcional a datos termodinámicos experimentales o calculados con precisión. Estos funcionales son muy utilizados ya que se ajustan en gran medida a parámetros experimentales. Entre estos están el funcional B3LYP (26), desarrollado como una combinación del funcional de correlación de tres parámetros de Becke (que incluye una contribución de energía HF de 20% a funcionales de gradiente generalizado) con el funcional de intercambio de Lee, Yang y Parr (que combina funcionales LDA y GGA). El funcional MPW1PW91 tiene como diferencia principal con B3LYP un mayor porcentaje de energía de correlación HF, situado en un 25% (27)

Métodos híbridos-meta GGA

Estos funcionales, además de incluir el gradiente de la densidad, incluyen un término extra con la segunda derivada de la densidad electrónica (el laplaciano); que por lo general incluye un término de energía cinética de spín. Entre estos se encuentra la suite de funcionales M06 desarrollada por Truhlar y colaboradores, en los que, por ejemplo, M06 tiene un 27% de energía de intercambio HF y M062X tiene un 54% de energía de intercambio HF (28)

2.5 Exploración de la Superficie de Energía Potencia (SEP)

Existen diversas formas de explorar la superficie de energía potencial (SEP) de una reacción. Los estudios de dinámica molecular permiten hacer una simulación del proceso, y también se puede hacer un escaneo de la variación de ángulos y distancias de enlace durante la reacción. Otra aproximación consiste en caracterizar los puntos más importantes de la misma, como por ejemplo reactantes, intermediarios y estados de transición. Estos puntos son identificados y descritos en función de sus propiedades vibracionales y termodinámicas, permitiendo así calcular los parámetros cinéticos y termodinámicos de activación de una reacción. A continuación se describe con mayor detalle esta metodología.

2.5.1 Optimización de las geometrías de reactantes y productos.

Tanto el reactante como los productos de una reacción son mínimos globales en la superficie de energía potencial, y ambos están conectados a través de un punto de ensilladura de primer orden que corresponde al estado de transición de esa reacción. Debido a que la energía potencial de los sistemas moleculares depende fuertemente de la geometría, es fundamental obtener estructuras que correspondan verdaderamente a un mínimo de energía. La obtención de estos mínimos se logra a través de un proceso de optimización de la geometría molecular que suele llamarse minimización.

Tanto en los mínimos como en los puntos de ensilladura, la primera derivada de la energía, conocida como gradiente, es cero; y como el gradiente es el negativo de las fuerzas, las fuerzas también son cero en ese punto, por lo que también se denomina punto estacionario. Todas las optimizaciones exitosas localizan un punto estacionario en la superficie de energía potencial, aunque en ocasiones se consiguen puntos estacionarios que no son los esperados.

2.5.2 Búsqueda de estados de transición.

Encontrar un estado de transición es buscar un punto de ensilladura de primer orden siguiendo la coordenada de reacción. Uno de los métodos más efectivos para lograr esto es el método guiado de tránsito sincrónico quasi-Newton (STQN), desarrollado por Schlegel y

colaboradores (29). Este método emplea la aproximación de tránsito sincrónico cuadrático para acercarse a la región cuadrática cercana al estado de transición y luego utiliza los algoritmos *quasi-Newton* o *eigenvector-following* para completar la optimización. A diferencia de otros métodos, no requiere de una estructura tentativa como estado de transición, sino que se utilizan las estructuras del reactante y el producto como punto de partida para encontrar una estructura intermedia que corresponde al estado de transición (QST2). En ocasiones, estos datos no son suficientes y es necesario proponer una estructura aproximada al estado de transición (QST3) que oriente la aproximación cuadrática.

Otra forma de obtener estados de transición es partir de una estructura tentativa, basada en lo que se esperaría de acuerdo a la reacción particular, y luego se utilizan diferentes algoritmos de optimización para encontrar un punto de ensilladura de primer orden. Algunos de estos algoritmos son *quasi Newton-Rhaphson*, *Rational Function Optimization (RFO)* o *Quadratic approximation (QA)*.

2.5.3 Análisis vibracional.

El análisis vibracional realiza la diagonalización de la matriz Hessiana. Los autovalores obtenidos identifican la naturaleza del punto encontrado en la SEP. Si todos los valores son positivos el punto corresponde a un mínimo global, mientras que los estados de transición se caracterizan por tener un autovalor negativo, que se corresponde con el autovector que disminuye en energía (punto de ensilladura de primer orden). Los autovectores obtenidos de la diagonalización de la matriz Hessiana definen los movimientos atómicos asociados con las frecuencias vibracionales. También el análisis vibracional genera datos termodinámicos del sistema basados en la función de partición, a partir de los cuales se puede calcular la entropía de una molécula, la energía libre de Gibbs y la entalpía de cada una de las estructuras analizadas. En el programa Gaussian, la termoquímica reporta:

- La corrección vibracional al punto cero de energía (ZPE)
- La corrección a la energía térmica interna ($E_{\text{tot}}=E_{\text{trasl}}+E_{\text{rot}}+E_{\text{vib}}+E_{\text{elec}}$)
- La corrección térmica a la entalpía ($H_{\text{corr}}=E_{\text{tot}}+k_{\text{B}}T$)
- La corrección térmica a la energía libre de Gibbs ($G_{\text{corr}}=H_{\text{corr}}-TS_{\text{tot}}$)
- La suma de la energía electrónica y el ZPE ($\epsilon_0+\text{ZPE}$)
- La suma de la energía electrónica y térmica ($\epsilon_0+E_{\text{tot}}$)
- La suma de la energía electrónica y la entalpía ($\epsilon_0+H_{\text{corr}}$)
- La suma de la energía electrónica y la energía libre ($\epsilon_0+G_{\text{corr}}$)

Todos estos datos incluyen la corrección a la energía del punto cero ZPE.

A partir de la entalpía, la energía libre de Gibbs y la entropía de activación, se puede calcular la energía de activación y el factor de frecuencia ($\log A$) de una reacción haciendo uso de la ecuación de Eyring, obtenida a partir de la Teoría del estado de transición (30).

La ecuación de Eyring expresa la constante de velocidad de una reacción en términos de la constante de equilibrio (K^\ddagger) para la formación de un complejo activado C^\ddagger . K^\ddagger es calculada a partir de la función de partición de reactantes y del complejo activado. La ecuación propuesta por Eyring es empírica y está dada por:

$$k_{obs} = \frac{kT}{h} K^\ddagger$$

La energía libre de Gibbs y la entalpía de activación se pueden definir como: (23)

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger \quad \Delta H^\ddagger = RT^2 \frac{d \ln K^\ddagger}{dt} - (n-1)RT \quad \Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$$

Donde n es la molecularidad de la reacción en fase gas. Formulando K^\ddagger en función de la energía libre de Gibbs se puede introducir en la ecuación de Eyring:

$$k_{obs} = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}$$

$$\ln k_{obs} = \ln \left(\frac{kT}{h} \right) - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad \ln \left(\frac{k_{obs}}{T} \right) = \ln \left(\frac{k}{h} \right) - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}$$

Vinculando la ecuación de Arrhenius y la ecuación de Eyring relacionan las cantidades termodinámicas y los parámetros y cinéticos de activación. Para una reacción unimolecular se define la energía de activación en términos de ΔH^\ddagger y el $\log A$ en términos de ΔS^\ddagger como:

$$\begin{array}{l} \text{Ec. de Arrhenius} \\ \text{Forma diferencial} \\ \text{Ec. de Eyring} \end{array} \quad \begin{array}{l} \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \\ \frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \\ \ln(k) = \ln \left(\frac{k_b T}{h} \right) - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \end{array} \quad \left\{ \begin{array}{l} E_a = \Delta H^\ddagger + RT \\ A = \left(\frac{k_b T}{h} \right) e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \end{array} \right.$$

Utilizando estas dos ecuaciones se calculan los valores de E_a y A , a partir de los datos que genera el archivo de salida del análisis vibracional.

2.5.4 Obtención de propiedades moleculares en sistemas de capa abierta y multiplicidad 1

Los sistemas de capa abierta y multiplicidad 1 son menos estudiados que sistemas de capa cerrada con la misma multiplicidad. Un ejemplo de un singlete de capa abierta es el ozono, que tiene carácter birradical debido al acoplamiento de los orbitales π de los átomos de oxígeno terminales ocupados por un solo electrón (31).

En un sistema de capa cerrada todos los electrones están apareados y se asume que hay dos electrones por orbital ocupado; con lo que el cálculo se hace de forma relativamente sencilla. Esto se conoce como cálculos de espín restringido Hartree-Fock (RHF). Cuando la multiplicidad es distinta a 1 no es posible utilizar métodos RHF, y a menudo se utilizan cálculos no restringidos UHF. En este tipo de cálculo hay dos conjuntos completos de orbitales, uno para los electrones alfa (α) y otro para los electrones beta (β). Estos dos grupos de orbitales emplean el mismo conjunto base pero diferente coeficiente molecular; la ventaja de los cálculos no restringidos es que pueden efectuarse muy eficientemente, mientras que la desventaja es que la función de onda deja de ser una autofunción del espín total $\langle S^2 \rangle$ y por lo tanto hay cierto grado de error en el cálculo. Este error se llama contaminación de spin (24).

La contaminación de espín produce funciones de onda que parecen ser del espín deseado pero tienen una pequeña parte de otro estado de espín mezclado. Esto ocasionalmente resulta en un decrecimiento leve de la energía total calculada debido a una mayor libertad variacional. (32). A menudo esto también resulta en un aumento de la energía debido a que se ha mezclado con un estado de mayor energía. Este cambio es producido por una función de onda incorrecta, y como este no es un error sistemático, la diferencia de energía entre estados se verá afectada negativamente. Una contaminación de espín alta puede afectar la geometría, el análisis poblacional y la densidad de espín.

La mayoría de los programas *ab-initio* imprimen el valor de espín total $\langle S^2 \rangle$. Si no hay contaminación de espín, este valor es igual a $s(s+1)$, donde s equivale al espín total del sistema (para un dirradical en el estado fundamental sería 0). La experiencia con el cálculo de moléculas orgánicas es que la contaminación de espín es despreciable si el valor de $\langle S^2 \rangle$ difiere de $s(s+1)$ por menos de 10%. Es aconsejable que esta comprobación rápida se verifique con evidencia experimental o cálculos más rigurosos. (32)

Comúnmente se observa contaminación de espín en cálculos HF no restringidos (UHF) y Møller-Plesset no restringidos (UMP2, UMP3, UMP4). Es menos común encontrar contaminación de espín significativa en cálculos DFT, aun cuando se utilizan orbitales Kohn-Sham no restringidos. Los cálculos no restringidos a menudo incorporan un paso de aniquilación de espín que elimina un gran porcentaje de la contaminación de espín de la función de onda; esto ayuda a disminuir la contaminación de espín pero no la evita completamente. (32)

2.6 *Análisis de poblacional*

Un objetivo que se persigue a menudo en los cálculos de química cuántica es la determinación de la configuración electrónica y la carga neta asociada a cada átomo en una molécula poliatómica, pues la distribución de carga es importante en la interpretación química de la función de onda y en su correlación con los fenómenos químicos. Los métodos desarrollados para analizar la función de onda se pueden dividir en tres grupos:

- Los métodos basados en la función de onda (Análisis de Mulliken y de la Población Natural)
- Los métodos basados en un ajuste del potencial electrostático (por ejemplo CHELPG y el esquema de Merz-Singh-Kollman)
- Métodos basados en la densidad electrónica (Análisis AIM)

Los métodos de análisis poblacional asignan a cada átomo una carga parcial. Cada átomo es un *core* cargado positivamente (carga Z_a) rodeado por una nube electrónica. Una vez que se conoce la densidad electrónica que corresponde a cada átomo se puede calcular la carga atómica parcial.

$$q_a = Z_a - \int \rho_a(r) dr$$

La carga puede estar distribuida cualitativamente de diferentes formas, de acuerdo a los diversos métodos, y como no existe una propiedad observable asociada a la “carga parcial” no hay un valor de referencia con el cual se pueda comparar, por lo que no hay una forma de evaluar la precisión de cada método. (33)

El esquema propuesto por Mulliken es uno de los más utilizados. Sin embargo, se menciona en repetidos casos de la literatura que las poblaciones de Mulliken no logran producir una caracterización confiable de la distribución de carga, pues se ha observado que: hay casos donde la población de Mulliken produce valores negativos sin significado físico, la población de Mulliken es extremadamente sensible al tamaño del conjunto base escogido y se ha observado también que produce distribuciones de carga no razonables en compuestos con carácter iónico significativo. (34)

2.6.1 Orbitales Naturales

Los orbitales moleculares que se obtienen a partir de los cálculos ab-initio no se parecen a los enlaces específicos con los que generalmente se interpretan las estructuras químicas, y se definen como orbitales *deslocalizados*. Estos orbitales reproducen exactamente la densidad total molecular; sin embargo no son los únicos orbitales que pueden reproducir la misma densidad. La forma de los orbitales proviene de las restricciones que se plantean al formular la teoría y es posible localizar o transformar estos orbitales para que reflejen la idea empírica que se tiene de los enlaces. Este proceso equivale a transformar de coordenadas cartesianas a coordenadas polares esféricas: ambas describen exactamente el mismo espacio tridimensional pero permiten percibirlo de formas diferente. Los nuevos orbitales moleculares se escriben entonces como una combinación lineal de los orbitales atómicos deslocalizados.

$$MO_{Loc} = \Psi'_1 = c_{11}\Psi_1 + c_{21}\Psi_2 + \dots + c_{n1}\Psi_n$$

La localización se refiere a la obtención de los nuevos coeficientes c_n , que se pueden generar a partir de diferentes procedimientos como la localización de Boys (33). El análisis del orden de enlace natural es uno de los métodos de localización y análisis poblacional más utilizado. En este método, los orbitales atómicos naturales (*Natural Bond Orbitals*, NBO) se definen como los orbitales efectivos de un átomo en el ambiente molecular particular, y que también son los orbitales de máxima ocupancia. Los orbitales de enlace natural son orbitales localizados de pocos centros que reflejan estructuras enlazantes de Lewis, donde se pueden distinguir orbitales de un centro, que corresponden a los pares de electrones y de dos centros, que representan a los enlaces.

En el análisis NBO, el conjunto de orbitales atómicos que se generan a partir del conjunto base se transforman orbitales naturales atómicos (NAO) y orbitales naturales híbridos (NHO); a partir de los que se generan los orbitales naturales de enlace.²

Conjunto Base → NAOs → NHOs → NBOs → NLMOs

En el procedimiento desarrollado por Reed y cols. (25), el NBO para un enlace σ localizado φ_{AB} entre los átomos A y B se forma a partir de los orbitales naturales híbridos ortonormales, h_A y h_B , y éstos a la vez están contruidos a partir de un conjunto de orbitales naturales (NAO) de la capa de valencia efectiva, que están optimizados para la función de onda escogida.

$$\varphi_{AB} = c_A h_A + c_B h_B$$

Como los NAO son un conjunto ortonormal, la población natural es positiva y suma correctamente el número de electrones; además son intrínsecos a la función de onda, por lo que dependen en menor grado de la escogencia del conjunto base. El análisis de la población natural representa las ocupancias (los elementos diagonales de la matriz de densidad de una partícula) de los NAOs en el sistema de interés.

Los orbitales naturales de enlace (NBO), que son localizados y ortogonales, tienen ocupación máxima (que puede ser igual o menor que dos) y son adecuados para describir los efectos covalentes en una molécula. Al generar estos orbitales de enlace también se generan orbitales no ocupados que se pueden utilizar para describir efectos no covalentes. Los orbitales más importantes de estos son los antienlazantes φ^*_{AB} :

$$\varphi^*_{AB} = c_A h_A - c_B h_B$$

Estos orbitales representan la capacidad de la capa de valencia que no está utilizada, abarcando porciones del espacio de valencia atómico formalmente insaturado por la formación del enlace covalente (26). La pequeña ocupancia de estos orbitales antienlazantes corresponde, en la teoría de Hartree-Fock, a desviaciones de la estructura ideal de Lewis que suman pequeñas correcciones no covalentes a la idea de enlaces localizados covalentes. La función de estos orbitales antienlazantes se puede observar al transformar los orbitales canónicos ocupados a orbitales moleculares localizados (LMO). Para un enlace A-B, estos últimos se pueden escribir en forma de orbitales naturales de enlace NBO de la forma:

² El procedimiento detallado de localización se puede revisar en la literatura (25)

$$\phi_{AB}^{LMO} = \varphi_{AB} + \lambda \varphi_{CD}^* + \dots$$

Donde la pequeña contribución antienlazante CD representa la deslocalización irreducible de φ_{AB} de la forma localizada ideal, debido a interacciones hiperconjugativas no covalentes. (26)

Los orbitales atómicos naturales (NAO, ϕ_i^A) constituyen la base para el análisis de la población natural. La población natural q_i^A del orbital ϕ_i^A del átomo A es el elemento diagonal de la matriz de densidad en la base NAO.

$$q_i^A = \langle \phi_i^A | \hat{\Gamma} | \phi_i^A \rangle$$

Estas poblaciones satisfacen el principio de exclusión de Pauli y producen una población atómica q^A cuya suma concuerda con el número total de electrones del sistema.

$$q^A = \sum_i q_i^A \qquad N_{elect} = \sum_A^{\text{átomos}} q^A$$

El análisis de la población natural se ha aplicado a una gran variedad de sistemas químicos, para los que ha demostrado una buena estabilidad numérica y concordancia con otras medidas teóricas y experimentales de la distribución de carga.

2.7 *Análisis topológico de la densidad electrónica*

El análisis topológico de la densidad electrónica está fundamentado en la teoría desarrollada por Richard Bader, en la que las moléculas están concebidas como un conjunto de átomos, definidos únicamente a partir de la densidad electrónica de carga. En contraste con el estudio de la función de onda, la densidad electrónica es un observable que puede ser determinado a través de cristalografía de rayos X y además su interpretación es menos compleja que la de la función de onda. La teoría de átomos en moléculas desarrollada por Bader es una aproximación bastante útil para realizar el análisis de cargas; por ejemplo, la carga encerrada en el volumen de Bader es una buena aproximación de la carga electrónica total de un átomo. También con este análisis se obtienen parámetros con valores numéricos que permiten describir las características de un enlace químico (27).

En una molécula, los núcleos actúan como atractores puntuales que están inmersos en una nube de carga negativa, que es la densidad electrónica (ρ); por lo que ρ describe la forma en que se distribuye la carga electrónica en el espacio real. En general, la densidad cerca del núcleo es muy alta y decae rápidamente a medida que aumenta la distancia de los centros de atracción. La densidad cerca de los núcleos es tan grande que domina y tiende a oscurecer las características relativamente pequeñas, pero importantes, que tiene la densidad en el área de enlace.

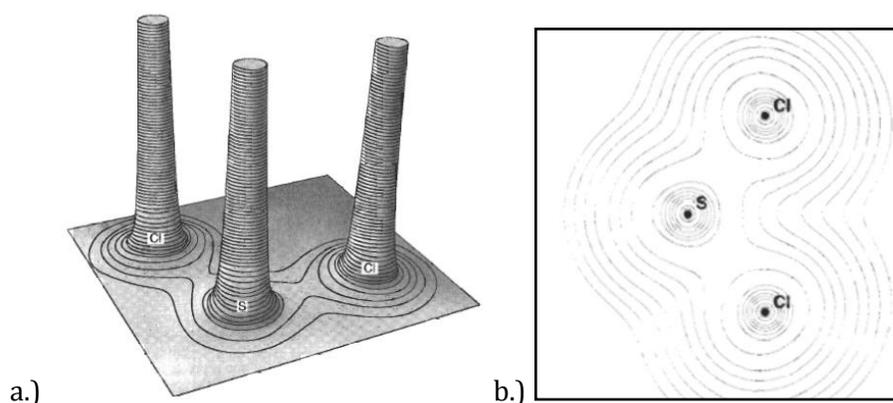


Figura 2.1. Mapa de relieve de la densidad electrónica del SCl_2 en el plano molecular **(28)**

Se puede concebir a ρ como un gas de densidad no uniforme que es más comprimido y más denso en algunas regiones, y menos comprimido o menos denso en otras regiones.

La topología es el estudio de las propiedades geométricas y las relaciones espaciales que no están afectadas por un cambio continuo en la forma o tamaño de los objetos, y la topología de ρ se puede describir en términos del vector gradiente y los puntos críticos.

2.7.1 *El campo vectorial gradiente*

El término campo describe cómo una cantidad varía en una región del espacio, pues hay una dirección asociada con una cantidad en cada punto del espacio, mientras que en un campo escalar hay una cantidad escalar asociada con un punto del espacio. El gradiente de una cantidad escalar es un vector que apunta a la dirección en que aumenta más rápidamente la cantidad escalar. La densidad electrónica ρ es una cantidad escalar que varía en el espacio; el gradiente de ρ , que se denota $\nabla\rho$, es un vector que apunta en la dirección de más rápido incremento. Si se evalúa a $\nabla\rho$ en un punto dado y se sigue al vector a lo largo de una distancia

corta infinitesimal, habrá un desplazamiento hacia valores más altos de ρ . La trayectoria delineado al seguir y reevaluar el gradiente es la trayectoria del gradiente (*gradient path*), y el conjunto de trayectorias del gradiente constituye el campo vectorial gradiente de la densidad electrónica.

En una molécula, todas las trayectorias del gradiente se originan en el infinito y coinciden en los núcleos. Todos los núcleos actúan entonces como atractores de múltiples caminos gradiente y esto constituye la cuenca (*basin*) del atractor. Las cuencas no se solapan entre sí, y el campo vectorial gradiente ocasiona que la molécula se divida naturalmente en regiones atómicas separadas, que definen a los átomos tal como existen en las moléculas. (28)

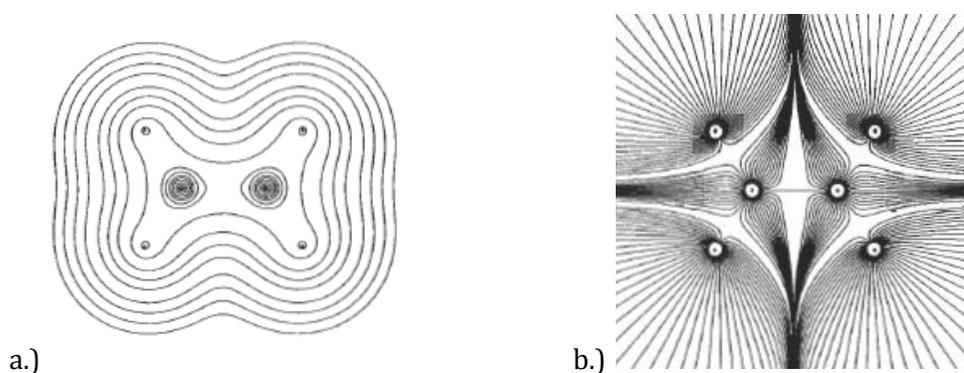


Figura 2.2. a.) Gráfico de contorno de ρ para el plano molecular de la molécula de eteno y b) Campo vectorial gradiente para el mismo plano. (28)

2.7.2 Los puntos críticos

Los puntos críticos son los mínimos, máximos y puntos de ensilladura de la densidad electrónica, es decir, los extremos de la función donde se cumple que:

$$\nabla\rho(r) = \left(\frac{\partial}{\partial x}\hat{i} + \frac{\partial}{\partial y}\hat{j} + \frac{\partial}{\partial z}\hat{k} \right) \rho(r) = 0$$

En el caso de ρ , por ser una función tridimensional, tiene cuatro tipos de puntos críticos: máximos, mínimos y dos tipos de puntos de ensilladura. Los máximos casi siempre coinciden con las posiciones nucleares, mientras que los puntos de ensilladura corresponden al mínimo valor en un punto del eje que conecta a dos átomos y se denominan puntos críticos de enlace (*BCP* de sus siglas en inglés). Los puntos críticos se clasifican de acuerdo a la curvatura o segunda derivada parcial de la función evaluada en el punto crítico:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial q_i \partial q_j \partial q_k}$$

Donde q_i , q_j y q_k son x, y, z . Estas curvaturas “parciales” dependen de la escogencia del sistema de ejes. Con la diagonalización de la matriz Hessiana o de las segundas derivadas parciales, se obtienen autovalores que representan las curvaturas locales intrínsecas, independientes del eje del sistema. En tres dimensiones se obtienen tres autovalores que por convención están catalogados como $\lambda_1 < \lambda_2 < \lambda_3$; y cada autovalor corresponde a un autovector que indica la dirección en la cual está medida la curvatura.

El número de autovalores que no son cero en un punto crítico se denominan rango (*rank*), por ejemplo el rango de una función tridimensional es 3. La suma de los signos de los autovalores es la marca (*signature*). Un valor +1 se asigna a un autovalor positivo o máximo en la dirección correspondiente del autovector y -1 a un autovalor negativo o mínimo en dirección del autovector correspondiente. Con esta notación los máximos son los puntos (3,+3) y el punto de ensilladura BCP (3,-1). Además de estos puntos, en estructuras cíclicas como el benceno aparecen puntos (3,+1), que son puntos de ensilladura en un anillo (*Ring critical point*, RCP) y en estructuras con triples anillos aparecen puntos críticos de caja (3,-3) (*Cage critical point*, CCP), que son mínimos en las tres dimensiones.

2.7.3 Los átomos

En la teoría AIM, el átomo se define como la unión del núcleo y la cuenca atómica asociada a él; siendo la cuenta atómica una sección del espacio que comprende todas las trayectorias del gradiente atraídas por ese núcleo.

Por otra parte, el límite interatómico consiste en un conjunto de trayectorias del gradiente que se originan en el infinito y terminan en un punto crítico entre núcleos (BCP), lo que se denomina superficie interatómica (IAS). Estas también se denominan superficies de flujo cero (*zero-flux surface*) y son superficies planas o de dos dimensiones donde la densidad de carga es un mínimo perpendicular a la superficie que rodea a cada átomo. Considerando lo anterior, un átomo en una molécula es la porción del espacio delimitada por superficies interatómicas, las cuales se extienden al infinito en su lado abierto (29).

2.7.4 Los enlaces

De acuerdo a AIM, el enlace entre dos átomos está definido por la trayectoria de enlace. En el punto crítico de enlace entre dos atractores se originan dos trayectorias del gradiente, que se inician en el BCP y terminan en cada núcleo; este par se denomina línea de interacción atómica (AIL) y se encuentra entre cada par de núcleos que comparten una superficie interatómica común. Cuando la molécula tiene una geometría de equilibrio, las fuerzas en el núcleo se desvanecen y la línea de interacción atómica se llama trayectoria de enlace.

La red de trayectorias de enlace para una molécula se llama el grafo molecular, y es idéntica a la red de líneas que se generan al unir los pares de átomos que se suponen enlazados según las propuestas por Lewis, sin embargo una trayectoria de enlace no es idéntica al enlace propuesto por Lewis, que representa pares de electrones compartidos (28).

2.7.5 Propiedades atómicas

AIM permite obtener ciertas propiedades de un átomo en una molécula a partir de la integración de la cuenca atómica (Ω). Estas integrales son integrales de volumen de Ω respecto a algún integrando que es específico para cada propiedad. Aun cuando por definición muchas propiedades dependen de consideraciones mecano cuánticas, la integración de la cuenca atómica permite obtener el volumen atómico, $v(\Omega)$ y la población atómica $N(\Omega)$; a partir de la que se puede calcular la carga atómica, $q(\Omega)$.

- Volumen atómico: Es la integral de todos los elementos de volumen $d\tau$ sobre la cuenca atómica.

$$V(\Omega) = \int_{\Omega} d\tau$$

- Población electrónica: Es la integral de la densidad del elemento de volumen sobre la cuenca atómica.

$$N(\Omega) = \int_{\Omega} \rho d\tau$$

- Carga atómica: Es la resta de la carga del núcleo en la cuenca atómica menos la población electrónica

$$q(\Omega) = Z_{\Omega} - N(\Omega)$$

Como los átomos según AIM son finitos y no se solapan o tienen brechas entre sí, sus propiedades se pueden sumar para conocer así las propiedades de una molécula; es decir, la forma y el volumen de los átomos son aditivos y esto también se cumple para otras propiedades físicas de los átomos, tales como la población electrónica y la carga. (28)

2.7.6 *Propiedades del enlace*

Como la magnitud y la forma de la distribución de la densidad electrónica varía a lo largo de un enlace, es necesario escoger un punto a lo largo del enlace como característico del mismo; y el punto más obvio para esto es el punto crítico de enlace, un punto bien definido que se encuentra en la superficie interatómica entre los dos átomos (28). Hay tres propiedades de la densidad electrónica en el BCP que proveen información útil sobre la naturaleza del enlace:

- La densidad electrónica en el punto crítico de enlace, (ρ_b), que es una medida de la cantidad de carga electrónica que se acumula en este punto. Esta propiedad debe examinarse con cuidado ya que pueden haber interpretaciones erróneas con respecto a conceptos como “covalencia” e “ionicidad” de un enlace.
- La elipticidad (ε) se refiere a la medida de la distribución circular que tiene la densidad electrónica alrededor del eje de un enlace. En el BCP, la matriz Hessiana de ρ produce 3 autovalores, λ_1 , λ_2 y λ_3 ; y la elipticidad está definida en término de los autovalores negativos, λ_1 y λ_2 ; que indican la curvatura de la densidad electrónica en las cercanías del punto crítico. La elipticidad se define como $\varepsilon = (\lambda_1/\lambda_2) - 1$. Como $\lambda_1 < \lambda_2 < 0$ la elipticidad será siempre positiva. Si $\varepsilon = 0$ entonces se tiene que la densidad electrónica es circularmente simétrica, que es típico para BCPs de moléculas lineales.
- El radio de enlace (r_b) es la distancia que hay del BCP a los núcleos adyacentes y es una medida del tamaño de cada átomo en la dirección del enlace.

2.7.7 *El laplaciano de la densidad electrónica*

El laplaciano de la densidad electrónica está definido como:

$$\nabla^2 \rho = \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2}$$

$$\nabla^2 \rho = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$$

Como el laplaciano está construido a partir de segundas derivadas parciales, constituye esencialmente una medida de la curvatura de la función en tres dimensiones; y adicionalmente, el laplaciano de cualquier campo escalar muestra cuales son las regiones donde el campo está localmente concentrado (valores negativos) o desconcentrado (valores positivos). Debido a que las regiones de mayor interés son aquellas en las que hay un incremento de densidad electrónica, es más conveniente considerar la función $-\nabla^2\rho$ (28).

La función $-\nabla^2\rho$ o $L(r)$ actúa como una especie de lupa que convierte cualquier leve perturbación de ρ en un máximo grande, bien definido. Si se examina la densidad electrónica de un átomo de argón (Figura 2.3) se encuentra que tiene un solo máximo en el núcleo y que decae rápidamente a lo largo del radio a partir del núcleo, sin mostrar la existencia de capas electrónicas. En contraste, $L(r)$ tiene una punta aguda interna centrada en el núcleo, rodeada por dos pares más de máximos y mínimos alternos a lo largo de la línea radial. Estos tres pares de máximos y mínimos corresponden a las capas K, L y M. La capa de concentración de carga más externa junto con la capa de desconcentración de carga asociada constituye la capa de valencia, y la concentración de carga en esta zona se denomina concentración de carga de la capa de valencia (VSCC, de sus siglas en inglés).

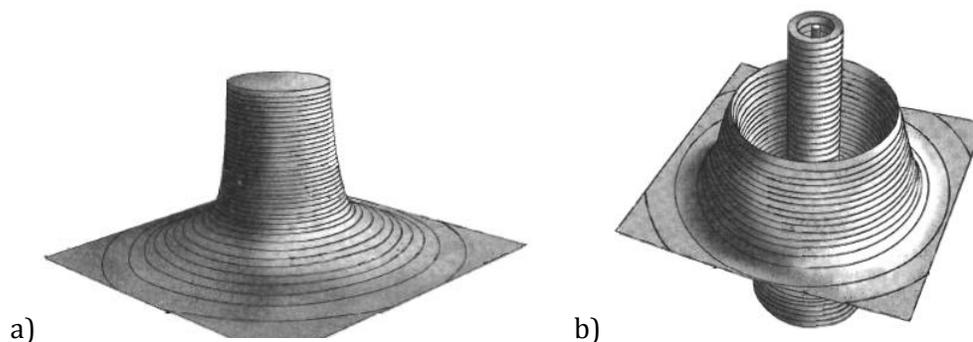


Figura 2.3. a.) Mapa de relieve de ρ para un átomo de Argón y b) $L(r)$ para el mismo átomo (28).

En un átomo en una molécula, las capas de concentración de carga interna son esféricas, pero la capa externa de concentración está distorsionada de la forma esférica y el grado de distorsión depende de la naturaleza del átomo. En esta capa también se pueden observar máximos y puntos de ensilladura que corresponden a puntos críticos del laplaciano de la densidad. Los máximos que se encuentran a lo largo de una trayectoria de enlace corresponden a la concentración de carga enlazante, mientras que otros máximos que se localizan alrededor de un átomo son las zonas de concentración de carga no enlazante. Estas

últimas se encuentran en todas las moléculas que tienen pares de electrones libres en la capa de valencia.

2.7.8 Caracterización de los enlaces

La evaluación de las propiedades que contempla la teoría AIM, hace posible clasificar y diferenciar los enlaces de un sistema molecular. Además del laplaciano, la elipticidad o la densidad electrónica, se obtienen propiedades como la densidad de energía cinética (G) y la densidad de energía potencial (V). Con estas dos propiedades se puede definir la energía de un átomo en una molécula, haciendo uso de los postulados de la mecánica cuántica y de los teoremas de virial e hipervirial (30) (28). La relación de G y V con el laplaciano de la densidad está expresada como³:

$$2G(r) + V(r) = \frac{1}{4}\nabla^2(\rho)$$

$$L(r) = -8G(r) - 4V(r)$$

Estas dos ecuaciones permiten clasificar el tipo de interacción de dos atractores en el punto crítico de enlace y extraer información sobre el mismo. Si $L_b > 0$ entonces el enlace se clasifica como una interacción compartida o de capa abierta; lo que se indica que la carga electrónica está concentrada en la región internuclear y está compartida entre los dos núcleos o atractores. Las curvaturas dominantes en este caso son λ_1 y λ_2 , indicando una contracción de ρ hacia la línea de interacción atómica. Este tipo de interacción se expresa en la región contigua del espacio donde el laplaciano de ρ es negativo. Considerando las dos ecuaciones anteriores, la interacción compartida $L_b > 0$ está dominada por la disminución de la energía potencial, asociada con la formación del BCP, pues $V(r)$ es siempre negativa y $G(r)$ es siempre positiva.

Si $L_b < 0$ entonces el enlace se define como una interacción de capa cerrada. La curvatura dominante es λ_3 , enfatizando que la carga se concentra cerca de los núcleos, alejándose de la superficie atómica. Al contrario que la interacción compartida, $L(r)$ es negativo en el punto crítico y por ende la contribución de la energía cinética es mayor que la contribución de la energía potencial. Para las interacciones de capa cerrada, la visualización espacial de $L(r)$ es

³ La deducción de estas ecuaciones se encuentra en *Chemical bonding and Atoms in Molecules. An Introduction*. (29) (73) y *Atoms in Molecules a Quantum Theory* (30) (78)

similar a un átomo. Si los átomos están enlazados con este tipo de interacción, es la carga concentrada en la cuenca de cada átomo la que ocasiona que ambos átomos se enlacen. (29)

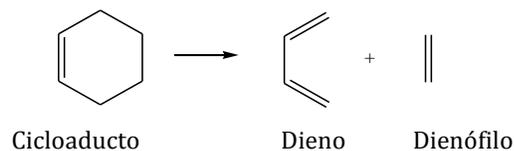
En términos de las dos interacciones ya definidas, los enlaces iónicos, los puentes de hidrógeno, los enlaces en moléculas tipo van der Waals (como Ne-HF) y clusters de gases nobles son interacciones de capa cerrada, y se observa que el valor de ρ en el BCP está en el orden de las 10^{-2} ua. Por otra parte, los enlaces polares y los enlaces covalentes son interacciones compartidas, que conducen por lo general a valores de ρ de 10^{-2} ua.

3 *Ciclohexenos. Reacciones en fase gas de eliminación retro Diels-Alder.*

3.1 *Estudios preliminares relacionados con las reacciones retro Diels-Alder*

Las reacciones Diels-Alder, descubiertas en la década de 1920, son una de las más utilizadas en síntesis orgánica. La adición de etileno a butadieno para formar ciclohexeno es un ejemplo bien conocido de estas reacciones; sin embargo, aun cuando la conservación de la simetría orbital hace predicciones claras, la discusión de posibles mecanismos concertados o por pasos ha conducido a numerosos estudios y controversias (3). Trabajos teóricos basados en cálculos *ab.inicio* y DFT, han demostrado que, en el estado fundamental, el estado de transición del mecanismo concertado está favorecido entre 2,3 y 7,7 kcal/mol (9,63 y 32,24 kJ/mol), con respecto a un mecanismo por pasos que involucra la formación de una especie dirradical (5) (31) (32).

Menos comunes son los trabajos relacionados con las reacciones retro Diels-Alder (rDA), que corresponden a una cicloreversión en la que se rompen dos enlaces simples de un cicloaducto para formar dos dobles enlaces en moléculas separadas, el dieno y el dienófilo.



Así como en el caso Diels-Alder, las interrogantes mecanísticas que son pertinentes a la cicloreversión retro Diels-Alder se enfrentan a problemas como: la sincronización de la ruptura y formación de enlaces (proceso concertado versus por pasos); la posibilidad de otros eventos intramoleculares que conduzcan a rearrreglos y la relación con otra reacciones pericíclicas que pudiesen generar los mismos productos. El efecto de los grupos sustituyentes, la catálisis o los efectos sutiles de la orientación de los enlaces siguen siendo el objeto de estudio de diversas investigaciones. De este modo, el propósito final de los estudios mecanísticos es mejorar la capacidad de predecir relaciones de estructura-actividad (33).

Se han publicado diversos trabajos experimentales y teóricos que exploran la superficie de energía potencial (SEP) de esta reacción, tal como es el caso del ciclohexeno, el norborneno, el vinilciclobuteno, entre otros (5). Uno de los casos más simples es el ciclohexeno y otros

ciclohexenos sustituidos, para los que la evidencia experimental es ambigua respecto al mecanismo de la reacción ya que los resultados de la cinética de la reacción térmica en fase gas difieren entre sí, debido a las condiciones de los sistemas de trabajo. Estos casos se discuten a continuación.

3.1.1 Estudios cinéticos experimentales de eliminación térmica retro Diels-Alder

Los resultados experimentales ya reportados para la descomposición térmica del ciclohexeno, el 4-metil-ciclohexeno y el 4-vinil-ciclohexeno son la evidencia primaria sobre las posibles interacciones que dan origen a la reacción. Particularmente, los estudios relacionados con la cinética de las reacciones propuestas son muy útiles, pues proporcionan datos termodinámicos que sirven como parámetros comparativos al momento de evaluar los métodos teóricos que se emplearán para este estudio. Adicionalmente, los parámetros cinéticos y termodinámicos que se reportan conducen a conclusiones sobre los mecanismos de reacción, que pueden ser confirmadas o refutadas por los estudios teóricos. Los estudios que evalúan el efecto isotópico del reemplazo de algunos átomos de hidrógeno con deuterio también complementan la información relacionada al mecanismo de la reacción.

Uno de los primeros trabajos de cinética sobre la reacción rDA del ciclohexeno corresponde a Kraus y colaboradores (8) que utilizaron un sistema estático⁴ para determinar la cinética de la reacción a temperaturas comprendidas entre 758-838K. Los autores reportan la formación de 1,3-butadieno y etileno, siguiendo una cinética de primer orden. No se discutió un mecanismo de descomposición específico.



Smith y colaboradores (10) emplearon un sistema de flujo⁵ a temperaturas comprendidas entre 698 y 808K para estudiar la misma reacción. Los autores reportaron tres reacciones

⁴ En el sistema de estático se introducen los reactantes en una cámara de reacción a una temperatura conocida y se registra el tiempo de la reacción. Es útil a $T < 500^{\circ}\text{C}$, cuando hay un cambio en la estequiometría de la reacción que produce un cambio en la presión total del sistema.

⁵ En el sistema de flujo se hace fluir el reactante gaseoso a una velocidad conocida durante un tiempo breve a través de un reactor a una temperatura fija. Se emplea en reacciones rápidas y resulta útil para

paralelas a la temperatura del estudio: la descomposición unimolecular retro Diels-Alder para formar butadieno y etileno; la deshidrogenación unimolecular para formar 1,3 ciclohexadieno y una tercera reacción vía radical libre que produce una serie de compuestos. Se reportan las ecuaciones de velocidad correspondientes a los dos procesos unimoleculares:

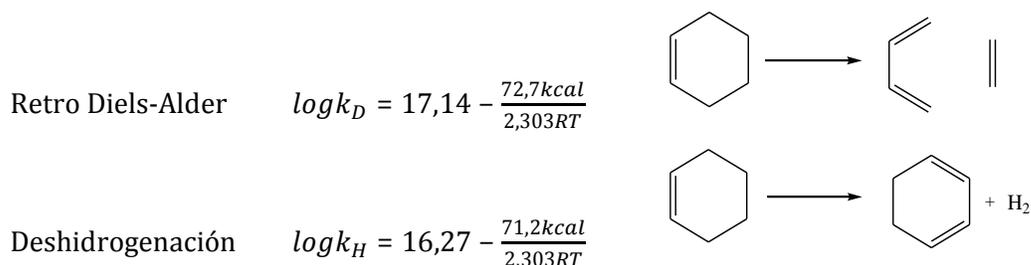


Figura 3.1 Parámetros cinéticos reportados por Smith

Smith propone que el ciclohexeno forma un intermediario diradical involucrado en las tres rutas mencionadas. La formación del intermediario diradical al principio de la reacción explicaría que la energía de activación para las rutas 1 y 2 fuesen prácticamente las mismas, considerando el error experimental.

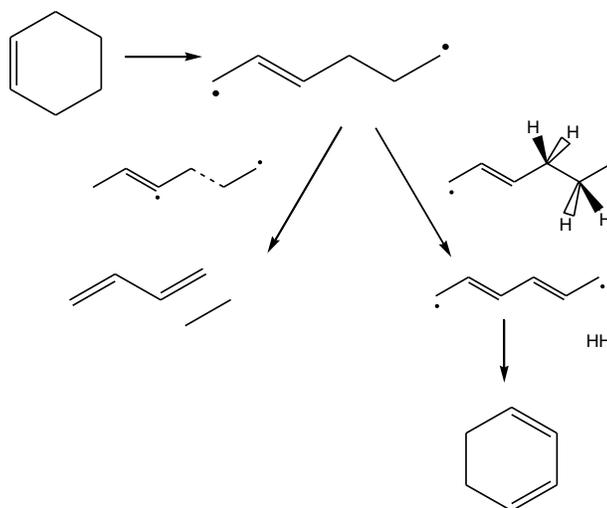
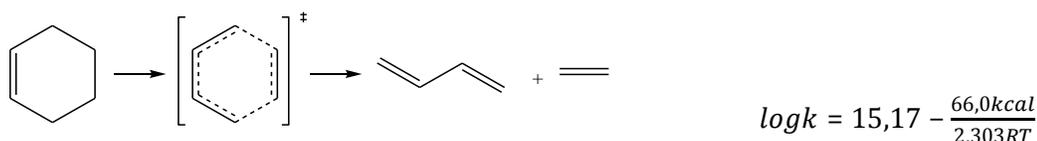


Figura 3.2 Mecanismo propuesto por Smith para la descomposición térmica del ciclohexeno

estudiar sistemas de cinética compleja donde existen reacciones consecutivas. Una de las desventajas es que no se define correctamente el tiempo de reacción.

La eliminación retro Diels-Alder de butadieno y etileno fue luego revisada Uchiyama y colaboradores (9) en un sistema de flujo, en un rango de temperatura de 814-902K. Se reportó obtener alrededor de 96% de butadieno y etileno y la constante de velocidad coincidió con una reacción de primer orden. Uchiyama resalta que sus resultados coinciden con una extrapolación de la gráfica de Arrhenius reportada por Smith, sin embargo, considera que en el trabajo de Smith no se asignaron adecuadamente los parámetros cinéticos y por ello ambas ecuaciones difieren tanto entre sí. Uchiyama se inclina por el mecanismo concertado en el que debe formarse un complejo activado cíclico de seis miembros.



Tsang (11) estudió nuevamente el proceso de eliminación retro Diels-Alder del ciclohexeno (CHN) y también reportó los parámetros cinéticos la reacción rDA del 4-metilciclohexeno (4MCH) y el 4-vinilciclohexeno (4VCH). La cinética de la reacción se siguió en un sistema de tubo de choque de un solo pulso⁶ (*single pulse shock tube*), en un rango de temperaturas comprendido entre 900K y 1150K. Los parámetros cinéticos obtenidos por Tsang concuerdan con reportados por Uchiyama para el ciclohexeno. La comparación de estos datos con los resultados obtenidos por otros autores para la reacción inversa, permitieron a Tsang concluir que tanto para el ciclohexeno como para el 4-metil ciclohexeno el estado de transición debe ser cíclico y cercano a productos, sin embargo, con el sustituyente vinilo, los parámetros cinéticos de activación no tienen la misma tendencia que con los otros dos sustratos y además no parecen tener la misma concordancia con estudios previos, por lo que, basado en estudios similares realizados en el ciclobutano, el autor propone que es posible que con el grupo vinilo la eliminación ocurra a través de un intermediario diradical.

⁶ El sistema de tubo de choque consta de un tubo de varios metros de largo dividido por un diafragma en una sección directora, de alta presión y una dirigida, de baja presión. Se forma una onda de choque en la región de alta presión que se desplaza a velocidad supersónica lo largo del tubo, calentando y comprimiendo el gas de prueba, que contiene a los reactantes y los descompone en los productos. (80)

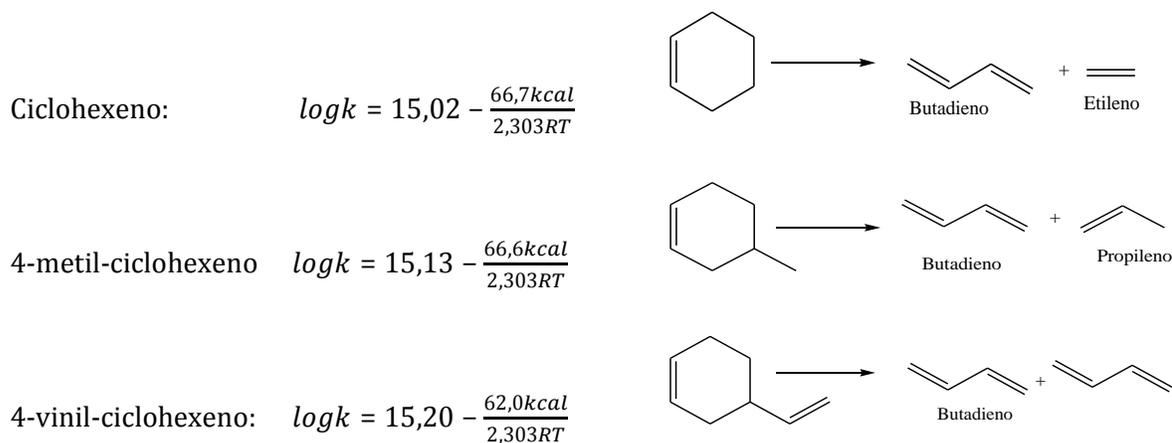
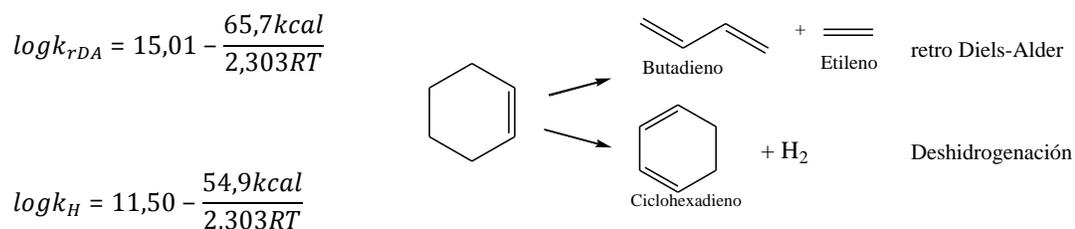


Figura 3.3 Parámetros cinéticos reportados por Tsang

Poco tiempo después, considerando la variabilidad de los resultados obtenidos con respecto a este grupo de reacciones; Sakai y colaboradores (12) repitieron la investigación de Tsang y estudiaron la descomposición térmica del ciclohexeno, el 4-metil-ciclohexeno y el 4-vinilciclohexeno utilizando un sistema de flujo, a temperaturas comprendidas entre los 803K y 938K. Los productos principales encontrados coinciden con una reacción retro Diels-Alder; sin embargo, a pesar de utilizar una cámara de cuarzo capaz de evitar la catálisis heterogénea, no se utilizó un inhibidor de radicales libres y por lo tanto se obtuvieron trazas de otros productos como metano, ciclohexadieno, etileno, ciclopenteno y ciclohexadienos. Sakai concluye que a las altas temperaturas del estudio se favorece la formación de un dirradical que puede experimentar rearrreglos para formar los productos retro Diels-Alder y las trazas de otros hidrocarburos. También concluye que hay una reacción paralela de deshidrogenación (H) que origina a los ciclohexadienos que se encontraron entre los productos (3%). Se propone que la deshidrogenación ocurre a través de un mecanismo molecular, no dirradical, que no está relacionado al mecanismo retro Diels-Alder.

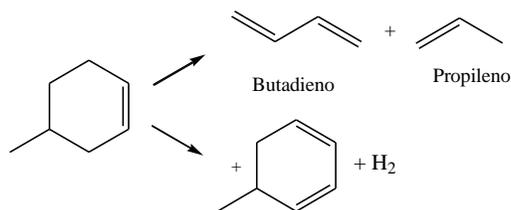
Ciclohexeno



4-metil-ciclohexeno

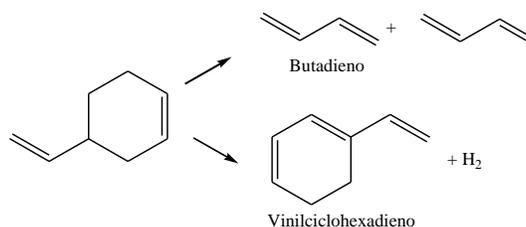
$$\log k_{r,DA} = 14,94 - \frac{64,9kcal}{2,303RT}$$

$$\log k_H = 10,49 - \frac{49,55kcal}{2,303RT}$$

**4-vinil-ciclohexeno**

$$\log k_{r,DA} = 15,05 - \frac{60,0kcal}{2,303RT}$$

$$\log k_H = 10,60 - \frac{43,4kcal}{2,303RT}$$

**Figura 3.4** Parámetros cinéticos reportados por Sakay y colaboradores

Los parámetros cinéticos y termodinámicos de activación obtenidos por los diferentes autores se resumen en la tabla a continuación.

Tabla 3.1 Resumen de los parámetros cinéticos y termodinámicos de activación reportados para el ciclohexeno.

Autor	Sutrato	Sistema	Ea (kJ/mol)	logA	ΔH^\ddagger (kJ/mol)	ΔS^\ddagger (J/K mol)	ΔG^\ddagger (kJ/mol)
Krauss	CHN	Flujo	230,5	12,09	222,8	-31,3	252,1
Smith	CHN	Flujo	304,4	17,14	296,4	65,4	235,1
Uchiyama	CHN	Flujo	276,1	15,17	268,4	27,7	242,4
Tsang	CHN	<i>SP shock tube</i>	279,1	15,02	271,3	24,8	248,1
Sakay	CHN	Flujo	271,5	14,94	263,8	23,3	242,0
Tsang	4MCH	<i>SP shock tube</i>	278,7	15,13	270,9	26,9	245,7
Sakay	4MCH	Flujo	271,5	14,94	263,8	23,3	242,0
Tsang	4VCH	<i>SP shock tube</i>	259,4	15,20	251,6	28,2	225,2
Sakay	4VCH	Flujo	251,0	15,05	243,2	25,4	219,5

3.1.2 Estudios experimentales realizados con marcaje isotópico

Los estudios realizados en ciclohexenos marcados isotópicamente también han contribuido a proponer un mecanismo de reacción que sea consistente con las observaciones cinéticas que existen para las reacciones retro Diels-Alder. Lewis y colaboradores (34) investigaron la reacción rDA de ciclohexeno marcado isotópicamente, con el fin de encontrar posibles cambios estereoquímicos que evidenciaran procesos concertados o no concertados. Este estudio fue realizado a temperaturas por encima de los 1000K en un sistema *single pulse shock tube*. Los productos de la cinética de descomposición del ciclohexeno-3,3,6,6- d_4 y de los isómeros 4,5-*cis* del ciclohexeno-1,2,3,4,5,6, d_6 retienen en gran medida la estereoquímica, sin embargo, a temperaturas superiores a los 1200K se encontró un aumento en el porcentaje de productos con cambio estereoquímico, evidencia de un mecanismo dirradical como alternativa en la superficie de energía potencial (SEP).

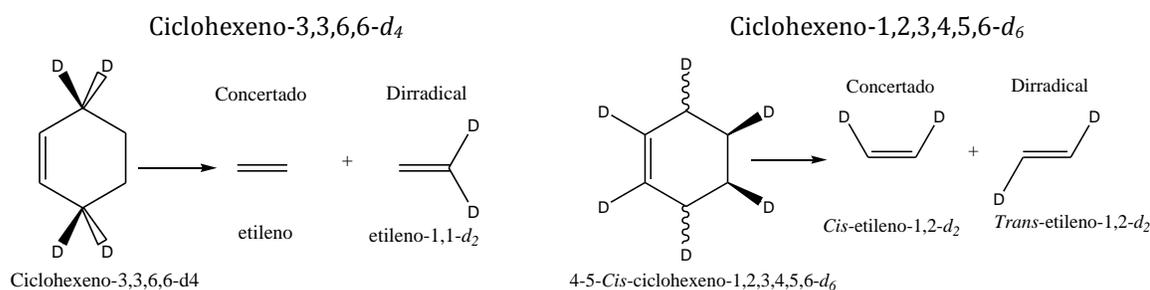


Figura 3.5 Evidencia reportada por Lewis sobre los mecanismos concertado y dirradical

Debido a la alta reactividad del butadieno, la cinética se siguió por determinación de las cantidades relativas de etileno y sus isómeros. El mecanismo diradical propuesto por Lewis y colaboradores difiere del propuesto por Smith, ya que implica la formación de vinil ciclobutano como intermediario para explicar la formación de etileno-1,1- d_2 .

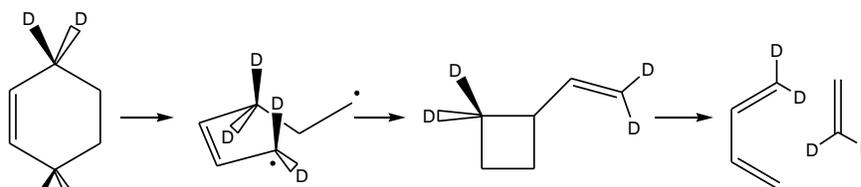
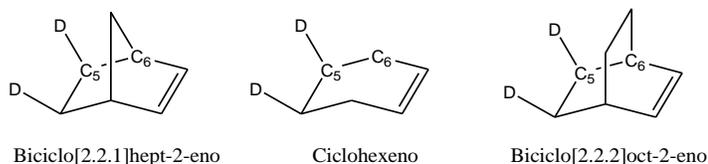


Figura 3.6 Mecanismo dirradical propuesto por Lewis y colaboradores.

Los resultados de este estudio fueron citados posteriormente por Lewis y colaboradores (35) en una comparación con la eliminación retro Diels-Alder de compuestos bicíclicos marcados isotópicamente: *cis,exo-5,6-d₂-Biciclo[2.2.1]hept-2-eno*, y *cis,exo-5,6-d₂-Biciclo[2.2.2]oct-2-eno*.



Los productos de eliminación en estos compuestos bicíclicos no muestran una mezcla de isómeros *cis/trans*. Se retiene la estereoquímica *cis* y esto se atribuye a las restricciones estéricas que tienen estos cicloaductos, favoreciendo un proceso concertado o, aun cuando el mecanismo fuese dirradical, la rotación del enlace C5-C6 se vería impedida estericamente, favoreciendo principalmente a la olefina *cis*.

3.1.3 Estudios teóricos

Existen pocos estudios teóricos relacionados a las reacciones retro Diels-Alder en fase gas. Son más comunes las investigaciones centradas en el análisis de las reacciones Diels-Alder, el proceso inverso en la superficie de energía potencial de la eliminación rDA. La información obtenida a partir de éstas es fundamental para el desarrollo de estrategias metodológicas y en el planteamiento de hipótesis mecanísticas.

Houk (36) y Goldstein (32) obtuvieron los estados de transición para la reacción entre el butadieno y el etileno utilizando métodos *ab-initio* (MCSCF) y métodos DFT; específicamente los métodos CASSCF (3-21G, 6-31G(d)), QCISD(T) (6-31G(d)), BLYP, B3LYP y BP88 (6-31G(d)). Para esta reacción determinaron el estado de transición simétrico que corresponde al proceso concertado; así como el estado de transición que corresponde a un mecanismo por pasos, que procede a través de la formación de un dirradical. En este último, no lograron encontrar el estado de transición para el cierre del intermediario dirradical que forma el ciclohexeno.

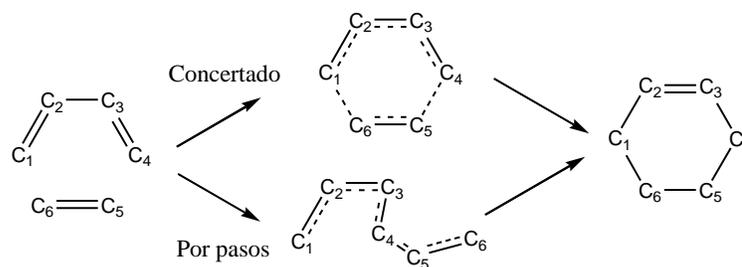
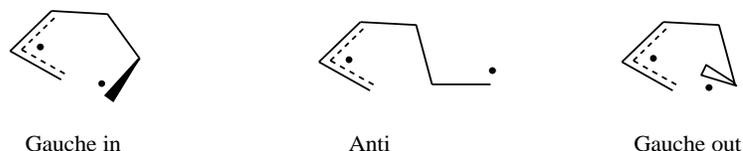


Figura 3.7 Posibles mecanismos para la reacción Diels Alder entre el butadieno y el etileno

La barrera energética reportada por Houk y Goldstein para la reacción concertada se encuentra entre 2,3kcal (9,6kJ) y 7kcal (29,3kJ) por debajo de la que corresponde a la reacción por pasos. Adicionalmente, los autores reportan que los métodos CASSCF sobreestiman ligeramente la estabilidad de los dirradicales con respecto a los sistemas concertados, pues las barreras energéticas calculadas suelen ser menores para los dirradicales. Por otra parte, el uso del funcional restringido B3LYP con la base 6-31G(d) produjo geometrías y energías excelentes para el caso concertado, mientras que al usar el funcional B3LYP no restringido con el sistema dirradical (capa abierta) se obtuvieron buenas geometrías, pero hay una pequeña contaminación del spín que afecta el valor que corresponde a la energía de activación. Goldstein hace la corrección propuesta por Yamaguchi y colaboradores⁷ (37) para mejorar las energías obtenidas en los sistemas dirradicales; sin embargo, cabe destacar que este método no es del todo aceptado porque puede dar resultados erróneos (38). Debido a la concordancia óptima entre las energías obtenidas con los cálculos teóricos y los datos experimentales, Goldstein propone al funcional híbrido B3LYP como un método prometedor para la comparación de mecanismos concertados y dirradicales a un relativo bajo costo computacional.

Goldstein reporta además que el intermediario dirradical que se forma en el mecanismo por pasos puede presentar diferentes conformaciones, que corresponden a la rotación alrededor de un enlace C-C. Estos conformeros fueron identificados como *anti*, *gauche-in* y *gauche-out*:

⁷ La corrección de Yamaguchi desarrolla una expresión que considera que la función de onda del singlete contaminado está conformada por la del singlete puro y una proyección del triplete puro. El desarrollo de esta expresión en función del operador spin $\langle S^2 \rangle$ permite obtener una ecuación para la energía corregida en función de la energía del singlete y el triplete contaminados (que se obtienen en los archivos de salida), y un factor fc , que se expresa en función de los valores de $\langle S^2 \rangle$ obtenidos para el singlete y el triplete. Desarrollada para HF y MP2.



De estas tres estructuras, Goldstein sólo trabajó con los intermediarios *anti* y *gauche-out*, ya que a pesar de búsquedas intensivas, no dieron con una estructura estable para el conformero *gauche-in*. Con estos conformeros, determinaron dos posibles estados de transición para el cierre del anillo, separados por unas pocas kcal. A continuación se muestra un resumen con los resultados reportados por Goldstein. Los valores en paréntesis incluyen la corrección de spín.

Moléculas	ΔE kJ/mol	ΔS J/mol $^{\circ}$ K
Butadieno y etileno		0,0
Concertado (ET)	103,8	-40,6
anti (ET)	140,7 (118,6)	-34,8
Intermediario	121,4 (115,6)	-32,2
gauche-out (ET)	147,8(125,2)	-33,9
Ciclohexeno	-153,2	-45,9

Sakay (39) estudió de nuevo este sistema utilizando los niveles de teoría *ab-initio* CASSCF (6-31G(d,p) y 6-311+G(d,p)) y CAS-MP2 (6-31(d,p) y 6-311+G(d,p)). La metodología empleada por Sakay consistió en obtener estructuras optimizadas de reactantes, productos y estados de transición con el nivel CASSCF, para el que definió seis orbitales activos que corresponden a cuatro orbitales (π y π^*) para el butadieno y dos (π y π^*) para el etileno, con los que se generaron todas las configuraciones del espacio activo. Se realizó el análisis de frecuencia respectivo con el fin de determinar la naturaleza de cada punto estacionario. Posteriormente, se calcularon las energías de las estructuras ya obtenidas, utilizando el método CAS-MP2. También se realizó el análisis de la coordenada intrínseca de reacción (IRC). Estos cálculos fueron efectuados con los programas GAMESS y GAUSSIAN98. Las energías y algunas estructuras reportadas por el autor se resumen a continuación.

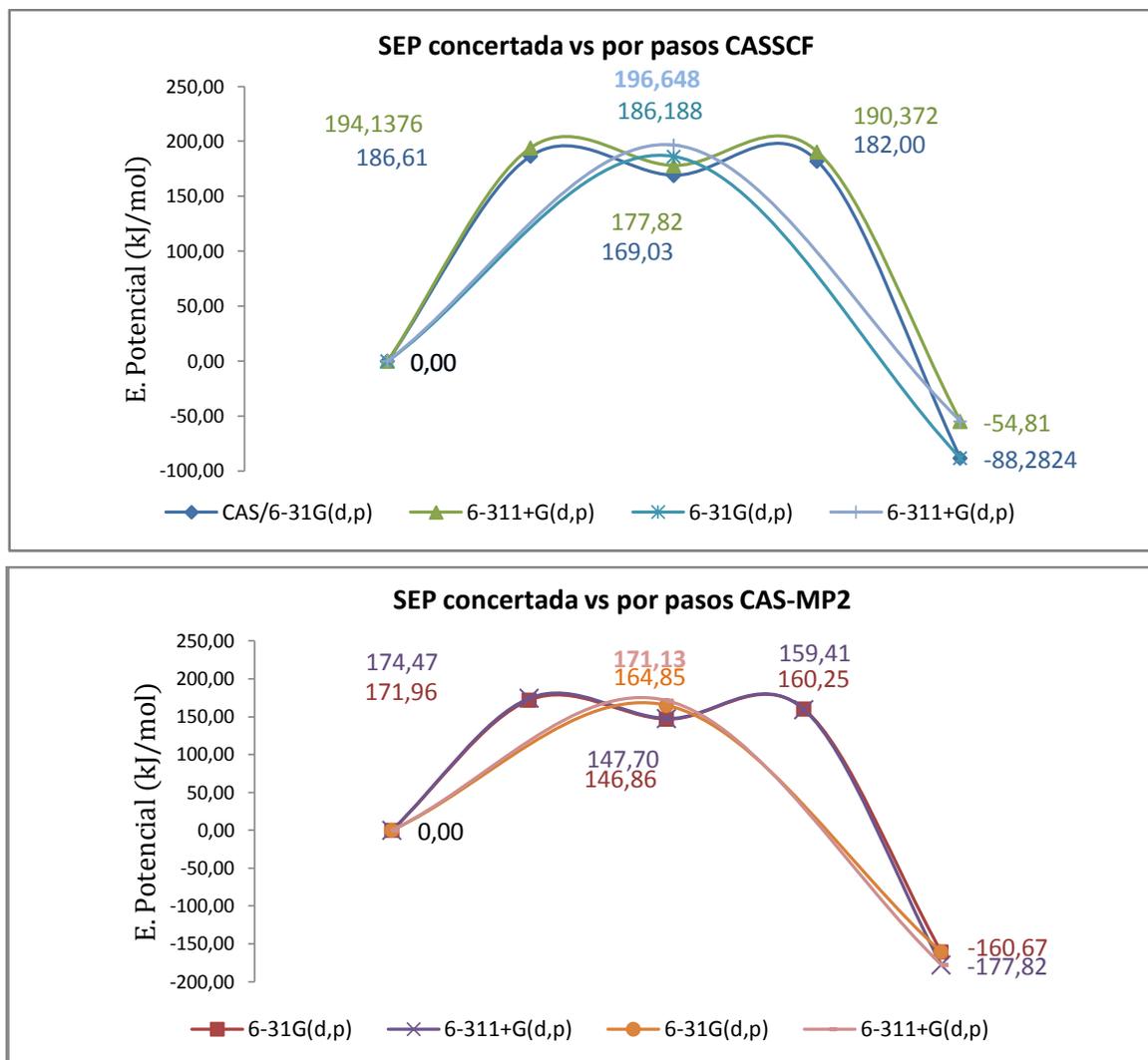


Figura 3.8 Superficie de Energía Potencial (SEP) de la reacción Diels-Alder del ciclohexeno según los resultados de Sakay (29)

De acuerdo a esta investigación, el estado de transición para el proceso concertado tiene la naturaleza aromática de la molécula de benceno. Con respecto al mecanismo por pasos, la barrera energética para la formación del intermediario diradical resultó ser 2,7 kcal menor que la barrera correspondiente al proceso concertado, contradiciendo la propuesta de Goldstein.

Cerca de la misma fecha, Diao y colaboradores (5) publicaron un estudio experimental y teórico sobre la reacción retro Diels-Alder de varios cicloalquenos, entre los cuales reportan al ciclohexeno. Al igual que en los casos anteriores la hipótesis mecánica consistió en dos posibles rutas, una molecular y otra diradical. Ambos mecanismos coinciden con el inverso

de la coordenada de reacción que se ha reportado para la reacción Diels-Alder y que pueden observarse en la figura 3.6.

El estudio de Diau consistió en determinar los mínimos correspondientes a las estructuras del reactante, de los productos, los posibles intermediarios y de los estados de transición respectivos. A estas estructuras se les realizó un análisis de frecuencia con el fin de verificar la naturaleza de los puntos estacionarios y las correcciones a la energía del punto cero (ZPE). Adicionalmente, se efectuó el análisis IRC para confirmar que los estados de transición obtenidos corresponden al punto de ensilladura que conecta dos mínimos locales. Para el estudio de las especies de capa cerrada se utilizaron métodos restringidos mientras que para las especies de capa abierta se emplearon métodos no restringidos. Todo el estudio se efectuó con el funcional B3LYP y la base 6-31G(d).

Los resultados de Diau indican que la energía del estado de transición para el mecanismo concertado se encuentra 4,1kcal (17,2k) por debajo del estado de transición del mecanismo por pasos. Por otra parte, el intermediario diradical tiene varios confórmeros (los ya reportados por Goldstein (32)) de los cuales, sólo se reportaron las conformaciones *anti* y *gauche-out*. Aun cuando el análisis IRC se desarrolló de acuerdo a lo esperado, fue difícil conectar el primer estado de transición del mecanismo diradical con el intermediario, pues la existencia de múltiples confórmeros dificulta la búsqueda de un solo mínimo estable. Al igual que Goldstein, Diau reporta que no se pudo determinar el confórmero *gauche-in* con este nivel de teoría.

A continuación se muestra el diagrama reportado por Diau, en el que se resumen las energías obtenidas para ambos mecanismos. Estas energías incluyen las correcciones a la energía ZPE.

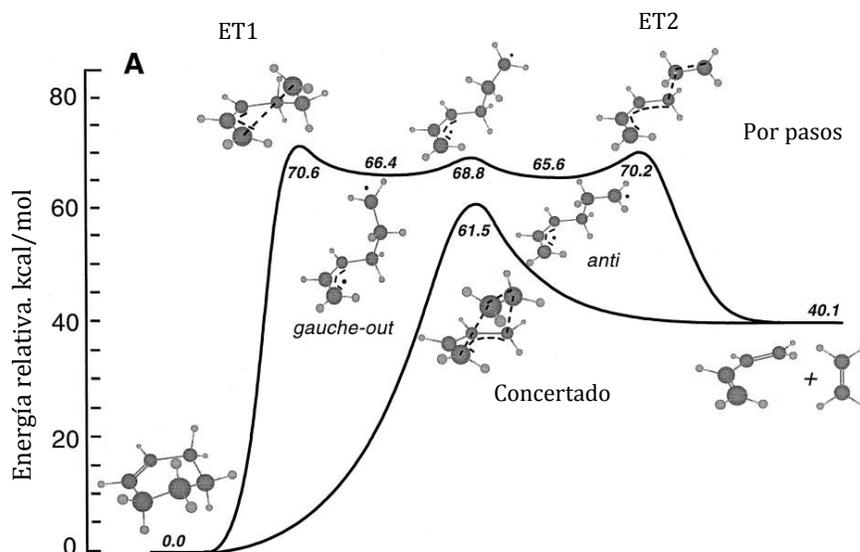


Figura 3.9 SEP de la reacción retro Diels-Alder del ciclohexeno reportada por Diau (5)

En el estudio de Diau no se reporta la desviación del método empleado con respecto a los datos experimentales. Sin embargo, al analizarlos, los resultados de los cálculos teóricos se encuentran 21,8 kJ/mol por debajo de los valores experimentales reportados para el proceso concertado.

Más recientemente, Northrop y colaboradores (7) publicaron resultados muy interesantes relacionados con la reacción retro Diels-Alder al examinar el rearrreglo del vinilciclobutano a ciclohexeno.

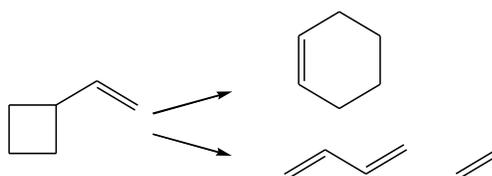


Figura 3.10 Rearreglo del ciclobutano

Se ha demostrado que el mecanismo de este rearrreglo ocurre a través de intermediarios diradicales y que puede involucrar dos procesos diferentes: 1) La apertura del anillo de ciclobutano para formar un intermediario diradical y 2) El cierre del anillo para formar ciclohexeno o la ruptura del intermediario en etileno y butadieno. Adicionalmente, las geometrías y las energías de los puntos estacionarios en la porción que cierra el anillo de la

SEP del ciclobutano, muestran que este rearrreglo podría interferir con el mecanismo de la reacción por pasos Diels Alder entre el butadieno y el etileno.

La metodología empleada por Northrop y colaboradores consistió en explorar las superficies de energía potencial de esta reacción a través del barrido de distancias de enlace y rotaciones, con el fin de localizar los puntos estacionarios. Los puntos estacionarios de la superficie de energía potencial fueron optimizados con los niveles de teoría UB3LYP/6-31G(d), y CASSCF(6,6)/6-31G(d). Posteriormente, se realizaron cálculos de frecuencia para hacer correcciones al ZPE y a la energía libre con los niveles UB3LYP/6-31G(d), y CASSCF(6,6)/6-31G(d). Se determinaron las frecuencias vibracionales de todos los puntos estacionarios para distinguir estados de transición de reactantes, intermediarios y productos.

Northrop resalta que las funciones de onda calculadas con UB3LYP/6-31G(d) mostraron varios grados de contaminación de spín. El valor de $\langle S^2 \rangle$ para los dirradicales ($S=1$) abarcó de 0,6 a 1,03. Esto se corrigió con el método de Yamaguchi para corregir las energías de estos sistemas (37).

De los resultados obtenidos por Northrop, es interesante resaltar el cruce entre la superficie de energía potencial del rearrreglo del vinilciclobutano y la superficie de energía potencial de la reacción Diels-Alder. Esto concuerda con la evidencia experimental encontrada por Lewis y Baldwin, que demostraron experimentalmente que al calentar el *cis*-4,5-d₂-ciclohexeno en un tubo de choque se obtiene tanto *cis* como *trans* 1,2-d₂-etileno, evidencia de la presencia de intermediarios dirradicales 1-viniltrimetileno e intermediarios vinilciclobutano en la reacción retro Diels-Alder.

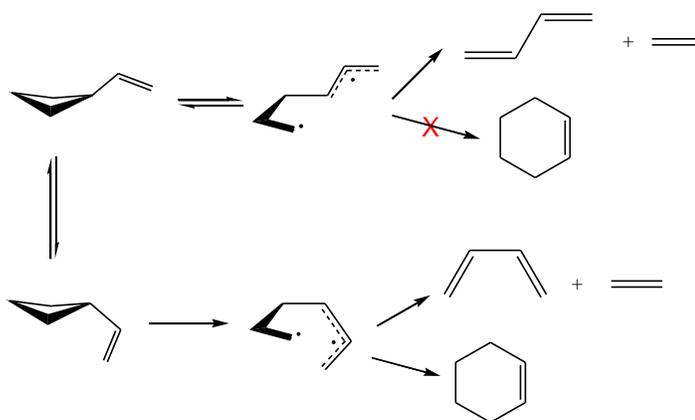


Figura 3.11 Esquema del reareglo del vinil ciclobutano propuesto por Northrop y colaboradores.

Además de buscar las estructuras de los posibles estados de transición de las reacciones retro Diels-Alder de ciclohexenos, existen otras propiedades atómicas y moleculares que se pueden caracterizar en estos sistemas. Algunos de los trabajos publicados en este tópico estudian propiedades que se escapan de los objetivos de esta investigación pero proporcionan información que es de utilidad en la interpretación y discusión de los resultados obtenidos.

Un trabajo publicado por Hirao (40) analiza la interacción de los orbitales del etileno y el butadieno en la reacción Diels-Alder entre estos dos alquenos con el fin de conocer el grado de estabilización que se produce en el sistema por la interacción entre orbitales y cómo la interacción de éstos afecta propiedades físicas como la densidad electrónica de todo el sistema reaccionante. Para lograrlo, Hirao aplicó el método del Orbital del enlace reactivo (RBO), desarrollado recientemente por el mismo (40). Esta aproximación, genera orbitales localizados en vez de los orbitales HOMO - LUMO deslocalizados generalmente que se obtienen. Así se encuentra la "identidad" de los orbitales que son responsables de una interacción dada entre moléculas. (41).

Los resultados obtenidos ofrecen nuevas ideas con respecto al origen de la interacción y en la barrera energética para la reacción Diels-Alder cuando procede a través de un mecanismo concertado. El análisis de la densidad electrónica mostró que se facilita la formación del enlace π entre los carbonos C2 y C3 en el butadieno, y se desfavorece la formación de los dos enlaces entre el dieno y dienófilo. La transferencia de carga entre el butadieno y el etileno acumula densidad electrónica entre los carbonos reactivos, lo que facilita la ruptura del enlace π en el butadieno. También se encontraron inconsistencias con los patrones de reorganización electrónica durante la reacción; como por ejemplo, no hubo un aumento significativo de la densidad del enlace π C2-C3 en el butadieno, mientras que la densidad electrónica del enlace π C5-C6 del etileno aumenta en el estado de transición.

Otro tipo de análisis se efectuó en el mecanismo concertado de la reacción Diels Alder entre ciclopentadieno y etileno. Domingo y colaboradores (6) analizaron la topología de la Función de Localización Electrónica (ELF) con el nivel de teoría B3LYP/6-31G(d). Esta función es una medida relativa de la distribución de densidad electrónica localizada entre pares del mismo espín. Los resultados enfatizan que la alta energía de activación para esta reacción es causada el rearrreglo electrónico que implica la ruptura de los enlaces π en el dieno y el etileno, que se convierten en dos estructuras de carácter *pseudo-diradical*. También reportan que la

formación de un intermediario diradical es energéticamente desfavorable respecto al acoplamiento simétrico electrónico en el mecanismo concertado.

El análisis de un estado de transición no sincrónico involucrado en el mecanismo concertado para la reacción Diels-Alder entre el ciclopentadieno y el estireno indica que la no sincronidad de la formación de estos enlaces se asocia a la estabilización radical del estado de transición correspondiente, facilitada por la presencia del sustituyente fenilo en el etileno. Este comportamiento, que no cambia con el carácter polar de la reacción Diels-Alder, permite afirmar que las rutas concertadas o de un solo "paso" tienen una reorganización electrónica asociada al acoplamiento de dos estructuras pseudo-diradicales formadas por la ruptura desfavorable de los enlaces π .

Toda la evidencia experimental y teórica mencionada indica que el mecanismo de eliminación retro Diels-Alder del ciclohexeno continúa siendo polémico con respecto a las dos posibles rutas (molecular y diradical) que pueden formar butadieno y etileno. De acuerdo a este dilema, se propone estudiar a estos dos mecanismos con niveles de teoría como MP2 y DFT; para el que hay una gama de nuevos funcionales que no han sido probados anteriormente en este problema y que podrían mejorar la concordancia que hay con los datos experimentales, que hasta ahora ha sido ambigua. Adicionalmente, el mecanismo diradical que se propone en esta eliminación ofrece una buena oportunidad para investigar la capacidad predictiva que tienen otros funcionales distintos a B3LYP con respecto a las propiedades de los singletes de capa abierta; que son mucho menos estudiados que las especies de capa cerrada. La existencia de datos experimentales fiables para dos de los derivados del ciclohexeno; el 4-metil ciclohexeno y el 4-vinil ciclohexeno, permite investigar el efecto que pueden tener estos dos sustituyentes sobre el mecanismo de reacción, pues no hay estudios teóricos previos de estos dos sustratos, que además podrían generar nueva evidencia importante sobre la naturaleza del mecanismo dado que cada uno muestra un efecto diferente sobre el mecanismo de reacción: el efecto inductivo a través de enlaces sigma en el 4 metil ciclohexeno, y el efecto de resonancia que hay en el 4 vinil ciclohexeno.

3.2 *Objetivos generales y específicos de la investigación en ciclohexenos.*

Como se mencionó en la sección 1.2, el propósito de este estudio es utilizar métodos mecano-cuánticos *ab initio* y DFT para explorar la superficie de energía potencial que corresponde a la reacción de eliminación retro Diels-Alder de tres ciclohexenos: el ciclohexeno, el 4-metil ciclohexeno y el 4-vinil ciclohexeno; esperando así contribuir al conocimiento de los mecanismo de eliminación de reacciones no polares en fase gas. Los objetivos específicos que se propusieron en la investigación fueron:

- Utilizar la metodología propuesta por Peng y Schlegel (42) (43) para localizar estados de transición utilizando métodos de estructura electrónica, con el fin de establecer las barreras energéticas de los diferentes mecanismos que se proponen para las tres reacciones seleccionadas. Este procedimiento involucra:
 - Obtener las geometrías optimizadas del reactante y de los productos de cada reacción. Si es el caso, deben optimizarse los intermediarios que intervienen en cada mecanismo de reacción.
 - Emplear métodos de tránsito sincrónico (STQN) para obtener las geometrías optimizadas de los estados de transición que caracterizan a cada mecanismo.
- Calcular las frecuencias vibracionales de los reactantes, intermediarios, productos y estados de transición. Esta información permite verificar la naturaleza de cada estructura en la SEP (mínimos o puntos de ensilladura de primer orden) y también se obtienen la corrección térmica a la energía del punto cero (ZPE), y los parámetros termodinámicos de activación (ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger).
- Calcular para cada nivel de teoría los parámetros cinéticos de activación (E_a y $\log A$) a partir de los parámetros termodinámicos de activación que se obtienen del análisis vibracional.
- Comparar los resultados obtenidos teóricamente con los resultados experimentales, con el fin de verificar la capacidad de los métodos empleados para reproducir los resultados experimentales.
- Verificar que los estados de transición obtenidos conectan efectivamente los reactantes y los productos o intermediarios mediante el cálculo del camino de reacción o IRC.

- Comparar entre sí y para los tres compuestos seleccionados, los parámetros de activación que se obtienen teóricamente a partir de diferentes niveles de teoría y conjunto base:
 - Conjuntos base de Pople 6-31G con diversas combinaciones de base extendida y/o polarizada.
 - Cálculos *ab initio* fundamentados en la teoría de perturbaciones MP2
 - Cálculos fundamentados en la teoría del funcional de densidad (DFT) empleando diversos funcionales híbridos tradicionales tales como B3LYP, MPW1PW91 y PBEPBE; y otros recientemente desarrollados, como la serie M06 desarrollada por Zhao y Truhlar (44) o algunos que incluyen efectos de dispersión y que no han sido reportados antes con este tipo de problema.
- Utilizar varios niveles de teoría *ab initio* y DFT, con el fin de establecer cuál de estos reproduce adecuadamente los datos cinéticos obtenidos a partir de los experimentos.
- Obtener los orbitales naturales (NBO) para a partir de estos reportar las cargas atómicas y los índices atómicos de Wiberg, con los que se calcularán los órdenes de enlace y la sincronidad de la reacción, utilizando el concepto desarrollado por Moyano y colaboradores (45).
- Utilizar la información obtenida de los cálculos computacionales para comparar las energías correspondientes a los mecanismos propuestos y las características geométricas de los estados de transición reportados, con el fin de tener un perfil de la coordenada de reacción que permita establecer el mecanismo más probable para esta reacción.
- Analizar el efecto que tienen los sustituyentes alquílicos sobre el mecanismo de eliminación retro Diels-Alder de los ciclohexenos, comparando los cambios geométricos que se originan en los estados de transición de cada mecanismo, así como la distribución de cargas y el porcentaje de evolución de los enlaces que se modifican en el transcurso de la reacción.

3.3 Metodología computacional

3.3.1 Equipos y programas

Este proyecto se llevó a cabo de manera conjunta con el laboratorio de Físicoquímica Orgánica y el laboratorio de Química Computacional del Centro de Química del IVIC y, en su primera etapa, el laboratorio de Físicoquímica Orgánica Computacional de la escuela de Química de la UCV, que cuentan con los siguientes equipos:

- Clúster de cálculo compuesto de 8 nodos Dell Power Edge (IVIC)
 - Número de procesadores: 8 cpu por nodo
 - Memoria: 16 GB por nodo
 - Procesador: aproximadamente 2,66GHz por procesador
 - Sistema operativo: Linux Centoos
- PC con procesador Intel Pentium I3-2100® 3.10 GHz, Memoria 4GB de RAM. S.O Windows 7 64bits. (IVIC)
- PC con procesador Intel Pentium Quadcore® 2,8 GHz, Memoria 4GB de RAM. S.O Windows 7 (UCV)

Todos los cálculos se realizaron con el software Gaussian03 (implementado en el clúster de cálculo) y Gaussian09 (instalado en la computadoras personales). Se realizaron algunos cálculos de prueba con GAMESS (46) ver. 11/8/2011) y DeMon2k (47) (ver. 3.0.4 4/2011), que están configurados en el portal IVIChem que se desarrolla en el laboratorio de Química Computacional del IVIC.

3.3.2 Métodos computacionales

La optimización de reactantes y productos fue llevada a cabo con *Gaussian03* y se utilizó *Gaussian09* para cálculos con los funcionales más recientemente desarrollados. A continuación se resumen los niveles de teoría empleados y los conjuntos base.

Tabla 3.2 Conjuntos base y niveles de teoría que se utilizaron en la investigación

Conjuntos base		<i>Gaussian03</i>		<i>Gaussian09</i>	
6-31G	6-31+G(d)	MP2	(<i>ab-initio</i>)	CAM-B3LYP	(DFT)
6-31G(d,p)	6-31+G(d,p)	B3LYP		wB97XD	
6-31++G		MPW1PW91	(DFT)	M062X	
6-31++G(d,p)		PBEPBE		M06	

El procedimiento general de optimización de una estructura en Gaussian es el siguiente:

- Se propone una estructura inicial que describe la geometría de la molécula (archivo de entrada).
- Se calcula la energía y los gradientes de la estructura propuesta y luego determina cuán lejos y en qué dirección se debe hacer el próximo paso en la SEP para minimizar la energía. El gradiente indica la dirección a lo largo de la superficie en que la que la energía decrece rápidamente a partir del punto que corresponde a la geometría analizada, así como la inclinación de la pendiente.
- La mayoría de los algoritmos de optimización también estiman o calculan (por aproximación o numéricamente) el valor de las segundas derivadas de la energía con respecto a las coordenadas moleculares, actualizando la matriz de las constantes de fuerza o matriz Hessiana. Estas constantes de fuerza especifican la curvatura de la superficie en este punto, lo que provee información adicional y útil para realizar el siguiente paso de optimización.
- El proceso de optimización termina cuando hay convergencia; es decir, cuando las fuerzas se hacen cero y el próximo paso en la SEP es muy pequeño, de acuerdo a criterios preestablecidos y otras condiciones definidas por el algoritmo de optimización. Por ejemplo, algunos de los criterios de optimización de *Gaussian* son:

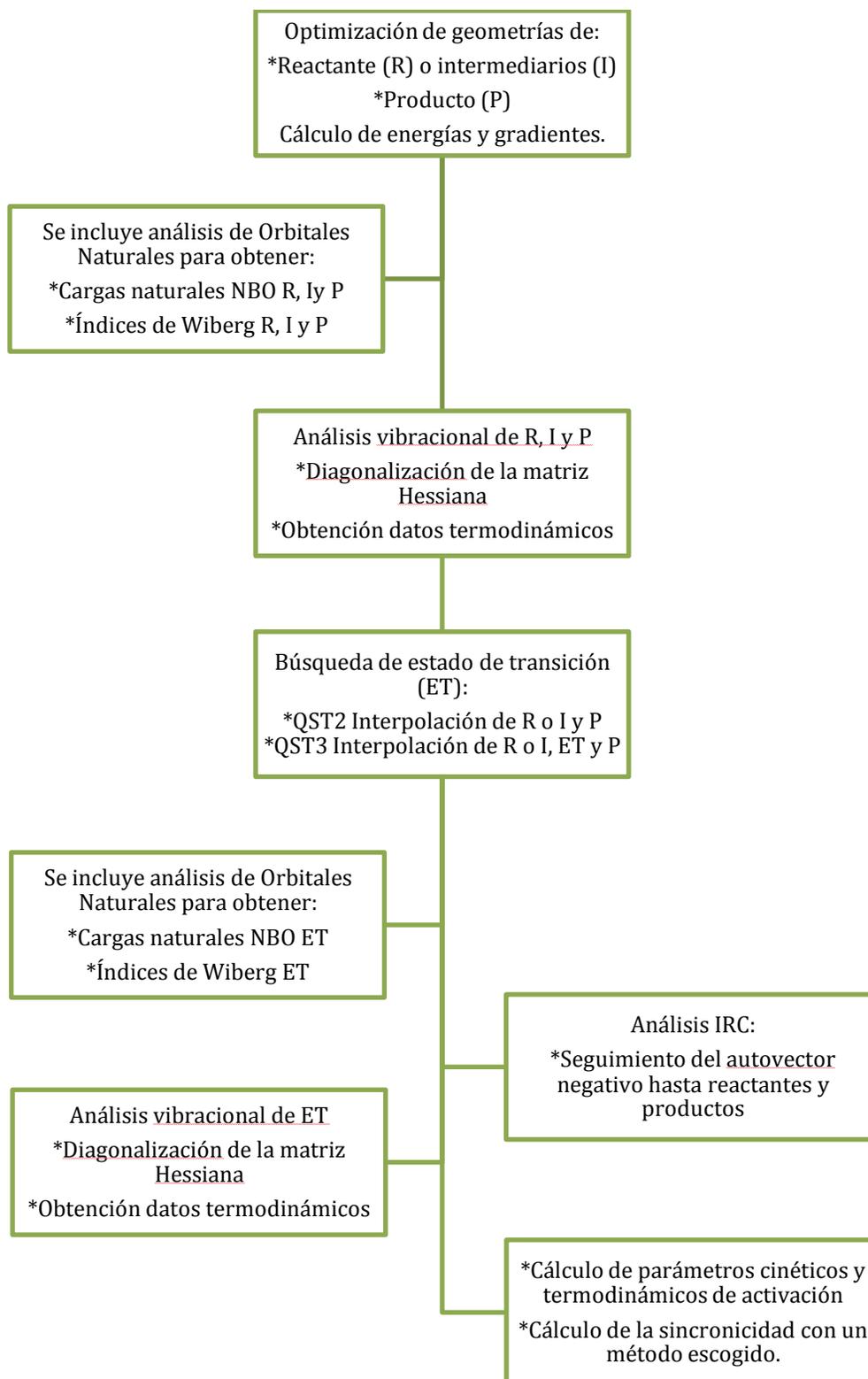
- Máximo componente de la fuerza debe estar debajo del valor 0,00045.
 - Límite de tolerancia de la media cuadrática definido en 0,0003.
 - El desplazamiento calculado para el próximo paso debe ser menor que el valor 0,0018 y la media cuadrática del mismo bajo 0,0012 (48).
- e. Si los criterios de optimización no se alcanzan, se utilizan los gradientes y la matriz Hessiana para sugerir una nueva geometría molecular y recalcular la energía y el gradiente de la nueva estructura. Estos pasos se repiten hasta alcanzar el criterio de optimización. Los pasos b)-e) son realizados automáticamente por el programa.

La obtención de los estados de transición se realizó inicialmente con DFT, por ser más rápido y de más fácil convergencia que MP2, y la base más pequeña, 6-31G. Luego se utilizó el método de transito sincrónico cuadrático (STQN), que interpola las estructuras de los reactantes, los productos y una estructura tentativa de estado de transición, QST3. Esta estructura, se corroboró con el análisis vibracional, y con el camino de reacción IRC, se comprobó que efectivamente conectara el reactante y el producto de dicha reacción. Este resultado se utilizó en los QST3 que se realizaron con otros niveles de teoría y bases más grandes. Inicialmente se trabajó con las bases 6-31G, 6-31G(d,p) y 6-31++G(d,p), y a partir de los resultados se propusieron los otros conjuntos base que se mencionaron.

Se verificó la naturaleza de todos los mínimos y todos estados de transición encontrados a través del análisis vibracional, que adicionalmente permite obtener las propiedades termodinámicas de cada especie. Estos datos se reportan en el apartado “*Thermochemistry*” (termoquímica) del archivo de salida y son calculados a temperatura 298K y presión 1 atm a menos que se especifiquen temperaturas y presiones diferentes. En estos casos se especificaron los datos del sistema de *single pulse shock tube* que reportó Tsang (11)

Una vez obtenidos los parámetros cinéticos y termodinámicos de cada reacción con diferentes niveles de teoría se realizó el análisis de la coordenada de reacción (IRC) con el nivel de teoría que concuerda mejor con los datos experimentales (MPW1PW91)

Finalmente, se calculó la sincronidad de cada reacción a partir de carga natural NBO y la matriz de Wiberg con los órdenes de enlace. A continuación se muestra un esquema general del procedimiento que se siguió.



Optimización de estructuras de capa abierta

Se ha propuesto que la eliminación térmica retro Diels-Alder del ciclohexeno puede ocurrir a través de un mecanismo por pasos que involucra la formación de un intermediario dirradical. Estas moléculas tienen dos electrones desapareados, pero por generarse en una reacción térmica, la multiplicidad del espín se mantiene en 1. Los sistemas de capa abierta se modelan con métodos no restringidos que separan a los electrones en dos conjuntos: α y β y la mejor forma de modelar un sistema singlete de capa abierta es mezclando los orbitales HOMO y LUMO en la función de onda, para intentar romper la simetría espacial α y β que se genera con los métodos UHF. En *Gaussian* esto se hace especificando el comando GUESS=MIX, que controla el *guess* o estructura tentativa inicial para la función de onda.

La forma más conveniente de modelar estas estructuras de capa abierta y multiplicidad 1 fue hacer una optimización inicial con un método no restringido, considerando la multiplicidad de un triplete, para acercarse a la geometría al mínimo que corresponde a la estructura de capa abierta. Adicionalmente se realizó un análisis vibracional para asegurar que efectivamente correspondiera a un mínimo. La estructura obtenida como triplete se utilizó como geometría inicial para una nueva optimización, considerando la multiplicidad de un singlete, utilizando métodos no restringidos y el comando GUESS=MIX. Las estructuras obtenidas se complementaron con el cálculo de las frecuencias vibracionales. Una metodología similar fue empleada por Puerta y colaboradores (49) en un estudio DFT de la interacción de Oro con un tiopolipéptido. Con base en la observación de Wittbrod y Schlegel (38), se decidió no utilizar la proyección del espín para el cálculo de las energías de estos sistemas.

Se utilizó la base 6-31++G(d,p) con los funcionales escogidos para buscar las estructuras de los estados de transición. El uso de otras bases se decidió de acuerdo a los resultados obtenidos para el mecanismo molecular, que fue el primero en modelarse.

3.4 Resultados y discusión.

Con base en los resultados experimentales mencionados en la sección 3.1 y los mecanismos planteados para la reacción Diels Alder, se propusieron dos mecanismos a través de los cuales podría ocurrir la reacción de eliminación retro Diels-Alder en los ciclohexenos. Uno es el mecanismo molecular, en el cual hay una ruptura simultánea de dos enlaces C-C para formar los productos y el otro mecanismo corresponde a una ruptura por pasos, con una primera ruptura de un enlace C-C, que da origen a un intermediario dirradical, y luego una segunda ruptura C-C que forma los productos. En el caso del 4-metilciclohexeno y el 4-vinilciclohexeno existen dos posibilidades para el mecanismo birradical, ya que al ser asimétrica la molécula la ruptura inicial puede ser en los carbonos 3-4 o 5-6. No se consideró incluir la formación de los posibles vinil-ciclobutano ya que la evidencia experimental indica que los productos principales de la reacción son butadieno y etileno.

3.4.1 Optimización de reactante, productos, intermediarios y estados de transición

La optimización de los reactantes (CHN, 4MCH y 4VCH), productos (1,4-butadieno, etileno, y propileno) fue llevada a cabo de manera exitosa con todos los métodos mencionados en la tabla 3.2. Estas estructuras fueron verificadas como mínimos con el cálculo de las frecuencias vibracionales y se utilizaron para localizar los estados de transición (ET) del mecanismo molecular. El mismo fue verificado como un punto de ensilladura de primer orden y luego se comprobó que conectara efectivamente al reactante y a los productos a través del seguimiento de la coordenada intrínseca de reacción.

Para la optimización de los intermediarios dirradicales se modelaron los tres conformeros propuestos por Goldstein (32), que corresponden a las diferentes posiciones que tiene el grupo $\cdot\text{CH}_2$ con respecto a rotación del ángulo dihedral 2-3-4-5 (figura 3.12). La obtención de estos intermediarios fue bastante compleja. Algunas de las estrategias empleadas para la obtención de estas estructuras fueron cambiar el algoritmo preestablecido en *Gaussian*, por el algoritmo *Steepest Descent* durante la optimización de Berni, con lo que se logró la convergencia de algunas estructuras de capa abierta. Otros casos de difícil convergencia se

manejaron utilizando un criterio de convergencia cuadrático durante el procedimiento del campo autoconsistente (SCF). En algunos casos, a pesar de tomar estas precauciones, no fue posible obtener la estructura optimizada de algunos intermediarios con ciertos niveles de teoría, por lo tanto los que no se reportan no pudieron ser localizados en la SEP.

3.4.2 Parámetros cinéticos y termodinámicos de activación

El cálculo de las frecuencias vibracionales permitió obtener las propiedades termodinámicas con los niveles de teoría seleccionados. Se especificó una temperatura de 1000K y una presión de 0,150 Atm en el archivo de entrada, de acuerdo a los valores promedios de presión y temperatura reportados por Tsang (11), que fue escogido como patrón de comparación pues de los sistemas utilizados para determinar la cinética de reacción experimentalmente, el tubo de choque tiene un tiempo de residencia mínimo que disminuye la posibilidad de que ocurran reacciones colaterales o vía radicales libres. Las tablas a continuación resumen los resultados obtenidos para los mecanismos A, B y C⁸ de los 3 sustratos escogidos.

3.4.2.1 Ciclohexeno

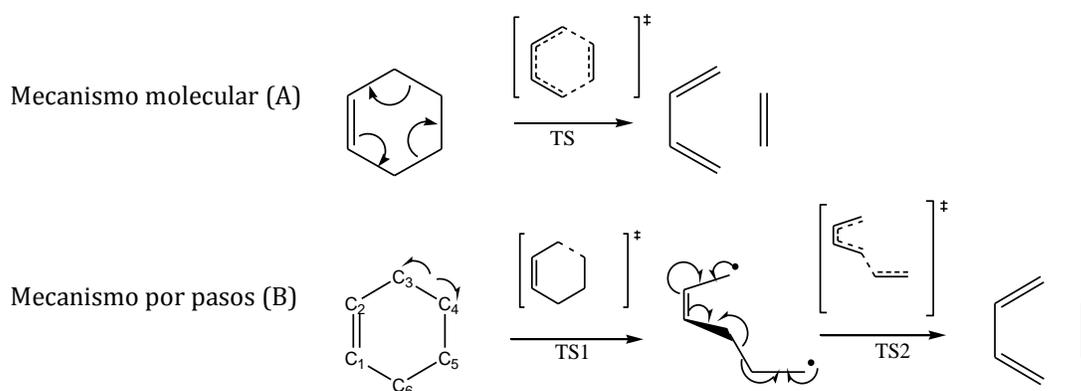


Figura 3.12 Mecanismos de eliminación propuestos para el ciclohexeno (CHN)

⁸ El mecanismo C emerge por la pérdida de la simetría que ocasiona el grupo sustituyente en la posición 4, por lo que no aplica para el ciclohexeno

Tabla 3.3 Parámetros cinéticos y termodinámicos de activación para la descomposición rDA del **ciclohexeno** a 727°C (1000K). **Mecanismo A**

Método		Ea (kJ/mol)	(*)	LogA	ΔH^\ddagger (kJ/mol)	ΔS^\ddagger (J/K·mol)	ΔG^\ddagger (kJ/mol)
Experimental (11)		279,1		15,0	274,0	28,3	256,7
MP2	6-31G	255,9	9,1	15,1	247,9	25,5	223,4
	6-31G(d,p)	288,5	3,3	15,6	280,5	35,2	246,7
	6-31+G(d)	277,7	0,5	15,4	269,7	31,6	239,4
	6-31+G(d,p)	275,0	1,5	15,7	267,0	37,3	231,1
	6-31++G(d,p)	273,9	1,9	15,7	265,9	37,6	229,8
B3LYP	6-31G	254,5	9,6	14,5	246,6	14,7	232,4
	6-31G(d,p)	268,2	4,1	15,0	260,2	24,4	236,7
	6-31++G(d,p)	259,2	7,7	15,1	251,2	26,2	226,0
PBEPBE	6-31G	250,5	11,4	15,5	242,5	34,6	209,3
	6-31G(d,p)	261,1	6,9	15,3	253,1	30,7	223,7
	6-31++G(d,p)	253,0	10,3	15,3	245,0	30,8	215,5
MPW1PW91	6-31G	284,5	1,9	15,4	276,5	31,8	245,9
	6-31G(d,p)	297,2	6,1	15,2	289,3	27,5	262,8
	6-31++G	277,8	0,5	15,1	269,8	26,9	244,0
	6-31+G(d)	294,3	5,2	15,2	286,3	28,5	259,0
	6-31+G(d,p)	289,7	3,7	15,2	281,7	28,2	254,6
	6-31++G(d,p)	289,5	3,6	15,2	281,5	27,8	254,8
ω B97XD	6-31G	292,4	4,6	15,0	284,4	24,6	260,8
	6-31G(d,p)	305,4	8,6	15,1	297,4	25,8	272,6
	6-31++G(d,p)	298,1	6,4	15,1	290,1	26,4	264,8
CAM-B3LYP	6-31G	289,8	3,7	14,9	281,8	23,1	259,6
	6-31G(d,p)	303,7	8,1	15,0	295,7	24,3	272,3
	6-31++G(d,p)	294,6	5,3	15,0	286,6	24,7	262,9
M062x	6-31G	285,0	2,1	14,9	277,1	22,7	255,2
	6-31G(d,p)	292,4	4,6	14,9	284,4	23,2	262,2
	6-31+G(d)	288,7	3,3	15,0	280,7	24,0	257,6
	6-31+G(d,p)	284,9	2,0	15,0	276,9	23,7	254,1
	6-31++G	278,3	0,3	15,0	270,3	23,3	247,9
	6-31++G(d,p)	284,6	1,9	15,0	276,6	23,7	253,9
M06	6-31G	279,8	0,2	15,1	271,8	26,1	246,7
	6-31G(d,p)	294,6	5,3	15,2	286,6	28,9	258,9
	6-31+G(d)	291,5	4,3	15,3	283,5	30,2	254,5

6-31+G(d,p)	286,5	2,6	15,3	278,5	30,2	249,6
6-31++G	272,6	2,4	15,1	264,6	27,0	238,6
6-31++G(d,p)	286,3	2,5	15,3	278,3	30,2	249,3

(*) Desviación porcentual de E_a calculada con respecto al valor experimental

De acuerdo a los resultados obtenidos con distintos niveles de teoría y conjuntos base para el mecanismo A, se escogieron los que mostraron una menor desviación con respecto al valor experimental para modelar los mecanismos B y C. A diferencia del mecanismo A, los mecanismos B y C transcurren en dos etapas, la formación del intermediario diradical es el primer paso de la reacción y corresponde al paso lento. Posteriormente, en el intermediario diradical se rompe el segundo enlace C-C para formar los productos.

La energía de activación que tiene el paso rápido se calculó individualmente a partir de cada uno de los conformeros modelados para el intermediario diradical y que fueron propuestos por Goldstein (32) para la reacción Diels-Alder, y que podrían formarse en la reacción retro Diels-Alder. Se reportan entonces para cada método tres valores de la energía de activación que dependen del conformero escogido como estado inicial en el paso rápido de la reacción.

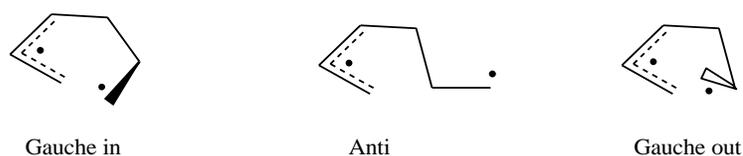


Tabla 3.4 Parámetros cinéticos y termodinámicos de activación de la descomposición de **ciclohexeno** a 727°C (1000K). **Mecanismo B**

Método	E_a (kJ/mol)	(*)	LogA	ΔH^\ddagger (kJ/mol)	ΔS^\ddagger (J/K·mol)	ΔG^\ddagger (kJ/mol)
<i>Paso lento</i>						
Experimental	279,1		15,0	271,1	24,6	247,5
MP2	6-31+G(d)	377,4	26,1	16,0	369,1	326,4
	6-31++G(d,p)	375,6	25,1	16,3	367,3	318,0
ROMP2	6-31+G(d)	427,2	34,7	14,7	418,9	401,8
B3LYP	6-31G(d,p)	331,9	15,9	15,8	323,6	283,9
	6-31++G(d,p)	302,1	7,6	15,9	293,8	252,3
PBEPBE	6-31G(d,p)	324,3	13,9	15,9	316,0	275,5
	6-31++G(d,p)	293,0	4,8	16,0	284,7	242,6

MPW1PW91	6-31++G	309,2	9,7	16,0	301,4	43,9	260,6
	6-31G(d,p)	321,9	13,3	15,9	313,6	40,7	272,9
	6-31++G(d,p)	313,9	11,1	16,0	306,1	44,5	264,7
ω B97XD	6-31++G(d,p)	323,7	13,8	15,8	315,3	38,9	276,4
CAM-B3LYP	6-31++G(d,p)	314,0	11,1	15,9	305,6	41,6	264,1
M062X	6-31++G	335,4	16,8	15,9	327,4	42,0	287,0
	6-31++G(d,p)	336,0	16,9	15,9	328,0	41,3	288,4
M06	6-31++G	309,1	9,7	15,7	301,1	37,9	264,8
	6-31++G(d,p)	314,9	11,4	15,9	306,9	41,2	267,3
<i>Paso rápido</i>							
		Int	Ea (kJ/mol)	LogA	ΔH^\ddagger (kJ/mol)	ΔS^\ddagger (J/K·mol)	ΔG^\ddagger (kJ/mol)
MP2	6-31++G	G.in	80,5	13,1	72,2	-12,4	84,6
	6-31++G(d,p)	G.in	79,3	13,3	71,0	-8,9	79,9
		Anti	77,3	12,6	69,0	-22,9	91,9
		G.out	75,8	13,0	67,4	-14,6	82,0
B3LYP	6-31G(d,p)	Anti	28,6	12,9	20,3	-16,5	36,9
		G.out	28,1	12,6	19,8	-22,2	42,1
	6-31++G(d,p)	G.in	27,0	12,8	18,7	-18,6	37,3
		Anti	27,1	12,8	18,8	-18,0	36,8
		G.out	27,5	12,7	19,2	-20,1	39,3
PBEPBE	6-31G(d,p)	Anti	20,7	12,7	12,4	-20,8	33,2
		G.out	18,1	12,1	9,8	-31,6	41,4
	6-31++G(d,p)	Anti	53,2	12,6	44,9	-22,9	67,8
		G.out	51,7	12,2	43,4	-29,6	73,0
ω B97XD	6-31++G(d,p)	G.in	26,8	12,6	18,5	-21,3	39,8
		Anti	26,9	12,7	18,6	-20,7	39,3
CAM-B3LYP	6-31++G(d,p)	Anti	45,0	12,7	36,7	-19,8	56,5
M062X	6-31++G	G.out	32,9	13,2	24,5	-9,9	34,4
	6-31++G(d,p)	G.out	37,6	13,4	29,3	-5,9	35,2
M06	6-31++G	G.out	34,8	13,6	26,4	-3,5	30,0
	6-31++G(d,p)	G.out	45,1	12,8	36,8	-18,7	55,5

(*) Desviación porcentual de Ea calculada con respecto al valor experimental

3.4.2.2 4-Metilciclohexeno

A continuación se reportan los resultados obtenidos para la eliminación retro Diels-Alder de butadieno y propeno a partir del 4-metilciclohexeno.

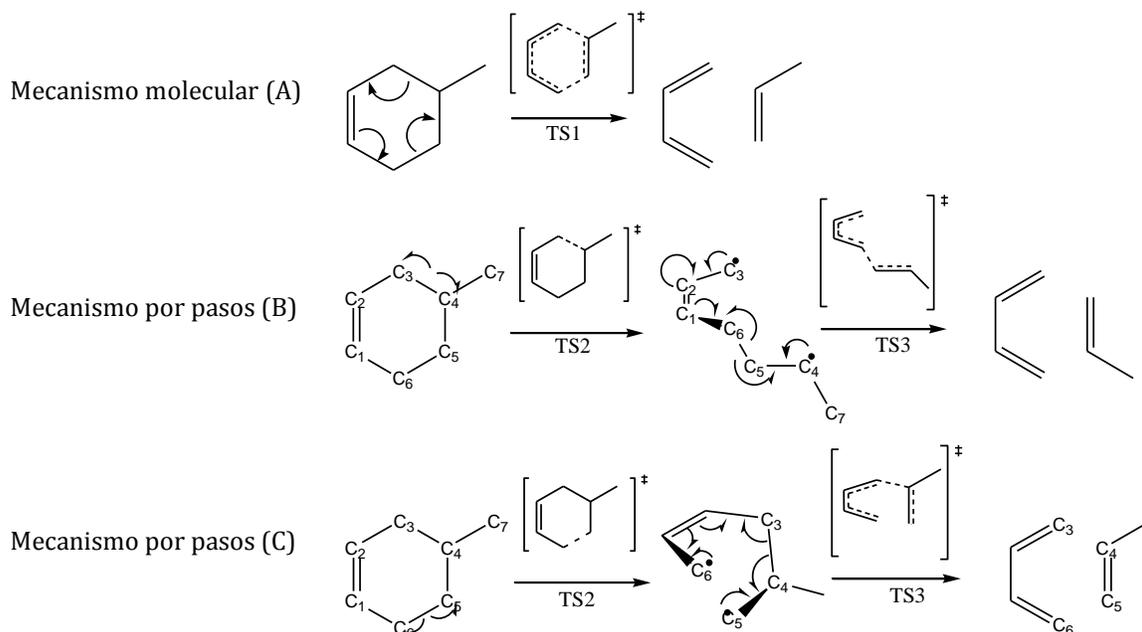


Figura 3.13 Mecanismos de eliminación propuestos para el 4-metilciclohexeno (4MCH)

Tabla 3.5 Parámetros cinéticos y termodinámicos de activación para la descomposición del **4-metilciclohexeno** a 727°C (1000K) **Mecanismo A**

Método		Ea (kJ/mol)	(*)	LogA	ΔH^\ddagger (kJ/mol)	ΔS^\ddagger (J/K·mol)	ΔG^\ddagger (kJ/mol)
Experimental (11)		278,7		15,1	270,9	26,9	245,7
MP2	6-31G	258,6	7,2	15,1	250,6	25,6	225,0
	6-31G(d,p)	289,3	3,8	15,3	281,3	29,2	252,1
	6-31+G(d)	266,9	4,2	14,0	258,6	4,9	253,6
	6-31++G(d,p)	275,4	1,2	15,4	267,4	31,3	237,4
B3LYP	6-31G	256,7	7,9	15,1	248,4	26,6	221,8
	6-31G(d,p)	269,6	3,3	15,2	261,2	27,3	234,0
	6-31++G(d,p)	261,4	6,2	15,2	253,1	27,4	225,6
PBEPBE	6-31G	250,1	10,2	15,4	242,1	31,2	212,2
	6-31G(d,p)	260,5	6,5	15,4	252,2	31,8	220,4
	6-31++G(d,p)	253,3	9,1	15,4	245,0	32,4	212,7
MPW1PW91	6-31G	285,4	2,4	15,3	277,4	29,2	249,4

	6-31G(d,p)	298,1	7,0	15,3	289,8	29,0	260,8
	6-31++G	279,7	0,4	15,2	271,4	28,4	243,0
	6-31+G(d)	295,6	6,1	15,3	287,2	29,3	258,0
	6-31++G(d,p)	291,1	4,5	15,3	282,8	29,1	253,7
ωB97XD	6-31G	292,0	4,8	15,6	286,9	38,7	263,3
	6-31G(d,p)	304,4	9,2	15,8	299,3	43,1	273,0
	6-31++G(d,p)	301,0	8,0	15,1	293,0	25,9	268,2
CAM-B3LYP	6-31G	289,0	3,7	15,6	283,9	40,1	259,4
	6-31G(d,p)	302,5	8,6	15,7	297,4	41,7	272,0
	6-31++G(d,p)	297,5	6,8	15,1	289,5	26,8	263,8
M062x	6-31G	284,0	1,9	15,5	278,9	37,6	255,9
	6-31G(d,p)	290,9	4,4	15,5	285,9	38,2	262,5
	6-31+G(d)	287,2	3,1	15,0	279,2	23,7	256,5
	6-31+G(d,p)	290,6	4,3	15,0	282,6	24,7	258,9
	6-31++G	280,9	0,8	15,0	272,9	24,2	249,6
	6-31++G(d,p)	286,8	2,9	15,0	278,8	24,4	255,3
M06	6-31G	277,3	0,5	15,8	272,2	44,2	245,2
	6-31G(d,p)	291,4	4,6	16,0	286,3	47,2	257,5
	6-31+G(d)	286,9	3,0	15,3	279,0	29,9	250,2
	6-31+G(d,p)	291,2	4,5	15,3	283,2	30,8	253,7
	6-31++G	273,5	1,8	15,2	265,6	28,7	238,0
	6-31++G(d,p)	286,6	2,9	15,4	278,6	31,1	248,7

(*) Desviación porcentual de Ea calculada con respecto al valor experimental

Al igual que para la reacción del ciclohexeno, se modelaron los tres conformeros del intermediario dirradical de los mecanismos B y C, que corresponden a la figura 3.14 y cuyas energías se utilizaron para calcular la energía de activación del paso rápido de acuerdo a cada conformación.

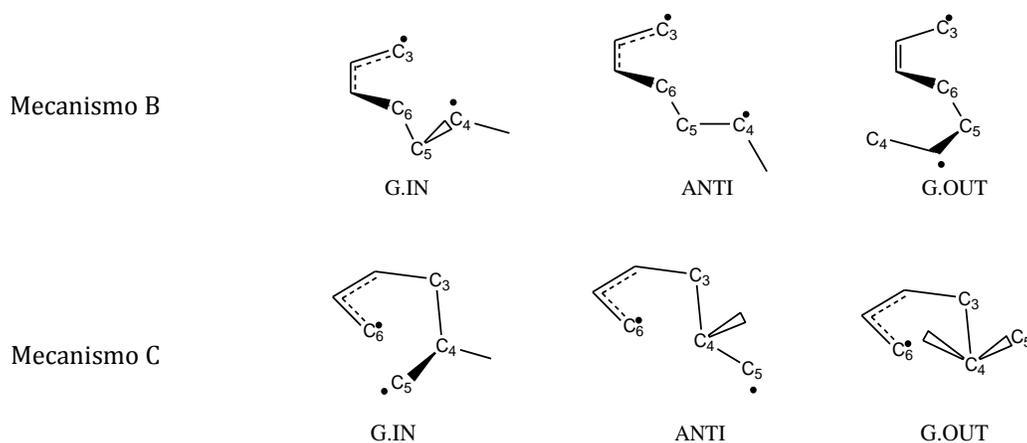


Figura 3.14 Conformeros de los dos posibles intermediarios de los mecanismos B y C.

Tabla 3.6 Parámetros cinéticos y termodinámicos de activación del **4-metilciclohexeno** a 727°C (1000K). **Mecanismo B**

Método		Ea (kJ/mol)	(*)	LogA	ΔH^\ddagger (kJ/mol)	ΔS^\ddagger (J/K·mol)	ΔG^\ddagger (kJ/mol)
<i>Paso lento</i>							
Experimental		278,7		15,1	270,9	26,9	245,7
MP2	6-31+G(d)	376,0	25,9	16,1	367,7	45,1	322,6
	6-31++G(d,p)	374,7	25,6	16,1	366,4	44,4	321,9
B3LYP	6-31++G(d,p)	290,5	4,1	16,3	282,2	49,3	232,9
MPW1PW91	6-31++G	311,3	10,5	17,7	303,0	75,8	227,2
	6-31++G(d,p)	303,5	8,2	16,3	295,2	49,1	246,0
ω B97XD	6-31++G(d,p)	315,2	11,6	16,1	306,9	45,7	261,2
CAM-B3LYP	6-31++G(d,p)	304,3	8,4	16,4	296,0	50,1	245,9
M062X	6-31++G	329,3	15,4	16,2	321,0	46,3	274,6
	6-31++G(d,p)	336,8	17,3	15,6	328,5	35,3	293,2
M06	6-31++G	300,1	7,2	15,8	291,8	39,9	251,9
	6-31++G(d,p)	305,9	8,9	16,0	297,6	43,5	254,1
<i>Paso rápido</i>							
		Int	Ea (kJ/mol)	LogA	ΔH^\ddagger (kJ/mol)	ΔS^\ddagger (J/K·mol)	ΔG^\ddagger (kJ/mol)
MP2	6-31++G	Gout	76,2	13,2	67,9	-11,3	79,2
	6-31++G(d,p)	Gin	86,9	12,8	78,6	-17,3	95,9
		Anti	84,2	12,5	75,9	-24,1	100,0
		Gout	84,0	12,6	75,7	-21,9	97,6
B3LYP	6-31++G(d,p)	Gin	27,8	12,6	19,5	-21,5	41,0

		Anti	25,2	12,7	16,9	-19,3	36,2
		Gout	23,4	12,8	15,1	-18,4	33,5
MPW1PW91	6-31++G	Gin	37,9	12,4	29,5	-26,3	55,9
		Anti	35,0	12,6	26,7	-21,9	48,6
		Gout	33,7	13,1	25,4	-13,4	38,8
MPW1PW91	6-31++G(d,p)	Gin	56,6	11,8	48,3	-37,1	85,4
		Anti	55,7	12,0	47,4	-34,3	81,7
		Gout	52,2	12,2	43,9	-29,5	73,4
ω B97XD	6-31++G(d,p)	Gin	45,5	12,7	37,2	-20,0	57,2
		Anti	43,4	12,6	35,1	-23,0	58,0
		Gout	43,0	13,4	34,7	-7,3	42,0
CAM-B3LYP	6-31++G(d,p)	Anti	45,4	12,4	37,1	-25,3	62,4
		Gout	43,7	12,9	35,4	-16,8	52,2
M062X	6-31++G	G.out	33,0	13,0	24,7	-13,7	38,4
	6-31++G(d,p)	G.out	49,2	12,8	40,8	-19,0	59,8
M06	6-31++G	G.out	26,5	13,0	18,2	-14,9	33,0
	6-31++G(d,p)	G.out	44,8	12,7	36,5	-19,4	55,8

(*) Desviación porcentual de E_a calculada con respecto al valor experimental

Tabla 3.7 Parámetros cinéticos y termodinámicos de activación del **4-metilciclohexeno** a 727°C (1000K). **Mecanismo C**

Método		E_a (kJ/mol)	(*)	LogA	ΔH^\ddagger (kJ/mol)	ΔS^\ddagger (J/K·mol)	ΔG^\ddagger (kJ/mol)
<i>Paso lento</i>							
Experimental		278,7		15,1	270,9	26,9	245,7
MP2	6-31+G(d)	383,3	27,3	15,8	375,0	39,3	335,7
	6-31++G(d,p)	381,9	27,0	15,9	373,6	40,2	333,3
B3LYP	6-31++G(d,p)	308,4	9,6	16,0	300,1	43,0	257,0
MPW1PW91	6-31++G	328,7	15,2	17,2	320,4	66,7	253,7
	6-31++G(d,p)	320,8	13,2	16,0	312,5	43,1	269,5
ω B97XD	6-31++G(d,p)	330,8	15,8	15,9	322,5	41,0	281,5
CAM-B3LYP	6-31++G(d,p)	320,7	13,1	16,1	312,4	44,2	268,2
M062X	6-31++G	341,3	18,4	16,0	333,0	42,7	290,3
	6-31++G(d,p)	342,0	18,5	16,2	333,7	47,7	286,1
M06	6-31++G	316,1	11,8	16,0	314,3	42,3	272,0
	6-31++G(d,p)	322,6	13,6	16,0	314,3	42,3	272,0

Paso rápido

		Int	Ea (kJ/mol)	LogA	ΔH^\ddagger (kJ/mol)	ΔS^\ddagger (J/K·mol)	ΔG^\ddagger (kJ/mol)
MP2	6-31++G	Gin	83,8	13,1	75,5	-12,6	88,0
		Anti	86,0	13,2	77,7	-11,0	88,7
		Gout	81,9	12,3	73,6	-27,0	100,5
	6-31++G(d,p)	Gin	86,9	12,8	78,6	-17,3	95,9
		Anti	84,2	12,5	75,9	-24,1	100,0
		Gout	84,0	12,6	75,7	-21,9	97,6
B3LYP	6-31++G(d,p)	Gin	34,2	12,6	25,9	-22,0	47,9
		Anti	32,7	13,1	24,4	-12,6	36,9
		Gout	30,5	12,7	22,2	-20,6	42,8
MPW1PW91	6-31++G	Gin	64,7	12,1	56,4	-31,0	87,4
		Anti	63,4	12,6	55,1	-22,4	77,4
		Gout	61,8	12,3	53,5	-28,7	82,2
MPW1PW91	6-31++G(d,p)	Gin	67,9	12,0	59,5	-33,9	93,5
		Anti	66,1	12,6	57,8	-21,4	79,1
		Gout	64,9	12,3	56,6	-28,7	85,3
ω B97XD	6-31++G(d,p)	Gout	54,4	13,8	46,1	1,3	44,8
CAM-B3LYP	6-31++G(d,p)	Gin	52,4	12,8	44,0	-17,3	61,4
		Gout	49,5	12,8	41,2	-19,2	60,4
M062X	6-31++G	G.out	46,7	12,6	38,3	-22,2	60,5
	6-31++G(d,p)	G.out	51,2	12,8	42,9	-17,9	60,8
M06	6-31++G	G.out	50,3	12,6	42,0	-21,2	63,3
	6-31++G(d,p)	G.out	54,2	12,6	45,9	-21,6	67,5

(*) Desviación porcentual de Ea calculada con respecto al valor experimental

3.4.2.3 4-Vinilciclohexeno

A continuación se reportan los resultados obtenidos para la eliminación retro Diels-Alder de butadieno a partir de 4-vinilciclohexeno.

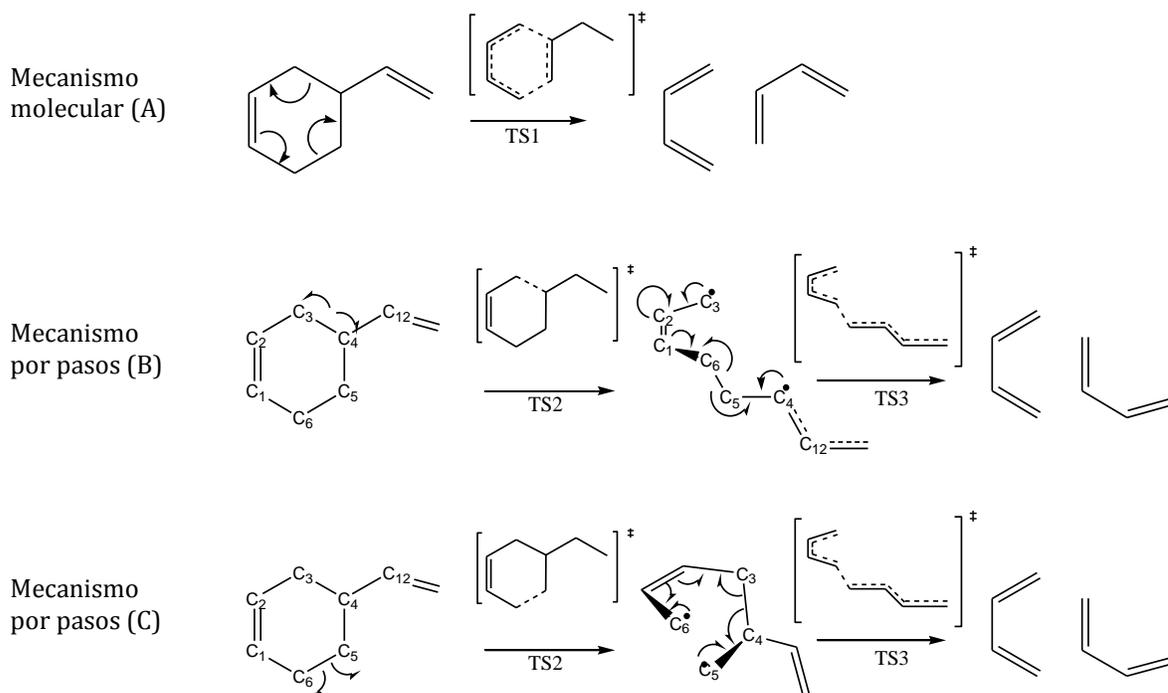


Figura 3.15 Mecanismos de eliminación propuestos para el 4-vinilciclohexeno (4VCH)

Tabla 3.8 Parámetros cinéticos y termodinámicos de activación para la descomposición del **4-vinilciclohexeno** a 727°C (1000K). **Mecanismo A**

Método	Ea (kJ/mol)	(*)	LogA	ΔH^\ddagger (kJ/mol)	ΔS^\ddagger (J/K·mol)	ΔG^\ddagger (kJ/mol)
Experimental (11)	259,4		15,2	251,4	28,0	224,5
MP2						
6-31G	240,9	7,7	15,0	233,0	25,2	208,8
6-31G(d,p)	268,5	3,4	15,2	260,5	28,8	232,9
6-31+G(d)	258,9	0,2	15,4	250,9	31,4	220,8
6-31++G(d,p)	255,0	1,7	15,4	247,0	31,5	216,7
B3LYP						
6-31G	231,5	12,1	15,0	223,5	24,0	200,4
6-31G(d,p)	244,6	6,1	15,1	236,6	26,2	211,5
6-31++G(d,p)	237,4	9,3	15,2	229,4	27,4	203,1
PBEPBE						
6-31G	221,2	17,3	15,4	213,2	31,2	183,3
6-31G(d,p)	231,8	11,9	15,5	223,8	33,0	192,2

	6-31++G(d,p)	225,6	15,0	15,5	217,6	33,6	185,3
mPW1PW91	6-31G	261,4	0,8	15,0	253,5	25,1	229,3
	6-31G(d,p)	274,3	5,4	15,2	266,3	27,2	240,2
	6-31++G	256,2	1,2	15,1	248,2	25,4	223,8
	6-31++G(d,p)	268,1	3,3	15,2	260,1	27,8	233,5
ω B97XD	6-31G	275,0	5,7	14,9	267,0	22,8	245,2
	6-31G(d,p)	287,5	9,8	15,2	279,5	27,2	253,4
	6-31++G(d,p)	282,4	8,1	15,0	274,4	24,9	250,4
CAM-B3LYP	6-31G	271,9	4,6	14,8	263,9	20,8	244,0
	6-31G(d,p)	285,8	9,2	14,9	277,8	22,6	256,1
	6-31++G(d,p)	279,0	7,0	15,0	271,0	23,3	248,6
M062x	6-31G	266,9	2,8	14,8	258,9	20,4	239,3
	6-31G(d,p)	274,2	5,4	14,9	266,2	22,2	244,9
	6-31+G(d)	271,9	4,6	15,2	257,3	28,3	230,2
	6-31+G(d,p)	268,6	3,4	15,2	253,0	28,1	226,0
	6-31++G	270,0	3,9	15,0	239,7	25,2	215,6
	6-31++G(d,p)	268,2	3,3	14,9	260,2	22,4	238,7
M06	6-31G	254,0	2,1	14,9	246,0	23,1	223,8
	6-31G(d,p)	268,1	3,2	15,1	260,1	25,6	235,5
	6-31+G(d)	265,3	2,2	15,2	257,3	28,3	230,2
	6-31+G(d,p)	261,0	0,6	15,2	253,0	28,1	226,0
	6-31++G	247,7	4,7	15,0	239,7	25,2	215,6
	6-31++G(d,p)	260,7	0,5	15,2	252,7	27,9	225,9

(*) Desviación porcentual de E_a calculada con respecto al valor experimental

Para los dos mecanismos diradicales propuestos se modelaron 3 posibles conformeros del intermediario diradical de acuerdo a la rotación del ángulo dihedral 1-6-5-4, los cuales se pueden observar en la figura 3.16

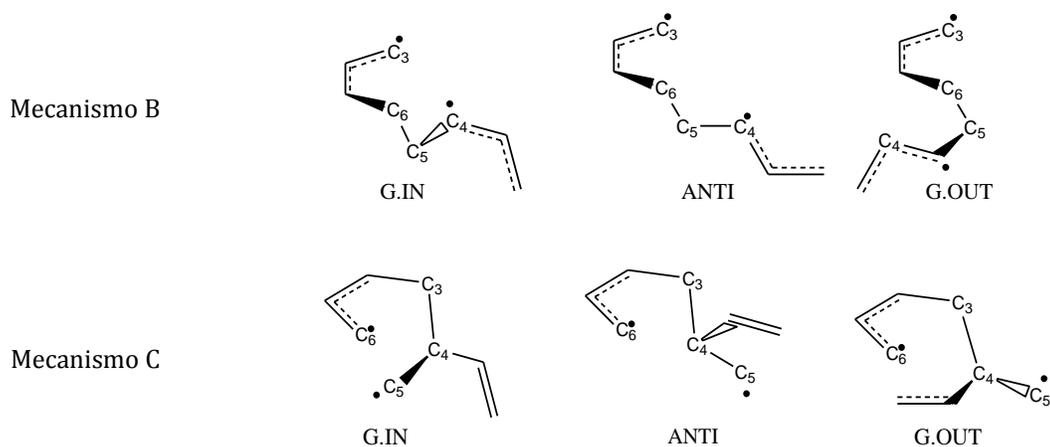


Figura 3.16 Conformeros de los dos posibles intermediarios, mecanismos B y C.

Tabla 3.9 Parámetros cinéticos y termodinámicos de activación para del **4-vinilciclohexeno** a 727°C (1000K). **Mecanismo B**

Método		Ea (kJ/mol)	(*)	LogA	ΔH^\ddagger (kJ/mol)	ΔS^\ddagger (J/K·mol)	ΔG^\ddagger (kJ/mol)
<i>Paso lento</i>							
Experimental		259,4		15,2	251,4	28,0	224,5
MP2	6-31+G(d)	359,3	27,8	16,8	351,0	57,7	293,2
	6-31++G(d,p)	357,5	27,4	16,8	349,2	58,7	290,5
B3LYP	6-31++G(d,p)	231,1	12,2	15,5	222,8	32,5	190,3
MPW1PW91	6-31++G	238,9	8,6	15,4	230,6	32,0	198,6
	6-31++G(d,p)	244,9	5,9	15,5	236,6	32,8	203,8
ω B97XD	6-31++G(d,p)	257,9	0,6	15,4	249,6	31,7	217,9
CAM-B3LYP	6-31++G(d,p)	246,6	5,2	15,5	238,3	33,3	205,0
M062X	6-31++G	276,4	6,2	15,3	268,1	29,3	238,8
	6-31++G(d,p)	278,2	6,7	15,3	269,8	28,9	241,0
M06	6-31++G	240,3	7,9	15,3	232,0	29,6	202,4
	6-31++G(d,p)	248,7	4,3	15,4	240,4	31,2	209,3
<i>Paso rápido</i>							
		Int	Ea (kJ/mol)	LogA	ΔH^\ddagger (kJ/mol)	ΔS^\ddagger (J/K·mol)	ΔG^\ddagger (kJ/mol)
MP2	6-31++G	G.in	102,7	13,6	94,4	-2,3	96,7
		Anti	100,7	13,1	92,4	-11,9	104,3
		G.out	87,2	14,1	78,9	6,1	72,7
	6-31++G(d,p)	G.in	101,2	13,6	92,9	-3,7	96,6
		Anti	99,1	13,1	90,8	-12,5	103,3

		G.out	85,1	14,0	76,7	4,5	72,3
B3LYP	6-31++G(d,p)	G.in	56,1	14,5	47,8	15,2	32,6
		Anti	52,1	12,6	43,8	-21,8	65,6
		G.out	48,6	12,8	40,3	-19,1	59,4
MPW1PW91	6-31++G	G.in	54,4	13,5	46,1	-5,6	51,7
		Anti	54,8	12,7	46,5	-19,2	65,7
		G.out	52,1	13,2	43,8	-11,2	55,0
	6-31++G(d,p)	G.in	59,4	13,4	51,1	-7,3	58,4
		Anti	60,1	12,9	51,8	-16,0	67,8
		G.out	57,0	13,1	48,7	-13,0	61,7
ωB97XD	6-31++G(d,p)	G.in	65,6	13,9	57,3	3,0	54,2
		G.out	62,0	13,4	53,7	-7,4	61,1
CAM-B3LYP	6-31++G(d,p)	G.in	65,5	13,2	57,2	-11,4	68,6
		Anti	66,6	12,7	58,3	-19,9	78,2
		G.out	63,4	13,2	55,1	-11,3	66,4
M062X	6-31++G	G.out	48,1	13,2	39,8	-11,0	50,8
	6-31++G(d,p)	G.out	48,4	13,4	40,0	-6,2	46,3
M06	6-31++G	G.out	48,1	12,7	39,7	-19,2	59,0
	6-31++G(d,p)	G.out	44,2	13,0	35,9	-15,0	50,8

(*) Desviación porcentual de E_a calculada con respecto al valor experimental

Tabla 3.10 Parámetros cinéticos y termodinámicos de activación del **4-vinilciclohexeno** a 727°C (1000K). **Mecansimo C**

Método		E_a (kJ/mol)	(*)	LogA	ΔH^\ddagger (kJ/mol)	ΔS^\ddagger (J/K·mol)	ΔG^\ddagger (kJ/mol)
<i>Paso lento</i>							
Experimental		259,4		15,2	251,4	28,0	224,5
MP2	6-31+G(d)	402,3	35,5	16,7	393,9	56,0	337,9
	6-31++G(d,p)	399,8	35,1	16,8	391,5	57,8	333,6
B3LYP	6-31++G(d,p)	308,0	15,8	15,9	299,7	40,2	259,5
MPW1PW91	6-31++G	316,6	18,1	15,9	308,3	40,2	268,1
	6-31++G(d,p)	320,4	19,0	15,9	312,1	40,6	271,5
ωB97XD	6-31++G(d,p)	330,3	21,5	15,7	322,0	37,8	284,2
CAM-B3LYP	6-31++G(d,p)	320,8	19,1	15,9	312,5	41,3	271,1
M062X	6-31++G	342,0	24,1	15,8	333,6	39,3	294,3
	6-31++G(d,p)	341,8	24,1	16,0	333,5	42,1	291,4

M06	6-31++G		316,3	18,0	15,7	307,9	37,4	270,6
	6-31++G(d,p)		321,5	19,3	15,8	313,2	39,1	274,1
<i>Paso rápido</i>								
		Int	Ea (kJ/mol)	LogA	ΔH^\ddagger (kJ/mol)	ΔS^\ddagger (J/K·mol)	ΔG^\ddagger (kJ/mol)	
MP2	6-31++G	G.in	92,9	13,2	84,6	-11,0	95,6	
		G.out	83,8	12,6	75,5	-21,1	96,6	
	6-31++G(d,p)	G.out	51,6	13,0	43,3	-13,7	57,0	
B3LYP	6-31++G(d,p)	G.in	27,5	12,8	19,2	-19,1	38,3	
		Anti	27,6	12,5	19,3	-23,8	43,1	
		G.out	21,7	12,7	13,4	-19,9	33,3	
MPW1PW91	6-31++G	G.in	35,2	12,7	26,9	-19,7	46,6	
		Anti	34,7	12,4	26,3	-25,8	52,1	
		G.out	29,1	12,9	20,7	-15,8	36,5	
	6-31++G(d,p)	G.in	65,9	12,3	57,6	-27,6	85,2	
		Anti	65,8	12,0	57,5	-32,6	90,1	
		G.out	60,3	12,5	52,0	-23,7	75,7	
ω B97XD	6-31++G(d,p)	G.in	41,6	12,8	33,3	-17,6	50,9	
		Anti	40,2	12,6	31,9	-22,8	54,7	
		G.out	38,1	13,1	29,8	-12,9	42,6	
CAM-B3LYP	6-31++G(d,p)	G.in	45,5	12,6	37,2	-21,1	58,3	
		Anti	44,7	12,5	36,4	-24,4	60,8	
		G.out	38,8	12,9	30,5	-16,3	46,8	
M062X	6-31++G	G.out	35,2	12,8	26,9	-18,1	45,0	
	6-31++G(d,p)	G.out	30,8	12,5	22,5	-24,2	46,7	
M06	6-31++G	G.out	46,3	12,7	38,0	-20,4	58,4	
	6-31++G(d,p)	G.out	27,2	13,3	18,9	-8,7	27,6	

(*) Desviación porcentual de Ea calculada con respecto al valor experimental

Un primer examen de las tablas 3.3, 3.5 y 3.8 muestra que en los tres casos, el mecanismo A tiene buena concordancia con los valores reportados experimentalmente por Tsang y Sakay. Considerando la amplia cantidad de datos y parámetros calculados, se realizaron para comparar los valores de Ea obtenidos con cada nivel de teoría y conjunto base del mecanismo A (Figuras 3.17, 3.18 y 3.19). Esto permite una mejor visualización de las tendencias que exhibe cada método para cada reacción

Figura 3.17 Gráficos comparativo de las desviaciones de la energía de activación calculada para el mecanismo A respecto al valor experimental del ciclohexeno

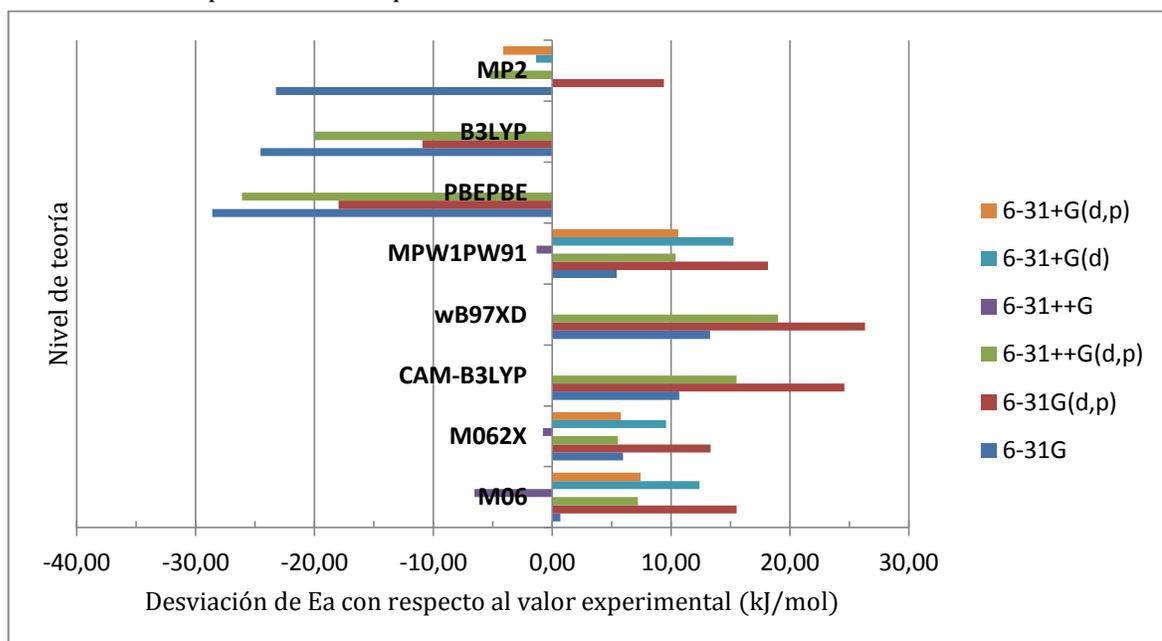


Figura 3.18 Gráfico comparativo de las desviaciones de la energía de activación calculada para el mecanismo A respecto al valor experimental del 4-metilciclohexeno

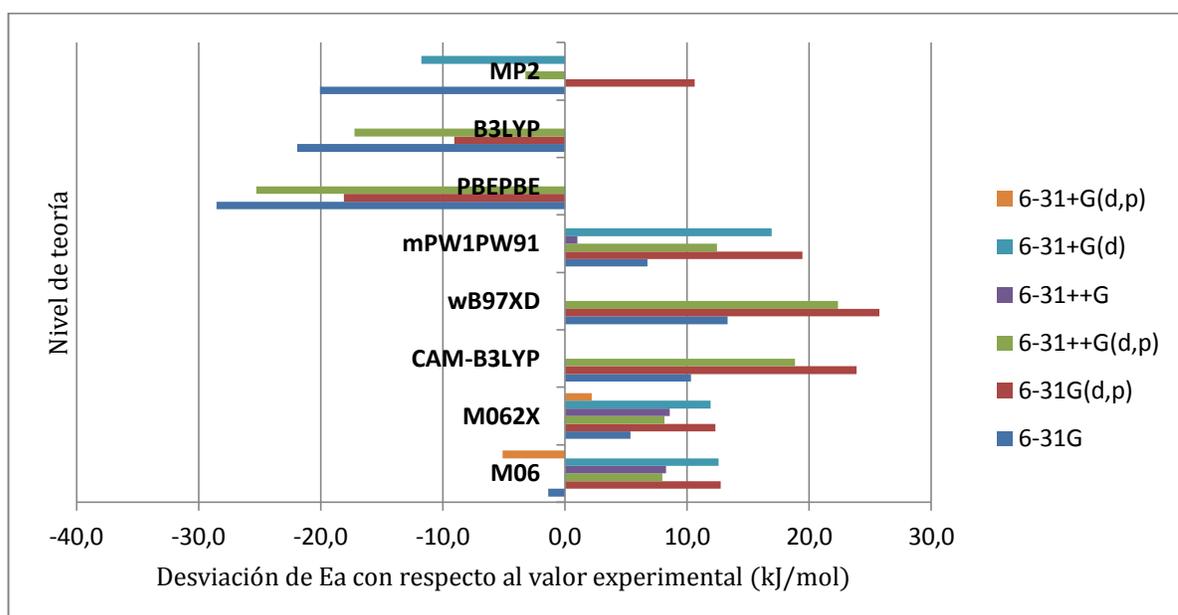
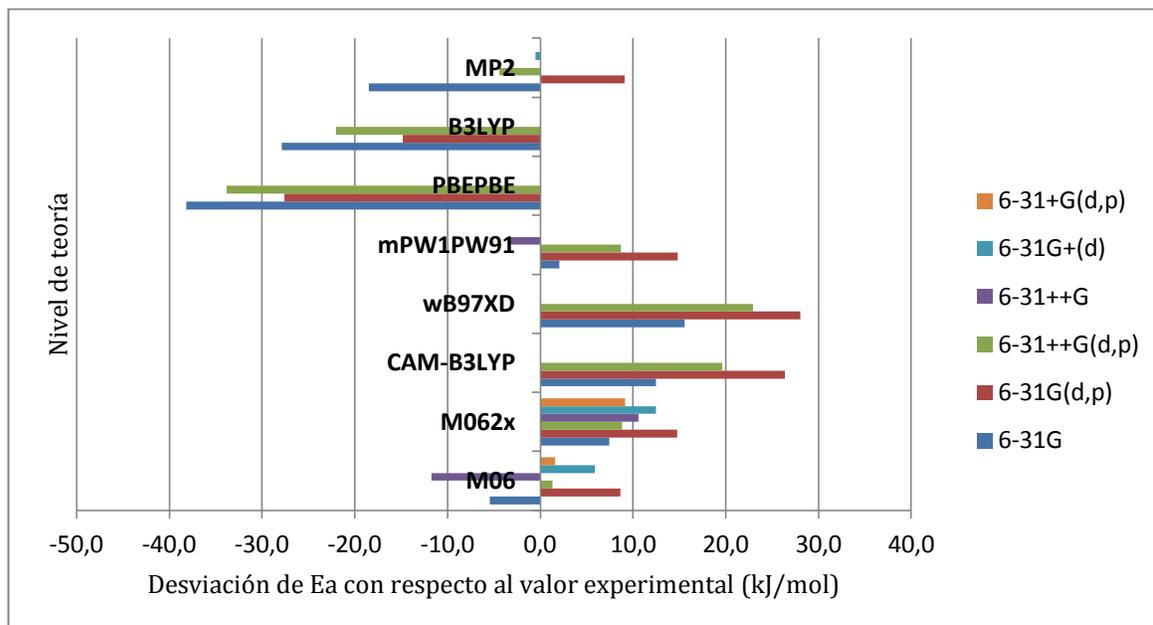


Figura 3.19 Gráfico comparativo de las desviaciones de la energía de activación calculada para el mecanismo A respecto al valor experimental del 4-vinilciclohexeno



Mecanismo molecular

Como se mencionó anteriormente, las tablas 3.3, 3.5 y 3.8 y las figuras 3.17-19 muestran que con ciertos niveles de teoría, la energía de activación reportada para el mecanismo A se aproxima en gran medida al valor experimental reportado por Tsang.

Para el método MP2 se observa que con la mayoría de las bases utilizadas, los valores calculados de E_a caen por debajo del valor reportado experimentalmente. A medida que aumenta el tamaño de la base se obtienen energías cercanas al valor experimental, y hay una buena concordancia con la base 6-31+G(d) y 6-31++G(d,p). Consistentemente, con todas las bases utilizadas, las entropías que se obtienen con MP2 están entre 5 y 10 J por encima del valor reportado experimentalmente. Para DFT se observa que las energías obtenidas con B3LYP y PBEPBE caen por debajo del valor experimental y que con el aumento del tamaño del conjunto base, hay una desviación de 10 kJ en el mejor de los casos (B3LYP/6-31G(d,p)). B3LYP (50) es uno de los funcionales más utilizados para el modelaje de una gran cantidad de sistemas. Es un funcional híbrido que utiliza un esquema de tres parámetros para combinar las aproximaciones de gradiente generalizado de intercambio de Becke88 y de correlación de Lee, Yang y Parr, la fracción de intercambio de HF es de 20%. Mientras que PBEPBE es un funcional de gradiente generalizado, que incluye términos de densidad y del gradiente según los funcionales de intercambio y correlación de Perdew, Burke y Ernzenhof (51) Pareciera

que la forma de ambos funcionales no es adecuada para describir el mecanismo A, que involucra dos rupturas simultáneas carbono-carbono.

MPW1PW91 es también un funcional híbrido que se utiliza a menudo en el cálculo de propiedades de moléculas orgánicas (2). Este funcional combina el funcional de intercambio de Perdew-Wang modificado por Adamo y Barone con el funcional de correlación PW91 (52) y una mezcla de energía exacta (HF) y de intercambio (DFT) en una proporción 0,25:0,75; es decir que tiene 25% de intercambio HF. En este caso, se observa que las energías obtenidas están entre por encima del valor experimental, excepto con la base 6-31++G; que concuerda tan bien como MP2 con el valor experimental. Este resultado respalda la observación de Truhlar y colaboradores, que en una revisión de varios resultados con funcionales híbridos señalan que B3LYP sistemáticamente subestima las barreras energéticas y que al intentar incrementar el % HF el funcional deteriora su capacidad predictiva; mientras que MPW1PW91 es un funcional se comporta con mayor estabilidad cuando se incrementa el %HF (53)

Los valores de E_a obtenidos con funcionales más nuevos que incluyen correcciones de dispersión y de largo alcance no resultaron mejores que los obtenidos con funcionales tradicionales como MPW1PW91. En general, estos funcionales incluyen un término que representa un potencial de dispersión semi-empírico. Ambos funcionales están parametrizados de forma distinta; el funcional ω B97XD (54) tienen una corrección basada en el esquema sugerido por Grimme (55) y una contribución de intercambio HF de 100% y CAM-B3LYP está formulado con el método de atenuación de Coulomb (CAM, de sus siglas en inglés) y tiene una contribución de intercambio HF del 19%. En general los resultados obtenidos con ambos funcionales son muy similares y sobreestiman la energía de activación en más de 10kJ/mol. Esto probablemente se debe a que los términos que incluyen correcciones de largo alcance adicionan un término más a la energía y producen valores más elevados de entalpía y energía de activación.

Los funcionales M06 y M062X corresponden a una serie de funcionales desarrollados especialmente para cálculos termoquímicos, cinética, interacciones no covalentes, estados excitados y elementos de transición; creados por el grupo de Truhlar y colaboradores (44). Estos funcionales son híbridos meta-GGA, es decir que incluyen el laplaciano de la densidad electrónica. Esto corresponde al desarrollo posterior de la aproximación de gradiente generalizado (GGA) que sólo incluye la densidad y su primera derivada (gradiente) en el

potencial de intercambio y correlación. M06 tiene un 27% de intercambio HF y M062X tiene 54%. Se observa que ambos funcionales producen valores ligeramente inferiores al experimental con la base 6-31++G, lo que coincide con los resultados obtenidos con MPW1PW91.

En general, se observa un patrón de comportamiento asociado al tamaño de la base con el uso de DFT. Las bases con doble polarización dan las energías más altas, mientras que las energías más bajas se producen con las bases difusas. Es posible que este comportamiento se deba a que la adición de bases polarizadas ocasiona una distorsión de la distribución esférica de cargas atómicas y este modelo no describe correctamente el comportamiento de la densidad electrónica del sistema, que tiene un estado de transición simétrico, con igual distribución de carga y longitud de enlace entre los carbonos reactivos: C3-C4 y C5-C6, (figura 3.24 y tabla 3.11). Por otra parte, la base doblemente polarizada expande la región abarcada por la base 6-31G de forma simétrica, y considerando que el estado de transición se estima como “tardío”, la inclusión de la doble polarización mejora los resultados obtenidos porque describe mejor el comportamiento de la densidad electrónica en los carbonos que están experimentando la ruptura y se encuentran a una distancia superior a los 2Å.

Mecanismo dirradical. Paso lento

El mecanismo dirradical tuvo en todos los casos una energía de activación mayor a las calculadas para el mecanismo molecular (A), a excepción del caso del 4-vinilciclohexeno. La contaminación de espín a la que están sujetos los cálculos UHF o UKS influye en estos resultados y, como producto de la mezcla parcial de los estados triplete y singlete, los valores calculados de energía están por encima del valor no contaminado; sin embargo, en el estado de transición del paso lento, TS1, la contaminación de espín es relativamente baja cuando se usa DFT (alrededor de 0,3 luego de la aniquilación de espín). Considerando esto, la propuesta de Wittbrod (38) sobre no utilizar métodos de proyección de espín en DFT, y los resultados de Goldstein (32), en los cuales se encontró una sobre estimación de la estabilidad de los dirradicales; se decidió no corregir los valores obtenidos y utilizarlos para comparar los mecanismos A, B y C.

Figura 3.20. Diferencia de energía de activación entre los mecanismos A y B del **ciclohexeno**

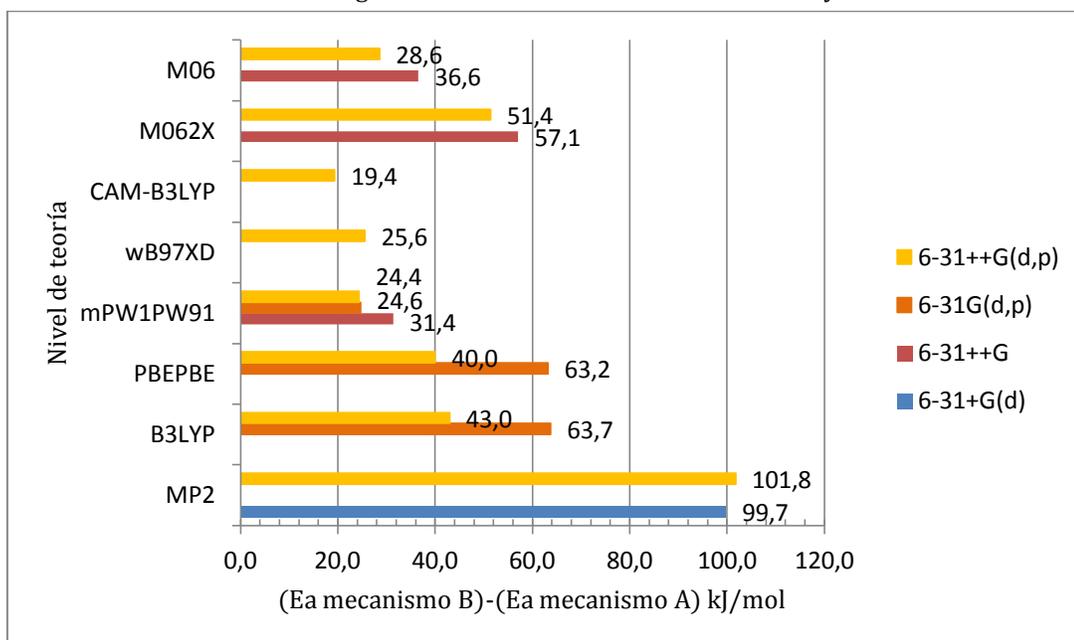


Figura 3.21 Diferencia de energía de activación entre los mecanismos B-A (B) y C-A (C) del **4-metilciclohexeno**

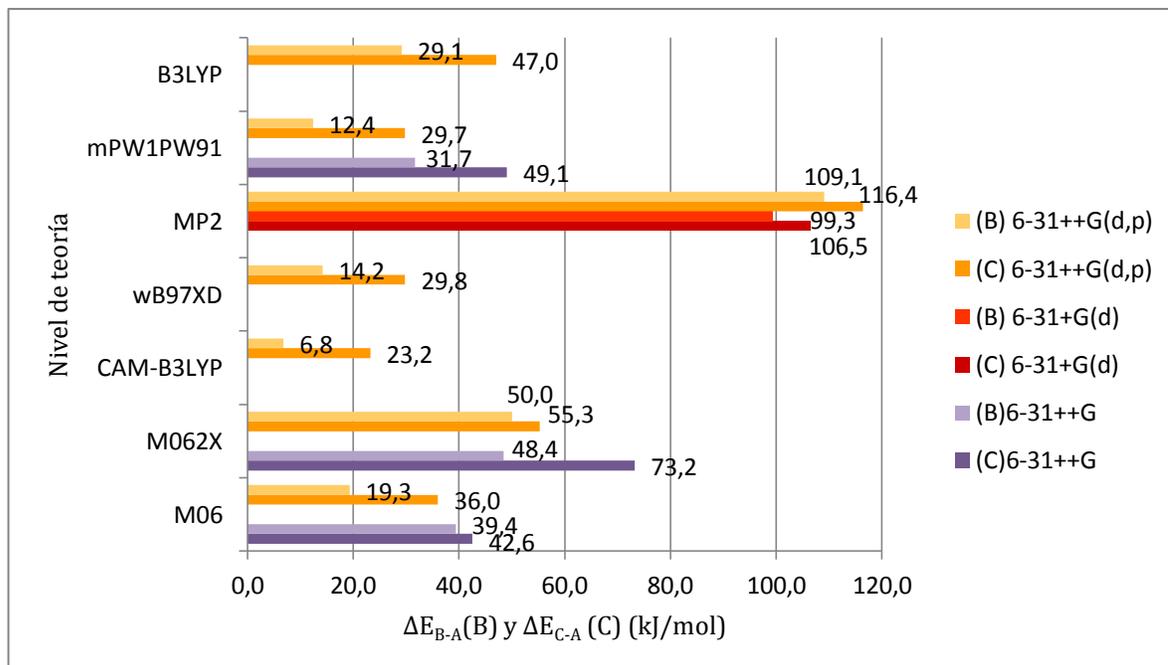
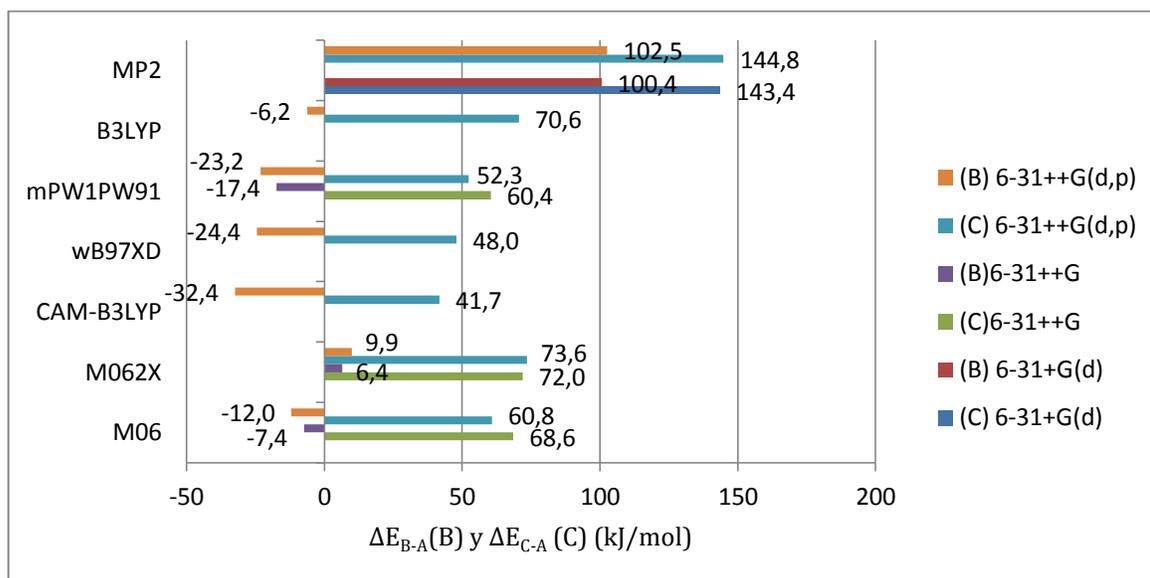


Figura 3.22 Diferencia de energía de activación entre los mecanismos B-A (B) y C-A (C) del 4-vinilciclohexeno



Las figuras 3.20-22 permiten comparar la diferencia de energía que hay entre los mecanismos A-B y A-C. La brecha más amplia es la que se reporta para los cálculos MP2, que con las dos bases utilizadas tienen una diferencia de casi 100 kJ/mol. Este resultado es el esperado pues los métodos MP2 son los más afectados por la contaminación de espín y el uso de UMP2 produce energías muy altas, tal como se observa en los tres gráficos. Una de las formas de eliminar la contaminación de espín es utilizando métodos *restricted open*, ROMP2, sin embargo, este nivel de teoría siempre produce energías superiores a las obtenidas con UMP2. Con el fin de tener una idea de la magnitud de estos efectos, se realizó una prueba con ROMP2 para el mecanismo B del ciclohexeno (tabla 3.4) y se puede ver que los resultados empeoran con este método, que además es muy lento ya que no dispone de gradientes analíticos. Con respecto a DFT, se observa que la diferencia más pequeña entre las energías de activación de ambos mecanismos corresponde a los funcionales que tienen correcciones de amplio alcance, que son CAM-B3LYP y ω B97XD. En particular CAM-B3LYP predice que una mayor estabilidad para los sistemas birradicales frente a los moleculares, aun cuando en el resultado general se encuentra por encima del valor experimental. Según este funcional, el mecanismo birradical sería competitivo con el molecular en el 4-metilciclohexeno.

El funcional MPW1PW91 tiene un comportamiento similar a los funcionales con dispersión, con la ventaja de que predice con precisión la energía de activación para el mecanismo A de

los tres compuestos; por lo tanto es el que mejor reproduce los parámetros cinéticos y termodinámicos que corresponden a estas tres reacciones.

Los resultados obtenidos para el mecanismo dirradical B del 4-vinilciclohexeno no siguen la tendencia presentada para los otros dos compuestos y como se observa, la mayoría de los funcionales predicen energías de activación inferiores al valor experimental.

Un resultado similar fue obtenido por Li y colaboradores (56) al estudiar la dimerización del 1,3-butadieno, la reacción Diels-Alder inversa que genera 4-vinilciclohexeno como producto. Los autores utilizaron métodos CASSCF/3-21 para caracterizar la SEP de esta reacción y también tuvieron resultados ambiguos en lo que se refiere al paso rápido del mecanismo dirradical, que coincide con el paso lento de la reacción retro Diels-Alder del 4-vinilciclohexeno. Aun cuando los autores no reportan la energía del 4VCH (que sería fundamental para extrapolar sus resultados a nuestro problema) comparan las energías relativas de las estructuras correspondientes a TS1 y TS2 y hacen un análisis que podría explicar los resultados que se obtuvieron en esta investigación, utilizando los datos experimentales obtenidos por Tsang para reacción retro Diels-Alder del 4VCH y los obtenidos por Doering y colaboradores para la racemización del mismo sustrato (57). Las dos reacciones se muestran en el esquema a continuación:

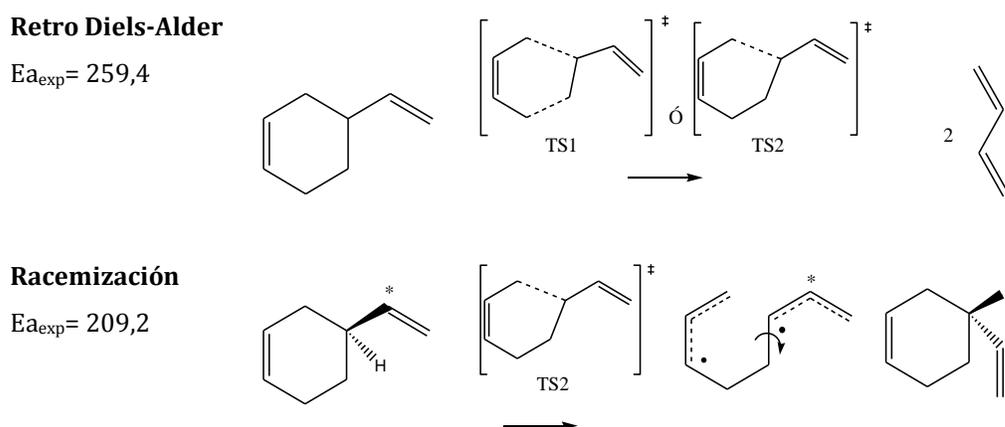


Figura 3.23 Reacciones retro-Diels Alder y racemización del 4-vinilciclohexeno

Li propone que el mecanismo birradical (B) comparte el estado de transición TS2 con la reacción de racemización y por lo tanto la ruptura homolítica del enlace C-C tiene una energía de activación alrededor de 210 kJ/mol, por lo que se puede asegurar que el proceso retro

Diels-Alder debe seguir un mecanismo molecular ya que hay una diferencia de 50,2 kJ entre los estados de transición TS1 y TS2, de acuerdo a los resultados experimentales.

Utilizando CASSCF/3-21G, Li y colaboradores obtuvieron que el estado de transición molecular TS1 tiene una energía 20 kJ/mol por encima de TS2, y proponen que la discrepancia con el valor experimental (que corresponde a una diferencia de 50kJ/mol) puede originarse en insuficiencias del conjunto base. Estos resultados concuerdan con los obtenidos en esta investigación ya que en la figura 3.22 se observa que la diferencia entre E_{aB} y E_{aA} se encuentra entre 32 y 17 kJ/mol. Li y cols. también acotan que es posible que haya errores en los valores experimentales reportados para la reacción retro Diels-Alder, sin embargo, el hecho de que los valores reportados por Tsang (11) y Sakay (12) concuerden, aun utilizando dos sistemas diferentes (*single pulse shock tube* y sistema de flujo respectivamente), indican que definitivamente este proceso es molecular y que, en el caso de DFT, la contaminación de spín hace que los resultados obtenidos para el sistema birradical sean un poco más altos de los que corresponden al valor experimental reportado por Doering. De todas maneras el experimento de Doering es hecho en fase acuosa y es posible que otras interacciones originen la discrepancia entre los resultados experimentales y teóricos.

Los resultados obtenidos para el mecanismo C del 4-metilciclohexeno y el 4-vinilciclohexeno concuerdan con lo esperado; pues debe ser más estable un electrón desapareado localizado en un carbono secundario con respecto a uno localizado en un carbono primario. De este modo, para el 4MCH se observa que la energía de estabilización está alrededor de los 14-18 kJ/mol y para el 4VCH es de unos 72-77 kJ/mol. Esta gran diferencia está ocasionada por la estabilización que da el grupo vinilo al electrón desapareado. En el 4MCH este electrón está estabilizado por el efecto inductivo del grupo metilo mientras que en el 4VCH el electrón forma un sistema deslocalizado con el doble enlace y por ello hay una diferencia de energía tan marcada.

Mecanismo dirradical. Paso rápido

El paso rápido (tablas 3.4, 3.6, 3.7, 3.9 y 3.10) tiene una energía de activación mucho menor, lo que es consistente con el mecanismo propuesto y con los resultados obtenidos en estudios teóricos de reacciones Diels-Alder. La energía de activación de este paso varía con cada nivel de teoría, así para MP2 se tiene la energía de activación más alta, lo que es consistente con el problema de contaminación de spin que tiene este método. Para DFT además se observa que

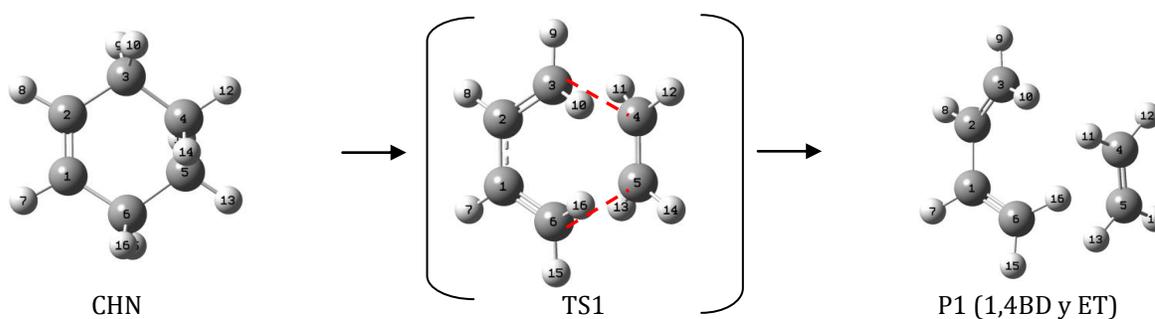
PBEPBE, el único funcional de gradiente conjugado, tiene una fuerte dependencia de la base, mientras que para los demás funcionales el uso de bases diferentes (en los casos que se utilizaron más de dos bases) conduce aproximadamente al mismo valor. Los resultados se encuentran entre 20 y 60kJ/mol, una barrera que puede ser fácilmente superada a las altas temperaturas a las que ocurre esta reacción.

3.4.3 Estados de transición y mecanismo de la reacción.

De acuerdo a la sección anterior, se seleccionó el método MPW1PW91/6-31++G como el que modela mejor los dos mecanismos propuestos y la siguiente parte del estudio del ciclohexeno se reporta con este método. En las tablas y figuras a continuación se reportan las estructuras de reactantes, estados de transición, intermediarios y productos que corresponden a cada mecanismo para las tres reacciones estudiadas.

3.4.3.1 Ciclohexeno

Figura 3.24 Estructuras de las especies involucradas en la eliminación rDA en el **ciclohexeno**. **Mecanismo A** (MPW1PW91/6-31++G)⁹



⁹ La numeración de los átomos no corresponde exactamente a la nomenclatura IUPAC, aunque se tomaron precauciones para lograr la mayor concordancia posible. Verificar en las figuras durante la discusión de resultados.

Tabla 3.11 Parámetros estructurales de reactante (R), estado de transición (TS1) y productos (P1) del **ciclohexeno**. MPW1PW91/6-31++G. **Mecanismo A**

Distancias atómicas (Å)

	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-C5	C5-C6	C6-C1
R (CHN)	1,342	1,506	1,534	1,533	1,534	1,507
TS1	1,410	1,382	2,280	1,386	2,280	1,382
P1	1,468	1,343	4,602	1,336	4,594	1,343

Ángulos (grados)

	C6-C1-C2-C3	C2-C1-C6-C5	C2-C3- C4-C5	H12-C4-C5- H14	H9-C3-H10	H13-C5-C14
R (CHN)	1,83	14,02	-44,64	63,64	105,68	106,88
TS1	0,00	-58,69	-50,06	0,00	114,88	115,36
P1	-30,64	--	--	0,03	116,69	116,69

Frecuencia imaginaria: -509,57 cm⁻¹

Figura 3.25 Estructuras de las especies involucradas en la eliminación rDA en el ciclohexeno de acuerdo al mecanismo B (MPW1PW91/6-31++G)

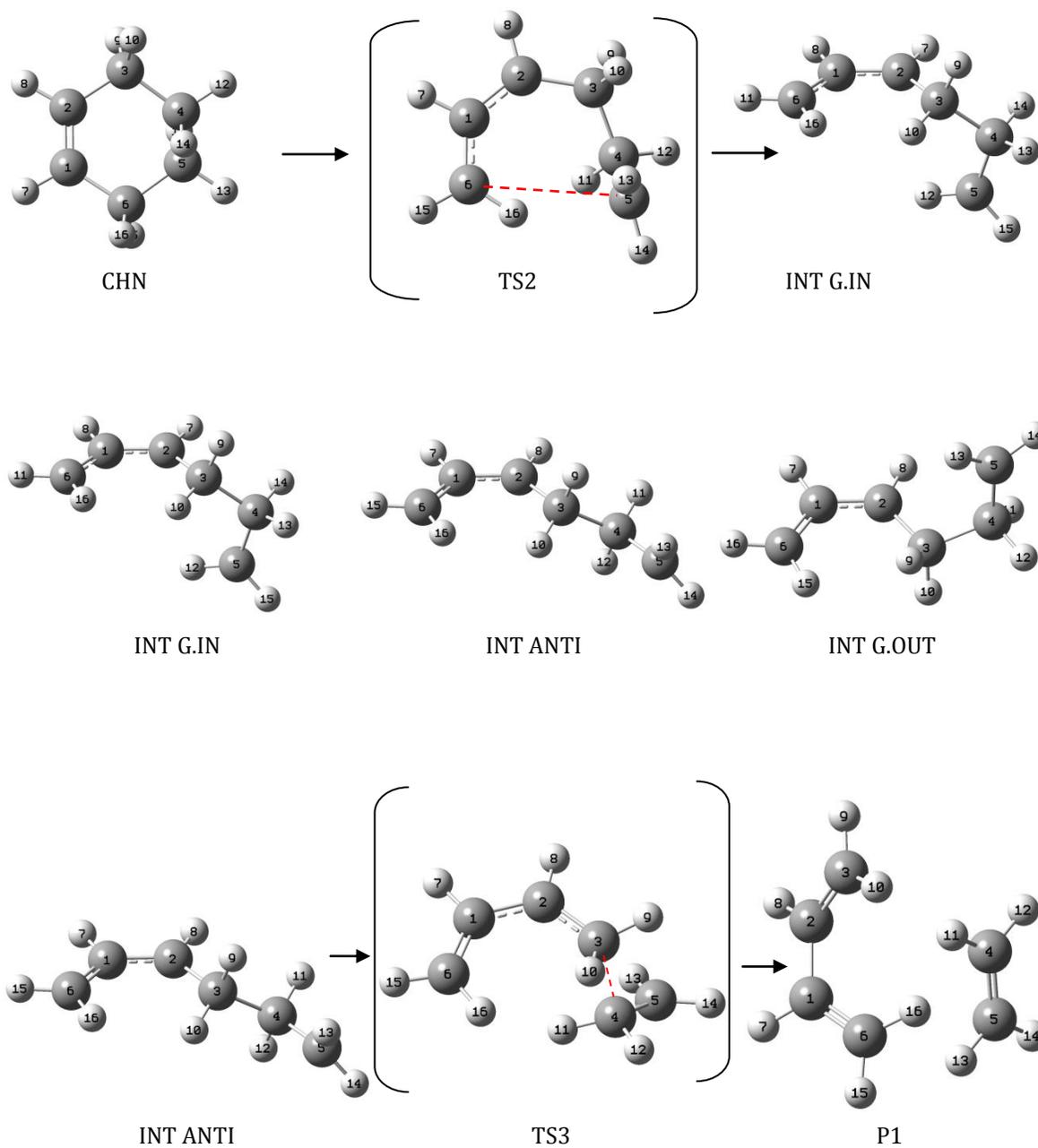


Tabla 3.12 Parámetros estructurales reactante (R), estado de transición (TS2 y TS3) intermedarios (GIN) y productos (P1) del **ciclohexeno** con MPW1PW91/6-31++G. **Mecanismo B**

Distancias atómicas (Å)						
	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-C5	C5-C6	C6-C1
CHN	1,342	1,506	1,507	1,534	1,533	1,534
TS2	1,397	1,504	1,539	1,491	3,306	1,388
GIN	1,396	1,496	1,543	1,490	4,511	1,387
TS3	1,425	1,418	1,917	1,406	4,902	1,367
P1	1,468	1,343	4,602	1,336	4,594	1,343
Ángulos						
	C6-C1-C2-C3	C2-C1-C6-C5	C2-C3- C4-C5	H12-C4-C5- H14	H9-C3-H10	H13-C5-C14
R (CHN)	1,83	14,02	-44,64	63,64	105,68	106,88
TS1	0,00	-58,69	-50,06	0,00	114,88	115,36
G.IN	0,10	134,62	-66,02	105,09	106,44	118,33
TS2	0,45	--	83,90	-22,25	112,30	116,91
P1	-30,64	--	--	0,03	116,69	116,69
Frecuencia imaginaria TS2:						
-72,91 cm ⁻¹						
Frecuencia imaginaria TS3:						
-330,12 cm ⁻¹						

3.4.3.2 4-metilciclohexeno

Figura 3.26 Estructuras de las especies involucradas en la eliminación rDA en el **4-metilciclohexeno** de acuerdo al mecanismo A (MPW1PW91/6-31++G)

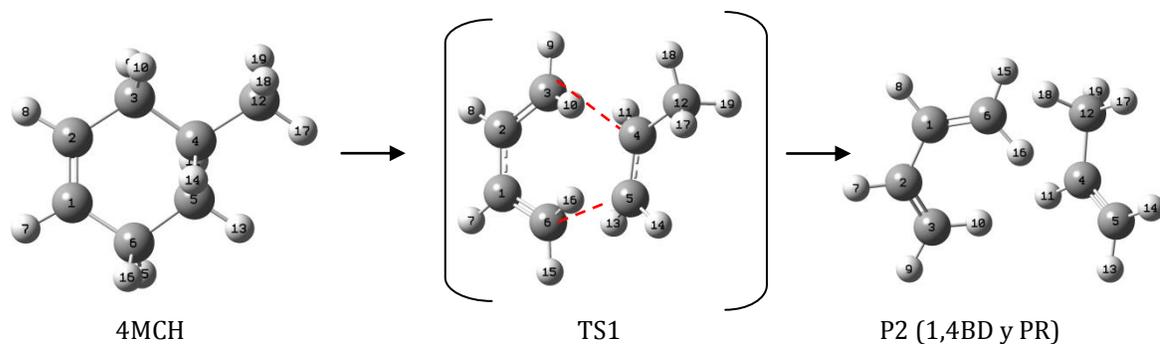


Tabla 3.13 Parámetros estructurales reactante (R), estado de transición (TS1) y productos (P2) del **4-metilciclohexeno** con MPW1PW91/6-31++G. **Mecanismo A**

Distancias atómicas (Å)						
	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-C5	C5-C6	C6-C1
R (4MCH)	1,341	1,506	1,537	1,536	1,533	1,505
TS1	1,409	1,380	2,340	1,390	2,214	1,386
P2	1,468	1,343	--	1,339	--	1,343
Ángulos (grados)						
	C6-C1-C2-C3	C2-C1-C6-C5	C2-C3-C4-C5	H12-C4-C5-H14	H9-C3-H10	H13-C5-C14
R (4MCH)	1,61	13,89	-44,62	64,78	105,66	106,85
TS1	-1,30	-59,70	-40,47	-2,81	115,12	115,16
P2	-28,37	--	--	-0,19	116,19	116,57
Frecuencia imaginaria: -520,19 cm ⁻¹						

Figura 3.27 Estructuras de las especies involucradas en la eliminación rDA en el 4-metilciclohexeno mecanismo B (MPW1PW91/6-31++G)

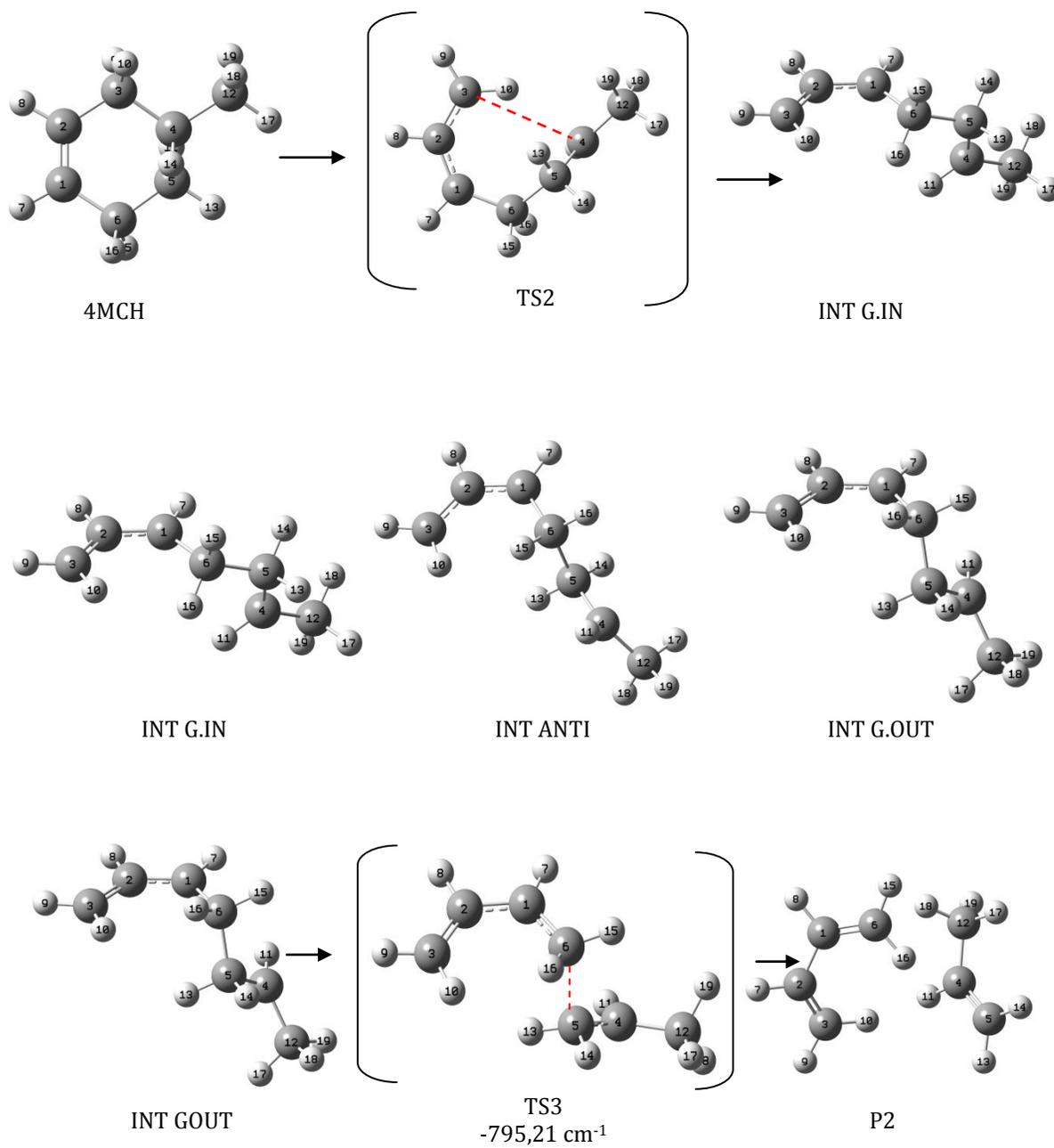


Tabla 3.14 Parámetros estructurales reactante (R), estado de transición (TS2 y TS3) intermedarios (GIN) y productos (P1) **4-metilciclohexeno** con MPW1PW91/6-31++G. **Mecanismo B**

Distancias atómicas (Å)

	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-C5	C5-C6	C6-C1
R (4MCH)	1,341	1,506	1,537	1,536	1,533	1,505
TS2	1,396	1,388	3,307	1,494	1,538	1,504
GIN	1,397	1,385	4,942	1,493	1,533	1,498
TS3	1,425	1,367	1,493	1,408	1,913	1,418
P2	1,468	1,343	4,602	1,336	4,594	1,343
Ángulos						
	C6-C1-C2-C3	C2-C1-C6-C5	C2-C3- C4-C5	H12-C4-C5- H14	H9-C3-H10	H13-C5-C14
R (4MCH)	1,61	13,89	-44,62	64,78	105,66	106,85
TS2	3,07	19,27	-44,10	-62,64	117,14	104,47
GIN	-0,30	158,77	87,77	-65,50	116,80	104,91
TS3	0,09	79,47	--	-162,59	116,41	112,87
P2	-28,37	--	--	-0,19	116,19	116,57
Frecuencia imaginaria TS2:						
63,05 cm ⁻¹						
Frecuencia imaginaria TS3:						
-330,12 cm ⁻¹						

Figura 3.28 Estructuras de las especies involucradas en la eliminación rDA en el **4-metilciclohexeno** de acuerdo al **mecanismo C** (MPW1PW91/6-31++G)

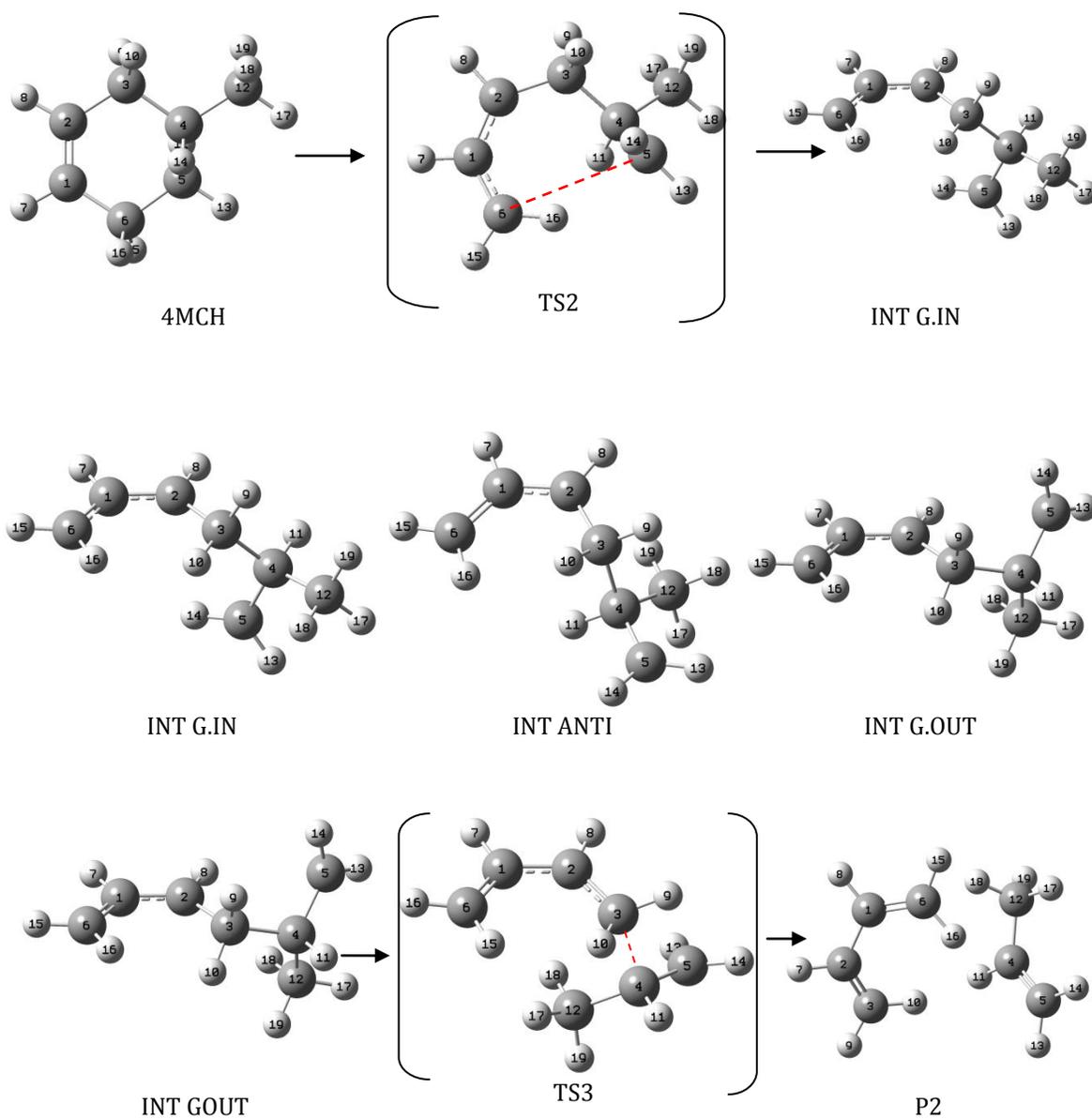
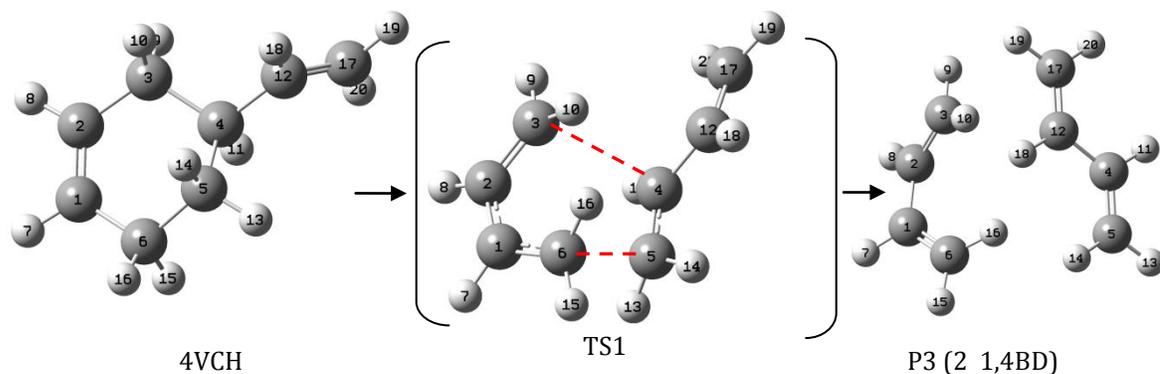


Tabla 3.15 Parámetros estructurales reactante (R), estado de transición (TS2 y TS3) intermedarios (GIN) y productos (P1) **4-metilciclohexeno** con MPW1PW91/6-31++G. **Mecanismo C**

Distancias atómicas (Å)

	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-C5	C5-C6	C6-C1
R (4MCH)	1,341	1,506	1,537	1,536	1,533	1,505
TS2	1,397	1,504	1,546	1,496	3,305	1,388
GIN	1,396	1,494	1,551	1,493	4,389	1,387
TS3	1,425	1,420	1,934	1,413	5,330	1,368
P2	1,468	1,343	4,602	1,336	4,594	1,343
Ángulos						
	C6-C1-C2-C3	C2-C1-C6-C5	C2-C3- C4-C5	H12-C4-C5- H14	H9-C3-H10	H13-C5-C14
R (4MCH)	1,61	13,89	-44,62	64,78	105,66	106,85
TS1	2,42	4,95	-90,35	60,16	104,48	118,08
G.IN	-0,73	-39,87	-62,62	152,73	106,51	118,27
TS2	6,33	--	82,30	25,32	112,25	117,09
P1	-28,37	--	--	-0,19	116,19	116,57
Frecuencia imaginaria TS2:						
79,55 cm ⁻¹						
Frecuencia imaginaria TS3:						
-340,12 cm ⁻¹						

3.4.3.3 4-vinilciclohexeno

Figura 3.29 Estructuras de las especies involucradas en la eliminación rDA del **4-vinilciclohexeno** de acuerdo al **mecanismo A** (MPW1PW91/6-31++G)Tabla 3.16 Parámetros estructurales reactante (R), estado de transición (TS1) y productos (P3) **4-vinilciclohexeno** a MPW1PW91/6-31++G. **Mecanismo A**

Distancias atómicas (Å)

	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-C5	C5-C6	C6-C1
R (4VCH)	1,341	1,505	1,542	1,542	1,533	1,505
TS1	1,411	1,374	2,529	1,400	2,073	1,394
P3	1,468	1,343	--	1,344	--	1,343

Ángulos (grados)

	C6-C1-C2-C3	C2-C1-C6-C5	C2-C3-C4-C5	H12-C4-C5-H14	H9-C3-H10	H13-C5-C14
R (4VCH)	1,75	13,86	-44,92	64,30	105,65	107,02
TS1	-3,52	-63,00	-37,20	-11,15	115,28	114,22
P3	-27,67	--	--	-0,01	116,65	116,67

Frecuencia imaginaria:

-495,64 cm⁻¹

Figura 3.30 Estructuras de las especies involucradas en la eliminación rDA en el 4-vinilciclohexeno de acuerdo al **mecanismo B** (MPW1PW91/6-31++G)

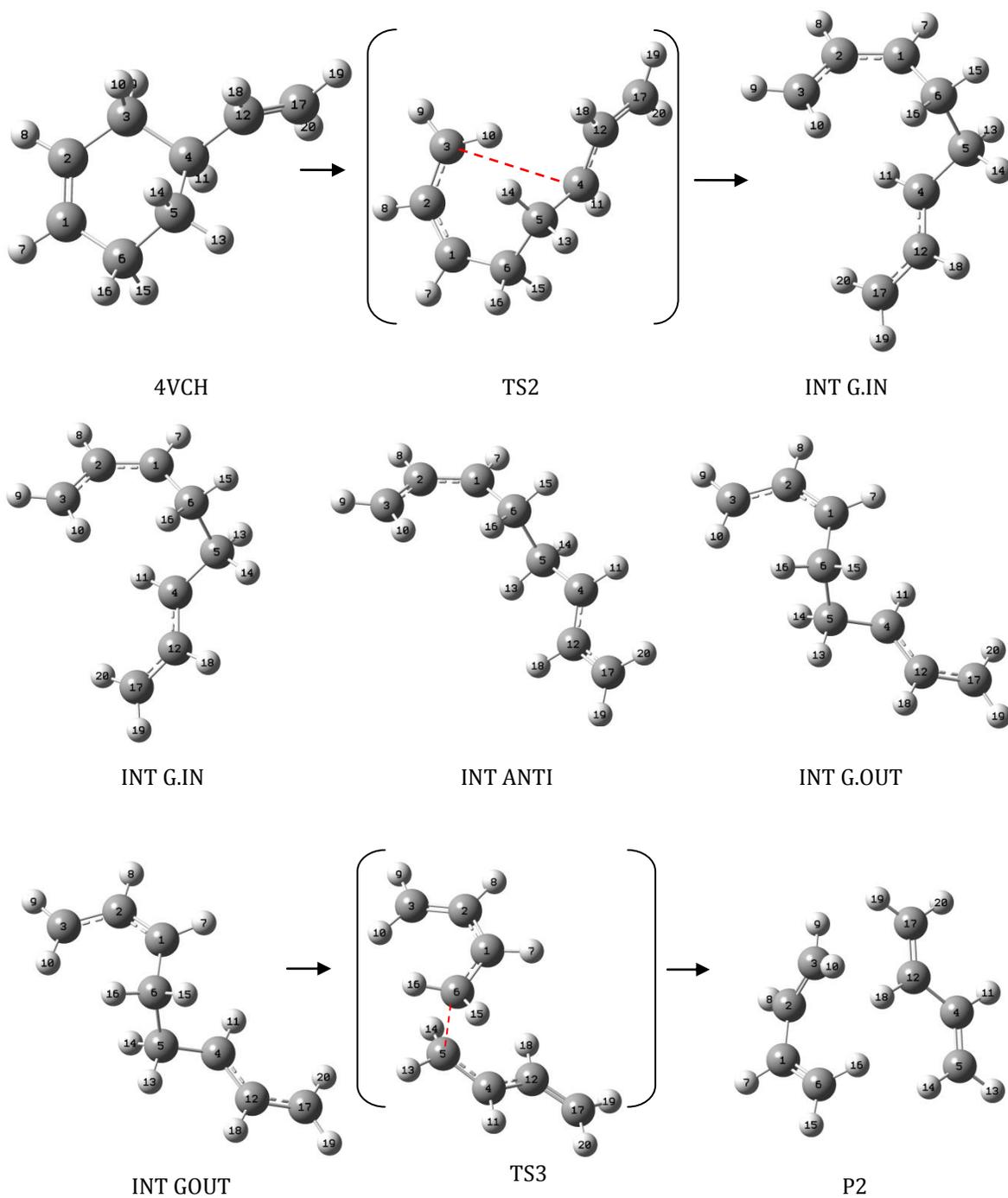


Tabla 3.17 Parámetros estructurales reactante (R), estado de transición (TS2 y TS3) intermediarios (GIN) y productos (P3) **4-vinilciclohexeno** con MPW1PW91/6-31++G. **Mecanismo B**

Distancias atómicas (Å)

	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-C5	C5-C6	C6-C1
R (4VCH)	1,341	1,505	1,542	1,542	1,533	1,505
TS2	1,396	1,389	3,351	1,499	1,539	1,504
GIN	1,397	1,385	4,942	1,493	1,533	1,498
TS3	1,431	1,407	--	1,405	1,982	1,364
P3	1,468	1,343	--	1,344	--	1,343

Ángulos

	C6-C1-C2-C3	C2-C1-C6-C5	C2-C3- C4-C5	H12-C4-C5- H14	H9-C3-H10	H13-C5-C14
R (4VCH)	1,61	13,89	-44,62	64,78	105,66	106,85
TS2	3,07	19,27	-44,10	-62,64	117,14	104,47
GIN	-0,30	158,77	87,77	-65,50	116,80	104,91
TS3	0,09	79,47	--	-162,59	116,41	112,87
P3	-28,37	--	--	-0,19	116,19	116,57

Frecuencia imaginaria TS2:

-53,93 cm⁻¹

Frecuencia imaginaria TS3:

-809,62 cm⁻¹

Figura 3.31 Estructuras de las especies involucradas en la eliminación rDA del **4-vinilciclohexeno** de acuerdo al **mecanismo C** (MPW1PW91/6-31++G)

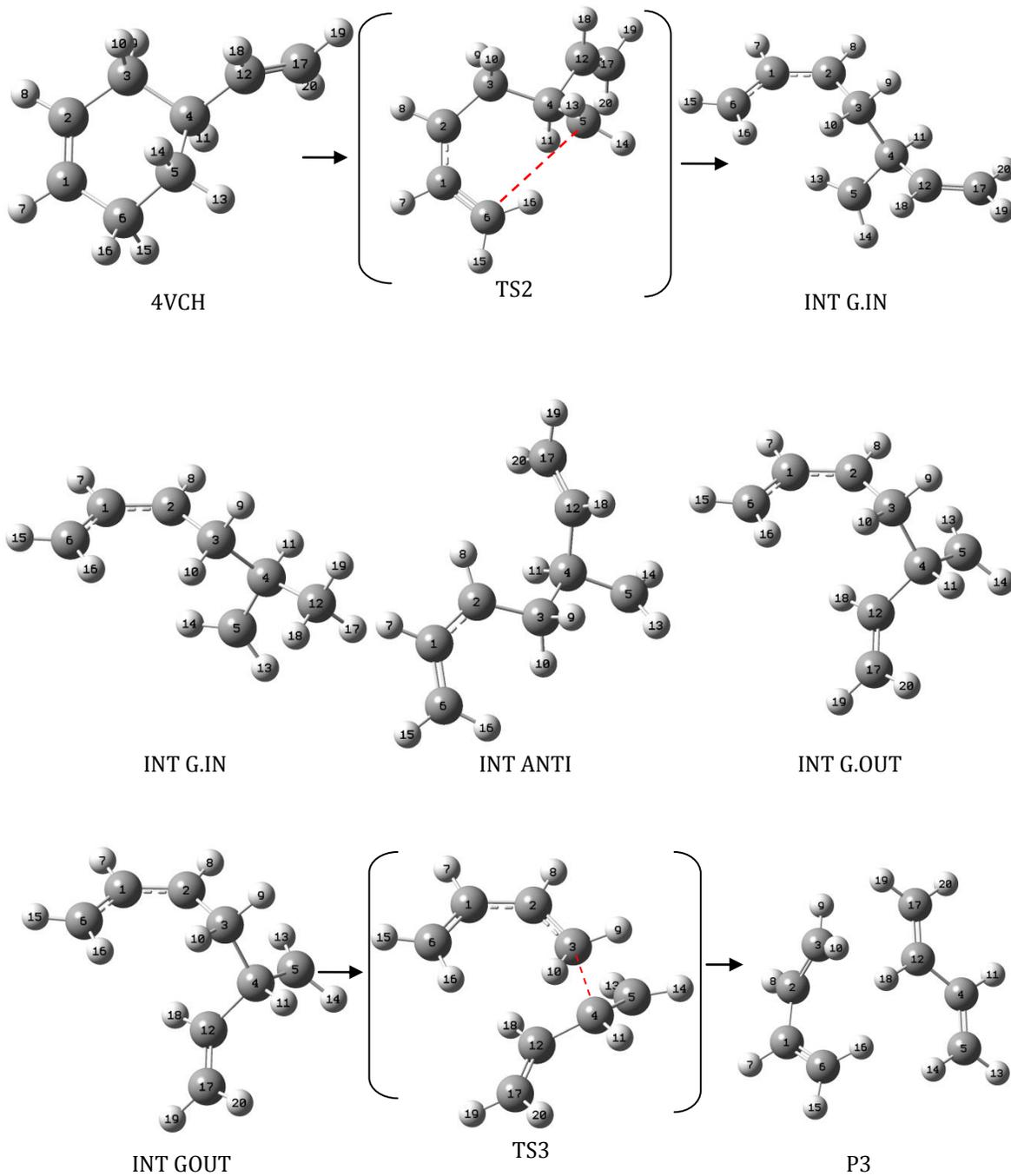


Tabla 3.18 Parámetros estructurales para el reactante (R), estado de transición (TS2 y TS3) intermediarios (GIN) y productos (P1) **4-vinilciclohexeno** con MPW1PW91/6-31++G. **Mecanismo C**

Distancias atómicas (Å)						
	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-C5	C5-C6	C6-C1
R (4VCH)	1,341	1,505	1,542	1,542	1,533	1,505
TS2	1,397	1,503	1,548	1,500	3,274	1,387
GIN	1,392	1,489	1,560	1,490	3,763	1,383
TS3	1,422	1,425	1,914	1,421	--	1,369
P3	1,468	1,343	--	1,344	--	1,343
Ángulos						
	C6-C1-C2-C3	C2-C1-C6-C5	C2-C3- C4-C5	H12-C4-C5- H14	H9-C3-H10	H13-C5-C14
R (4VCH)	1,75	13,86	-44,92	64,30	105,65	107,02
TS2	3,05	6,30	-86,85	-66,13	104,71	118,45
GIN	0,31	-43,88	-60,69	-0,15	106,86	118,73
TS3	1,08	--	68,26	-160,30	112,41	117,40
P3	-27,67	--	--	-0,01	116,65	116,67
Frecuencia imaginaria TS2: -79,00 cm ⁻¹						
Frecuencia imaginaria TS3: -743,54 cm ⁻¹						

Mecanismo concertado

La geometría de los estados de transición de los mecanismos moleculares (fig. 3.24, 3.26 y 3.29 y tablas 3.11, 3.13 y 3.16) muestra que se trata de una estructura cíclica de 6 miembros. Al examinar la variación de las distancias C-C de los tres compuestos se observa que en el caso del ciclohexeno la ruptura C3-C4 y C5-C6 es simétrica y ocurre simultáneamente. El grupo metilo del 4-metilciclohexeno tiene un efecto inductivo muy débil, evidencia de esto es que las distancias C-C adyacentes a C4 son casi idénticas a las distancias reportadas para el ciclohexeno. Sin embargo, a pesar de lo débil de este efecto, logra introducir cierta asimetría en el estado de transición, ya que el enlace C3-C4 en el ET del 4-metil ciclohexeno está levemente más roto que el enlace C5-C6. En el caso del 4-vinilciclohexeno el grupo vinilo actúa como un atractor de electrones que debilita los enlaces adyacentes a C4 y eso se observa en la longitud del enlace C3-C4, que pasa de 1.534 Å en el ciclohexeno a 1.542 Å en el 4-vinilciclohexeno, ocasionando que se vea más favorecida la ruptura del enlace C3-C4. En el

estado de transición el efecto es más dramático, pues la distancia C3-C4 es de 2.529 Å y C5-C6 es 2.073 Å. Esta asimetría no solo se origina en el hecho de que el enlace C3-C4 es más elongado en el reactante, sino que además el grupo vinilo está conjugado con el orbital p que se origina en el cambio de hibridación sp^3 a sp^2 que tiene C4, entonces, el doble enlace C12-C17 forma con C4 un sistema alílico estabilizado por resonancia, y como consecuencia la ruptura del enlace C3-C4 se ve más favorecida. En general, se observa que para los tres estados de transición la molécula se reacomoda, quedando en el plano C6-C1-C2-C3, mientras que el plano que forman C4 y C5 tiene un ángulo de 60° respecto a C6-C1-C2-C3.

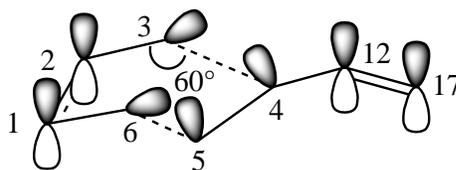


Figura 3.32 Esquema del estado de transición TS1 para la eliminación molecular del 4VCH

También se puede observar que, con respecto a la distancia inicial, la ruptura de los enlaces C3-C4 y C5-C6 es un proceso bastante avanzado ya que la distancia es superior a los 2,2 Å. Esto es consistente con los valores de entropía reportados en las tablas 3.3, 3,5 y 3.8; que son valores considerablemente positivos, que se pueden interpretar como característicos de un estado de transición tardío y cercano a los productos en la coordenada de reacción. La frecuencia vibracional que caracteriza a los **TS1** corresponde a la vibración simétrica C2-C3/C5-C6 en los tres casos, y es consistente con la frecuencia vibracional de un enlace C-C. También los ángulos reportados en las tablas 3.11, 3.13 y 3.16 indican que el estado de transición tiene conformación de bote, como se observa en las figuras correspondientes.

Mecanismo dirradical

Para el ciclohexeno, el paso lento del mecanismo **B** es efectivamente la ruptura del enlace C5-C6, aunque por la simetría de la molécula también podría haberse modelado la ruptura C3-C4. **TS2** se caracteriza por ser muy similar al intermediario dirradical y estar muy avanzado en la primera porción de la superficie de energía potencial. La elongación progresiva de C1-C2 y el acortamiento de C6-C1 muestran el soporte alílico que tiene el electrón desapareado que se localiza en la porción C6-C1-C2. El otro electrón desapareado, que se localiza en un carbono

primario, C5, no tiene la misma estabilización y se puede observar que hay un acortamiento de C4-C5, que pasa de 1,53 a 1,49Å. Los valores de entropía de activación para este mecanismo (tabla 3.11) son incluso más altos y positivos que los del mecanismo A, esto es lógico considerando que la ruptura homolítica de uno de los enlaces C-C ocasiona la pérdida de las restricciones estéricas que tiene un compuesto cíclico y se ganan grados de libertad por la movilidad del segmento C3-C4-C5, que genera los conformeros G.IN, ANTI y G.OUT. La frecuencia vibracional que corresponde a TS2 es baja, de 72,91 cm⁻¹. Al examinar los modos vibracionales se comprueba que éste no corresponde a una vibración C-C sino a un movimiento de torsión del anillo, en un eje que pasa a través de C6-C3. Este estado de transición ha sido descrito muy pobremente en investigaciones previas.



Figura 3.33 Esquema de los estados de transición TS2 (B) y TS3 (C) para la eliminación dirradical en el 4VCH

En el caso del 4-metilciclohexeno y el 4-vinilciclohexeno la ruptura inicial del enlace C3-C4 o C5-C6 conduce a dos estados de transición distintos. Como se observa en las tablas 3.12, 3.14, y 3.17, en el mecanismo B, el grupo vinilo del 4VCH favorece la ruptura del enlace C3-C4 con respecto al grupo metilo del 4MCH, ya que en el estado de transición esta distancia es mayor en el 4VCH. Al igual que en el ciclohexeno, se observa cómo la porción C1-C2-C3 estabiliza uno de los electrones desapareados acortándose las distancias C3-C2 y elongándose C1-C2. También se encuentra que la distancia C4-C5 tiene un acortamiento, aun cuando C5 no está involucrado en el primer paso de la reacción, lo que muestra que los C sp³ que rodean a C4 se involucran en el proceso de estabilización del dirradical. En la tabla inferior se anexa información complementaria a la variación de las distancias atómicas para el mecanismo B del 4MCH y el 4VCH. La estabilización que proporciona el grupo vinilo se refleja en la variación de las distancias de enlace, que tienen un comportamiento similar a las reportadas para C1-C2 y C2-C3. Igualmente el acortamiento de la distancia C4-C12 muestra cómo el grupo metilo ayuda a estabilizar en menor grado al electrón desapareado sobre C4.

Tabla 3.19 Distancias de enlace **4-metilciclohexeno** y del **4-vinilciclohexeno**. MPW1PW91/6-31++G. **Mecanismo B**

	C4-C12		C4-C12	C12-C17
R (4MCH)	1,530	R (4VCH)	1,502	1,338
TS2	1,491	TS2	1,394	1,386
GIN	1,491	GIN	1,493	1,491
TS3	1,917	TS3	1,425	1,362

El mecanismo C resultó ser el menos probable debido a la alta energía de activación para ambos compuestos. Como el grupo sustituyente no se encuentra unido al carbono (C5) que está involucrado en la ruptura del primer enlace C-C, la variación en las distancias de enlace y energías de activación es similar a la que se observó en el ciclohexeno; por lo que se corrobora la importancia de este grupo estabilizador. Por otra parte, se observa una disminución en la energía de activación del paso rápido con respecto a la reportada para TS3 del mecanismo B, y esto se refleja en las distancias C3-C4, el enlace que se rompe en el paso rápido del mecanismo C. Para el 4MCH se tiene que la distancia aumenta de 1,91 Å en B a 1,93 Å en C y para el 4VCH se tiene que la distancia pasa de 1,91 Å en B a 1,98 Å en C. Esto se corresponde con la conjugación del grupo vinilo con el nuevo enlace π que se forma entre los carbonos C4 y C5 en el paso rápido.

También hay que resaltar que los parámetros geométricos de TS3 (paso rápido) del ciclohexeno, coinciden con lo reportado para el estado de transición de la reacción Diels-Alder reportada por Goldstein y colaboradores (32). La ruptura del enlace C3-C4 es el proceso más relevante, seguido de los acortamientos de los enlaces C6-C1 y C2-C3 que forman el butadieno. La formación de estos dos enlaces π no ocurre de forma simétrica ya que el enlace 6-1 tiene carácter de enlace doble en el intermediario dirradical y 2-3 es un enlace simple, por ello 2-3 tiene que evolucionar más rápido que 6-1 para formar el producto.

3.4.4 Análisis de la coordenada de reacción

El seguimiento del autovector negativo que corresponde al modo normal de vibración imaginario característico del estado de transición TS1 condujo efectivamente a las estructuras del reactante y el producto. Debido a que la SEP de esta reacción parece ser bastante aplanada cerca del estado de transición, el seguimiento del vector cesa rápidamente debido a mínimos aparentes. Para construir la curva completa se reinició el cálculo con las estructuras finales vía reactantes→productos, y así se obtuvieron varias secciones que luego se agruparon en un solo gráfico. Esto se realizó para el mecanismo A de las tres reacciones y se muestran a continuación.

Figura 3.34 Camino intrínseco de reacción. **Mecanismo A, CHN.** MPW1PW91/6-31++G

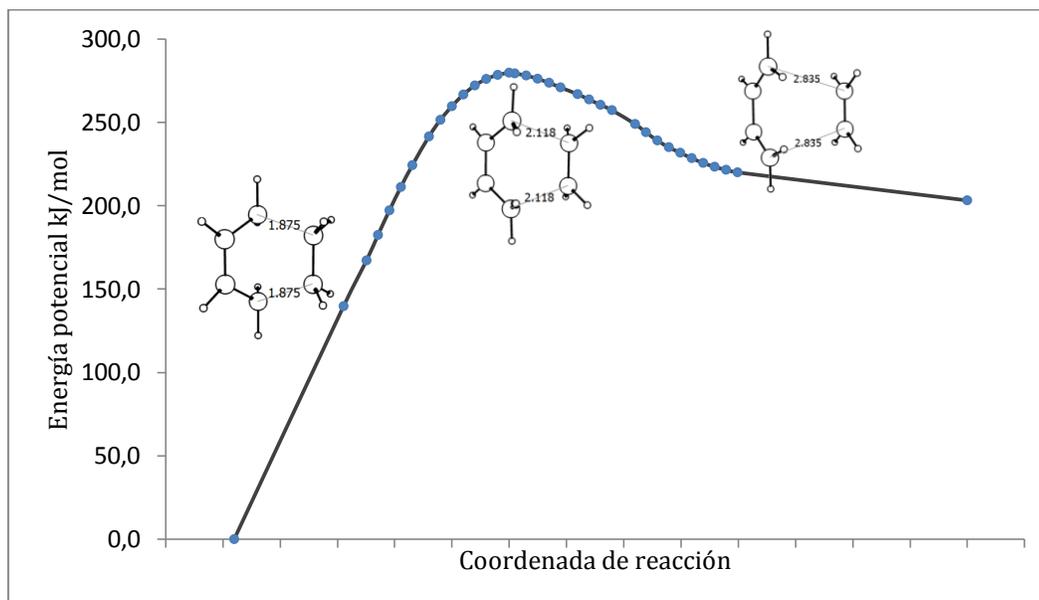


Figura 3.35 Camino intrínseco de reacción. **Mecanismo A, 4MCH.** MPW1PW91/6-31++G

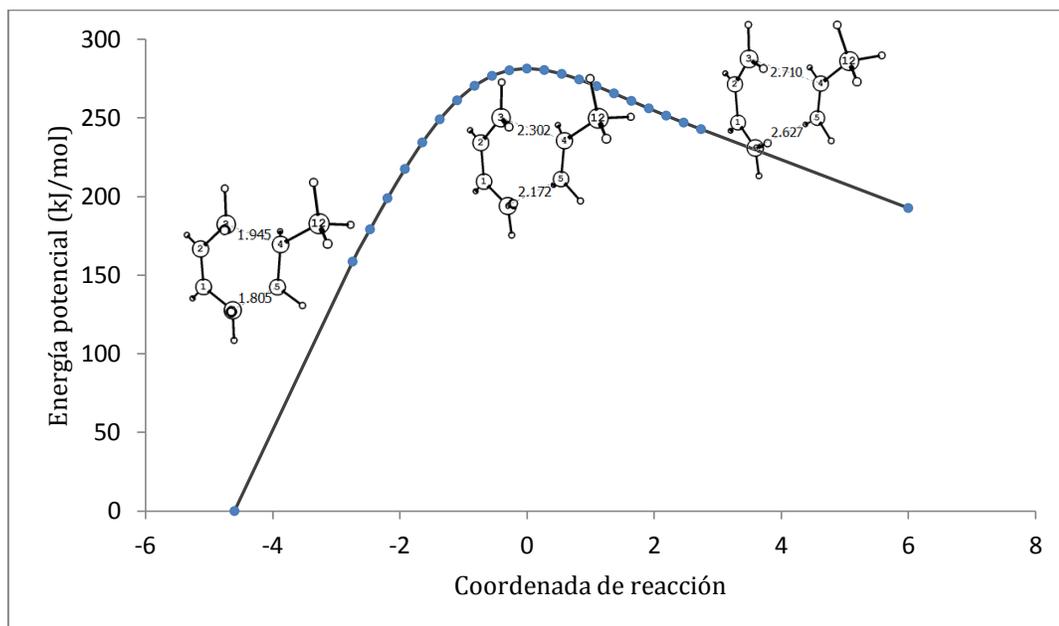
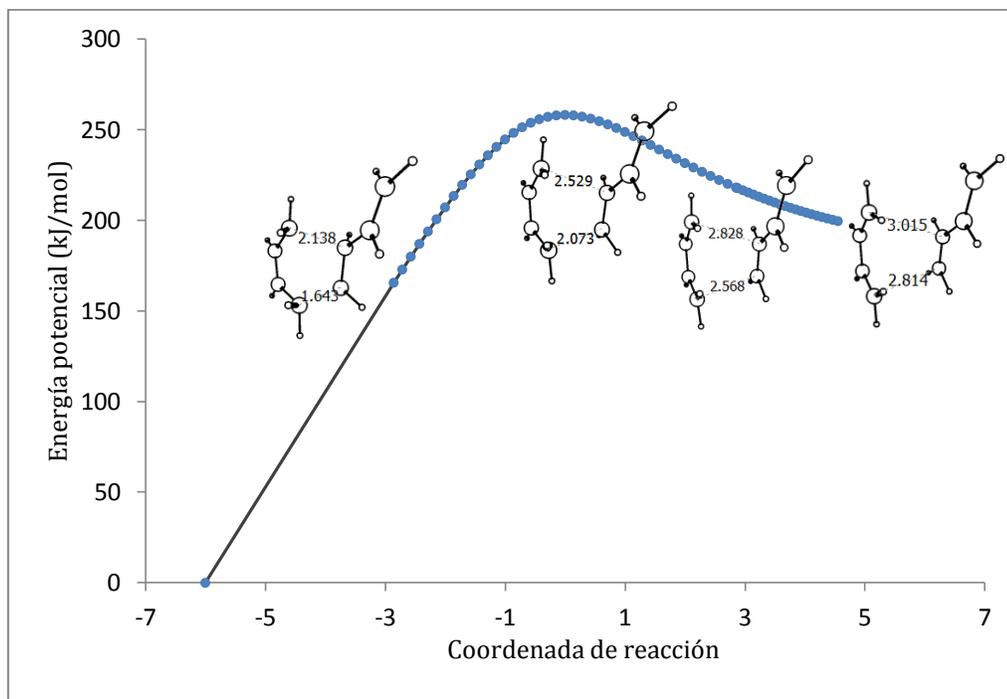


Figura 3.36 Camino intrínseco de reacción. **Mecanismo A, 4VCH.** MPW1PW91/6-31++G



Las tres gráficas anteriores demuestran que el estado de transición TS1 del mecanismo A conecta efectivamente el reactante y los productos de las tres reacciones estudiadas. Como se observa, esta es una reacción endotérmica cuya SEP es bastante aplanada en el punto de ensilladura que corresponde al estado de transición.

Hacer el análisis de la coordenada de reacción para el mecanismo B fue mucho más complejo, particularmente para el paso lento (TS2). Diao y colaboradores (5) reportaron que el IRC de esta reacción no alcanzaba la estructura del intermediario dirradical debido a que era muy aplanada cerca del estado de transición y hacia el intermediario, y como consecuencia el cálculo se detiene.

La fuerza que actúa sobre los núcleos atómicos está definida como el negativo del gradiente de la energía potencial (58)

$$F(R) = -\frac{\partial V(R)}{\partial R}$$

En esta expresión $V(R)$ es el perfil de energía potencial y R es el vector que representa a la coordenada de reacción. Si la SEP es muy plana cerca del estado de transición, el gradiente se acerca a cero en una región amplia y la magnitud del vector que corresponde al modo normal de vibración imaginario disminuye considerablemente, de forma que no es posible seguir su orientación cuando la coordenada de reacción no está bien definida. Al examinar los resultados que se obtienen del IRC en dirección al reactante, se observa que la movilidad de la cadena de 3 carbonos C3-C4-C5 produce una gran cantidad de mínimos locales que “atrapan” al estado de transición y por ello no es posible lograr que el IRC continúe hacia los reactantes, aun cuando se intentó reiniciar el cálculo a partir de las últimas estructuras obtenidas. Se optó entonces por hacer un escaneo de la SEP del ciclohexeno para constatar si efectivamente es posible conectar este estado de transición con el reactante; y se obtuvieron resultados satisfactorios. Se realizó el escaneo de la SEP (*Relaxed Potential Energy Surface Scan*) a partir del estado de transición TS2 siguiendo la distancia C5-C6 (enlace que se rompe) y el ángulo dihedral 1-2-3-4, que de acuerdo a los primeros escaneos se observó influye sobre la energía del sistema. Se utilizó el nivel de teoría MPW1PW91/6-31++G

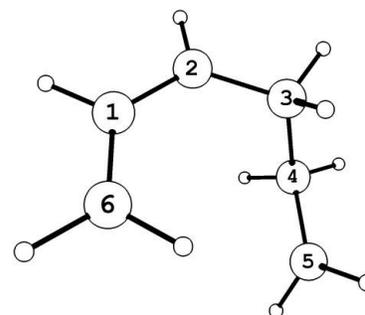
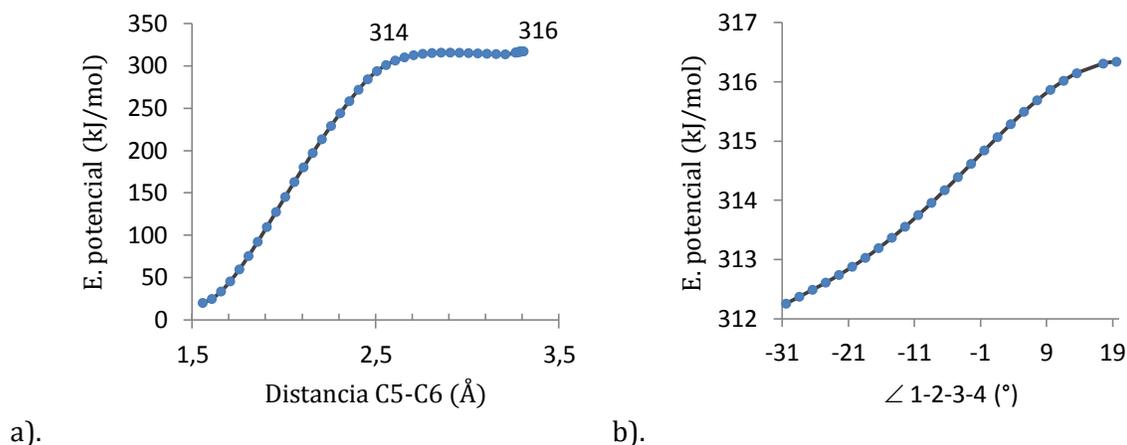


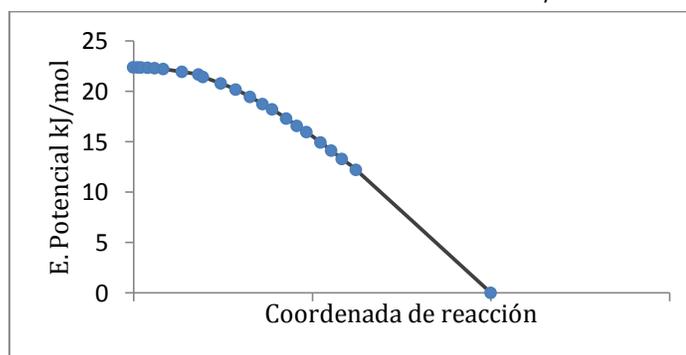
Figura 3.37 Scan de la SEP para la formación de TS2. Ruptura C5-C6 (a) y rotación \angle 1-2-3-4 (b)



En la figura 3.37.a se observa que efectivamente la SEP se comienza a aplanar cuando la distancia C-C es superior a 2,8 Å y que hay un pequeño mínimo local antes de alcanzar la conformación del estado de transición, unos 4kJ/mol por debajo de la energía de activación. Ese último trecho parece estar dominado por el movimiento del ángulo dihedral 1-2-3-4, que pasa de unos -30° a 19° en TS2, tal como se observa en la figura 3.37.b, que es un acercamiento a los últimos puntos del scan y que se graficó en función de la variación del ángulo dihedral.

Con respecto a la dirección contraria, de TS2 hacia el intermediario dirradical el IRC tiene un comportamiento similar, y avanza muy pobremente. Sin embargo, al reiniciar el cálculo con las últimas estructuras obtenidas, se va definiendo el tramo de la SEP que conduce al intermediario dirradical G.IN, obteniéndose la siguiente curva.

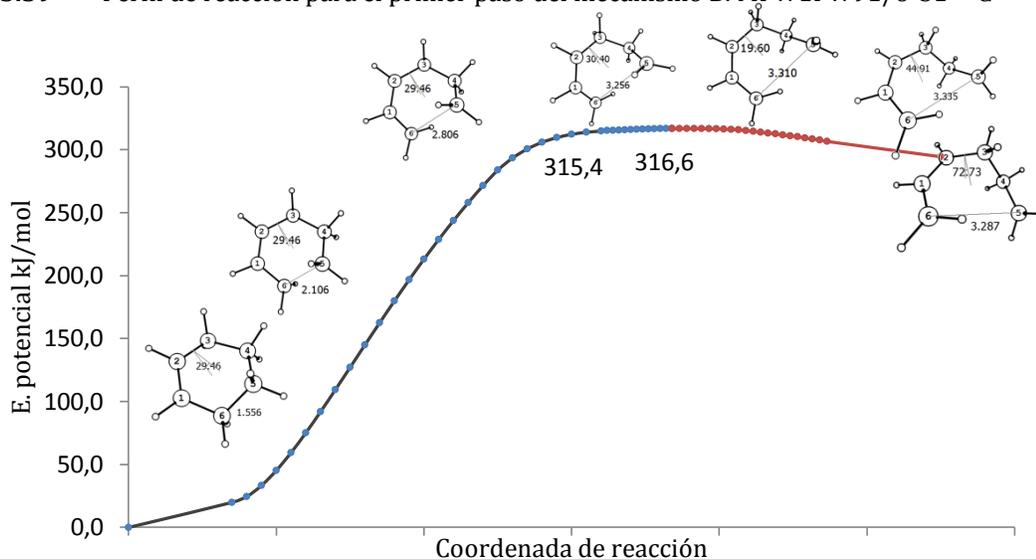
Figura 3.38 IRC dirección intermediario dirradical. MPW1PW91/6-31++G



Al combinar ambas curvas se tiene el perfil completo del primer paso de la reacción de acuerdo al mecanismo B, que se puede observar en la figura 3.39

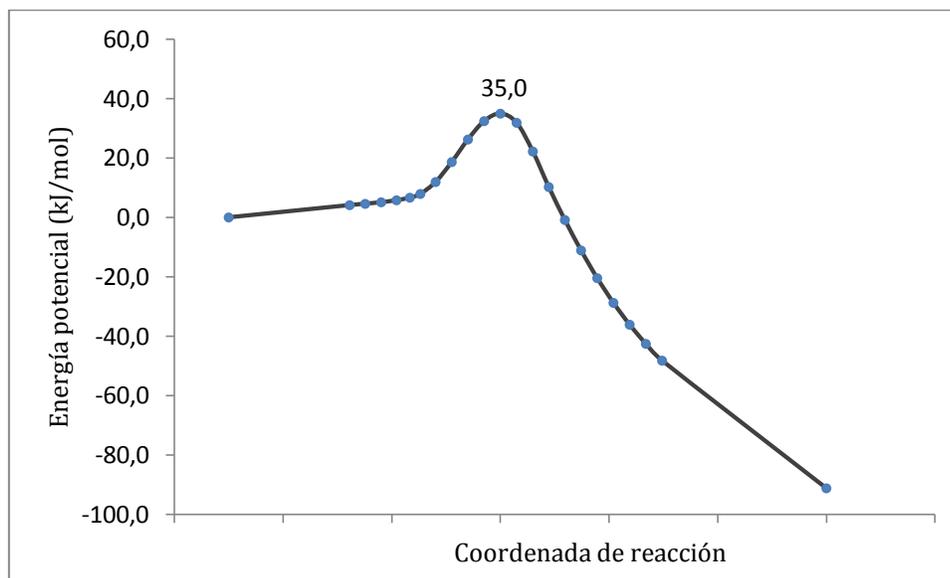
De acuerdo a los resultados obtenidos, en el estudio de la coordenada de reacción se puede decir que la formación del intermediario dirradical depende principalmente de la ruptura del enlace C5-C6 y esto está ligado a la apertura del ángulo dihedral 1-2-3-4, cuya variación domina el último tramo del camino de reacción y, consecuentemente, la frecuencia negativa característica de este estado de transición es una frecuencia baja que está asociada al movimiento de aleteo de dicho ángulo. Luego, la energía del intermediario dirradical es unos 22,5 kJ/mol menor que TS2 y tiene diferentes conformeros, lo que convierte a este mínimo de la SEP en una zona amplia con forma de caldera o valle amplio, como han descritos otros autores para los sistemas dirradicales (2). Una SEP de este tipo “atrapa” al intermediario dirradical y al no ser un pozo definido, podría tener múltiples estados de transición, como por ejemplo, el que conduce a la formación de vinil ciclobutano, descrito por Northrop y colaboradores (7).

Figura 3.39 Perfil de reacción para el primer paso del mecanismo B. MPW1PW91/6-31++G



TS3 es un paso que está más claramente definido en la SEP, y corresponde a la ruptura del segundo enlace C3-C4. El IRC fue obtenido mucho más fácilmente en este caso y se muestra a continuación.

Figura 3.40 Perfil de reacción para el primer paso del mecanismo B. MPW1PW91/6-31++G



Los resultados obtenidos para el ciclohexeno son válidos para el 4-metil y el 4-vinil ciclohexeno. Adicionalmente, para completar la caracterización de la SEP de estos mecanismos se realizó un escaneo de la rotación del ángulo dihedral 2-3-4-5 para el mecanismo B y 1-6-5-4 para el mecanismo C. Estos gráficos se muestran a continuación

Figura 3.41 Equilibrio conformacional del intermediario birradical del ciclohexeno, mecanismo B. MPW1PW91/6-31++G

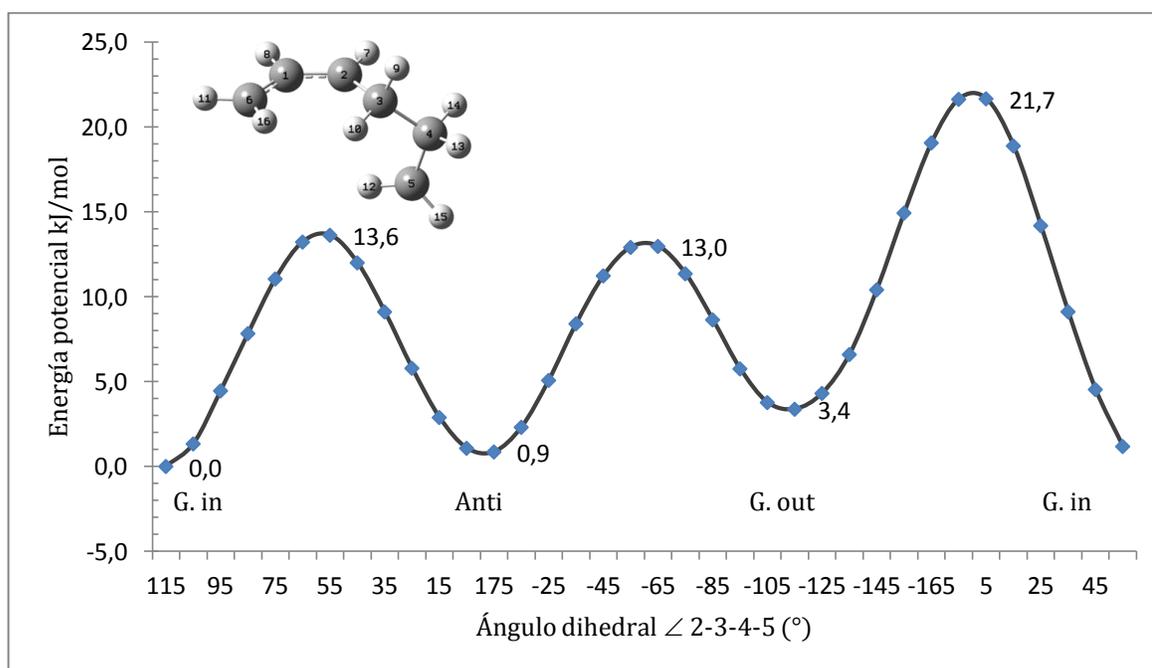


Figura 3.42 Equilibrio conformacional del intermediario dirradical 4MCH mecanismos B y C.

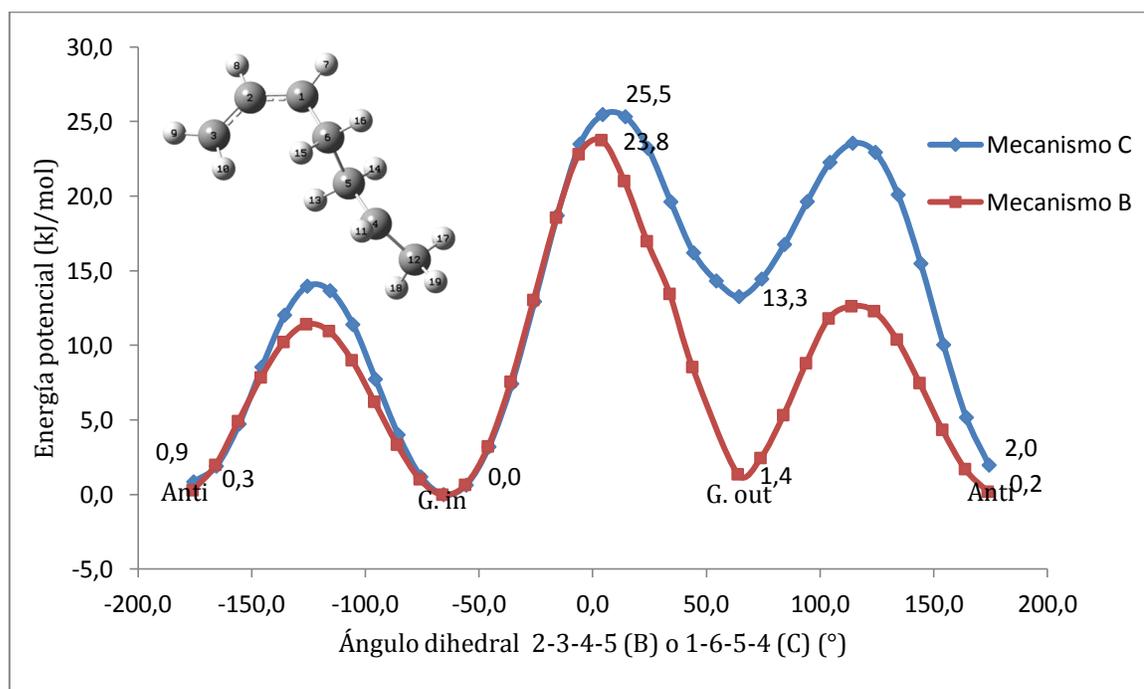
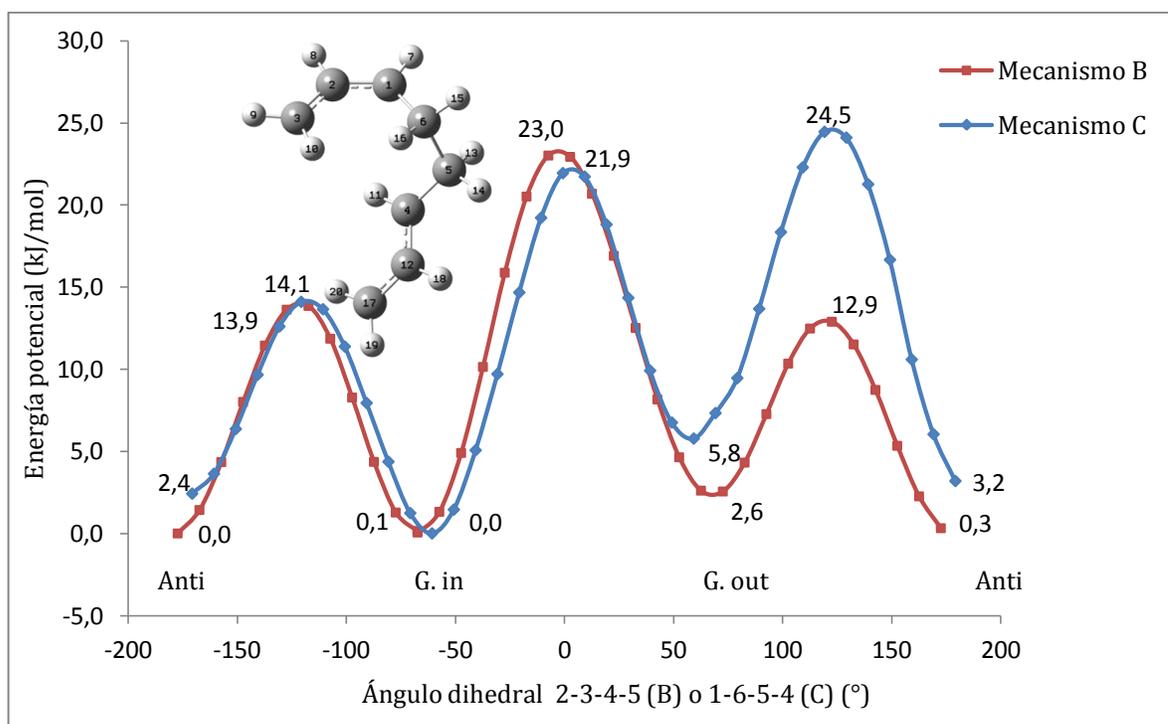


Figura 3.43 Equilibrio conformacional del intermediario dirradical 4VCH mecanismos B y C.



Las figuras 3.41-43 muestran las barreras rotacionales que hay entre los conforméromos del intermediario diradical, calculadas con un escaneo a la superficie potencial y dejando fija la distancia C5-C6 (B) o C3-C4 (C). La conformación *Gauche in* ($\angle +60^\circ$) tiene la menor energía relativa de los tres mínimos, y para los tres compuestos; muy similar a la del conforméromo *Anti*. Como se ve en las figuras anteriores, el conforméromo *G.out* tiene una energía ligeramente superior a la de *G.in*. El caso más notorio es el intermediario *G.out* del mecanismo C del 4MCH que está 13 kJ/mol por encima en energía con respecto al intermediario *G.in*. Esto es ocasionado por la repulsión que tiene el grupo metilo en esta conformación con la parte alílica del diradical y es por esto que la estructura optimizada tiende a que el ángulo C1-C2-C3-C4 sea más abierto y no $\sim 90^\circ$, como en el caso de los otros intermediarios, tal como se observa en la figura 3.28. En el caso del 4VCH, el grupo vinilo es menos voluminoso y por ello la diferencia entre *G.in* y *G.out* es de unos 6 kJ/mol. En general se observa que para todas las conformaciones eclipsadas que coinciden con la rotación *G.in* \rightarrow *G.out* la energía aumenta a unos 20-25 kJ/mol, lo que se produce por el impedimento estérico que resulta del acercamiento del carbono del segmento alílico con (en esta imagen C2) con el carbono donde se encuentra el electrón desapareado (aquí C5). Para los casos del mecanismo C esto se observa además un la rotación *G.out* \rightarrow *Anti*, ya que coincide con el solapamiento de C2 con C12.

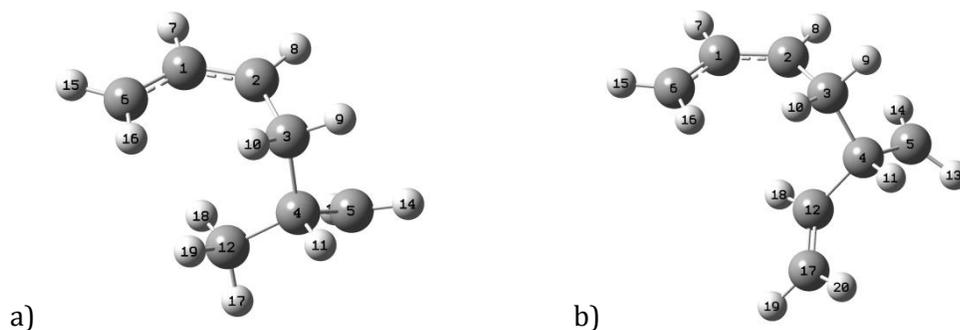


Figura 3.44 Intermediarios dirradicales del mecanismo C en el 4MCH (a) y 4VCH (b).

Estos tres gráficos ilustran la forma que tiene la SEP de los diradicales, en la base de la caldera que se forma entre los estados de transición, que resulta amplia y “corrugada” como describen algunos autores (2) (3). Así se tiene una idea de cómo es el pozo o caldera donde quedan atrapados los dirradicales y que en este caso está limitado por TS2 y TS3, pero que también puede estar vinculado a procesos como el cierre del enlace C1-C4 (B) o C2-C5 (C) para formar ciclobutano, como han propuestos otros autores (32).

3.4.5 Análisis de los orbitales naturales (NBO)

Las cargas atómicas obtenidas a partir de los orbitales naturales de enlace sugieren los cambios que hay en la distribución de la densidad electrónica a lo largo de la coordenada de reacción. A continuación se muestran los resultados obtenidos con MPW1PW91/6-31++G para los mecanismos estudiados en cada reacción

3.4.5.1 Ciclohexeno

Tabla 3.20 Cargas NBO para la reacción rDA **ciclohexeno**. MPW1PW91/6-31++G

	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Mecanismo A						
CHN	-0,235	-0,235	-0,508	-0,476	-0,476	-0,508
TS1	-0,274	-0,274	-0,446	-0,484	-0,484	-0,446
P1	-0,266	-0,267	-0,428	-0,447	-0,449	-0,427
Mecanismo B						
R (CHN)	-0,235	-0,235	-0,508	-0,476	-0,476	-0,508
TS2	-0,330	-0,160	-0,519	-0,563	-0,352	-0,400
INT	-0,323	-0,154	-0,530	-0,553	-0,339	-0,406
TS3	-0,294	-0,218	-0,483	-0,520	-0,392	-0,437
P1	-0,266	-0,267	-0,428	-0,447	-0,449	-0,427

Tabla 3.21 Índices de Wiberg para la reacción rDA **ciclohexeno**. MPW1PW91/6-31++G

Estructura	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-C5	C5-C6	C6-C1
Mecanismo A						
B_i^{CHN}	1,921	1,028	1,009	1,009	1,009	1,028
B_i^{TS1}	1,347	1,550	0,340	1,598	0,340	1,550
B_i^{P2}	1,095	1,912	0,001	2,039	0,000	1,913
% Evolución	69,51	58,98	66,33	57,20	66,31	58,95
Sincronicidad= 0,9570						
Mecanismo B						
Paso lento						
B_i^{CHN}	1,921	-	-	-	1,009	1,028
B_i^{TS2}	1,453	-	-	-	0,002	1,500
B_i^{INT}	1,439	-	-	-	0,002	1,520
% Evolución	97,1	-	-	-	100,0	96,0
Sincronicidad= 0,9881						
Paso rápido						
B_i^{INT}	1,435	1,039	1,007	1,066	-	1,524
B_i^{TS3}	1,276	1,317	0,552	1,415	-	1,681
B_i^{P1}	1,095	1,885	0,001	1,916	-	1,917
% Evolución	11,1	32,9	45,3	41,0	-	11,1
Sincronicidad= 0,8225						

3.4.5.2 4-metilciclohexeno

Tabla 3.22 Cargas NBO para la reacción rDA 4-metilciclohexeno. MPW1PW91/6-31++G

	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
Mecanismo A							
4MCH	-0,233	-0,233	-0,501	-0,286	-0,469	-0,506	-0,685
TS1	-0,276	-0,273	-0,454	-0,261	-0,480	-0,444	-0,718
P2	-0,266	-0,267	-0,427	-0,220	-0,467	-0,428	-0,729
Mecanismo B							
4MCH	-0,233	-0,233	-0,501	-0,286	-0,469	-0,506	-0,685
TS2	-0,159	-0,330	-0,400	-0,143	-0,546	-0,517	-0,759
INT	-0,155	-0,323	-0,408	-0,133	-0,533	-0,524	-0,757
TS3	-0,230	-0,292	-0,448	-0,162	-0,510	-0,484	-0,743
P2	-0,266	-0,267	-0,427	-0,220	-0,467	-0,428	-0,729
Mecanismo C							
4MCH	-0,233	-0,233	-0,501	-0,286	-0,469	-0,506	-0,685
TS2	-0,329	-0,158	-0,514	-0,372	-0,341	-0,401	-0,677
INT	-0,320	-0,162	-0,517	-0,360	-0,328	-0,409	-0,688
TS3	-0,293	-0,220	-0,477	-0,306	-0,388	-0,431	-0,701
P2	-0,266	-0,267	-0,427	-0,220	-0,467	-0,428	-0,729

Tabla 3.23 Índices de Wiberg para la reacción rDA **4-metilciclohexeno**. MPW1PW91/6-31++G

Estructura	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-C5	C5-C6	C6-C1
Mecanismo A						
B_i^{AMCH}	1,921	1,028	1,009	1,009	1,009	1,028
B_i^{TS1}	1,348	1,550	0,340	1,598	0,340	1,550
B_i^{P2}	1,096	1,912	0,001	2,039	0,000	1,913
% Evolución	69,45	60,93	68,50	57,02	63,29	56,07
Sincronicidad= 0,9565						
Mecanismo B						
Paso lento						
B_i^{AMCH}	1,921	1,029	0,996	-	-	-
B_i^{TS1}	1,454	1,499	0,002	-	-	-
B_i^{P2}	1,447	1,511	0,003	-	-	-
% Evolución	98,5	97,4	100,1	-	-	-
Sincronicidad= 0,9926						
Paso rápido						
B_i^{AMCH}	1,447	1,511	-	1,059	0,978	1,042
B_i^{TS1}	1,277	1,681	-	1,388	0,555	1,318
B_i^{P2}	1,096	1,911	-	1,976	0,000	1,911
% Evolución	48,5	42,5	-	35,9	43,2	31,8
Sincronicidad= 0,9191						
Mecanismo C						
Paso lento						
B_i^{AMCH}	1,921	-	-	-	1,009	1,028
B_i^{TS1}	1,451	-	-	-	0,002	1,504
B_i^{P2}	1,429	-	-	-	0,009	1,527
% Evolución	95,6	-	-	-	100,7	95,3
Sincronicidad= 0,9818						
Paso rápido						
B_i^{AMCH}	1,429	1,054	0,924	1,066	-	1,527
B_i^{TS1}	1,282	1,310	0,543	1,368	-	1,665
B_i^{P2}	1,096	1,911	0,001	1,976	-	1,911
% Evolución	44,1	29,8	41,2	33,2	-	35,9
Sincronicidad= 0,9281						

3.4.5.3 4-vinilciclohexeno

Tabla 3.24 Cargas NBO para la reacción rDA 4-vinilciclohexeno. MPW1PW91/6-31++G

	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C12	C17
Mecanismo A								
4VCH	-0,233	-0,233	-0,495	-0,315	-0,464	-0,506	-0,208	-0,454
TS1	-0,256	-0,284	-0,428	-0,282	-0,469	-0,457	-0,263	-0,452
P3	-0,267	-0,267	-0,427	-0,263	-0,428	-0,426	-0,262	-0,429
Mecanismo B								
4VCH	-0,235	-0,235	-0,508	-0,315	-0,476	-0,508	-0,208	-0,454
TS2	-0,162	-0,330	-0,397	-0,166	-0,528	-0,516	-0,323	-0,397
INT	-0,158	-0,322	-0,403	-0,161	-0,511	-0,517	-0,318	-0,398
TS3	-0,229	-0,289	-0,441	-0,225	-0,476	-0,476	-0,283	-0,418
P3	-0,267	-0,267	-0,427	-0,263	-0,428	-0,426	-0,262	-0,429
Mecanismo C								
4VCH	-0,235	-0,235	-0,508	-0,315	-0,476	-0,508	-0,208	-0,454
TS2	-0,329	-0,157	-0,511	-0,396	-0,330	-0,398	-0,208	-0,455
INT	-0,321	-0,157	-0,516	-0,387	-0,317	-0,406	-0,214	-0,457
TS3	-0,299	-0,214	-0,472	-0,345	-0,368	-0,417	-0,219	-0,456
P3	-0,267	-0,267	-0,427	-0,263	-0,428	-0,426	-0,262	-0,429

Tabla 3.25 Índices de Wiberg para la reacción rDA **4-vinilciclohexeno**. MPW1PW91/6-31++G

Estructura	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-C5	C5-C6	C6-C1
Mecanismo A						
B_i^{AVCH}	1,921	1,028	0,985	0,984	1,009	1,028
B_i^{TS1}	1,337	1,610	0,245	1,468	0,445	1,465
B_i^{P2}	1,096	1,911	0,000	1,883	0,001	1,911
% Evolución	70,83	65,96	75,09	53,84	55,88	49,51
Sincronicidad= 0,9149						
Mecanismo B						
Paso lento						
B_i^{AVCH}	1,921	1,028	0,985	-	-	-
B_i^{TS1}	1,457	1,496	0,002	-	-	-
B_i^{P2}	1,450	1,506	0,002	-	-	-
% Evolución	98,53	98,10	100,01	-	-	-
Sincronicidad= 0,9926						
Paso rápido						
B_i^{AVCH}	1,450	1,506	-	1,051	0,965	1,045
B_i^{TS1}	1,250	1,713	-	1,388	0,495	1,381
B_i^{P2}	1,096	1,911	-	1,883	0,001	1,911
% Evolución	56,5	51,1	-	40,5	48,7	38,8
Sincronicidad= 0,9191						
Mecanismo C						
Paso lento						
B_i^{AVCH}	1,921	-	-	-	1,009	1,028
B_i^{TS1}	1,451	-	-	-	0,002	1,503
B_i^{P2}	1,440	-	-	-	0,003	1,518
% Evolución	97,7	-	-	-	100,1	96,7
Sincronicidad= 0,9748						
Paso rápido						
B_i^{AVCH}	1,440	1,042	0,982	1,031	-	1,518
B_i^{TS1}	1,297	1,287	0,551	1,309	-	1,651
B_i^{P2}	1,096	1,911	0,000	1,883	-	1,911
% Evolución	41,6	28,2	43,8	32,7	-	33,9
Sincronicidad= 0,8126						
<i>Mecanismo molecular</i>						

Al examinar las cargas de los átomos de carbono involucrados en los procesos de formación y ruptura de enlaces en el ciclohexeno (tabla 3.20), se observa un leve aumento de carga en C1 y C2 y en C4 y C5. En ambos pares de carbono, el desarrollo de carga ocurre de forma simétrica y es más marcado para C1-C2, lo que indica que estos dos carbonos asumen parte de la carga de C3 y C4 durante la ruptura C3-C4 y C5-C6. El ligero desarrollo de cargas simétrico y poco marcado sugiere que estas reacciones son de naturaleza levemente polar. Adicionalmente, los índices de Wiberg muestran que la ruptura del enlace C1-C2 es el proceso más avanzado en la coordenada de reacción, seguido de la ruptura C3-C4 y C5-C6; de esta manera la eliminación retro Diels-Alder en el ciclohexeno se produce por la ruptura simultánea de dos enlaces C-C, que está apoyada por el doble enlace en posición alílica. Esto pareciera concordar con el trabajo de Hill y colaboradores (59) que al estudiar la función de onda spin-acoplada (*spin coupled wave function*) en la reacción retro Diels-Alder del norborneno y el ciclohexeno concluyen que la formación y ruptura de enlaces ocurre de forma concertada en un intervalo corto del IRC.

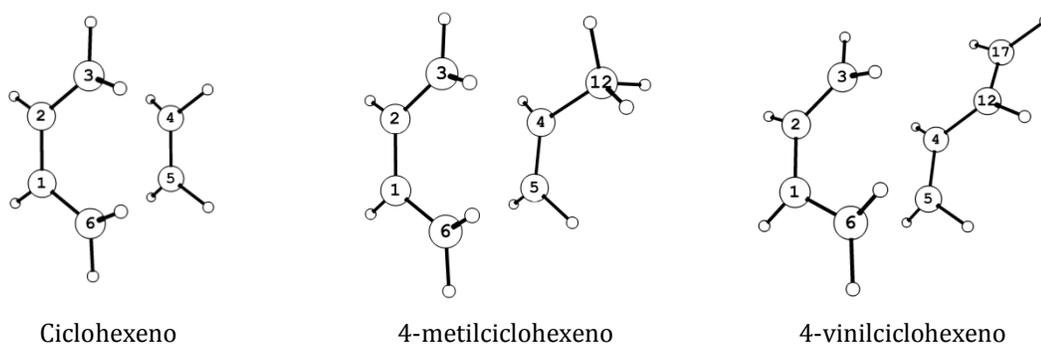


Figura 3.45 Estados de transición del mecanismo A de las tres reacciones rDA

En el caso del 4-metil ciclohexeno y el 4-vinil ciclohexeno la presencia del C12 adyacente al C4 ocasiona que la carga de este carbono en el reactante sea menor que en el ciclohexeno, así como en el estado de transición no se observa el ligero desarrollo de carga. Si además se examina la evolución de los índices de enlace de Wiberg, se observa que la ruptura C3-C4 se hace más avanzada a medida que aumenta la sustitución en C4, para el 4-metilciclohexeno es 68,5% y para el 4-vinilciclohexeno 75,09%, convirtiéndose en el proceso más avanzado en la coordenada de reacción. Este hecho sugiere que no es la polarización de los enlaces C-C lo que conduce a la eliminación, sino el rearrreglo electrónico de los enlaces σ y π de los 6 carbonos que forman el anillo.

Con respecto a la variación de los índices de enlace de Wiberg en los otros átomos de carbono (tablas 3.23 y 3.25), se observa que en el 4-metilciclohexeno la ruptura del enlace C5-C6 mantiene el mismo porcentaje de evolución con respecto al ciclohexeno. La ruptura del enlace π C1-C2 sigue siendo el proceso más avanzado en la coordenada de reacción, seguida de la ruptura C3-C4. Para el 4-vinilciclohexeno la estabilización alílica que produce el grupo vinilo en la posición 4 favorece la ruptura C3-C4, que se convierte en el proceso más avanzado en la coordenada de reacción sobre la ruptura del enlace π C1-C2. También se favorece la formación del enlace π C2-C3 y se retrasa la ruptura de C5-C6 y la formación de los enlaces π C1-C6 y C4-C5. Esto se evidencia en la magnitud de la sincronicidad calculada para el 4-vinilciclohexeno (0,92), que resultó menor a las calculadas para el 4-metilciclohexeno y el ciclohexeno, lo que confirma que el sustituyente vinilo en la posición 4 favorece la ruptura del enlace σ adyacente y favorece la eliminación a través de un estado de transición asimétrico con respecto a los otros dos compuestos.

Mecanismo dirradical

Para el mecanismo B del ciclohexeno se observa que hay una redistribución de la carga electrónica en toda la molécula al formar el intermediario dirradical, estas variaciones son más marcadas que para los mecanismos moleculares. En general, se observa que la variación de la carga en la porción alílica vinculada al carbono 1 sigue el mismo patrón para los mecanismos B y C. Para el mecanismo B del 4MCH y el 4 VCH se observa que en la porción alílica hay una disminución de carga en C1 y C3, mientras que hay un aumento de carga en C2. En C4 hay una disminución de la densidad de carga ya que parte de la población electrónica está compartida con C12, esta variación es más dramática en el 4VCH por la conjugación con C12 y C17. En el caso del mecanismo C la carga aumenta en C1 y disminuye en C2 y C6, mientras que C5 y C4 tienen un comportamiento similar en el que hay una leve disminución de la carga negativa, pero mucho menos marcada que en el caso del mecanismo B.

De lo anterior se puede interpretar que en ambos casos, en el segmento alílico que incluye a C1 y C2, el electrón desapareado está deslocalizado entre los tres carbonos, pero hay una mayor concentración de carga en el carbono medio de este sistema (B/C2, C/C1). También se observa que para los casos del mecanismo B en que hay sustitución en el carbono 4 hay un desarrollo importante de carga en el carbono adyacente (C12), lo que demuestra la participación del grupo sustituyente en la estabilización del electrón desapareado que se encuentra en C4. En los mecanismos C y el mecanismo B del ciclohexeno, donde no hay

sustitución en el carbono C5 del ciclohexeno, los grupos sustituyentes no muestran variación en las cargas, y para C5 se muestra un aumento en la carga sobre este carbono, que coincide con la localización del electrón desapareado sobre este carbono.

Los índices de Wiberg muestran que para estos mecanismos dirradicales, el primer paso de la reacción es muy cercano en la SEP al intermediario dirradical, pues hay una evolución casi del 100% para la ruptura y formación de los enlaces σ y π , lo que coincide con los resultados del análisis de la coordenada de reacción IRC realizado para el ciclohexeno. Adicionalmente, al comparar los mecanismos B y C del 4MCH y el 4VCH se aprecia que el paso lento del mecanismo C está ligeramente más retrasado en la coordenada de reacción con respecto al del mecanismo B, debido al efecto que tiene el grupo sustituyente en este último mecanismo. El paso rápido en ambos casos resulta ser temprano, tal como se observa en el IRC; y esto se evidencia en el porcentaje de evolución de los enlaces, que se encuentra por debajo del 56,5% en todos los casos. También se observa que la interacción del grupo sustituyente del C4 con el electrón desapareado (mecanismo B) favorece la ruptura del segundo enlace C-C (C3-C4) y por esto, los porcentajes de evolución son más avanzados para en el mecanismo B. Nuevamente, el mecanismo B del ciclohexeno, por no tener sustitución en el C4, sigue un patrón más parecido al del mecanismo C del 4MCH y el 4VCH.

3.5 Conclusiones

Los parámetros cinéticos y termodinámicos que se obtuvieron a partir de métodos MP2 y DFT permitieron comparar los mecanismos que se han propuesto para las reacciones retro Diels-Alder de los ciclohexenos. La gran cantidad de funcionales utilizados permitió comparar la capacidad predictiva de los mismos para las tres reacciones utilizadas, obteniéndose resultados satisfactorios. Particularmente:

- El método MP2 describe efectivamente los mecanismos moleculares (A) de los tres sustratos escogidos; pero debido a que es muy susceptible a la contaminación de spin, dio resultados poco confiables para los mecanismos B y C, prediciendo una diferencia de energía B-A o C-A cercana a 100 kJ/mol en todos los casos. Por este motivo se decidió utilizar MPW1PW91/6-31++G para reportar las distancias de enlace y el análisis NBO.
- De los métodos DFT, el funcional que consistentemente predijo energías de activación que reproducían el valor experimental para los tres casos fue el funcional híbrido MPW1PW91. En los tres casos, se observó que la energía de activación calculada para el mecanismo A con este funcional y la base 6-31++G coincidía con los valores experimentales reportados por Tsang y Sakay.
- El mecanismo B resultó tener una diferencia de alrededor de 25 kJ/mol con respecto al mecanismo A (exceptuando el 4VCH). A las altas temperaturas que se requieren para que se lleve a cabo esta reacción es posible que una pequeña fracción de las moléculas adquiriera la energía suficiente para atravesar la SEP a través de la ruta dirradical y esto explicaría el pequeño porcentaje de etileno deuterado *trans* que obtuvieron Lewis y colaboradores (34) alrededor de 1000K. En este estudio el porcentaje aumentaba al subir la temperatura a más de 1200K y esto es consistente con nuestra propuesta.
- El caso del mecanismo B del 4-VCH fue el único para el que se predijo un resultado erróneo, en el que el mecanismo dirradical está favorecido en unos 17 kJ/mol con respecto al mecanismo molecular. Como se discutió anteriormente esto puede estar relacionado a errores en la parte de intercambio y correlación del funcional al describir un sistema dirradical doblemente conjugado con un sistema alílico. Estos resultados también fueron obtenidos para este sistema por Houk y colaboradores

utilizando métodos MCSCF que no están sujetos a contaminación de spín (56). Sin embargo, debido a que el valor experimental coincide con el mecanismo A se tomó este último como el mecanismo más probable.

- Los funcionales que incluyen corrección por dispersión, en particular CAM-B3LYP, predicen sistemas dirradicales más estables que los demás funcionales ya que la diferencia de B-A es de 19 y 6 kJ/mol para el CHN y el 4MCH respectivamente; mientras que para el 4VCH se supone que el mecanismo dirradical está favorecido en 32kJ/mol.
- El único de los funcionales que pareciera predecir correctamente la energía de activación de los mecanismos A, B y C del 4VCH es el funcional meta GGA M062X, sin embargo si se examinan los resultados del CHN y el 4MCH se observará para los sistemas dirradicales predice energías de activación que son superiores en 20 kJ/mol de las predichas por MPW1PW91 o M06, esto posiblemente porque posee un alto porcentaje de intercambio HF (54%).
- Finalmente, con el análisis de los orbitales naturales se observa que el desarrollo de carga en los carbonos involucrados es muy pequeño para catalogar esta reacción como polar; sin embargo, al calcular el porcentaje de evolución en la formación y rompimiento de enlaces se observa que no todos los procesos ocurren en la misma extensión o al mismo tiempo, por lo que se puede catalogar a esta reacción como una eliminación no-sincrónica y levemente polar. Estos resultados también apoyan la propuesta de Hill y colaboradores (59), que propone el rearreglo electrónico casi simétrico de los electrones σ y π involucrados en un mecanismo concertado.
- Debido a que la función de onda con la que se calculan los orbitales naturales en los mecanismos dirradicales está contaminada por el spin, los resultados obtenidos para el NBO podrían ser un poco menos confiables, sin embargo son consistentes con lo esperado. Se observa que hay una alta tendencia a la sincronidad y que este mecanismo tampoco es polar, por lo que es consistente con los resultados esperados para un mecanismo dirradical.

4 Ciclohexadienos.

Reacciones en fase gas de eliminación de hidrógeno.

4.1 Estudios preliminares de las reacciones de deshidrogenación

Las reacciones de deshidrogenación de hidrocarburos son muy estudiadas debido al papel que tienen en la obtención de hidrógeno y las aplicaciones industriales de alto rendimiento a las que están vinculadas, tales como el reformado de petróleo basado en níquel. En esta área, una de las más prolíficas es el estudio de la deshidrogenación de hidrocarburos soportados sobre metales de transición, como por ejemplo el platino y el níquel, y el efecto catalítico de estos sobre la reacción (14). La mayoría de los estudios experimentales de deshidrogenación de hidrocarburos cíclicos sobre metales de transición están relacionados a compuestos de 6 carbonos tales como ciclohexano, ciclohexeno, benceno, ciclohexadienos o 1-methyl-1-ciclohexeno, entre otros; encontrándose que la deshidrogenación del ciclohexeno ocurre a través de la formación de ciclohexadienos o de especies alílicas (60). Otros trabajos también muestran los usos que tienen los hidrocarburos de 5 y 6 carbonos como sustratos de prueba para la actividad catalítica de metales de transición como níquel y platino, por lo que se han realizado diversos trabajos teóricos y experimentales en esta área (14) (61). Sin embargo, son pocas las investigaciones que se enfocan en el estudio de reacciones de eliminación de hidrógeno no catalizadas, particularmente en fase gaseosa. El hecho de que la eliminación de hidrógeno en 1,4-ciclohexadienos sea posible en ausencia de un catalizador y en fase gaseosa, suscita cuestionamientos en relación a los factores que originan este proceso, como por ejemplo una posible polarización de los átomos de hidrógeno involucrados en la eliminación.

Adicionalmente, es un aspecto interesante que la deshidrogenación de 1,4-ciclohexadienos esté clasificada como una reacción pericíclica única en su clase (62), ya que no entra dentro de las clasificaciones establecidas para las reacciones pericíclicas clásicas, pues involucra la ruptura de dos enlaces σ y la formación de un enlace σ y un enlace π . En este sentido, se ha propuesto caracterizar el mecanismo de esta reacción y verificar si hay alguna relación con los resultados obtenidos para las reacciones retro Diels-Alder descritas en la sección 3, con respecto a la naturaleza pericíclica de estas dos reacciones.

Con respecto a las investigaciones previas que existen sobre este tema, hay una serie de trabajos reportados por Frei y colaboradores relacionados a la cinética de eliminación de hidrógeno en fase gas de 7 ciclohexadienos, que sirven de patrón de comparación para el modelaje teórico de estos procesos. Por otra parte, los trabajos teóricos que se han hecho en esta área son muy escasos, por lo que se espera que este estudio pueda contribuir a la elucidación mecanística y a la verificación de diferentes niveles de teoría para describir este tipo de reacciones.

4.1.1 Estudios cinéticos experimentales de eliminación de hidrógeno.

Uno de los primeros estudios que reporta la eliminación de hidrógeno en una reacción no catalizada fue la investigación realizada por Ellis y colaboradores (15), quienes reportan la formación de 1,4-ciclohexadieno como uno de los productos de la isomerización térmica del biciclo [3,1,0]-2-ciclohexeno en fase gas, para el que se obtuvo además 1,3-ciclohexadieno y benceno (Fig. 4.1). La velocidad de la reacción resultó ser de primer orden y, de acuerdo a los resultados, el mecanismo propuesto para esta reacción consiste en la formación de un intermediario dirradical, estabilizado por el sistema alílico, que puede experimentar una migración de hidrógeno desde dos átomos de carbono diferentes, produciendo así 1,3 y 1,4 ciclohexadieno.

El benceno encontrado se adjudicó a la deshidrogenación de 1,4-ciclohexadieno, el cual se descompone produciendo benceno e hidrógeno y siguiendo una cinética de primer orden. Ellis propone que la eliminación de hidrógeno molecular es de un solo paso, en el que la molécula adquiere una conformación de bote. Esta misma razón permite explicar que el benceno no proviene de la deshidrogenación del 1,3-ciclohexadieno, pues en ese caso, el solapamiento de los orbitales adyacentes no es posible, y como consecuencia, la deshidrogenación de este sustrato requiere muy altas temperaturas y procesos vía radical libre.

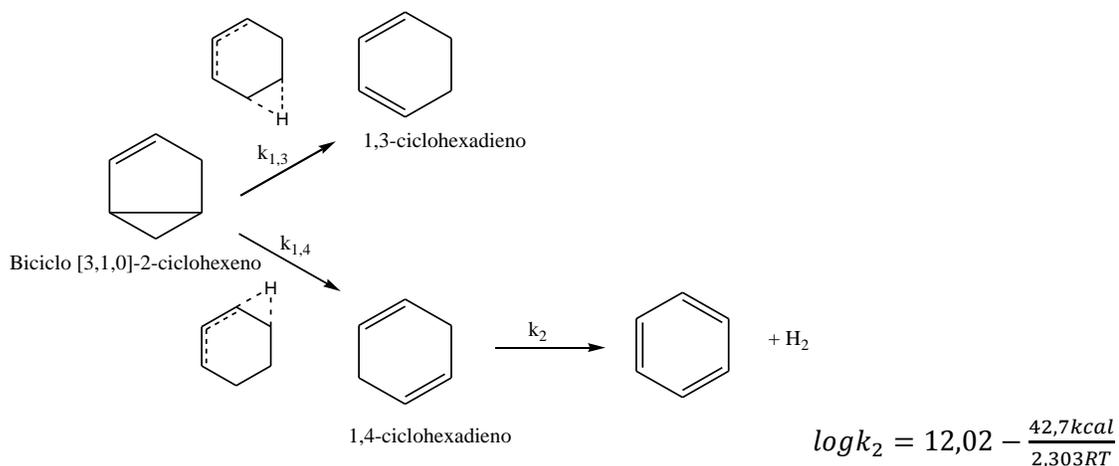


Figura 4.1. Resultados obtenidos por Ellis y colaboradores para la descomposición del bicyclo [3,1,0]-2-ciclohexeno y del 1,4 ciclohexadieno

Posteriormente, Benson y colaboradores (16) repitieron el estudio de la cinética de deshidrogenación del 1,4-ciclohexeno en un sistema estático de vacío, con el fin de corregir los posibles errores del estudio de Ellis, para quien la deshidrogenación era una reacción secundaria. Benson reportó una ecuación de Arrhenius con valores ligeramente diferentes, pero que concuerdan con los resultados y con la propuesta mecanística de Ellis para la deshidrogenación del 1,4-ciclohexadieno.

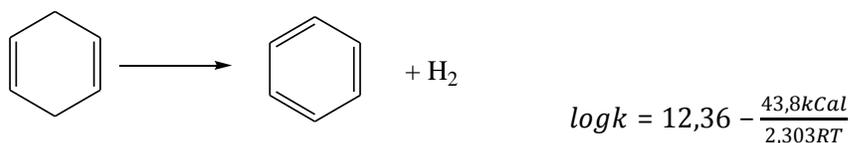


Figura 4.2 Resultados obtenidos por Benson y colaboradores para la descomposición del 1,4-ciclohexadieno

Con el fin de conocer el efecto que tienen sustituyentes alquílicos sobre la cinética de esta reacción en fase gas, Frey y colaboradores estudiaron el efecto del grupo metilo en las posiciones 1 y 3 del 1,4-ciclohexadieno (17) (18). Las reacciones de eliminación resultaron ser unimoleculares y homogéneas, produciendo en ambos casos hidrógeno molecular y tolueno. La cinética de eliminación del 1-metil-1,4-ciclohexadieno se estudió en un intervalo de temperaturas entre 314°C y 362°C. Frey concluye que la energía de activación es relativamente baja debido a que el complejo activado debe tener carácter aromático y ser muy

parecido al producto, tolueno. También resalta que hay una pérdida de entropía asociada a la conformación de bote que debe adquirir la molécula para eliminar hidrógeno.

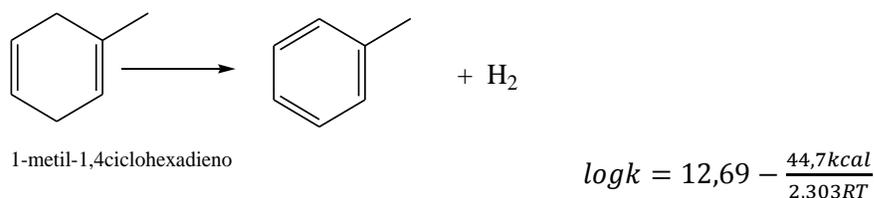


Figura 4.3 Deshidrogenación del 1-metil-1,4-ciclohexadieno

El 3-metil-1,4-ciclohexadieno (18) se estudió en un intervalo de temperaturas comprendido entre los 291°C y los 341°C. Frey propone que esta reacción debe proceder igual a la deshidrogenación del 1-metil-1,4-ciclohexadieno, aun cuando resalta que esperaban encontrar benceno y metano como resultado de la participación del grupo metilo en una reacción competitiva. La reacción que produce benceno y metano es alrededor de 10 kcal más exotérmica que la formación de tolueno e hidrógeno; sin embargo en el estado de transición, el solapamiento de los dos orbitales *s* del hidrógeno es mucho más efectivo que el solapamiento de un orbital *s* con un orbital *sp*³ del carbono del grupo metilo, que requiere una distorsión considerable en el estado de transición. Por lo tanto, el estado de transición correspondiente a la deshidrogenación debe tener una energía de activación menor.

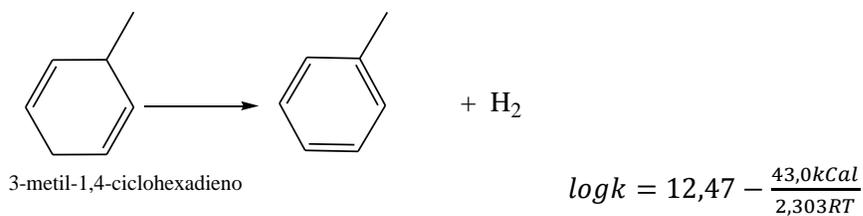


Figura 4.4 Deshidrogenación del 3-metil-1,4-ciclohexadieno

Frey también señala que, considerando el error experimental, las entropías de activación (que se obtienen a partir del valor de $\log A$), deberían ser iguales para ambas reacciones, mientras que la diferencia en la energía de activación (1,74 kcal) se adjudica a la diferencia en la entalpía de los reactantes

Posteriormente, Frey y colaboradores incluyeron en su trabajo la cinética de deshidrogenación de 1,4-ciclohexadienos sustituidos con otros grupos alquilo. En un nuevo trabajo reportan la cinética de deshidrogenación en fase gas para el *cis*-3,6-dimetil-1,4-ciclohexadieno; el *trans*-3,6-dimetil-1,4-ciclohexadieno y el 3,3,6,6-tetrametil-1,4-ciclohexadieno (19). La cinética de deshidrogenación del primero de estos sustratos resultó ser unimolecular y homogénea. En el intervalo de temperaturas estudiado (263,8°C-313,5°C) los productos encontrados fueron hidrógeno molecular y *p*-xileno. De acuerdo a los autores, se espera que el mecanismo a través del cual procede esta reacción sea el mismo que para los derivados 1-metil y 3-metil. La energía de activación es 1,2kcal más baja que la deshidrogenación del 3-metil-1,4-ciclohexadieno, y los autores sugieren que la diferencia se debe a la estabilidad de los reactantes, debido a que el factor entrópico pareciera no variar entre los diferentes sustratos.

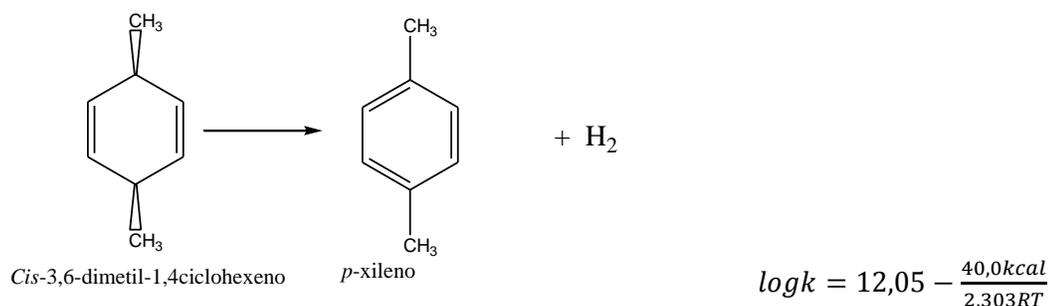


Figura 4.5 Deshidrogenación del *Cis*-3,6-dimetil-1,4-ciclohexadieno y ecuación de Arrhenius

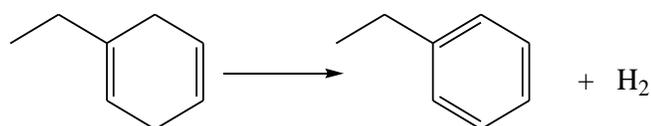
Por el contrario, la deshidrogenación del isómero *trans* transcurre a una temperatura bastante mayor (345°C-444°C), a través de un mecanismo complejo vía radical libre en cadena, para el cual no se determinó la ecuación de Arrhenius, debido al comportamiento errático que tienen los radicales libres. Los productos reportados fueron tolueno, etano y metano. De la misma manera, la descomposición del 3,3,6,6-tetrametil-1,4-ciclohexadieno involucra la formación de radicales metilo, por lo que una posible eliminación unimolecular de etano podría ser un proceso menor, siendo el mecanismo principal la formación de radicales libres vía radical libre en cadena.

Posteriormente, Cocks y colaboradores (20) utilizaron un sistema estático de vacío para estudiar la cinética de deshidrogenación de otros 1,4-ciclohexadienos sustituidos (1-etil-1,4-ciclohexadieno, 1,2-dimetil-1,4-ciclohexadieno y biciclo [4.3.0]nona-3,6(1)-dieno con el fin de

poder encontrar algunos de los parámetros que afectan la energía de activación de estas reacciones y crear una correlación estructura-actividad. Los resultados muestran que los tres procesos experimentan una deshidrogenación unimolecular y homogénea en el rango de temperaturas estudiado. Los autores resaltan que la eliminación de hidrógeno en 1,4-ciclohexadienos sustituidos en las posiciones 1 o 1 y 2 son muy similares, por lo que errores sistemáticos en las mediciones producen cambios significativos en los parámetros A y E_a de la ecuación de Arrhenius.

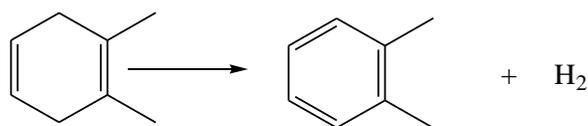
Tabla 4.1. Comparación de la energía libre de activación y velocidades relativas para la deshidrogenación de varios 1,4-ciclohexadienos a 600K

Compuesto	ΔG^\ddagger (600K) kcal/mol	Velocidades relativas (600K)
1,4 ciclohexadieno (CHD)	46,82	1,0
1-metil 1,4-CHD	46,82	1,0
1-etil 1,4-CHD	46,82	1,0
1,2-dimetil-1,4-CHD	45,33	1,5
Biciclononadieno	48,98	0,07



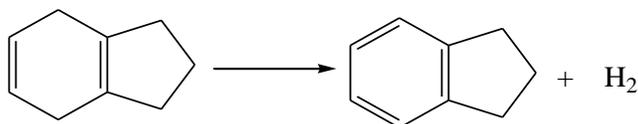
1-etil-1,4-ciclohexadieno

$$\log k = 13,12 - \frac{45,9kcal}{2,303RT}$$



1,2-dimetil-1,4-ciclohexadieno

$$\log k = 12,36 - \frac{43,7kcal}{2,303RT}$$



$$\log k = 12,36 - \frac{48,58kcal}{2,3RT}$$

Figura 4.6 Resultados obtenidos por Cocks y colaboradores.

4.1.2 Estudios experimentales con sustitución isotópica

También se ha estudiado el 1,4-ciclohexadieno con sustitución isotópica, con el fin de verificar los posibles cambios estereoquímicos involucrados con la reacción. Uno de estos estudios fue publicado por Fleming y colaboradores (63), quienes sintetizaron *Cis* 3,6-1,4-ciclohexadieno- d_2 . Este isómero pierde hidrógeno estereoespecíficamente, pues se obtiene como producto benceno- d_1 , lo que es indicativo de un mecanismo concertado.

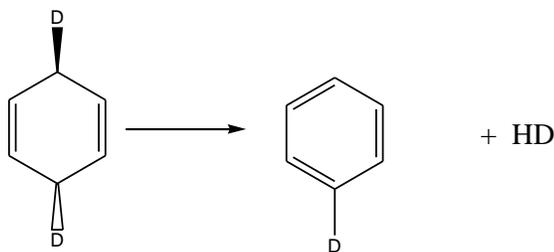


Figura 4.7 Evidencia de un mecanismo concertado utilizando marcaje isotópico

4.1.3 Estudios teóricos

La deshidrogenación de 1,4-ciclohexadienos en fase gas ha sido muy poco estudiada teóricamente; sin embargo, existen investigaciones teóricas de diversa índole que proporcionan información sobre los métodos teóricos más adecuados para analizar estos sustratos. Algunos de estos estudios se encuentran enfocados en las áreas de fotoquímica, cinética, dinámica y el estudio de deshidrogenación de hidrocarburos soportados sobre catalizadores metálicos y no metálicos. A continuación se revisan algunos de los más relevantes.

Cromwell y colaboradores (64) realizaron un estudio sobre la dinámica de eliminación de H_2 en 1,4-ciclohexadieno, en el que reportan la distribución de energía entre los estados traslacionales, rotacionales, vibracionales para el hidrógeno molecular generado en la fotodisociación del 1,4-ciclohexadieno (1,4CHD). Esto les permitió inferir datos sobre la naturaleza de la superficie de energía potencial cerca del estado de transición. Entre los resultados obtenidos resalta que la distribución de energía vibracional es característica de un estado de transición bastante compacto mientras que la distribución de energía rotacional es característica de un estado de transición simétrico, en el cual los dos átomos de hidrógeno se separan simultáneamente. Un aspecto interesante es dinámica de un movimiento tipo

“helicóptero” en el plano paralelo al benceno, que muestra el H₂ generado en la fotodisociación.

Con base en el trabajo anterior, Rico y colaboradores (65) realizaron cálculos *ab-initio* de algunos aspectos de la superficie de energía potencial para la deshidrogenación del 1,4-ciclohexadieno (1,4CHD). Los autores presentaron las estructuras, energías y frecuencias vibracionales armónicas para el reactante, el estado de transición y los productos; centrandose en la investigación en la estructura del estado de transición. Se trabajó con el método de multiconfiguraciones, para lo que se definió un espacio activo de 8 electrones y 8 orbitales moleculares. En el caso del 1,4-ciclohexadieno, estos son dos pares de orbitales π C-C enlazantes y antienlazantes, y los dos pares de enlaces σ C-H enlazantes y antienlazantes, que son modificados en la reacción. Para el benceno y el H₂, estos corresponden a los seis orbitales π del benceno y al par σ enlazante-antienlazante del H-H.

Los cambios en la estructura electrónica se describieron con el método de multiconfiguraciones, (MCSCF); que incluye todas las posibles configuraciones *singlete* distribuidas en los ocho orbitales moleculares activos, correspondiendo a un total de 1764. Para este estudio además se utilizaron tres conjuntos base: STO-3G, 6-31G y la base 6-31G(d,p).

Con respecto a la estructura del 1,4CHD existía controversia, ya que algunos estudios experimentales proponían que mantenía una estructura plana y en otros se insistía en la estructura tipo bote. El estudio de Rico y colaboradores, confirma que la estructura plana se encuentra localizada en un mínimo. Con respecto al estado de transición, las tres bases utilizadas conducen a la misma estructura en forma de bote y con simetría C_{2v}. Los autores también analizan las frecuencias vibracionales obtenidas para el estado de transición con el fin de identificar alguna vibración que conduzca al movimiento helicoidal de la molécula de hidrógeno formada. Este movimiento debería correlacionarse con una vibración tipo *twisting*, un movimiento para el cual el H₂ gira en un sentido y el anillo gira en sentido contrario. Rico propone que el modo normal de vibración que parece corresponder a este movimiento es el que se encuentra a 1394cm⁻¹ al nivel 6-31G.

A continuación se resumen los resultados de Rico y colaboradores

Nivel de teoría	Conjunto base	CHD	Estado de transición (kcal)	Benceno + H ₂ (kcal)
Experimental		0,0	43,8	-6,5
MCSCF	STO-3G	0,0	80,3	4,9
MCSCF	6-31G	0,0	58,1	-14,3
MCSCF	6-31G(d,p)	0,0	60,1	-9,3

Posteriormente, Zilberg y colaboradores (66) realizaron un estudio teórico sobre la reacción fotoquímica del 1,4-ciclohexadieno en solución y en fase gas, en la que se involucra el movimiento helicoidal con que el H₂ deja la molécula de benceno. Los mecanismos de reacción aquí estudiados conducen a intermediarios diradicales que están asociados a estados excitados que se estudian con un modelo de intersecciones cónicas en la superficie de energía potencial. Aun cuando estos modelos escapan a los objetivos planteados para este trabajo, las energías y estructuras de las intersecciones cónicas y algunos intermediarios importantes fueron calculadas con métodos de mecánica cuántica, por lo que la metodología es de interés en esta investigación. En este sentido, se utilizó el programa GAMESS y se escogieron métodos de multiconfiguraciones (MCSCF) con una base de valencia dividida DZV para modelar este sistema.

Otro estudio publicado por De Feyter y colaboradores (67) utiliza la dinámica de femtosegundos para estudiar la eliminación de hidrógeno en el 1,4-ciclohexadieno (1,4CHD) experimentalmente, y los resultados fueron verificados con cálculos teóricos. La SEP del estado fundamental del 1,4CHD fue caracterizada con B3LYP/6-31G(d). Se optimizaron las estructuras correspondientes a reactantes, intermediarios y estados de transición, las cuales fueron caracterizadas como puntos mínimos o de ensilladura de acuerdo al análisis vibracional que se hizo a cada estructura obtenida. Adicionalmente, con este análisis se obtuvo la corrección al ZPE. Los cálculos relacionados a especies de capa cerrada se realizaron considerando una función de onda restringida, mientras que para las especies de capa abierta se utilizó una función de onda no restringida (UB3LYP). También se efectuó un análisis IRC para confirmar que el estado de transición fuera el correspondiente a la reacción estudiada. Los cálculos fueron realizados con las versiones 94 y 98 del *software* Gaussian.

La energía de activación obtenida con este método fue 46,8 kcal, mientras que el valor experimental es 43,8 kcal. La eliminación de H₂ es un proceso permitido por simetría en la

SEP del estado fundamental, lo que concuerda con Woodward y Hoffman. Con respecto al estudio de los estados excitados y de los mecanismos radicales, los autores encontraron que el proceso dominante es la eliminación concertada de H₂, dependiendo del origen de la excitación molecular.

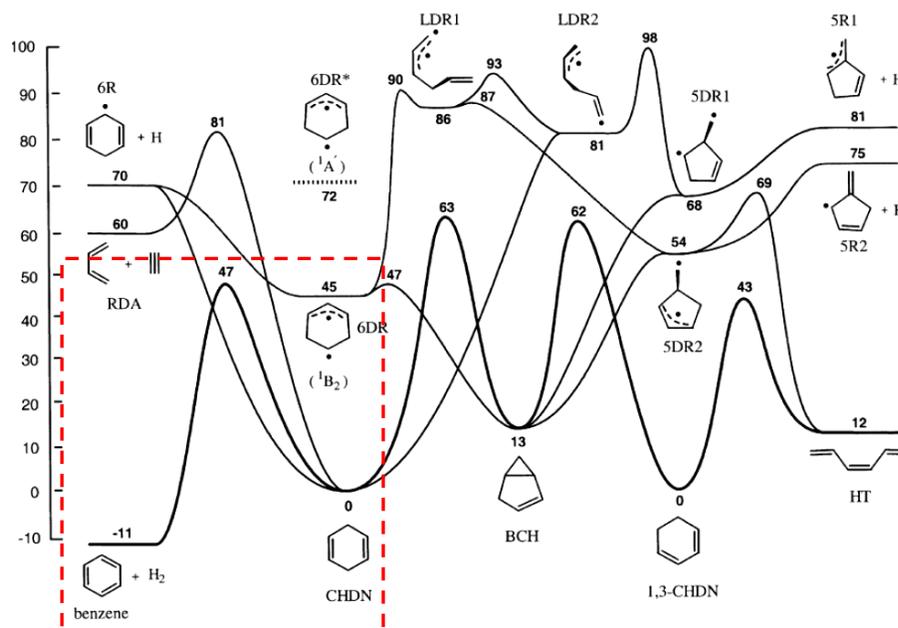


Figura 4.8. SEP calculada con B3LYP 6-31G(d) para varias rutas de reacción para el 1,4CHD, incluyendo intermediarios (di)radicales

Las investigaciones experimentales y teóricas que se han reseñado sugieren que el mecanismo de eliminación de hidrógeno en 1,4-ciclohexadienos está influenciado por diferentes aspectos que dependen del ambiente molecular; así, efectos entrópicos, electrónicos, inductivos y de hiperconjugación parecieran afectar sutilmente a cada reacción, por lo que un estudio teórico de este mecanismo podría aclarar cuáles de estos efectos favorecen o no esta reacción y cómo lo hacen. Esta información no solo es valiosa con respecto a la naturaleza de los mecanismos de reacciones orgánicas, sino que puede ser utilizada en investigaciones orientadas al diseño de catalizadores más efectivos en reacciones de deshidrogenación. También, con la metodología que se propone, se podrá evaluar la capacidad predictiva de funcionales desarrollados más recientemente, tales como CAM-B3LYP o M062X.

4.2 *Objetivos generales y específicos de la investigación en ciclohexadienos.*

El objetivo de este trabajo es modelar con métodos *ab-initio* y DFT el mecanismo de deshidrogenación en fase gas de siete ciclohexadienos: 1,4-ciclohexadieno, 1-metil 1,4-ciclohexadieno, 3-metil 1,4-ciclohexadieno, 3,6-dimetil 1,4-ciclohexadieno, 1-etil 1,4-ciclohexadieno, 1,2-dimetil 1,4-ciclohexadieno y biciclo [4.3.0]nona-3,6(1)-dieno; para identificar los factores que son determinantes en la eliminación unimolecular, homogénea y en fase gas de hidrógeno de estos ciclohexadienos, así como las características del estado de transición y el mecanismo de reacción. Los objetivos específicos que se propusieron en la investigación fueron:

- Utilizar la metodología propuesta por Peng y Schlegel (42) (43) para localizar estados de transición utilizando métodos de estructura electrónica. Este procedimiento involucra:
 - Obtener las geometrías optimizadas del reactante y de los productos de cada reacción.
 - Emplear métodos de tránsito sincrónico (STQN) para obtener las geometrías optimizadas de los estados de transición que caracterizan a cada mecanismo.
- Calcular las frecuencias vibracionales de los reactantes, intermediarios, productos y estados de transición. Esta información permite verificar la naturaleza de cada estructura en la SEP (mínimos o puntos de ensilladura de primer orden) y también se obtiene la corrección térmica a la energía del punto cero (ZPE), y los parámetros termodinámicos de activación (ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger).
- Calcular los parámetros cinéticos de activación (E_a y $\log A$) a partir de los parámetros termodinámicos de activación que se obtienen del análisis vibracional.
- Comparar los resultados obtenidos teóricamente con los resultados experimentales, con el fin de verificar la capacidad de los métodos empleados para reproducir los resultados experimentales.
- Verificar mediante el cálculo del camino intrínseco de reacción o IRC que los estados de transición obtenidos conectan efectivamente los reactantes y los productos, y así mismo conocer la forma de la SEP en las cercanías del estado de transición.
- Comparar entre sí los parámetros de activación que se obtienen teóricamente a partir de diferentes niveles de teoría y conjunto base:

- Conjuntos base de Pople 6-31G con diversas combinaciones de base extendida y/o polarizada.
- Cálculos *ab initio* basados en la teoría de perturbaciones MP2
- Cálculos basados en la teoría del funcional de densidad (DFT) empleando diversos funcionales híbridos tradicionales tales como B3LYP, MPW1PW91 y PBEPBE; y otros recientemente desarrollados, como la serie M06 desarrollada por Zhao y Truhlar (44) o algunos que incluyen efectos de dispersión y que no han sido reportados antes con este tipo de problema.
- Utilizar varios niveles de teoría *ab initio* y DFT, con el fin de establecer cuál de estos reproduce adecuadamente los datos cinéticos obtenidos a partir de los experimentos.
- Obtener los orbitales naturales (NBO) para a partir de estos reportar las cargas atómicas y los índices atómicos de Wiberg, para calcular los órdenes de enlace y la sincronidad de la reacción utilizando el concepto desarrollado por Moyano y colaboradores (45).
- Hacer el análisis topológico de Bader para las siete reacciones estudiadas y calcular las cargas atómicas con esta metodología, para comparar estos resultados con los obtenidos con el análisis NBO y complementar la información obtenida de los cálculos teóricos sobre la naturaleza del mecanismo de esta reacción.
- Utilizar la información obtenida de los cálculos computacionales para comparar las energías correspondientes a los mecanismos propuestos y las características geométricas de los estados de transición reportados, con el fin de tener un perfil de la coordenada de reacción.
- Analizar el efecto que tienen los sustituyentes alquílicos sobre el mecanismo de eliminación de hidrógeno en los ciclohexadienos; comparando los cambios geométricos que se originan en los estados de transición de cada mecanismo, así como la distribución de cargas, el porcentaje de evolución de los enlaces que se modifican en el transcurso de la reacción y la información que proviene del análisis topológico de la densidad de carga electrónica.

4.3 Metodología computacional

4.3.1 Equipos y programas

Al igual que para la serie de los ciclohexenos, este proyecto se llevó a cabo de manera conjunta con el laboratorio de Físicoquímica Orgánica y el laboratorio de Química Computacional del Centro de Química del IVIC y, en su primera etapa, el laboratorio de Físicoquímica Orgánica Computacional de la escuela de Química de la UCV, que cuentan con los siguientes equipos:

- Clúster de cálculo compuesto de 8 nodos Dell Power Edge (IVIC)
 - Número de procesadores: 8 cpu por nodo
 - Memoria: 16 GB por nodo
 - Procesador: aproximadamente 2,66GHz por procesador
 - Sistema operativo: Linux Centoos
- PC con procesador Intel Pentium I3-2100® 3.10 GHz, Memoria 4GB de RAM. S.O Windows 7 64bits. (IVIC)
- PC con procesador Intel Pentium Quadcore® 2,8 GHz, Memoria 4GB de RAM. S.O Windows 7 (UCV)

Todos los cálculos de realizaron con el software Gaussian03 (implementado en el clúster de cálculo) y Gaussian09 (instalado en la computadoras personales). Se realizaron algunos cálculos de prueba con GAMESS (46) ver. 11/8/2011) y DeMon2k (47) (ver. 3.0.4 4/2011), que están configurados en el portal IVICChem que se desarrolla en el laboratorio de Química Computacional del IVIC.

Para el análisis topológico de la densidad electrónica se utilizaron los programas Multiwfn, un software libre desarrollado por la Universidad de Ciencia y Tecnología de Beijing, China (68); y la versión estándar de AIMALL, que tiene licencia gratuita (69).

4.3.2 Métodos computacionales

La optimización de reactantes y productos fue llevada a cabo con *Gaussian03* y se utilizó *Gaussian09* para cálculos con los funcionales más recientemente desarrollados. A continuación se resumen los niveles de teoría empleados y los conjuntos base.

Tabla 4.2 Conjuntos base y niveles de teoría que se utilizaron en la investigación

<i>Conjunto base</i>	<i>Gaussian03</i>		<i>Gaussian09</i>	
6-31G	MP2	<i>(ab-initio)</i>	CAM-B3LYP	(DFT)
6-31G(d,p)	B3LYP	(DFT)	wB97XD	
6-31++G(d,p)	MPW1PW91		M062X	
	PBEPBE		M06	

Se utilizaron los criterios de convergencia predeterminados en Gaussian:

- Máximo componente de la fuerza debe estar debajo del valor 0,00045.
- Límite de tolerancia de la media cuadrática definido en 0,0003.
- El desplazamiento calculado para el próximo paso debe ser menor que el valor 0,0018 y la media cuadrática del mismo bajo 0,0012 (48).

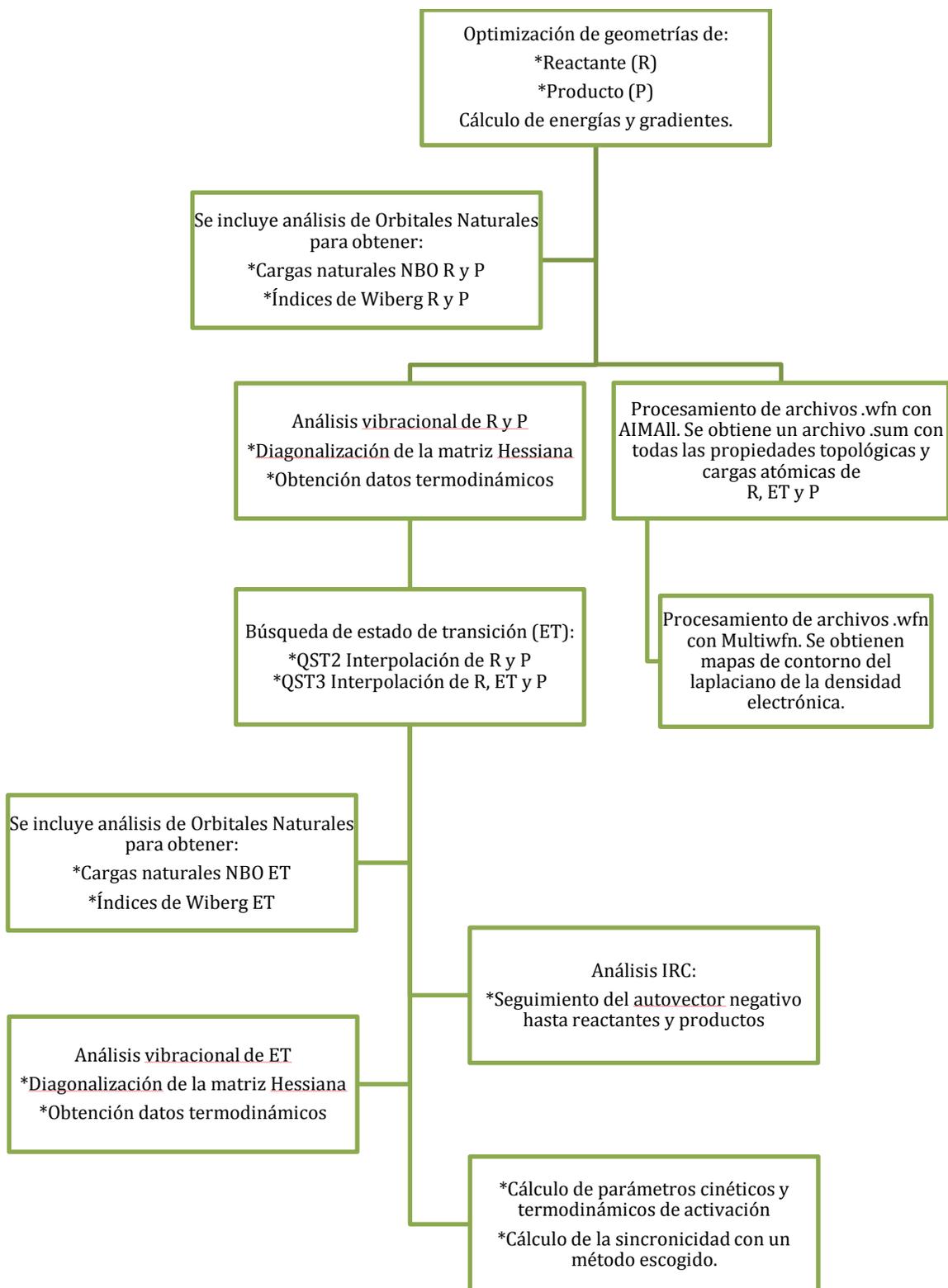
La metodología seguida fue en general la misma que para la serie de los ciclohexenos: La obtención de los estados de transición se realizó inicialmente con DFT, por ser más rápido y de más fácil convergencia que MP2, y la base más pequeña, 6-31G. Luego se utilizó el método de transito sincrónico cuadrático (STQN) que interpola las estructuras de los reactantes, los productos y una estructura tentativa de estado de transición, QST3. Esta estructura, se corroboró con el análisis vibracional y con el camino de reacción IRC se comprobó que efectivamente conectara el reactante y el producto de dicha reacción. Este resultado se utilizó en los QST3 que se realizaron con otros niveles de teoría y bases más grandes. Inicialmente se trabajó con las bases 6-31G, 6-31G(d,p) y 6-31++G(d,p) y debido a que los resultados fueron satisfactorios se continuó trabajando con este nivel de teoría. Se siguió el mismo esquema general que se incluyó en la sección 3.3.2.

Hay que destacar que con los sustratos simétricos, como el 1,4-ciclohexeno o el 3,6-dimetil-ciclohexadieno, se restringieron las aproximaciones derivadas de la simetría molecular

durante el análisis vibracional utilizando el comando NOSYMM, ya que en estos casos en que el grupo puntual es C_2 , el programa automáticamente simplifica los cálculos haciendo diferentes aproximaciones con base en la la simetría y se obtienen valores que difieren en la entropía de activación.

Con las estructuras optimizadas también se calcularon los orbitales naturales NBO. A partir de estos se obtuvo la carga natural NBO y la matriz de Wiberg con los órdenes de enlace, a partir de los que se calculó la sincronidad de cada reacción.

Para el análisis topológico de la densidad electrónica de carga se especificó en Gaussian que al finalizar el cálculo se generara un archivo .wfn; que puede ser abierto por los programas Multiwfn y AIMALL. Debido a que la licencia gratuita de AIMALL solo genera gráficos para sistemas con menos de 12 carbonos, la visualización de los puntos críticos y el grafo molecular se verificó con el software Multiwfn, mientras que las propiedades topológicas de los puntos críticos fueron las obtenidas con AIMALL, y que se encuentran en el archivo .sum generado por la suite AIMQB de este programa. Para generar los gráficos de contorno con Multiwfn se dejaron los parámetros que trae por defecto Multiwfn. Los parámetros topológicos y las cargas obtenidas con AIMALL se obtuvieron con el algoritmo que trae por defecto AIMALL que es Proaim como primera opción, a menos que haya problemas de convergencia (69).



4.4 Resultados y discusión.

La descomposición térmica de 1,4-ciclohexadieno y 1,4-ciclohexadienos sustituidos produce hidrógeno molecular y la correspondiente especie aromática que puede ser e.g benceno, tolueno o xileno, dependiendo de los reactantes, y se propone que todos siguen el mismo mecanismo de deshidrogenación, en el que hay una ruptura simultánea de los dos enlaces σ C-H, mientras se forma al mismo tiempo un enlace σ H-H y un enlace π C-C. De acuerdo a los resultados experimentales, no hay otros productos que puedan sugerir la existencia de reacciones colaterales o competitivas, por lo que sólo se modeló este mecanismo.

4.4.1 Optimización de reactantes, productos y estados de transición

Los reactantes y productos de las 7 reacciones fueron modelados con todos los niveles de teoría contemplados en la tabla 4.2. El cálculo de las frecuencias vibracionales corroboró cada estructura como un mínimo en la SEP e incluyó la corrección de la energía de punto cero (ZPE) al cálculo de las demás cantidades termodinámicas como la entropía, la entalpía y la energía libre. Luego estas estructuras se utilizaron para localizar el estado de transición con el método de tránsito sincrónico cuadrático de Schlegel (42) y con el análisis vibracional se corroboró que este fuera un punto de ensilladura de primer orden.

4.4.2 Parámetros cinéticos y termodinámicos de activación

Estos parámetros se calcularon a partir de las cantidades termodinámicas que reporta Gaussian a una temperatura y presión específicas; que en este caso fueron 611K y 0,0434 atm. Estos valores se establecieron tomando un promedio aproximado de la temperatura y la presión a las que se realizaron los experimentos cinéticos de las siete reacciones escogidas. El esquema general del mecanismo de reacción propuesto es el siguiente:

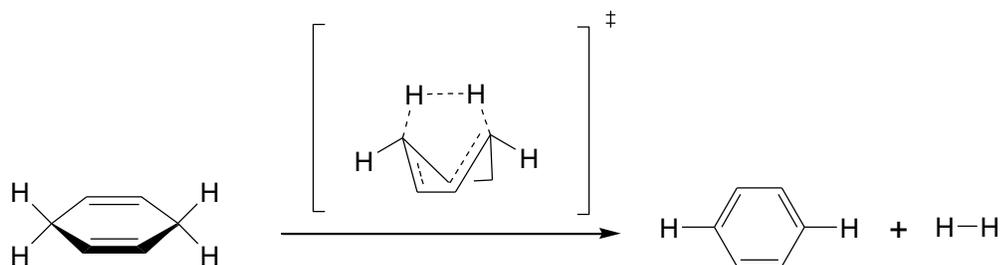


Figura 4.9. Esquema general para la deshidrogenación de 1,4-ciclohexadienos

4.4.2.1 1,4-ciclohexadieno

Tabla 4.3 Parámetros cinéticos y termodinámicos de activación para la deshidrogenación del **1,4-ciclohexadieno** a 338°C (611K)

Método		Ea (kJ/mol)	(*)	LogA	ΔH^\ddagger (kJ/mol)	ΔS^\ddagger (J/K·mol)	ΔG^\ddagger (kJ/mol)
Experimental (16)		178,6		12,4	173,5	-22,6	187,3
MP2	6-31G	194,1	8,0	12,1	189,0	-26,9	205,4
	6-31G(d,p)	180,8	1,2	12,2	175,7	-24,9	190,9
	6-31++G(d,p)	172,8	3,4	12,0	167,7	-30,4	186,3
B3LYP	6-31G	195,2	8,5	12,5	190,1	-19,5	202,0
	6-31G(d,p)	192,9	7,4	12,5	187,9	-19,4	199,7
	6-31++G(d,p)	189,7	5,9	12,5	184,6	-19,7	196,7
PBEPBE	6-31G	167,8	6,4	12,5	162,7	-19,5	174,6
	6-31G(d,p)	163,4	9,3	12,5	158,3	-19,6	170,2
	6-31++G(d,p)	160,5	11,3	12,8	155,4	-14,4	164,2
MPW1PW91	6-31G	191,8	6,9	12,5	186,7	-20,1	198,9
	6-31G(d,p)	188,9	5,5	12,8	183,8	-14,1	192,4
	6-31+G	190,4	6,2	12,5	185,3	-20,8	198,0
	6-31++G	190,0	6,0	12,5	184,9	-20,2	197,3
	6-31++G(d,p)	186,2	4,1	12,8	181,2	-14,1	189,8
ω B97XD	6-31G	204,4	12,6	12,5	199,4	-20,2	211,7
	6-31G(d,p)	201,2	11,2	12,5	196,1	-19,5	208,1
	6-31++G(d,p)	199,1	10,3	12,5	194,1	-19,5	206,0
(*) GAMESS	6-31++G(d,p)	197,0	9,3	12,7	191,8	-16,1	202,0
CAM-B3LYP	6-31G	204,5	12,7	12,5	199,4	-20,1	211,7
	6-31G(d,p)	202,8	11,9	12,8	197,7	-14,2	206,4
	6-31++G(d,p)	200,0	10,7	12,8	195,0	-14,3	203,7
M062x	6-31G	196,9	9,3	12,5	191,8	-20,3	204,2
	6-31G(d,p)	193,2	7,6	12,8	188,1	-14,6	197,0
	6-31++G(d,p)	190,3	6,1	12,8	185,2	-14,7	194,2
M06	6-31G	195,3	8,5	12,5	190,2	-19,6	202,2
	6-31G(d,p)	194,6	8,2	12,8	189,6	-13,4	197,7
	6-31++G(d,p)	191,9	6,9	12,8	186,8	-13,5	195,1

(*) Desviación porcentual de Ea calculada con respecto al valor experimental

4.4.2.2 1-Metil-1,4-ciclohexadieno

Tabla 4.4 Parámetros cinéticos y termodinámicos de activación para la deshidrogenación del **1-metil-1,4-ciclohexadieno** a 338°C (611K)

Método		Ea (kJ/mol)	(*)	LogA	ΔH^\ddagger (kJ/mol)	ΔS^\ddagger (J/K·mol)	ΔG^\ddagger (kJ/mol)
Experimental (16)		187,0		12,7	181,9	-16,3	191,8
MP2	6-31G	195,3	4,3	12,3	190,3	-23,1	204,4
	6-31G(d,p)	182,4	2,5	12,4	177,4	-21,6	190,6
	6-31++G(d,p)	174,1	7,4	12,0	169,0	-29,5	187,1
B3LYP	6-31G	196,9	5,0	12,7	191,8	-16,0	201,6
	6-31G(d,p)	194,6	3,9	12,7	189,5	-16,3	199,5
	6-31++G(d,p)	191,3	2,2	12,7	186,2	-16,4	196,2
PBEPBE	6-31G	169,9	10,0	12,7	164,9	-15,9	174,6
	6-31G(d,p)	165,6	12,9	12,7	160,6	-15,8	170,3
	6-31++G(d,p)	162,6	15,0	12,7	157,5	-16,4	167,6
MPW1PW91	6-31G	193,6	3,4	12,7	188,5	-16,8	198,8
	6-31G(d,p)	190,9	2,0	12,6	185,8	-17,1	196,2
	6-31++G(d,p)	188,1	0,6	12,7	183,1	-16,7	193,3
ω B97XD	6-31G	206,5	9,5	12,5	201,4	-19,5	213,4
	6-31G(d,p)	204,0	8,3	12,4	198,9	-21,6	212,1
	6-31++G(d,p)	201,7	7,3	12,4	196,7	-21,6	209,8
CAM-B3LYP	6-31G	206,5	9,4	12,7	201,4	-16,8	211,6
	6-31G(d,p)	204,8	8,7	12,7	199,8	-16,8	210,0
	6-31++G(d,p)	202,0	7,4	12,7	196,9	-16,8	207,2
M062x	6-31G	200,3	6,7	12,5	195,2	-19,0	206,8
	6-31G(d,p)	197,0	5,1	12,6	192,0	-18,6	203,3
	6-31++G(d,p)	194,0	3,6	12,6	188,9	-18,4	200,1
M06	6-31G	199,0	6,1	12,7	194,0	-16,8	204,2
	6-31G(d,p)	198,6	5,8	12,6	193,5	-17,8	204,3
	6-31++G(d,p)	195,7	4,4	12,6	190,6	-17,8	201,5

(*) Desviación porcentual de Ea calculada con respecto al valor experimental

4.4.2.3 1-Etil-1,4-ciclohexadieno

Tabla 4.5 Parámetros cinéticos y termodinámicos de activación para la deshidrogenación del **1-etil-1,4-ciclohexadieno** a 338°C (611K)

Método		Ea (kJ/mol)	(*)	LogA	ΔH^\ddagger (kJ/mol)	ΔS^\ddagger (J/K·mol)	ΔG^\ddagger (kJ/mol)
Experimental (16)		192,0		13,1	187,0	-8,0	191,9
MP2	6-31G	193,0	0,5	12,3	188,0	-22,9	201,9
	6-31G(d,p)	179,8	6,8	12,2	174,7	-25,9	190,6
	6-31++G(d,p)	172,0	11,7	12,3	166,9	-23,7	181,4
B3LYP	6-31G	195,3	1,7	12,5	190,2	-19,2	201,9
	6-31G(d,p)	193,0	0,5	12,5	187,9	-19,4	199,8
	6-31++G(d,p)	189,8	1,2	12,5	184,8	-20,3	197,2
PBEPBE	6-31G	168,5	14,0	12,5	163,4	-19,0	175,0
	6-31G(d,p)	164,1	17,0	12,5	159,1	-19,5	171,0
	6-31++G(d,p)	161,3	19,1	12,4	156,2	-21,3	169,2
MPW1PW91	6-31G	192,1	0,0	12,5	187,0	-20,5	199,5
	6-31G(d,p)	189,3	1,5	12,5	184,2	-20,5	196,7
	6-31++G(d,p)	186,6	2,9	12,4	181,6	-21,3	194,6
ω B97XD	6-31G	204,2	5,9	12,5	199,1	-20,5	211,6
	6-31G(d,p)	201,3	4,6	12,5	196,2	-20,7	208,9
	6-31++G(d,p)	199,2	3,6	12,4	194,1	-20,9	206,9
CAM-B3LYP	6-31G	204,9	6,3	12,5	199,8	-20,7	212,4
	6-31G(d,p)	203,2	5,5	12,5	198,1	-20,6	210,7
	6-31++G(d,p)	200,6	4,2	12,4	195,5	-21,0	208,3
M062x	6-31G	198,3	3,2	12,3	193,2	-23,3	207,5
	6-31G(d,p)	195,0	1,5	12,3	189,9	-24,0	204,6
	6-31++G(d,p)	192,0	0,0	12,3	186,9	-23,4	201,2
M06	6-31G	196,5	2,3	12,4	191,4	-22,3	205,1
	6-31G(d,p)	196,0	2,0	12,5	191,0	-19,3	202,8
	6-31++G(d,p)	193,1	0,5	12,5	188,0	-19,0	199,6

(*) Desviación porcentual de Ea calculada con respecto al valor experimental

4.4.2.4 3-Metil-1,4-ciclohexadieno

Tabla 4.6 Parámetros cinéticos y termodinámicos de activación para la deshidrogenación del 3-metil-1,4-ciclohexadieno a 338°C (611K)

Método		Ea (kJ/mol)	(*)	LogA	ΔH^\ddagger (kJ/mol)	ΔS^\ddagger (J/K·mol)	ΔG^\ddagger (kJ/mol)
Experimental (16)		179,91		12,47	174,83	-20,48	187,34
MP2	6-31G	185,3	2,9	12,5	180,3	-19,9	192,4
	6-31G(d,p)	174,3	3,2	12,5	169,2	-19,1	180,9
	6-31++G(d,p)	168,1	7,0	12,5	163,0	-19,3	174,8
B3LYP	6-31G	186,9	3,7	12,8	181,8	-15,0	191,0
	6-31G(d,p)	185,0	2,8	12,8	179,9	-14,9	189,0
	6-31++G(d,p)	182,6	1,5	12,8	177,6	-15,1	186,8
PBEPBE	6-31G	158,9	13,3	12,8	153,8	-15,1	163,0
	6-31G(d,p)	154,7	16,3	12,8	149,7	-15,0	158,8
	6-31++G(d,p)	152,7	17,8	12,7	147,6	-15,5	157,1
MPW1PW91	6-31G	183,0	1,7	12,7	177,9	-15,6	187,4
	6-31G(d,p)	180,7	0,4	12,7	175,6	-15,3	184,9
	6-31++G(d,p)	178,6	0,7	12,7	173,5	-15,3	182,9
ω B97XD	6-31G	197,1	8,7	12,8	192,1	-14,3	200,8
	6-31G(d,p)	194,8	7,6	12,9	189,7	-12,3	197,2
	6-31++G(d,p)	193,3	6,9	12,9	188,2	-11,9	195,5
CAM-B3LYP	6-31G	192,1	6,3	12,8	187,0	-14,8	196,0
	6-31G(d,p)	190,7	5,7	12,8	185,6	-14,7	194,6
	6-31++G(d,p)	189,9	5,3	12,8	184,8	-14,6	193,8
M062x	6-31G	190,2	5,4	12,8	185,1	-14,1	193,7
	6-31G(d,p)	187,3	3,9	12,8	182,2	-13,4	190,4
	6-31++G(d,p)	185,2	2,9	12,8	180,1	-13,8	188,5
M06	6-31G	188,1	4,4	12,8	183,1	-13,8	191,5
	6-31G(d,p)	187,1	3,9	13,0	182,1	-11,2	188,9
	6-31++G(d,p)	185,3	2,9	12,9	180,2	-11,3	187,1

(*) Desviación porcentual de Ea calculada con respecto al valor experimental

4.4.2.5 3,6-Dimetil-1,4-ciclohexadieno

Tabla 4.7 Parámetros cinéticos y termodinámicos de activación para la deshidrogenación del **3,6-dimetil-1,4-ciclohexadieno** a 338°C (611K)

Método		Ea (kJ/mol)	(*)	LogA	ΔH^\ddagger (kJ/mol)	ΔS^\ddagger (J/K·mol)	ΔG^\ddagger (kJ/mol)
Experimental (16)		167,4		12,1	162,3	-28,5	179,7
MP2	6-31G	177,0	5,5	13,1	171,9	-8,0	176,8
	6-31G(d,p)	168,2	0,5	12,9	163,2	-13,1	171,2
	6-31++G(d,p)	163,7	2,2	12,9	158,6	-12,3	166,1
B3LYP	6-31G	178,9	6,5	13,0	173,8	-10,3	180,1
	6-31G(d,p)	177,4	5,7	13,0	172,3	-10,0	178,4
	6-31++G(d,p)	175,8	4,8	13,0	170,7	-11,2	177,6
PBEPBE	6-31G	150,3	11,4	13,0	145,2	-10,3	151,5
	6-31G(d,p)	146,4	14,3	13,0	141,3	-10,0	147,4
	6-31++G(d,p)	145,1	15,4	12,9	140,0	-11,7	147,2
MPW1PW91	6-31G	174,6	4,2	13,0	169,5	-10,8	176,1
	6-31G(d,p)	172,7	3,1	13,0	167,6	-10,3	173,9
	6-31++G(d,p)	171,3	2,3	13,0	166,2	-11,0	173,0
ω B97XD	6-31G	190,4	12,1	13,0	185,3	-9,5	191,1
	6-31G(d,p)	188,4	11,2	13,1	183,3	-8,2	188,4
	6-31++G(d,p)	187,8	10,9	13,1	182,7	-7,8	187,5
CAM-B3LYP	6-31G	188,7	11,3	13,0	183,6	-10,7	190,1
	6-31G(d,p)	188,1	11,0	13,0	183,0	-10,3	189,3
	6-31++G(d,p)	187,1	10,6	13,0	182,0	-10,5	188,4
M062x	6-31G	183,9	9,0	13,0	178,8	-9,5	184,6
	6-31G(d,p)	181,4	7,8	13,1	176,4	-7,7	181,0
	6-31++G(d,p)	180,2	7,1	13,1	175,1	-8,2	180,1
M06	6-31G	181,5	7,8	13,2	176,4	-6,3	180,3
	6-31G(d,p)	180,3	7,2	13,0	175,2	-9,8	181,2
	6-31++G(d,p)	179,3	6,7	13,1	174,3	-8,1	179,2

(*) Desviación porcentual de Ea calculada con respecto al valor experimental

4.4.2.6 1,2-Dimetil-1,4-ciclohexadieno

Tabla 4.8 Parámetros cinéticos y termodinámicos de activación para la deshidrogenación del **1,2-dimetil-1,4-ciclohexadieno** a 338°C (611K)

Método		Ea (kJ/mol)	(*)	LogA	ΔH^\ddagger (kJ/mol)	ΔS^\ddagger (J/K·mol)	ΔG^\ddagger (kJ/mol)
Experimental (16)		182,8		12,4	177,8	-22,6	191,6
MP2	6-31G	191,0	4,3	12,4	186,0	-21,5	199,1
	6-31G(d,p)	178,9	2,2	12,3	173,8	-23,1	188,0
	6-31++G(d,p)	170,6	7,1	11,8	165,6	-33,0	185,7
B3LYP	6-31G	193,0	5,2	12,8	187,9	-14,2	196,5
	6-31G(d,p)	190,8	4,2	12,9	185,7	-13,1	193,7
	6-31++G(d,p)	187,7	2,6	12,9	182,7	-13,0	190,6
PBEPBE	6-31G	166,5	9,8	12,8	161,4	-13,8	169,9
	6-31G(d,p)	162,4	12,6	12,9	157,3	-12,5	165,0
	6-31++G(d,p)	159,5	14,6	12,8	154,4	-13,6	162,7
MPW1PW91	6-31G	190,0	3,8	12,7	184,9	-15,6	194,5
	6-31G(d,p)	187,6	2,5	12,8	182,5	-13,7	190,8
	6-31++G(d,p)	184,9	1,1	12,8	179,8	-13,7	188,2
ω B97XD	6-31G	201,7	9,4	12,2	196,7	-25,5	212,2
	6-31G(d,p)	200,5	8,8	11,8	195,4	-32,5	215,3
	6-31++G(d,p)	198,8	8,0	12,1	193,7	-28,4	211,1
CAM-B3LYP	6-31G	203,0	9,9	12,7	198,0	-15,4	207,4
	6-31G(d,p)	201,7	9,3	12,8	196,6	-14,1	205,2
	6-31++G(d,p)	199,0	8,1	12,8	193,9	-13,4	202,1
M062x	6-31G	197,5	7,4	13,2	192,4	-7,0	196,7
	6-31G(d,p)	194,5	6,0	13,7	189,4	3,0	187,5
	6-31++G(d,p)	186,5	2,0	12,1	181,4	-27,2	198,0
M06	6-31G	196,8	7,1	12,7	191,7	-16,3	201,7
	6-31G(d,p)	196,2	6,8	13,0	191,1	-10,0	197,2
	6-31++G(d,p)	193,5	5,5	13,0	188,4	-9,7	194,3

(*) Desviación porcentual de Ea calculada con respecto al valor experimental

4.4.2.7 Biciclo [4.3.0]nona-3,6(1)-diene

Tabla 4.9 Parámetros cinéticos y termodinámicos de activación para la deshidrogenación del **biciclo [4.3.0]nona-3,6(1)-diene** a 338°C (611K)

Método		Ea (kJ/mol)	(*)	LogA	ΔH^\ddagger (kJ/mol)	ΔS^\ddagger (J/K·mol)	ΔG^\ddagger (kJ/mol)
Experimental (16)		203,3		12,4	198,2	-22,6	212,0
MP2	6-31G	206,6	1,6	12,2	201,5	-24,8	216,6
	6-31G(d,p)	191,2	6,3	12,3	186,1	-22,9	200,1
	6-31++G(d,p)	182,7	11,2	12,3	177,6	-24,3	192,5
B3LYP	6-31G	207,7	2,2	12,5	202,7	-20,3	215,0
	6-31G(d,p)	204,6	0,7	12,5	199,6	-19,4	211,4
	6-31++G(d,p)	201,1	1,1	12,5	196,0	-19,3	207,8
PBEPBE	6-31G	179,9	13,0	12,5	174,8	-19,6	186,8
	6-31G(d,p)	174,8	16,3	12,5	169,7	-19,2	181,4
	6-31++G(d,p)	171,6	18,4	12,5	166,5	-19,1	178,2
MPW1PW91	6-31G	204,2	0,5	12,5	199,1	-20,5	211,7
	6-31G(d,p)	200,7	1,3	12,5	195,6	-19,6	207,6
	6-31++G(d,p)	197,9	2,7	12,5	192,8	-19,0	204,5
ω B97XD	6-31G	218,0	6,8	12,4	212,9	-22,2	226,5
	6-31G(d,p)	213,4	4,8	12,5	208,4	-19,2	220,1
	6-31++G(d,p)	210,8	3,6	12,5	205,7	-19,0	217,3
CAM-B3LYP	6-31G	217,5	6,5	12,5	212,4	-20,7	225,0
	6-31G(d,p)	215,0	5,5	12,5	209,9	-19,9	222,1
	6-31++G(d,p)	211,8	4,0	12,5	206,7	-19,6	218,7
M062x	6-31G	210,7	3,5	12,5	205,6	-19,8	217,7
	6-31G(d,p)	206,9	1,8	12,5	201,8	-20,6	214,4
	6-31++G(d,p)	203,5	0,1	12,5	198,4	-20,5	211,0
M06	6-31G	209,2	2,8	12,5	204,1	-19,2	215,8
	6-31G(d,p)	208,3	2,4	12,6	203,2	-18,5	214,5
	6-31++G(d,p)	205,0	0,9	12,6	200,0	-18,3	211,2

(*) Desviación porcentual de Ea calculada con respecto al valor experimental

Tal como se hizo en la sección 3 para los ciclohexenos, se realizaron gráficos de barras que muestran la diferencia en kJ/mol de las energías de activación calculadas con los resultados de los cálculos termodinámicos y las energías de activación obtenidas experimentalmente por los autores. Este formato da una idea de la capacidad de cada nivel de teoría para reproducir los datos experimentales.

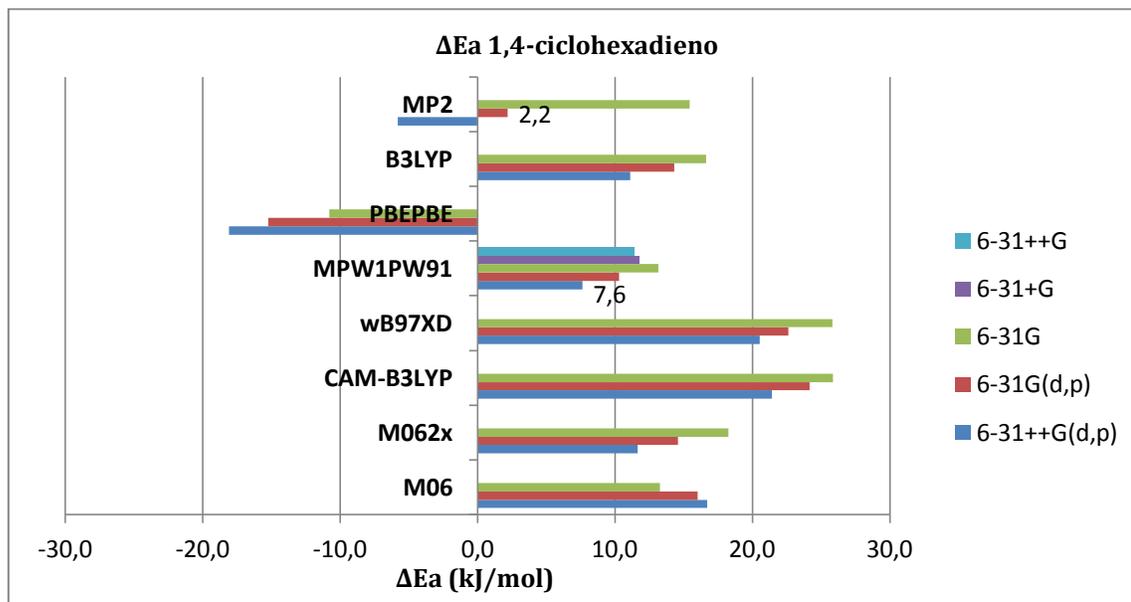


Figura 4.10 Desviación de las energías de activación obtenidas para el 1,4-ciclohexadieno con cada nivel de teoría respecto al valor experimental.

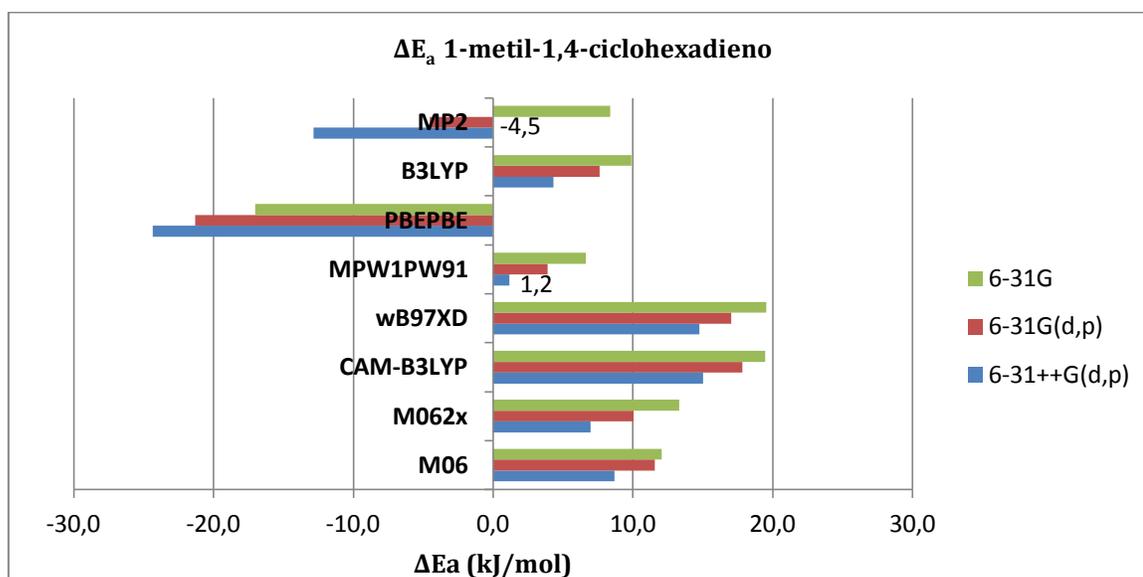


Figura 4.11 Desviación de las energías de activación obtenidas para el 1-metil-1,4-ciclohexadieno con cada nivel de teoría respecto al valor experimental.

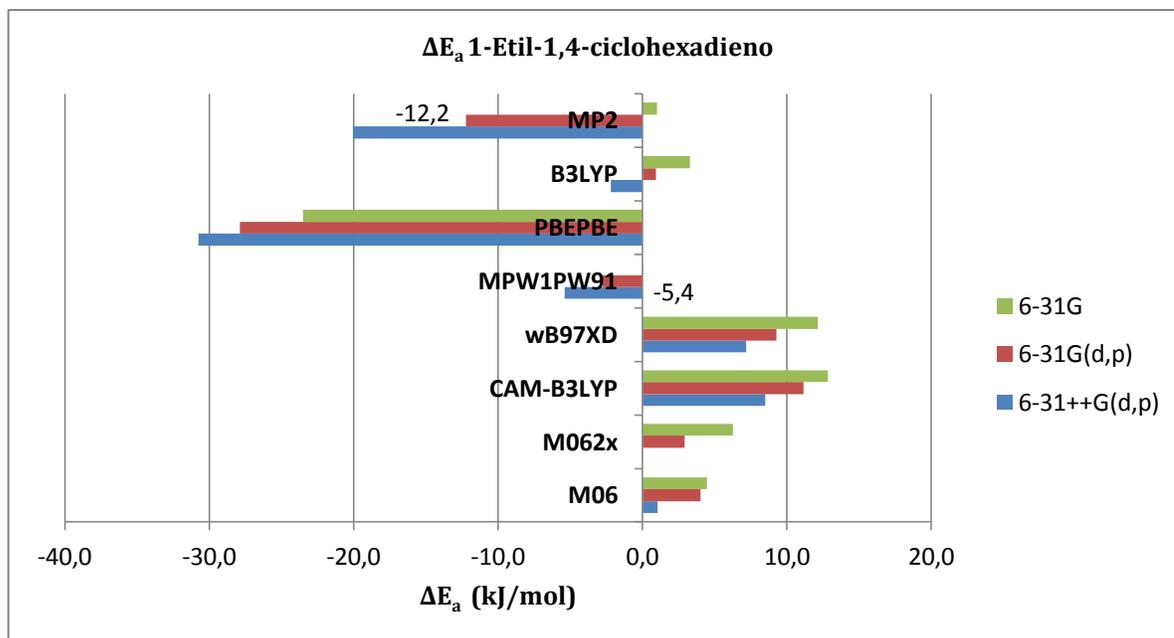


Figura 4.12 Desviación de las energías de activación obtenidas teóricamente para el 1-etil-1,4-ciclohexadieno respecto al valor experimental.

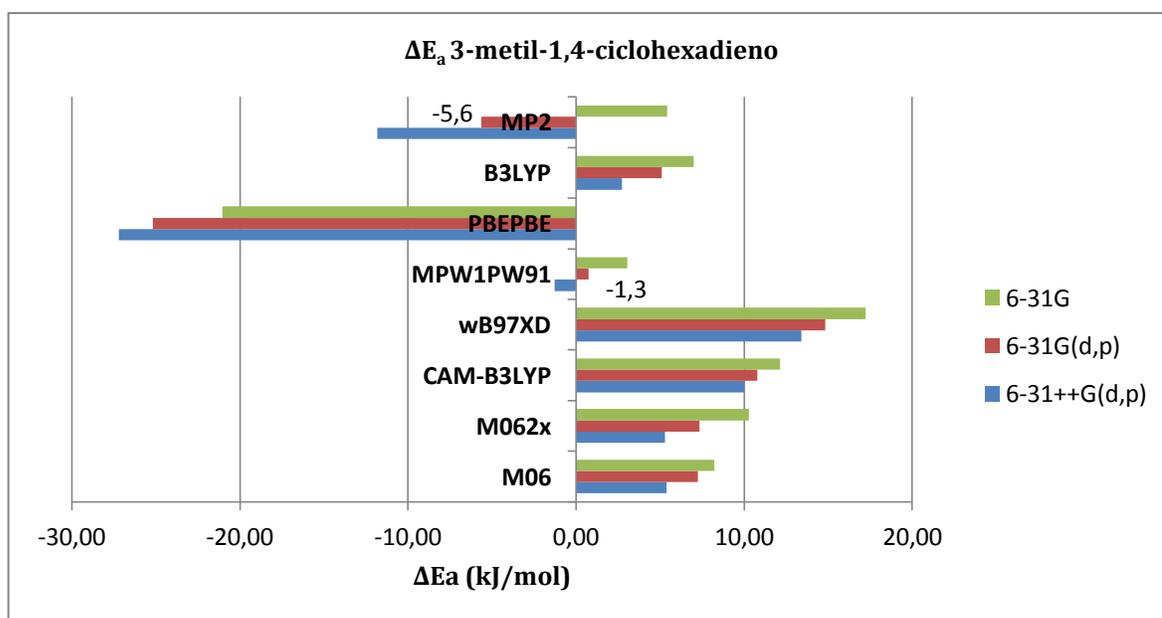


Figura 4.13 Desviación de las energías de activación obtenidas para el 3-metil-1,4-ciclohexadieno con cada nivel de teoría, respecto al valor experimental.

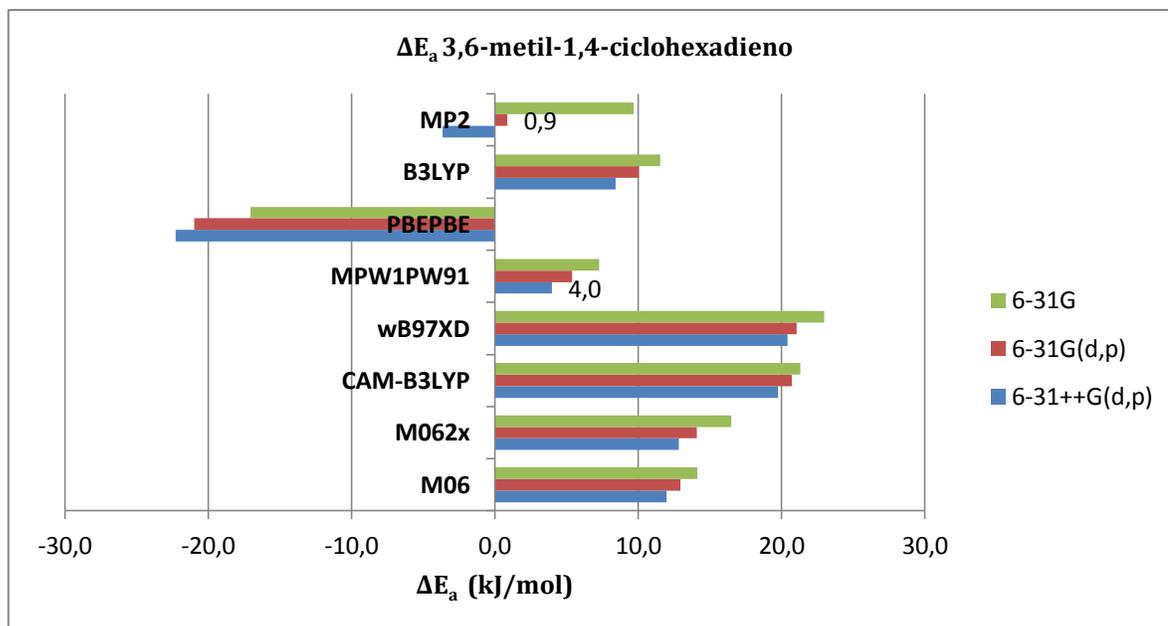


Figura 4.14 Desviación de las energías de activación obtenidas teóricamente para el 3,6-dimetil-1,4-ciclohexadieno respecto al valor experimental.

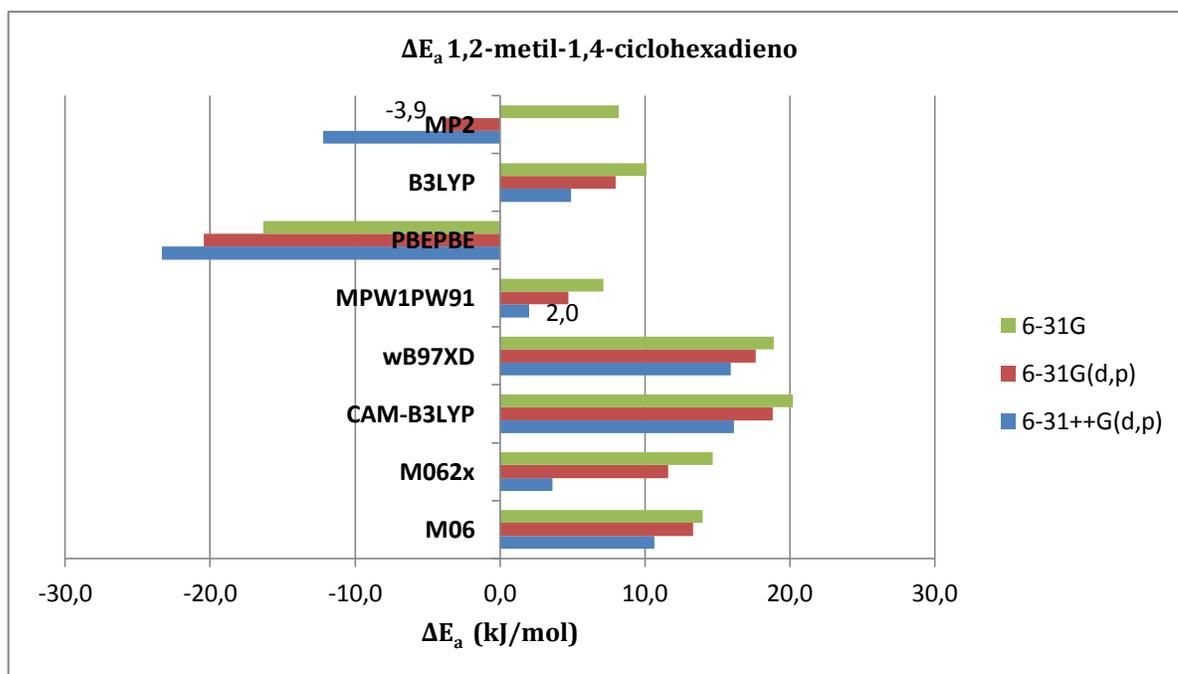


Figura 4.15 Desviación de las energías de activación obtenidas teóricamente para el 1,2-dimetil-1,4-ciclohexadieno respecto al valor experimental.

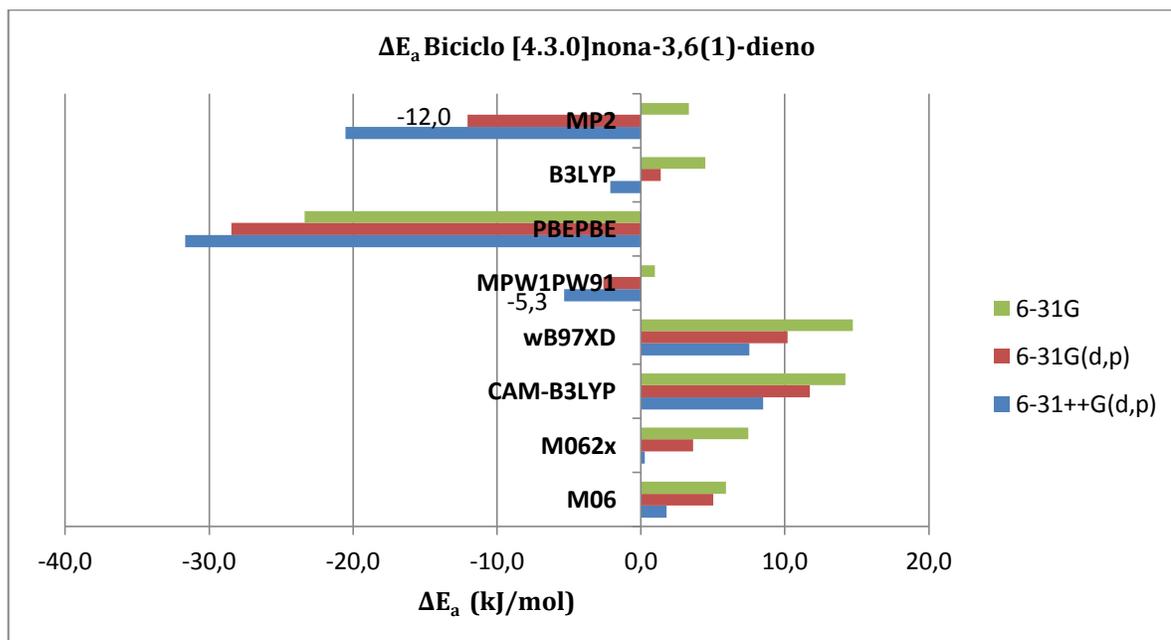


Figura 4.16 Desviación de las energías de activación obtenidas teóricamente para el biciclo [4.3.0]nona-3,6(1)-dieno respecto al valor experimental.

Las energías de activación calculadas teóricamente para el mecanismo de deshidrogenación de los siete sustratos escogidos siguen una tendencia bastante similar con respecto a los métodos y bases utilizadas. En general, se observa que para todos los casos hubo una buena concordancia entre los parámetros experimentales y los niveles de teoría MPW1PW91/6-31++G(d,p) y MP2/6-31G(d,p). De acuerdo a la forma de los funcionales se obtienen diferentes resultados que reproducen o no los resultados experimentales.

La desviación más significativa se observa con el funcional PBEPBE. Este funcional es el único de gradiente generalizado que se utilizó y parece subestimar las energías de activación en un 10%, alrededor de 20kJ/mol en cada caso. Al ser un funcional de gradiente generalizado incluye el gradiente de la densidad electrónica, lo que mejora su capacidad predictiva frente a funcionales LSD (*Local Spin Density*), pues favorecen la no-homogeneidad de la densidad electrónica, pero también tienden a sobre-corriger los resultados que se obtienen con LSD (51). Los resultados aquí obtenidos favorecen este último punto pues se observa que las energías obtenidas son bastante bajas con respecto al valor experimental.

Los funcionales híbridos clásicos, B3LYP y MPW1PW91 produjeron energías que fueron más similares al valor experimental. En el caso de B3LYP las energías están entre 3 y 8% por encima del valor experimental, lo que se puede considerar una concordancia razonable, mientras que la desviación con MPW1PW91 es un poco menor. La principal diferencia entre estos dos funcionales es el porcentaje de energía Hartree Fock que incluyen en la parte de intercambio del funcional, que en B3LYP está fijada en 20% y en MPW1PW91 está fijada en 25%. Los resultados concuerdan con la observación de Zhao y cols. (44), sobre la estabilidad de MPW1PW91 frente a B3LYP, pues este último desmejora sus resultados al incrementar la fracción de intercambio HF. Otra observación de estos autores es que en la mayoría de los casos, al aumentar el porcentaje Hartree-Fock en la energía de intercambio se obtienen resultados con mayor precisión y concordancia con datos experimentales; lo que coincide con los resultados aquí obtenidos.

Los dos funcionales que incluyen contribuciones de largo alcance; ω B97XD y CAM-B3LYP parecen sobreestimar las energías de activación ya que producen valores que se encuentran por encima del valor experimental en un 10%. Estos dos funcionales están contruidos de forma diferente. La corrección de largo alcance del funcional ω B97XD (54) está basada en el esquema sugerido por Grimme (55) mientras que CAM-B3LYP está formulado con el método de atenuación de Coulomb (CAM, de sus siglas en inglés). También difieren en el porcentaje de intercambio HF que incluyen; siendo de 100% y 19% respectivamente. A pesar de ser concebidos de forma distinta, los resultados son comparables y se puede decir que no son adecuados para este tipo de reacciones, a pesar de que se consideró su uso por tratarse de una eliminación de hidrógeno en la que la corrección de largo alcance hubiese podido modelar adecuadamente la interacción entre los dos átomos de hidrógeno que se eliminan.

Finalmente, los funcionales más recientemente desarrollados, M06 y M062X, se escogieron con base en la recomendación de Zhao, Truhlar y cols. (44), quienes los sugieren para cálculos relacionados a cantidades termodinámicas, cinética, interacciones no covalentes, estados excitados y elementos de transición. A diferencia de los funcionales híbridos B3LYP y MPW1PW91; estos funcionales híbridos incluyen un término con el laplaciano de la densidad electrónica (meta-GGA) y también contienen un porcentaje de intercambio HF, 27 y 54% respectivamente. Se observa que los valores de energía obtenidos con ambos funcionales son comparables y tienen una desviación con respecto al valor experimental cercana a los 15 kJ/mol en algunos casos; mientras que en sustratos con mayor sustitución alquímica

(Compuesto bicíclico y sustituyente etilo) los resultados obtenidos son más cercanos al valor experimental. También estos dos funcionales se diferencian de los otros utilizados porque incluyen la contribución de la densidad de energía cinética de spin (aproximación LSDA *Local Spin Density Aproximation*), que no está incluida en B3LYP o PBE.

El nivel de teoría MP2 también dio resultados muy satisfactorios. Este método incluye correlación electrónica y como no es variacional, es posible que produzca energías menores a las del verdadero estado fundamental, lo que explicaría que en la mayoría de los casos las energías obtenidas están unos 10 kJ/mol por debajo del valor experimental. Esto es particularmente notable cuando aumenta el número de carbonos en el sistema, caso en el que podría haber una sobreestimación de la energía de correlación.

Con respecto al conjunto base, la tendencia fue muy similar en todos los casos, y se observó que a medida que se incorporaron funciones difusas y polarizadas mejoraron las energías obtenidas. Esto es consistente con el mecanismo estudiado, pues se experimentan rupturas de enlace carbono e hidrógeno y las bases polarizadas incluyen funciones de un momento angular superior a las que están ocupadas en el átomo; es decir; funciones *p* para el hidrógeno y funciones *d* para los elementos en la primera fila de la tabla periódica tales como el carbono. Las funciones polarizadas tienen por definición más planos angulares nodales que los orbitales atómicos ocupados, y por lo tanto aseguran que los orbitales se pueden distorsionar de la simetría atómica original y se adaptan mejor al ambiente molecular (70).

4.4.3 *Estados de transición y mecanismo de la reacción.*

Los resultados anteriores muestran que el nivel de teoría MPW1PW91/6-31++G(d,p) reproduce más consistentemente el mecanismo propuesto para los siete sustratos, por lo que se escogieron estos resultados para reportar las estructuras de reactantes, estados de transición y productos; así como el análisis NBO. Adicionalmente se incluyeron los resultados obtenidos con MP2/6-31G(d,p) para la comparación de ambos resultados.

4.4.3.1 1,4-Ciclohexadieno

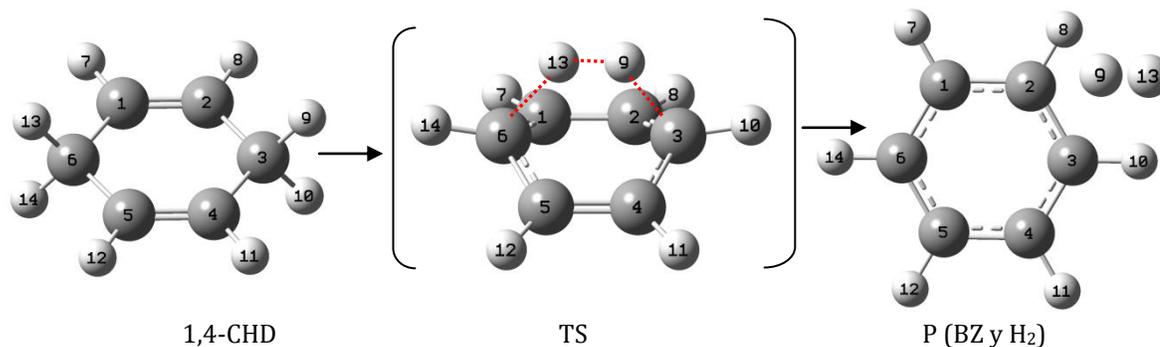


Figura 4.17 Estructuras optimizadas de reactante, estado de transición y productos de la eliminación de hidrógeno en el **1,4-ciclohexadieno**. (MPW1PW91/6-31++G(d,p)¹⁰)

Tabla 4.10. Parámetros estructurales de los reactantes, estados de transición y productos de la deshidrogenación del **1,4-ciclohexadieno**. (A) MPW1PW91/6-31++G(d,p) (B) MP2/6-31G(d,p)

1,4-Ciclohexadieno. Distancias atómicas (Å)													
		C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-C5	C5-C6	C6-C1	C3-H9	C6-H13	H9-H13	C3-C6		
(A)	R	1,334	1,500	1,500	1,334	1,500	1,500	1,100	1,100	4,339	2,993		
	TS	1,359	1,444	1,444	1,359	1,444	1,444	1,509	1,509	0,973	2,582		
	P	1,394	1,394	1,394	1,394	1,394	1,394	--	--	0,743	2,788		
(B)	R	1,340	1,501	1,501	1,340	1,510	1,510	1,096	1,096	4,339	3,002		
	TS	1,363	1,446	1,446	1,363	1,446	1,446	1,486	1,486	0,958	2,577		
	P	1,396	1,396	1,396	1,396	1,396	1,396	--	--	0,735	2,793		
Ángulos (grados)													
		C6-C1-C2-C3		C1-C2-C3-C4		H9-C3-H10		H13-C6-C14		H8-C2-C3		H7-C1-C6	
(A)	R	0,00		0,02		104,54		104,54		116,97		116,98	
	TS	0,00		41,05		112,38		112,38		121,00		121,00	
	P	0,00		0,00		--		--		119,98		119,99	
(B)	R	0,00		0,00		104,88		104,88		117,07		117,07	
	TS	0,00		42,80		113,30		113,30		121,20		121,20	
	P	0,00		0,00		--		--		120,00		120,00	
(A)	Frecuencia imaginaria: -1510,53 cm ⁻¹												
(B)	Frecuencia imaginaria: -1558,55 cm ⁻¹												

¹⁰ La numeración de los átomos no corresponde exactamente a la nomenclatura IUPAC, aunque se tomaron precauciones para lograr la mayor concordancia posible. Verificar en las figuras durante la discusión de resultados.

4.4.3.2 1-Metil-1,4-ciclohexadieno

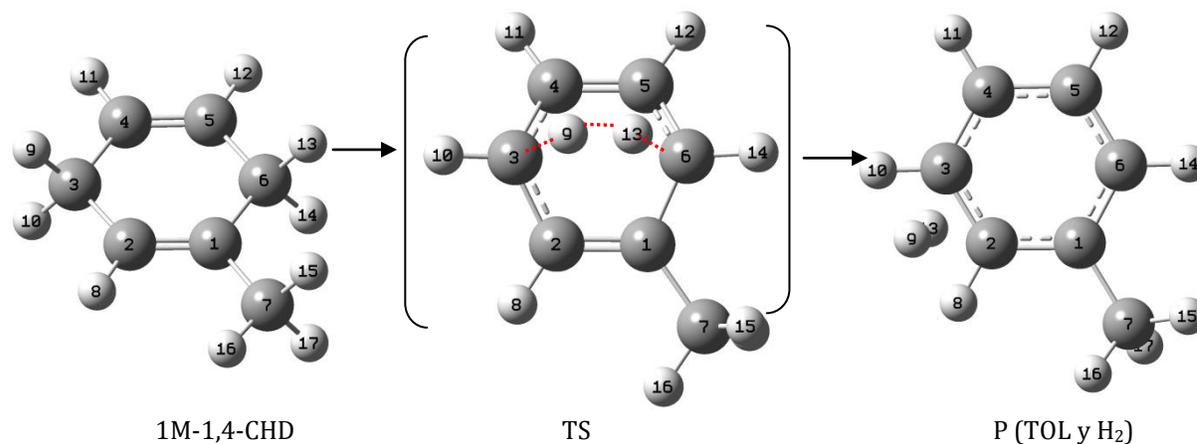


Figura 4.18 Estructuras optimizadas de reactante, estado de transición y productos de la eliminación de hidrógeno en el **1-metil-1,4-ciclohexadieno**. (MPW1PW91/6-31++G(d,p))

Tabla 4.11 Parámetros estructurales de los reactantes, estados de transición y productos de la deshidrogenación del **1-metil-1,4-ciclohexadieno**. (A) MPW1PW91/6-31++G(d,p) (B) MP2/6-31G(d,p)

1-Metil-1,4-Ciclohexadieno. Distancias atómicas (Å)											
		C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-C5	C5-C6	C6-C1	C3-H9	C6-H13	H9-H13	C3-C6
(A)	R	1,338	1,499	1,498	1,334	1,499	1,506	1,100	1,101	4,329	2,980
	TS	1,361	1,444	1,442	1,359	1,442	1,451	1,515	1,509	0,974	2,575
	P	1,401	1,396	1,396	1,396	1,395	1,402	--	--	0,742	2,788
(B)	R	1,343	1,500	1,499	1,339	1,500	1,505	1,097	1,098	4,330	2,990
	TS	1,365	1,446	1,445	1,364	1,444	1,451	1,490	1,487	0,958	2,572
	P	1,400	1,396	1,396	1,396	1,396	1,400	--	--	0,735	2,784
Ángulos (grados)											
		C6-C1-C2-C3	C1-C2-C3-C4	H9-C3-H10	H13-C6-C14	H8-C2-C3	C7-C1-C6				
(A)	R	0,00	0,00	104,48	104,36	115,81	116,58				
	TS	-0,26	40,98	112,18	112,35	120,72	120,92				
	P	-0,12	0,27	--	--	119,59	120,8				
(B)	R	0,00	0,00	104,82	104,64	116,76	115,81				
	TS	-0,35	42,89	113,25	113,15	121,06	120,97				
	P	-0,40	0,34	--	--	119,70	120,79				
(A)	Frecuencia imaginaria: -1513,23 cm ⁻¹										
(B)	Frecuencia imaginaria: -1556,24 cm ⁻¹										

4.4.3.3 1-Etil-1,4-ciclohexadieno

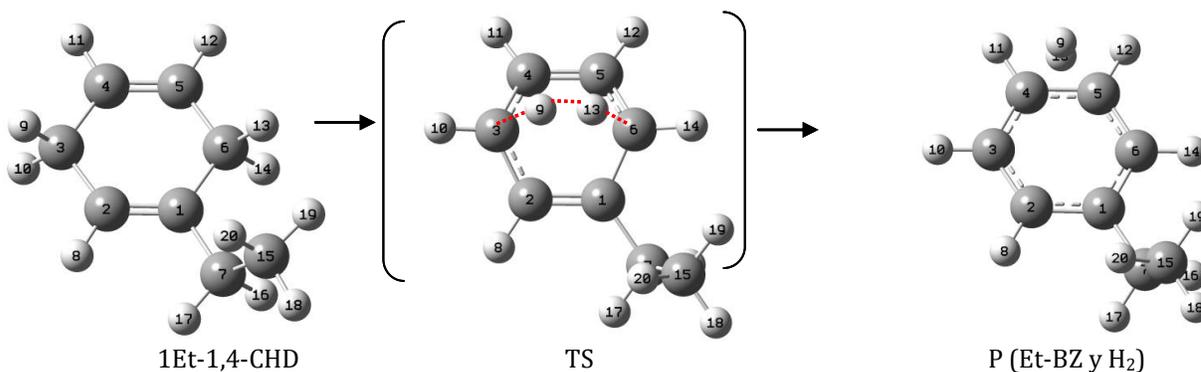


Figura 4.19 Estructuras optimizadas de reactante, estado de transición y productos de la eliminación de hidrógeno en el **1-etil-1,4-ciclohexadieno**. (MPW1PW91/6-31++G(d,p))

Tabla 4.12. Parámetros estructurales de los reactantes, estados de transición y productos de la deshidrogenación del **1-etil-1,4-ciclohexadieno**. (A) MPW1PW91/6-31++G(d,p) (B) MP2/6-31G(d,p)

1-Etil-1,4-Ciclohexadieno. Distancias atómicas (Å)											
		C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-C5	C5-C6	C6-C1	C3-H9	C6-H13	H9-H13	C3-C6
(A)	R	1,341	1,502	1,501	1,336	1,502	1,511	1,102	1,101	4,321	2,981
	TS	1,361	1,444	1,442	1,359	1,442	1,451	1,515	1,508	0,974	2,576
	P	1,399	1,393	1,393	1,393	1,393	1,399	--	--	0,743	2,778
(B)	R	1,344	1,500	1,499	1,339	1,500	1,507	1,097	1,097	4,188	2,989
	TS	1,366	1,446	1,445	1,364	1,445	1,451	1,488	1,486	0,959	2,572
	P	1,401	1,396	1,396	1,396	1,396	1,401	--	--	0,735	2,786
Ángulos (grados)											
		C6-C1-C2-C3	C1-C2-C3-C4	H9-C3-H10	H13-C6-C14	H8-C2-C3	C7-C1-C6				
(A)	R	-0,43	1,08	104,53	104,52	116,47	116,79				
	TS	-0,33	41,13	112,27	112,50	120,72	121,37				
	P	-0,20	0,09	--	--	119,66	120,93				
(B)	R	0,27	5,24	104,84	104,76	116,71	116,74				
	TS	-0,27	42,95	113,29	113,30	121,11	121,20				
	P	0,60	-0,47	--	--	119,79	120,72				
(A)	Frecuencia imaginaria: -1512,69 cm ⁻¹										
(B)	Frecuencia imaginaria: -1559,03 cm ⁻¹										

4.4.3.4 3-Metil-1,4-ciclohexadieno

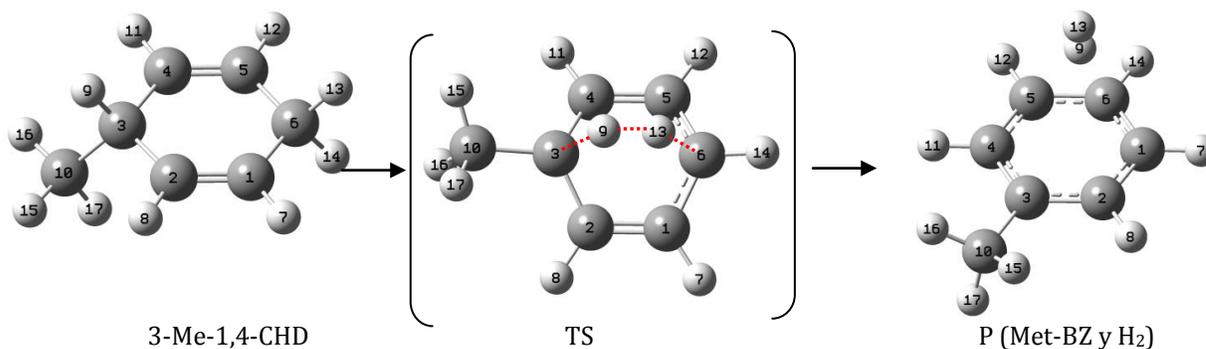


Figura 4.20 Estructuras optimizadas de reactante, estado de transición y productos de la eliminación de hidrógeno en el **3-metil-1,4-ciclohexadieno**. (MPW1PW91/6-31++G(d,p))

Tabla 4.13 Parámetros estructurales de los reactantes, estados de transición y productos de la deshidrogenación del **3-metil-1,4-ciclohexadieno**. (A) MPW1PW91/6-31++G(d,p) (B) MP2/6-31G(d,p)

		3-metil-1,4-Ciclohexadieno. Distancias atómicas (Å)									
		C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-C5	C5-C6	C6-C1	C3-H9	C6-H13	H9-H13	C3-C6
(A)	R	1,335	1,503	1,503	1,331	1,499	1,499	1,102	1,100	4,305	3,008
	TS	1,358	1,449	1,449	1,358	1,444	1,444	1,516	1,496	0,978	2,605
	P	1,393	1,399	1,399	1,393	1,393	1,393	--	--	0,743	2,814
(B)	R	1,340	1,502	1,502	1,340	1,500	1,500	1,098	1,096	4,386	3,012
	TS	1,363	1,450	1,450	1,363	1,447	1,447	1,489	1,476	0,961	2,597
	P	1,396	1,400	1,396	1,396	1,396	1,396	--	--	0,735	2,815
		Ángulos (grados)									
		C6-C1-C2-C3	C1-C2-C3-C4	H9-C3-C10	H13-C6-H14	H8-C2-C3	H7-C1-C6				
(A)	R	0,84	-1,56	106,64	104,58	116,37	117,01				
	TS	-0,40	40,98	113,01	112,85	120,29	121,09				
	P	0,10	-0,28	--	--	119,37	120,10				
(B)	R	1,71	5,08	107,02	104,87	116,52	117,11				
	TS	0,42	42,83	113,91	113,66	120,48	121,28				
	P	0,34	0,40	--	--	119,36	120,08				
(A)	Frecuencia imaginaria: -1510,11 cm ⁻¹										
(B)	Frecuencia imaginaria: -1543,23 cm ⁻¹										

4.4.3.5 3,6-dimetil-1,4-ciclohexadieno

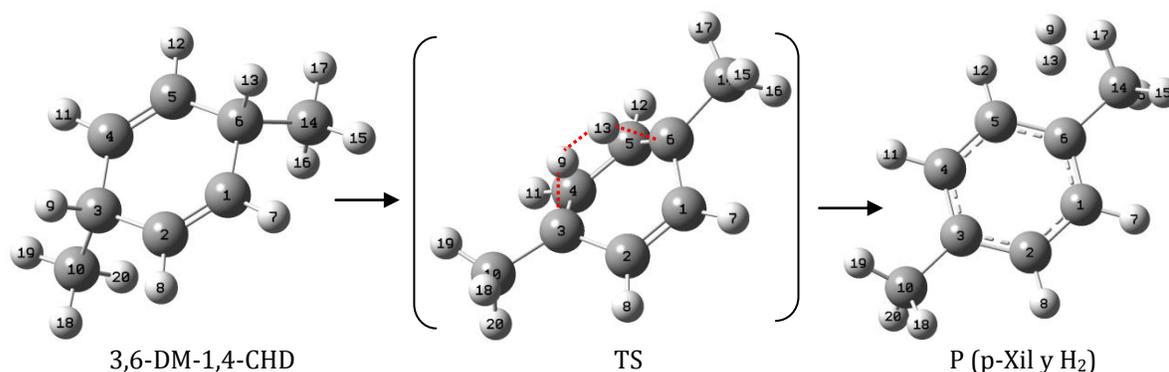


Figura 4.21 Estructuras optimizadas de reactante, estado de transición y productos de la eliminación de hidrógeno en el **3,6-dimetil-1,4-ciclohexadieno**. MPW1PW91/6-31++G(d,p)

Tabla 4.14 Parámetros estructurales de los reactantes, estados de transición y productos de la deshidrogenación del **3,6-dimetil-1,4-ciclohexadieno**. (A) MPW1PW91/6-31++G(d,p) (B) MP2/6-31G(d,p)

3,6-dimetil-1,4-Ciclohexadieno . Distancias atómicas (Å)													
		C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-C5	C5-C6	C6-C1	C3-H9	C6-H13	H9-H13	C3-C6		
(A)	R	1,334	1,502	1,502	1,334	1,502	1,502	1,102	1,102	4,261	3,023		
	TS	1,357	1,449	1,449	1,357	1,449	1,449	1,505	1,505	0,979	2,628		
	P	1,392	1,398	1,398	1,392	1,398	1,398	--	--	0,743	2,840		
(B)	R	1,341	1,501	1,501	1,341	1,501	1,501	1,098	1,098	4,419	3,020		
	TS	1,366	1,451	1,451	1,366	1,451	1,451	1,480	1,480	0,968	2,623		
	P	1,395	1,400	1,400	1,395	1,400	1,400	--	--	0,735	2,837		
Ángulos (grados)													
		C6-C1-C2-C3		C1-C2-C3-C4		H9-C3-C10		H13-C6-C14		H8-C2-C3		H7-C1-C6	
(A)	R	0,00		-0,95		106,56		106,56		116,41		116,41	
	TS	0,00		40,78		113,47		113,47		120,39		120,39	
	P	-0,01		-0,31		--		--		119,46		119,46	
(B)	R	0,00		6,59		107,01		107,01		116,59		116,59	
	TS	0,00		42,62		114,12		114,12		120,63		120,63	
	P	0,00		0,16		--		--		119,44		119,44	
(A)	Frecuencia imaginaria: -1503,96 cm ⁻¹												
(B)	Frecuencia imaginaria: -1531,13 cm ⁻¹												

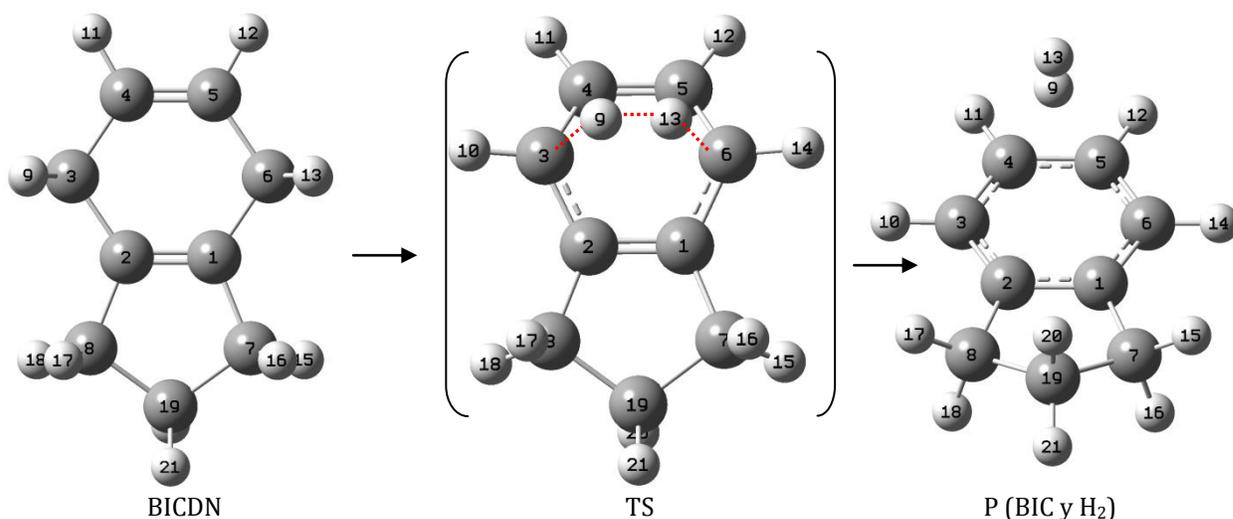
4.4.3.7 Biciclo [4,3,0]nona-1⁽⁶⁾,3-dieno

Figura 4.23 Estructuras optimizadas de reactante, estado de transición y productos de la eliminación de hidrógeno en el biciclo [4,3,0]nona-1⁽⁶⁾,3-dieno. (MPW1PW91/6-31++G(d,p))

Tabla 4.16 Parámetros estructurales de los reactantes, estados de transición y productos de la deshidrogenación de **biciclo [4,3,0]nona-1(6),3-dieno**. (A) MPW1PW91/6-31++G(d,p) (B) MP2/6-31G(d,p)

Biciclo [4,3,0]nona-1⁽⁶⁾,3-dieno . Distancias atómicas (Å)											
		C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-C5	C5-C6	C6-C1	C3-H9	C6-H13	H9-H13	C3-C6
(A)	R	1,339	1,494	1,502	1,335	1,502	1,494	1,101	1,101	4,339	3,010
	TS	1,360	1,438	1,449	1,356	1,449	1,438	1,501	1,501	0,995	2,599
	P	1,400	1,391	1,396	1,395	1,396	1,391	--	--	0,743	2,808
(B)	R	1,345	1,494	1,504	1,341	1,504	1,494	1,098	1,098	4,323	3,023
	TS	1,369	1,439	1,452	1,363	1,452	1,439	1,478	1,478	0,978	2,595
	P	1,402	1,394	1,398	1,399	1,398	1,394	--	--	0,735	2,819
Ángulos (grados)											
		C6-C1-C2-C3	C1-C2-C3-C4	H9-C3-H10	H13-C6-C14	H8-C2-C3	H7-C1-C6				
(A)	R	0,00	0,66	104,51	104,51	124,15	124,15				
	TS	0,00	41,44	111,91	111,91	131,27	131,27				
	P	0,00	-0,23	--	--	129,26	129,26				
(B)	R	0,00	1,39	104,84	104,84	124,37	124,37				
	TS	0,00	43,29	112,73	112,73	131,61	131,61				
	P	0,00	0,48	--	--	129,40	129,40				
(A)	Frecuencia imaginaria: -1571,08 cm ⁻¹										
(B)	Frecuencia imaginaria: -1613,78 cm ⁻¹										

Los estados de transición modelados para la deshidrogenación de los 1,4-ciclohexadienos muestran las mismas características generales. Se observa que el reactante adquiere conformación bote y es en esta conformación que los átomos de hidrógeno 9 y 13 se acercan lo suficiente como para formar un enlace y dar lugar a la eliminación, pasando por una estructura tipo caja que recuerda a los derivados del Biciclo (2.2.2) octa-2,5-dieno. Del mismo modo, al examinar las distancias y ángulos de enlace se pueden reconocer ciertos patrones que proveen información sobre los factores que influyen sobre este mecanismo.



Figura 4.24 Estructura del biciclo (2.2.2) octa-2,5-dieno

Se pueden resaltar dos tendencias que están ligadas a efectos diferentes, pues parece haber un compromiso entre efectos estéricos y efectos inductivos, ambos caracterizados por ser muy sutiles y difíciles de medir, para ello es útil tener una tabla comparativa de las velocidades relativas de eliminación de esta serie de compuestos.

Tabla 4.17 Comparación de las velocidades relativas experimentales de los siete 1,4-ciclohexadienos seleccionados.

Sustrato	LogA	Ea (kJ/mol)	$k \cdot 10^{-4} \text{ mol}^{-1}$	k relativa
1,4-CHD	12,36	183,3	4,75	1,00
1M-1,4-CHD	12,69	187,0	4,88	1,03
1ET-1,4-CHD	13,12	191,9	4,95	1,04
3M-1,4-CHD	12,47	179,7	12,34	5,19
3,6DM-1,4-CHD	12,05	167,2	55,64	23,42
12DM-1,4-CHD	12,54	182,9	7,69	1,62
BICICLO	12,95	203,3	0,36	0,08

Sustitución en los carbonos C1 y C2

Utilizando el 1,4-ciclohexadieno como patrón de comparación, se observa el efecto inductivo que tiene el grupo metilo sobre las longitudes de enlace de cada sustrato, así como una elongación del enlace C-C o C-H que está adyacente al carbono sustituido. En las tablas 4.10-4.16 se observa cuanto varían estas distancias. En general, cuando hay sustitución alquílica en

C1, se observa que en el reactante hay una ligera elongación de los enlaces C1-C6 y C1=C2, los cuales varían entre 1,500Å-1,511Å y 1,334Å-1,341Å respectivamente. En el estado de transición este enlace se acorta, para dar paso al sistema aromático del benceno y sus derivados, observándose distancias C1-C6 y C1=C2 que varían entre 1,444Å - 1,453Å y 1,359Å - 1,367Å respectivamente. Por otra parte, el enlace C-H prácticamente tiene la misma distancia en los reactantes, pues en todos los casos que implican sustitución en C1 o en C2, la distancia se encuentra entre 1,100Å y 1,102Å. Esta distancia aumenta en el estado de transición a medida que se rompen los enlaces C-H y se forma el enlace H-H, sin embargo; el enlace C3-H9 se observa más alargado que el enlace C6-H13 cuando la sustitución es únicamente en C1. (Tablas 4.11 y 4.12). Los aspectos mencionados anteriormente muestran dos particularidades sobre este sistema. En primer lugar, el efecto inductivo que tienen los grupos alquilo es muy débil y se evidencia en el reactante a una distancia corta, en este caso, de sólo un enlace., ya que inicialmente la distancia C-H prácticamente no cambia. Sin embargo, a medida que progresa la reacción, aparece una asimetría en la ruptura C-H ya que la reacción parece estar más avanzada para la ruptura C-H adyacente al carbono sustituido, es decir; que cuando se alcanza el estado de transición; el efecto inductivo dador del grupo metilo o etilo estabiliza al carbono donde se da la ruptura C-H (C6); y esto es posible debido a que los átomos C1 y C6, que en el reactante no están conjugados; pasan a formar un sistema aromático ($4n+2$) y al tener ambos una hibridación parcial sp^2 puede haber una transmisión de este efecto. Esto se observa en las velocidades de reacción que son comparables para la sustitución 1-metil y 1-etil y 0,5 veces más rápida cuando se cuenta con dos grupos metilo en las posiciones 1 y 2.

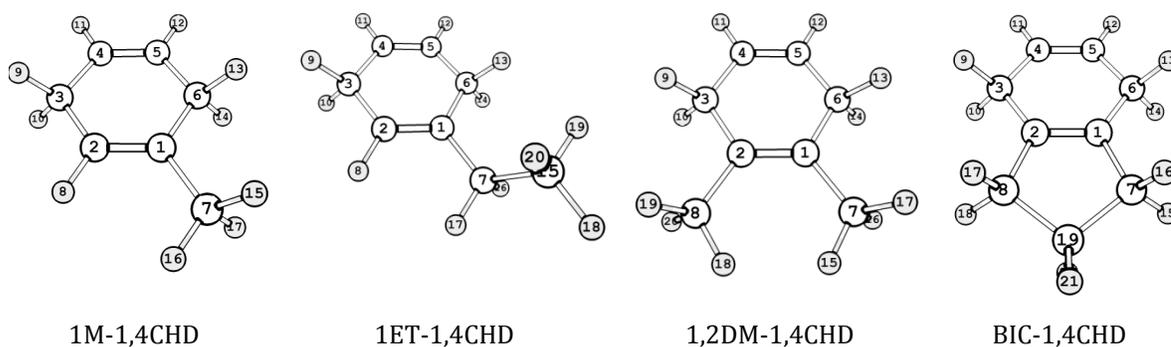


Figura 4.25 1,4-ciclohexadienos sustituidos en la posición 1 y/o 2

Así como se favorece la ruptura del enlace C-H, el efecto inductivo pareciera afectar de forma contraria la formación del sistema aromático, pues como se mencionó antes, se observa en las tablas 4.10- 4.12 y 4.15-4.16 que las distancias C-C del reactante aumentan con respecto al 1,4-CHD; lo que retrasa la coordenada de reacción para la formación y ruptura de los dobles enlaces en el sistema aromático, contrarrestando la aceleración que causa el efecto inductivo.

En el caso del compuesto bicíclico se observa que la reacción es más lenta que el 1,4-CHD; aun cuando los resultados para la sustitución en 1 y en 2 indican que por efecto inductivo esta reacción debería ser más rápida. Al examinar las distancias de enlace se observa incluso que todas las tendencias en el resto de la serie están invertidas; es decir, son más cortas las distancias C-C y C-H en el reactante con respecto al 1,2DM-CHD, lo que presumiblemente ocurre por una prevalencia del efecto estérico que tiene el anillo de 5 miembros sobre el anillo de 6 donde se produce la eliminación. Si se observan los ángulos 8-C2-C3 y 7-C1-C6 en las tablas 4.10 - 4.16 se observará que para el resto de la serie, este ángulo está alrededor de los 120° en el estado de transición, mientras que para el compuesto bicíclico, el ciclo pequeño de 5 carbonos hace que estos ángulos se mantengan por encima de 124° en el reactante y $131,6^\circ$ en el estado de transición. La consecuencia es que el ángulo mencionado favorece en el reactante el ángulo típico del sistema aromático, que es cercano a 120° ; y por ello se ve más avanzada la coordenada de reacción con respecto a la formación y ruptura de enlaces C-C. Por otra parte, el fuerte aumento de la tensión anular en el puente de 3 miembros desfavorece la conformación de bote necesaria para que se produzca la eliminación de hidrógeno y por lo tanto, a pesar de que las distancias C-H son iguales en el reactante con respecto al 1,2DM-1,4CHD, en el estado de transición los átomos de hidrógeno están más alejados y las distancias C-H son más cortas. Esto explicaría que la velocidad de reacción para el compuesto bicíclico sea menor a la del compuesto de referencia.

Sustitución carbonos C3 y C6

Las tablas mencionadas muestran que la sustitución en los carbonos 3 y 6 ocasiona un comportamiento similar en la variación de las distancias C-C y C-H. Los enlaces C-C adyacentes al carbono sustituido con metilo: C2-C3; C3-C4; C5-C6 y C6-C1 son ligeramente más largos en el reactante que los del compuesto de referencia, el 1,4-CHD y, a pesar de estar directamente unido al C3, el enlace C-H del reactante se mantiene casi igual. (Tablas 4.10; 4.13 y 4.14). Sin embargo, en el estado de transición, particularmente en el enlace C-H se observa que el grupo metilo unido a C3 favorece la ruptura del enlace C-H.

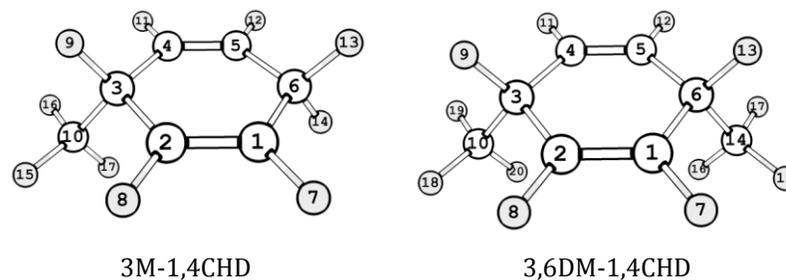


Figura 4.26 1,4-ciclohexadienos sustituidos en las posiciones 3 y 6

Esto es claramente notable en el 3M-1,4CHD (tabla 4.13) donde la distancia C3-H9 es mayor a la distancia C6-H13, que no tiene el efecto dador del grupo metilo. Por otra parte, en la misma tabla se observa que el grupo metilo ocasiona que el ángulo H9-C3-C10 sea más abierto que el ángulo H13-C6-C14 y esto acerca un poco más a H9 y H13, facilitando la formación del enlace H-H. En el estado de transición del 3,6DM-1,4-CHD las distancias C-H son un poco menores que en el 3M-1,4-CHD pero igualmente se alcanza la distancia H-H que conduce a la formación del enlace $\sim 0,97\text{\AA}$. El hecho de que sea el 3,6DM-1,4-CHD el sustrato con la mayor constante de velocidad para la deshidrogenación, sugiere que hay un compromiso entre el efecto inductivo y el efecto estérico, y que es necesario un análisis de las cargas y órdenes de enlace para poder establecer los factores que favorecen la deshidrogenación de estos sustratos.

4.4.4 Análisis de la coordenada de reacción

Con el análisis de la coordenada de reacción intrínseca (IRC) se corrobora que los estados de transición encontrados con el método de tránsito sincrónico cuadrático conecten efectivamente al reactante y los productos, pues se hace el seguimiento del autovector negativo que corresponde al modo vibracional imaginario característico de dicho estado de transición. Además este análisis permite conocer el perfil energético de la reacción. Como se observa a continuación, los perfiles son muy similares y conectan en todos los casos a los reactantes y productos de acuerdo a lo esperado.

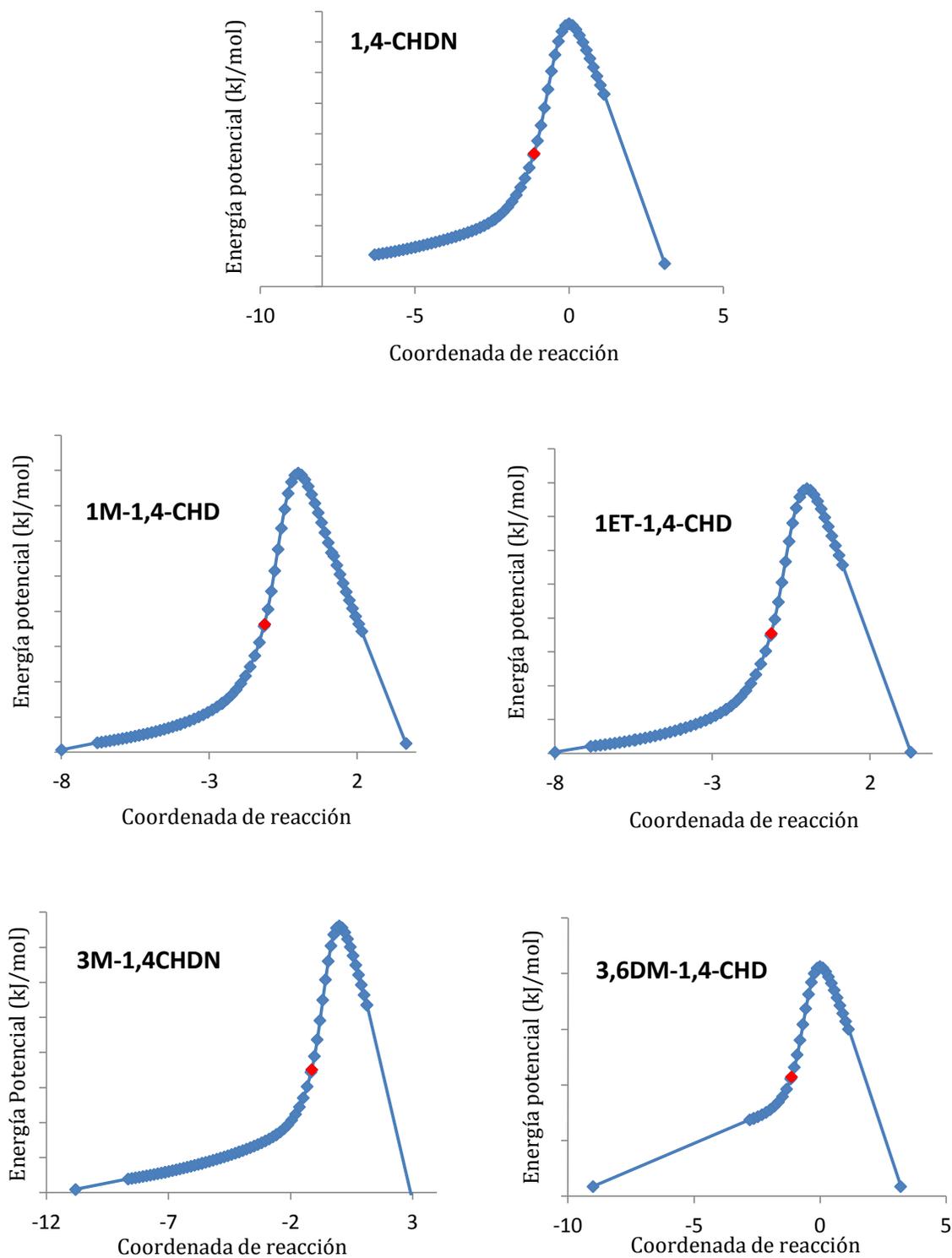
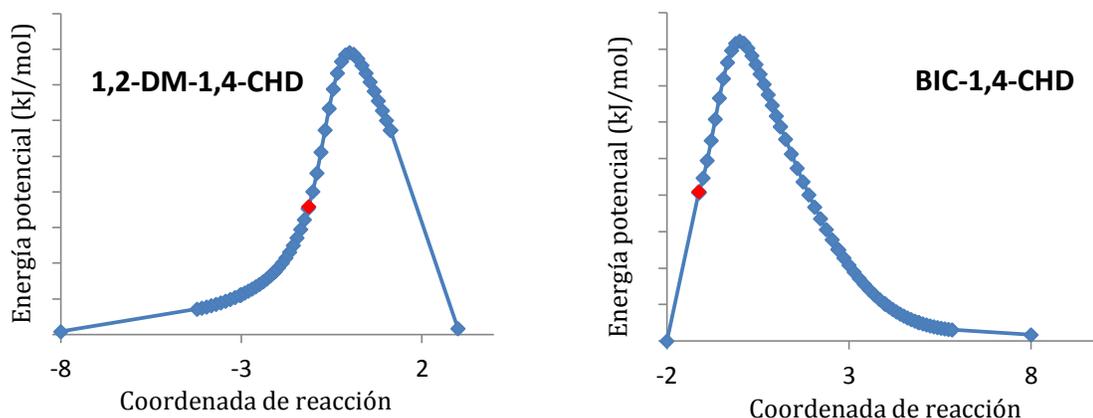
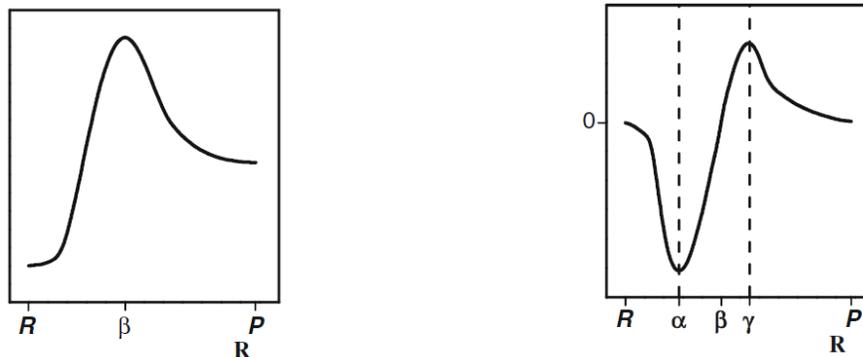


Figura 4.27 Camino intrínseco de reacción (IRC) de los 1,4-ciclohexadienos estudiados (continúa en la próxima página)



Los gráficos que se muestran en la figura 4.27 muestran que efectivamente, los estados de transición encontrados conectan al reactante y a los productos en la superficie de energía potencial, lo que permite validar los resultados reportados. En general, todos los cálculos del IRC se detienen en una estructura que no corresponde al reactante y que está señalada en los gráficos con un punto rojo. Esta estructura se pudo tomar como entrada para continuar el IRC y obtener la estructura del reactante, o al menos una muy similar, lo que se logró en todos los casos con excepción del compuesto bicíclico y del 3,6DM-1,4-CHD.

Lo más probable es que este primer punto donde se detiene el IRC de los dos compuestos mencionados corresponde a la región donde la fuerza de la reacción ($-\partial V(R)/\partial R$) alcanza un mínimo (α , fig 4.28), en dirección a los reactantes y al producto; que corresponde a los puntos de inflexión de la fuerza de la reacción (58). De acuerdo al análisis de Toro-Labbé y colaboradores (58), los cambios que se producen en el reactante entre el mínimo estable y α corresponden por lo general a distorsiones generales del reactante, como variaciones en los ángulos y en las distancias de enlace. A medida que se progresa en la coordenada de reacción, hay una resistencia a estos cambios, que coincide con un valor creciente negativo de la fuerza de la reacción, que alcanza su mayor valor en α , el mínimo de $F(R)$. Toro-Labbé y cols. identifican a este punto como un estado distorsionado o activado de los reactantes. A partir de este punto, se dan los cambios más importantes que conducen a los productos, que por lo general son los cambios en la estructura electrónica. Estos constituyen la fuerza que impulsa la reacción y pues prevalecen sobre los factores desfavorables sobrepasando así la barrera energética de la reacción y conduciendo a la formación de productos.



Energía vs coordenada de reacción

Fuerza de reacción vs coordenada de reacción

Figura 4.28 Curvas características de la coordenada de reacción y la fuerza de la reacción.

En el caso del 3,6DM-1,4-CHD y el compuesto bicíclico, es posible que sobrepasar el mínimo que corresponde a α sea más difícil por razones diferentes. En el primer caso, la estructura tipo bote del 3,6DM-1,4-CHD tiene los grupos metilo alineados con el plano del anillo, por lo que las repulsiones que tienen estos grupos están minimizadas con respecto a la conformación planar, así que es posible que el pozo en α sea más profundo que en los otros casos y por ello el análisis no continúa a partir de allí. En el caso del compuesto bicíclico, hay una fuerte tensión estérica en el estado de transición por la amplitud de los ángulos 3-2-8 y 6-1-7 ($\sim 130^\circ$) y por eso el IRC no identifica una estructura estable en el producto y se puede continuar el IRC en dirección productos, definiendo la curva para esta parte de la reacción, mientras que para los otros 6 compuestos, con el IRC se identifica un mínimo local temprano en la coordenada de reacción y por ello se detiene el análisis antes de tiempo.

4.4.5 Análisis poblacional de los orbitales naturales

4.4.5.1 Cargas

Con el cálculo de los orbitales naturales, se obtiene un estimado de las cargas atómicas y con el estudio de su variación es posible reconocer aspectos del mecanismo que no se pueden estimar con el cálculo de las distancias.

Tabla 4.18 Cargas NBO de los reactantes, estados de transición y productos de la deshidrogenación de 1,4 ciclohexadienos. (A) MPW1PW91/6-31++G(d,p) (B) MP2/6-31G(d,p)

		C1	C2	C3	C4	C5	C6	H9	H13
1,4-Ciclohexadieno									
(A)	R	-0,224	-0,224	-0,526	-0,224	-0,224	-0,526	0,251	0,251
	ET	-0,251	-0,251	-0,360	-0,251	-0,251	-0,360	0,087	0,087
	P	-0,245	-0,245	-0,245	-0,245	-0,245	-0,245	0,000	0,000
(B)	R	-0,212	-0,212	-0,513	-0,212	-0,212	-0,513	0,245	0,245
	ET	-0,235	-0,235	-0,352	-0,235	-0,235	-0,352	0,088	0,088
	P	-0,232	-0,232	-0,232	-0,232	-0,232	-0,232	0,011	-0,012
1-Metil-1,4-ciclohexadieno									
(A)	R	-0,023	-0,229	-0,519	-0,222	-0,223	-0,513	0,250	0,249
	ET	-0,047	-0,255	-0,351	-0,251	-0,249	-0,350	0,084	0,088
	P	-0,043	-0,243	-0,238	-0,254	-0,238	-0,243	-0,012	0,010
(B)	R	-0,014	-0,211	-0,508	-0,210	-0,209	-0,505	0,245	0,242
	ET	-0,038	-0,235	-0,346	-0,234	-0,234	-0,342	0,087	0,087
	P	-0,038	-0,225	-0,230	-0,233	-0,230	-0,225	-0,013	0,011
1-Etil-1,4-ciclohexadieno									
(A)	R	-0,019	-0,225	-0,520	-0,222	-0,223	-0,514	0,250	0,249
	ET	-0,041	-0,252	-0,352	-0,252	-0,249	-0,352	0,083	0,088
	P	-0,038	-0,241	-0,239	-0,254	-0,239	-0,241	-0,010	0,010
(B)	R	-0,018	-0,207	-0,508	-0,211	-0,208	-0,506	-0,463	0,246
	ET	-0,040	-0,232	-0,346	-0,234	-0,233	-0,343	0,087	0,087
	P	-0,040	-0,224	-0,230	-0,233	-0,230	-0,224	-0,012	0,011

Continuación de la tabla 4.18

		C1	C2	C3	C4	C5	C6	H9	H13
3-Metil-1,4-ciclohexadieno									
(A)	R	-0,220	-0,220	-0,338	-0,220	-0,220	-0,526	0,255	0,252
	ET	-0,244	-0,248	-0,157	-0,248	-0,244	-0,372	0,089	0,095
	P	-0,238	-0,243	-0,044	-0,242	-0,237	-0,254	0,010	-0,011
(B)	R	-0,206	-0,214	-0,312	-0,214	-0,206	-0,513	0,249	0,245
	ET	-0,230	-0,233	-0,155	-0,233	-0,230	-0,359	0,093	0,094
	P	-0,230	-0,225	-0,038	-0,225	-0,230	-0,233	-0,013	0,011
3,6-Dimetil-1,4-ciclohexadieno									
(A)	R	-0,215	-0,215	-0,339	-0,215	-0,215	-0,339	0,255	0,255
	ET	-0,241	-0,241	-0,168	-0,241	-0,241	-0,168	0,096	0,096
	P	-0,234	-0,234	-0,052	-0,234	-0,234	-0,052	-0,013	0,012
(B)	R	-0,208	-0,208	-0,312	-0,208	-0,208	-0,312	0,249	0,249
	ET	-0,228	-0,228	-0,162	-0,228	-0,228	-0,162	0,099	0,099
	P	-0,223	-0,223	-0,039	-0,223	-0,223	-0,039	-0,013	0,012
1,2-Dimetil-1,4-ciclohexadieno									
(A)	R	-0,030	-0,030	-0,506	-0,221	-0,221	-0,506	0,247	0,247
	ET	-0,053	-0,053	-0,340	-0,250	-0,250	-0,340	0,085	0,085
	P	-0,038	-0,038	-0,237	-0,246	-0,245	-0,235	0,009	-0,011
(B)	R	-0,014	-0,014	-0,500	-0,208	-0,208	-0,500	0,241	0,241
	ET	-0,038	-0,038	-0,335	-0,234	-0,234	-0,335	0,085	0,085
	P	-0,030	-0,030	-0,225	-0,232	-0,232	-0,225	0,011	-0,013
Biciclo [4,3,0]nona-1⁽⁶⁾,3-dieno									
(A)	R	-0,027	-0,027	-0,506	-0,220	-0,220	-0,506	0,251	0,251
	ET	-0,047	-0,047	-0,345	-0,246	-0,246	-0,345	0,085	0,085
	P	-0,038	-0,038	-0,234	-0,246	-0,246	-0,234	0,012	-0,013
(B)	R	-0,017	-0,017	-0,500	-0,207	-0,207	-0,500	0,245	0,245
	ET	-0,039	-0,039	-0,340	-0,230	-0,230	-0,340	0,087	0,087
	P	-0,037	-0,037	-0,221	-0,230	-0,230	-0,221	0,010	-0,012

El análisis detallado de la variación de las cargas naturales muestra que el mecanismo que caracteriza esta deshidrogenación depende sutilmente de las cargas atómicas, lo que se refleja en la distribución de cargas en el reactante y en el estado de transición.

En primer lugar, los reactantes tienen cargas atómicas que varían con la sustitución que tienen los átomos. En el compuesto de referencia, el 1,4-CHD, se observa que las cargas en los carbonos sp^2 están alrededor de $\sim -0,2$ y en los carbonos sp^3 $\sim -0,5$, mientras que las cargas del hidrógeno están cerca de $\sim 0,2$. Cuando se incluye el sustituyente alquílico, la carga del carbono sustituido disminuye alrededor de 0,2 unidades, como se puede observar en la tabla 4.18. Esto reduce la ya escasa polaridad de los enlaces C-C y C-H adyacentes, ocasionando el leve aumento en las distancias que ya se discutieron en la sección 4.4.3. Cuando la sustitución es en los carbonos 3 y 6, el grupo metilo directamente unido a estos carbonos parece estabilizar a C3 y C6 durante la ruptura del enlace C-H y la formación del sistema aromático, favoreciendo el aumento de la velocidad de reacción. Este comportamiento sugiere que los dos átomos de hidrógeno no tienen carácter ácido, ya que su eliminación se ve favorecida por la presencia de grupos +I, que son dadores de densidad electrónica y podrían favorecer la formación de un carbocatión o de una estructura tipo radical o dirradical. En este caso particular, el desarrollo simétrico o casi simétrico de cargas en los carbonos 3 y 6 sería indicativo de que no se forma un carbocatión sino una estructura de naturaleza dirradical, que estaría estabilizada por el efecto de hiperconjugación, que pueden tener los enlaces C-H de los grupos metilo adyacentes a los carbonos 3 y 6 y por ello; a pesar de que el 3,6DM-1,4-CHD tiene distancias C3-H6 casi idénticas a las de la referencia 1,4-CHD, las velocidades de eliminación aumentan 5 y 23 veces respectivamente.

4.4.5.2 Índices de enlace de Wiberg

Con el cálculo de los orbitales naturales también se obtienen los índices de enlace de Wiberg, que se utilizan para evaluar los órdenes de enlace a partir del análisis poblacional de los orbitales naturales. Estos índices se utilizaron para estimar la sincronidad de la reacción de acuerdo al concepto desarrollado por Moyano y colaboradores (45)

Tabla 4.19 Índices de Wiberg correspondientes a las 7 reacciones estudiadas

Estructura	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-C5	C5-C6	C6-C1	C3-H9	C6-H13	H9-H13
1,4-Ciclohexadieno									
MPW1PW91/6-31++G(d,p)									
B_i^R	1,926	1,030	1,030	1,926	1,030	1,030	0,886	0,886	0,003
B_i^{ET}	1,690	1,208	1,208	1,690	1,208	1,208	0,400	0,400	0,483
B_i^P	1,437	1,437	1,437	1,437	1,437	1,437	0,000	0,000	1,000
% Evolución	48,3	43,6	43,6	48,3	43,6	43,6	54,8	54,8	48,2
Sincronicidad= 0,9578									
MP2/6-31G(d,p)									
B_i^R	1,788	0,971	0,971	1,788	0,971	0,971	0,856	0,856	0,002
B_i^{ET}	1,577	1,122	1,122	1,577	1,122	1,122	0,376	0,376	0,376
B_i^P	1,340	1,340	1,340	1,340	1,340	1,340	0,000	0,000	0,973
% Evolución	47,1	41,0	41,0	47,1	41,0	41,0	56,1	56,1	47,5
Sincronicidad= 0,9320									
1-Metil-1,4-Ciclohexadieno									
MPW1PW91/6-31++G(d,p)									
B_i^R	1,868	1,031	1,031	1,924	1,030	1,014	0,886	0,886	0,003
B_i^{ET}	1,650	1,204	1,214	1,681	1,215	1,180	0,398	0,400	0,484
B_i^P	1,405	1,441	1,435	1,435	1,441	1,405	0,000	0,001	0,998
% Evolución	47,0	42,2	45,4	49,6	45,0	42,4	55,1	54,9	48,3
Sincronicidad= 0,9523									
MP2/6-31G(d,p)									
B_i^R	1,738	0,971	0,971	1,787	0,971	0,955	0,855	0,855	0,002
B_i^{ET}	1,543	1,119	1,127	1,570	1,128	1,098	0,373	0,374	0,465
B_i^P	1,311	1,344	1,338	1,338	1,344	1,311	0,000	0,000	0,973
% Evolución	45,7	39,6	42,5	48,2	42,1	40,1	56,4	56,3	47,7
Sincronicidad= 0,9527									

Continuación de la tabla 4.19

Estructura	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-C5	C5-C6	C6-C1	C3-H9	C6-H13	H9-H13
1-Etil-1,4-Ciclohexadieno									
MPW1PW91/6-31++G(d,p)									
B_i^R	1,872	1,031	1,031	1,924	1,031	1,012	0,885	0,885	0,003
B_i^{ET}	1,653	1,204	1,214	1,682	1,214	1,179	0,399	0,401	0,483
B_i^P	1,405	1,442	1,434	1,434	1,441	1,406	0,000	0,000	0,999
% Evolución	46,8	42,1	45,4	49,5	44,7	42,4	55,0	54,7	48,2
Sincronicidad= 0,9560									
MP2/6-31G(d,p)									
B_i^R	1,738	0,971	0,970	1,787	0,970	0,952	0,852	0,852	0,002
B_i^{ET}	1,541	1,120	1,125	1,571	1,126	1,096	0,374	0,375	0,463
B_i^P	1,309	1,344	1,337	1,337	1,344	1,309	0,000	0,000	0,973
% Evolución	46,0	39,8	42,2	47,9	41,7	40,4	56,1	56,0	47,5
Sincronicidad= 0,9409									
3-Metil-1,4-Ciclohexadieno									
MPW1PW91/6-31++G(d,p)									
B_i^R	1,928	1,012	1,012	1,928	1,031	1,031	0,870	0,885	0,003
B_i^{ET}	1,696	1,182	1,182	1,696	1,202	1,202	0,394	0,405	0,477
B_i^P	1,441	1,405	1,404	1,442	1,434	1,435	0,000	0,000	0,999
% Evolución	47,5	43,3	43,4	47,7	42,4	42,3	54,7	54,2	47,6
Sincronicidad= 0,9557									
MP2/6-31G(d,p)									
B_i^R	1,786	0,955	0,955	1,786	0,971	0,971	0,841	0,856	0,002
B_i^{ET}	1,581	1,099	1,099	1,581	1,117	1,117	0,371	0,379	0,457
B_i^P	1,344	1,311	1,311	1,344	1,338	1,338	0,000	0,000	0,973
% Evolución	46,3	40,4	40,4	46,3	39,8	39,9	55,9	55,7	46,9
Sincronicidad= 0,9388									

Continuación de la tabla 4.19

Estructura	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-C5	C5-C6	C6-C1	C3-H9	C6-H13	H9-H13
3,6-dimetil-1,4-Ciclohexadieno									
MPW1PW91/6-31++G(d,p)									
B_i^R	1,931	1,012	1,012	1,931	1,012	1,012	0,870	0,870	0,003
B_i^{ET}	1,701	1,178	1,179	1,700	1,179	1,178	0,395	0,395	0,476
B_i^P	1,444	1,403	1,402	1,445	1,402	1,402	0,000	0,000	0,999
% Evolución	47,3	42,6	42,7	47,4	42,7	42,6	54,6	54,6	47,5
Sincronicidad= 0,9547									
MP2/6-31G(d,p)									
B_i^R	1,785	0,955	0,955	1,785	0,955	0,955	0,841	0,841	0,002
B_i^{ET}	1,584	1,095	1,095	1,584	1,095	1,095	0,375	0,375	0,451
B_i^P	1,347	1,308	1,308	1,347	1,308	1,308	0,000	0,000	0,973
% Evolución	45,8	39,5	39,5	45,8	39,5	39,5	55,5	55,5	46,3
Sincronicidad= 0,9368									
1,2-Dimetil-1,4-Ciclohexadieno									
MPW1PW91/6-31++G(d,p)									
B_i^R	1,816	1,015	1,032	1,921	1,032	1,015	0,886	0,886	0,003
B_i^{ET}	1,615	1,177	1,225	1,668	1,225	1,177	0,394	0,394	0,488
B_i^P	1,360	1,419	1,428	1,439	1,429	1,420	0,001	0,000	0,998
% Evolución	44,2	40,0	48,8	52,5	48,7	40,0	55,6	55,5	48,7
Sincronicidad= 0,9469									
MP2/6-31G(d,p)									
B_i^R	1,690	0,955	0,972	1,785	0,972	0,955	0,854	0,854	0,002
B_i^{ET}	1,510	1,093	1,138	1,557	1,138	1,093	0,367	0,367	0,471
B_i^P	1,271	1,271	1,334	1,342	1,334	1,323	0,000	0,000	0,973
% Evolución	42,9	43,8	45,9	51,4	45,9	37,6	57,1	57,1	48,4
Sincronicidad= 0,9404									

Continuación de la tabla 4.19

Estructura	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-C5	C5-C6	C6-C1	C3-H9	C6-H13	H9-H13
Biciclo [4,3,0]nona-1⁽⁶⁾,3-dieno									
MPW1PW91/6-31++G(d,p)									
B_i^R	1,808	1,022	1,028	1,926	1,028	1,022	0,884	0,884	0,003
B_i^{ET}	1,591	1,197	1,191	1,707	1,191	1,197	0,413	0,413	0,468
B_i^P	1,367	1,414	1,434	1,436	1,434	1,414	0,000	0,000	0,999
% Evolución	49,3	44,6	40,3	44,6	40,3	44,6	53,3	53,3	46,7
Sincronicidad= 0,9534									
MP2/6-31G(d,p)									
B_i^R	1,679	0,962	0,968	1,788	0,968	0,962	0,852	0,852	0,002
B_i^{ET}	1,480	1,114	1,106	1,592	1,106	1,114	0,386	0,386	0,449
B_i^P	1,277	1,315	1,340	1,335	1,340	1,315	0,000	0,000	0,972
% Evolución	49,4	43,1	37,0	43,2	37,0	43,1	54,7	54,7	46,1
Sincronicidad= 0,9355									

Los porcentajes de evolución calculados en base a los índices de Wiberg muestran que para el compuesto de referencia, el proceso más avanzado es la ruptura del enlace C-H, que ocurre de forma simultánea en C3-H9 y C6-H13 (54,8%) seguido de la ruptura del doble enlace C=C (48,3%). Para los 1,4-ciclohexadienos sustituidos en las posiciones 1 y 2 los porcentajes de evolución coinciden con las diferencias en las distancias de enlace reportadas en las tablas 4.10-4.16. La sustitución en los carbonos 1 y 2 retrasa levemente la coordenada de reacción para la ruptura y formación de enlaces C-C en el segmento C6-C1; C1-C2 y C2-C3, mientras que se observa el efecto contrario en los carbonos que no están sustituidos; es decir, una muy ligera aceleración en la formación y ruptura de los enlaces C3-C4; C4-C5 y C5-C6. La ruptura del enlace C-H adyacente al carbono sustituido también está 1% más avanzada que en el compuesto de referencia, lo que concuerda con el aumento de la distancia C3-H9 reportada para el estado de transición en las tablas 4.11, 4.12 4.15 y 4.16.

En el caso de las sustituciones en 3 y 3,6 el patrón de comportamiento coincide con lo que se observó para la evolución de las distancias de enlace, que varían apenas en el orden de los picómetros (0,01Å) y del mismo modo, se observa que para las rupturas C3-H9 y C6-H13 hay una disminución de 0,2% a medida que aumenta la sustitución en el carbono, y que también disminuye el porcentaje de formación del enlace H9-H13 en 0,6%. También, en general hay un

retraso del 1% en la formación y ruptura de enlaces C-C con respecto al 1,4-CHD. Este resultado es inesperado porque la velocidad de la reacción se incrementa casi 5 veces por cada adición de un grupo metilo, por lo que, a pesar de que los porcentajes de evolución son casi idénticos al compuesto de referencia, es innegable que hay un aumento de la velocidad de la reacción.

Estos resultados, junto a los obtenidos para las cargas y las distancias de enlace, parecen corroborar la propuesta elaborada en función del análisis de las cargas NBO, en el que se plantea que el mecanismo de la reacción, por estar favorecido por grupos +I, y tener un desarrollo simétrico de cargas, podría involucrar la formación de una estructura de naturaleza dirradicaloide en el estado de transición. En las posiciones 1 y 2, la estabilización del estado de transición es ocasionada por los dobles enlaces C1=C2 y C4=C5, por lo que las diferencias tan sutiles en las velocidades de reacción son causadas por efectos electrónicos (inductivos) y estéricos.

Finalmente, en general se observó que los resultados obtenidos con el método MP2 muestran estructuras más abiertas de distancias muy similares, mientras que la coordenada de reacción está más retrasada (entre 2% y 3%) con respecto a la que se obtiene utilizando los resultados obtenidos con DFT. Al comparar las sincronidades, se tiene que las obtenidas con los métodos MP2 tienen valores menores que las obtenidas con DFT, por lo que MP2 predice una mayor diferencia entre los porcentajes de evolución de los diferentes enlaces, que varían en el orden de 15% entre el más avanzado (ruptura C-H) y el menos avanzado (formación de los dobles enlaces C=C).

4.4.6 *Análisis topológico de la densidad de carga electrónica.*

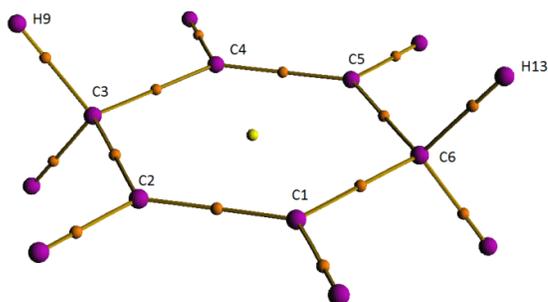
El análisis topológico de la densidad de carga electrónica hizo posible examinar otras propiedades de los enlaces que están involucrados en el mecanismo de la reacción, a través de la determinación de los puntos críticos de enlace. También con la identificación de las cuencas atómicas de los atractores y su integración se obtuvieron las cargas atómicas de los átomos de interés. Para todo este análisis se utilizaron las estructuras optimizadas con el nivel de teoría MPW1PW91/6-31++G(d,p)

4.4.6.1 Determinación de puntos críticos y grafo molecular.

La visualización de las propiedades topológicas de los reactantes, los estados de transición y productos se llevó a cabo con el software Multiwfn (68). Los gráficos a continuación muestran los puntos críticos de los atractores (3,+3) en color morado, puntos críticos de enlace (3,-1) en color naranja, y puntos críticos de anillo (3,+1) en color amarillo. Adicionalmente, en los estados de transición se observará la presencia de puntos críticos de caja (3,-3) en color verde. Junto a estos gráficos se reportan mapas de contorno del laplaciano de la densidad de diversos planos moleculares de interés.

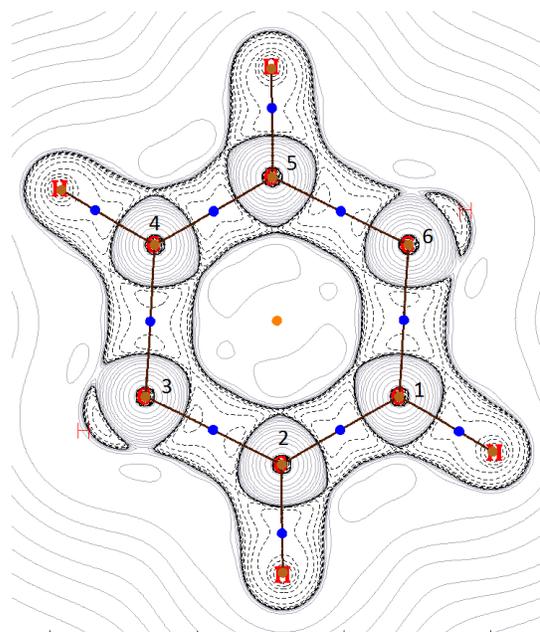
1,4-Ciclohexadieno

Puntos críticos



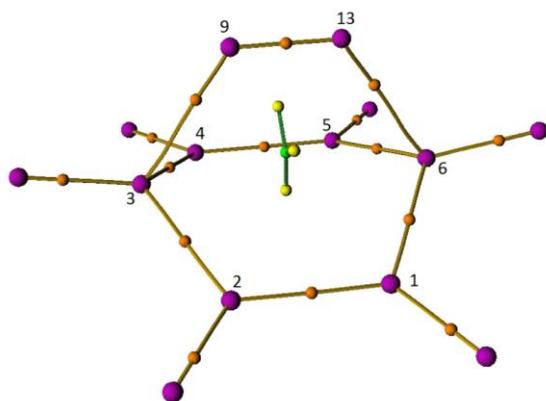
Reactante

Laplaciano de la densidad (plano 1,2,3)

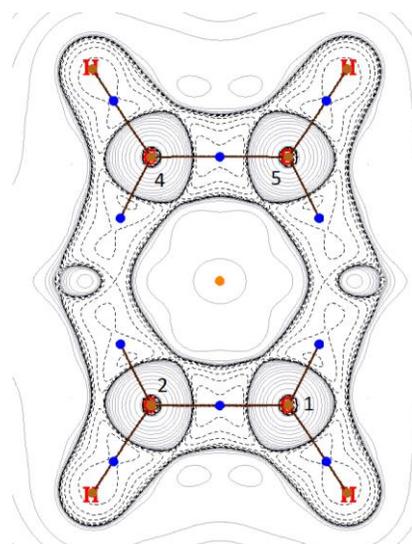


Estado de transición

Puntos críticos



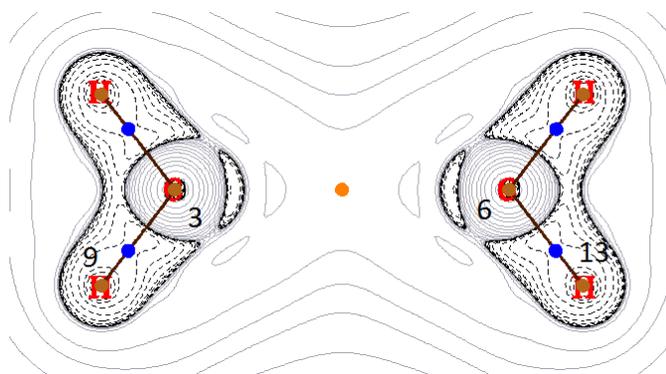
Laplaciano de la densidad (plano 1,2,4)



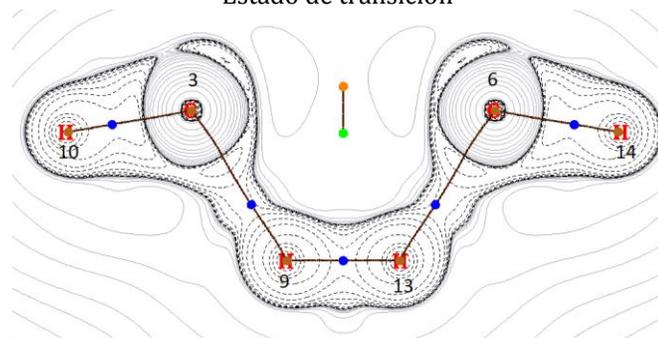
Otros mapas de contorno del laplaciano de la densidad

Plano 9,13,14

Reactante



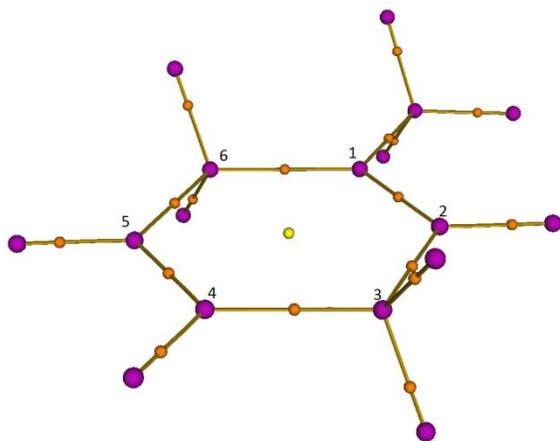
Estado de transición



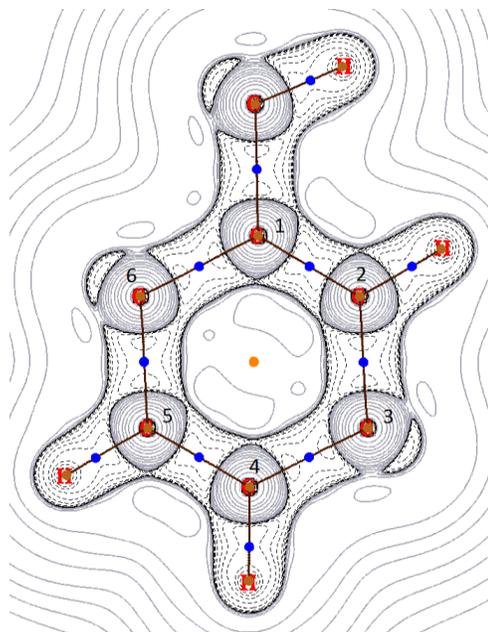
1-Metil-1,4-Ciclohexadieno

Reactante

Puntos críticos

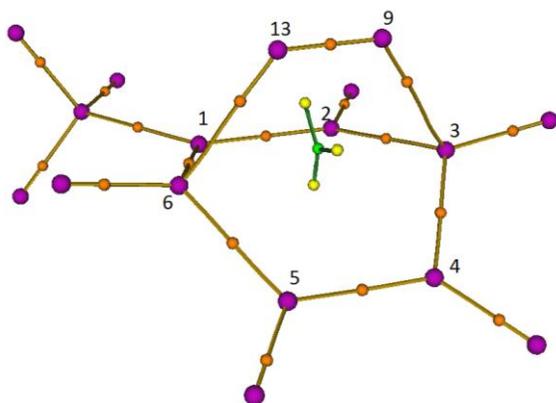


Laplaciano de la densidad (plano 1,2,3)

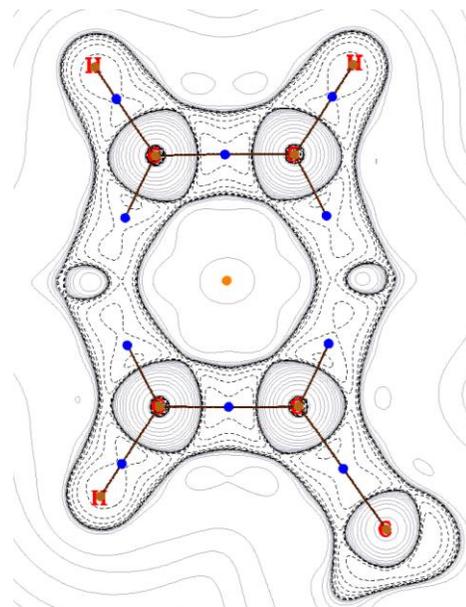


Estado de transición

Puntos críticos

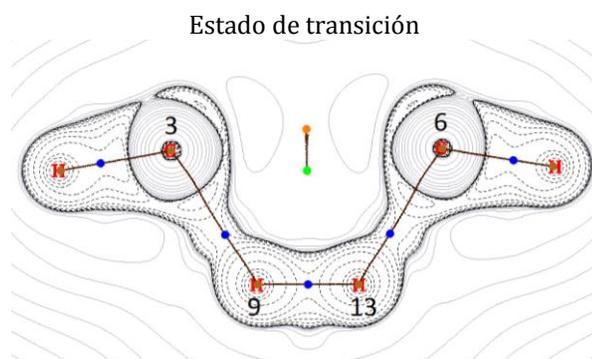
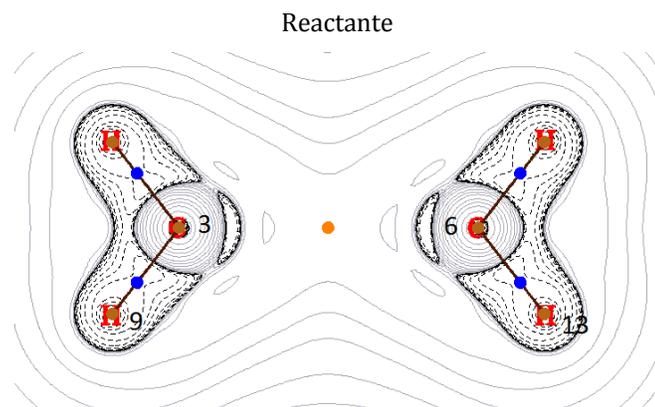


Laplaciano de la densidad (plano 1,2,4)



Otros mapas de contorno del laplaciano de la densidad

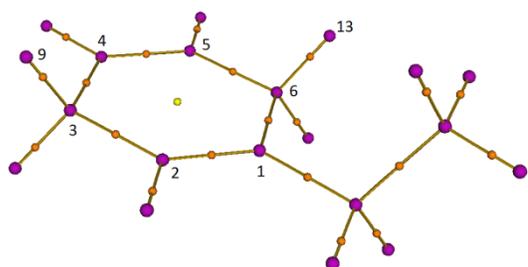
Plano 9,13,14



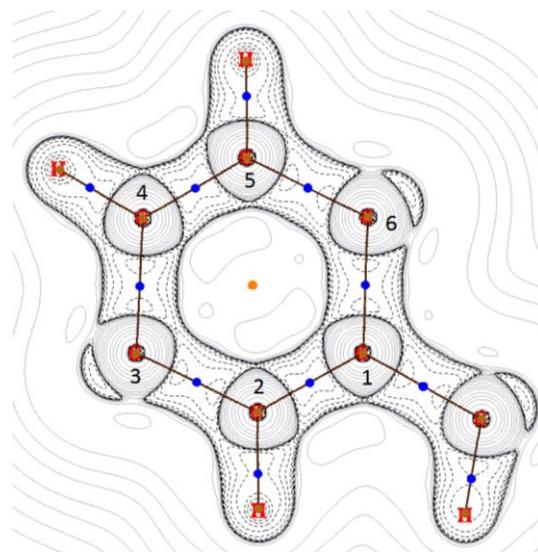
1-Etil-1,4-Ciclohexadieno

Reactante

Puntos críticos

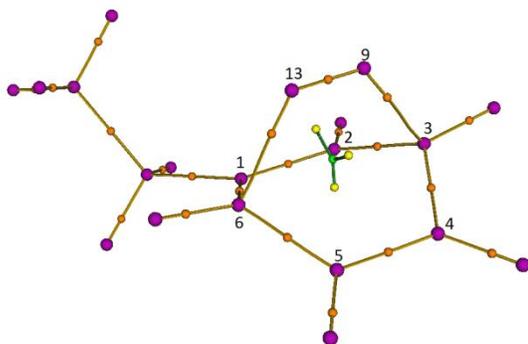


Laplaciano de la densidad (plano 1,2,3)

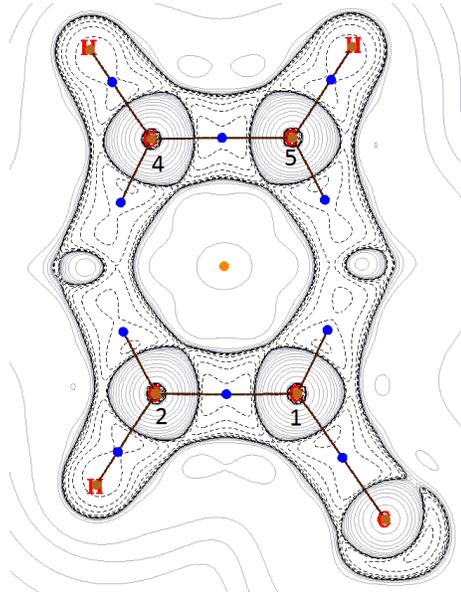


Estado de transición

Puntos críticos



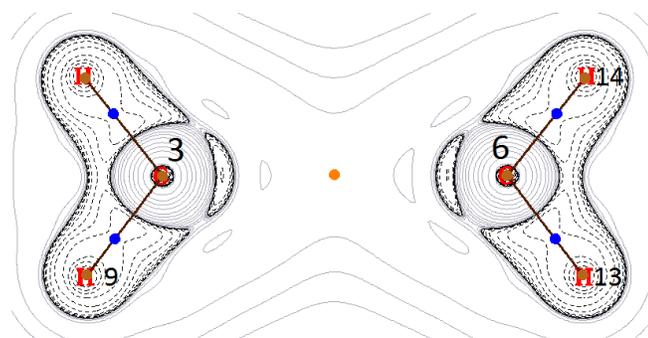
Laplaciano de la densidad (plano 1,2,4)



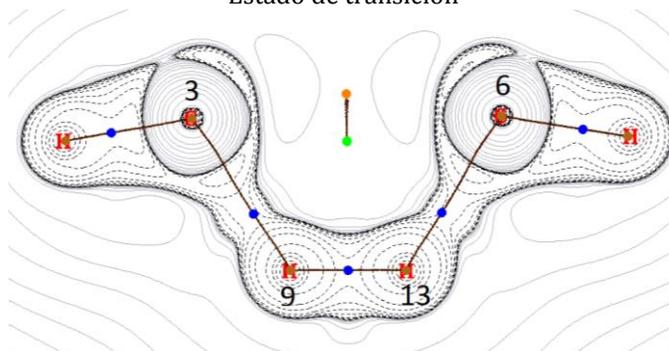
Otros mapas de contorno del laplaciano de la densidad

Plano 9,13,14

Reactante



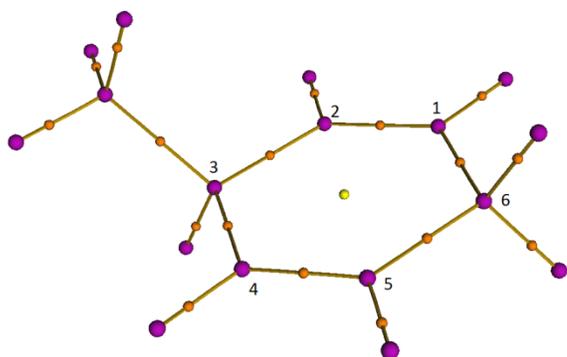
Estado de transición



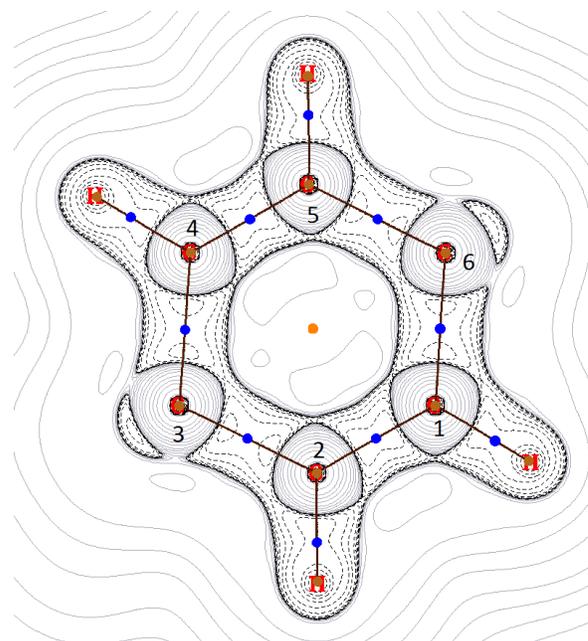
3-Metil-1,4-Ciclohexadieno

Reactante

Puntos críticos

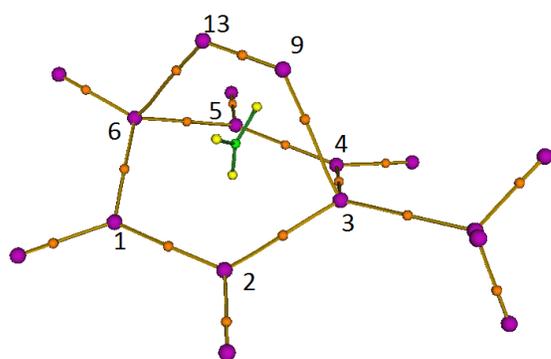


Laplaciano de la densidad (plano 1,2,3)

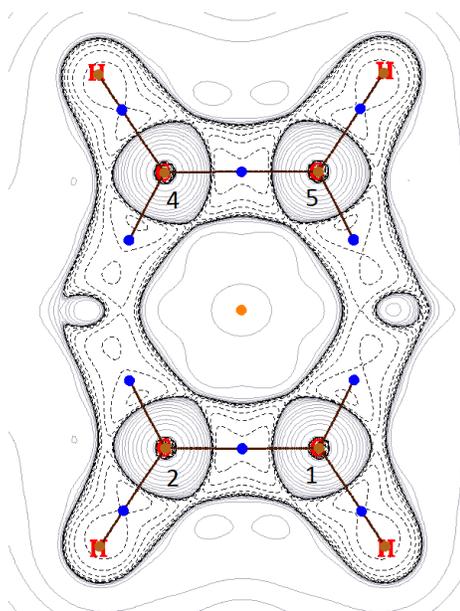


Estado de transición

Puntos críticos

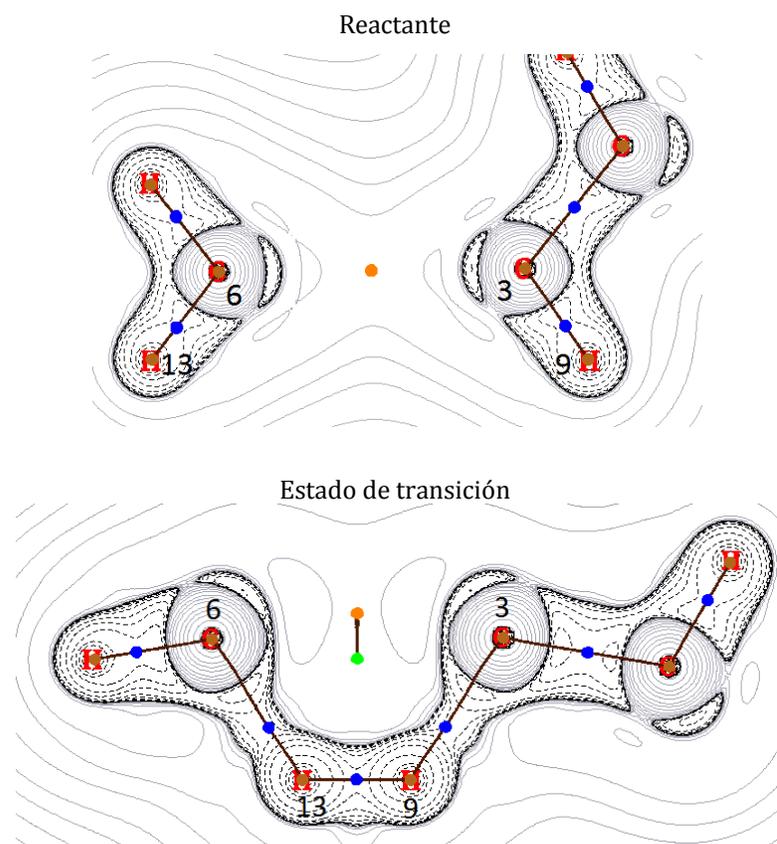


Laplaciano de la densidad (plano 1,2,4)



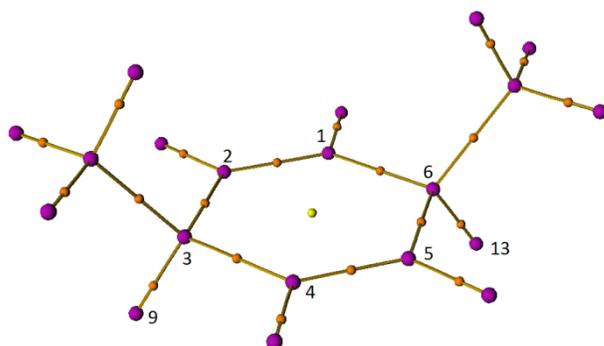
Otros mapas de contorno del laplaciano de la densidad

Plano 9,13,14

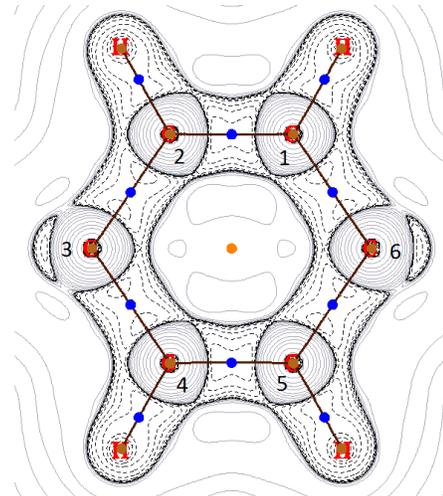


Cis 3,6-dimetil-1,4-ciclohexadieno

Puntos críticos

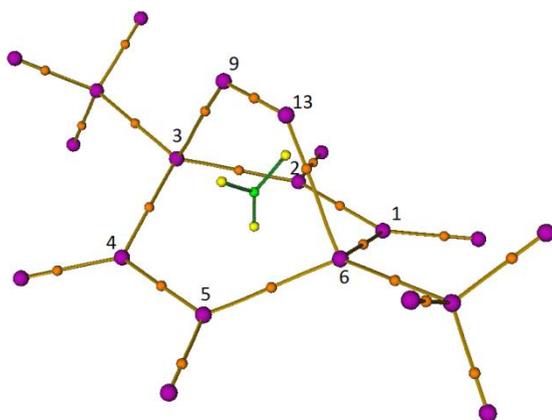


Laplaciano de la densidad (plano 1,2,3)

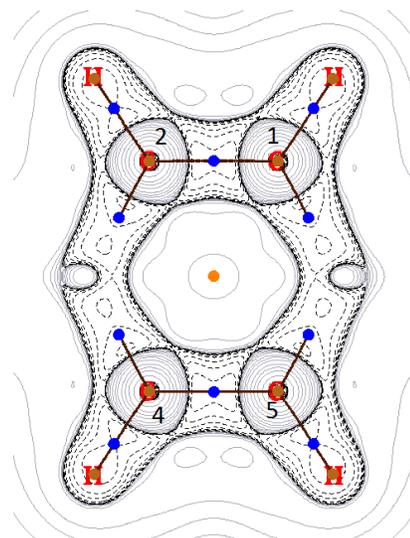


Estado de transición

Puntos críticos



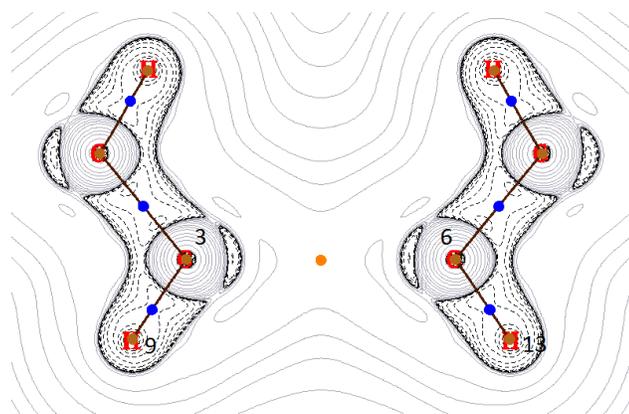
Laplaciano de la densidad (plano 1,2,4)



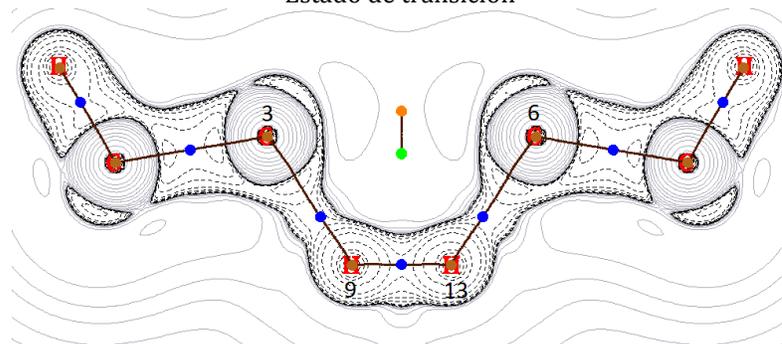
Otros mapas de contorno del laplaciano de la densidad

Plano 9,13,14

Reactante



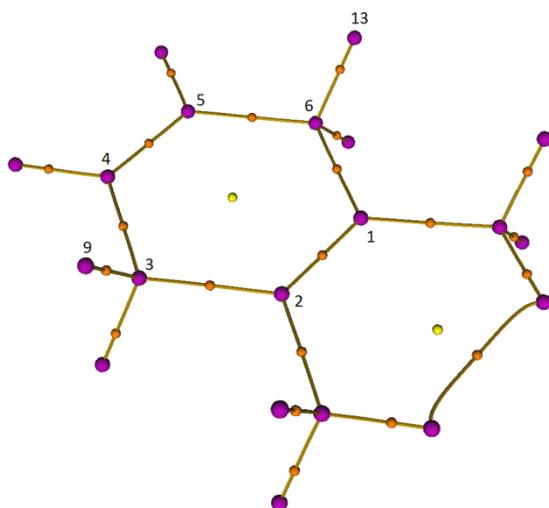
Estado de transición



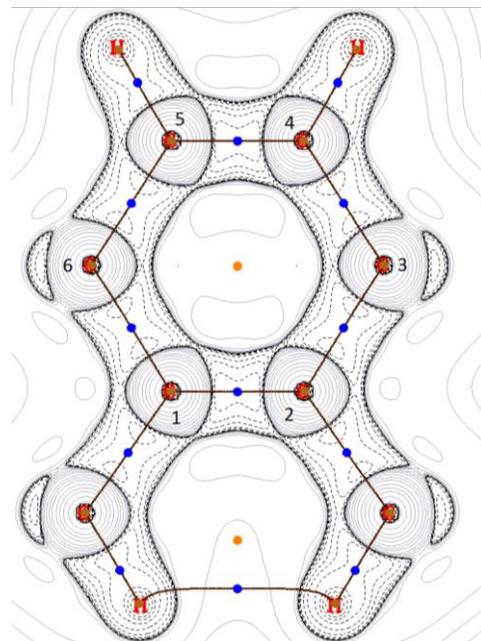
1,2-dimetil-1,4-ciclohexadieno

Reactante

Puntos críticos

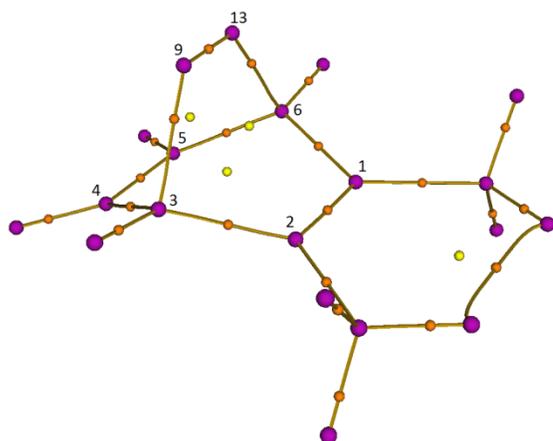


Laplaciano de la densidad (plano 1,2,3)

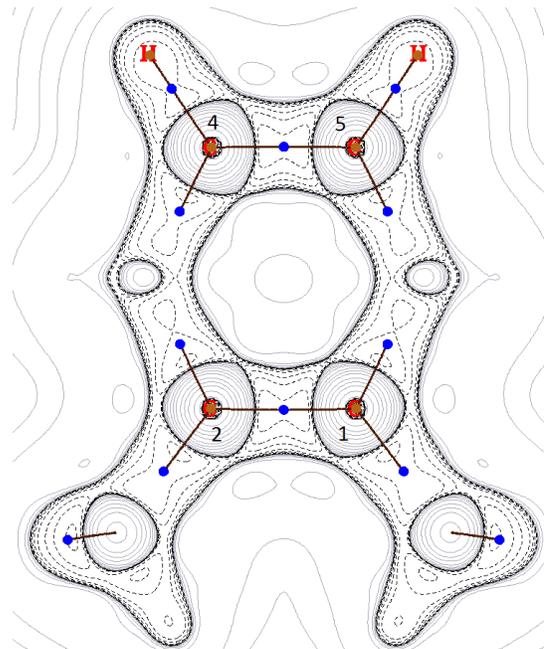


Estado de transición

Puntos críticos

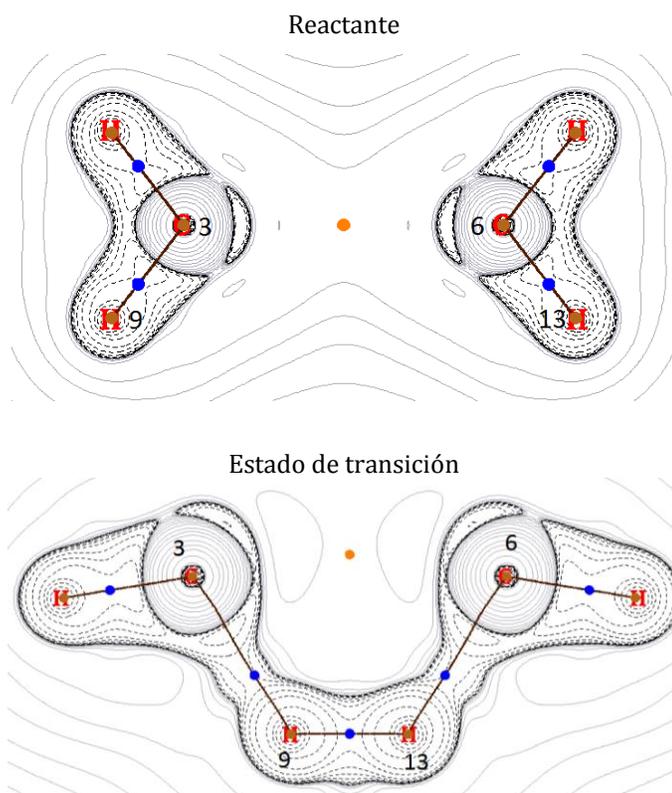


Laplaciano de la densidad (plano 1,2,4)



Otros mapas de contorno del laplaciano de la densidad

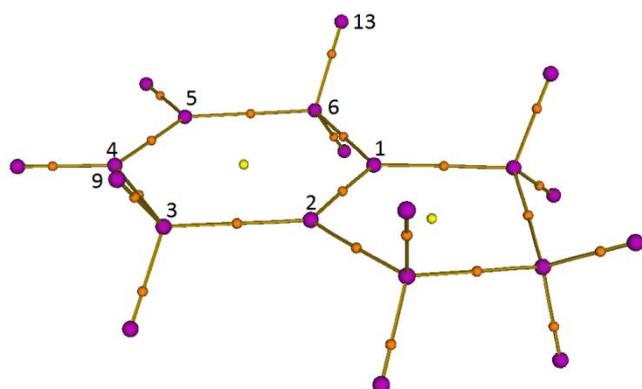
Plano 9,13,14



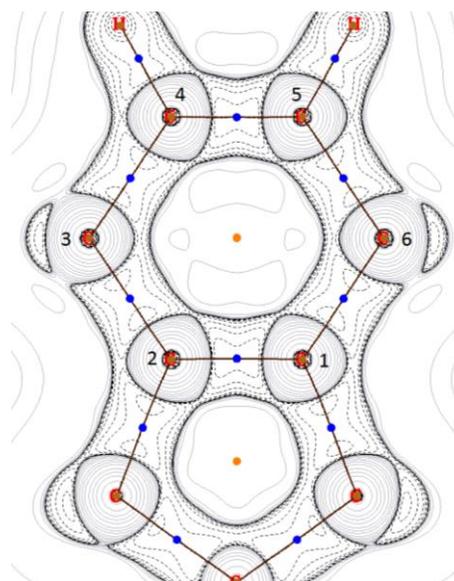
Biciclo [4,3,0]nona-1⁽⁶⁾,3-dieno

Reactante

Puntos críticos

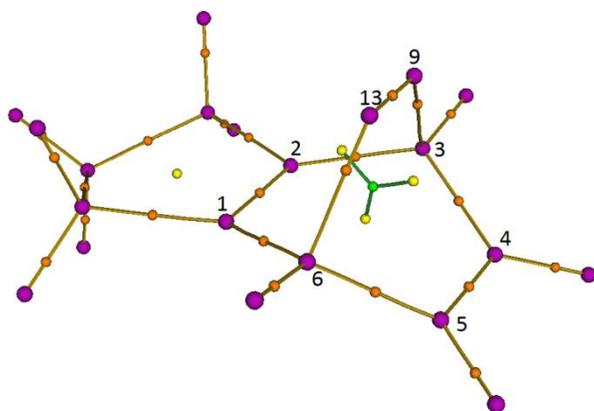


Laplaciano de la densidad (plano 1,2,3)

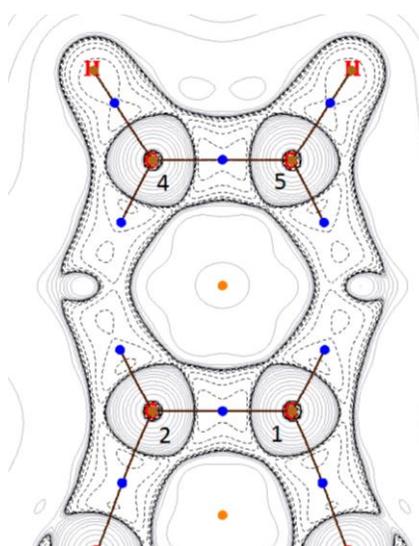


Estado de transición

Puntos críticos



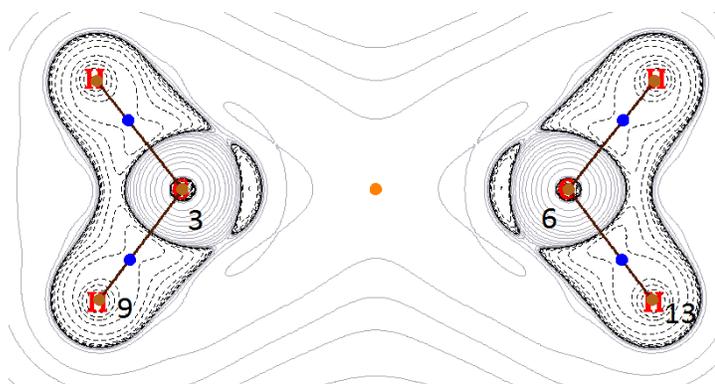
Laplaciano de la densidad (plano 1,2,4)



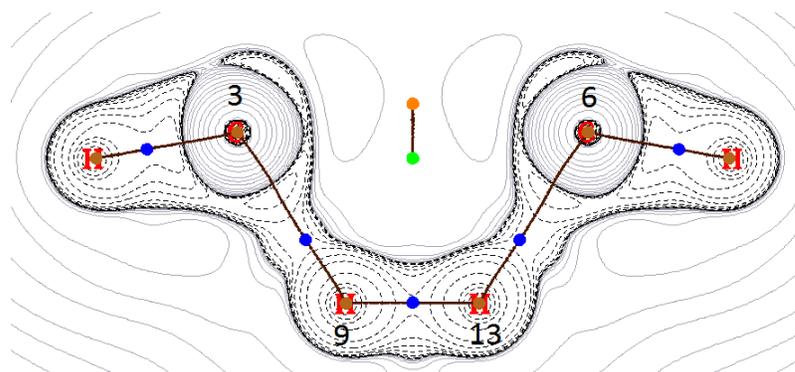
Otros mapas de contorno del laplaciano de la densidad

Plano 9,13,14

Reactante



Estado de transición



4.4.6.2 Propiedades topológicas de los puntos críticos de enlace (BCP)

Con el análisis topológico se determinaron las propiedades de los puntos críticos reportados. En la tabla 4.20 se resume las propiedades de los BCP de enlaces de interés. Considerando la literatura (28) (29) e investigaciones previas que examinan los mecanismos de una reacción utilizando la teoría AIM (71) (72); se reportaron las propiedades: densidad electrónica (ρ_b), laplaciano de la densidad electrónica ($\nabla^2 \rho_b$), la relación entre la densidad de energía potencial local y la densidad de energía cinética local ($|V_b|/G_b$) y elipticidad (ϵ) para los reactantes, estados de transición y productos.

Tabla 4.20 **1,4-Ciclohexadieno**. Distancias (Å) desde el BCP A-B hasta los átomos A y B y propiedades topológicas de los BCP de enlaces seleccionados en reactantes (R), estados de transición (ET) y productos (P).

Enlace A-B			r_A	r_B	ρ_b	$\nabla^2 \rho_b$	$ V_b /G_b$	ϵ
A	B							
H9-	C3	R	0,7449	1,2960	0,2723	-0,9119	6,9356	0,0104
		ET	1,0658	1,7862	0,1023	-0,0456	2,3457	0,0779
		P	-	-	-	-	-	-
H13-	C6	R	0,7449	1,2960	0,2723	-0,9119	6,9356	0,0104
		ET	1,0658	1,7862	0,1023	-0,0456	2,3457	0,0779
		P	-	-	-	-	-	-
H13-	H9	R	-	-	-	-	-	-
		ET	0,9077	0,9077	0,1435	-0,2582	4,6605	0,0249
		P	0,6648	0,6648	0,2685	-1,3475	3,50*10 ⁵	0,0000
C1-	C6	R	1,4276	1,4066	0,2581	-0,6236	4,5586	0,0380
		ET	1,3479	1,3813	0,2852	-0,7256	4,2154	0,1324
		P	1,3171	1,3170	0,3122	-0,8569	4,1498	0,2008
C2-	C1	R	1,2609	1,2609	0,3446	-0,9947	3,7982	0,3872
		ET	1,2838	1,2838	0,3315	-0,9339	3,9011	0,2994
		P	1,3172	1,3169	0,3122	-0,8568	4,1500	0,2010
C2-	C3	R	1,4276	1,4066	0,2581	-0,6237	4,5587	0,0380
		ET	1,3479	1,3813	0,2852	-0,7256	4,2154	0,1324
		P	1,3170	1,3171	0,3122	-0,8568	4,1498	0,2011

Tabla 4.21 **1-Metil-1,4-ciclohexadieno**. Distancias (Å) desde el BCP A-B hasta los átomos A y B y propiedades topológicas de los BCP de enlaces seleccionados en reactantes (R), estados de transición (ET) y productos (P).

Enlace A-B			r_A	r_B	ρ_b	$\nabla^2 \rho_b$	$ V_b /G_b$	ϵ
A	B							
H9-	C3	R	0,7457	1,2958	0,2721	-0,9099	6,9167	0,0103
		ET	1,0714	1,7909	0,1011	-0,0426	2,3250	0,0773
		P	-	-	-	-	-	-
H13-	C6	R	0,7466	1,2962	0,2716	-0,9051	6,8669	0,0105
		ET	1,0616	1,7899	0,1027	-0,0466	2,3538	0,0763
		P	-	-	-	-	-	-
H13-	H9	R	-	-	-	-	-	-
		ET	0,9096	0,9074	0,1432	-0,2568	4,6449	0,0248
		P	0,6649	0,6507	0,2729	-1,3982	2,78*10 ³	0,0000
C1-	C6	R	1,4295	1,4160	0,2566	-0,6140	4,5337	0,0396
		ET	1,3536	1,3876	0,2831	-0,7119	4,1999	0,1300
		P	1,3279	1,3222	0,3080	-0,8280	4,1173	0,2046
C2-	C1	R	1,2546	1,2730	0,3426	-0,9764	3,7683	0,3994
		ET	1,2788	1,2927	0,3308	-0,9236	3,8741	0,3123
		P	1,3222	1,3279	0,3080	-0,8280	4,1173	0,2046
C2-	C3	R	1,4244	1,4088	0,2579	-0,6217	4,5433	0,0425
		ET	1,3446	1,3847	0,2850	-0,7249	4,2179	0,1347
		P	1,3197	1,3223	0,3093	-0,8387	4,1315	0,2051
C7-	C1	R	1,4066	1,4278	0,2577	-0,6205	4,5362	0,0358
		ET	1,3958	1,4354	0,2567	-0,6174	4,5356	0,0357
		P	1,4029	1,4448	0,2542	-0,6071	4,5692	0,0289

Tabla 4.22 **1-Etil-1,4-ciclohexadieno.** Distancias (Å) desde el BCP A-B hasta los átomos A y B y propiedades topológicas de los BCP de enlaces seleccionados en reactantes (R), estados de transición (ET) y productos (P).

Enlace A-B			r_A	r_B	ρ_b	$\nabla^2 \rho_b$	$ V_b /G_b$	ϵ
A	B							
H9-	C3	R	0,7459	1,2959	0,2719	-0,9088	6,9088	0,0101
		ET	1,0713	1,7911	0,1012	-0,0427	2,3264	0,0771
		P	-	-	-	-	-	-
H13-	C6	R	0,7452	1,2949	0,2726	-0,9119	6,8782	0,0096
		ET	1,0615	1,7889	0,1028	-0,0468	2,3549	0,0763
		P	-	-	-	-	-	-
H13-	H9	R	-	-	-	-	-	-
		ET	0,9098	0,9077	0,1432	-0,2564	4,6416	0,0248
		P	0,6683	0,6615	0,2685	-1,3474	2,97*10 ⁴	0,0000
C1-	C6	R	1,4295	1,4184	0,2556	-0,6087	4,5193	0,0366
		ET	1,3514	1,3901	0,2827	-0,7096	4,1884	0,1266
		P	1,3220	1,3209	0,3101	-0,8401	4,1198	0,2018
C2-	C1	R	1,2590	1,2697	0,3423	-0,9738	3,7671	0,3949
		ET	1,2824	1,2896	0,3306	-0,9225	3,8738	0,3083
		P	1,3211	1,3221	0,3101	-0,8398	4,1204	0,2013
C2-	C3	R	1,4242	1,4085	0,2581	-0,6225	4,5454	0,0416
		ET	1,3447	1,3845	0,2850	-0,7250	4,2183	0,1339
		P	1,3148	1,3173	0,3125	-0,8569	4,1387	0,2052
C7-	C1	R	1,4063	1,4404	0,2565	-0,6136	4,5307	0,0292
		ET	1,3943	1,4474	0,2561	-0,6133	4,5308	0,0301
		P	1,3987	1,4507	0,2559	-0,6141	4,5763	0,0229

Tabla 4.23 **3-Metil-1,4-ciclohexadieno**. Distancias (Å) desde el BCP A-B hasta los átomos A y B y propiedades topológicas de los BCP de enlaces seleccionados en reactantes (R), estados de transición (ET) y productos (P).

Enlace A-B			r_A	r_B	ρ_b	$\nabla^2 \rho_b$	$ V_b /G_b$	ϵ
A	B							
H9-	C3	R	0,7479	1,2972	0,2731	-0,9125	6,9463	0,0038
		ET	1,0732	1,7909	0,1019	-0,0462	2,3558	0,0880
		P	-	-	-	-	-	-
H13-	C6	R	0,7448	1,2961	0,2722	-0,9115	6,9349	0,0105
		ET	1,0508	1,7763	0,1053	-0,0526	2,3914	0,0739
		P	-	-	-	-	-	-
H13-	H9	R	-	-	-	-	-	-
		ET	0,9097	0,9158	0,1418	-0,2468	4,5010	0,0245
		P	0,6686	0,6611	0,2685	-1,3473	1,90*10 ⁴	0,0000
C1-	C6	R	1,4264	1,4056	0,2586	-0,6262	4,5584	0,0381
		ET	1,3507	1,3785	0,2850	-0,7245	4,2130	0,1325
		P	1,3191	1,3136	0,3124	-0,8576	4,1444	0,2026
C2-	C1	R	1,2590	1,2628	0,3444	-0,9938	3,7982	0,3841
		ET	1,2828	1,2828	0,3320	-0,9361	3,8979	0,3023
		P	1,3152	1,3175	0,3123	-0,8563	4,1410	0,2054
C2-	C3	R	1,4363	1,4045	0,2581	-0,6225	4,5544	0,0335
		ET	1,3527	1,3854	0,2841	-0,7176	4,2108	0,1331
		P	1,3183	1,3247	0,3102	-0,8408	4,1231	0,2053
C3-	C10	R	1,4527	1,4527	0,2393	-0,5345	4,3770	0,0068
		ET	1,4510	1,4003	0,2542	-0,6081	4,5929	0,0150
		P	1,4407	1,4024	0,2554	-0,6130	4,5823	0,0296

Tabla 4.24 **3,6-Dimetil-1,4-ciclohexadieno**. Distancias (Å) desde el BCP A-B hasta los átomos A y B y propiedades topológicas de los BCP de enlaces seleccionados en reactantes (R), estados de transición (ET) y productos (P).

Enlace A-B			r_A	r_B	ρ_b	$\nabla^2 \rho_b$	$ V_b /G_b$	ϵ
A	B							
H9-	C3	R	0,7479	1,2973	0,2729	-0,9116	6,9405	0,0038
		ET	1,0602	1,7836	0,1043	-0,0511	2,3852	0,0844
		P	-	-	-	-	-	-
H13-	C6	R	0,7479	1,2973	0,2729	-0,9116	6,9405	0,0038
		ET	1,0602	1,7836	0,1043	-0,0511	2,3852	0,0844
		P	-	-	-	-	-	-
H13-	H9	R	-	-	-	-	-	-
		ET	0,9141	0,9141	0,1413	-0,2421	4,4173	0,0236
		P	0,6595	0,6713	0,2681	-1,3428	5,82*10 ³	0,0000
C1-	C6	R	1,4351	1,4037	0,2586	-0,6249	4,5547	0,0336
		ET	1,3552	1,3824	0,2840	-0,7171	4,2065	0,1340
		P	1,3201	1,3210	0,3107	-0,8430	4,1191	0,2066
C2-	C1	R	1,2609	1,2609	0,3443	-0,9933	3,7986	0,3811
		ET	1,2821	1,2821	0,3322	-0,9373	3,8961	0,3042
		P	1,3156	1,3156	0,3124	-0,8565	4,1336	0,2094
C2-	C3	R	1,4351	1,4037	0,2586	-0,6249	4,5547	0,0336
		ET	1,3552	1,3824	0,2840	-0,7171	4,2065	0,1340
		P	1,3200	1,3210	0,3107	-0,8430	4,1191	0,2066
C3-	C10	R	1,4533	1,4523	0,2391	-0,5338	4,3748	0,0068
		ET	1,4492	1,4028	0,2538	-0,6057	4,5860	0,0161
		P	1,4390	1,4040	0,2552	-0,6115	4,5765	0,0307
C6-	C14	R	1,4533	1,4523	0,2391	-0,5338	4,3748	0,0068
		ET	1,4492	1,4028	0,2538	-0,6057	4,5860	0,0161
		P	1,4390	1,4040	0,2552	-0,6115	4,5765	0,0307

Tabla 4.25 **1,2-Dimetil-1,4-ciclohexadieno**. Distancias (Å) desde el BCP A-B hasta los átomos A y B y propiedades topológicas de los BCP de enlaces seleccionados en reactantes (R), estados de transición (ET) y productos (P).

Enlace A-B			r_A	r_B	ρ_b	$\nabla^2 \rho_b$	$ V_b /G_b$	ϵ
A	B							
H9-	C3	R	0,7478	1,2959	0,2714	-0,9024	6,8315	0,0109
		ET	1,0693	1,7959	0,1010	-0,0416	2,3165	0,0755
		P	-	-	-	-	-	-
H13-	C6	R	0,7478	1,2959	0,2714	-0,9024	6,8315	0,0109
		ET	1,0691	1,7957	0,1011	-0,0417	2,3170	0,0756
		P	-	-	-	-	-	-
H13-	H9	R	-	-	-	-	-	-
		ET	0,9028	0,9028	0,1452	-0,2667	4,7353	0,0245
		P	0,6690	0,6600	0,2687	-1,3498	4,93*10 ³	0,0000
C1-	C6	R	1,4302	1,4221	0,2547	-0,6033	4,5022	0,0463
		ET	1,3522	1,3925	0,2820	-0,7065	4,1943	0,1338
		P	1,3209	1,3156	0,3119	-0,8485	4,1102	0,2143
C2-	C1	R	1,2703	1,2703	0,3369	-0,9332	3,7195	0,4136
		ET	1,2897	1,2897	0,3274	-0,8957	3,8246	0,3272
		P	1,3300	1,3299	0,3060	-0,8157	4,1166	0,1997
C2-	C3	R	1,4302	1,4221	0,2547	-0,6033	4,5022	0,0463
		ET	1,3521	1,3924	0,2820	-0,7067	4,1945	0,1337
		P	1,3212	1,3160	0,3116	-0,8466	4,1076	0,2146
C7-	C1		1,4127	1,4270	0,2558	-0,6093	4,4974	0,0390
			1,4019	1,4320	0,2556	-0,6101	4,5044	0,0390
			1,4064	1,4342	0,2559	-0,6126	4,5494	0,0324
C8-	C2		1,4127	1,4270	0,2558	-0,6093	4,4974	0,0390
			1,4019	1,4321	0,2556	-0,6101	4,5044	0,0390
			1,4062	1,4342	0,2559	-0,6128	4,5491	0,0325

Tabla 4.26 **Biciclo [4,3,0]nona-1(6),3-dieno**. Distancias (Å) desde el BCP A-B hasta los átomos A y B y propiedades topológicas de los BCP de enlaces seleccionados en reactantes (R), estados de transición (ET) y productos (P).

Enlace A-B			r_A	r_B	ρ_b	$\nabla^2 \rho_b$	$ V_b /G_b$	ϵ
A	B							
H9-	C3	R	0,7463	1,2967	0,2713	-0,9041	6,8903	0,0096
		ET	1,0543	1,7820	0,1048	-0,0540	2,4114	0,0745
		P	-	-	-	-	-	-
H13-	C6	R	0,7463	1,2967	0,2713	-0,9041	6,8903	0,0096
		ET	1,0542	1,7819	0,1048	-0,0540	2,4116	0,0744
		P	-	-	-	-	-	-
H13-	H9	R	-	-	-	-	-	-
		ET	0,9321	0,9322	0,1351	-0,2177	4,2499	0,0258
		P	0,6690	0,6600	0,2690	-1,3500	4,93*10 ³	0,0000
C1-	C6	R	1,4183	1,4047	0,2606	-0,6328	4,5399	0,0382
		ET	1,3422	1,3756	0,2875	-0,7329	4,1828	0,1323
		P	1,3200	1,3200	0,3120	-0,8490	4,0891	0,2140
C2-	C1	R	1,2648	1,2648	0,3447	-0,9781	3,7360	0,3992
		ET	1,2870	1,2870	0,3348	-0,9405	3,8718	0,3004
		P	1,3300	1,3300	0,3060	-0,8160	4,1225	0,2000
C2-	C3	R	1,4183	1,4047	0,2606	-0,6328	4,5399	0,0382
		ET	1,3756	1,3422	0,2875	-0,7329	4,1828	0,1323
		P	1,3200	1,3200	0,3120	-0,8470	4,1300	0,2150
C7-	C1	R	1,4129	1,4329	0,2559	-0,6019	4,3829	0,0416
		ET	1,4025	1,4402	0,2544	-0,5953	4,3518	0,0374
		P	1,4051	1,4454	0,2549	-0,6015	4,4399	0,0293
C8-	C2	R	1,4129	1,4329	0,2559	-0,6019	4,3829	0,0416
		ET	1,4025	1,4402	0,2544	-0,5953	4,3519	0,0374
		P	1,4051	1,4454	0,2549	-0,6015	4,4399	0,0293

Los gráficos de la sección 4.4.6.1 y las tablas 4.20- 4.26 proporcionan información con respecto a la variación de las propiedades topológicas de los puntos críticos de enlace en el transcurso de la reacción.

El rasgo general muestra que para todos los compuestos examinados, la densidad de carga de los enlaces reportados tiene valores positivos que oscilan entre 0,1011, (enlace H9-C3 del estado de transición del 1M-1,4-CHD) y 0,3447 (enlace C2-C1 del reactante del BIC-1,4-CHD), mientras que el laplaciano de la densidad $\nabla^2\rho_b$ tiene siempre valores negativos con un orden de magnitud cercano a $\sim 0,1$ u.a. en la mayoría de los casos. Esta tendencia es característica de interacciones de capa compartida, donde la carga se concentra en la región internuclear; lo que es indicativo de la covalencia de todos los enlaces reportados. Esto es consecuente con el hecho de que la relación ($|V_b|/G_b$) es siempre mayor que cero, por lo que la contribución de la densidad de energía potencial es siempre mayor a la de la energía cinética, lo que es característico de interacciones de capa compartida, que corresponde a enlaces covalentes. A continuación se describen las tendencias más importantes en los puntos críticos de enlace de interés.

BCP enlaces C3-H9 y C6-H13

La característica más sobresaliente de este enlace es la disminución de ρ_b y $\nabla^2\rho_b$ en el estado de transición. Como se esperaba, esta tendencia se mantiene para todos los compuestos estudiados, ya que corresponde a la ruptura de los enlaces C-H y en consecuencia se espera una disminución de la densidad electrónica en la trayectoria de enlace que pertenece a estos dos pares de átomos. Un examen de la magnitud y las variaciones que tienen ρ_b y $\nabla^2\rho_b$ dan cuenta de las variaciones sutiles que podrían afectar la velocidad de reacción en cada caso.

Los 1,4-ciclohexadienos sustituidos en la posición 1 (casos 1-metil y 1-etil) muestran una la reducción de ρ_b levemente mayor en el enlace C3-H9 que en el enlace C6-H13, y esto se ve igualmente en la diferencia entre el laplaciano del reactante y el laplaciano del estado de transición, que es ligeramente superior para el enlace C3-H9. Estas dos tendencias sugieren que la ruptura más avanzada es la ruptura C3-H9 frente a C6-H13; y esto es consistente con los porcentajes de evolución reportados en el análisis de los índices de enlace de Wiberg (sección 4.4.5.2). Con respecto a la relación entre la densidad de energía potencial y cinética; se observa que su reducción es consistente con la ruptura del enlace C-H, y que para el enlace C3-H9 la disminución de esta relación es ligeramente mayor que para C6-H13, lo que sería

consistente con un favorecimiento de la ruptura C3-H6. Del mismo modo, en el estado de transición hay un aumento de la elipticidad (ϵ) que es un poco mayor para C3-H9. Esto indica un aumento de λ_1 con respecto a λ_2 y se puede interpretar como un aumento en el carácter π de la densidad electrónica en este punto, lo que coincide con el cambio de hibridación a sp^2 que tienen los átomos C3 y C6 en el estado de transición. Este carácter π está más acentuado en el enlace más roto, que es C3-H9.

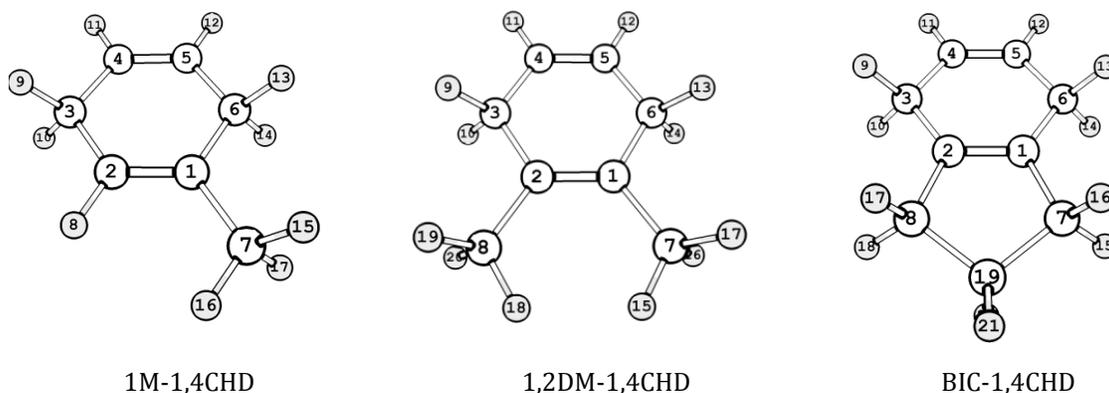


Figura 4.29 1,4-ciclohexadienos sustituidos en la posición 1 y/o 2

La disminución de los autovalores de la matriz Hessiana en el punto crítico (no descrito en las tablas) y la disminución de la relación λ_1/λ_3 concuerdan con la disminución de carga en el BCP.

Enlace		1,4CHD	1M- 1,4CHD	1ET- 1,4CHD	3M- 1,4CHD	3,6DM- 1,4CHD	1,2DM- 14CHD	BIC- 1,4CHD
H9-C3	$\lambda_1(R)$	-0,6926	-0,6916	-0,6909	-0,6918	-0,6913	-0,6877	-0,6884
	$\lambda_1(ET)$	-0,1754	-0,1767	-0,1721	-0,1742	-0,1804	-0,1722	-0,1813
	$\lambda_2(R)$	-0,6855	-0,6846	-0,6840	-0,6892	-0,6887	-0,6803	-0,6818
	$\lambda_2(ET)$	-0,1627	-0,1642	-0,1598	-0,1601	-0,1664	-0,1601	-0,1688
	$\lambda_3(R)$	0,4663	0,4663	0,4662	0,4685	0,4683	0,4655	0,4661
	$\lambda_3(ET)$	0,2925	0,2943	0,2892	0,2881	0,2957	0,2907	0,2961
H13-C6	$\lambda_1(R)$	-0,6926	-0,6889	-0,6920	-0,6924	-0,6913	-0,6877	-0,6884
	$\lambda_1(ET)$	-0,1754	-0,3756	-0,1767	-0,1830	-0,1804	-0,1723	-0,1814
	$\lambda_2(R)$	-0,6855	-0,6818	-0,6854	-0,6852	-0,6887	-0,6803	-0,6818
	$\lambda_2(ET)$	-0,1627	-0,3665	-0,1642	-0,1704	-0,1664	-0,1602	-0,1688
	$\lambda_3(R)$	0,4663	0,4656	0,4655	0,4661	0,4683	0,4655	0,4661
	$\lambda_3(ET)$	0,2925	0,4853	0,2941	0,3008	0,2957	0,2908	0,2961

Cuando la sustitución es en los enlaces 1 y 2 (casos 1,2-dimetil y bicíclico), tanto ρ_b como $\nabla^2\rho_b$ tienen la misma magnitud para los dos enlaces C3-H9 y C6-H13; lo que coincide con la propuesta de una ruptura simétrica de los enlaces C-H. Adicionalmente, ρ_b tiene casi la misma magnitud en ambos compuestos, pues la sustitución es muy similar. La diferencia de ρ_b entre el reactante y el estado de transición de ambos BCP (C3-H9 y C6-H13) en el caso del 1,2-dimetil coincide con lo calculado para el enlace C3-H9 de los compuestos 1-metil y 1-etil. Esto está relacionado con el efecto que tiene el grupo metilo sobre la distribución de ρ_b en el reactante y el estado de transición. Al comparar los valores que tienen ρ_b y $\nabla^2\rho_b$ en el 1-metil, el 1,2 dimetil y el bicíclico, con los valores tabulados para el compuesto de referencia 1,4-CHN; se observará que en este último, ρ_b es ligeramente mayor y $\nabla^2\rho_b$ es ligeramente menor, lo que se puede interpretar como una leve desestabilización en los enlaces C3-H9 y C6-H13, introducida por la sustitución alquílica en las posiciones 1 y 2. Esto podría indicar la mayor reactividad se estos sustratos sustituidos, lo que coincide con el hecho de que la constante de velocidad de eliminación es 1,6 veces mayor para el 1,2 dimetil-1,4 ciclohexadieno que para la referencia.

Por otra parte, la elipticidad de los enlaces C-H del 1,2-DM-CHD y del BIC-1,4-CHD tiene un incremento en el estado de transición, que se corresponde con el cambio de hibridación de C3 y C6 de sp^3 a sp^2 . Además se observa que para BIC-1,4-CHD el aumento de ϵ es más leve, y esto coincide con que para este compuesto el impedimento estérico retrasa la reacción, y desfavorece el cambio conformacional que involucra la transición de sp^3 a sp^2 .

Los 1,4 ciclohexadienos sustituidos en 3 y 6 (casos 3-metil y 3,6-dimetil) muestran un ligero aumento de ρ_b en el enlace C-H y de la relación $|V_b|/G_b$ con respecto al 1,4-CHD, lo que podría indicar la mayor estabilidad de este enlace con respecto al compuesto de referencia. Por otra parte, cuando la sustitución es en C3, hay una disminución más marcada de ρ_b y $\nabla^2\rho_b$ en C3-H9 con respecto a C6-H13, lo que concuerda con los porcentajes de enlace obtenidos con el análisis NBO, que predicen un enlace C3-H6 más roto que C6-H13. Al igual en que los casos anteriores, la relación $|V_b|/G_b$ en el enlace C3-H9 resulta un poco menor que en C6-H13, por lo que igualmente este enlace parece ser más inestable que el enlace C6-H13. Esto se puede observar en los mapas de contorno del laplaciano de la densidad de los casos ya mencionados en el plano 9-13-14. En el caso de la sustitución en 3 y 6, los valores de ρ_b , $\nabla^2\rho_b$ y $|V_b|/G_b$ son iguales para ambos enlaces. La variación de estas propiedades es más leve que para el enlace C3-H9 del 3M-1,4-CHD, lo que podría sugerir que la coordenada de reacción está menos

avanzada para la ruptura de estos dos enlaces con respecto a la ruptura C3-H9 en el 3M-1,4-CHD. Por otra parte, la elipticidad de los enlaces C3-H9 y C6-H13 de los compuestos sustituidos en 3 y 6 es mayor que en la referencia y los sustituidos en 1 y 2. Esto indicaría que la curvatura de ρ tiene más carácter elíptico, lo que concuerda con un estado más avanzado en el cambio de hibridación sp³-sp² de los carbonos C3 y C6, y es consistente con la mayor constante de velocidad registrada.

BCP enlace H9-H13

En el grafo molecular de los reactantes de conformación plana se observa que no hay una interacción entre los hidrógenos H3 y H9. En el estado de transición aparece una línea de interacción atómica entre estos dos átomos, con un BCP cuyos valores de ρ_b y $\nabla^2\rho_b$ concuerdan con lo que se ha descrito para una interacción de capa compartida en un enlace covalente. También los valores de $|V_b|/G_b$ son siempre mayores que 1, lo que indica que predomina la energía potencial sobre la energía cinética y esto también concuerda con una interacción covalente de capa compartida. En general se observa una correlación entre el radio enlazante (distancia desde el punto crítico hasta los dos atractores, r_b) y la magnitud de $\nabla^2\rho_b$; sin embargo, esta correlación no concuerda con las constantes de velocidad de reacción observadas.

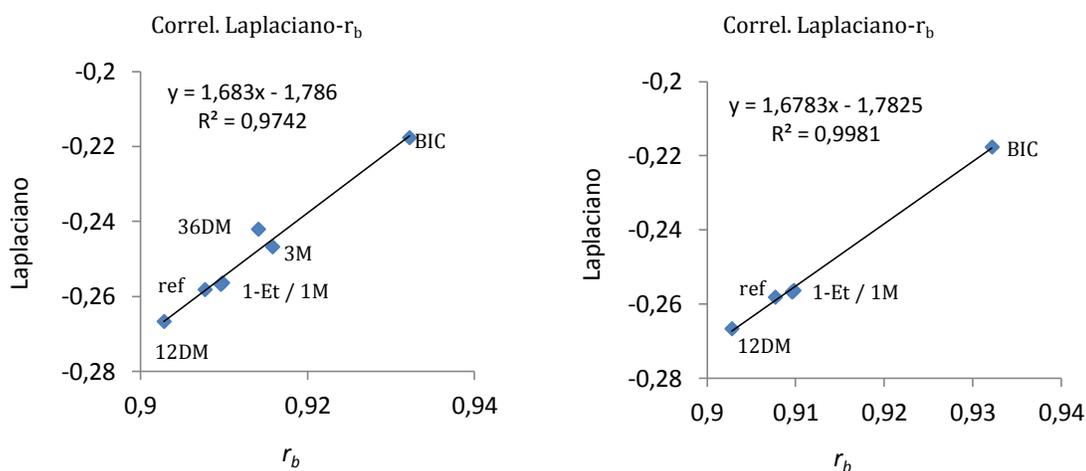


Figura 4.30 Correlación laplaciano de la densidad ($\nabla^2\rho_b$) - radio enlazante (r_b)

La correlación mejora notablemente cuando no se consideran los sustratos sustituidos en la posición 3 y 6 y se podría adjudicar la tendencia observada al efecto simultáneo de fenómenos estéricos y electrónicos. Considerando únicamente la correlación para los sustratos sustituidos en 1 y 2, en el compuesto bicíclico se observa que con un mayor radio enlazante, $\nabla^2\rho_b$ es menos negativo y esto se corresponde con la menor velocidad de reacción, pues el impedimento estérico que ocasiona el anillo de 5 miembros dificulta el acercamiento de los hidrógenos 9 y 13, por lo que la interacción entre ellos es más débil en el estado de transición. Los mapas de contorno del laplaciano de ρ_b en el estado de transición permiten ver esta ligera diferencia comparado con los otros 6 compuestos. Luego, los valores de $\nabla^2\rho_b$ casi idénticos para el 1-metil y el 1-etil, y en ambos casos se observa que H13 tiene un mayor radio enlazante, esto sería consistente con un ligero aumento en la densidad electrónica de H13 debido a que el grupo alquilo cede densidad electrónica y por la deslocalización electrónica que hay en el estado de transición, parte de esa densidad puede ser transferida a H13.

El compuesto de referencia tiene valores similares de ρ y de $\nabla^2\rho$ similares a los del 1M- y 1Et-, pero los valores del radio enlazante son casi iguales a los de H9 del 1M- y 1Et-. Podría decirse que esto corrobora la influencia del grupo alquilo sobre H13 en los 1,4-ciclohexadienos sustituidos en C1 y podría confirmar que la ligera diferencia en las velocidades de reacción se debe al efecto de los sustituyentes, pues aun cuando hay una mayor distancia H9-H13 en 1M- y 1Et-, hay una ganancia de densidad electrónica en H13 que favorece la velocidad de la reacción muy ligeramente sobre la de la referencia.

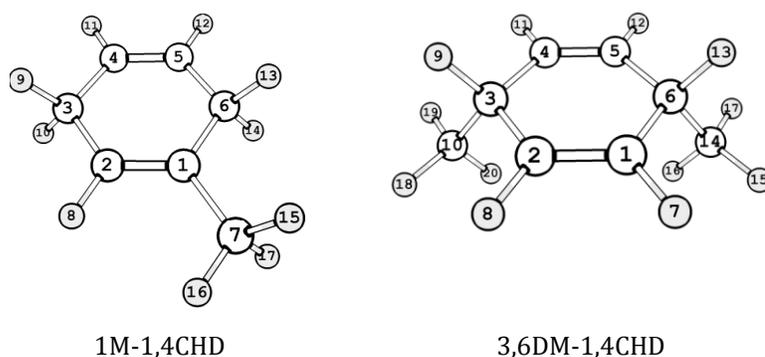


Figura 4.31 1,4-ciclohexadienos sustituidos

En el caso del 3M- y el 3,6M-, los valores de ρ_b y de $\nabla^2\rho$ indican una menor concentración de carga en el BCP entre H9 y H13; así como un mayor radio enlazante, comparado con los compuestos sustituidos en 1. Incluso, hay una diferencia importante en el tamaño de H13 y

H9, siendo H9 (adyacente al grupo metilo) de mayor tamaño. Esto se evidencia en el valor de r_b , que en el reactante (enlace C3-H9) es de mayor tamaño que H13. Este comportamiento también es observado en H9 y H13 para el 3,6DM-1,4CHD. Este aumento de ρ_b en H9 (3M-1,4-CHD) y en H9-H13 (3,6-DM-1,4-CHD) es parte de los factores que ocasionan un incremento en la velocidad de reacción en estos dos compuestos.

Finalmente, para el 1,2DM-1,4-CHD los valores de ρ y de $\nabla^2\rho$ indican la mayor concentración de carga y el menor radio enlazante con respecto a los seis compuestos restantes, lo que explicaría que, de los sustratos sustituidos en las posiciones 1 y 2, sea el que tiene una velocidad de reacción mayor, pues la sustitución en los carbonos 1 y 2 duplica los efectos observados para los sustratos sustituidos en la posición 1.

BCP doble enlace C2-C1

El enlace C2-C1 pasa de enlace doble a enlace simple en un sistema aromático y de acuerdo a los análisis NBO es uno de los procesos más avanzados en la coordenada de reacción. El radio enlazante de C1 y C2 muestra la influencia del grupo alquilo unido a estos dos átomos, pues hay un incremento del tamaño de C1 en 1M-1,4CHD y 1Et-1,4-CHD, es decir, hay una acumulación de densidad de carga sobre C1. Cuando la sustitución es sobre C1 y C2 hay un incremento del tamaño de ambos átomos, aunque este incremento es menos marcado en el compuesto bicíclico. Los valores de elipticidad para este enlace coinciden con lo reportado para enlaces dobles y en todos los casos ésta decrece a medida que se rompe este doble enlace y se reforma en un sistema aromático.

BCP enlaces C6-C1 y C2-C3

Los enlaces C6-C1 y C2-C3 pasan de enlace simple a enlaces deslocalizados en un sistema aromático. La magnitud de ρ_b y de $\nabla^2\rho$ indica una menor concentración de carga con respecto al doble enlace C1-C2, lo que es de esperarse. Se puede ver en todos los casos que la formación del sistema aromático implica una ganancia de energía cinética (o pérdida de energía potencial) pues hay un decrecimiento en la relación $|V_b|/G_b$. En el reactante, la influencia del grupo alquilo unido a C1 y C2 revela una leve disminución en la relación $|V_b|/G_b$ como producto de la sustitución, que va con la tendencia observada para la elipticidad. Al examinar los valores de λ_1 , λ_2 y λ_3 se observa que para los enlaces no adyacentes al carbono sustituido (C1, C2, C3 o C6), ρ_b parece estar más concentrada hacia el BCP; mientras que en el enlace adyacente al carbono sustituido hay una distribución más similar de λ_1 y λ_2 , mientras

que el aumento en λ_3 indica que parte de la densidad se desplaza hacia los atractores. La diferencia en ρ_b y de $\nabla^2\rho$ coinciden con los resultados obtenidos en el análisis NBO, ya que este análisis mostró que los enlaces C-C adyacentes al carbono sustituido están más retardados respecto a los que no están adyacentes a un sustituyente.

BCP enlace C-C sustituyente.

El examen de la elipticidad de este enlace permite conocer la contribución que tiene la hiperconjugación en este mecanismo. Los valores de ϵ muestran que hay una importante diferencia con respecto al sustituyente y su posición. Los reactantes con sustitución en C1, 1-M y el 1,2-DM-1,4-CHD, tienen valores similares, cercanos a 0,03. Este valor se mantiene en el estado de transición y luego disminuye en el producto. Este hecho podría ser indicativo de la inducción de un carácter parcial de doble enlace en C1-C7, ya que coincide con datos reportados para la hiperconjugación del grupo metilo en el metil ciclopropano (73). El mismo efecto, con una magnitud más leve se advierte para grupo etilo unido a C1, pues los valores de ϵ están por debajo de los reportados para el sustituyente metilo en la misma posición. La longitud de la cadena introduce una repulsión importante con H8, H9 y H10 al intentar alinear los átomos de hidrógeno del Et- con el enlace π , por lo que este impedimento estérico desfavorece la conformación necesaria para la hiperconjugación tenga el mismo efecto que el grupo metilo. Por otra parte, en el compuesto bicíclico, el anillo de 5 miembros mantiene a los hidrógenos alineados al sistema π , por lo que la ϵ de C1-C7 y C2-C8 muestra el mayor valor de la serie. Esto se corresponde con los porcentajes de evolución de los enlaces NBO, pues se observa que la ruptura del doble enlace C1-C2 del compuesto bicíclico es más avanzada que para el resto de la serie, pues está asistida por la hiperconjugación de C7 y C8.

Finalmente, para los 1,4-CHDs sustituidos en las posiciones 3 y 6 se observa que los valores de elipticidad son un orden de magnitud más bajo que para los demás compuestos de la serie. Como no hay un orbital π disponible para la interacción con el orbital σ del grupo metilo, la elipticidad del enlace C3-C10 o C6-C14 es cercana a la ideal para un enlace simple (0,00) en los dos casos. Sin embargo, en el estado de transición se observa que hay un aumento de un orden de magnitud, que si bien es inferior a lo registrado para los otros compuestos, demuestra que el grupo metilo en las posiciones 3 y 6 estabiliza al estado de transición, cuando está en formación el sistema aromático del anillo de 6 miembros. La hiperconjugación en los carbonos 1 y 2 estabiliza a los reactantes pero no tiene una mayor participación en el estado de transición.

4.4.6.3 Cargas atómicas

La tabla 4.27 describe las cargas atómicas obtenidas a partir de la integración de las cuencas atómicas que se generan con el análisis topológico de la densidad electrónica.

Tabla 4.27 Cargas AIM (q_b) de los reactantes, estados de transición y productos de la deshidrogenación de 1,4 ciclohexadienos. MPW1PW91/6-31++G(d,p)

	C1	C2	C3	C4	C5	C6	H9	H13
1,4-Ciclohexadieno								
R	-0,03142	-0,03172	0,06940	-0,03142	-0,03171	0,06941	-0,00343	-0,00344
ET	-0,01186	-0,01186	-0,04574	-0,01186	-0,01186	-0,04575	0,01050	0,01050
P	-0,01145	-0,01145	-0,01140	-0,01138	-0,01146	-0,01134	0,00005	-0,00011
1-Metil-1,4-ciclohexadieno								
R	-0,01914	-0,03844	0,07069	-0,03079	-0,03263	0,06099	-0,00521	-0,00766
ET	0,00014	-0,01833	-0,04499	-0,01308	-0,01360	-0,05572	0,00423	0,01174
P	-0,00372	-0,02093	-0,01265	-0,01419	-0,01265	-0,02093	-0,02112	0,01595
1-Etil-1,4-ciclohexadieno								
R	-0,02580	-0,04257	0,07034	-0,03067	-0,03211	0,05943	-0,00516	-0,00645
ET	-0,00570	-0,02187	-0,04506	-0,01303	-0,01267	-0,05742	0,00421	0,01170
P	-0,00678	-0,02279	-0,01264	-0,01393	-0,01272	-0,02268	-0,01153	0,00970
3-Metil-1,4-ciclohexadieno								
R	-0,03335	-0,03650	0,09055	-0,03650	-0,03334	0,06873	-0,01192	-0,00259
ET	-0,01262	-0,01998	-0,03669	-0,01998	-0,01262	-0,04872	-0,00229	0,01836
P	-0,01247	-0,02071	-0,00155	-0,02052	-0,01197	-0,01373	0,01031	-0,01225
3,6-Dimetil-1,4-ciclohexadieno								
R	-0,03870	-0,03870	0,09041	-0,03870	-0,03870	0,09040	-0,01099	-0,01099
ET	-0,02015	-0,02014	-0,03822	-0,02011	-0,02011	-0,03822	0,00551	0,00551
P	-0,02162	-0,02123	-0,00312	-0,02084	-0,02166	-0,00272	-0,01837	0,01488
1,2-Dimetil-1,4-ciclohexadieno								
R	-0,02777	-0,02777	0,06253	-0,03151	-0,03150	0,06254	-0,01036	-0,01036
ET	-0,00497	-0,00496	-0,05310	-0,01379	-0,01380	-0,05310	0,00642	0,00651
P	-0,00912	-0,00939	-0,01972	-0,01398	-0,01354	-0,01832	0,01082	-0,01417
Biciclo [4,3,0]nona-1⁽⁶⁾,3-dieno								
R	-0,04262	-0,04262	0,06581	-0,03210	-0,03210	0,06581	-0,00598	-0,00598
ET	-0,02625	-0,02625	-0,04910	-0,01403	-0,01403	-0,04909	0,00538	0,00537
P	-0,02851	-0,02864	-0,01901	-0,01509	-0,01465	-0,01867	0,01431	-0,01796

A primera vista, la distribución de cargas atómicas es diferente a las cargas que predicen los orbitales naturales. Las cargas NBO mostraron que, a pesar de la presencia de grupos sustituyentes, H9 y H13 tienen aproximadamente el mismo valor en el reactante y en el estado de transición y son positivas en todos los casos. Las cargas obtenidas por integración de las cuencas atómicas indican que, para todos los reactantes, H9 y H13 tienen cargas negativas y estas cargas son desiguales de acuerdo a la sustitución. En los sustratos con simetría C_{2v} (1,4-CHD; 3,6DM-1,4-CHD, 1,2-DM-1,4CHD y BIC-1,4-CHD) las cargas de ambos hidrógenos tienen la misma magnitud en los reactantes y en los estados de transición. A diferencia de las cargas NBO del reactante, estos hidrógenos están cargados negativamente, mientras que C3 y C6 han cedido parte de los electrones de su capa de valencia al enlace C-H y al enlace C(sp³)-C(sp²), lo que produce la densidad de carga positiva sobre estos carbonos. Esto es una característica general de las cargas en hidrocarburos calculadas con AIM.

En el estado de transición, para todos estos sustratos se observa que hay un desarrollo simétrico de carga negativa sobre estos dos carbonos, mientras que H9 y H13 desarrollan una densidad de carga positiva. Este patrón muestra con más claridad que el movimiento electrónico en estos casos es simétrico y sigue un patrón del tipo dirradical, aun cuando la eliminación es molecular y no se forman intermediarios dirradicales. Los carbonos sp² (C1, C2, C4 y C5) tienen carga negativa, que incrementa con la sustitución alquílica, y en el estado de transición se observa que hay un decrecimiento sustancial de la misma, lo que muestra que estos dobles enlaces apoyan a los carbonos 3 y 6 durante el proceso de formación y ruptura de enlaces.

Los sustratos con un solo sustituyente tienen patrones de distribución y desarrollo de cargas diferentes a los ya discutidos, y uno de los factores más resaltantes son las tendencias contrarias con respecto a las cargas de los átomos C3, C6, H9 y H13. En el 1-metil y el 1-etil-1,4-ciclohexadieno, C6 se hace menos positivo y H13 se hace más negativo, mientras que C3 y H9 mantienen valores de q_b similares a los de la referencia. Esto pareciera mostrar que en ambos casos el grupo alquilo tiene una influencia básicamente electrostática sobre C6-H13, pues favorece una transferencia de carga desde C6 a H13, que hace a este hidrógeno más negativo y a este carbono menos positivo.

Por otra parte, la carga en C3 es muy similar a la carga de C3 en la referencia, pero H9 también tiene una pequeña ganancia de carga negativa. Si se considera la diferencia de carga entre estos dos átomos se observa que este enlace está ligeramente más polarizado que C6-H13.

Esto sugiere que un factor favorece una pequeña transferencia de carga hasta H9, y esto podría ser la hiperconjugación del grupo metilo. Por la posición del doble enlace, se favorece deslocalizar parte de la densidad electrónica hacia H9. Esta hipótesis estaría sustentada por los valores de elipticidad que se observan para los enlaces C2-C3 (0,0425-metil y 0,0416-etil) y C1-C6 (0,0396-metil y 0,0366-etil). El hecho de que la elipticidad de C2-C3 sea ligeramente mayor, es consistente con la deslocalización por hiperconjugación. Este efecto, aunque leve, explicaría además los porcentajes de evolución de enlace que se obtuvieron en el análisis NBO (tabla 4.19), donde se observó que la ruptura del enlace C3-H9 está ligeramente más avanzada que la ruptura C6-H13, a pesar de que este último es el enlace que está más cercano al grupo alquilo.

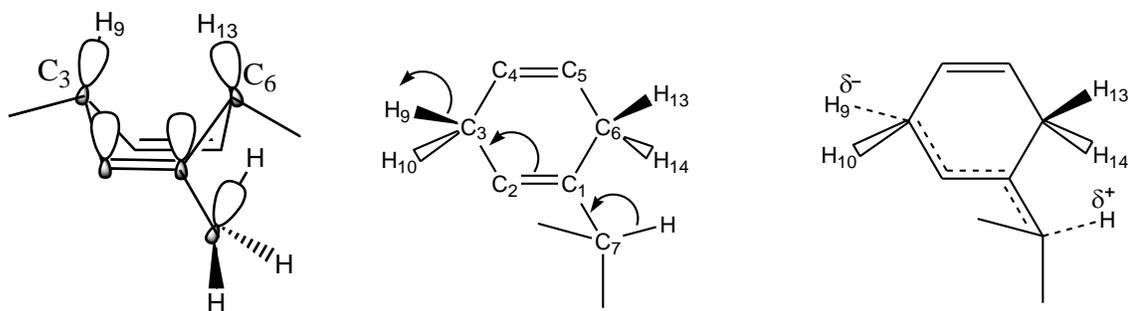


Figura 4.32 Posibilidad de hiperconjugación en los 1,4-ciclohexadienos sustituidos en C1-C2

En el estado de transición el desarrollo de carga positiva en H9 y H13 no es simétrico. La diferencia entre las cargas de H9 y H13 muestra que esta interacción está ligeramente polarizada y que el desarrollo de carga positiva es más acentuado sobre H13. Esto es consistente con la hipótesis que propone un leve aumento de la carga negativa de H9 por hiperconjugación del grupo metilo.

En el caso del 3-metil-1,4-ciclohexadieno, el grupo metilo unido directamente al carbono 3 ocasiona un marcado aumento de la carga positiva C3 y de la carga negativa sobre H9 por efecto inductivo. Como disminuye la distancia entre el grupo sustituyente y el centro de reacción C3, el efecto inductivo es más fuerte, y eso se evidencia en los valores de q_b en C3 y H9, mientras que los valores de q para C6 y H13 son muy similares a los encontrados para el compuesto de referencia. En el estado de transición H9 mantiene una densidad de carga negativa y H13 una densidad de carga positiva, que es una diferencia sustancial con respecto a la eliminación en los demás 1,4-ciclohexadienos donde no se observa una diferencia de este tipo.

Finalmente se incluye una comparación de las energías relativas entre los ciclohexadienos que tienen la misma fórmula molecular.

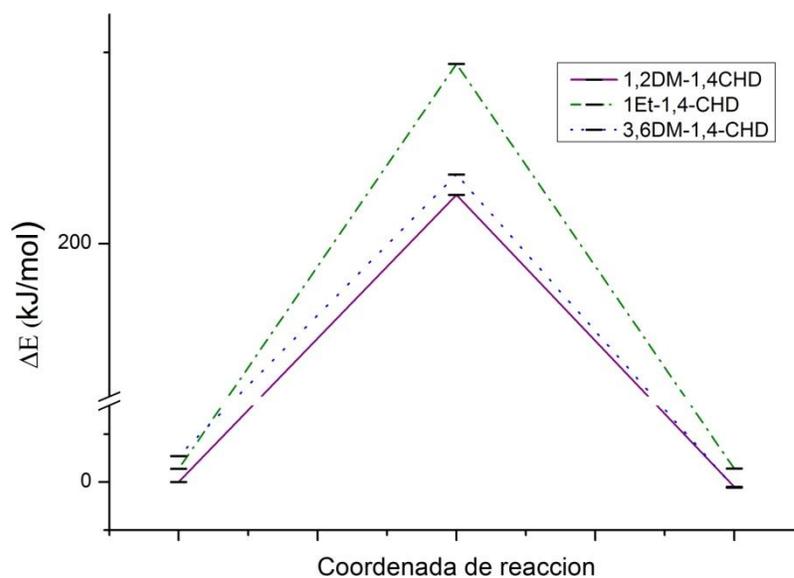


Figura 4.33. Coordenada de reacción de los ciclohexadienos C_8H_{12}

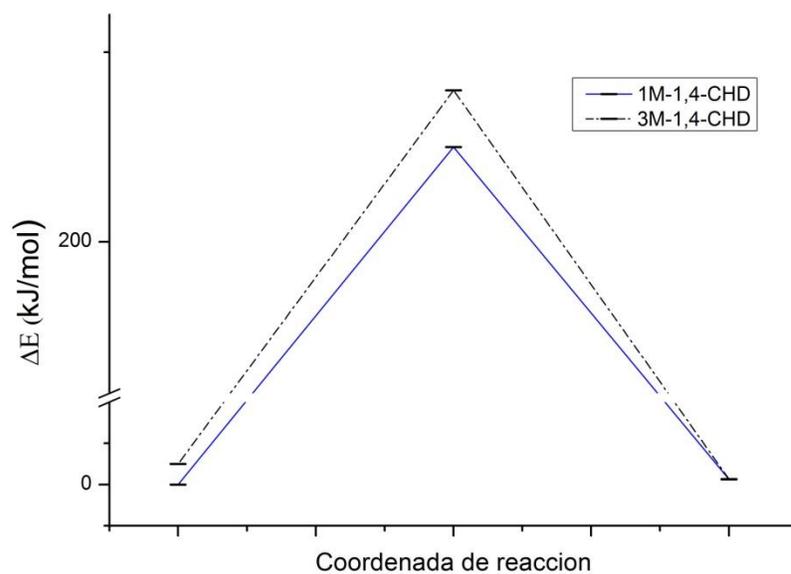


Figura 4.34. Coordenada de reacción de los ciclohexadienos C_7H_{10}

Al comparar las estabildades relativas de compuestos con la misma fórmula molecular se advierte la influencia de la posición de los sustituyentes. Así, se observa que en los 1,4-ciclohexadienos con fórmula molecular C_8H_{12} (fig 4.33) los grupos metilo en las posiciones 3 y 6 desestabilizan el reactante con respecto a las posiciones 1 y 2, y lo mismo ocurre en el grupo etilo. Esto puede ser por la hiperconjugación que en el reactante del 1,2DM-1,4CHD y del 1Et-

1,4CHD y que no se observa con la sustitución en 3 y 6. Por el contrario, esos mismos grupos estabilizan el estado de transición del 3,6DM-1,4CHD porque al formarse el sistema conjugado, los efectos inductivos y de hiperconjugación disminuyen la energía de este sistema. Cuando la sustitución es en 1,2DM- la estabilización por efectos inductivos es a un átomo de distancia del centro de reacción, C3 y C6, pero la hiperconjugación de los grupos metilo con el sistema π disminuyen de igual modo la energía del sistema. Finalmente, con un solo carbono sustituido, la estabilización del estado de transición del 1Et- está desfavorecida con respecto a los otros dos compuestos por la distancia del centro de reacción y por ser un solo sustituyente, lo que explica la mayor energía relativa. Podría decirse entonces que la menor energía de activación que se reporta para el 3,6DM-1,4CHD es consecuencia de la menor estabilidad del reactante frente a la mayor estabilización del estado de transición.

La misma tendencia ocurre para los ciclohexadienos de fórmula C_7H_{10} , donde el 1M-1,4CHD está más estabilizado que el 3M-1,4CHD debido a que hay una contribución de resonancia por hiperconjugación que no está presente con la sustitución en C3. Sin embargo, el efecto inductivo directo en el carbono 3 y la posibilidad de hiperconjugación del grupo metilo en esta posición estabilizan al estado de transición y favorecen la eliminación en el ciclohexadieno sustituido en C3 frente al sustituido en C1.

4.5 Conclusiones

El cálculo de los parámetros cinéticos y termodinámicos que corresponden a la deshidrogenación de 1,4-ciclohexadienos permitió profundizar en el conocimiento acerca de los factores que favorecen o desfavorecen estas reacciones de deshidrogenación. También, el análisis de las propiedades geométricas, las cargas y los índices de enlace de Wiberg contribuyeron a la identificación de estos factores y a la vez constituyen parte de la evidencia que permite proponer un mecanismo de reacción que sea consistente con los resultados obtenidos; en los que resalta:

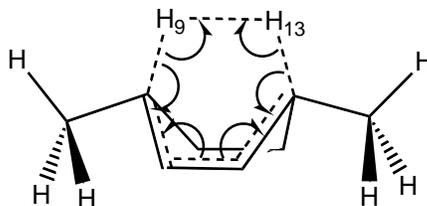
- El uso de varios funcionales de densidad así como el método ab-initio MP2 para caracterizar el mecanismo de esta reacción. Se observó que el funcional híbrido modificado de Perdew Wang (MPW1PW91) concordó satisfactoriamente con los resultados experimentales reportados en la literatura. También se obtuvieron buenos resultados con MP2 y al comparar los resultados entre ambos métodos se observa que en general MP2 predice distancias más cortas, estados de transición más compactos y más tempranos en la coordenada de reacción que los que se obtienen con DFT, sin embargo ambas tendencias son iguales y se llega a las mismas conclusiones a partir de ambos, pero es el funcional MPW1PW91 el que muestra una tendencia consistente con respecto a las energías de activación obtenidas.
- El análisis de la evolución de las distancias y ángulos de enlace durante el transcurso de la reacción, indicó que la reacción está controlada por un equilibrio delicado entre factores estéricos y electrónicos. Los factores estéricos están relacionados con favorecer el acercamiento de los hidrógenos reactivos en la molécula:
 - Estabilizando la conformación de bote que alcanza la molécula en el estado de transición, que es el caso que se observa con las sustituciones por grupos metilo en las posiciones C3 y C3-C6. En el caso de la sustitución (-CH₃) en C1-C2, la conformación de bote disminuye la repulsión metilo-metilo que hay en el reactante (y que lo hace menos estable) y esto estabiliza al estado de transición; mientras que con el compuesto bicíclico los ángulos C6-C1-C7 y C3-C2-C8 tienen que distorsionarse tanto (~132°) que se desfavorece la conformación de bote y esto desestabiliza el estado de transición, ocasionando

una disminución en la velocidad de la reacción respecto al compuesto de referencia.

- Aumentando el ángulo H-C-H de los átomos sp^3 (C3 y C6), pues de esta forma se acercan los 2 hidrógenos más reactivos en una porción más temprana de la coordenada de reacción.
- Los factores electrónicos se relacionan con las diferencias de polaridad en los átomos involucrados en la reacción, con el desarrollo de cargas durante el transcurso de la misma y la distribución de la densidad de carga electrónica. Para esto se utilizaron los resultados obtenidos del análisis NBO y del análisis AIM. Los datos obtenidos de este último mostraron aspectos que no quedaban claros con el análisis NBO, particularmente, las cargas obtenidas por ambos métodos muestran aspectos diferentes de la reacción que no fueron posibles de determinar con las cargas NBO.
 - El desarrollo y evolución de las cargas NBO en los átomos H9-H13 es simétrico, aun cuando se cuenta con diferentes sustituyentes. Esto parece indicar que no hay una polarización o desarrollo de cargas en estos dos átomos para ninguna de las reacciones.
 - En los casos donde disminuye la diferencia de cargas C(sp^3)-H por el efecto +I de los grupos metilo, se observaron las velocidades de reacción más altas, y aun cuando las cargas en C3 y C6 no son simétricas, se advirtió que el porcentaje de evolución de ruptura C3-H9 y C6-H13 es casi igual. Este tipo de comportamiento es observado en la formación de carbocationes y sistemas radicales o dirradicales, por lo que las cargas NBO sugieren que la ruptura de ambos enlaces C-H se produce de forma homolítica, dando un carácter pseudo-diradical al estado de transición, a pesar de que la eliminación es molecular.
 - Por el contrario, las cargas calculadas con AIM y el análisis de las propiedades topológicas de las siete reacciones estudiadas muestran que la posición del sustituyente es fundamental para establecer la influencia de cada sustituyente en el mecanismo de la reacción, para la que se encontró:
 - Los sustituyentes en las posiciones 1 y 2 estabilizan al reactante a través de un mecanismo de hiperconjugación (fig. 4.32). Sin embargo, el efecto inductivo del sustituyente cae fuertemente con la distancia y por estar a un carbono de distancia del centro de reacción (C3 y C6) no

son tan influyentes en la estabilización del estado de transición a través de efectos inductivos.

- Cuando la molécula no es simétrica (1Me- y 1-Et-) se observa una diferencia en la carga de los hidrógenos H9 y H13.
 - Los sustituyentes en C3 y C6 estabilizan por inducción al estado de transición, aun cuando no muestran un mayor efecto de hiperconjugación en el reactante. Sin embargo, en el estado de transición, la formación de los carbonos sp^2 y C3 y C6 favorece una contribución por hiperconjugación que estabiliza al estado de transición.
 - El análisis de los parámetros topológicos de la densidad de carga electrónica concordó de forma razonable con los resultados obtenidos de los índices de Wiberg calculados con el NBO (porcentaje de evolución de enlaces). Incluso, fue posible explicar satisfactoriamente los porcentajes de evolución de enlace determinados con NBO.
- Los resultados obtenidos sugieren que el mecanismo de eliminación es molecular y que, dependiendo de los sustituyentes y su posición, se puede favorecer o no la sincronidad de la reacción. Si la molécula tiene un plano de simetría no aparece la diferencia de cargas (AIM) entre H9 y H13, por lo que el movimiento electrónico podría ser simétrico. Esto es similar a la propuesta realizada por Hill y colaboradores (59), quienes proponen un rearrreglo electrónico casi simétrico de los electrones σ y π involucrados en la eliminación concertada de butadieno y etileno en el ciclohexeno, que puede ser representado gráficamente para los 1,4-ciclohexadienos de la siguiente forma.



- El cálculo de la sincronidad de la reacción con el procedimiento de Moyano y cols. indica que la sincronidad de la reacción está en todos los casos por encima del 90%; sin embargo, la formación y rompimiento de enlaces no ocurre con la misma extensión en toda la molécula, donde la coordenada de reacción más avanzada es en primer lugar la ruptura C-H seguida de la ruptura C=C y la formación del enlace H-H, lo que es

una evidencia más del carácter molecular de esta reacción. Esto también demuestra la importancia del apoyo alílico que es necesario para que ocurra la eliminación.

- La magnitud de las cargas calculadas con a partir de la integración de las cuencas atómicas (AIM) y el porcentaje de evolución de enlaces, calculados a partir de los índices de Wiberg (NBO) indican que no es el desarrollo de cargas uno de los factores fundamentales de la reacción sino la estabilización del estado de transición, y que además esta reacción podría catalogarse como no-sincrónica y levemente polar.

5 Conclusiones generales

La investigación desarrollada se completó satisfactoriamente, ahondando con detalle en los factores que influyen y determinan a las reacciones de eliminación seleccionadas, cumpliendo así los objetivos planteados en este trabajo. A través de la identificación y caracterización de los estados de transición, fue posible analizar diferentes propiedades de las estructuras modeladas, con lo que se logró conocer con mayor detalle la naturaleza de estos mecanismos de reacción a un nivel que no ha sido reportado hasta ahora.

Las conclusiones expuestas para la eliminación de hidrógeno y la eliminación retro Diels-Alder mostraron algunos puntos en común. Particularmente se encontró que en ambos casos el funcional MPW1PW91 fue consistentemente el más adecuado para reproducir los valores experimentales de energía de activación, por lo que se sugiere que este funcional es idóneo para modelar reacciones en fase gas de hidrocarburos que sólo involucren átomos de carbono e hidrógeno. Por otra parte, el uso de otros funcionales de densidad más recientemente desarrollados (wB97XD o M06) en el estudio de este tipo de reacciones, es mucho más escaso que el uso de funcionales como B3LYP, que tienen mucho más tiempo implementados en los software de cálculo.

Con respecto a la naturaleza de los mecanismos de eliminación, se observa que en general, la carencia de grupos sustituyentes que actúen como atractores o dadores de densidad electrónica hace a estas especies moleculares susceptibles a una combinación de efectos estéricos y electrónicos que muy sutilmente pueden favorecer o no a la reacción; y que influyen sobre el patrón de reorganización que tienen los electrones durante el proceso de formación y rompimiento de enlaces. En ambos casos (ciclohexenos y 1,4-ciclohexadienos) es la presencia del doble enlace la que debilita al enlace σ en posición α a este. En los 1,4-ciclohexadienos estos enlaces son C3-H9 y C6-H13, y en el ciclohexeno corresponden a C3-C4 y C5-C6. Ambos enlaces son enlaces poco polarizados, pero la presencia de dos dobles enlaces en el 1,4-ciclohexeno, y la disposición estérica favorecen la reacción. En el ciclohexeno sólo hay un doble enlace y la eliminación no depende de un acercamiento estérico, por lo que se la energía de activación es aproximadamente 100 kJ/mol más alta.

También, el uso de la teoría de átomos en moléculas reveló un aspecto nuevo e interesante que se ha estudiado poco en este tipo de reacciones, y son muy raros los trabajos que cuentan con este tipo de análisis en estados de transición; incluso, no se encontró algún trabajo que relacionara las propiedades topológicas de siete reacciones del mismo tipo, tal como se desarrolló en la sección 4.4.6, por lo que se recomienda un futuro estudio AIM de las reacciones retro Diels-Alder investigadas en este trabajo.

6 Bibliografía

1. *The Conservation of Orbital Symmetry*. **Woodward, Robert Burns y Hoffman, Roald**. 11, 1969, *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 8, págs. 781-932.
2. **Bacharach, Steve**. *Computational Organic Chemistry*. New Jersey : John Wiley & sons Inc, 2007. pág. 478.
3. *Pericyclic Reaction Transition States: Passions and Puctilios, 1935-1995*. **Houk, Kendall N, González, Javier and Yi, Li**. 1995, *Accounts of chemical research*, Vol. 28, pp. 81-90.
4. *Quantum Mechanical methods and the interpretation and prediction of pericyclic reaction mechanisms*. **Wiest, Olaf, Montiel, Daniel C y Houk, Kendall N**. 1997, *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 101, págs. 8378-8388. 10.1021/jp9717610.
5. *Femtosecond dynamics of retro Diels–Alder reactions: the concept of concertedness*. **Diau, Eric W-G, De Feyter, Steven y Zewail, Ahmed H**. 1999, *Chemical Physics Letters*, Vol. 304.
6. *Understanding the mechanism of non-polar Diels–Alder reactions. A comparative ELF analysis of concerted and stepwise diradical mechanisms*. **Domingo, Luis R, Chamorro, Eduardo y Perez, Patricia**. 2010, *Organic and biomolecular chemistry*, Vol. 8, págs. 5495-5504.
7. *Vinylcyclobutane-Cyclohexene Rearrangement: Theoretical exploration of mechanism and relationship to the Diels-Alder potential surface*. **Northrop, Brian H y Houk, K N**. 1, 2006, *Journal of Organic Chemistry*, Vol. 71, págs. 3-13.
8. *Diene durch pyrolyse von cyclischen verbindungen III. Die kinetik der spaltung von cyclohexen und cyclohexylacetat*. **Kraus, M, Vavruska, M y Bazant, B**. 1957, *Collection Czechoslovak Chemical Communications*, Vol. 22, págs. 484-488.
9. *Thermal decomposition of cyclohexene*. **Uchiyama, Masao, Tomioka, Tadao y Amano, Akira**. 7, 1964, *Journal of physical chemistry*, Vol. 68, pág. 1878.
10. *A study of the pyrolysis of cyclohexene*. **Smith, S Ruven y Gordon, Alvin S**. 1964, *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 65, págs. 1124-1128.
11. *Decyclization of cyclohexene, 4-methylcyclohexene, and 4-vinylcyclohexene*. **Tsang, Wing**. 5, 1965, *Journal of Chemical Physics*, Vol. 42, págs. 1805-1809.

12. *Thermal reactions of 4-vinylcyclohexene, cyclohexene and 4-methylcyclohexene.* **Sakai, Tomoya; Nakatani, Toshiaki; Takahashi, Natsuki; Kunugi, Taiseiki.** 4, 1972, Industrial and engineering chemistry fundamentals, Vol. 11, págs. 529-533.
13. *The Diels–Alder reaction of ethene and 1,3-butadiene: An extended multireference ab initio investigation.* **Lischka, Hans, Ventura, Elizete y Dallos, Michal.** 2004, European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry, Vol. 5, págs. 1365 – 1371. 10.1002/cphc.200400104.
14. *A theoretical study of cyclopentene (c-C₅H₈) dehydrogenation to cyclopentadienyl anion (c-C₅H₅) on Ni (111).* **Germán, Estefanía; López-Corral, Ignacio; Juan, Alfredo; Brizuela, Graciela** 2009, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Vol. 314, págs. 28-34.
15. *The Thermal Unimolecular Isomerisation of Bicyclo(3,1,0)hex-2-ene and Decomposition of Cyclohexa-1,4-diene.* **Ellis, R J y Frey, H M.** 1966, Journal of the Chemical Society (A), págs. 553-556.
16. *Kinetics and mechanism of the pyrolysis of 1,4-cyclohexadiene.* **Benson, S W y Shaw, R.** 1967, Transaction of the Faraday Society, Vol. 63, págs. 985-991.
17. *The Thermal Unimolecular Decomposition of 1-Methylcyclohexa-1,4-diene.* **Frey, H M y Lister, D H.** 1967, Journal of the Chemical Society (A), págs. 509-511.
18. *The thermal unimolecular decomposition of 3-methylcyclohexa-1,4-diene.* **Frey, H M y Lister, D H.** 1967, The journal of the Chemical Society (A), págs. 1800-1801.
19. *Thermal decomposition of cyclohexa-1,4-dienes. Part IV. cis-3,6-dimethyl-, trans-3,6-dimethyl-, and 3,3,6,6-tetramethyl-cyclohexa-1,4-diene.* **Frey, H M, Krantz, A y Stevenz, I D.** 1969, Journal of the Chemical Society (A), págs. 1734-1738.
20. *Thermal unimolecular decomposition of 1-ethylcyclohexa-1,4-diene and bicyclo(4,3,0)nona-1(6),3-diene.* **Cocks, A T, Frey, H M y Hopkins, R G.** Journal of the Chemical Society Faraday Transactions I, Vol. 68, págs. 1287-1293.
21. **Leach, A.** *Molecular Modeling. Principles and applications.* Essex: Addison, Wesley, Longman, 1996.
22. **Jensen, Frank.** *Introduction to computational chemistry.* New York: Wiley, 1999.

23. **Frost, Arthur A y Pearson, Ralph G.** *Kinetics and mechanisms*. Segunda. New York : Wiley International, 1961.
24. **Young, David.** Computational Chemistry List. *Chemical Topics by Dave Young*. [En línea] [Citado el: 19 de 02 de 2014.] http://www.ccl.net/cca/documents/dyoung/topics-orig/spin_cont.html.
25. *Natural Population Analysis*. **Reed, Alan, Weinstock, Robert B y Weinhold, Frank.** 2, 1985, *Journal of chemical Physics* , Vol. 83, págs. 735-746.
26. *Intermolecular Interactions from a Natural Bond Orbital, Donor-Acceptor Viewpoint*. **Reed, Alan E, Curtiss, Larry A y Weinhold, Frank.** 6, 1988, *Chemical Reviews*, Vol. 88, págs. 899-926.
27. **Tang, Wenjie y Chill, Samuel.** The University of Texas at Austin. *Henkelman Group*. [En línea] [Citado el: 18 de 12 de 2013.] <http://theory.cm.utexas.edu/henkelman/research/bader/>.
28. **Gillespie, Ronald J y Popelier, Paul L. A.** *Chemical Bonding and Molecular Geometry from Lewis to Electron Densities*. New York : Oxford University Press, 2001. pág. 298.
29. **Popelier, Paul.** *Atoms in Molecules an Introducion*. Essex : Prentice Hall, 2000. pág. 156.
30. **Bader, Richard F.W.** *Atom in Molecules a Quantum Theory*. New York : Oxford University Press, 1994. pág. 432.
31. *Evidence for the Concerted Mechanism of the Diels-Alder Reaction of Butadiene with Ethylene*. **Houk, Kendall N, Lin, Yi-Tsong y Brown, Frank K.** 1986, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 108, págs. 554-556.
32. *Density Functional Theory Prediction of the Relative Energies and Isotope Effects for the Concerted and stepwise mechanisms of the Diels-Alder reaction of butadiene and ethylene*. **Goldstein, E, Beno, Brett y Houk, K H.** 1996, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 118, págs. 6036-6043.
33. **Rickborn, Bruce.** The retro Diels-Alder reaction. Part I. C-C dienophiles. [ed.] Leo Paquette and et al. *Organic reactions*. s.l. : John Wiley and sons, Inc, 1998, Vol. 52.

34. *Concerted and Nonconcerted pathways for thermal conversions of deuterium labeled cyclohexenes to butadienes and ethylenes.* **Lewis, Davis K; Brandt, Benjamin; Crockford, Lisa; Glenar, David A; Rauscher, Grandt; Rodriguez, Julio; Baldwin, John E.** 1993, Journal of the American Chemical Society, Vol. 115, pp. 11728-11734.
35. *Stereochemistry of the Thermal Retro-Diels-Alder reactions of is,exo-5,6-d2-Bicyclo[2.2.1]hept-2-ene, cis-4,5-d2-Cyclohexene, and cis,exo-5,6-d2-Bicyclo[2.2.2]oct-2-ene.* **Lewis, David; Glenar, David A; Hughes, Steven; Kalra, Bansi L; Schlier, Jessica; Shukla, Rajesh; Baldwin, John E.** 2001, Journal of the American Chemical Society, Vol. 123, pp. 996-997.
36. *Diels-Alder Dimerization of 1,3-Butadiene: An ab Initio CASSCF Study of the Concerted and Stepwise Mechanisms and Butadiene-Ethylene Revisited.* **Yi, Li y Houk, K N,** 1993, Journal of the American Chemical Society, Vol. 115, págs. 7478-7485
37. *A Spin Correction Procedure for Unrestricted Hartree-Fock and Moller-Plesset Wavefunctions for Singlet Diradicals and Polyradicals.* **Yamaguchi, K; Jensen, Frank; Dorigo, A; Houk, K N.** 1988, Chemical Physics letters, Vol. 149, págs. 537-542.
38. *Some reasons not to use spin projected density functional theory.* **Wittbrodt, Joanne M y Schlegel, H Bernhard.** 15, 1996, The Journal of Chemical Physics, Vol. 105, págs. 6574-6577.
39. *Theoretical Analysis of Concerted and Stepwise Mechanisms of Diels-Alder Reaction between Butadiene and Ethylene.* **Sakay, Shogo.** 2000, Journal of Physical Chemistry A, Vol. 104, págs. 922-927.
40. *A Reactive Bond Orbital investigation of the Diels-Alder reaction between 1,3-Butadiene and Ethylene: energy decomposition, state correlation diagram and electron density analyses.* **Hirao, Hajime.** 9, 2008, Journal of computational chemistry, Vol. 29.
41. *Is my chemical universe localized or delocalized? Is there a future for chemical concepts?* **Shaik, Sason.** Estocolmo : s.n. Royal Institute of Technology, School of Biotechnology, Division of theoretical chemistry and biology. pág. 9.
42. *Combining Synchronous Transit and Quasi-Newton Methods to Find Transition States.* **Peng, Chungyang y Schlegel, Bernhard.** 1993, Israel Journal of Chemistry, Vol. 33, págs. 449-454.

43. *Exploring potential energy surfaces for chemical reactions: An overview of some practical methods.* **Schlegel, H Bernhard.** 12, 2002, Journal of Computational Chemistry, Vol. 24, págs. 1514-1527.
44. *The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other function.* **Zhao, Yan and Truhlar, Donald G.** 2008, Theoretical Chemistry Accounts, Vol. 120, pp. 215-241.
45. *A theoretical study on the mechanism of the thermal and the acid-catalyzed decarboxylation of 2-oxetanones (.beta.-lactones).* **Moyano, Albert, Pericas, Miquel A y Eduard, Valenti.** 3, 1989, Journal of organic chemistry, Vol. 54, págs. 573-582.
46. *General atomic and molecular electronic structure system.* **Schmidt, M W; Baldrige, K K; Boatz, J A; Elbert, S T; Gordon, M S; Jensen, J H; Koseki, S; Matsunaga, N; Nguyen, K A; Su, S. J.; Windus, T L; Dupuis, M; Montgomery, J A** 1993, Journal of Computational Chemistry, Vol. 14, págs. 1347-1363.
47. **Koster, A M, y otros.** *DeMon2k 3.0.4.* 2011.
48. **Foresman, James B y Frisch, Aeleen.** *Exploring chemistry with electronic structure methods.* Segunda Edición. Pittsburgh : s.n., 1996. pág. 302.
49. *Gold-Thiopolypeptide, Dipole Orientation and Surface Cluster Size Effects on Chemisorption-Induced Magnetism: A DFT Study of the Interaction of.* **Puerta, Luis; Franco, Héctor J; Murgich, Juan; González, Carlos; Simón-Manso, Yamil; Mujica, Vladimiro.** 2008, Journal of Physical Chemistry A, Vol. 112, págs. 9771-9783.
50. *Comparison of Density Functional and MP2 Calculations on the Water Monomer and Dimer.* **Kim, K and Jordan, K D.** 40, 1994, Journal of Physical Chemistry, Vol. 98, pp. 10089-10094.
51. *Generalized Gradient Approximation Made Simple.* **Perdew, John P, Burke, Kieron y Matthias, Ernzerhof.** 1996, Physical Review Letters, Vol. 77, págs. 3865-3868.
52. *Exchange functionals with improved long-range behavior and adiabatic connection methods without adjustable parameters: The mPW and mPW1PW models.* **Adamo, C y Barone, V.** 1998, Journal of Chemical Physics, Vol. 108, págs. 664-675.

53. *Tests of second-generation and third-generation density functionals for thermochemical kinetics.* **Zhao, Yan; Pu, Jingzhi; Lynch, Benjamin J; Truhlar, Donald G.** 2004, Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 6, págs. 673-676.
54. *Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections.* **Chai, Jeng-Da y Head-Gordon, Martin.** 2008, Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 10, págs. 6615-6620.
55. *Double-hybrid density functionals with long-range dispersion corrections: higher accuracy and extended applicability.* **Schwabe, T y Grimme, Stephan.** 2007, Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 9, págs. 3397-3406.
56. *Diels-Alder dimerization of 1,3-butadiene: An ab-initio CASSCF study of the concerted and stepwise mechanisms and butadiene-ethylene revisited.* **Li, Y y Houk, K N.** 7478-7485, 1993, Journal of the American Chemical Society, Vol. 115.
57. *Trisection of the thermal automerization of 4-vinylcyclohexene.* **Doering, W von E y Brenner, D M.** 12, 1976, Tetrahedron Letters, Vol. 17, págs. 899-902.
58. *The reaction force and the transition region of a reaction.* **Toro-Labbé, Alejandro; Guitierrez-Oliva, Soledad; Murray, Jane S; Politzer, Peter.** 2009, Journal of Molecular Modelling, Vol. 15, págs. 707-710.
59. *Spin-Coupled Description of Aromaticity in the Retro Diels-Alder Reaction of Norbornene.* **Hill, J Grant, Cooper, David L y Karadakov, Peter B.** 112, 2008, Journal of Physical Chemistry A, págs. 12823-12828.
60. *A Surface Science Study of the Hydrogenation and Dehydrogenation Steps in the Interconversion of C6 Cyclic Hydrocarbons on Ni(100).* **Tjandra, Sariwan y Zaera, Francisco.** 1996, Journal of Catalysis, Vol. 164, págs. 82-93.
61. *Theoretical study of 1,3-cyclohexadiene dehydrogenation on Pt (1 1 1), Pt3Sn/Pt (1 1 1), and Pt2Sn/Pt (1 1 1) surfaces.* **Ma, Hong-Yan y Wang, Gui-Chang.** 281, 2011, Journal of Catalysis, págs. 63-75.
62. **Fleming, I.** *Molecular orbitals and organic chemical reactions.* New Jersey : John Wiley & sons Inc., 2010.

63. *Pericyclic reactions. The synthesis and reactions of deuterium labelled cyclohexa-1,4-diene and cyclohexa-1,3-diene.* **Fleming, Ian y Wildsmith, Eric.** 1970, Chemical Communications, págs. 223-224.
64. *Dynamics of H₂ elimination from 1,4-cyclohexadiene.* **Cromwell, Evan F; Liu, Di-Jia; Vrakking, Marcus J; Kung, A H; Lee, Yuan T.** 5, 1990, Journal of Chemical Physics, Vol. 92, págs. 3230-3231.
65. *Structure of the Transition State for Hydrogen Molecule Elimination from 1,4-Cyclohexadiene.* **Rico, Rudolph J, Page, Michael y Doubleday, Charles.** 4, 1992, Journal of the American Chemical Society, Vol. 114, págs. 1132-1136.
66. *The photochemistry of 1,4-cyclohexadiene in solution and in the gas phase: conical intersections and the origin of the 'helicopter-type' motion of H₂ photo-generated in the isolated molecule.* **Zilberg, Shmuel y Yehuda, Haas.** 2002, Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 4, págs. 34-42.
67. *Femtosecond dynamics of hydrogen elimination : benzene formation from cyclohexadiene.* **De Feyter, Steven, Diau, Eric W y Zewail, Ahmed.** 2, 2000, Physical Chemistry Chemical Physics, págs. 877-883.
68. *Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer.* . **Lu, Tian y Chen, Feiwu.** 15, 2012, Journal of Computational Chemistry, Vol. 33, págs. 580-592.
69. **Keith, Todd A.** AIMAll (Version 13.11.04). TK Gristmill Software. 2013. aim.tkgristmill.com.
70. **Koch, Wolfram y Holthausen, Max C.** *A Chemist Guide to Density Functional Theory.* Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001. pág. 293.
71. *Topological Analysis of the Electronic Charge Density in the Ethene Protonation Reaction Catalyzed by Acidic Zeolite.* **Zalazar, María Fernanda y Peruchena, Nélida María.** 2007, Journal of Physical Chemistry A, Vol. 111, págs. 7848-7859.
72. *Topological description of the bond-breaking and bond-forming processes of the alkene protonation reaction in zeolite chemistry: an AIM study.* **Zalazar, María Fernanda y Peruchena, Nélida María.** 2011, Journal of Molecular Modeling, Vol. 17, págs. 2501-2511.

73. **Popelier, Paul.** The quantum atom. *Atoms in Molecules. An introduction.* 2000, págs. 96-108.
74. **Clayden, J, y otros.** *Organic Chemistry.* Oxford : Oxford University Press, 2006.
75. **Lee, C, Yang, W y Parr, R G.** 1988, Physics Review, Vol. 37, pág. 785.
76. *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior.* **Becke, Axel Dieter.** 6, 1988, Physical Review A, Vol. 36, págs. 3098-3100.
77. *How Well Can Hybrid Density Functional Methods Predict Transition State Geometries and Barrier Heights.* **Lynch, Benjamin J y Truhlar, Donald G.** 2001, Journal of physical chemistry A, Vol. 105, págs. 2936-2941.
78. **Bader, Richard F. W.** Energy of an atom in a molecule. *Atoms in Molecules a Quantum Theory.* New York : Oxford University Press, 1994, págs. 185-191.
79. **Chemie, AK de Vivie-Riedle Teoretische Femtochemie Departmen.** LMU Munich. [En línea] [Citado el: 19 de 2 de 2014.] <http://www.cup.uni-muenchen.de/ch/compchem/energy/dft1.html>.
80. **Friedrichs, Gernot.** Ocean Surface Chemistry / Reaction Kinetics. G.Friedrichs Research Group. *Christian Albrechts Universität zu Kiel.* [En línea] Junio de 2006. [Citado el: 10 de Marzo de 2014.] <http://www1.phc.uni-kiel.de/cms/index.php/en/research-m-gfr/147-shock-tube-investigations-of-high-temperature-react-kin.html>.