



Facultad de Ciencias

**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
POSTGRADO EN QUÍMICA**



ESTUDIO TEÓRICO SOBRE LA CINÉTICA Y MECANISMO DE LAS REACCIONES DE  
ELIMINACIÓN UNIMOLECULAR Y HOMOGÉNEA DE DIAZIRINAS EN FASE GAS

**Tesis Doctoral presentada ante la ilustre  
Universidad Central de Venezuela por la  
Licenciada-Farmacéutico Milagros Beatriz  
Avendaño Linares, para optar al título de Doctor  
en Ciencias**

**TUTORES: DR. GABRIEL CHUCHANI  
DRA. TANIA CÓRDOVA**

**CARACAS, 2017**



## VEREDICTO

Comisión de Estudios  
de Postgrado

Quienes suscriben, miembros del jurado designado por el Consejo de la Facultad de Ciencias y el Consejo de Estudios de Postgrado de la Universidad Central de Venezuela, para examinar la **Tesis Doctoral** presentada por: **MILAGROS BEATRIZ AVENDAÑO LINARES**, Cédula de identidad N° 4.553.153, bajo el título "ESTUDIO TEÓRICO SOBRE LA CINÉTICA Y MECANISMO DE LAS REACCIONES DE ELIMINACIÓN UNIMOLECULAR Y HOMOGÉNEA DE DIAZIRINAS EN FASE GAS", a fin de cumplir con el requisito legal para optar al grado académico de **DOCTOR EN CIENCIAS, MENCIÓN QUÍMICA**, dejan constancia de lo siguiente:

1.- Leído como fue dicho trabajo por cada uno de los miembros del jurado, se fijó el día 02 de Febrero de 2018 a las 03:00 PM., para que la autora lo defendiera en forma pública, lo que ésta hizo en la Sala de Videoconferencia del Centro de Computación, Facultad de Ciencias, mediante un resumen oral de su contenido, luego de lo cual respondió satisfactoriamente a las preguntas que le fueron formuladas por el jurado, todo ello conforme con lo dispuesto en el Reglamento de Estudios de Postgrado.

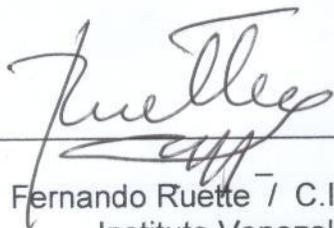
2.- Finalizada la defensa del trabajo, el jurado decidió **aprobarlo**, por considerar, sin hacerse solidario con la ideas expuestas por la autora, que se ajusta a lo dispuesto y exigido en el Reglamento de Estudios de Postgrado

Para dar este veredicto, el jurado estimó que el trabajo examinado constituye una contribución importante en el área de la investigación de mecanismos de reacciones en fase gas por métodos computacionales.

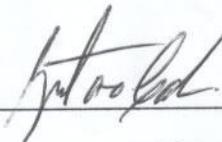
3.- El jurado por unanimidad decidió otorgar la calificación de **EXCELENTE** al presente trabajo por considerarlo de excepcional calidad. El trabajo realizado por la profesora Milagros Avendaño ha sido reconocido y de su investigación preliminar a este trabajo doctoral, la profesora cuenta con una publicación en el "*Journal of Computational and Theoretical Chemistry*". El material incluido en su tesis doctoral es de relevancia y será sometido para su publicación en revistas arbitradas en el área.

En fe de lo cual se levanta la presente ACTA, a los 02 días del mes de Febrero del año 2018, conforme a lo dispuesto en el Reglamento de Estudios de Postgrado, actuó como Coordinadora del jurado la Doctora Tania Córdova.

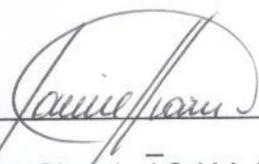
El presente trabajo fue realizado bajo la dirección de la Dra. Tania Córdova y el Dr. Gabriel Chuchani.



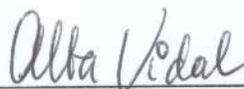
Fernando Ruelle / C.I.V-3.482.729  
Instituto Venezolano de  
Investigaciones Científicas  
Jurado designado por el Consejo  
de la Facultad



Gustavo Cabrera / C.I. V-6.525.749  
Universidad Central de Venezuela  
Jurado designado por el Consejo  
de la Facultad



Jaime Charris / C.I.V-.556.719  
Universidad Central de Venezuela  
Jurado designado por el Consejo  
de Estudios de Postgrado



Alba Vidal / C.I.V-14.808.041  
Instituto Venezolano de  
Investigaciones Científicas  
Jurado designado por el Consejo  
de Estudios de Postgrado

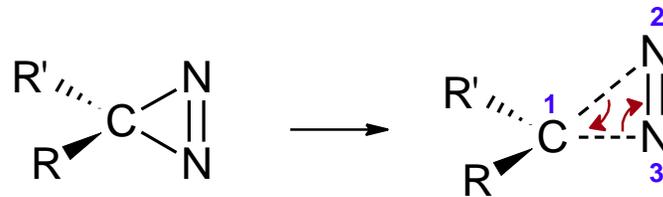


Tania Córdova / C.I. V-4.882.888  
Universidad Central de Venezuela  
Tutor(a)

FR/GC/JCH/AV/ba.-

## **Resumen:**

Los cálculos teóricos sobre la descomposición térmica en fase gas de Dimetildiazirina, Dietildiazirina y Difluorodiazirina se han llevado a cabo usando métodos *ab initio*, métodos combinados CBS-QB3 y G3 y métodos DFT tales como CAM-B3LYP, MPW1PW91, PBE1PBE and M062X, entre otros. Se encontró una concordancia razonable de los valores experimentales con los resultados obtenidos utilizando la metodología G3. Después de explorar la superficie de energía potencial para la Dimetildiazirina se seleccionaron dos mecanismos posibles para ser estudiados. El primer mecanismo involucra la apertura del anillo de la diazirina con transferencia simultánea de hidrógeno de un grupo alquilo hacia un átomo de nitrógeno. Este mecanismo pasa por la formación de un intermediario alquenildiazeno que posteriormente se descompone en nitrógeno gaseoso y la correspondiente olefina. El segundo mecanismo propone la extrusión de la molécula de nitrógeno con formación de un carbeno intermediario el cual se rearregla posteriormente a la olefina correspondiente. Los resultados obtenidos utilizando la metodología G3 respaldan el segundo mecanismo: la formación de un carbeno intermediario. Se realizan análisis tanto de las coordenadas de reacción como los análisis poblacionales. El orden de enlace de Wiberg muestra una interacción residual entre la molécula de nitrógeno saliente y el carbono deficiente de electrones recién formado durante el primer paso de la reacción. Posteriormente se procedió a analizar la descomposición térmica en fase gas de una serie de cloroalquildiazirinas con la finalidad de determinar la influencia del átomo de cloro electronegativo tanto en la velocidad de reacción como en la energía de activación. La descomposición térmica de las cloroalquildiazirinas se estudió igualmente por métodos DFT y métodos *ab initio* combinados tales como CBS-QB3 y G3. Los resultados obtenidos confirman lo encontrado en la primera parte de este trabajo y la metodología G3 reproduce los valores experimentales con mayor exactitud. El mecanismo de la reacción es un mecanismo en dos pasos que se inicia con la extrusión de nitrógeno y formación de un carbeno intermediario. El movimiento de los átomos es concordante con un mecanismo concertado. El análisis de cargas y el orden de enlace de Wiberg revelan una interacción estabilizante entre el átomo de cloro y el carbeno lo cual puede explicar la disminución de la energía de activación de la clorometildiazirina con respecto a su análogo dimetildiazirina.



R, R' = Alquil, F, Cl

Palabras Clave: Descomposición en fase gas; Diazirinas; Mecanismo; Cálculos teóricos

*Dedicatoria Especial:  
Al Dr. Gabriel Chuchani  
Mentor, guía y excepcional investigador*

## MI AGRADECIMIENTO:

Al Dr. Gabriel Chuchani y a la Dra. Tania Córdova por quienes siento gran admiración por su gran calidad profesional. Ambos han contribuido de manera muy positiva a mi formación profesional.

A Rafael, mi esposo, por su apoyo incondicional y su gran cariño.

A Omar José Avendaño, mi hermano porque conté siempre con su apoyo y cariño.

Al Dr. José Mora por sus acertados consejos.

A María Isabel Amaro, amiga y compañera de trabajo con quien compartí innumerables y agradables momentos. Gracias por tu apoyo.

A mis compañeros del Laboratorio de Físicoquímica Orgánica quienes hicieron mi estancia allá siempre agradable.

Al Dr. Raymond Booth quien permitió que realizara una pasantía de investigación con su grupo de la Universidad de Florida.

A todos aquellos que de alguna u otra manera me dieron su apoyo deseándoles siempre lo mejor. Les estaré agradecida.

*"El estudio de los fenómenos naturales y de aquellos que suceden dentro de nosotros nos abre la puerta para conocer un mundo maravilloso y nos da un propósito en la vida"*

*Milagros Avendaño Linares*



# ÍNDICE

	<b>Pág.</b>
1.- Introducción	
1.1.- Interés en los derivados de Diazirina	1
1.2.- Antecedentes	3
1.3.- Química Computacional y Modelado Molecular	7
Funciones de onda	9
Principio variacional	12
Métodos perturbativos o Perturbacionales	13
Teoría del Funcional de la Densidad	15
Ecuaciones de Kohn-Sham	15
Soluciones más exactas al problema electrónico	18
Conjuntos Base	19
Análisis Poblacional	22
1.4.- Análisis de la Reacción con Métodos Teóricos	24
Superficies de energía potencial	27
Coordenada de reacción	28
Entendiendo los mecanismos de reacción	31
Inclusión de los efectos cuánticos: El efecto túnel	32
Inclusión de los efectos cuánticos: El magnetismo	35
2.- Objetivos	38
3.- Metodología a Emplear	40
4.- Resultados y Discusión	47
5.- Conclusiones	126
6.- Bibliografía	128
7.- Anexo	

## ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1: Resultados obtenidos por Frey y col. para una serie de alquilclorodiazirinas	7
Tabla 2: Resultados comparativos de Friedman y Schechter	8
Tabla 3: Energías de formación de los intermediarios de los mecanismos 1, 2, 3, 4, 5 y 6 (en kJ/mol)	49
Tabla 4: Valores de distancia de enlace y de ángulos relevantes para la estructura del estado de transición encontrado.	52
Tabla 5: Comparación de energías electrónicas a distintos niveles de teoría	55
Tabla 6: Parámetros cinéticos y termodinámicos para la descomposición de DMD a través de la propuesta de mecanismo 1 y a 423 °K	55
Tabla 7: Parámetros cinéticos y termodinámicos para la descomposición de DMD a través de la propuesta de mecanismo 2 y a 423 °K	56
Tabla 8: Parámetros cinéticos y termodinámicos para la descomposición de DMD a través de la propuesta de mecanismo 1 y a 423 °K	57
Tabla 9: Parámetros cinéticos y termodinámicos para la descomposición de DMD a través de la propuesta de mecanismo 2 y a 423 °K	58
Tabla 10: Parámetros cinéticos y termodinámicos para la descomposición de DED a 407 °K y DFD a 415 °K a través del mecanismo 2.	59
Tabla 11: Longitudes de enlace para el reactante (DMD), estado de transición (ET) e Intermediario formado (INT) para la reacción de descomposición de dimetildiazirina en fase gas a 423 °K obtenidas con MP2(full)/6-311+G(2df,2pd).	61
Tabla 12: Análisis poblacional: cargas NBO	61
Tabla 13: Índice de enlace de Wiberg del reactante (DMD), estado de transición (ET) e Intermediario formado (INT) para la reacción de descomposición de dimetildiazirina en fase gas a 423 °K obtenidas con MP2(full)/6-311+G(2df,2pd).	61

	<b>Pág.</b>
Tabla 14: Longitudes de enlace para el reactante (R), estado de transición (ET) y producto (P) para la reacción de descomposición de dietildiazirina en fase gas a 407 °K obtenidas con MP2(full)/6-311+G(2df,2pd).	62
Tabla 15: Análisis poblacional: cargas NBO	63
Tabla 16: Índice de enlace de Wiberg del reactante (DED), estado de transición (ET) e Intermediario formado (Interm) para la reacción de descomposición de dietildiazirina en fase gas a 407 °K obtenidas con MP2(full)/6-311+G(2df,2pd).	63
Tabla 17: Longitudes de enlace para las estructuras de reacción 3. El reactante (DFD), estado de transición (ET) e Intermediario formado (INT) para la reacción de descomposición de DFD en fase gas a 415 °K obtenidas con MP2(full)/6-311+G(2df,2pd).	64
Tabla 18: Análisis poblacional: cargas NBO	64
Tabla 19: Índice de enlace de Wiberg del reactante (DFD), estado de transición (ET) e Intermediario formado (INT) para la reacción de descomposición de difluorodiazirina en fase gas a 415 °K obtenidas con MP2(full)/6-311+G(2df,2pd).	64
Tabla 20: Parámetros cinéticos y termodinámicos para el rearreglo del dimetilcarbeno a 423 °K y para el dietilcarbeno 407 °K.	71
Tabla 21: Distancias de enlace para el Intermediario (carbeno), estado de transición (ET) y el alqueno producto del segundo paso de la reacción de descomposición de dimetildiazirina en fase gas a 423 °K y obtenidas con MP2/6-311++G(d,p).	77
Tabla 22: Análisis poblacional: Resultado de las cargas naturales para el segundo paso de la descomposición de dimetildiazirina.	77
Tabla 23: Índice de enlace de Wiberg <sup>15,16</sup> para Intermediario, estado de transición (ET) y producto (P) para el paso 2 de la reacción de descomposición de dimetildiazirina en fase gas a 423 °K obtenidas con MP2/6-311++G(d,p).	77

	<b>Pág.</b>
Tabla 24: Distancias de enlace para el Intermediario (carbeno), estado de transición (ET) y el cis pent-2-eno producto del segundo paso de la reacción de descomposición de dietildiazirina en fase gas a 398 °K y obtenidas con MP2/6-311++G(d,p).	78
Tabla 25: Análisis poblacional: Resultado de las cargas naturales para el segundo paso de la descomposición de dietildiazirina durante la formación de cis pent-2-eno	78
Tabla 26: Índice de enlace de Wiberg para Intermediario, estado de transición (ET) y producto (P) para el paso 2 de la reacción de descomposición de dietildiazirina en fase gas a 398 °K obtenidas con MP2/6-311++G(d,p).	78
Tabla 27: Distancias de enlace para el Intermediario (carbeno), estado de transición (ET) y el trans pent-2-eno producto del segundo paso de la reacción de descomposición de dietildiazirina en fase gas a 398 °K y obtenidas con MP2/6-311++G(d,p).	79
Tabla 28: Análisis poblacional: Resultado de las cargas naturales para el segundo paso de la descomposición de dietildiazirina durante la formación de cis pent-2-eno	79
Tabla 29: Índice de enlace de Wiberg para Intermediario, estado de transición (ET) y producto (P) para el paso 2 de la reacción de descomposición de dietildiazirina en fase gas a 398 °K obtenidas con MP2/6-311++G(d,p).	79
Tabla 30: Distancias de enlace para el Intermediario (carbeno), estado de transición (ET) y el etilciclopropano producto del segundo paso de la reacción de descomposición de dietildiazirina en fase gas a 398 °K y obtenidas con MP2/6-311++G(d,p).	80
Tabla 31: Análisis poblacional: Resultado de las cargas naturales para el segundo paso de la descomposición de dietildiazirina durante la formación de etilciclopropano.	80

	<b>Pág.</b>
Tabla 32: Índice de enlace de Wiberg para Intermediario, estado de transición (ET) y producto (P) para el paso 2 de la reacción de descomposición de dietildiazirina en fase gas a 398 °K obtenidas con MP2/6-311++G(d,p).	80
Tabla 33: 3-cloro-3-alquildiazirinas utilizadas en este estudio.	83
Tabla 34: Parámetros cinéticos y termodinámicos para las 3-Cloro-3-alquildiazirinas durante la descomposición en fase gas.	86
Tabla 35: Distancias de enlace para las estructuras de la reacción de descomposición de Clorometildiazirina en fase gas a 403 °K.	88
Tabla 36: Análisis poblacional para las estructuras de la reacción de descomposición de Clorometildiazirina en fase gas a 403 °K.	88
Tabla 37: Índice de enlace de Wiberg para la reacción de Cloroetildiazirina (CMD).	89
Tabla 38: Distancias de enlace para las estructuras de la reacción de descomposición de Cloroetildiazirina en fase gas a 398 °K.	90
Tabla 39: Análisis poblacional para las estructuras de la reacción de descomposición de Cloroetildiazirina en fase gas a 398 °K.	90
Tabla 40: Índice de enlace de Wiberg para la reacción de Cloroetildiazirina (CED).	91
Tabla 41: Distancias de enlace para las estructuras de la reacción de descomposición de Cloropropildiazirina en fase gas a 398 °K.	92
Tabla 42: Análisis poblacional para las estructuras de la reacción de descomposición de Cloropropildiazirina en fase gas a 398 °K.	92
Tabla 43: Índice de enlace de Wiberg para la reacción de Cloropropildiazirina (CPD).	93
Tabla 44: Distancias de enlace para las estructuras de la reacción de descomposición de Cloroisopropildiazirina en fase gas a 398 °K.	94
Tabla 45: Análisis poblacional para las estructuras de la reacción de descomposición de Cloroisopropildiazirina en fase gas a 398 °K.	94

	<b>Pág.</b>
Tabla 46: Índice de enlace de Wiberg para la reacción de Cloroisopropildiazirina (CID).	95
Tabla 47: Distancias de enlace para las estructuras de la reacción de descomposición de Clorotertbutildiazirina en fase gas a 400 °K.	96
Tabla 48: Análisis poblacional para las estructuras de la reacción de descomposición de Clorotertbutildiazirina en fase gas a 400 °K.	96
Tabla 49: Índice de enlace de Wiberg para la reacción de Clorotertbutildiazirina (CTD).	97
Tabla 50: Parámetros cinéticos y termodinámicos para las 3-Cloro-3-alquildiazirinas durante el segundo paso de la descomposición en fase gas.	98
Tabla 51: Parámetros cinéticos y termodinámicos para las 3-Cloro-3-alquildiazirinas durante el segundo paso de la descomposición en fase gas.	99
Tabla 52: Parámetros cinéticos y termodinámicos para las 3-Cloro-3-alquildiazirinas durante el segundo paso de la descomposición en fase gas.	100
Tabla 53: Distancias de enlace para el paso 2 de la reacción de descomposición de Clorometildiazirina en fase gas a 403 °K.	101
Tabla 54: Análisis poblacional para las estructuras del segundo paso de la reacción de descomposición de Clorometildiazirina en fase gas a 403 °K.	102
Tabla 55: Índice de enlace de Wiberg para el segundo paso de la reacción de Clorometildiazirina (CMD).	102
Tabla 56: Distancias de enlace para el paso 2 de la reacción de descomposición de Cloroetildiazirina en fase gas a 398 °K.	108
Tabla 57: Análisis poblacional para las estructuras del segundo paso de la reacción de descomposición de Cloroetildiazirina en fase gas a 398 °K.	108
Tabla 58: Índice de enlace de Wiberg para el segundo paso de la reacción de Cloroetildiazirina (CED).	108

	<b>Pág.</b>
Tabla 59: Distancias de enlace para el paso 2 de la reacción de descomposición de Cloroetildiazirina en fase gas a 398 °K.	109
Tabla 60: Análisis poblacional para las estructuras del segundo paso de la reacción de descomposición de Cloroetildiazirina en fase gas a 398 °K.	109
Tabla 61: Índice de enlace de Wiberg para el segundo paso de la reacción de Cloroetildiazirina (CED).	109
Tabla 62: Distancias de enlace para el paso 2 de la reacción de descomposición de Cloroetildiazirina en fase gas a 398 °K.	110
Tabla 63: Análisis poblacional para las estructuras del segundo paso de la reacción de descomposición de Cloroetildiazirina en fase gas a 398 °K.	110
Tabla 64: Índice de enlace de Wiberg para el segundo paso de la reacción de Cloroetildiazirina (CED).	110
Tabla 65: Distancias de enlace para el paso 2 de la reacción de descomposición de Cloropropildiazirina en fase gas a 398 °K.	112
Tabla 66: Análisis poblacional para las estructuras del segundo paso de la reacción de descomposición de Cloropropildiazirina en fase gas a 398 °K.	112
Tabla 67: Índice de enlace de Wiberg para el segundo paso de la reacción de Cloropropildiazirina (CPD).	112
Tabla 68: Distancias de enlace para el paso 2 de la reacción de descomposición de Cloropropildiazirina en fase gas a 398 °K.	113
Tabla 69: Análisis poblacional para las estructuras del segundo paso de la reacción de descomposición de Cloropropildiazirina en fase gas a 398 °K.	113
Tabla 70: Índice de enlace de Wiberg para el segundo paso de la reacción de Cloropropildiazirina (CPD).	113
Tabla 71: Distancias de enlace para el paso 2 de la reacción de descomposición de Cloropropildiazirina en fase gas a 398 °K.	114

	<b>Pág.</b>
Tabla 72: Análisis poblacional para las estructuras del segundo paso de la reacción de descomposición de Cloropropildiazirina en fase gas a 398 °K.	114
Tabla 73: Índice de enlace de Wiberg para el segundo paso de la reacción de Cloropropildiazirina (CPD).	114
Tabla 74: Distancias de enlace para el paso 2 de la reacción de descomposición de Cloropropildiazirina en fase gas a 398 °K.	115
Tabla 75: Análisis poblacional para las estructuras del segundo paso de la reacción de descomposición de Cloropropildiazirina en fase gas a 398 °K.	115
Tabla 76: Índice de enlace de Wiberg para el segundo paso de la reacción de Cloropropildiazirina (CPD).	115
Tabla 77: Distancias de enlace para el paso 2 de la reacción de descomposición de Cloroisopropildiazirina en fase gas a 398 °K.	120
Tabla 78: Análisis poblacional para las estructuras del segundo paso de la reacción de descomposición de Cloroisopropildiazirina en fase gas a 398 °K.	120
Tabla 79: Índice de enlace de Wiberg para el segundo paso de la reacción de Cloroisopropildiazirina (CID).	120
Tabla 80: Distancias de enlace para el paso 2 de la reacción de descomposición de Cloroisopropildiazirina en fase gas a 398 °K.	121
Tabla 81: Análisis poblacional para las estructuras del segundo paso de la reacción de descomposición de Cloroisopropildiazirina en fase gas a 398 °K.	121
Tabla 82: Índice de enlace de Wiberg para el segundo paso de la reacción de Cloroisopropildiazirina (CID).	121
Tabla 83: Distancias de enlace para el paso 2 de la reacción de descomposición de Cloroisopropildiazirina en fase gas a 398 °K.	122

	<b>Pág.</b>
Tabla 84: Análisis poblacional para las estructuras del segundo paso de la reacción de descomposición de Cloroisopropildiazirina en fase gas a 398 °K.	122
Tabla 85: Índice de enlace de Wiberg para el segundo paso de la reacción de Cloroisopropildiazirina (CID).	122
Tabla 86: Distancias de enlace para el paso 2 de la reacción de descomposición de Cloro- <i>tert</i> -butildiazirina en fase gas a 398 °K.	123
Tabla 87: Análisis poblacional para las estructuras del segundo paso de la reacción de descomposición de Cloro- <i>tert</i> -butildiazirina en fase gas a 398 °K.	124
Tabla 88: Índice de enlace de Wiberg para el segundo paso de la reacción de Cloro- <i>tert</i> -butildiazirina (CTD).	124
Tabla 89: Distancias de enlace para el paso 2 de la reacción de descomposición de Cloro- <i>tert</i> -butildiazirina en fase gas a 398 °K.	124
Tabla 90: Análisis poblacional para las estructuras del segundo paso de la reacción de descomposición de Cloro- <i>tert</i> -butildiazirina en fase gas a 398 °K.	125
Tabla 91: Índice de enlace de Wiberg para el segundo paso de la reacción de Cloro- <i>tert</i> -butildiazirina (CTD).	125

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1: Elemento de volumen para una partícula	12
Figura 2: Comparación del ajuste por mínimos cuadrados para la función 1S de Slater obtenida en los niveles STO-1G, STO-2G y STO-3G.	22
Figura 3: Superficie de energía mostrando múltiples valles y caminos para la ínter conversión entre valles.	27
Figura 4: Superficie de energía mostrando una coordenada de reacción con su proyección bidimensional.	29
Figura 5: Efecto túnel	33
Figura 6: Modelo clásico de un electrón que gira	35
Figura 7: Posibles mecanismos de descomposición de La Dimetildiazirina en propeno y nitrógeno	42
Figura 8: SEP para la descomposición de DMD a través de los mecanismos 5 y 6 (datos obtenidos con G3)	49
Figura 9: SEP para la descomposición de DMD a través de los mecanismos 3 y 4 (datos obtenidos con G3)	50
Figura 10: Valores de energía vs ángulo $\alpha$ para el cambio de isómero diazirina a isómero diazo.	51
Figura 11: Estructura del estado de transición obtenido para la conversión del isómero diazirina en diazo	52
Figura 12: SEP para la descomposición de DMD a través de los mecanismos 1 y 2 (datos obtenidos con G3)	54
Figura 13: Camino de reacción para DMD con nivel de teoría G3, señalando Reactante (R), Estado de Transición (ET), con su correspondiente Vector de Transición y el Intermediario (INT).	60
Figura 14: Camino de reacción resultado del cálculo IRC para DMD durante la formación del intermediario.	60
Figura 15: Camino de reacción resultante del cálculo IRC para DED durante la formación del intermediario.	62

	<b>Pág.</b>
Figura 16: Camino de reacción resultante del cálculo IRC para DFD durante la formación del intermediario.	63
Figura 17: Reacciones de descomposición de tres diazirinas estudiadas. I, Dimetildiazirina; II, Dietildiazirina y III, Difluorodiazirina	68
Figura 18: Productos de la descomposición de la dietildiazirina con sus respectivos porcentajes	69
Figura 19: Coordinada Intrínseca de Reacción para la transformación de dimetilcarbeno en propeno	72
Figura 20: Superficie de energía potencial para la reacción de DMD estudiada.	73
Figura 21: Intermediario (I), estado de transición (ETn) y Producto (Pn) para dos de los productos de descomposición	74
Figura 22: Intermediario (I), estado de transición (ETn) y Producto (Pn) para la formación de trans pen-2-eno.	75
Figura 23: Coordinada Intrínseca de Reacción para la transformación de dietilcarbeno en cis Pent-2-eno.	75
Figura 24: Coordinada Intrínseca de Reacción para la transformación de dietilcarbeno en Etilciclopropano.	76
Figura 25: Coordinada Intrínseca de Reacción para la transformación de dietilcarbeno en trans Pent-2-eno.	76
Figura 26: SEP para la descomposición de CMD a través del mecanismo 2 (datos obtenidos con G3)	85
Figura 27: Camino de reacción resultante del cálculo IRC para clorometildiazirina durante la formación del intermediario.	87
Figura 28: Camino de reacción resultante del cálculo IRC para cloroetildiazirina durante la formación del intermediario.	89
Figura 29: Camino de reacción resultante del cálculo IRC para cloropropildiazirina durante la formación del intermediario.	91

	<b>Pág.</b>
Figura 30: Camino de reacción resultante del cálculo IRC para cloroisopropildiazirina durante la formación del intermediario.	93
Figura 31: Camino de reacción resultante del cálculo IRC para Cloro-tert-butildiazirina durante la formación del intermediario	95
Figura 32: Camino de reacción resultante del cálculo IRC para clorometildiazirina durante la formación del producto.	101
Figura 33: SEP para las reacciones de descomposición de cloroetildiazirina y cloropropildiazirina	103
Figura 34: Camino de reacción resultante del cálculo IRC para cloroetildiazirina durante la formación de los productos.	104
Figura 35a: Camino de reacción resultante del cálculo IRC para cloroetildiazirina durante la formación de los productos.	105
Figura 35b: Camino de reacción resultante del cálculo IRC para cloroetildiazirina durante la formación de los productos.	106
Figura 36: SEP para las reacciones de descomposición de cloroisopropildiazirina y Cloro-tert-butildiazirina	116
Figura 37: Camino de reacción resultante del cálculo IRC para cloroisopropildiazirina durante la formación de los productos.	117
Figura 38: Camino de reacción resultante del cálculo IRC para Cloro-tert-butildiazirina durante la formación de los productos.	118

## ÍNDICE DE ESQUEMAS

	Pág.
<b>Esquema 1:</b> Rompimiento de enlaces C - N para formar el intermediario	59
<b>Esquema 2:</b> Transferencia de hidrógeno desde un grupo metilo al carbono central	70
<b>Esquema 3:</b> Transferencia de hidrógeno para formar los dos alquenos, producto de la descomposición de dietildiazirina	73
<b>Esquema 4:</b> Inserción del carbeno en el metilo terminal	74
<b>Esquema 5:</b> Transferencia de hidrógeno para formar el alqueno producto de la descomposición de clorometildiazirina.	100
<b>Esquema 6:</b> Transferencia de hidrógeno para formar alquenos "Z" y "E" obtenidos y el posible producto de inserción en la descomposición de cloroetildiazirina.	107
<b>Esquema 7:</b> Transferencia de hidrógeno para formar alquenos "Z" y "E" obtenidos y los posibles productos de inserción en la descomposición de cloropropildiazirina.	111
<b>Esquema 8:</b> Transferencia de hidrógeno para formar el alqueno y los posibles productos de inserción en la descomposición de cloroisopropildiazirina.	119
<b>Esquema 9:</b> Transferencia de metilo para formar el alqueno y el producto de inserción en la descomposición de clorotertbutildiazirina.	123

## ***Acrónimos y abreviaturas utilizados en este trabajo***

Å	Angstroms
CED	Cloroetildiazirina (3-cloro-3-etil-3 <i>H</i> -diazireno)
CI	Interacción de configuraciones (ing. Configuration Interaction)
CID	Cloroisopropildiazirina (3-cloro-3-(propan-2-il)-3 <i>H</i> -diazireno)
CLOA	Combinación Lineal de Orbitales Atómicos
CMD	Clorometildiazirina (3-cloro-3-metil-3 <i>H</i> -diazireno)
CPD	Cloropropildiazirina (3-cloro-3-propil-3 <i>H</i> -diazireno)
CTD	Cloro- <i>tert</i> -butildiazirina (3- <i>tert</i> -butil-3-cloro-3 <i>H</i> -diazireno)
DED	Dietildiazirina (3,3-dietil-3 <i>H</i> -diazireno)
DFD	Difluorodiazirina (3,3-difluoro-3 <i>H</i> -diazireno)
DFT	Density Functional Theory (Teoría del funcional de densidad)
DMD	Dimetildiazirina (3,3-dimetil-3 <i>H</i> -diazireno)
ET	Estado de transición
ET	Estado de transición
GTO	Gaussian Type Orbitals (Orbitales tipo Gaussian)
HF	Hartree-Fock
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
INT	Intermediario
IRC	Intrinsic Reaction Coordinate - Coordenada de Reacción Intrínseca.
<i>k<sub>D</sub></i>	Constante de velocidad para una reacción retro Diels-Alder
<i>k<sub>H</sub></i>	Constante de velocidad para una reacción de deshidrogenación
LDA	Local Density Approximation
LSD	Local Spin Density
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MBPT	Many Body Perturbation Theory
MPPT	Møller-Plesset Perturbation Theory
NAO	Natural Atomic Orbitals
NBO	Natural Bond Orbitals
NHO	Natural Hibrid Orbitals
NLMO	Natural Localized Molecular Orbitals
nm	Nanometros
NPA	Natural Population Analysis
QST2	Método de tránsito sincrónico cuadrático interpolando dos estructuras

***Acrónimos y abreviaturas utilizados en este trabajo (cont)***

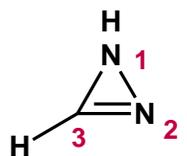
QST3	Método de tránsito sincrónico cuadrático interpolando tres estructuras
SCF	Self Consisten Field - Campo Autoconsistente
SEP	Superficie de energía potencial (ing. Potential energy surface)
STO	Slater Type Orbitals (Orbitales tipo Slater)
Sy	Sincronicidad
TST	Transition State Theory
UV	Ultravioleta
ZPVE	Zero Point Vibrational Energy – Energía vibracional del punto cero

# INTRODUCCIÓN

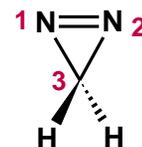
## 1.- INTRODUCCIÓN

### 1.1- Interés en los Derivados de Diazirinas

**Diazirina** es el nombre de una clase de compuestos heterocíclicos que contienen dos átomos de nitrógeno en un anillo de tres miembros. Son compuestos altamente reactivos y muestran algunas propiedades inusuales, como por ejemplo el que carecen de carácter básico<sup>1</sup>. Entre las diazirinas, solamente se han podido preparar las diazirinas con el doble enlace N=N, las cuales se conocen como 3*H*-diazirinas, mientras que las 1*H*-diazirinas, con el doble enlace C=N no se han podido aislar<sup>1</sup>, probablemente por el carácter antiaromático de estos isómeros.

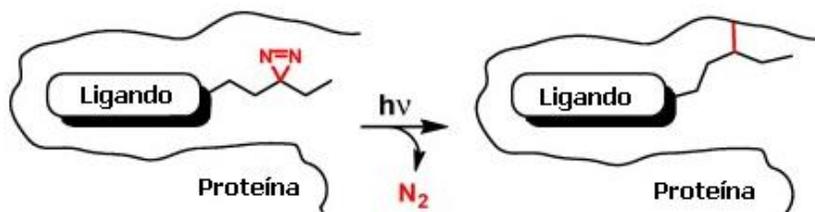


1*H*-diazirene



3*H*-diazirene

Las diazirinas y sus derivados han sido objeto de varios estudios por razones varias entre las cuales podemos mencionar el análisis del comportamiento químico de anillos heterocíclicos de tres miembros<sup>2-4</sup>, como precursores de carbenos tanto por fotólisis como por pirólisis<sup>5,6</sup> y como marcadores para investigar estructuras y funciones de ácidos nucleicos, proteínas y otros complejos macromoleculares. En este sentido, su utilidad deriva, principalmente de su fotoafinidad, ya que pueden fotolizarse rápidamente con irradiaciones entre 350 – 360 nm, una longitud de onda que está más allá de la región de absorción de la mayoría de las biomoléculas. Durante la fotólisis, las diazirinas forman carbenos reactivos los cuales pueden entrecruzarse rápidamente con varios grupos funcionales e incluso puede interaccionar con enlaces alifáticos inertes C – H<sup>7,8</sup>.

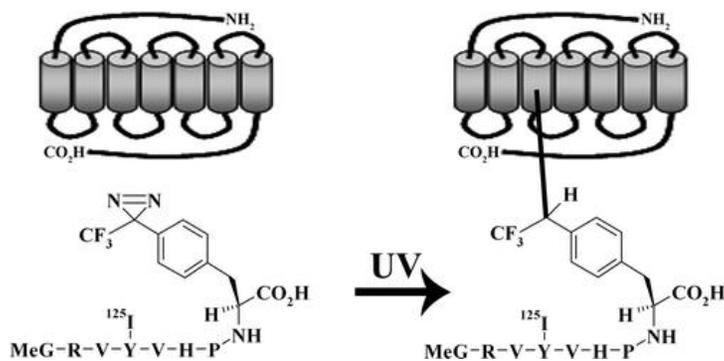


Como precursores de carbeno presentan la ventaja de que su grupo saliente, el N<sub>2</sub>, no es tóxico ni contaminante<sup>9</sup>.

Las aplicaciones de las biomoléculas sobre polímeros van desde la preparación de bolsas modificadas con heparina para contener sangre que no se coagule hasta lectores de la actividad neuronal cerebral (biosensores). Las sustancias que se activan por fotólisis y producen intermediarios que se enlazan a otras moléculas pueden ser empleados para la elaboración de este tipo de materiales porque enlazan, de manera covalente, algunas biomoléculas a superficies poliméricas inertes. Estas se pueden utilizar posteriormente en la elaboración de biochips o biosensores<sup>10,11</sup>.

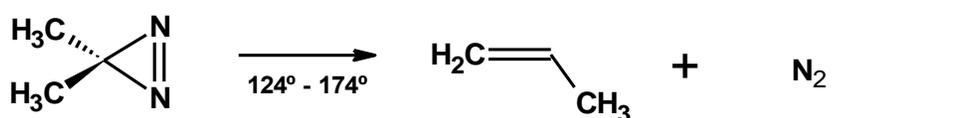
Las diazirinas y ciertos compuestos diazo sufren rompimiento y pérdida de nitrógeno cuando son irradiados, formando así nitrenos y carbenos que reaccionan rápidamente con el ambiente químico que los rodea. Los nitrenos y carbenos pueden insertarse de manera no específica en enlaces químicos del sustrato, preferiblemente mediante reacciones de adición a dobles enlaces o con inserción a alquenos o enlaces  $\sigma$  activados tipo C – H y N – H. Con esta finalidad, las diazirinas han resultado ser las que se unen más eficientemente y velozmente<sup>10</sup>.

Otras de las frecuentes aplicaciones que utilizan diazirinas incluyen el marcaje de receptores o de moléculas con actividad farmacológica con la finalidad de elucidar mecanismos de acción biológica. Un ejemplo relativamente reciente emplea diazirinas con actividad anestésica para elucidar el mecanismo de acción de ciertos anestésicos<sup>12</sup>. La elucidación de la estructura de un receptor y el mapeo de proteínas y péptidos, también utiliza diazirinas fotosensibles las cuales se incorporan al sitio deseado y se irradian posteriormente para que se unan de manera covalente al ambiente químico que las rodea, marcando así la localización exacta de su incorporación<sup>13</sup>.



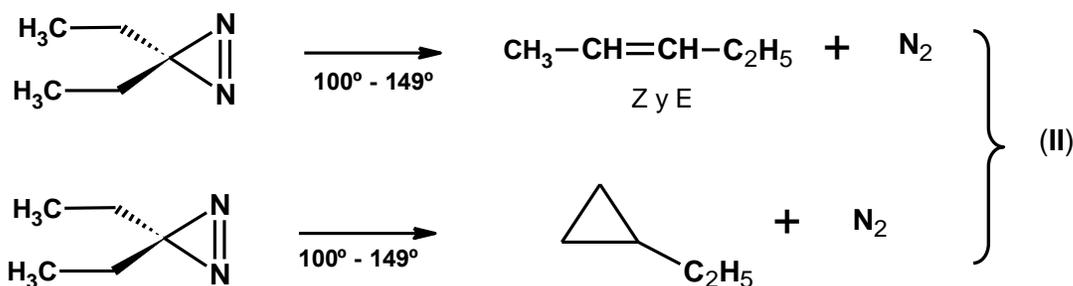
## 1.2- Antecedentes

La preparación de los primeros derivados de 3*H*-diazirinas se reporta en 1961 y los primeros trabajos sobre la descomposición térmica de las alquil diazirinas se deben a Frey y Stevens y se publican en 1962.<sup>4</sup> La reacción de descomposición térmica de la Dimetildiazirina (DMD) en fase gaseosa parece ser un buen ejemplo de reacción unimolecular y homogénea. Frey y col. utilizan un intervalo de temperaturas entre 124 y 174 °C. La presión de DMD es de 4 mmHg, utilizando N<sub>2</sub> como gas de relleno.



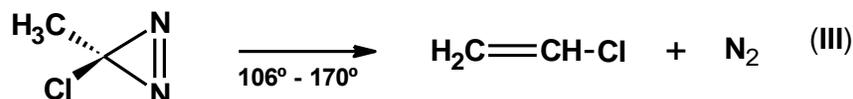
La detección de los productos de reacción se hace por cromatografía de gases y no se detectan otros productos adicionales a los que se observan en la ecuación I. El propeno es conocido por ser un poderoso inhibidor de las reacciones en cadena por radicales. Puesto que la velocidad de descomposición de la DMD no se ve afectada por la acumulación de propeno en el sistema es posible descartar un mecanismo del tipo reacción en cadena. Por lo tanto la evidencia de la que se dispone sugiere fuertemente que esta descomposición es una verdadera transformación unimolecular.

Más adelante y, conociendo los resultados del compuesto anterior se estudia la reacción de descomposición térmica en fase gas de la dietildiazirina (DED).<sup>14</sup> La reacción estudiada es:

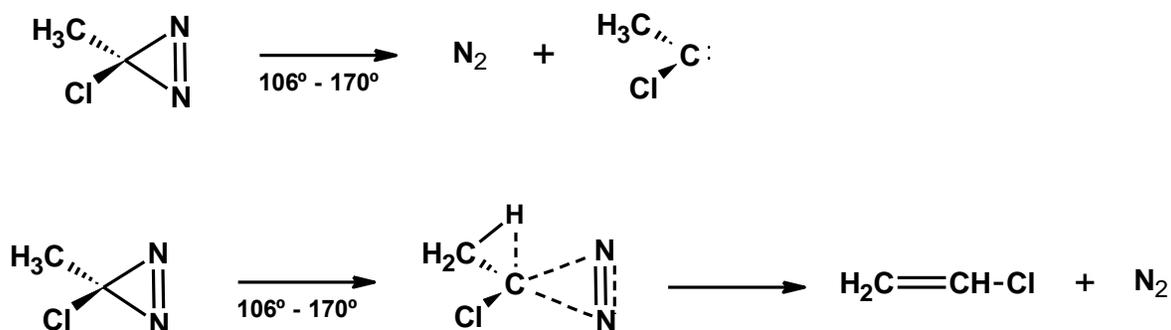




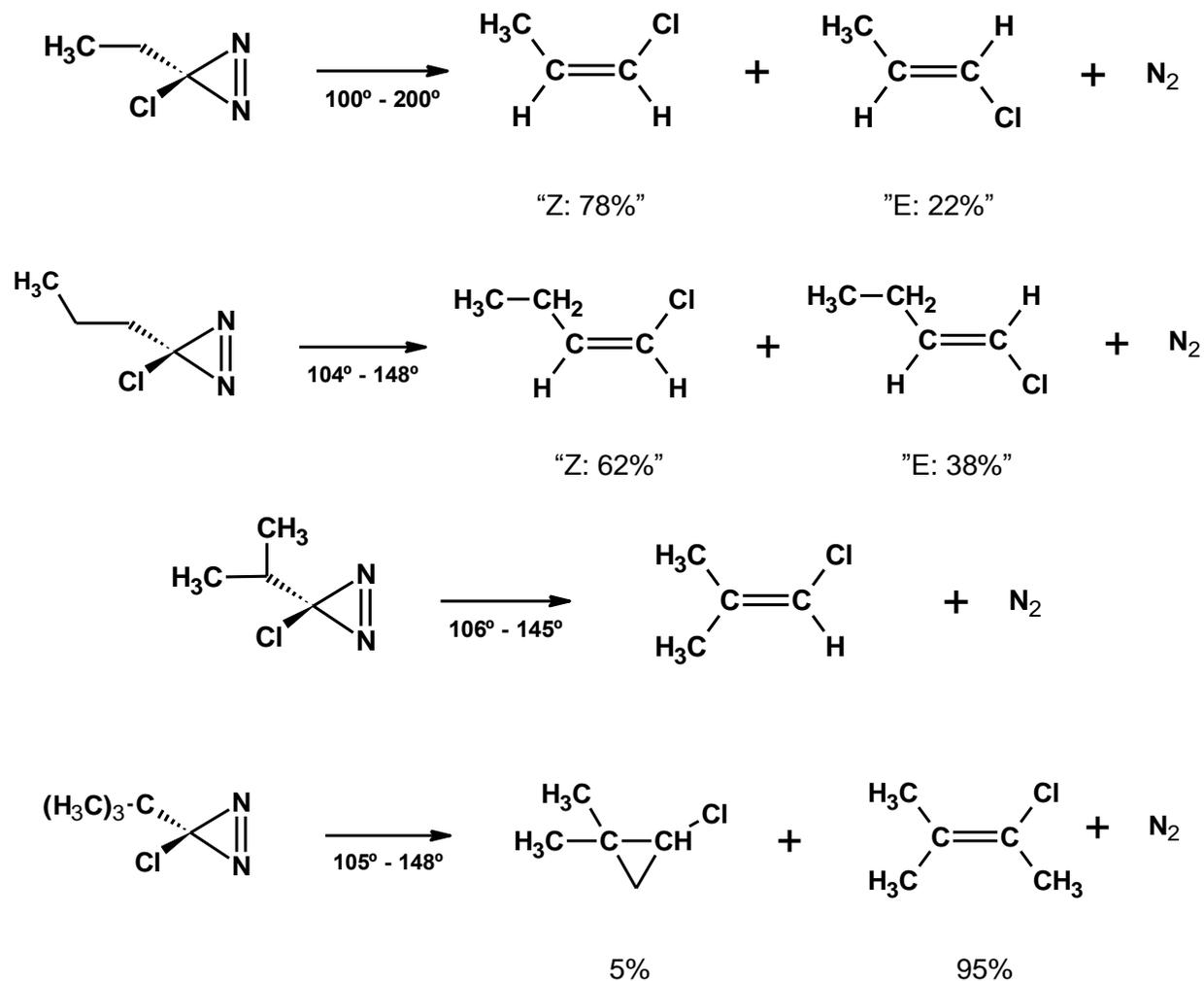
La descomposición térmica de la 3-cloro-3-metildiazirina se lleva a cabo para investigar el efecto del cloro electronegativo sobre el perfil energético del proceso y estudiar si el proceso sigue siendo unimolecular. Las temperaturas empleadas están entre 106 a 170°C, se usan gases inertes como N<sub>2</sub> y perfluoropropano como material de relleno y se observa que la descomposición sigue la siguiente reacción.<sup>17</sup>



La energía de activación resultante es de 31 Kcal/mol, la cual es algo inferior a la energía obtenida de la descomposición de DMD (33,16 Kcal/mol). Se concluye que existe un efecto estabilizante del átomo de cloro sobre el intermediario o ET, pero sin confirmar la aparición de un carbeno como intermediario. Así mismo el factor pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius, *A* es igual a 10<sup>14,135</sup> lo cual es debido a que esta descomposición posee una entropía de activación relativamente pequeña. Esto sugiere que en el complejo de transición no se desarrollan ninguna rotación nueva. Las propuestas mecanísticas que se plantean en este artículo son:



En 1970 se investiga la descomposición térmica de una serie de derivados halogenados tales como 3-Cloro-3-etildiazirina, 3-Cloro-3-*n*-propildiazirina, 3-Cloro-3-isopropildiazirina y el 3-Cloro-3-*tert*-butildiazirina. Estas se someten a experimentos de descomposición en fase gas para determinar los correspondientes parámetros de Arrhenius, debido a su importancia. También se desea aportar más información acerca del mecanismo de la reacción.<sup>18</sup>



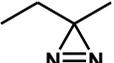
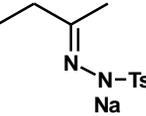
Los resultados obtenidos en este trabajo se agrupan en la tabla 1.

**Tabla 1: Resultados obtenidos por Frey y col para una serie de alquílclorodiazirinas**

Resultados de los Parámetros Cinéticos para la serie:		
R	A	E <sub>act</sub> (Kcal/mol)
Etil	$10^{13,985}$	30,450
<i>n</i> -Propil	$10^{13,980}$	30,980
Isopropil	$10^{14,011}$	30,590
<i>tert</i> -Butil	$10^{13,360}$	29,500

Estudios de fotólisis y la comparación de los resultados con los obtenidos en los procesos realizados en fase gas muestra que las distribuciones de los productos formados en el caso de la etilmetildiazirina son considerablemente diferentes. La pirolisis de la diazirina produce una mezcla de alquenos que es muy similar a la que obtienen Friedman y Schechter durante la pirolisis de las sales de tosilhidrazona<sup>19</sup>.

**Tabla 2: Resultados comparativos de Friedman y Schechter**

		%	%	%	%	%
	$\longrightarrow$					
	$h\nu$	23,2	38	34,7	3,7	0,3
	$\Delta$	3,3	66,6	29,5	0,5	-
	$\xrightarrow{\Delta}$	5	67,0	28,0	0,5	-

El proceso de fotólisis de la diazirina es, típicamente, menos regioselectivo que la mezcla de productos que se forman durante la termólisis (ver tabla 2). Por ello se ha postulado que la reacción promovida por luz y la promovida por calor no deben pasar a través del mismo intermediario y, en consecuencia, los mecanismos deben ser diferentes.<sup>19</sup>

Es a partir de 1972 se inician los estudios de descomposición térmica (termólisis) en fase líquida, es decir empleando solventes.<sup>20-22</sup> Estos estudios, aunque interesantes, no están relacionados con los propósitos del presente trabajo.

### 1.3- Química Computacional y Modelado Molecular

Enmarcada dentro de la Físicoquímica Orgánica, la Química Computacional se ha convertido en una valiosísima herramienta dentro de la Química Medicinal y dentro de diversas áreas de la Química pura. Esta disciplina se basa en el modelado y simulación

en computadores de diversidad de sistemas, desde reacciones orgánicas hasta biomoléculas. La Química Computacional se ha beneficiado enormemente de los avances en la velocidad de los procesadores, lo que la hace hoy en día una herramienta indispensable para todo investigador del área.

Existe una diversidad de programas dentro de la Química Computacional, desde los que se basan en información empírica hasta aquellos que resuelven ecuaciones de la mecánica cuántica, cuyos fundamentos teóricos tienen su origen en la Física. Para entender estos últimos debemos conocer más de cerca el mundo microscópico y las leyes que rigen su comportamiento.

Con la introducción de la teoría de la radiación de Max Planck se introduce la discontinuidad en física. En el mundo microscópico existen objetos tan pequeños como son las moléculas, átomos y partículas elementales, cuyas dimensiones tienen órdenes menores o iguales a  $10^{-10}$  m. Estas partículas están inmersas en un océano de interacciones cuyo origen está en la propia naturaleza de cada una de ellas, la cual forma parte de todo el Universo. Los Postulados de Planck y de-Broglie, establecieron el carácter de la dualidad onda-corpúsculo fundamentando las bases de la Mecánica cuántica.

En 1905, Einstein utilizó los resultados de Planck para explicar el efecto fotoeléctrico, estableciendo que la energía del haz de luz se encuentra concentrada en forma de paquetes o cuantos, dándole naturaleza corpuscular. Por otro lado, la idea de que la materia se encuentra compuesta por ondas fue expuesta por primera vez en 1924. Louis de Broglie presenta su disertación doctoral titulada *Recherches sur la théorie des quanta* (Investigación sobre la Teoría de los Cuantos), donde introduce la noción de ondas electrónicas u ondas asociadas a los electrones, considerados hasta ese momento como partículas. Dentro de su trabajo se incluye la dualidad onda-partícula asociada a la materia, idea que se basaba en los trabajos de Max Planck y de Albert Einstein sobre la luz. Los examinadores de esta tesis, inseguros acerca del contenido de este material, le enviaron el trabajo a Einstein para que lo evaluara. Al leerlo, Einstein respaldó sus ideas sobre la dualidad onda-partícula de manera inmediata y de este modo obtuvo de Broglie su doctorado.<sup>23</sup> La ahora nueva *hipótesis de de Broglie* creó un nuevo campo en la física

llamado *mecánica ondulatoria*, que unifica las energías de onda y materia. De Broglie obtuvo el premio Nobel de Física en 1929<sup>24</sup>. Esta hipótesis de de Broglie, que él estableció solamente basado en cálculos teóricos, fue confirmada mucho mas tarde con el famoso experimento de Jhonsson de la doble ranura.

En 1925, Heisenberg publica su primer artículo sobre mecánica cuántica en la revista *Zeitschrift für Physik*. El siguiente desarrollo, fue llevado a cabo por Erwing Schrödinger, quien continúa basado en la idea de de Broglie acerca de las ondas de materia estacionarias alrededor del núcleo. A principios de 1926 tiene éxito derivando los valores de las energías para los estados estacionarios del hidrógeno, a los que llamó “autovalores” de su ecuación de onda. De esta manera Schrödinger demuestra una forma de transformar un grupo de ecuaciones clásicas de movimiento en ecuaciones de onda en un espacio de muchas dimensiones. De este modo se obtuvo finalmente un formalismo matemático que reproducía muy bien las energías para el átomo de hidrógeno<sup>25</sup>. Los avances posteriores se sucedieron ininterrumpidamente a partir de este momento siempre alrededor de la llamada **Función de Onda**

### ***Funciones de Onda***

Desde que se postularon las bases de la mecánica cuántica por Heisenberg, Born y Jordan en 1925 y Schrödinger en 1926, hay básicamente dos aproximaciones teóricas competitivas para calcular la energía de un sistema de electrones. Una de ellas tiene sus raíces en la mecánica estadística y la variable fundamental era la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$ , esto es, el número de electrones por unidad de volumen en un punto dado del espacio (definido por las coordenadas cartesianas:  $\mathbf{r} = [x,y,z]$ ). En esta aproximación, los electrones son tratados como partículas formando un gas especial, llamado gas de electrones. El caso especial donde el gas de electrones es uniforme se corresponde con un  $\rho(\mathbf{r}) = \text{const}$ . Esta aproximación dará origen a la teoría del funcional de la densidad o DFT<sup>26</sup>.

La segunda aproximación era la de derivar las muchas funciones de onda  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n, t)$  (donde la  $\mathbf{r}_1$  denota las coordenadas del primer electrón,  $\mathbf{r}_2$  las del segundo electrón y

así sucesivamente, y  $t$  es el tiempo) y resolver la ecuación de Schrödinger estacionaria (independiente del tiempo) para el sistema:

$$\hat{H}\Psi_k(r_1, r_2, \dots, r_n) = \hat{E}_k \Psi_k(r_1, r_2, \dots, r_n) \quad (1)$$

(Donde  $\hat{H}$  es el Hamiltoniano, esto es, el operador de la energía total para el sistema), y calcular el juego de posibles funciones de onda (llamadas autofunciones)  $\Psi$  y las energías correspondientes (autovalores)  $E_k$ . Las autofunciones tienen que ser físicamente aceptables y para sistemas finitos deben cumplir que:

1. Deben ser funciones continuas.
2. Deben ser al menos doblemente diferenciables.
3. Su cuadrado debe ser integrable.
4. Deberán desvanecerse en el infinito (para sistemas finitos).

Cuando la ecuación de Schrödinger se resuelve **exactamente** (esto es, para el átomo de hidrógeno) las autofunciones resultantes  $E_k$  forman un conjunto completo de funciones, lo que quiere decir que hay un número infinito de ellas, son ortogonales unas con otras (o pueden hacerse ortogonales con facilidad a través de una transformación lineal) y cualquier función que sea de "calidad física" puede expresarse a través de la combinación de estas autofunciones. Que sean ortogonales significa que:

$$\int \Psi_k^* \Psi_l d^N \mathbf{r} = 0 \quad \text{if } k \neq l \quad (2)$$

La autofunción  $\Psi_0$  correspondiente al nivel de energía más bajo  $E_0$ , describe el estado fundamental del sistema, y los valores más altos de energía se corresponden con estados excitados. Los físicos los denominan estados  $\Psi'$  (puesto que contienen toda la información posible acerca del estado), mientras que los químicos usualmente las llaman funciones de onda.

Una vez que la función  $\Psi$  (o su aproximación en aquellos casos en que se hace necesario resolver la ecuación de Schrödinger de forma aproximada) se conoce, se puede calcular la energía del sistema como un autovalor del Hamiltoniano  $\hat{H}$  resolviendo:

$$E = \frac{\int \int \cdots \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots \mathbf{r}_N) \hat{H} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N}{\int \int \cdots \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N} \quad (3)$$

Donde  $\Psi^*$  denota la compleja conjugada de  $\Psi$  puesto que estas funciones producen frecuentemente números complejos. Esto se hace necesario puesto que el operador en este caso representa a un observable físico y el resultado deberá ser un número real. Esta ecuación se acostumbra a representar con una notación más sencilla, la notación de Dirac que emplea el *bra* ( $\langle |$ ) y el *ket* ( $| \dots \rangle$ ) para ahorrar espacio<sup>26,27</sup>.

$$E = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (4)$$

Si  $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$  porque la función de onda se encuentra normalizada entonces la apariencia de la ecuación resulta todavía más simple:

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (5)$$

Una vez que conocemos la función de onda  $\Psi$  para un estado dado de nuestro sistema, podemos calcular el valor esperado para cualquier cantidad para la cual podemos escribir el operador. La función de onda en sí misma no corresponde a ninguna cantidad física, pero su cuadrado representa la densidad de probabilidad. En otras palabras:

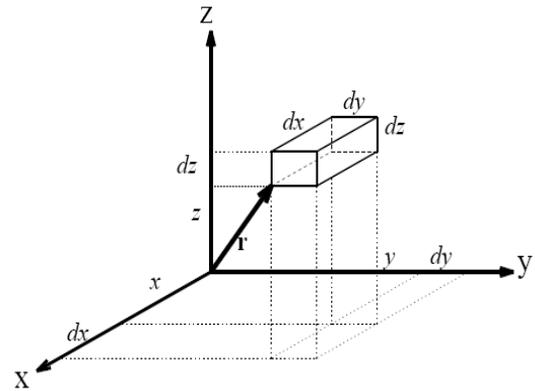
$$|\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N \quad (6)$$

ó

$$\Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N \quad (7)$$

Las ecuaciones (6) y (7) representan la probabilidad de que el electrón 1 se encuentre en un elemento de volumen  $d\mathbf{r}_1$  alrededor del punto  $\mathbf{r}_1$ , el electrón 2 en un elemento de volumen de tamaño  $d\mathbf{r}_2$  alrededor del punto  $\mathbf{r}_2$  y así sucesivamente (ver figura 1).

Si  $\Psi$  describe un sistema conteniendo a un solo electrón, entonces  $|\Psi(r)|^2 dr$  representa simplemente la probabilidad de encontrar un electrón en el elemento de volumen de tamaño  $dr$  centrado alrededor del punto  $r$ . En el sistema de coordenadas cartesianas podemos expresar a  $dr = dx dy dz$  y el elemento de volumen será una figura en forma de paralelepípedo, con vértice localizado en las coordenadas  $(x, y, z)$ . Ahora, si integramos la función  $\Psi$  sobre todo el espacio y para todas las variables, entonces encontraremos la probabilidad de encontrar al electrón en cualquier lugar del espacio, la cual es 1. Es por ello que es costumbre trabajar con funciones normalizadas y cuando no lo están se normalizan<sup>28</sup>.



**Figura 1: Elemento de volumen para una partícula**

### ***Métodos Ab Initio***

El término ab initio se refiere a que este tipo de cálculos son desde el principio o desde los primeros principios. Se resuelve la ecuación de Schrödinger del sistema tan correctamente como se pueda, utilizando tan solo los valores de constantes como la de Planck y sin hacer uso de información experimental. Dada la complejidad de las ecuaciones para sistemas multielectrónicos, se recurre a algunas estrategias matemáticas para conseguir los resultados más exactos posibles.

### ***Principio variacional***

El método variacional es una de las aproximaciones que se utilizan para lograr resolver el problema de los átomos multielectrónicos. Se fundamenta en un principio importante de la mecánica cuántica llamado principio variacional o teorema variacional. Este principio conduce a un método, el método variacional o de variaciones y fue uno de los primeros empleados en la mecánica cuántica. El principio variacional establece que si se toma una función de onda  $\Psi$  (se inicia con una función aproximada) para un sistema y se calcula el

valor para la energía esperada  $E$ , esta energía será siempre mayor o igual a la energía del estado fundamental verdadera  $E_0$ , para este sistema.

$$E = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_0 = \frac{\langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle} \quad (8)$$

El valor de  $E = E_0$  solo ocurre cuando  $\Psi$  es equivalente a  $\Psi_0$ , porque de otra manera  $E > E_0$ . Este teorema ha sido demostrado en los textos básicos de mecánica cuántica<sup>26,27</sup>. Lo que es importante señalar aquí es que este teorema provee de una forma conveniente para encontrar una buena función de onda.

### ***Métodos Perturbativos o Perturbacionales***

Los métodos perturbativos o perturbacionales han sido extensamente utilizados porque proveen de una estrategia para calcular la energía de correlación. Se encuentran basados en teoría de perturbaciones de muchos cuerpos (MBPT) y sus realizaciones concretas. La idea general en la teoría perturbacional es que el sistema puede describirse partiendo de un sistema básico al cual se le produce una perturbación. De esta manera el Hamiltoniano puede dividirse en dos partes, en la forma

$$H_{exacto} = H_0 + \lambda H_1 \quad (9)$$

donde  $H_0$  es el operador de nuestro sistema de referencia, cuya energía es la energía Hartree-Fock y cuya solución es la función de onda Hartree-Fock (ecuación 10).

$$H_0 \Psi^{(0)} = E^{(0)} \Psi^{(0)} \quad E^{(0)} = \langle \Psi^{(0)} | H_0 | \Psi^{(0)} \rangle \quad (10)$$

El operador  $H_1$ , multiplicado por un cierto parámetro  $\lambda$ , es la perturbación, que suponemos pequeña respecto al operador de orden cero (y que sería, en el caso que consideramos, la correlación electrónica). El objetivo es relacionar las funciones propias y los valores propios desconocidos del sistema perturbado con las funciones y valores propios del sistema sin perturbar. Para llevar a cabo esta tarea, imaginaremos que la perturbación se

aplica gradualmente, produciendo un cambio continuo desde el sistema sin perturbar hasta el sistema perturbado. Matemáticamente, esto se logra introduciendo este parámetro  $\lambda$  <sup>26</sup>.

A continuación entonces podemos expresar tanto la energía como la función de onda del Hamiltoniano exacto, que incluye la correlación, como una serie de Taylor en potencias del parámetro  $\lambda$ .

$$\begin{aligned}\psi_n &= \psi_n|_{\lambda=0} + \left. \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=0} \lambda + \left. \frac{\partial^2 \psi_n}{\partial \lambda^2} \right|_{\lambda=0} \frac{\lambda^2}{2!} + \dots \\ E_n &= E_n|_{\lambda=0} + \left. \frac{dE_n}{d\lambda} \right|_{\lambda=0} \lambda + \left. \frac{d^2 E_n}{d\lambda^2} \right|_{\lambda=0} \frac{\lambda^2}{2!} + \dots\end{aligned}\tag{11}$$

Por hipótesis, cuando  $\lambda$  tiende a cero,  $\Psi_n$  tiende a  $\Psi_0$  y  $E_n$  tiende a  $E_0$ . Luego, introduciendo estas expresiones en la ecuación de Schrödinger e igualando término a término los coeficientes de las distintas potencias obtenemos las ecuaciones que nos permiten obtener las correcciones perturbativas correspondientes. Esto funciona para cualquier perturbación. Cuando  $H_0$  es el operador de Fock, la concreción de la MBPT planteada en las ecuaciones anteriores recibe el nombre de teoría de perturbaciones de Møller-Plesset (MPPT) y que permite el cálculo de la energía electrónica incluyendo la energía de correlación. En particular, la MPPT de segundo orden, que recibe el nombre de MP2 forma parte de los paquetes de programas contenidos en el Gaussian®.<sup>29</sup>

Truncar la serie en el tercer orden produce el método MP3, el cual no introduce ninguna mejora sustancial en los cálculos de MP2. El siguiente nivel que se emplea con frecuencia es el MP4. Estos métodos permiten utilizar estados excitados y estos se señalan como S (excitaciones simples), D (para excitaciones dobles), T (para excitaciones triple) y Q (para las cuádruples). De esta manera tenemos que un nivel de teoría MP4SDQ considera estados excitados simples, dobles y cuádruples.<sup>26</sup>

## ***Métodos DFT o Teoría del Funcional de la Densidad***

La teoría del funcional de la densidad (DFT; por sus siglas en inglés) tiene una larga historia de uso para el tratamiento del problema electrónico en los sistemas moleculares. El principal atractivo de esta metodología reside en el teorema de Hohenberg y Kohn, el cual establece que la energía exacta del estado electrónico fundamental de un sistema se encuentra relacionada de manera biunívoca con la densidad electrónica  $\rho$ .<sup>30</sup> Este teorema demuestra que existe una expresión, que es un funcional de la densidad electrónica, que conecta a la misma con la energía exacta. El problema se presentó más adelante porque la forma de este funcional no estaba definida. Por ello, a pesar de que el teorema fue enunciado en 1964, no fue sino hasta las décadas de los ochenta que se dieron a conocer aplicaciones de DFT en la química computacional. A partir de ese momento las técnicas de DFT han tenido una explosión de aplicaciones exitosas resolviendo problemas químicos debido a que actualmente se cuenta con funcionales mucho más apropiados.<sup>31,32</sup>

La teoría del funcional de la densidad, cuando es aplicada a un sistema molecular puede resolverse de una manera tal que conserva mucho paralelismo con la función de onda de la mecánica de Hartree-Fock. Sin embargo, en este caso la distribución de la densidad electrónica juega un rol central en el lugar de la función de onda multielectrónica. La ventaja que se atribuye a la DFT es que en los métodos ab initio clásicos es necesario resolver cientos de determinantes cuando se resuelve la función de onda, mientras que en DFT se simplifica la resolución al considerar las tres coordenadas espaciales de la densidad electrónica.

### ***Ecuaciones de Kohn-Sham***

Las ecuaciones equivalentes a las ecuaciones de Hartree-Fock en la metodología del funcional de la densidad son las ecuaciones de Kohn-Sham autoconsistentes (KS)<sup>33</sup>. A pesar de que esta no es la única manera de considerar las ecuaciones de DFT, es la más común en la química computacional. Otras metodologías se encuentran en la literatura especializada<sup>34</sup>. Este método puede verse como un modelo de partículas independientes que se capaz de reproducir, en teoría, el sistema interactuante completo. La energía se obtiene a través de la suma de funcionales separados de la densidad electrónica  $\rho$ .

$$E_{DFT}[\rho] = T[\rho] + E_{Ne}[\rho] + V[\rho] \quad (12)$$

Donde los términos de la energía cinética  $T[\rho]$  y el término electrón-electrón  $V[\rho]$  son funcionales desconocidos. El funcional  $V[\rho]$  puede derivarse como la suma de las interacciones coulómbicas correlacionadas  $J[\rho]$  y otro funcional que daría cuenta de la energía de intercambio que encontramos en las ecuaciones de Hartree-Fock.

$$V[\rho] = J[\rho] + K[\rho] \quad (13)$$

Para el término de la energía cinética,  $T[\rho]$ , Kohn y Sham propusieron definir un sistema de electrones independientes descritos por un conjunto de orbitales  $\{\Phi_i\}$  que da una densidad  $\rho_0$ .

$$\rho_0(\vec{r}) = \sum_i^n |\Phi_i(\vec{r})|^2 \quad (14)$$

La suposición central de la estrategia de Kohn y Sham es la de asumir que el sistema ficticio planteado produce la misma densidad electrónica  $\rho_0$  que el sistema real  $\rho$ .

$$\rho_0(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) \quad (15)$$

El término de la energía cinética que le corresponde a este sistema hipotético,  $T_0[\rho]$ , a pesar de que no es exacto, es el mismo que se utiliza en las ecuaciones de Hartree-Fock.

$$T_0[\rho] = \sum_i^n \langle \Phi_i | -\frac{1}{2}\Delta_i | \Phi_i \rangle \quad (16)$$

De esta manera la energía del sistema en términos de los funcionales mencionados resulta:

$$E_{DFT}[\rho] = T_0[\rho] + E_{Ne}[\rho] + J'[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (17)$$

Donde el funcional coulombico no correlacionado  $J_0[\rho]$  tiene una expresi3n conocida de las ecuaciones de HF. El funcional de intercambio y correlaci3n  $Exc[\rho]$  deber3a incluir ahora las correcciones a la energ3a cin3tica.

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_0[\rho]) + (V[\rho] - J'[\rho]) \quad (18)$$

Este funcional de intercambio-correlaci3n que es desconocido se ha trabajado extensivamente y donde la teor3a de DFT ha alcanzado varios 3xitos. Este funcional de intercambio-correlaci3n  $Exc[\rho]$  puede abordarse desde la aproximaci3n de la densidad local (LDA), la aproximaci3n de gradiente corregido o gradiente generalizado corregido (GGA), por ejemplo BLYP<sup>35,36</sup>, y aproximaciones h3bridas (como B3LYP)<sup>37</sup>.

El funcional B3LYP, ha sido muy utilizado desde su introducci3n en 1993 por Becke<sup>38</sup>. Ha producido excelentes resultados cuando se compara con otras estrategias de costo computacional similar. Sin embargo, tambi3n ha tenido reportes de fallas en varios tipos de c3lculos tales como 3ptica no lineal, complejos de transferencia de cargas, c3lculos de entalp3as de formaci3n, entalp3as de disociaci3n de enlaces o energ3as de reacci3n en hidrocarburos.<sup>39</sup> Estas fallas reportadas pueden indicar que este funcional h3brido no es muy adecuado para el modelado de reacciones org3nicas. Los resultados reportados por Jacquemin y col, muestran que el funcional B88 combinado con otros funcionales de correlaci3n tal como el caso del funcional B3PW91, produce mejores resultados. En este campo todav3a se puede hacer mucho progreso y se investigan nuevos funcionales que abarquen una mayor variedad de sistemas qu3micos.<sup>40</sup>

La ecuaci3n (16) tiene una aplicaci3n que resulta similar a la expresi3n de Hartree-Fock, imaginando que el funcional  $Exc[\rho]$  es equivalente solo a la parte  $\hat{K}_j$  encontrada en el esquema de HF, que considera el intercambio y correlaci3n. Esto quiere decir que se ha llegado a una expresi3n equivalente, y se puede decir que si el funcional  $Exc[\rho]$  fuera conocido, se podr3a obtener la energ3a exacta incluyendo todas las correlaciones electr3nicas.

De la misma manera el funcional EDFT $[\rho]$  es minimizado con la restricci3n de la ortonormalidad para los orbitales de Kohn-Sham. Los orbitales de Kohn-Sham pueden

expresarse como una combinación de funciones de base centradas en cada átomo y conduciendo a las ecuaciones de Kohn-Sham que tienen el mismo esquema del procedimiento de Roothan-Hall.

El costo computacional de las ecuaciones de KS es muy parecido al que tiene la metodología de HF-Roothan-Hall. Sin embargo, existe diferencia la cual puede depender grandemente en la expresión que se utilice para el funcional  $Exc[\rho]$ . Usualmente algunas de las integrales de la expresión de intercambio y correlación deben ser evaluadas numéricamente en una cuadrícula de puntos.

$$\langle \phi_r | V_{xc}[\rho(r), \nabla\rho(r)] | \phi_s \rangle \approx \sum_i^{points} V_{xc}[\rho(r_i), \nabla\rho(r_i)] \phi_r(r_i) \phi_s(r_i) \Delta v_i \quad (19)$$

El número de puntos, el tamaño y la forma de la cuadrícula es crucial para reproducir los resultados computacionales.

### ***Soluciones más exactas al Problema Electrónico***

En este punto se debe mencionar que existen aproximaciones más exactas al problema electrónico. Estas son conocidas mas usualmente como métodos post Hartree-Fock o métodos de correlación electrónica. Tomando como punto de partida las ecuaciones de Hartree-Fock se pueden incluir más configuraciones (determinantes) a la función de onda. La solución se mejora progresivamente con técnicas variacionales o perturbacionales. Existen principalmente tres categorías de métodos post Hartree-Fock: método de Interacción de Configuraciones (CI o MCSCF), la teoría de perturbación de muchos cuerpos (Métodos MP) y la teoría de los cluster acoplados (Couple cluster theory; CC). Una alternativa a los métodos de post Hartree-Fock, a pesar de que son costosos, son los prometedores métodos de Cuántica Monte Carlo, los cuales dan los resultados más exactos en sistemas de moléculas pequeñas.<sup>41</sup>

Se puede decir que la química teórica abarca a cualquier modelo que interpreta los sistemas químicos de una manera cuantitativa y semi cuantitativa. En este sentido, la química teórica alcanza su madurez solo después que se desarrolla la mecánica cuántica después de 1920. Uno de los primeros aciertos fue la demostración con cálculos de que la

molécula de H<sub>2</sub> era más estable que dos átomos de hidrógeno separados. Ya para 1933 la energía de ese enlace calculada alcanzó el 99% del valor experimental; para 1960 se alcanzó completa concordancia entre la teoría y el experimento.

Para los electrones en átomos o moléculas se necesita siempre la mecánica cuántica, sin embargo para los núcleos uno puede con frecuencia obtener toda la información a partir de la mecánica clásica. Esto es muy importante ya que las ecuaciones de mecánica clásica para un sistema de  $n$  partículas son mucho más fáciles de resolver por métodos numéricos que lo que serían las ecuaciones de mecánica cuántica para el mismo sistema. Esto es generalmente cierto para todo sistema con  $n > 2$

### Conjuntos Base

Los métodos mecanocuánticos moleculares utilizan representaciones matemáticas de los orbitales moleculares para sus cálculos. Estas representaciones son los llamados conjuntos base. Durante años, se ha ido generando una amplia colección de conjuntos base dentro del contexto de las aproximaciones hechas a la función de onda. En ellos, las funciones que expresan a los orbitales, representadas por  $\chi_r$ , se utilizan para construir la función de onda aproximada. Si se necesita una función de onda de más calidad, que incluya efectos de correlación electrónica, se hacen necesarios los conjuntos base más grandes.<sup>40</sup>

El método CLOA (Combinación Lineal de Orbitales Atómicos), que es la base de toda la química cuántica computacional de hoy en día, se basa simplemente en representar cada uno de los orbitales moleculares en la forma:

$$\phi_i = \sum_r c_{ri} \chi_r \quad (20)$$

Los coeficientes  $c$  en esta expresión se conocen como los coeficientes de desarrollo de los orbitales moleculares y las funciones  $\chi_r$  (que se eligen normalizadas) se conocen con el nombre de funciones de base. Como el nombre del método indica, la idea inicial fue expresar los orbitales moleculares en un desarrollo sobre orbitales atómicos.

Hay dos tipos de funciones de base monoeléctronica comúnmente usadas en los cálculos de estructura electrónica:

- Orbitales de Tipo Slater (Slater Type Orbitals, STOs).<sup>42</sup> Presentan una dependencia exponencial con la distancia entre los núcleos y electrones. Este tipo de funciones son más eficientes y más precisas en lo que se refiere a la representación de los orbitales moleculares.

$$\chi_{\xi,n,l,m} = NY_{l,m}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\xi r} \quad (21)$$

- Orbitales de Tipo Gaussiano (Gaussian Type Orbitals, GTOs).<sup>43</sup> Presentan una dependencia exponencial con el cuadrado de la distancia entre los núcleos y electrones. Estas funciones suponen un menor tiempo computacional en la evaluación de las integrales dielectrónicas y son ampliamente empleadas en los cálculos de estructura electrónica.

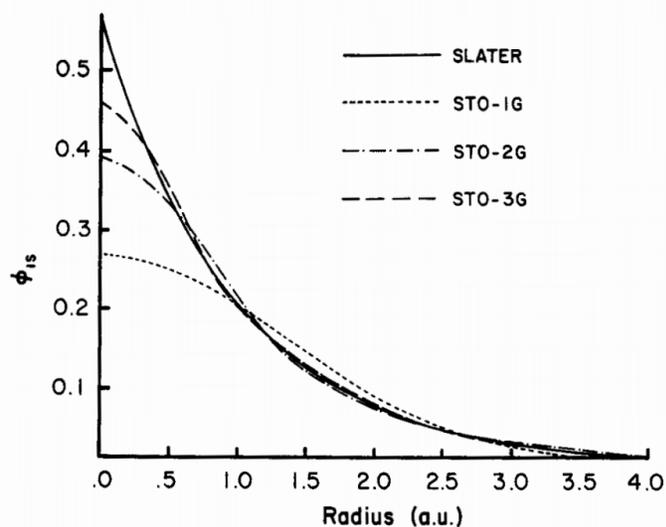
$$\chi_{\xi,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi) r^{(2n-2-l)} e^{-\xi r^2} \quad (22)$$

$N$  es la constante de normalización y  $Y_{l,m}$  son las conocidas funciones armónicas. La dependencia exponencial sobre la distancia entre el núcleo y el electrón refleja los orbitales exactos para el átomo de hidrógeno. La dependencia exponencial asegura una rápida convergencia con el incremento del número de funciones. Sin embargo, los cálculos de integrales bi-electrónicas que involucran de 3 a 4 centros no pueden ser resueltos analíticamente.

La dependencia de  $r^2$  en la exponencial hacen que el GTO sea inferior a el STO principalmente para  $r = 0$  y para valores grandes de  $r$ . En el núcleo a  $r = 0$  los GTOs son derivables y los STOs no y para valores de  $r$  crecientes, los GTOs decaen más rápido que los STOs, lo cual se traduce en una representación de menor calidad. Sin embargo se pueden combinar varios GTOs y así alcanzar el nivel de calidad de los STOs. Como el cálculo de las funciones GTO es más rápida, el incremento en el número de funciones base se compensa en el hecho de que se gana tiempo de cálculo, especialmente para el cálculo de integrales bi-electrónicas. En términos de eficiencia computacional, los GTOs son los elegidos.<sup>44</sup>

Un ejemplo sencillo del uso de los GTOs lo tenemos en la mejoría en el ajuste de la función 1S ( $\xi = 1$ ) cuando se aumenta el número de funciones gaussianas en la contracción (estas se incrementan desde STO-1G hasta STO-3G) tal como se observa en la figura 2.

Cuando se dice que se desea emplear una base mínima, esto significa que sólo se emplea el mínimo número de funciones necesarias, por átomo, que contengan todos sus electrones, o sea las funciones que describen a sus orbitales atómicos ocupados. De esta manera, para el caso del átomo de hidrógeno bastará con una única función s, mientras que para los elementos del segundo período tales como carbono, nitrógeno y oxígeno, se requieren dos funciones s (1s y 2s) y un conjunto de funciones p (2px, 2py y 2pz). Si se desea mejorar más los resultados y mejorar el conjunto de base, se pueden doblar todas las funciones, dando lugar al conjunto de base de tipo Doble Zeta (Double Zeta, DZ). En este caso se emplean dos funciones s para el hidrógeno (1s y 1s') y cuatro funciones s y dos conjuntos de funciones p para los elementos del primer período. Una variante de las bases Doble Zeta duplica solamente las funciones de la capa de valencia. A este tipo de función se las llama Doble Zeta de Valencia (Valence Double Zeta, VDZ). Una mejora adicional del conjunto base se logra colocando tres funciones en lugar de dos, lo que da lugar a la Triple Zeta (Triple Zeta, TZ) que, si sólo se mejora la capa de valencia, resulta en el conjunto de base Triple Zeta de Valencia (Valence Triple Zeta, VTZ).



**Figura 2.** Comparación del ajuste por mínimos cuadrados para la función 1S de Slater obtenida en los niveles STO-1G, STO-2G y STO-3G. (Tomada del Szabo & Ostlund, ref 27)

Para cálculos complejos, como pueden ser los que conducen a la elucidación de un mecanismo de reacción, se requiere incluir funciones de base polarizadas. Los cálculos que requieren alta correlación y conjuntos de bases polarizadas los cuales permiten un cambio en la forma de los orbitales. Por ejemplo cada conjunto de base polarizada añade orbitales d a los átomos pequeños como el oxígeno o carbono y un orbital f a los metales. La base polarizada más empleada es la 6-31G(d) ó 6-31G\*, definida para los átomos entre H y Zn. Es una base que añade seis funciones de polarización gaussianas cartesianas tipo d a cada uno de los átomos desde el Li hasta el Ca, y diez funciones de polarización gaussianas cartesianas tipo f para cada uno de los átomos desde el Sc hasta el Zn. La base 6-31G(d,p) ó 6-31G\*\* añade a la serie 6-31G\* una serie de tres funciones de polarización gaussianas tipo p para cada átomo de hidrógeno y de helio.<sup>26</sup>

Para mejorar la precisión de los cálculos en los aniones, compuestos con pares de electrones solitarios y aquellos que forman enlaces de hidrógeno, compuestos que tienen densidad electrónica significativa a grandes distancias del núcleo, se utilizan los conjuntos de bases difusas. Una función altamente difusa es una función con un exponente orbital muy pequeño, normalmente de 0,01 a 0,1). Por ejemplo, la base difusa 6-31+G\*, le adicionan cuatro funciones altamente difusas (s, px, py, pz) sobre cada átomo de hidrógeno. Las series 3-21++G y 6-31++G\* también incluyen una función s altamente difusa sobre cada átomo de hidrógeno. La mayor parte de estas bases, desarrolladas por Pople y col, se encuentran disponibles en el programa Gaussian®.<sup>45</sup>

### ***Análisis Poblacional***

El análisis poblacional es una forma matemática de particionar una función de onda o densidad electrónica y convertirla en cargas sobre los núcleos, órdenes de enlace y otra información relacionada. Las cargas parciales no se corresponden con una propiedad física que se pueda medir experimentalmente, sin embargo nos ayudan a visualizar la distribución de la densidad electrónica que nosotros asociamos con reactividad química. La convención aceptada para estos cálculos produce como resultados cargas muy cercanas a la unidad para aquellos compuestos con enlaces netamente iónicos y para el caso de compuestos orgánicos covalentes valores que frecuentemente se encuentran alrededor de  $\pm 0,2$ .<sup>46</sup>

### Análisis poblacional de Mulliken

El análisis poblacional de Mulliken es uno de los más ampliamente utilizados, principalmente debido a que es muy fácil de implementar por lo que muchos paquetes computacionales lo han adoptado. Basado en la suposición de que el solapamiento de dos orbitales está distribuido de manera equitativa, los resultados se interpretan de forma que si el valor resultante es negativo, se trata de una interacción antienlazante mientras que si el valor resultante es positivo se trata de una interacción enlazante y por lo tanto un enlace químico.

### Análisis del Orden de Enlace Natural (NBO por sus siglas en inglés, **Natural Bond Analysis**).

El análisis de orden de enlace natural (NBO) es el nombre de un conjunto de técnicas de análisis. El análisis se efectúa sobre una función de onda molecular multielectrónica en términos de unidades de enlace de pares de electrones localizados. Se determinan los orbitales atómicos naturales (NAOs), los orbitales híbridos naturales (NHOs), orbitales de enlace naturales (NBOs) y orbitales moleculares localizados naturales (NLMOs). Se utiliza para llevar a cabo el análisis de población natural (NPA) y otras tareas relacionadas al análisis de distribución electrónica.<sup>46-48</sup>

Un orbital es la parte espacial de un espín-orbital de un electrón. En la solución de HF de la ecuación de onda cada electrón se asigna ocupando un espín-orbital único. Para los sistemas multielectrónicos, esta descripción se vuelve problemática. La incorporación de la correlación electrónica en los cálculos se lleva a cabo, matemáticamente resolviendo un número ilimitado de determinantes de Slater, lo cual podría hacer pensar que el concepto de orbital no es importante. Sin embargo en la resolución de los sistemas multielectrónicos se utilizan las matrices de densidad  $\Gamma^{(N)}$ . Los orbitales naturales de enlace son las autofunciones de la matriz de densidad de primer orden ( $\Gamma^{(1)}$ ). Estos son localizados y ortogonalizados, paso en donde se definen como aquellos centrados en átomos y aquellos que abarcan pares de átomos. La integración de estos nos da las cargas parciales sobre cada átomo.<sup>46-49</sup>

## 1.4.- Análisis de la Reacción con Métodos Teóricos

Nuestro entendimiento acerca de por qué se combinan los átomos para formar moléculas y porqué las moléculas más estables satisfacen las reglas de valencia fue precario hasta el desarrollo de la mecánica cuántica. Los químicos teóricos poseen en estos momentos muchos paquetes computacionales que les permiten obtener soluciones aproximadas de la ecuación de Schrödinger para los electrones y deducir la estructura, estabilidad y otras propiedades de las moléculas. Así mismo los experimentos teóricos sirven de apoyo a las hipótesis experimentales en una gran cantidad de casos.

El lado no amigable de los cálculos computacionales es su complejidad. La energía de una molécula es un delicado balance entre las fuerzas atractivas entre los electrones y los núcleos y las fuerzas de repulsión que actúan entre núcleos y entre electrones. Las moléculas múltiplemente cargadas tanto positiva como negativamente rara vez son estables con respecto a la disociación en fase gaseosa a causa del predominio de las fuerzas de repulsión. Si las colocamos en solución se deben considerar otros factores como la intervención del solvente. Modelar todos estos factores, rara vez constituye una tarea sencilla.

Las metodologías mas empleadas para este fin son las aproximaciones cuánticas, las cuales se encuentran basadas en las consideraciones explícitas acerca de la estructura electrónica. Estos métodos demandan sustancialmente más computación que las aproximaciones comparativas y empíricas para las moléculas del mismo tamaño. Se pueden dividir a grosso modo en:

1. Métodos *ab initio* tradicionales - utilizan el método de Hartree - Fock como punto de partida, esto es, la función de onda se usa para describir la estructura electrónica.
2. Métodos DFT - se llevan a cabo utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés, Density Functional Theory). Utilizan a la densidad electrónica como una vía primaria para describir el sistema.<sup>28</sup>
3. Métodos Perturbativos, como por ejemplo MP2
4. Métodos Post Hartree-Fock, o multiconfiguracionales, como CI ó CC

Existe un interés justificado en las aproximaciones del Funcional de la Densidad ya que estos métodos han sido empleados con éxito por un gran número de grupos de investigación, por ejemplo durante la investigación del mecanismo a través del cual ocurre la pirolisis de varios tipos de compuestos nitrados tales como mononitroalcanos, polinitroalcanos o nitroalcanos con insaturaciones. En este trabajo se logró, empleando la metodología DFT con un nivel de teoría B3PW91/6-31G(d), comprobar que el mecanismo de la reacción pasa por un estado de transición cíclico de 5 miembros. Así mismo este estado de transición fue verificado mediante el cálculo de la coordenada intrínseca de reacción (IRC), produciéndose como productos  $\text{HNO}_2$  y la olefina correspondiente.<sup>50</sup> Así mismo, los cálculos con DFT pueden arrojar luz en cuanto a la sincronidad de un determinado mecanismo, ya que los estados de transición son especies de existencia efímera y no es posible precisar de forma experimental el grado de ruptura del enlace que se rompe ni el grado de formación del nuevo enlace, existente en el producto. El funcional híbrido B3LYP ha resultado apropiado para la determinación del grado de sincronidad en la reacción de eliminación en fase gaseosa de alquil etil carbonatos sustituidos en la posición 2.<sup>51</sup>

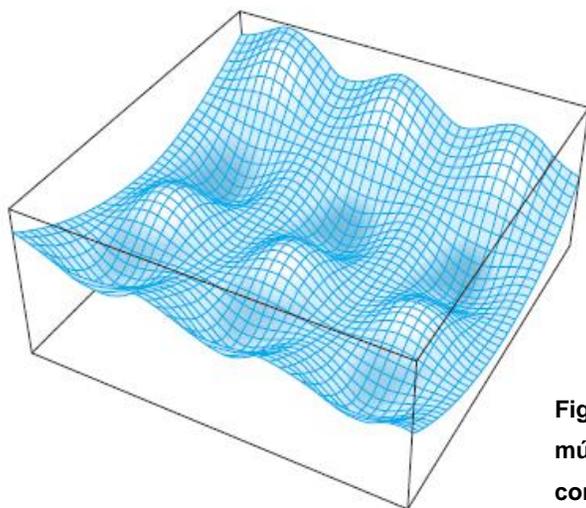
La Teoría del Funcional de la Densidad aporta una ventaja ya que es un método que ahorra considerable cantidad de tiempo. Desde el punto de vista numérico, la función de onda es un objeto muy complejo de manipular, pues para  $N$  partículas es una función de  $3N$  variables, mientras que la densidad es más fácil de manejar pues es siempre una función de 3 variables, independientemente del número de partículas.

Los resultados de la DFT son, en muchos casos, sorprendentemente buenos si se toman en cuenta las aproximaciones en las cuales algunos de ellos se basan. Por ejemplo, cálculos del la Densidad de Spin Local (LSD) producen resultados en muchas propiedades moleculares las cuales son de calidad comparable con métodos *ab initio* correlacionados de más alto orden, y aún, el LSD asume que los electrones en las moléculas se comportan como los electrones en un gas uniforme de electrones. Más aún, el método DFT frecuentemente aporta respuestas confiables para casos que son especialmente difíciles de conseguir con los métodos *ab initio* convencionales, como, por ejemplo, los metales de transición.

Las aproximaciones *ab initio* basadas en el método de Hartree-Fock ofrecen una prescripción para la verdad calculada. En principio, uno puede calcular las propiedades químicas con cualquier exactitud deseada, sin embargo, para moléculas medianas o grandes los cálculos que se involucran para obtener resultados exactos son frecuentemente imprácticos debido al tiempo necesario para realizarlos. Por eso se trabaja con aproximaciones que generalmente acortan el tiempo de cálculo. Los métodos perturbativos, incluyen el tratamiento de la correlación electrónica agregando, como una perturbación, configuraciones electrónicas excitadas. La serie se puede truncar a distintos órdenes hablándose de aproximación MP2, MP3, etc. El método MP2 se ha utilizado con frecuencia para la determinación de parámetros cinéticos y determinar mecanismos de reacción aunque en algunos casos los resultados de DFT resulten más razonables.<sup>52,53</sup>

Los métodos perturbativos así como otros métodos *ab initio* son lo suficientemente refinados como para recobrar la mayor parte de la energía de correlación. Sin embargo se ha observado que la mayor fuente de error es la limitación en el conjunto base empleado. En sistemas de capa cerrada el nivel MP2 puede recobrar más del 90% de la energía de correlación, pero esto requiere de un conjunto base bastante grande que incluya funciones *f*, lo cual aumenta la demanda computacional.<sup>54</sup> Una forma de elevar los niveles de teoría y emplear conjuntos de base completos se puede obtener en los llamados métodos compuestos o combinados (Composite Methods). Pocos trabajos han reportado el uso de métodos compuestos tales como CBS-QB3 o G3 para estudios cinéticos de reacciones llevadas a cabo en fase gas<sup>55,56</sup> y en ellos la búsqueda del ET se realiza a un nivel alto de teoría. A continuación el resultado es comparado a la energía obtenida cuando se utiliza un método compuesto. Las diferencias reportadas utilizando este procedimiento son de aproximadamente unos 4 kJ/mol. Los métodos compuestos pueden ser útiles para aplicación directa en los estudios cinéticos para la búsqueda de los estados de transición. Esta idea se basa en la secuencia de cálculos que ellos poseen. El ET sería localizado en el primer nivel de teoría, seguido por un cálculo de frecuencia a ese mismo nivel que confirmaría que se trata de un punto de ensilladura. Posteriormente, la energía se ajusta con sucesivos cálculos a niveles más altos y con bases más completas. Los resultados obtenidos son bastante razonables.<sup>57</sup>

## **Superficies de energía Potencial**



**Figura 3: Superficie de energía mostrando múltiples valles y caminos para la inter conversión entre valles**

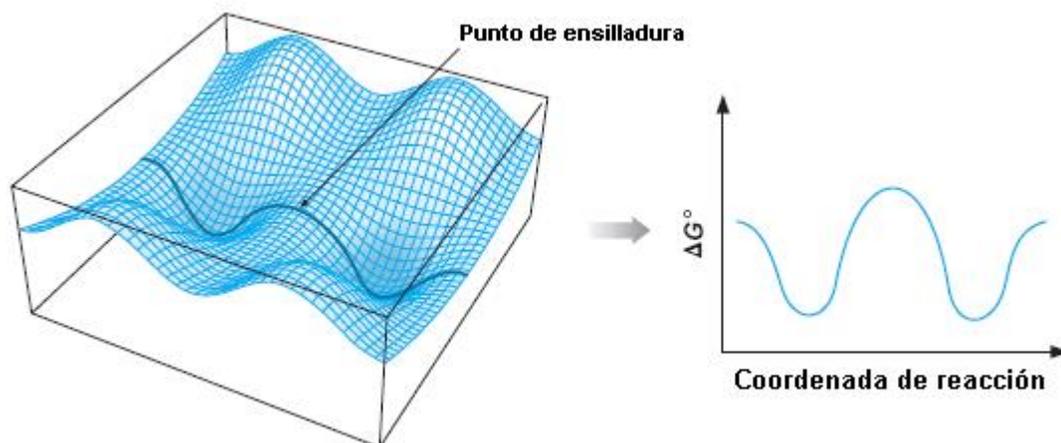
La superficie de energía potencial (SEP) es el conjunto de energías correspondientes a cada una de las posibles disposiciones o arreglos de una molécula o conjunto de ellas. Esta superficie de energía se puede imaginar como un área montañosa con múltiples picos y valles, donde las distintas alturas representan diferentes niveles energéticos. La figura 3 puede tomarse como un ejemplo de superficie de energía. Los puntos de más baja energía o valles se conectan uno con otro a través de caminos con energías superiores. Cuando se asciende sobre la superficie se asciende en energía, por lo que las zonas de los valles representan las regiones de menos energía potencial. Analizando los diferentes caminos, encontraremos algunos puntos que se asemejan a la zona central de una silla de montar a caballo. Este peculiar lugar geométrico une a dos valles y se caracteriza porque uno solo de los caminos que pasan de valle a valle se eleva a una altura que es menor que la de cualquier otro camino. Este punto sobre la superficie de energía potencial se le conoce como **punto de ensilladura**. El análisis de los caminos entre valles nos permite encontrar reactantes, productos e intermediarios. Los picos más altos de esta superficie representan estructuras químicas que poseen una elevada energía y que se alcanzan muy pocas veces, si es que se alcanzan. Por otro lado, los puntos de ensilladura representan los puntos de energía más alta que deben ser atravesados para que ocurra la transformación de los sustratos en productos.

A pesar de que es común para los químicos el hablar de que las moléculas “atravesan la superficie de energía potencial”, lo que realmente ocurre es que nos movemos a un punto hipotético que representa las diferentes geometrías de la molécula. Más aún, esta superficie no es una superficie tridimensional. Existe solo un eje de energía potencial, pero las coordenadas de estructura se encuentran en un espacio de  $3N-6$  coordenadas, siendo  $N$  el número de grados de libertad de la molécula. Esto conduce a una **hipersuperficie**, que es mucho más compleja de imaginar, y que es prácticamente imposible de representar de manera gráfica. Sin embargo se puede limitar el análisis de una reacción, a un número menor de coordenadas (una o dos).<sup>58</sup>

### ***Coordenada de reacción***

La **coordenada de reacción** es la colección de movimientos, tales como los cambios en las distancias interatómicas y ángulos de enlace, que se encuentran relacionados con la formación de los productos a partir de los reactantes. La energía potencial sube hasta un máximo y el arreglo de los átomos que corresponde a la región del mismo se denomina **complejo activado**. Más allá de este máximo, la energía potencial cae, al mismo tiempo que los átomos se re-arreglan, hasta que alcanza el valor característico de los productos.<sup>59</sup>

En términos químicos, a medida que ocurre una reacción, la energía interna de las moléculas aumenta hasta un máximo, que se alcanza en el llamado punto de ensilladura y luego cae a medida que las mismas se dirigen hacia el valle siguiente. El punto físico de la superficie o curva que representa la energía de esta estructura de complejo activado se conoce como el **estado de transición** (ET). En mucha de la literatura química, los términos “complejo activado” y “estado de transición” se usan de manera indistinta, aunque desde el punto de vista formal son dos cosas diferentes. La altura de la barrera que se encuentra hasta el estado de transición es llamada **barrera de la reacción**, o **barrera de activación** para la reacción. A la cantidad de energía requerida para alcanzar el estado de transición se le llama energía de activación ( $E_a$ ).<sup>58</sup>



**Figura 4: Superficie de energía mostrando una coordenada de reacción con su proyección bidimensional**

En la figura 4 se muestra una coordenada de reacción sencilla como el eje X y la energía en el eje Y. Estas representaciones bidimensionales nos dan la visión del camino de menor energía y son de utilidad cuando se discute un determinado mecanismo de reacción. Denominaremos *estado de transición* al punto más alto del camino de menor energía que ínter convierte a los reactantes en productos. En un diagrama de coordenada de reacción, las estructuras estables se encuentran en las depresiones o valles y los complejos activados se encuentran en los picos de las curvas.

Cualquier estructura química que dure una cantidad mayor de tiempo que la necesaria para que ocurra una típica vibración de enlace, esto es  $10^{-13}$  a  $10^{-14}$  s, se puede considerar un intermediario. A medida que las barreras que rodean a la depresión donde se encuentra el intermediario se hacen más grandes, la vida del intermediario será más larga.<sup>58,60</sup>

Cuando una reacción involucra más de un paso químico elemental, se formarán uno o más de un intermediario. Esto significa que hay más de una barrera de energía que deben ser atravesadas en el transcurso de la reacción y que hay más de un estado de transición (ET). El paso de la reacción cuya velocidad determina la velocidad observada de aparición de productos es el llamado **paso determinante de la reacción**. Comúnmente

este paso es el que involucra el estado de transición de más alta energía. Cuando la reacción es de un solo paso, es obvio que este es el paso determinante de la reacción. Sin embargo en reacciones de múltiples pasos, la velocidad observada de la reacción está relacionada con la barrera de energía global que encontramos entre los reactantes y el estado de transición de más alta energía. Es importante hacer notar que el estado de transición de más alta energía no necesariamente se encuentra asociado con el paso elemental que tiene la barrera más alta.<sup>58,61</sup>

La función de energía potencial que nos da la mecánica clásica, nos sirve para describir la dependencia de la configuración de las fuerzas que interactúan entre diferentes cuerpos. Dentro de la mecánica cuántica se utiliza la aproximación de Born –Oppenheimer y basándose en esta se obtienen muchas funciones de energía potencial para núcleos interactuantes: uno para cada estado electrónico del sistema. Esto quiere decir que para una misma reacción química podemos encontrar muchas superficies de energía potencial que pueden y de hecho lo hacen, interceptarse una con la otra durante el curso de una reacción química. Para reacciones térmicas que involucran moléculas de configuración cerrada en estado de singlete (closed-shell singlet), generalmente solo ponemos atención a la superficie de energía potencial más baja que corresponde con este estado electrónico de singlete. En otros casos tales como las reacciones fotoquímicas o los mecanismos con radicales o iones, las superficies pueden cruzarse y/o puede incluso no haber una barrera de energía potencial.

Las estructuras geométricas importantes se encuentran en puntos estacionarios de la superficie de energía potencial, puntos con gradiente de energía potencial igual a cero ( $\partial E/\partial X_i = 0$  para todas las coordenadas  $X_i$ ). Los mínimos de energía potencial (geometrías de equilibrio) son una clase particular de punto estacionario en el que la curvatura de la energía potencial es medida por las constantes de fuerza  $F_{ij}$  ( $= \partial^2 E/\partial X_i \partial X_j$ ). El requerimiento de que la energía potencial sea un mínimo en todas direcciones es equivalente a decir que los valores propios de la matriz de constantes de fuerza  $F$  sea toda positiva.<sup>62</sup>

## **Entendiendo los mecanismos de Reacción**

Los comienzos de los estudios cinéticos se dieron cuando en 1850 Wilhelmy realizó los primeros estudios cuantitativos que relacionaron la velocidad de una reacción con la temperatura. Posteriormente se produjeron opiniones varias que no parecían unificarse. En 1889 Arrhenius propone una ecuación que, para 1910 ya era casi generalmente aceptada<sup>60</sup>:

$$k = A e^{-E/RT}$$

El desarrollo posterior requirió de un análisis más detallado del significado del término E (energía) y del factor pre-exponencial (de frecuencia) A. El primero de estos factores fue tratado de manera exitosa por Eyring y Polanyi quienes combinaron principios mecano-cuánticos con una buena porción de empirismo. Mas recientemente con la ayuda de las técnicas de computación se han realizado numerosos cálculos de energías de activación. El segundo de los factores importantes en este problema cinético es la magnitud del factor pre exponencial A en la ecuación de Arrhenius. Este fue el problema que se trató de manera exitosa en la teoría del estado de transición (TST; Transition State theory) desarrollada por Eyring en 1935.<sup>63</sup> Varios estudios casi simultáneos se produjeron para la época surgiendo conceptos como la entalpía y entropías de activación:

$$k = \kappa \frac{kT}{h} e^{\Delta^*S/R} e^{-\Delta^*H/RT} \quad (23)$$

El nombre “Teoría del Estado de Transición” es el nombre favorecido para esta teoría aunque también se usan nombres alternativos como “Teoría de las Velocidades de Reacción Absolutas” y “Teoría del Complejo Activado”.<sup>64</sup>

En el análisis de la cinética de las reacciones Trautz y Lewis compartían la idea de que la energía necesaria para que las moléculas reaccionaran provenía de la radiación o más bien que era absorbida en forma de radiación. Sin embargo estas ideas fueron desechadas cuando se demostró que las colisiones de las moléculas pueden proveer la energía necesaria para la reacción. A partir de los estudios de gases se encontró una primera ecuación para el factor pre exponencial de Arrhenius que indicaba la frecuencia

de las colisiones en el gas. Sin embargo, para muchas reacciones este factor de colisión, calculado suponiendo que las moléculas del gas se comportan como esferas rígidas, no es el más adecuado.<sup>64</sup>

El desarrollo básico de la teoría del estado de transición convencional descansa, tal como ocurre con muchos otros postulados y teorías en las ciencias, en algunas aproximaciones y suposiciones. Las principales son:

*Suposición 1.* Los sistemas moleculares que han logrado superar la barrera energética en la dirección de los productos, *no pueden* retornar a formar moléculas de reactantes otra vez.

*Suposición 2.* La distribución de energía en las moléculas del reactante está de acuerdo con la distribución de Maxwell-Boltzman. Más aún, se asume que incluso cuando el sistema completo no se encuentre en equilibrio, la concentración de los complejos activados que están formando productos, *pueden ser calculados utilizando la teoría de equilibrio.*

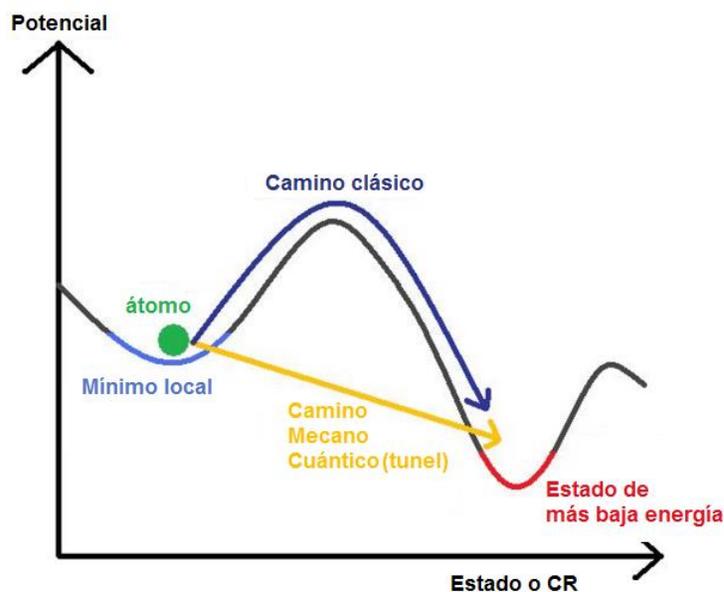
*Suposición 3.* Es permisible *separar* el movimiento de un sistema sobre el tope de la barrera energética, de otros movimientos asociados con el complejo activado.

*Suposición 4.* Una reacción química puede ser tratada satisfactoriamente en términos del *movimiento clásico* sobre la barrera, ignorando efectos cuánticos.<sup>65</sup>

### **Inclusión de los efectos cuánticos: El efecto túnel**

El análisis del movimiento molecular incluyendo los efectos cuánticos introduce la posibilidad de que se presente efecto túnel. Cuando esto ocurre, el sistema no necesita tener el nivel de energía que hace falta para sobrepasar el punto de transición de la curva; puede moverse elevándose en energía hasta un punto en el que atraviesa hasta el lado de salida, como se ve en la figura 5.<sup>66</sup>

Este efecto hace lucir a la energía de activación como más baja de lo que sería de tener el sistema que pasar a través del estado de transición.



**Figura 5. Efecto túnel**

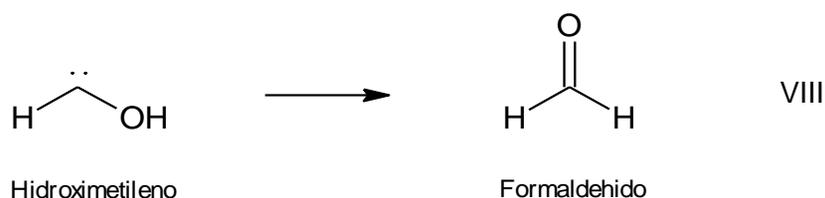
El efecto túnel es un efecto mucho más probable en barreras agudas. Adicionalmente, es un efecto cuántico por lo que se presenta con mucha más frecuencia en las partículas livianas tales como el hidrógeno. Es probable que ocurra en reacciones con transferencia de electrones de una especie a otra. También es más importante en reacciones en donde un protón ( $H^+$ ) o un hidruro ( $H^-$ ) es transferido o se encuentra involucrado en el centro de reacción. Para especies más pesadas empezando incluso con el deuterio, el efecto túnel es despreciable. Este hecho juega un papel importante en el efecto isotópico H/D. Los valores teóricos de efecto isotópico primario entre H/D pueden llegar a ser hasta de 7 para aquellos enlaces en los que la ruptura está muy avanzada en el estado de transición. Sin embargo la presencia del efecto túnel puede producir valores más altos.<sup>67</sup>

Cuando se presenta efecto túnel se puede esperar que haya una desviación de la linealidad en el gráfico de Arrhenius (en el de  $\ln k$  vs  $1/T$ ). Cuando ocurre efecto túnel las especies que reaccionan a través de esta vía tienen menos energía que las que pasan a través del estado de transición sin efecto y se reduce la energía de activación. A medida que la temperatura disminuye, la velocidad de la reacción que pasa por la ensilladura pasa a ser menos importante que la que va con proceso de túnel. Como resultado la energía de activación observada a baja temperatura será menor que la que

se observa a más alta temperatura. También se sabe que este tipo de desviaciones se puede observar en ciertos tipos de mecanismos compuestos.<sup>68,69</sup>

Del gráfico de Arrhenius que se obtiene se puede derivar que el efecto túnel se acompaña de factores pre-exponenciales anormalmente bajos, particularmente a baja temperatura. Si se obtiene evidencia de que, en un proceso elemental que cursa con transferencia de protón el factor pre-exponencial es significativamente mayor que para la transferencia correspondiente de deuterio, esta es una evidencia bastante confiable de que está ocurriendo efecto túnel en el caso del protón.

Se ha postulado que las transferencias de hidrógeno [1,2] en carbenos pueden ocurrir facilitado por el efecto túnel. Un ejemplo lo encontramos en el caso del carbeno hidroximetileno, para el cual se ha calculado que debe remontar una barrera de 29,7 kcal mol<sup>-1</sup> para convertirse en formaldehído (Ecuación VII).



La diferencia de velocidad entre esta especie y su análogo deuterado deja pocas dudas acerca de que el hidroximetileno se transforma en formaldehído a muy bajas temperaturas a través de un mecanismo que incluye el efecto túnel.<sup>70</sup>

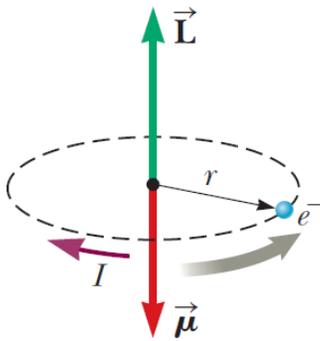
Las migraciones de átomos en variadas condiciones de reacción son fenómenos comunes en química orgánica. En especial, la migración de hidrógeno 1,2 ha sido reconocida como una reacción intramolecular típica de carbenos intermediarios. Algunos trabajos han reportado este proceso con una energía de activación muy baja o nula como ocurre en el paso de metilcarbeno (CH<sub>3</sub>CH) a etileno.<sup>71</sup> En otros reportes se encuentran energías de activación que van desde 5 a 11 kcal mol<sup>-1</sup>. La influencia del efecto túnel en esta transferencia ha quedado demostrada en varios trabajos.<sup>71-73</sup>

## Inclusión de los efectos cuánticos: El magnetismo

El magnetismo tiene su origen en tres fuentes:

- (a) el movimiento o circulación de corrientes eléctricas
- (b) el momento magnético intrínseco del electrón
- (c) el momento magnético intrínseco de los núcleos.<sup>74</sup>

La contribución electrónica (a) y (b) es varios órdenes de magnitud más significativa que la contribución nuclear. Desde el modelo clásico del átomo se entiende la contribución (a) y se admite la existencia de un momento magnético asociado al movimiento del electrón debido a que se trata de una carga en movimiento. El modelo clásico predice de manera acertada algunos de los fenómenos observados.



**Figura 6:** En el modelo clásico el electrón en movimiento genera una corriente  $I$  que se orienta en dirección opuesta al movimiento. El momento angular  $\vec{L}$ , a su vez es opuesto en dirección al momento magnético  $\vec{\mu}$ .

El momento magnético puede calcularse según la ecuación (24). Esta ecuación muestra que el momento magnético del electrón es proporcional a su momento angular orbital. Debido a que la carga del electrón es negativa, los vectores correspondientes a estas magnitudes tienen direcciones opuestas. A su vez, ambos son perpendiculares al plano de la órbita como se observa en la figura 6.

$$\mu = \left( \frac{e}{2m_e} \right) L \quad (24)$$

En la visión cuántica, el momento angular se encuentra cuantizado en múltiplos de  $\hbar = h/2\pi = 1,05 \times 10^{-34}$  J.seg, siendo  $h$  la constante de Planck.

En una sustancia neutra cuya multiplicidad sea singlete los momentos magnéticos de los electrones apareados se cancelan unos con otros. Por ello para este tipo de sustancias el efecto magnético del movimiento de los electrones es cero o es muy pequeño. Adicionalmente, el espín electrónico contribuye al momento magnético. La magnitud del momento angular  $\vec{S}$  asociado con el espín es del mismo orden a la magnitud del momento angular  $\vec{L}$ . Las magnitudes del momento angular de espín electrónico y del momento magnético asociado con el espín del electrón son:

$$S = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar \quad \mu_{\text{spin}} = \frac{e\hbar}{2m_e} \quad (25)$$

En átomos o moléculas con muchos electrones, el apareamiento de los electrones de espines opuestos cancela el momento magnético de espín.<sup>75</sup>

Se define como densidad de espín a una cantidad observable físicamente que se obtiene en cada punto restando la densidad electrónica de los electrones  $\alpha$  menos la densidad electrónica de los electrones  $\beta$ . En los sistemas en donde estas dos cantidades son distintas se asume como convención que el número de electrones  $\alpha$  ( $n\alpha$ ) es mayor que el número de electrones  $\beta$  ( $n\beta$ ). Este es el caso de los sistemas de capa abierta. Como la densidad electrónica es una función monoeléctronica que depende de las coordenadas cartesianas, también la densidad de espín muestra la misma dependencia. La densidad de espín se interpreta como una función monoeléctronica que nos da la probabilidad de encontrar un exceso de electrones  $\alpha$  sobre electrones  $\beta$  en un elemento de volumen dado. Integrado sobre todo el espacio deberá dar un número igual a  $n\alpha - n\beta$ .<sup>76</sup>

En estos sistemas de capa abierta se ha detectado experimentalmente una polarización de espín proveniente del espín desapareado. En experimentos de resonancia de espín electrónico (ESR) en radicales, se observa acoplamiento hiperfino entre los momentos magnéticos de átomos de hidrógeno o de núcleos de carbono-13 y electrones desapareados, aun después de hacer las correcciones para los efectos vibracionales. La polarización de espín coloca densidad de spin en el plano de los núcleos acoplados. Este

efecto surge como una de las consecuencias de la correlación.<sup>76</sup> Esta definición de la densidad electrónica de spin sobre una molécula es un factor que no solo define las propiedades magnéticas sino que en los últimos años se ha correlacionado con la reactividad.<sup>77,78</sup>

Se han reportado trabajos en donde se encuentra que la tendencia hacia el magnetismo está determinada por una competencia entre el intercambio electrónico y los efectos de la energía cinética de los electrones.<sup>79</sup>

Durante una reacción ocurre la transformación de una estructura molecular en otra. Existe movimiento tanto de núcleos como de electrones. El principio de conservación de espín predice que una molécula en estado de singlete no cambiará ese estado. Sin embargo durante el proceso de transformación los electrones cambian de posición y posiblemente cambie también la distribución del espín. Esto daría lugar a un cambio temporal en la densidad de espín que, sin cambiar la multiplicidad total, pudiera afectar la energía global de la molécula. Los métodos DFT se han empleado con éxito para describir el magnetismo de electrones en movimiento.<sup>79</sup> Tales cálculos deberán hacerse en el modo no restringido de forma que se puedan analizar por separado.

Una de las limitaciones del método HF es que no puede manejar las llamadas correlaciones dinámicas y que no es más que el carácter dinámico de las interacciones electrón-electrón. Esto se hace más notorio en los casos en donde existen orbitales degenerados ya que el método no considera las posibles combinaciones equivalentes para la distribución de electrones en esos orbitales. Adicionalmente, el proceso SCF no toma en cuenta a los orbitales vacíos o virtuales.<sup>26</sup> Es por ello que para estudiar si se produce un efecto de polarización de espín que influya sobre la energía del estado de transición es necesario incorporar orbitales virtuales al realizar los cálculos, como por ejemplo el orbital LUMO. Sabemos que los electrones del HOMO se encuentran involucrados en el proceso de descomposición. La adición del orbital LUMO en el cálculo podría mejorar los resultados.

## OBJETIVOS

## 2.- OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo General

Realizar un estudio teórico de la reacción de descomposición en fase gas de una serie de diazirinas con la finalidad de proponer el mecanismo de reacción que explique los parámetros cinéticos encontrados experimentalmente y correlacionar éste con las variaciones estructurales de la serie.

### 2.1. Objetivos Específicos

- Determinar, por métodos teóricos, los parámetros termodinámicos característicos de la descomposición en fase gas para una serie de análogos del *3H*-Diazireno (diazirinas).
- Proponer un mecanismo de reacción que se encuentre en concordancia con los valores de  $\log A$  y  $E_a$  encontrados experimentalmente para esta serie de reacciones.
- Establecer, de ser posible, una correlación entre la reactividad con respecto a los valores termodinámicos determinados para esta serie, tomando en cuenta las variaciones estructurales entre los miembros de la serie.

## METODOLOGÍA

### 3.- METODOLOGÍA A EMPLEAR

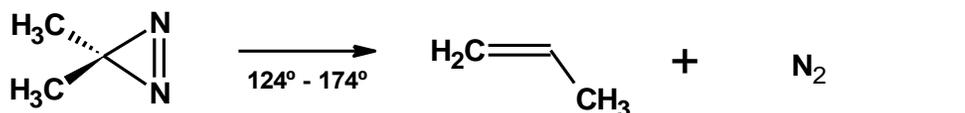
#### Equipos y Programas

Este trabajo de tesis fue realizado como un trabajo conjunto entre el Laboratorio de Físicoquímica Orgánica y Computacional de la Escuela de Química de la UCV y el Laboratorio de Química Computacional del Centro de Química del IVIC bajo la dirección de los Profesores Tania Córdova de Sintjago, PhD y el Dr. Gabriel Chuchani. Los cálculos computacionales se realizaron en una Apple Mac Mini con procesador 2,5 GHz Intel Core i5, memoria 4GB y 1333 MHz DDR3 con software Mac OS XZ Lion 10.7.5 de uso personal.

El estudio teórico de la cinética y mecanismo de eliminación unimolecular y homogénea de diazirinas en fase gas, se realizó partiendo de varios sustratos. El análisis de cada reacción por métodos computacionales se realizó estudiando los pasos elementales de las propuestas mecanísticas. Para los cálculos de estructura electrónica se utilizaron varios niveles de teoría entre los que se encontraban métodos ab initio y métodos del funcional de la densidad (DFT) empleando los paquetes comerciales de software Gaussian 09 y Gaussview<sup>45</sup> instalados en una computadora personal.

#### Parte I. Determinación del Mecanismo de Reacción

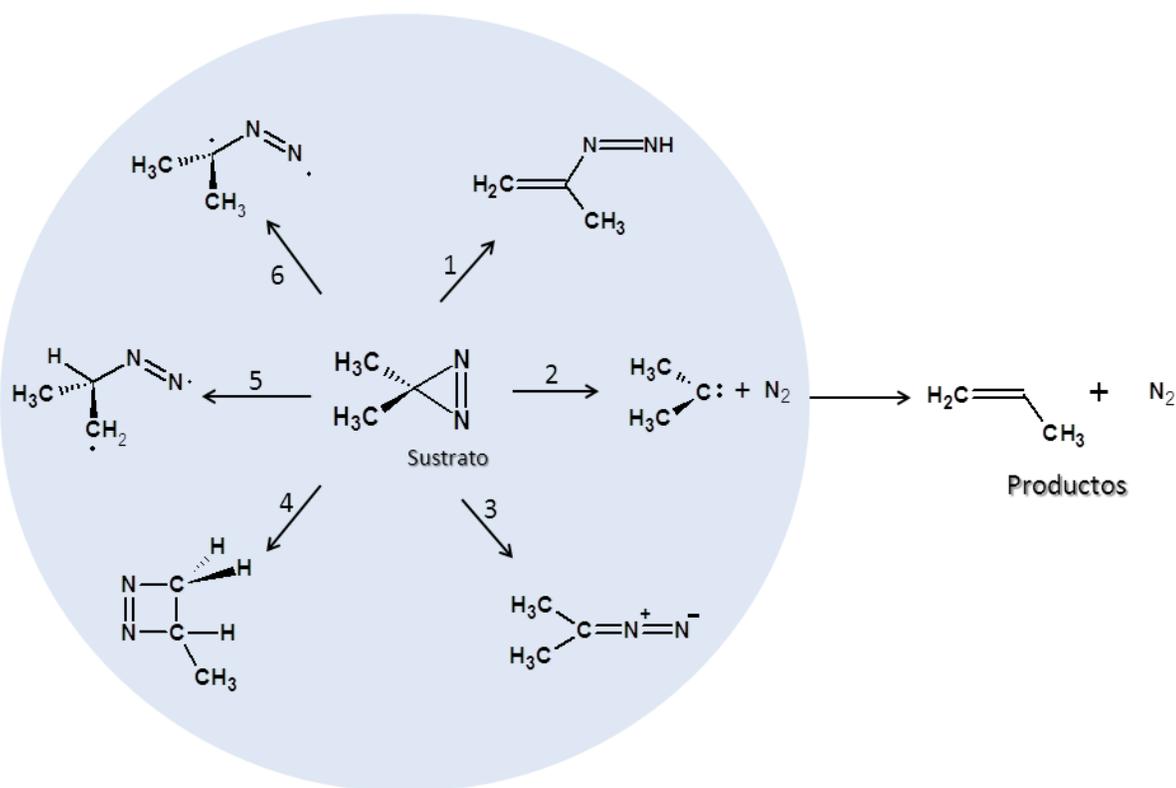
En la primera parte del presente trabajo se estudió por métodos computacionales la reacción de descomposición térmica de la 3,3-dimetil-3H-diazireno (dimetildiazirina, DMD) en la fase gaseosa para producir nitrógeno y propeno. Esta reacción fue estudiada por Frey et. al.<sup>4</sup>



Se realiza una exploración de la superficie de energía potencial alrededor de DMD con la finalidad de plantear los cambios de la geometría de la molécula que lleven a producir

estos productos. A pesar de que se trata de una molécula pequeña, existen varias posibilidades para que ocurra este cambio. Se debe considerar que ocurre la migración de uno de los átomos de hidrógeno y la posibilidad de que esta migración ocurra en la primera etapa o en etapas posteriores. En la literatura existen algunas propuestas de mecanismo que se tomarán en consideración.

La Figura 6 presenta un resumen de los posibles mecanismos de descomposición de DMD, tanto reportados en la literatura como otras nuevas propuestas. El mecanismo 1 propone la migración asistida por uno de los átomos de nitrógeno para formar un intermediario inestable que se descompone en propeno más nitrógeno.<sup>19</sup>



**Figura 7: Posibles mecanismos de descomposición para Dimetildiazirina en propeno y nitrógeno.**

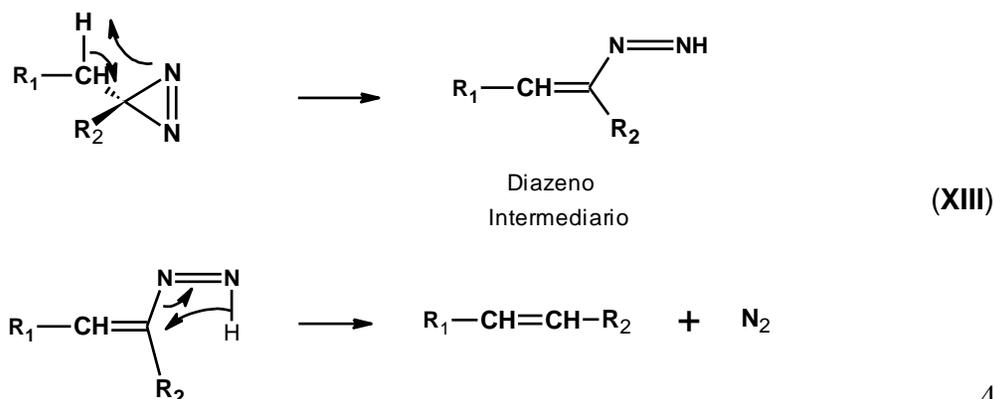
El mecanismo 2 propone extrusión de nitrógeno y formación de un carbeno intermediario.<sup>4</sup> En el mecanismo 3 el anillo de diazirina se isomeriza a la forma diazo como paso previo a la extrusión de nitrógeno.<sup>16</sup> El mecanismo 4 propone una isomerización del anillo de

diazirina al isómero 3,4-dihidro-1,2-diazeto y posterior extrusión de nitrógeno. Los mecanismos 5 y 6 postulan la ruptura homolítica de uno de los enlaces carbono nitrógeno con transferencia de hidrógeno (mecanismo 5) o sin transferencia de hidrógeno (mecanismo 6) y rearreglo del intermediario di-radical resultante.<sup>4</sup>

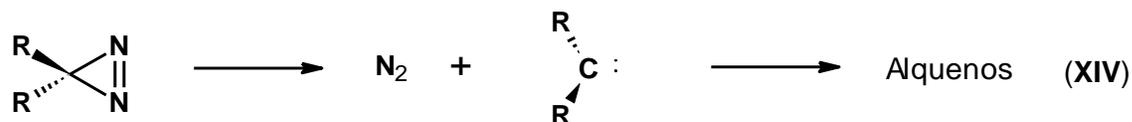
Antes de iniciar el trabajo experimental existen algunas consideraciones que se pueden hacer respecto a estas propuestas de mecanismo. Por ejemplo, los mecanismos 5 y 6 son muy poco probables debido al bajo rango de temperaturas en las cuales se lleva a cabo la reacción de descomposición de DMD. Esta reacción fue llevada a cabo en el rango entre 124,4 y 174,2 °C lo cual permite afirmar que es muy poco probable que a esas bajas temperaturas ocurra la formación de especies radicales. Para completar la información sobre esta zona de la SEP se calcularon teóricamente los  $\Delta G$  para este mecanismo utilizando las metodologías compuestas G3 y CBS-QB3 y DFT CAM-B3LYP/6-311G(d,p).

Por otro lado, los mecanismos 3 y 4 implican la isomerización previa de la DMD a una nueva estructura. Los estudios de Frey y Col. reportan que solo se detectan propeno y nitrógeno, incluso para la reacción iniciada por luz ultravioleta (fotólisis). Sin embargo se realizó la exploración de cada uno de estos mecanismos mediante una búsqueda (scan) de distancias y ángulos utilizando la metodología G3.

De este modo y en concordancia con los datos que se tienen de la literatura, existen dos posibles mecanismos para la descomposición térmica en fase gas de las diazirinas. El primer mecanismo (1) involucra la migración de un hidrógeno de manera simultánea con el rompimiento de uno de los enlaces C-N. El Nitrógeno saliente asiste a la salida del hidrógeno produciéndose un intermediario que se descompone en los productos finales (reacción XIII).



El segundo mecanismo propuesto consiste en la disociación de ambos enlaces C – N con formación de un carbeno intermediario (Reacción XIV):



Se asume que el carbeno producido debe ser carbeno singlete siguiendo el principio de conservación del spin. De esta forma todas las estructuras corresponderán a una misma SEP.

La metodología DFT permite el uso de bases más grandes con un tiempo de cálculo razonable. Los funcionales que se utilizarán incluyen los funcionales híbridos B3LYP/B3LYP/MPW1PW91, B3PW91 y PBEPE2 y diferentes conjuntos bases, incluyendo 6-31G(d,p) y 6-31G++(d,p). Se analizarán las estructuras de partida, los productos y los posibles estados de transición. Luego se seleccionará el camino de reacción que resulte más favorable desde el punto de vista energético y que se encuentre de acuerdo con los resultados experimentales encontrados. Los parámetros termodinámicos se obtendrán mediante análisis vibracional y los parámetros cinéticos a partir de las diferencias de energía potencial entre el estado de transición y reactantes, haciendo uso de la teoría Clásica del Estado de Transición y las expresiones de Arrhenius y Eyring.<sup>60-63</sup>

La verificación de los estados de transición se hará mediante cálculos de coordenada de reacción intrínseca y análisis vibracional. La naturaleza de las reacciones y los cambios de estructura electrónica de reactantes a productos se seguirán estudiando cargas NBO y ordenes de enlace.

El rango de temperaturas utilizado es entre 124 y 174 °C y 4 mm de presión para la DMD, utilizando N<sub>2</sub> como gas de relleno. La detección de los productos de reacción se hace por cromatografía de gases y no se detectan otros productos adicionales a los que se observan en la ecuación I. El propeno es conocido por ser un poderoso inhibidor de las reacciones en cadena por radicales. Puesto que la velocidad de descomposición de la

DMD no se ve afectada por la acumulación de propeno en el sistema es posible descartar un mecanismo del tipo reacción en cadena. Por lo tanto la evidencia de la que se dispone sugiere fuertemente que esta descomposición es una verdadera transformación unimolecular.

## **Parte II. Paso 2 de Reacciones de Descomposición de Dimetildiazirina, Dietildiazirina y Difluorodiazirina**

El primer paso de la reacción de descomposición de DMD, DED y DFD en fase gas ha sido estudiado tanto por métodos ab initio como por métodos DFT. Los métodos seleccionados fueron G3 como método ab initio y como método DFT se seleccionó CAM-B3LYP combinado con las bases 6-311G(d,p) y 6-311++G(d,p), la última de las cuales incluye funciones polarizadas y difusas. Con el método compuesto CBS-QB3,<sup>54,80,81</sup> también se obtuvieron buenos resultados por lo que se incluyó en este estudio. Todas estas metodologías se encuentran implementadas en el programa Gaussian 09.<sup>45</sup> Para el paso 2 se utilizaron los mismos métodos ya mencionados. Los estados de transición (ET) se buscaron usando el método de tránsito sincrónico cuadrático (QST2). La naturaleza de los estados de transición se comprueba como punto de ensilladura observando una sola coordenada negativa en la matriz Hessiana y se comprueban mediante el análisis de la coordenada de reacción intrínseca (IRC).

Al igual que en la Parte I, durante las optimizaciones se empleará el gradiente analítico de Berny, con convergencia en la matriz de densidad de  $10^{-9}$  unidades atómicas; los valores de umbral máximos son para el desplazamiento máximo, de 0,0018 Å y para la fuerza máxima, de 0,00045 Hartree/Bohr. Se verificó la naturaleza de todos los puntos estacionarios mediante el cálculo de frecuencia tanto para los mínimos de energía como para los estados de transición.

Los valores termodinámicos tales como la energía vibracional del punto cero (ZPVE), la corrección de las temperaturas y entropías absolutas se obtuvieron a partir de estos cálculos de frecuencia. Las correcciones de la temperatura y entropías absolutas se obtuvieron cuando se considera el comportamiento de gas ideal a partir de las frecuencias armónicas y momentos de inercia por métodos estándar,<sup>82,83</sup> a valores de temperatura y

presión promedio dentro del rango experimental. Los factores de escalamiento de la frecuencia y de la energía del punto cero se tomaron de la literatura.<sup>84,85</sup>

### **Parte III. Mecanismo de la Reacción de Descomposición para una Serie de Alquilclorodiazirinas seleccionadas**

La reacción de descomposición de las 3-cloro-3-alkildiazirinas en fase gas ha sido estudiada tanto por métodos ab initio como por métodos DFT. Los métodos seleccionados fueron G3 como método ab initio y como método DFT se seleccionó CAM-B3LYP combinado con las bases 6-311G(d,p) y 6-311++G(d,p), la última de las cuales incluye funciones polarizadas y difusas. Con el método compuesto CBS-QB3,<sup>54,80,81</sup> también se obtuvieron buenos resultados por lo que se incluyó en este estudio. Todas estas metodologías se encuentran implementadas en el programa Gaussian 09.<sup>45</sup> Los estados de transición (ET) se buscaron usando el método de tránsito sincrónico cuadrático (QST2). La naturaleza de los estados de transición se comprueba como punto de ensilladura observando una sola coordenada negativa en la matriz Hessiana y se comprueban mediante el análisis de la coordenada de reacción intrínseca (IRC).

Durante las optimizaciones se empleará el gradiente analítico de Berny, con convergencia en la matriz de densidad de  $10^{-9}$  unidades atómicas; los valores de umbral máximos son para el desplazamiento máximo, de 0,0018 Å y para la fuerza máxima, de 0,00045 Hartree/Bohr. Se verificó la naturaleza de todos los puntos estacionarios mediante el cálculo de frecuencia tanto para los mínimos de energía como para los estados de transición.

Los valores termodinámicos tales como la energía vibracional del punto cero (ZPVE), la corrección de las temperaturas y entropías absolutas se obtuvieron a partir de estos cálculos de frecuencia. Las correcciones de la temperatura y entropías absolutas se obtuvieron cuando se considera el comportamiento de gas ideal a partir de las frecuencias armónicas y momentos de inercia por métodos estándar,<sup>82,83</sup> a valores de temperatura y presión promedio dentro del rango experimental. Los factores de escalamiento de la frecuencia y de la energía del punto cero se tomaron de la literatura.<sup>84,85</sup>

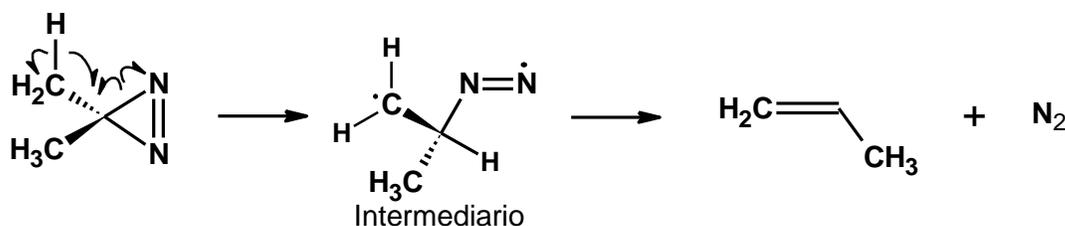
## Resultados y Discusión

## 4. Resultados y Discusión

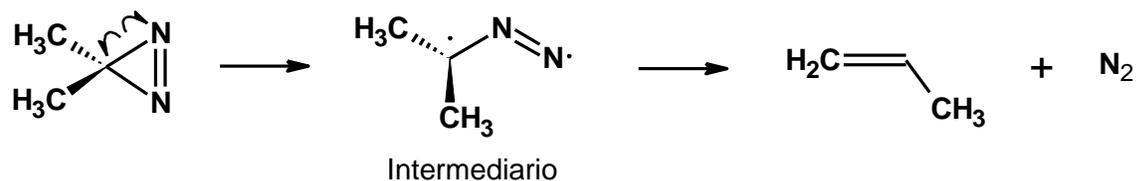
### Parte I. Exploración de la Superficie de Energía Potencial (SEP) y Determinación del Mecanismo de Reacción

Una vez establecidos los mecanismos reportados en la literatura y propuestos en este trabajo, se procede a evaluar las energías de activación para cada uno de ellos. En la Figura 6, se presenta un resumen de los posibles mecanismos de descomposición de DMD considerados. Al iniciar el trabajo experimental se consideraron las condiciones de reacción y se procedió a evaluar en primer lugar aquellos mecanismos que se consideraban menos probables con la finalidad de considerar su factibilidad. Dado que la reacción de descomposición fue llevada cabo en el rango entre 124,4 y 174,2 °C se considera que los mecanismos 5 y 6 son muy poco probables ya que pasan a través de especies radicales libres las cuales requieren de mayor temperatura para formarse.

El mecanismo 5 propone la ruptura homolítica del enlace C-N con transferencia de hidrógeno. En un segundo paso el nitrógeno sería eliminado con formación de doble enlace:



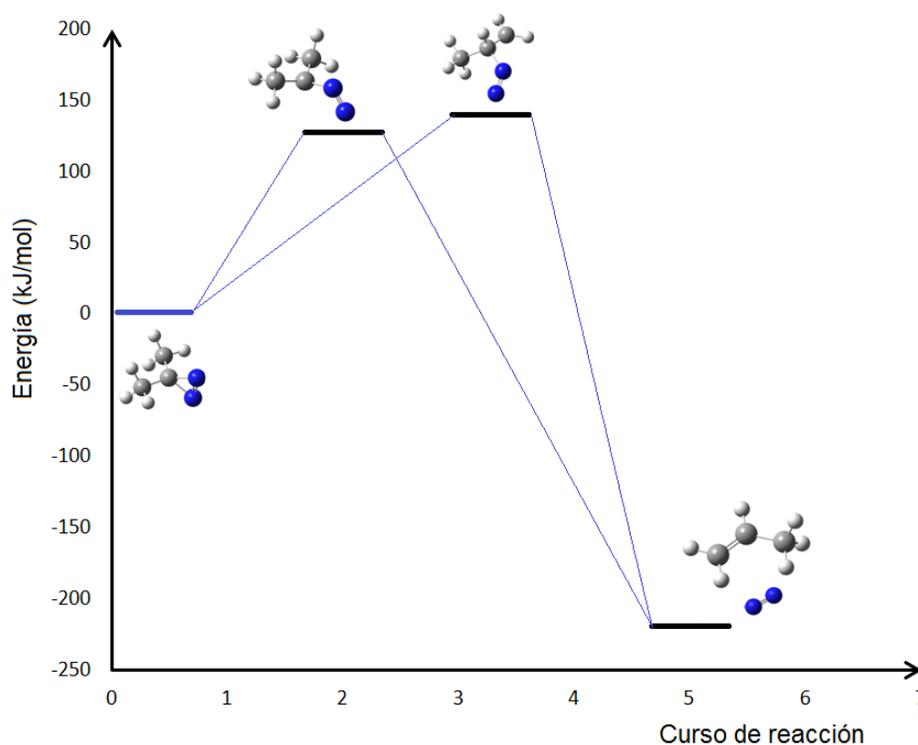
Por otra parte, el mecanismo 6 propone la ruptura homolítica del enlace C-N para formar un intermediario biradical que se descompone en los productos.



Se realizaron los cálculos para sustrato, intermediarios y productos. Los resultados se presentan en la tabla 3 y en la figura 8

**Tabla 3:** Energías de formación de los intermediarios de los mecanismos 1, 2, 3, 4, 5 y 6 (en kJ/mol)

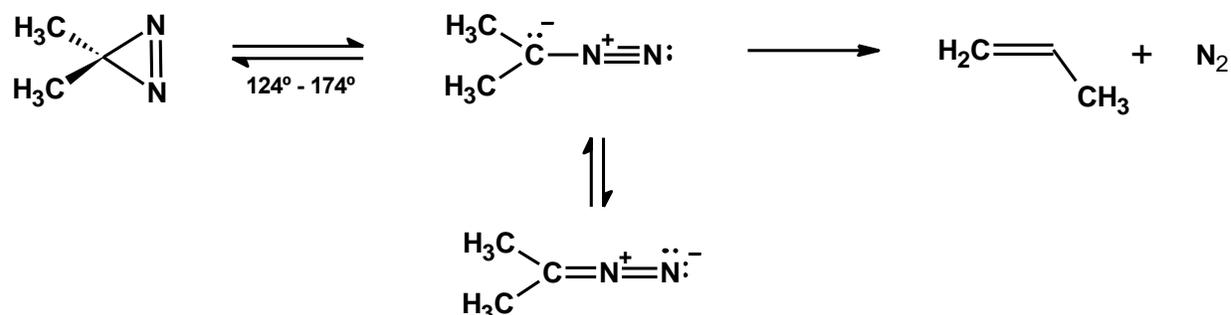
	E(kJ/mol)		E(kJ/mol)		E(kJ/mol)
Mec 1	34,7	Mec 3	-26,4	Mec 5	140,5
Mec 2	1,8	Mec 4	37,4	Mec 6	128,4
Sustrato	0	Sustrato	0	Sustrato	0
Productos	-295,5	Productos	-295,5	Productos	-295,5



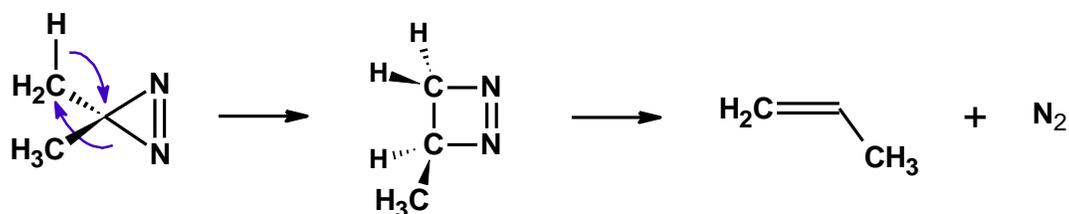
**Figura 8:** SEP para la descomposición de DMD a través de los mecanismos 5 y 6 (datos obtenidos con G3)

En esta gráfica se puede observar que la formación de los intermediarios es un proceso que requiere alta cantidad de energía. Esto estaría en concordancia con el hecho ya establecido de que la formación de especies radicales es un proceso que requiere de mayores temperaturas.

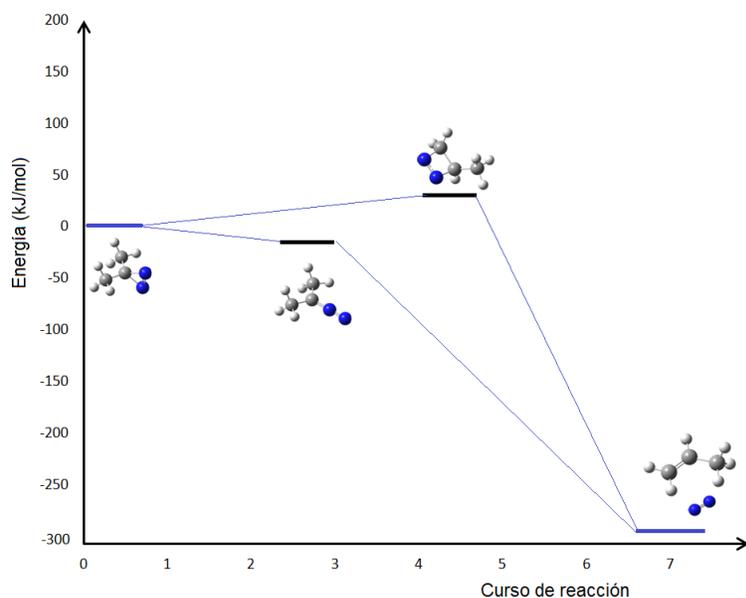
**Mecanismo 3:** Entre los mecanismos propuestos en la literatura se encuentra la sugerencia de que la diazirina se encuentra en equilibrio con la forma diazo y que esta forma diazo sufre posteriormente la extrusión de nitrógeno.<sup>16</sup>



**Mecanismo 4:** Una posibilidad que no ha sido reportada en la literatura sugiere la isomerización al 3-metil-3,4-dihidro-1,2-diazeto con posterior extrusión de nitrógeno para formar el producto.

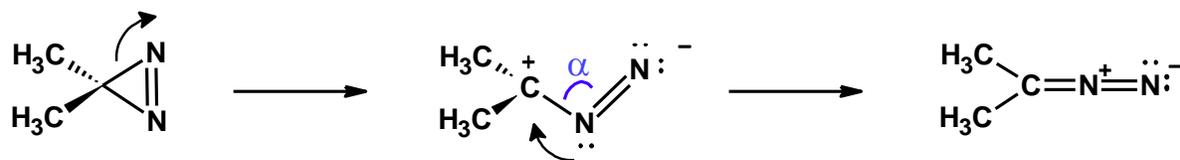


Se realizaron los cálculos para sustrato, intermediarios y producto. Los resultados se presentan en la tabla 3 y en la Figura 9.

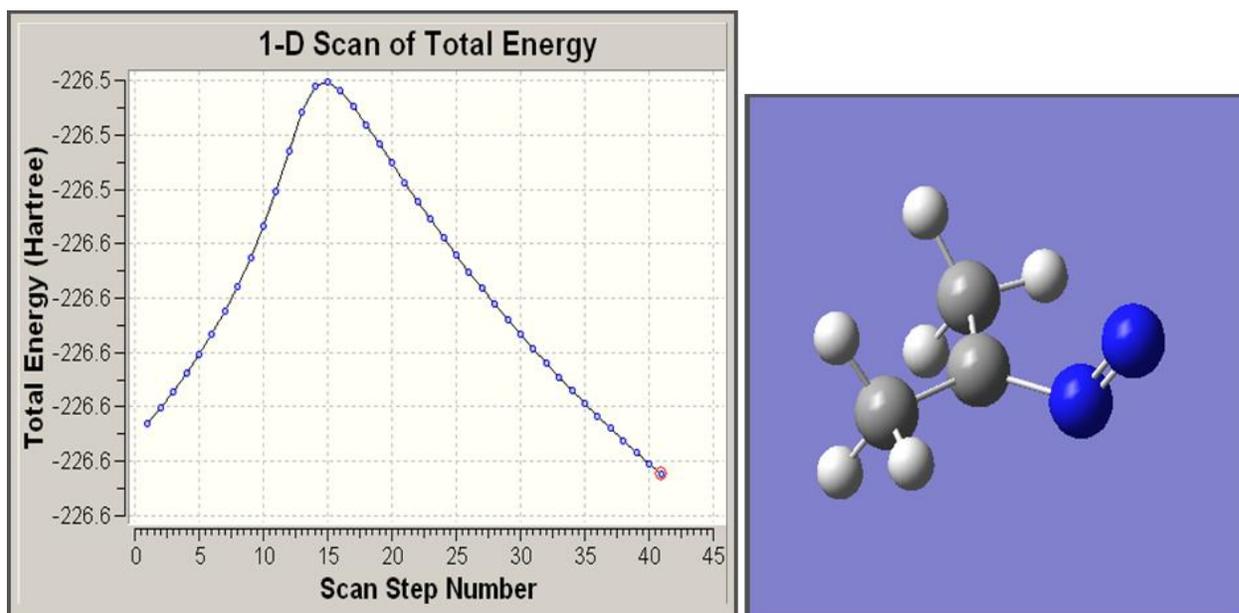


**Figura 9:** SEP para la descomposición de DMD a través de los mecanismos 3 y 4 (datos obtenidos con G3).

Puede observarse que los resultados predicen una mayor estabilidad para la forma diazo. Debido a esto se procedió a estudiar la reacción de isomerización. El paso de la forma heterocíclica a la forma lineal implica la apertura del anillo de tres miembros por lo que en primer lugar se investigó como una apertura directa para dar la forma lineal:



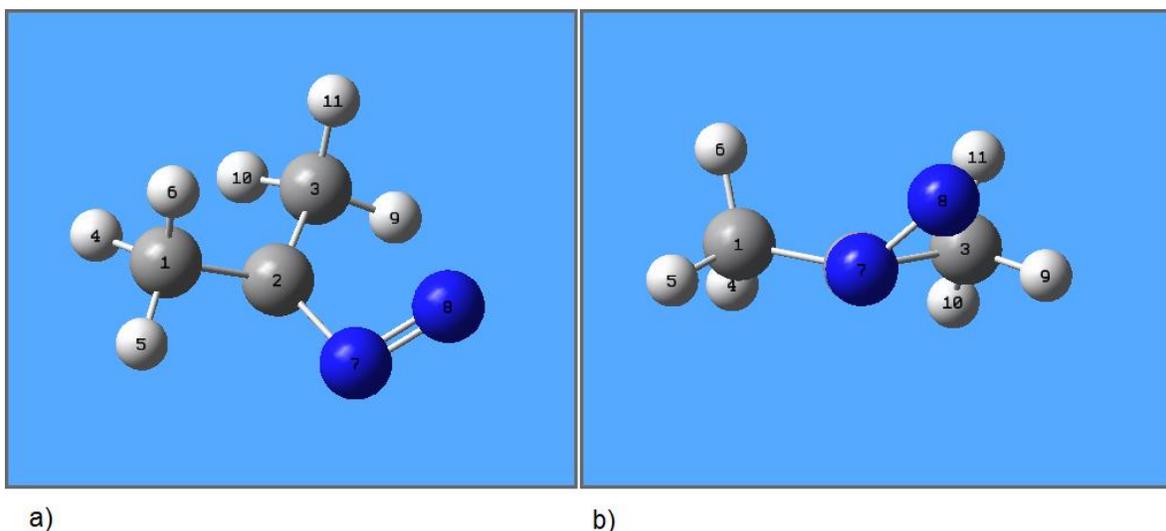
El resultado de la relación de ángulos vs energía de la estructura se puede observar en la Figura 10. Allí se observa que la variación de la energía con respecto al ángulo  $\alpha$  pasa por un valor máximo tal como en un cambio conformacional. Este máximo de energía que se encuentra alrededor de los  $112,5^\circ$ , está  $93,48$  Kcal/mol sobre el sustrato lo cual es un valor muy alto para que el cambio entre los dos isómeros pase a través de este movimiento de los átomos. Los valores de energía vs ángulo se encuentran en la tabla del anexo 1.



**Figura 10:** Valores de energía vs ángulo  $\alpha$  para el cambio de isómero diazirina a isómero diazo

Este movimiento requiere de una energía de isomerización muy elevada, por lo que se exploró una segunda posibilidad. Se combinó la apertura del anillo heterocíclico con una

torsión del ángulo diedro que pudiera ser más favorable desde el punto de vista energético para la conversión al isómero diazo. Se cambiaron los valores del ángulo  $\alpha$  y el ángulo diedro entre el nitrógeno y el metilo. La apertura energéticamente más favorable resulta ser la que va a través de un movimiento de tirabuzón. No obstante el estado de transición de esta isomerización se ubica 50 Kcal/mol por encima del sustrato, por lo que se descartó esta posibilidad.



**Figura 11:** Estructura del estado de transición obtenido para la conversión del isómero diazirina en diazo. En la imagen b se puede observar la inclinación de  $30^\circ$  que adquiere simultáneamente a la apertura del anillo de diazirina.

**Tabla 4:** Valores de distancia de enlace y de ángulos relevantes para la estructura del estado de transición encontrado.

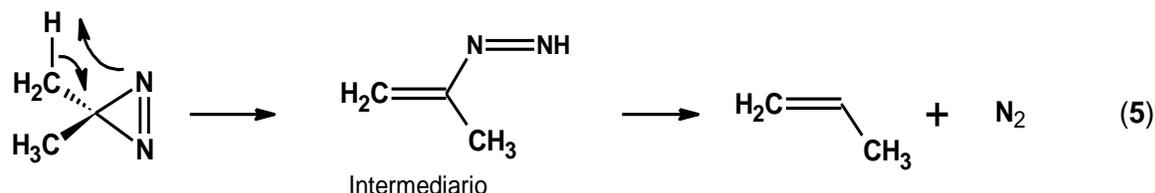
Distancias (Å)		Ángulos ( $^\circ$ )	
C2-N7	1,4365	C1-C2-N7	112,72
N7-N8	1,2335	C3-C2-N7	124,59
C1-C2	1,4954	C3-C2-N7-N8	30,85
C2-C3	1,5043	C1-C2-N7-N8	128,24

**Mecanismo 4:** Este mecanismo se inicia con un rearrreglo del sustrato con posterior extrusión de nitrógeno en una reacción inversa a la cicloadición. Las reacciones de cicloadición [2+2] suprafaciales concertadas están prohibidas por reglas de simetría. Sin embargo se conocen reacciones de cicloadición [2+2] con valor sintético, reacciones con cetenos y bajo condiciones fotoquímicas.<sup>95</sup>

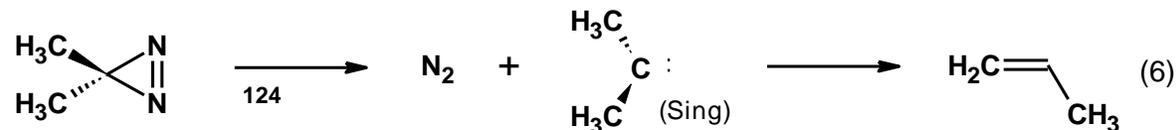
Para que se produzca esta reacción de cicloadición [2+2] uno de los componentes debe ser suprafacial y el segundo debe ser antarafacial, si aplicamos las reglas de Woodward y Hoffman, lo cual conduce preferentemente a ciclobutanos sustituidos en relación cis. En el caso de esta propuesta mecanística la reacción sería inversa, por lo que deberá ocurrir un movimiento de torsión en el sustrato para cumplir con los requerimientos de simetría.

El resultado obtenido al buscar el estado de transición que conduce a la formación de este intermediario coincide con el resultado que se obtuvo al analizar la propuesta del mecanismo dos, la cual se describe más adelante.

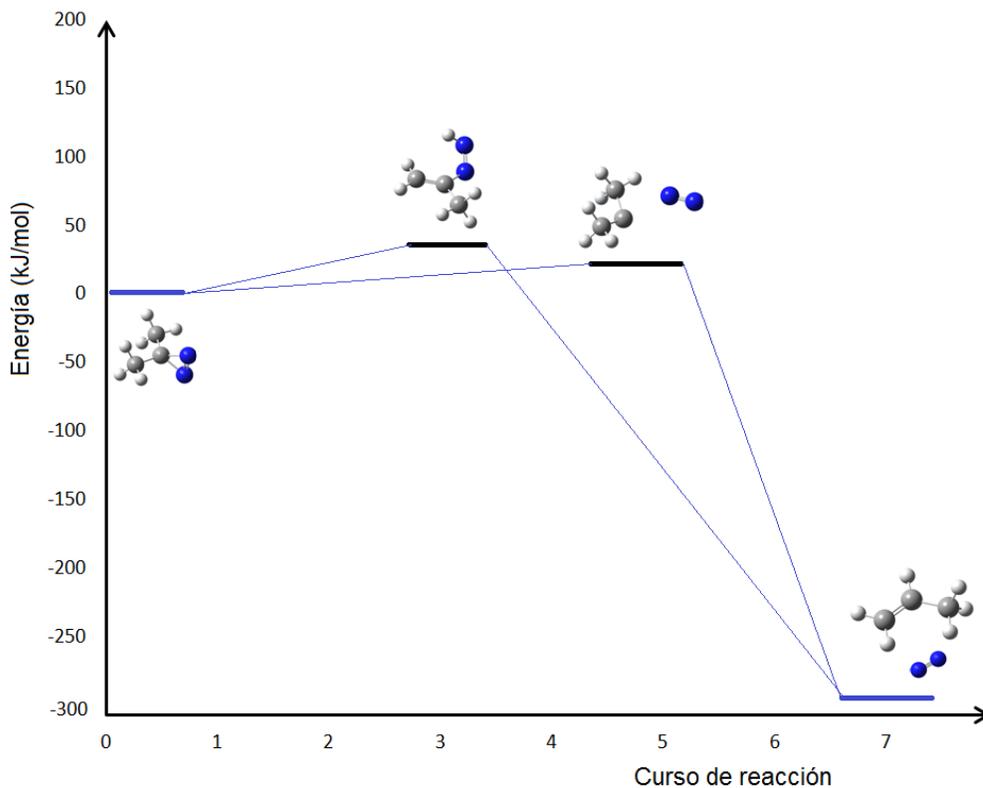
**Mecanismo 1:** Adicionalmente a las propuestas mecanísticas anteriores se encuentran los mecanismos 1 y 2. El primer mecanismo involucra la migración de un hidrógeno de manera simultánea con el rompimiento de uno de los enlaces C-N. El Nitrógeno saliente asiste a la salida del hidrógeno produciéndose un intermediario de tipo alquenildiazeno que se descompone en los productos finales (Reacción 5):



**Mecanismo 2:** El segundo mecanismo propuesto consiste en la disociación de ambos enlaces C – N con formación de un carbeno intermediario (Reacción 6):



Se asume que el carbeno producido debe ser carbeno singlete siguiendo el principio de conservación del spin. Los resultados de la termodinámica obtenidos siguiendo este modelo de disociación se encuentran en la Tabla 3.



**Figura 12:** SEP para la descomposición de DMD a través de los mecanismos 1 y 2 (datos obtenidos con G3)

Se procede a realizar los cálculos correspondientes a los mecanismos 1 y 2 utilizando niveles de teoría *ab initio*, DFT y métodos compuestos. Los resultados obtenidos se muestran a continuación.

Selección del nivel de teoría para el método *ab initio*:

La selección del método *ab initio* a utilizar se llevó a cabo calculando las energías electrónicas del sustrato e incrementando el nivel de teoría hasta obtener valores convergentes de la misma. La siguiente tabla muestra los resultados obtenidos para la dimetildiazirina (DMD) con dos bases y 7 niveles de teoría. De esta forma se puede confiar en que este nivel de cálculo funcionará mejor en el sistema seleccionado para este trabajo.

**Tabla 5:** Comparación de energías electrónicas a distintos niveles de teoría

	6-31G(d,p)	6-31++G(d,p)
<b>Energía Electrónica</b>	Sustrato	Sustrato
1 HF	-225,9231401	-225,9270463
2 MP2	-226,6835359	-226,6956227
3 MP3	-226,7095364	-226,7200396
4 MP4D	-226,7310452	-226,7421814
5 MP4DQ	-226,7133607	-226,7240191
6 MP4SDQ	-226,7200197	-226,7312478
7 CCSD	-226,7196834	-226,7307538

Se puede observar que hay convergencia para los niveles MP4SDQ y CCSD, para los dos conjuntos base empleados. Esto permite seleccionar y utilizar estos niveles para el cálculo.

Al iniciar el trabajo experimental a nivel ab initio se calcularon los parámetros cinéticos y termodinámicos para la reacción de descomposición térmica de DMD a nivel MP2 a fin de comparar con los niveles escogidos MP4SDQ y CCSD. Los resultados para el primer mecanismo se resumen en la Tabla 6.

**Tabla 6:** Parámetros cinéticos y termodinámicos para la descomposición de DMD a través de la propuesta de mecanismo 1 y a 423 °K

Método	Bases	Ea kJ/mol	Log A	$\Delta H^\ddagger$ kJ/Kmol	$\Delta S^\ddagger$ J/mol	$\Delta G^\ddagger$ kJ/mol
<b>Experimental</b>		<b>138.8</b>	<b>13.89</b>	<b>135,2</b>	<b>9.82</b>	<b>131.1</b>
MP2	6-31G(d,p)	225,1	13,24	221,54	-2,74	222,70
	6-311G(d,p)	213,4	13,22	209,93	-3,10	211,24
	6-311++G(d,p)	209,3	13,30	205,74	-1,43	206,34
MP4SDQ	6-31G(d,p)	393,5	13,47	389,96	1,74	389,22
	6-311G(d,p)	215,0	15,49	211,49	40,48	194,37
CCSD	6-31G(d,p)	230,6	13,17	227,1	-3,95	228,7
	6-311G(d,p)	222,7	13,14	219,1	-4,67	221,1

A continuación se procede a realizar los cálculos, para el segundo mecanismo, de los parámetros cinéticos y termodinámicos para la reacción de descomposición térmica de DMD tanto a nivel MP2, como con los niveles escogidos MP4SDQ y CCSD. Los resultados se resumen en la Tabla 7.

**Tabla 7:** Parámetros cinéticos y termodinámicos para la descomposición de DMD a través de la propuesta de mecanismo 2 y a 423 °K

Método	Bases	Ea kJ/mol	Log A	$\Delta H^\ddagger$ kJ/Kmol	$\Delta S^\ddagger$ J/mol	$\Delta G^\ddagger$ kJ/mol
<b>Experimental</b>		<b>138.8</b>	<b>13.89</b>	<b>135,2</b>	<b>9.82</b>	<b>131.1</b>
MP2	6-31G(d,p)	164,4	14,12	160,93	14,12	154,96
MP2	6-311G(d,p)	152,7	14,02	149,23	12,24	144,05
	6-311++G(d,p)	152,4	14,07	148,90	13,26	143,29
MP4SDQ	6-31G(d,p)	159,4	14,02	155,89	12,28	150,70
	6-311G(d,p)	139,3	16,20	135,75	54,07	112,88
CCSD	6-31G(d,p)	158,5	14,04	154,9	12,71	149,6
	6-311G(d,p)	148,4	13,95	144,9	10,87	140,3

Los resultados indican una mejor concordancia del mecanismo 2 con los valores experimentales. Los mejores resultados se obtienen con los niveles de teoría más altos, como es de esperarse. Más específicamente, el nivel MP4SDQ/6-311G(d,p) produce un resultado de energía de activación bastante cercano al valor experimental. Una manera de mejorar este resultado podría ser utilizando conjuntos de bases más grandes. Sin embargo estos cálculos tomaron un tiempo elevado, por lo que en su lugar se procedió a seleccionar otras metodologías.

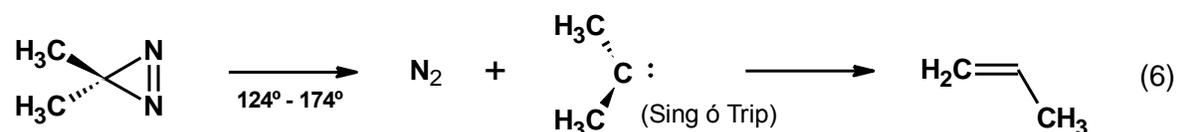
Existen otros niveles de teoría que ofrecen resultados razonables tal como los métodos DFT y métodos compuestos. El uso de los métodos DFT tiene amplia aplicación en la determinación de parámetros tanto cinéticos como termodinámicos. En el caso de los métodos compuestos se pudo verificar que hay un menor número de trabajos reportados en esta área que los emplean. Sin embargo, ofrecen la posibilidad de obtener resultados a un alto nivel de teoría con el empleo de bases completas con un menor costo computacional. Ambos tipos de métodos se exploraron y los resultados obtenidos se resumen en las tablas 8 y 9.

**Tabla 8:** Parámetros cinéticos y termodinámicos para la descomposición de Dimetildiazirina (DMD) a través del mecanismo 1 a 423 °K

Método	Bases	Ea kJ/mol	Log A	$\Delta H^\ddagger$ kJ/Kmol	$\Delta S^\ddagger$ J/mol	$\Delta G^\ddagger$ kJ/mol
<b>Experimental</b>		<b>138.8</b>	<b>13.89</b>	<b>135,2</b>	<b>9.82</b>	<b>131.1</b>
CAM-B3LYP	6-311G(d,p)	190,5	12,73	187,0	-12,40	192,2
	6-311++G(d,p)	188,7	12,76	185,2	-11,81	190,2
mPW1PW91	6-311G(d,p)	186,5	12,72	183,0	-12,54	188,3
	6-311++G(d,p)	185,0	12,76	181,5	-11,81	186,4
PBE1PBE	6-311G(d,p)	187,0	12,76	183,5	-11,88	188,5
	6-311++G(d,p)	185,5	12,79	181,9	-11,29	186,7
CBS-QB3		191,0	12,73	187,4	-12,37	192,7
G3		193,6	13,08	190,1	-5,66	192,5
M062X	6-311G(d,p)	211,6	12,92	208,1	-8,72	211,8
	6-311++G(d,p)	209,9	13,05	206,4	-6,36	209,1

La coordenada negativa correspondiente a este mecanismo, corresponde al movimiento del hidrógeno hacia el nitrógeno, sin embargo los valores de energía para este ET se alejan de los valores experimentales.

El segundo mecanismo propuesto consiste en la disociación de ambos enlaces C – N con formación de un carbeno intermediario (Reacción 6):



Se asume que el carbeno producido debe ser carbeno singlete siguiendo el principio de conservación del spin. Los resultados obtenidos siguiendo este modelo de disociación se encuentran en la Tabla 9.

**Tabla 9:** Parámetros cinéticos y termodinámicos para la descomposición de DMD a través del mecanismo 2 y a 423 °K.

Método	Bases	Ea kJ/mol	Log A	$\Delta H^\ddagger$ kJ/Kmol	$\Delta S^\ddagger$ J/mol	$\Delta G^\ddagger$ kJ/mol
<b>Experimental</b>		<b>138.8</b>	<b>13.89</b>	<b>135,2</b>	<b>9.82</b>	<b>131.1</b>
CAM-B3LYP	6-311G(d,p)	147.0	14.10	143.5	-12,22	137.6
	6-311++G(d,p)	148.2	14.18	144.7	15.30	138.2
mPW1PW91	6-311G(d,p)	154,7	13,72	151,2	6,55	148,4
	6-311++G(d,p)	155,5	13,76	152,0	7,36	148,9
PBE1PBE	6-311G(d,p)	158,7	13,77	155,2	7,40	152,1
	6-311++G(d,p)	160,1	13,80	156,6	8,07	153,1
CBS-QB3		144,5	13,62	141,0	4,68	139,0
G3		143,7	13,53	140,2	2,92	139,0
M062X	6-311G(d,p)	156,9	13,60	153,4	4,17	151,6
	6-311++G(d,p)	158,0	13,64	154,5	4,99	152,4

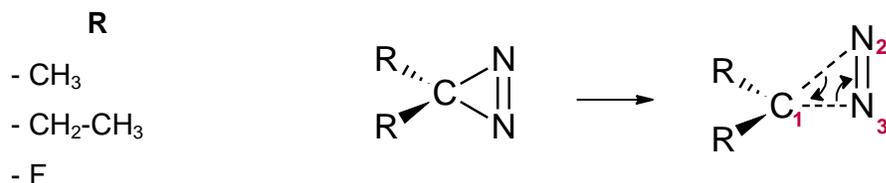
Las energías de activación para este mecanismo se acercan mejor a los valores experimentales.

A partir de estos resultados podemos decir que las metodologías más adecuadas para evaluar el mecanismo de esta reacción son el método DFT CAM-B3LYP, combinado con las bases 6-311G(d,p) y 6-311++G(d,p) y los métodos compuestos G3 y CBS-QB3. Dichos métodos fueron seleccionados para realizar estudios posteriores. Utilizando estos métodos se procede al estudio de las reacciones de descomposición de la Dietildiazirina (DED) y de la Difluorodiazirina (DFD). Los resultados se encuentran en la Tabla 10.

**Tabla 10:** Parámetros cinéticos y termodinámicos para la descomposición de Dietildiazirina (DED) a 407 °K y Difluordiazirina (DFD) a 415 °K con el mecanismo 2.

Método	Bases	Ea kJ/mol	Log A	$\Delta H^\ddagger$ kJ/Kmol	$\Delta S^\ddagger$ J/mol	$\Delta G^\ddagger$ kJ/mol
<b>DED</b>						
<b>Experimental</b>		<b>133,4</b>	<b>13,73</b>	<b>130,0</b>	<b>7,08</b>	<b>127,2</b>
CAM-B3LYP	6-311G(d,p)	146,5	13,57	143,1	4,04	141,5
	6-311++G(d,p)	147,6	13,53	144,3	3,26	142,9
CBS-QB3		139,6	13,60	136,2	4,53	134,58
G3		141,4	13,46	138,1	1,84	137,3
<b>DFD</b>						
<b>Experimental</b>		<b>134,7</b>	<b>13,10</b>	<b>131,3</b>	<b>-5,15</b>	<b>133,4</b>
CAM-B3LYP	6-311G(d,p)	163,8	13,78	160,4	7,83	157,1
	6-311++G(d,p)	164,3	13,78	160,9	7,86	157,6
CBS-QB3		143,7	13,75	140,2	7,28	137,2
G3		140,4	13,81	137,0	8,31	133,5

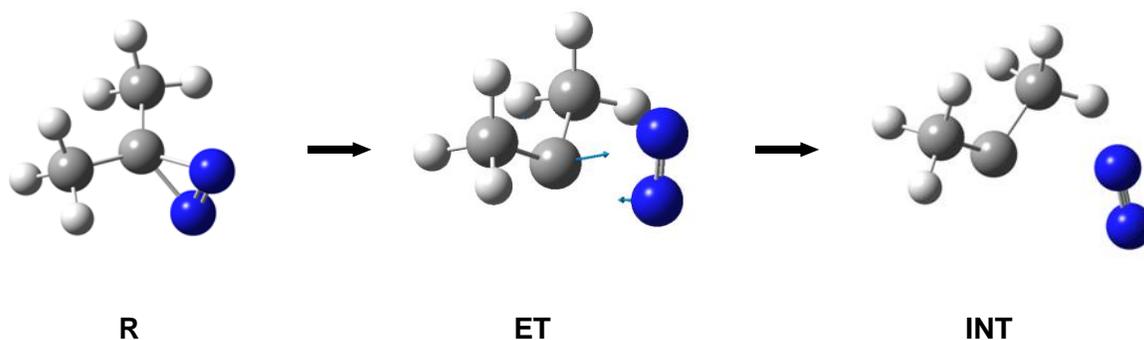
La formación del estado de transición pareciera seguir el siguiente esquema:



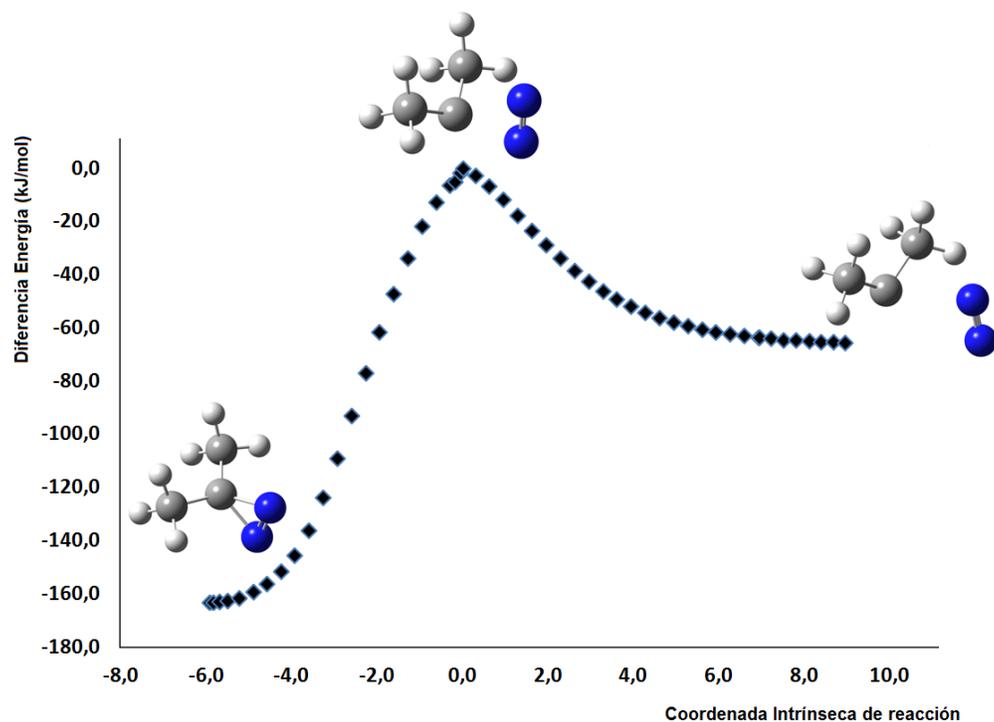
**Esquema 1:** Rompimiento de enlaces C - N para formar el intermediario

Se obtienen buenos resultados con los niveles CAM-B3LYP/6-311G(d,p), CBS-QB3 y G3 siendo este último el que se acerca más a los valores experimentales por lo que se seleccionó para los ensayos posteriores. En la siguiente figura encontraremos las estructuras optimizadas involucradas en el primer paso de la reacción, Reactante (R),

Estado de Transición (ET), con su correspondiente Vector de Transición y el Intermediario (INT). Los cálculos de Coordenada Intrínseca de Reacción (IRC) se llevaron a cabo para verificar los estados de transición (ver Figura 14) donde se observa como los reactantes, estado de transición e intermediarios se conectan a través del camino de reacción.



**Figura 13:** Camino de reacción para DMD con nivel de teoría G3, señalando Reactante (R), Estado de Transición (ET), con su correspondiente Vector de Transición y el Intermediario (INT).



**Figura 14:** Camino de reacción resultado del cálculo IRC para DMD durante la formación del intermediario.

### Parámetros de enlace y cargas NBO para dimetildiazirina (DMD)

Las distancias de enlace para las estructuras de la reacción (1) se recogen en la tabla 11. Las cargas naturales (NBO) se recogen en la tabla 12 y los índices de enlace de Wiberg en la tabla 13.

**Tabla 11:** Longitudes de enlace para el reactante (DMD), estado de transición (ET) e Intermediario formado (INT) para la reacción de descomposición de dimetildiazirina en fase gas a 423 °K obtenidas con MP2(full)/6-311+G(2df,2pd).

Longitudes de enlace (Å)			
	C <sub>1</sub> – N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> – N <sub>3</sub>	C <sub>1</sub> – N <sub>3</sub>
DMD	1,482	1,258	1,482
ET	1,853	1,141	2,116
INT	3,353	1,213	3,227
Frecuencia imaginaria (cm-1): -583,0137			

Valores de las cargas naturales (calculadas con NBO)<sup>86-87</sup> para el sustrato (DMD), estado de transición (ET) y el intermediario formado (INT) durante la reacción de descomposición de dimetildiazirina en fase gas a 423 °K y obtenidas con MP2(full)/6-311+G(2df,2pd).

**Tabla 12:** Análisis poblacional: Cargas NBO

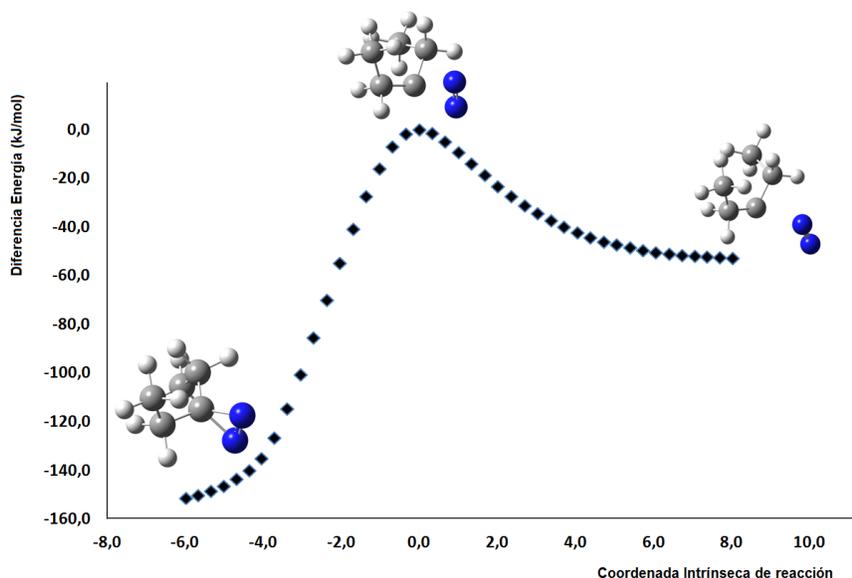
Cargas NBO			
	C <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>3</sub>
DMD	0,186	-0,127	-0,128
ET	0,0727	0,034	-0,036
INT	0,1728	-0,016	0,020

**Tabla 13:** Índice de enlace de Wiberg del reactante (DMD), estado de transición (ET) e Intermediario formado (INT) para la reacción de descomposición de dimetildiazirina en fase gas a 423 °K obtenidas con MP2(full)/6-311+G(2df,2pd).

Índice de enlace de Wiberg			
	C <sub>1</sub> – N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> – N <sub>3</sub>	C <sub>1</sub> – N <sub>3</sub>
DMD	0,959	1,979	0,959
ET	0,447	2,636	0,366
INT	0,000	3,027	0,005
Sincronicidad (Sy): 0,9494			

## Resultados Dietildiazirina (DED)

Los cálculos de Coordenada Intrínseca de Reacción (IRC) que se llevaron a cabo para verificar el estado de transición de la Dietildiazirina se encuentra en la figura 15. Están señalados el reactante, estado de transición e intermediarios y como se conectan a través del camino de reacción.



**Figura 15:** Camino de reacción resultante del cálculo IRC para DED durante la formación del intermediario.

## Parámetros de enlace y cargas NBO para Dietildiazirina (DED)

Las distancias de enlace para las estructuras de la reacción (2) se recogen en la tabla 14. Las cargas naturales (NBO) se recogen en la tabla 15 y los índices de enlace de Wiberg en la tabla 16.

**Tabla 14:** Longitudes de enlace para el reactante (R), estado de transición (ET) y producto (P) para la reacción de descomposición de dietildiazirina en fase gas a 407 °K obtenidas con MP2(full)/6-311+G(2df,2pd).

Longitudes de enlace (Å)			
	C <sub>1</sub> – N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> – N <sub>3</sub>	C <sub>1</sub> – N <sub>3</sub>
DED	1,488	1,258	1,483
ET	1,849	1,162	2,119
INT	3,084	1,121	3,056

Frecuencia imaginaria (cm<sup>-1</sup>): -513,9294

**Tabla 15:** Análisis poblacional: Cargas NBO

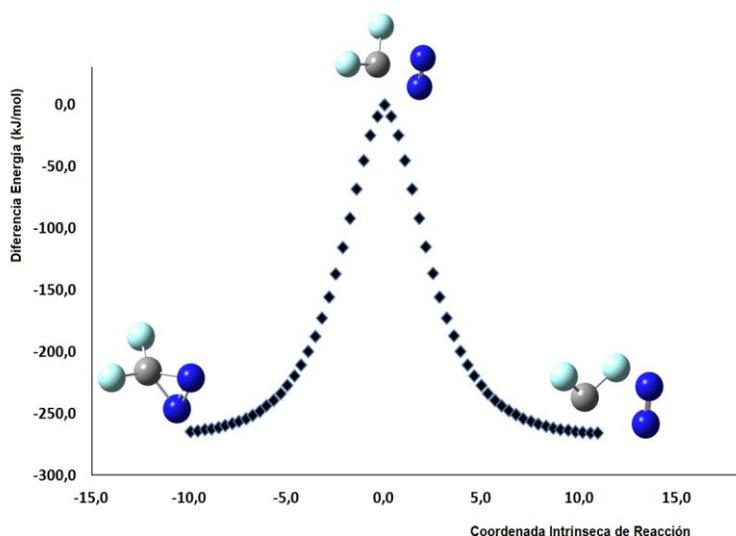
Cargas NBO			
	C <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>3</sub>
DED	0,206	0,131	0,131
ET	0,097	0,045	-0,026
INT	0,185	0,031	-0,022

**Tabla 16:** Índice de enlace de Wiberg del reactante (DED), estado de transición (ET) e Intermediario formado (INT) para la reacción de descomposición de dietildiazirina en fase gas a 407 °K obtenidas con MP2(full)/6-311+G(2df,2pd).

Índice de enlace de Wiberg			
	C <sub>1</sub> – N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> – N <sub>3</sub>	C <sub>1</sub> – N <sub>3</sub>
DED	0,960	1,978	0,961
ET	0,372	2,710	0,297
INT	0,000	3,020	0,013
Sincronicidad (Sy): 0,9561			

### Resultados Difluorodiazirina (DFD)

Los cálculos de Coordenada Intrínseca de Reacción (IRC) que se llevaron a cabo para verificar el estado de transición de la Difluorodiazirina se encuentra en la Figura 3. Están señalados el reactante, estado de transición e intermediarios y como se conectan a través del camino de reacción.

**Figura 16:** Camino de reacción resultante del cálculo IRC para DFD durante la formación del intermediario.

## Parámetros de enlace y cargas NBO para DFD

Valores de las cargas naturales (calculadas con NBO) para el sustrato (DFD), estado de transición (ET) y el intermediario formado (INT) durante la reacción de descomposición de difluorodiazirina en fase gas a 415 °K y obtenidas con MP2(full)/6-311+G(2df,2pd).

Las distancias de enlace para las estructuras de la reacción (3) se recogen en la tabla 17. Las cargas naturales (NBO) se recogen en la tabla 18 y los índices de enlace de Wiberg en la tabla 19.

**Tabla 17:** Longitudes de enlace para las estructuras de reacción 3. El reactante (DFD), estado de transición (ET) e Intermediario formado (INT) para la reacción de descomposición de DFD en fase gas a 415 °K obtenidas con MP2(full)/6-311+G(2df,2pd).

Longitudes de enlace (Å)			
	C <sub>1</sub> – N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> – N <sub>3</sub>	C <sub>1</sub> – N <sub>3</sub>
DFD	1,402	1,299	1,413
ET	1,983	1,174	1,638
INT	3,655	1,121	3,350
Frecuencia imaginaria (cm-1): -720,9234			

**Tabla 18:** Análisis poblacional: Cargas NBO.

Cargas NBO			
	C <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>3</sub>
DFD	0,988	-0,113	-0,112
ET	0,854	0,010	-0,057
INT	0,835	0,011	-0,011

**Tabla 19:** Índice de enlace de Wiberg del reactante (DFD), estado de transición (ET) e Intermediario formado (INT) para la reacción de descomposición de difluorodiazirina en fase gas a 415 °K obtenidas con MP2(full)/6-311+G(2df,2pd).

Índice de enlace de Wiberg			
	C <sub>1</sub> – N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> – N <sub>3</sub>	C <sub>1</sub> – N <sub>3</sub>
DFD	1,032	1,866	1,032
ET	0,511	2,429	0,625
INT	0,001	3,031	0,002
Sincronicidad (Sy): 0,9287			

Los carbenos son especies intermediarias altamente reactivas debido a su naturaleza deficientes de electrones. Pueden generarse carbenos por reacciones de  $\alpha$ -eliminación,

siendo las diazirinas sustratos que potencialmente pueden reaccionar por esta vía. Bajo algunas circunstancias ha sido discutido si los carbenos en realidad se forman, pero con un tiempo efímero de vida, o si en realidad la estructura del carbeno libre nunca se alcanza. Sin embargo la idea de un carbeno, aún como especie transitoria, se ha mantenido en la mente de los investigadores debido a que algunas reacciones producen un producto o combinación de productos que se pueden explicar planteando la formación de esta especie como intermediario. Sin embargo existe la posibilidad de que el átomo deficiente de electrones permanezca parcialmente unido a otro átomo (generalmente un metal) y, en estos casos, se aplica el término *carbenoide*.

La reacción de descomposición en estudio se describe mejor a través de un mecanismo de  $\alpha$ -eliminación, donde los enlaces C-N se rompen de manera casi simultánea puesto que el índice de sincronidad calculado es mayor a 0,9. Sin embargo, las estructuras tanto del estado de transición encontrado como del intermediario cuyas energías reproducen más de cerca los valores experimentales reportados no indican que haya formación de un carbeno libre, sino más bien de una especie tipo carbenoide. Dado que la reacción ocurre en la fase gas, la interacción del carbono deficiente de electrones con la molécula de nitrógeno saliente resulta en un arreglo más estable que el carbeno libre. La molécula de nitrógeno posee un enlace triple lo que la hace el donante apropiado en las cercanías del carbono deficiente que se comienza a generar. Esta interacción sería de naturaleza estabilizante y favorecería esta ruta de descomposición.

Los índices de enlace de Wiberg también parecen apoyar esta afirmación ya que en el Estado de Transición el carbeno en formación se encuentra todavía enlazado en un 30% aproximadamente al nitrógeno. Aún en el intermediario podemos observar que el carbono mantiene un grado pequeño de interacción con uno de los átomos de nitrógeno.

### **Análisis del Orden de Enlace**

El método NBO se utilizó para realizar el cálculo de los órdenes de enlace con los cuales se puede describir el progreso de la reacción.<sup>47,86-88</sup> Los índices de Wiberg fueron calculados utilizando el programa NBO<sup>47,48</sup> implementado en Gaussian 09. Las rupturas y formaciones de enlace que ocurren durante el mecanismo de la reacción pueden

representarse mediante el concepto de sincronicidad propuesto por Moyano y Col.<sup>92</sup> tal como se describe en las siguientes ecuaciones:

$$S_y = 1 - \left[ \sum_{i=1}^n |\delta B_i - \delta B_{av}| / \delta B_{av} \right] / 2n - 2$$

$\delta B_i$  indica el cambio en el orden de enlace  $i$  y  $n$  es el número de enlaces directamente involucrados en la reacción. El cambio relativo en el índice de enlace se obtiene de

$$\delta B_i = [B_i^{TS} - B_i^R] / [B_i^P - B_i^R]$$

Los superíndices R, TS y P indican reactante, estado de transición y producto respectivamente.

Tal como puede observarse en la tabla 6, en el estado de transición existe una interacción importante entre el carbono C1 y el nitrógeno N3. La molécula de nitrógeno se encuentra prácticamente formada con 2,42 enlaces (80%) pero conserva casi un 40% de interacción de enlace con el carbono C1. Esto puede deberse a un efecto estabilizante para el carbono que se encuentra en ese punto deficiente de electrones.

El concepto de sincronicidad se ha utilizado para ilustrar si una reacción que se espera que ocurra de una manera concertada muestra un desarrollo equivalente a lo largo de las diferentes coordenadas de reacción no. El parámetro  $S_y$  varía entre 0 y 1. Los valores  $S_y \approx 1$  son para el caso de las Reacciones concertadas; los valores  $S_y \approx 0$  son para el caso de procesos no sincrónicos. La sincronicidad global es un concepto general, sin embargo el análisis de los órdenes de enlace en las diferentes coordenadas de reacción describe el grado al cual un enlace en particular involucrado en la reacción está formado o roto en el estado de transición (ET). De acuerdo con esto, la reacción puede describirse como más avanzada en alguna de las coordenadas que en otras.<sup>52</sup> Los gráficos IRC para DMD y DED muestran la formación de un intermediario que se encuentra a un nivel de energía superior que el intermediario que se forma durante la reacción de descomposición de DFD. Así mismo, la progresión de las distancias de enlace parece indicar una diferencia

en el arreglo de los átomos durante el paso de sustrato a intermediario cuando comparamos los resultados de DMD y DED y se comparan con los de DFD. Estas diferencias en la estabilidad del intermediario claramente son paralelas a la capacidad de hacer resonancia del átomo de flúor: Este es un efecto estabilizante sobre el carbeno intermediario.

### Progresión de las distancia C1-N2 vs C1-N3

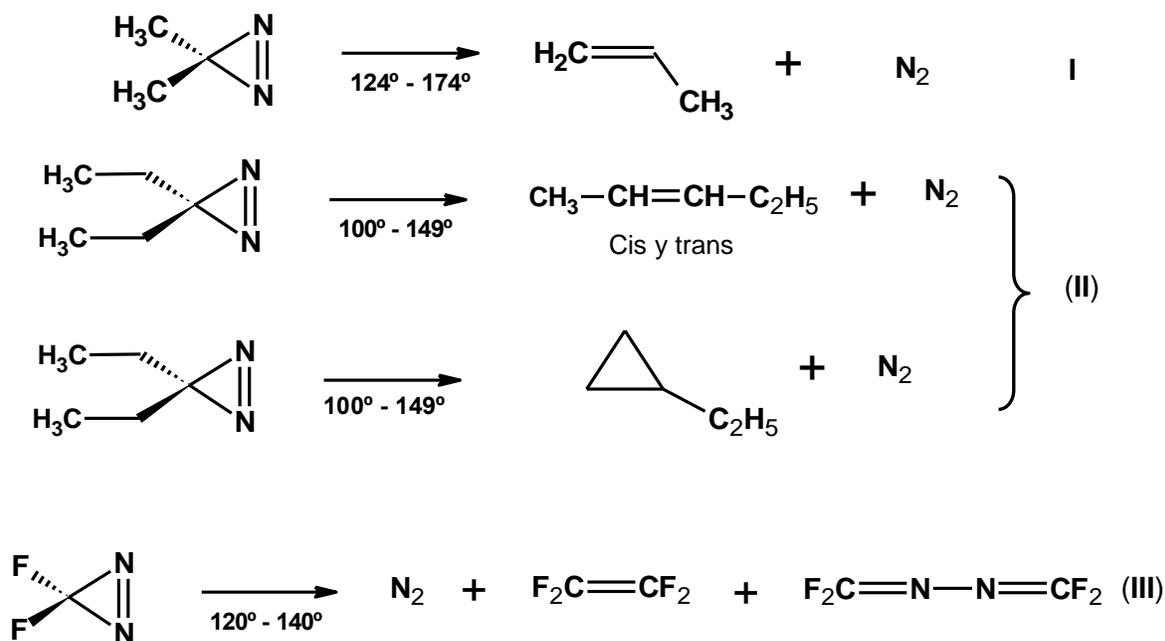
En las diazirinas DMD y DED el paso de sustrato a ET se caracteriza por una distancia más corta entre el C1 y el N2 que entre el C1 y el N3. Esto se invierte una vez que el ET pasa a formar el intermediario, en el cual la distancia C1-N3 es más corta que la distancia C1-N2. Así mismo, es el C3 el que conserva una interacción residual con el C1. Esto sugeriría un movimiento hacia afuera durante la formación del estado de transición con una disminución de la velocidad de alejamiento del N3 al pasar el ET. Esto no se observa en el caso de DFD, para el cual el movimiento de separación de los nitrógenos es más uniforme. Esta diferencia se puede atribuir al mencionado efecto de resonancia de los átomos de flúor.

## **Parte II. Paso 2 de Reacciones de Descomposición de Dimetildiazirina, Dietildiazirina y Difluorodiazirina**

El segundo paso de la reacción de descomposición de las diazirinas estudiadas es muy exotérmico e involucra el reordenamiento de los enlaces del intermediario. Sólo las consideraciones energéticas de los tipos de enlace que se están formando explica la diferencia de energía en este paso de la reacción. No se cuenta con resultados experimentales para comparar los valores de las energías de activación correspondientes, sin embargo se cuenta con los porcentajes de los diferentes productos provenientes de este reordenamiento.

El primer compuesto estudiado es la Dimetildiazirina. Este compuesto sólo produce un producto final, el propeno. Algunos estudios de la reacción de reordenamiento del dimetilcarbeno predicen una energía de activación muy pequeña, en concordancia con la exotermicidad de la reacción.

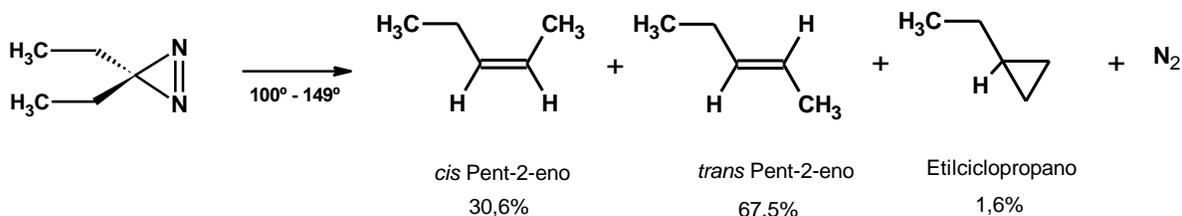
En la primera parte de este trabajo se realizó el estudio de la reacción de descomposición térmica, en fase gaseosa, de la dimetildiazirina (I), la dietildiazirina (II) y la difluorodiazirina (III). Estas Reacciones transcurren de manera unimolecular y homogénea, tal como lo revelan los estudios cinéticos realizados con las mismas.<sup>3,4,15</sup>



**Figura 17:** Reacciones de descomposición de tres diazirinas estudiadas. I, Dimetildiazirina; II, Dietildiazirina y III, Difluorodiazirina.

El análisis por computadora del mecanismo de esta reacción mostro que los valores experimentales se podían reproducir de manera razonable mediante un mecanismo en dos pasos: la formación de un intermediario carbeno que posteriormente sufre un rearrreglo interno para producir los alquenos correspondientes.<sup>4,14</sup>

Con la finalidad de completar este trabajo se procedió a modelar el segundo paso de la reacción. En este sentido, no se cuenta con datos cinéticos, sin embargo los resultados de la descomposición de la dietildiazirina podrían explicarse modelando la reacción ya que existe una distribución porcentual de los tres productos de la reacción. Los resultados obtenidos muestran una proporción relativa de 30,6% de cis Pent-2-eno, 67,5% de trans Pent-2-eno y 1,6% de etilciclopropano.



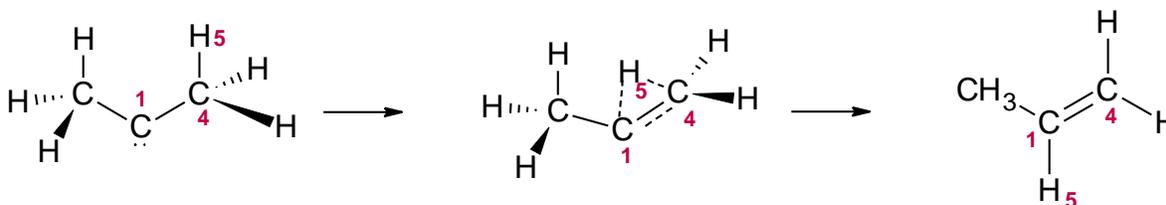
**Figura 18:** Productos de la descomposición de la dietildiazirina con sus respectivos porcentajes

El análisis de los productos de la reacción de descomposición de las diazirinas confirma la idea de que se forma un carbeno intermediario. Ya se ha empleado como argumento con anterioridad la formación de un carbeno intermediario con la base en el tipo de productos obtenidos, debido a que son productos provenientes de una migración interna de los átomos presentes. A pesar de que no existe evidencia, hasta los momentos, de la formación de carbeno en fase gas, los productos de la reacción se pueden explicar de la misma forma. Aparte de eso, los cálculos teóricos indican que la migración de hidrógeno no sucede durante el proceso de extrusión de nitrógeno.

El reordenamiento del carbeno es un proceso muy exotérmico, lo cual se puede deducir a partir de los enlaces que se forman al pasar a producto. Se ha determinado la energía del desplazamiento de hidrógeno para formar propeno a partir de dimetilcarbeno resultando en un valor de 7,4 kcal/mol (30,961 kJ/mol).<sup>93</sup> Este estudio es, sin embargo en fase líquida y la reacción promovida por fotólisis, por lo que no se puede utilizar ese valor para hacer comparaciones con las reacciones en fase gas; sólo es un valor referencial. Adicionalmente se reporta la existencia de un efecto isotópico mayor de 3, lo cual es posible cuando se presenta efecto túnel. Las diferencias encontradas entre los valores calculados de la energía de activación para estos reordenamientos y los valores experimentales han sido atribuidas a la contribución del fenómeno de túnel propio de las partículas de menor masa como lo es el átomo de hidrógeno.<sup>94</sup>

#### - Parámetros cinéticos y termodinámicos

Se tabularon los valores obtenidos en los tres métodos seleccionados. El resultado obtenido muestra que durante la migración, el hidrógeno se mantiene en el plano perpendicular al plano en el que se está formando el doble enlace, según el siguiente esquema:



**Esquema 2:** Transferencia de hidrógeno desde un grupo metilo al carbono central.

Los valores obtenidos para los parámetros cinéticos tanto para la dimetildiazirina (DMD) como para la dietildiazirina (DED) se muestran en la tabla 20.

Los niveles de teoría seleccionados, CAM-B3LYP/6-311G(d,p), CBS-QB3 y G3 muestran resultados concordantes tanto con lo reportado en la literatura como con los porcentajes de productos obtenidos experimentalmente. La metodología G3, que resultó ser la que reproduce mejor los valores experimentales de la energía de activación puede utilizarse como valor referencial.

En el caso de la dimetildiazirina, se observa que la transferencia 1,2 de hidrógeno requiere de unos 30 kJ/mol. Esto coloca a esta transferencia como paso rápido de la reacción ya que la energía requerida está por debajo de la energía de activación de la reacción. Adicionalmente este es un paso exotérmico. Por otro lado se debe considerar la posibilidad de que se produzca efecto túnel, lo cual facilitaría este rearrreglo. En el caso de la dietildiazirina, se puede afirmar que el desplazamiento 1,2 de hidrógeno también es un paso rápido que ocurre luego de la formación del carbeno intermediario. Adicionalmente los porcentajes obtenidos experimentalmente de los productos finales pueden ser explicados con base en las diferencias de energías de activación correspondientes a este segundo paso. Para la formación del *trans*-pent-2-eno (67,5% del producto) el resultado del cálculo arroja una energía de activación nula o negativa. Esto se encuentra de acuerdo con algunos autores que postulan que esta transferencia debe tener una energía de activación muy baja.<sup>71-72</sup> Luego, para la formación del *cis*-pent-2-eno (30,6% del producto) se obtienen valores de energía de activación pequeños, entre 4,6 y 8,0 kJ/mol resultando en el segundo producto en orden de abundancia. La formación del *cis*-pent-2-eno requiere que el intermediario cambie su conformación para que ocurra la migración de otro hidrógeno. Esto puede afectar su facilidad de migración y por eso el producto es menos abundante. Por último tenemos el etilciclopropano (1,6% del producto) el cual se produce mediante una reacción de inserción la cual requiere de una mayor energía de

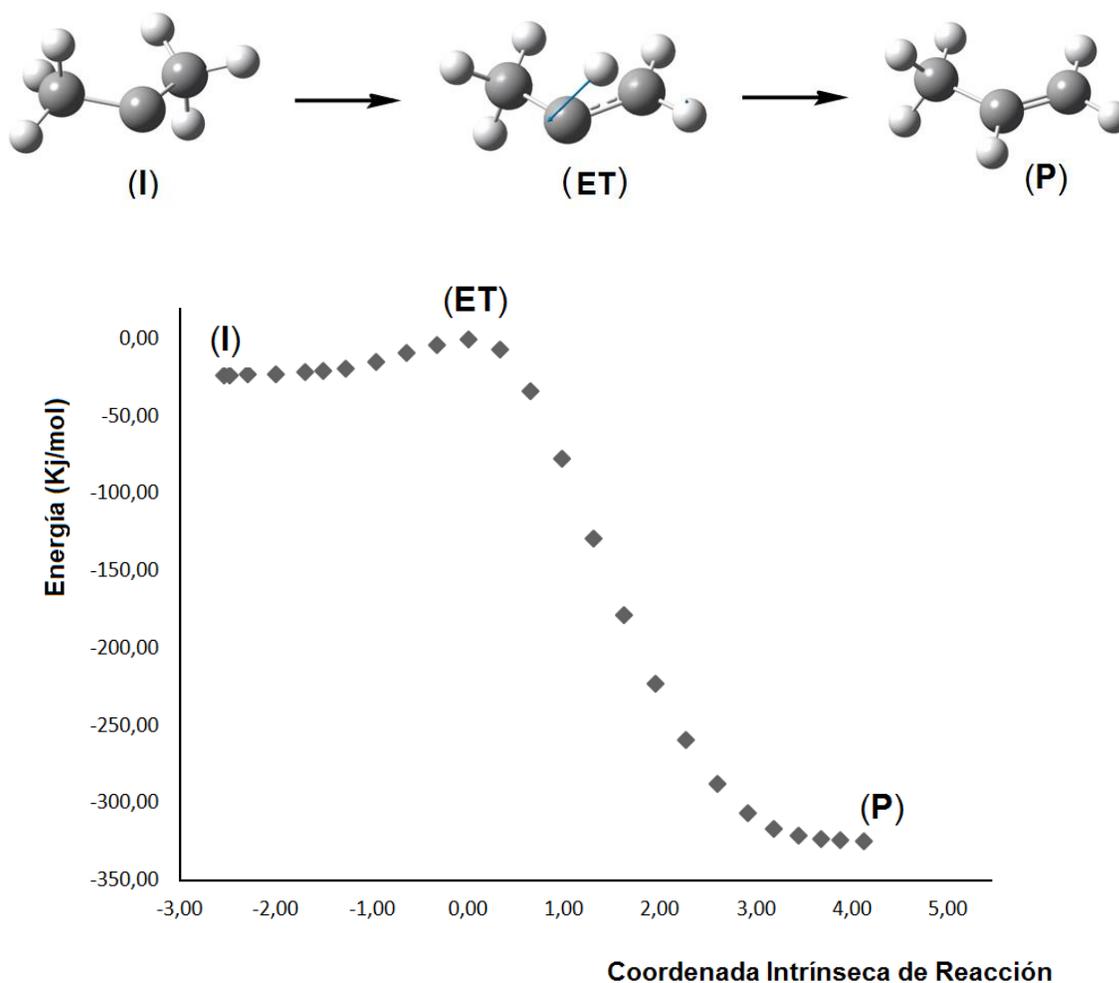
activación ya que involucra el rompimiento de un enlace C-H. Los resultados teóricos se encuentran de acuerdo con esto.

**Tabla 20:** Parámetros cinéticos y termodinámicos para el rearrreglo del dimetilcarbeno a 423 °K y para el dietilcarbeno a 407 °K.

Método	Bases	Ea kJ/mol	Log A	$\Delta H^\ddagger$ kJ/Kmol	$\Delta S^\ddagger$ J/mol	$\Delta G^\ddagger$ kJ/mol
<b>Conversión de DMD en propeno</b>						
CAM-B3LYP	6-311G(d,p)	32,1	12,92	28,6	-8,82	32,3
	6-311++G(d,p)	32,9	12,92	29,4	-8,84	33,1
CBS-QB3		28,7	12,89	25,2	-9,44	29,2
G3		29,6	12,87	26,1	-9,78	30,2
<b>Conversión de DED en <i>cis</i>Pent-2-eno</b>						
CAM-B3LYP	6-311G(d,p)	5,6	13,02	2,3	-6,33	4,8
	6-311++G(d,p)	4,6	12,77	1,3	-11,24	5,8
CBS-QB3		6,9	12,85	3,6	-9,54	7,4
G3		8,0	13,04	4,7	-6,01	7,1
<b>Conversión de DED en <i>trans</i>Pent-2-eno</b>						
Experimental						
CAM-B3LYP	6-311G(d,p)	-2,1	12,65	-5,4	-13,48	-0,1
	6-311++G(d,p)	-2,7	12,39	-6,0	-18,35	1,3
CBS-QB3		-1,0	12,54	-4,3	-15,64	1,9
G3		0,1	12,56	-3,2	-15,22	2,9
<b>Conversión de DED en Etilciclopropano</b>						
Experimental						
CAM-B3LYP	6-311G(d,p)	31,4	12,21	28,1	-21,80	36,7
	6-311++G(d,p)	32,0	11,97	28,7	-26,44	39,2
CBS-QB3		21,9	12,03	18,6	-25,37	28,7
G3		24,5	11,91	21,2	-27,59	32,2

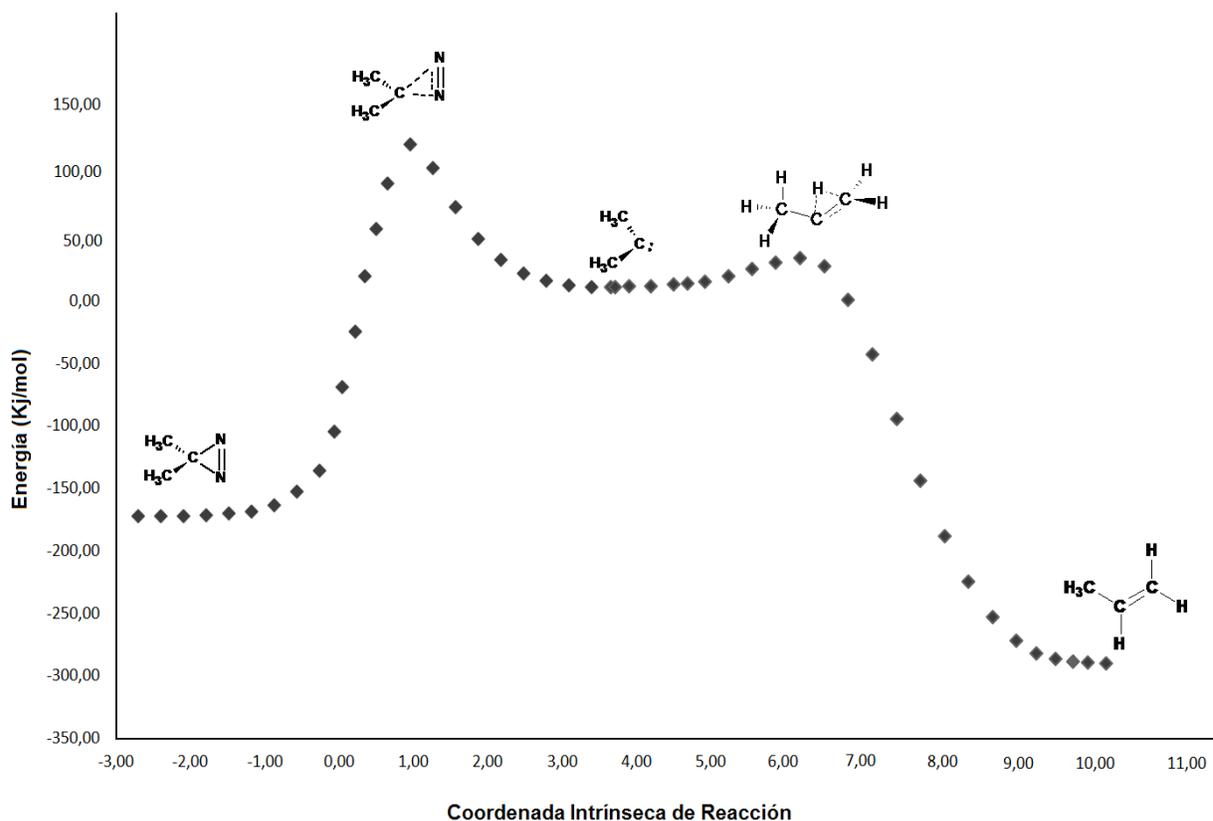
En la Figura 19 se muestran las estructuras optimizadas involucradas en el segundo paso de la reacción, Carbeno Intermediario, (I), Estado de Transición (ET), con su

correspondiente Vector de Transición y el Producto (P). Los cálculos de Coordenada Intrínseca de Reacción (IRC) se llevaron a cabo para verificar los estados de transición (ver figura 19) donde se observa como los reactantes, estado de transición e intermediarios se conectan a través del camino de reacción.



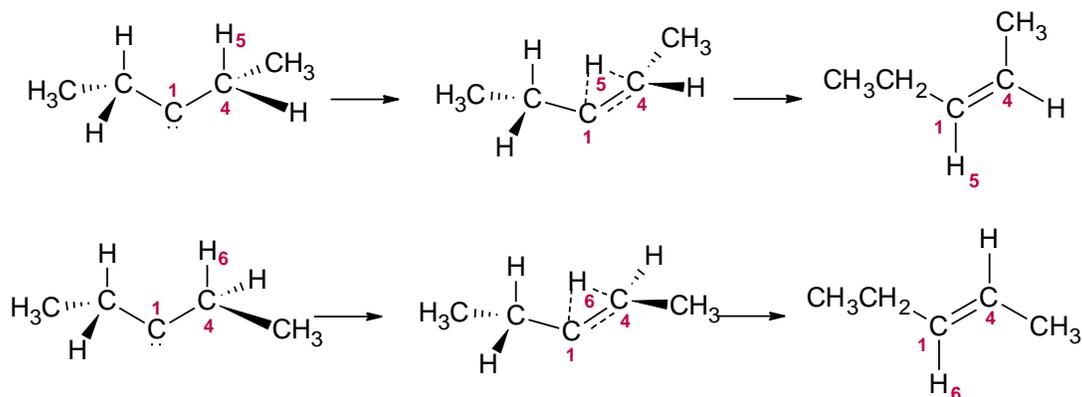
**Figura 19:** Coordenada Intrínseca de Reacción para la transformación de dimetilcarbeno en propeno.

La reunión de estos datos obtenidos para proponer el mecanismo del primer paso en conjunto con estos últimos resultados permite proponer un perfil bidimensional de la superficie de energía potencial para esta reacción. Este perfil tendrá un aspecto similar al que se muestra en la figura 20.



**Figura 20:** Superficie de energía Potencial para la reacción de DMD estudiada

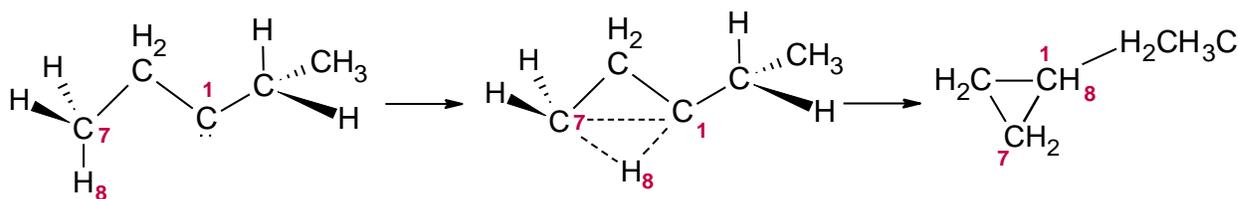
**Dietildiazirina:** En el caso de la dietildiazirina se observan dos tipos de producto: el producto obtenido por desplazamiento 1,2 de un hidrógeno y el producto de inserción del carbeno entre un carbono y un hidrógeno.



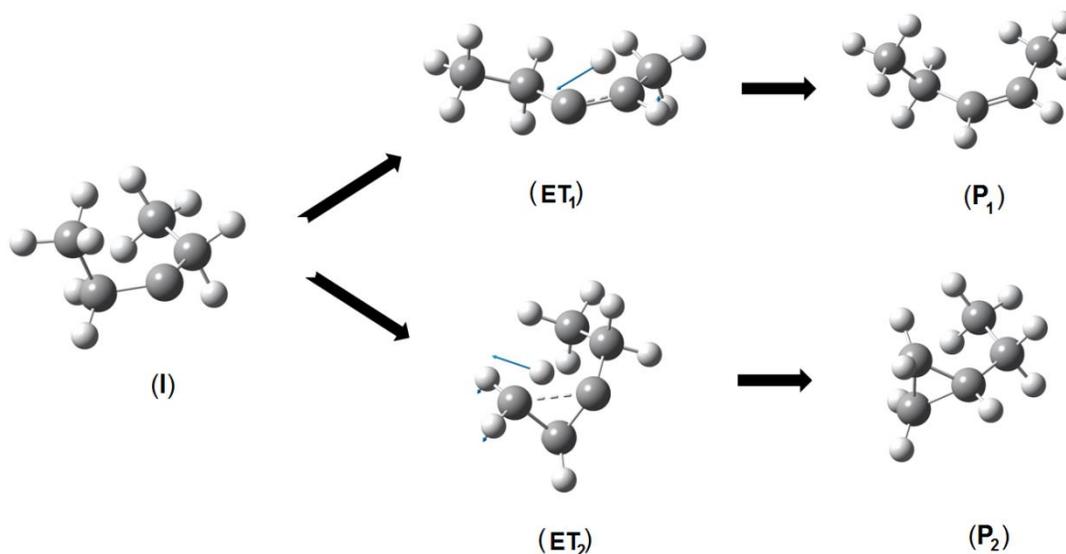
**Esquema 3:** Transferencia de hidrógeno para formar los dos alquenos, producto de la descomposición de dietildiazirina.

En el caso del desplazamiento 1,2 de hidrógeno el estado de transición obtenido proviene de un mecanismo semejante al del caso de la dimetildiazirina. Durante la migración, el hidrógeno se mantiene en el plano perpendicular al plano en el que se está formando el doble enlace (ver Esquema 3).

La reacción de inserción produce un estado de transición donde se observa el movimiento de un átomo de hidrógeno desde el metilo terminal y el acercamiento de los átomos de carbono para formar el ciclo, según el esquema 3:



**Esquema 4:** Inserción del carbeno en el metilo terminal

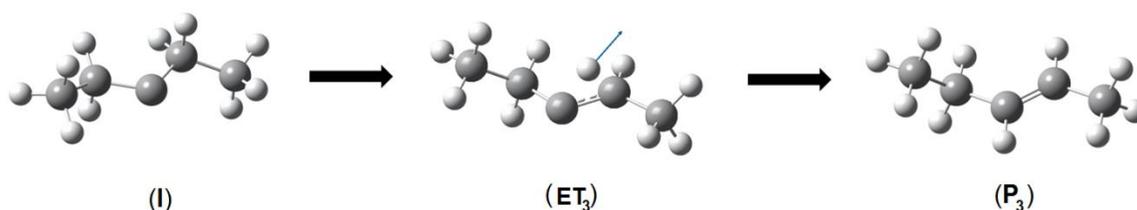


**Figura 21:** Intermediario (I), estados de transición ( $ET_n$ ) y Producto ( $P_n$ ) para dos de los productos de descomposición.

En el caso de la dietildiazirina se verificaron los estados de transición obtenidos calculando sus respectivas coordenadas intrínsecas de reacción (IRC). Las figuras 21 y 22 muestran las estructuras optimizadas involucradas en el segundo paso de la reacción,

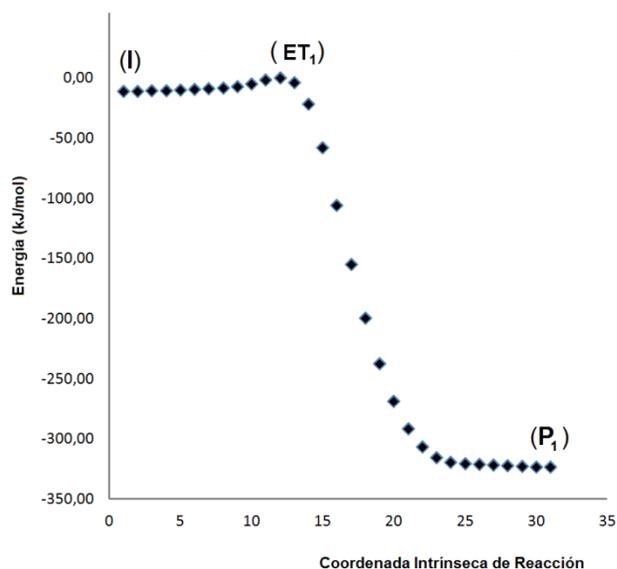
Carbeno Intermediario, (I), Estado de Transición (ET), con su correspondiente Vector de Transición y el Producto (P), para cada caso. En la figura 21 se observan dos productos, el cis Pent-2-eno y el etilciclopropano, provenientes del desplazamiento de hidrógeno 1,2 y de la reacción de inserción.

En la figura 22 se observa el producto trans Pent-2-eno, provenientes del desplazamiento de hidrógeno 1,2. Comparando  $ET_1$  (figura 21) con  $ET_3$  (figura 22) puede observarse que para la formación de este producto es necesario un cambio conformacional en el intermediario (I).



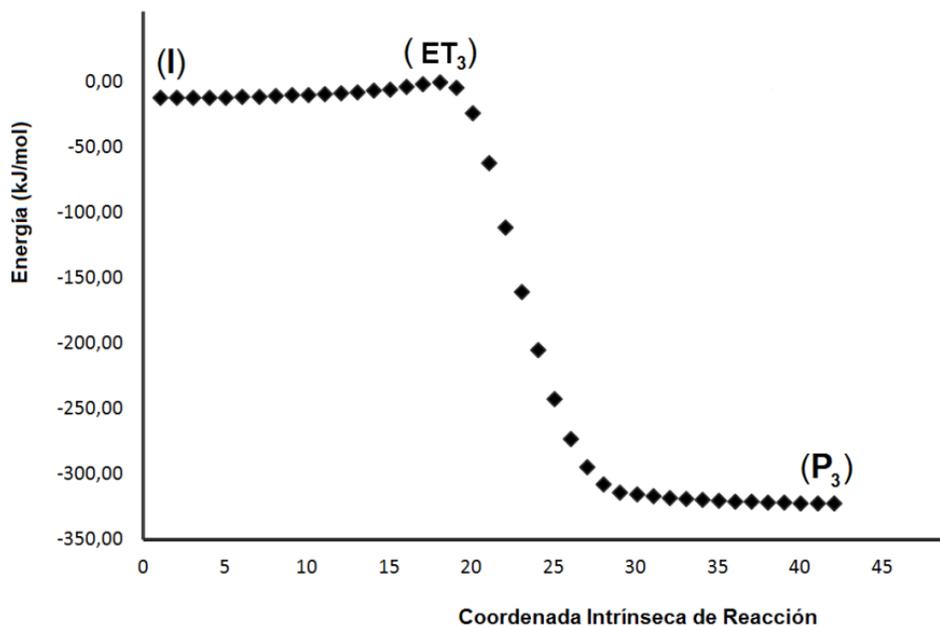
**Figura 22:** Intermediario (I), estado de transición ( $ET_3$ ) y Producto ( $P_3$ ) para la formación de trans pen-2-eno.

Los cálculos de Coordenada Intrínseca de Reacción (IRC) se llevaron a cabo para verificar los estados de transición (ver figuras 23, 24 y 25) donde se observa como los reactantes, estado de transición e intermediarios se conectan a través del camino de reacción.

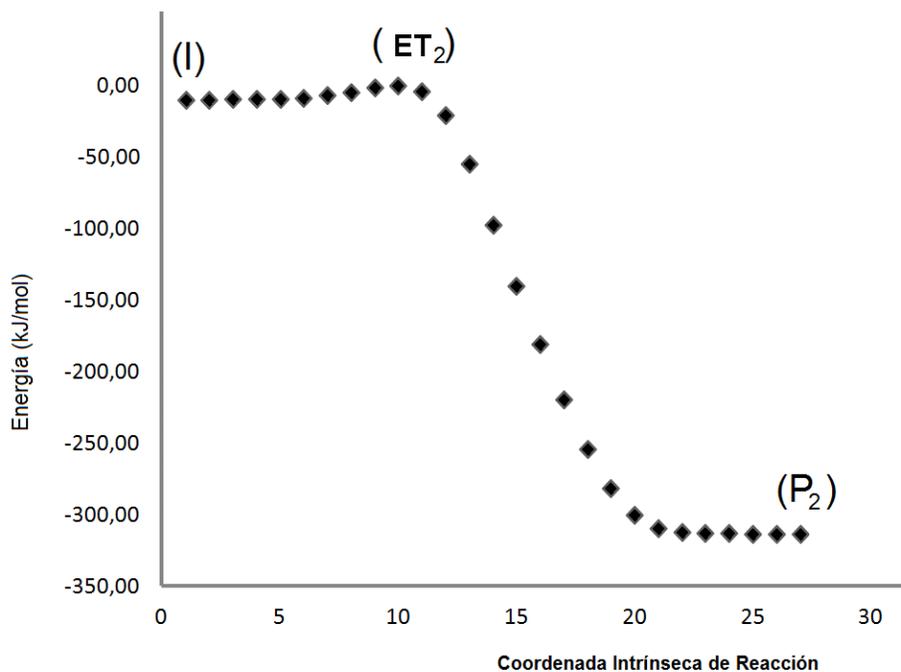


**Figura 23:** Coordenada Intrínseca de Reacción para la transformación de

dietilcarbeno en cis Pent-2-eno.



**Figura 24:** Coordenada Intrínseca de Reacción para la transformación de dietilcarbeno en Etilciclopropano.



**Figura 25:** Coordenada Intrínseca de Reacción para la transformación de dietilcarbeno en trans pent-2-eno.

## Parámetros de enlace y cargas NBO para Dimetildiazirina

Resultados obtenidos del análisis poblacional: distancias, órdenes de enlace y valores de las cargas naturales (calculadas con NBO)<sup>86-89</sup> para el Intermediario (carbano), estado de transición (ET) y el alqueno producto del segundo paso de la reacción de descomposición de dimetildiazirina en fase gas a 423 °K y obtenidas con MP2/6-311++G(d,p).

**Tabla 21:** Distancias de enlace para el Intermediario (carbano), estado de transición (ET) y el alqueno producto del segundo paso de la reacción de descomposición de dimetildiazirina en fase gas a 423 °K y obtenidas con MP2/6-311++G(d,p)

Longitudes de enlace (Å)			
	C <sub>1</sub> – H <sub>5</sub>	C <sub>1</sub> – C <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> – H <sub>5</sub>
INT	2,213	1,476	1,101
ET	1,338	1,403	1,254
Propeno	1,090	1,341	2,096
Frecuencia imaginaria (cm-1):-1448,59			

**Tabla 22:** Análisis poblacional: Resultado de las cargas naturales para el segundo paso de la descomposición de dimetildiazirina.

Cargas NBO			
	C <sub>1</sub>	C <sub>4</sub>	H <sub>5</sub>
INT	0,170	-0,672	0,164
ET	-0,172	-0,402	0,722
Propeno	-0,143	-0,373	0,167

**Tabla 23:** Índice de enlace de Wiberg<sup>15,16</sup> para Intermediario, estado de transición (ET) y producto (P) para el paso 2 de la reacción de descomposición de dimetildiazirina en fase gas a 423 °K obtenidas con MP2/6-311++G(d,p).

Índice de enlace de Wiberg			
	C <sub>1</sub> – H <sub>5</sub>	C <sub>1</sub> – C <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> – H <sub>5</sub>
INT	0,036	1,102	0,935
ET	0,345	1,435	0,578
Propeno	0,936	1,983	0,006
Sincronicidad (Sy): 0,965			

## Parámetros de enlace y cargas NBO para Dietildiazirina

a) Reacción de formación del *cis* Pent-2-eno

Resultado del análisis de NBO. Se reportan las distancias, órdenes de enlace y las cargas naturales (calculadas con NBO) para el Intermediario (carbeno), estado de transición (ET) y el alqueno (*cis* pent-2-eno) producto del segundo paso de la reacción de descomposición de dietildiazirina en fase gas a 398 °K y obtenidas con MP2/6-311++G(d,p).

**Tabla 24:** Distancias de enlace para el Intermediario (carbeno), estado de transición (ET) y el *cis* pent-2-eno producto del segundo paso de la reacción de descomposición de dietildiazirina en fase gas a 398 °K y obtenidas con MP2/6-311++G(d,p)

Longitudes de enlace (Å)			
	C <sub>4</sub> – H <sub>5</sub>	C <sub>1</sub> – C <sub>4</sub>	C <sub>1</sub> – H <sub>5</sub>
INT	1,095	1,496	2,032
ET	1,230	1,409	1,378
CisPent-2-eno	2,082	1,342	1,091
Frecuencia imaginaria (cm-1): -694,13			

**Tabla 25:** Análisis poblacional: Resultado de las cargas naturales para el segundo paso de la descomposición de dietildiazirina durante la formación de *cis* pent-2-eno.

Cargas NBO			
	C <sub>1</sub>	C <sub>4</sub>	H <sub>5</sub>
INT	0,206	-0,524	0,218
ET	-0,119	-0,280	0,259
CisPent-2-eno	-0,171	-0,168	0,171

**Tabla 26:** Índice de enlace de Wiberg para Intermediario, estado de transición (ET) y producto (P) para el paso 2 de la reacción de descomposición de dietildiazirina en fase gas a 398 °K obtenidas con MP2/6-311++G(d,p).

Índice de enlace de Wiberg			
	C <sub>4</sub> – H <sub>5</sub>	C <sub>1</sub> – C <sub>4</sub>	C <sub>1</sub> – H <sub>5</sub>
INT	0,9017	1,0773	0,0314
ET	0,6095	1,3790	0,3030
CisPent-2-eno	0,0053	1,9415	0,9362
Sincronicidad (Sy): 0,961			

b) Reacción de formación del *trans* Pent-2-eno

Resultado del análisis de NBO. Se reportan las distancias, órdenes de enlace y las cargas naturales (calculadas con NBO) para el Intermediario (carbeno), estado de transición (ET) y el alqueno (*trans* pent-2-eno) producto del segundo paso de la reacción de descomposición de dietildiazirina en fase gas a 398 °K y obtenidas con MP2/6-311++G(d,p).

**Tabla 27:** Distancias de enlace para el Intermediario (carbeno), estado de transición (ET) y el *trans* pent-2-eno producto del segundo paso de la reacción de descomposición de dietildiazirina en fase gas a 398 °K y obtenidas con MP2/6-311++G(d,p)

Longitudes de enlace (Å)			
	C <sub>4</sub> – H <sub>6</sub>	C <sub>1</sub> – C <sub>4</sub>	C <sub>1</sub> – H <sub>6</sub>
INT	1,089	1,496	2,087
ET	1,253	1,400	1,325
<i>trans</i> Pent-2-eno	2,097	1,339	1,092
Frecuencia imaginaria (cm-1): -632,76			

**Tabla 28:** Análisis poblacional: Resultado de las cargas naturales para el segundo paso de la descomposición de dietildiazirina durante la formación de *trans* pent-2-eno.

Cargas NBO			
	C <sub>1</sub>	C <sub>4</sub>	H <sub>6</sub>
INT	0,206	-0,524	0,205
ET	-0,185	-0,213	0,257
<i>trans</i> Pent-2-eno	-0,169	-0,165	0,164

**Tabla 29:** Índice de enlace de Wiberg para Intermediario, estado de transición (ET) y producto (P) para el paso 2 de la reacción de descomposición de dietildiazirina en fase gas a 398 °K obtenidas con MP2/6-311++G(d,p).

Índice de enlace de Wiberg			
	C <sub>4</sub> – H <sub>6</sub>	C <sub>1</sub> – C <sub>4</sub>	C <sub>1</sub> – H <sub>6</sub>
INT	0,9148	1,0773	0,0236
ET	0,5556	1,4027	0,3574
<i>trans</i> Pent-2-eno	0,0062	1,9395	0,9344
Sincronicidad (Sy): 0,979			

c) Reacción de formación del Etilciclopropano

Resultado del análisis de NBO. Se reportan las distancias, órdenes de enlace y las cargas naturales (calculadas con NBO) para el Intermediario (carbeno), estado de transición (ET) y el producto de inserción (Etilciclopropano) obtenido en el segundo paso de la reacción de descomposición de dietildiazirina en fase gas a 398 °K y obtenidas con MP2/6-311++G(d,p).

**Tabla 30:** Distancias de enlace para el Intermediario (carbeno), estado de transición (ET) y el etilciclopropano producto del segundo paso de la reacción de descomposición de dietildiazirina en fase gas a 398 °K y obtenidas con MP2/6-311++G(d,p)

Longitudes de enlace (Å)			
	C <sub>7</sub> – H <sub>8</sub>	C <sub>1</sub> – C <sub>7</sub>	C <sub>1</sub> – H <sub>8</sub>
INT	1,083	2,425	2,633
ET	1,179	1,871	1,471
Etilciclopropano	3,869	1,502	1,089
Frecuencia imaginaria (cm-1): -610,51			

**Tabla 31:** Análisis poblacional: Resultado de las cargas naturales para el segundo paso de la descomposición de dietildiazirina durante la formación de etilciclopropano.

Cargas NBO			
	C <sub>1</sub>	C <sub>7</sub>	H <sub>8</sub>
INT	0,206	-0,491	0,186
ET	-0,107	-0,455	0,253
Etilciclopropano	-0,203	-0,368	0,183

**Tabla 32:** Índice de enlace de Wiberg para Intermediario, estado de transición (ET) y producto (P) para el paso 2 de la reacción de descomposición de dietildiazirina en fase gas a 398 °K obtenidas con MP2/6-311++G(d,p).

Índice de enlace de Wiberg			
	C <sub>7</sub> – H <sub>8</sub>	C <sub>1</sub> – C <sub>7</sub>	C <sub>1</sub> – H <sub>8</sub>
INT	0,951	0,044	0,002
ET	0,690	0,357	0,226
Etilciclopropano	0,004	0,987	0,934
Sincronicidad (Sy): 0,913			

El estudio de la segunda etapa de la reacción de descomposición de las diazirinas ha tenido como resultados algunos datos interesantes. En primer lugar, para la descomposición de la Dimetildiazirina se pudo completar la superficie de energía potencial correspondiente a esta reacción. A partir de los resultados del primer paso de esta reacción, se llegó a la conclusión que la formación del estado de transición para el paso lento no involucra el movimiento ni cambio de posición del hidrógeno. Esta migración es posterior a la formación del complejo activado y ocurre con gran rapidez. Ensayos de descomposición de Dimetildiazirina en fase condensada reportan una energía de activación para este desplazamiento 1,2 de hidrógeno de alrededor de 7,4 kcal/mol (30,961 kJ/mol).<sup>71</sup> Los valores obtenidos en este trabajo en fase gas, se acercan a este valor reportado coincidiendo en que esta energía es pequeña. No se puede derivar ninguna conclusión respecto a este resultado ya que las condiciones no son comparables, sin embargo, se puede decir que el resultado obtenido explica razonablemente la gran rapidez de esta reacción. Adicionalmente, esta transferencia de hidrógeno puede ocurrir mediante el fenómeno de túnel, ya que se trata de una partícula liviana y se ha demostrado un efecto isotópico mayor de 2, al menos en solución.

Por otro lado tenemos el caso de la Dietildiazirina, la cual da como producto tres compuestos, dos alquenos, isómeros *cis* y *trans* y un cicloalcano. Las proporciones reportadas de estos tres productos son de 30,6% de *cis* Pent-2-eno, 67,5% de *trans* Pent-2-eno y 1,6% de Etilciclopropano. Estos resultados pueden explicarse al observar las energías de activación teóricas calculadas para el proceso de rearreglo. En el caso del *trans* pent-2-eno la energía de activación es virtualmente cero, lo cual indica que es un proceso muy rápido y se espera que el producto sea el mayoritario. Luego tenemos dos valores de energía de activación bajos para la formación de los otros dos productos, pero suficientemente diferentes como para justificar la diferencia de porcentaje observado. Así, los resultados obtenidos para la migración 1,2 de hidrógeno durante la formación del *cis* pent-2-eno están entre 4,6-8,0 kJ/mol, mientras que para la reacción de inserción que produce el etilciclopropano es unas 3 veces mayor (21,9-32,0 kJ/mol).

El análisis poblacional y los índices de enlace de Wiberg parecen aportar también un dato interesante. Es común la idea de que en este desplazamiento de hidrógeno 1,2, el hidrógeno se transfiere como hidruro siendo este el movimiento que impulsa la reacción. Sin embargo y para estas diazirinas, la carga que se desarrolla en el hidrógeno al pasar

de intermediario a producto es positiva. Esto lleva a la conclusión de que el hidrógeno se está transfiriendo con más carácter de protón que de hidruro. La reacción de la Dimetildiazirina alcanza el ET de manera algo más tardía y se puede observar sobre el hidrógeno una carga de 0,72 lo cual es casi una carga positiva neta. En este estado de transición el hidrógeno ya ha formado un 57% del enlace con el carbono 1. En el caso de la dietildiazirina el ET se alcanza de manera más temprana y se observa que el enlace entre el hidrógeno y el carbono al que migra sólo se ha desarrollado cerca de un 30%. En este caso la carga positiva sobre el átomo de hidrógeno es más baja.

### Parte III. Mecanismo de la Reacción de Descomposición para una Serie de Alquilclorodiazirinas seleccionadas

Como parte de este trabajo, se investiga la influencia de un heteroátomo en la reacción de descomposición de las diazirinas. Para ello se utiliza una serie de 3-cloro-3-alquildiazirinas (Tabla 33) a través de las cuales se propone encontrar más datos sobre el mecanismo de descomposición. Experimentalmente sólo existe evidencia de la formación de un carbeno intermediario para el caso de la diazirina misma.<sup>17</sup> En este sentido se evaluará el efecto de la introducción de un elemento electronegativo como el cloro y si la reacción continúa siendo unimolecular.

**Tabla 33:** 3-cloro-3-alquildiazirinas utilizadas en este estudio

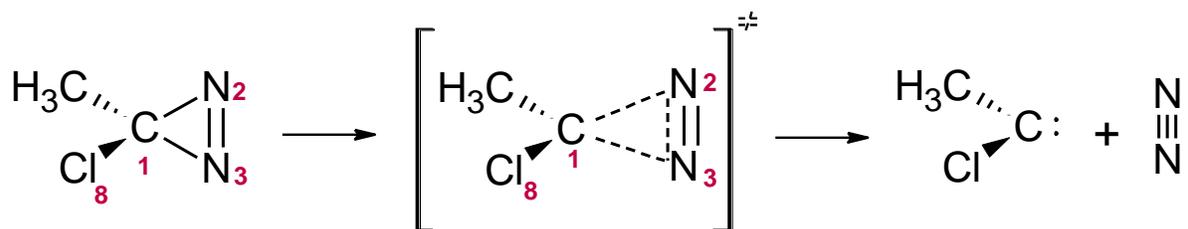
Estructura	Nombre IUPAC	Ref
	3-cloro-3-metil-3 <i>H</i> -diazireno	17
	3-cloro-3-etil-3 <i>H</i> -diazireno	18
	3-cloro-3-propil-3 <i>H</i> -diazireno	18
	3-cloro-3-(propan-2-il)-3 <i>H</i> -diazireno	18
	3- <i>tert</i> -butil-3-cloro-3 <i>H</i> -diazireno	18

La cinética de reacción de descomposición de las clorodiazirinas ha sido estudiada y los resultados muestran que la reacción ocurre a través de un mecanismo unimolecular y homogéneo. Los derivados alquílicos de cadenas superiores a dos átomos de carbono

producen un pequeño porcentaje de estructuras con ciclopropano además del alqueno mayoritario. Este producto cíclico es un argumento a favor de la propuesta de un intermediario de tipo carbeno ya que los carbenos tienden a producir productos de inserción a los enlaces C–H. La presencia del átomo de cloro puede aportar información adicional sobre el efecto que este sustituyente tiene sobre la reacción. Se espera que tenga un efecto estabilizante comparado con H o con otro grupo alquílico. Cuando se comparan las energías de activación de 3-cloro-3-metildiazirina (31 kcal/mol) con la de 3,3-dimetildiazirina (33,16 kcal/mol) se observa que la diferencia son unas 2 kcal/mol. Si se considera que los efectos estabilizantes se aprecian poco en la fase gas, esta podría ser una confirmación del mecanismo.

Los parámetros de Arrhenius obtenidos para 3-cloro-3-etildiazirina, 3-cloro-3-propildiazirina y para 3-cloro-3-isopropildiazirina tienen valores bastante cercanos. No es de valor buscar significado a estas pequeñas diferencias. En el caso de 3-cloro-3-*tert*-butildiazirina produce parámetros de Arrhenius que lucen significativamente diferentes a los del grupo análogo anterior. Sin embargo, aun en este caso la velocidad de descomposición no presenta diferencias significativas con respecto al resto de la serie.

Por otro lado, el valor del factor pre-exponencial A obtenido es de  $10^{14,135}$ . Este valor es interpretado diciendo que esta descomposición tiene una entropía de activación relativamente pequeña, lo cual sugiere que no se generan nuevas rotaciones en el estado de transición. Se confirma el mecanismo propuesto en la primera parte de este trabajo. Un mecanismo en dos pasos donde se produce la salida del nitrógeno en el primer paso formando un intermediario de tipo carbeno. El segundo paso se produce con rapidez a partir de aquí dado que este tipo de Reacciones son altamente exotérmicas.



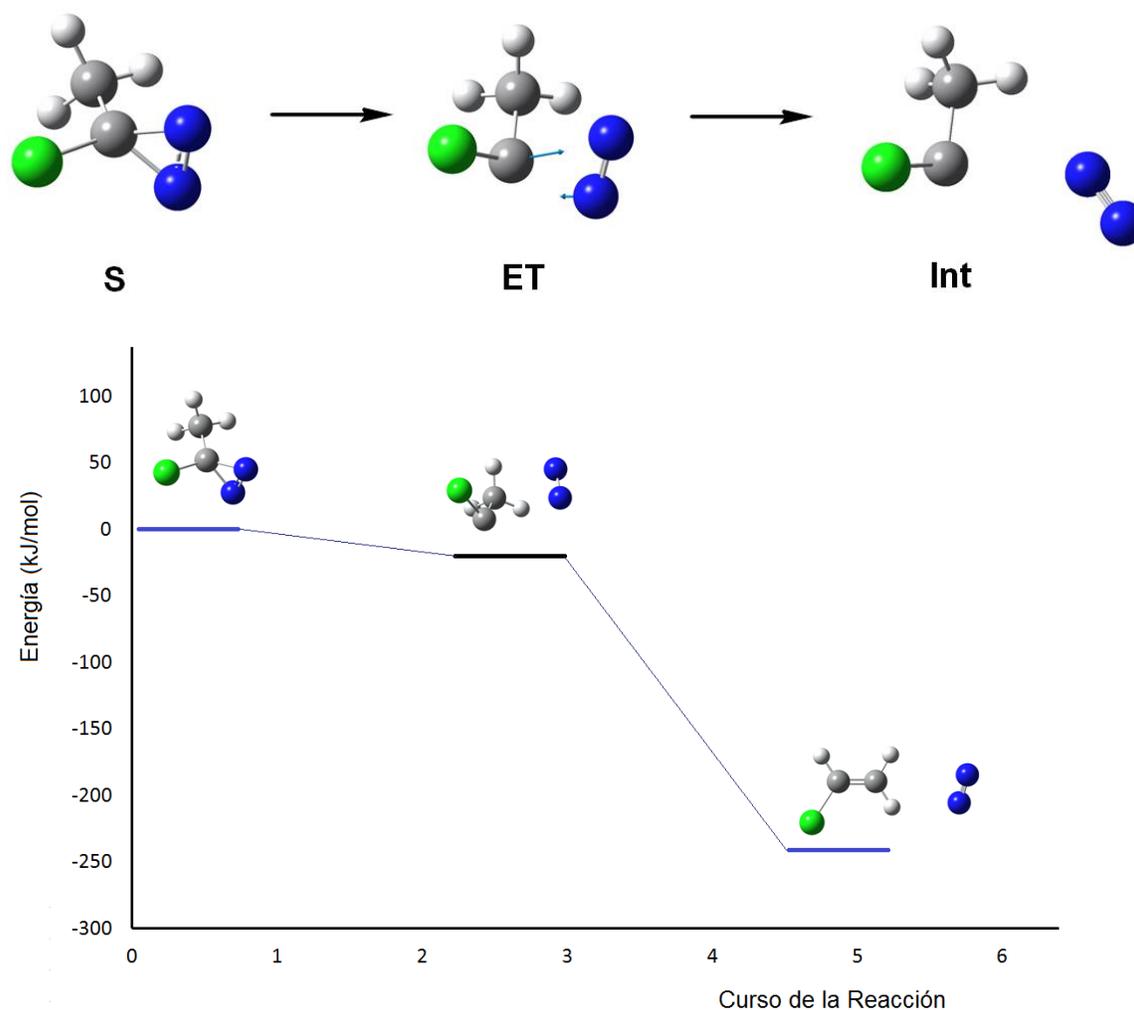
La descomposición de 3-cloro-3-*t*-butildiazirina produjo parámetros de Arrhenius que parecen diferentes de otros compuestos similares a los que se les analiza su reacción de descomposición en condiciones parecidas. A pesar de eso la velocidad de

descomposición es semejante. La dispersión de los resultados experimentales en este caso se ha explicado debido a que entre los productos hay compuestos que no son tan volátiles y esto puede haber afectado los resultados obtenidos.<sup>18</sup>

En el presente trabajo se estudia con métodos computacionales la reacción de descomposición unimolecular de esta serie de moléculas.

- Parámetros cinéticos y termodinámicos

Los resultados cinéticos obtenidos para las 3-cloro-3-alkildiazirinas utilizando el mecanismo 2 a los diferentes niveles de teoría se muestran en la tabla 34.

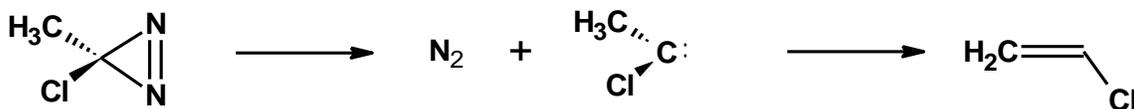


**Figura 26:** SEP para la descomposición de CMD a través del mecanismo 2 (datos obtenidos con G3)

**Tabla 34:** Parámetros cinéticos y termodinámicos para las 3-Cloro-3-alkildiazirinas durante la descomposición en fase gas.

Método	Bases	Ea kJ/mol	Log A	$\Delta H^\ddagger$ kJ/Kmol	$\Delta S^\ddagger$ J/mol	$\Delta G^\ddagger$ kJ/mol
<b>3-Cloro-3-metildiazirina</b>						
<b>Experimental</b>		<b>130,0</b>	<b>14,14</b>	<b>126,7</b>	<b>14,94</b>	<b>120,7</b>
CAM-	6-311G(d,p)	149,0	13,60	145,6	4,73	143,7
B3LYP	6-311++G(d,p)	150,3	13,62	147,0	4,96	145,0
CBS-QB3		133,1	13,72	129,7	6,94	126,9
G3		131,9	13,68	128,6	6,24	126,1
<b>3-Cloro-3-etildiazirina</b>						
<b>Experimental</b>		<b>127,4</b>	<b>13,99</b>	<b>124,1</b>	<b>12,16</b>	<b>119,2</b>
CAM-B3LYP	6-311G(d,p)	149,2	13,71	145,8	6,80	143,1
	6-311++G(d,p)	150,5	13,73	147,1	7,13	144,3
CBS-QB3		132,7	13,71	129,4	6,75	126,7
G3		131,2	13,66	127,9	5,88	125,5
<b>3-Cloro-3-propildiazirina</b>						
<b>Experimental</b>		<b>129,6</b>	<b>13,98</b>	<b>126,3</b>	<b>12,05</b>	<b>121,5</b>
CAM-B3LYP	6-311G(d,p)	149,0	13,71	145,7	6,83	143,0
	6-311++G(d,p)	150,3	13,72	147,0	7,12	144,2
CBS-QB3		132,5	13,70	129,2	6,64	126,5
G3		131,0	13,67	127,7	6,11	125,3
<b>3-Cloro-3-isopropildiazirina</b>						
<b>Experimental</b>		<b>128,0</b>	<b>14,01</b>	<b>124,7</b>	<b>12,63</b>	<b>119,6</b>
CAM-B3LYP	6-311G(d,p)	149,5	13,66	146,2	5,90	143,8
	6-311++G(d,p)	151,0	13,71	147,7	6,89	144,9
CBS-QB3		133,2	13,67	129,9	6,13	127,4
G3		132,0	13,66	128,7	5,82	126,4
<b>3-Cloro-3-tert-butildiazirina</b>						
<b>Experimental</b>		<b>123,4</b>	<b>13,36</b>	<b>120,1</b>	<b>0,18</b>	<b>120,0</b>
CAM-B3LYP	6-311G(d,p)	150,9	13,79	147,5	8,28	144,2
	6-311++G(d,p)	151,9	13,82	148,6	8,82	145,0
CBS-QB3		133,3	13,77	130,0	7,88	126,9
G3		132,1	13,72	128,8	6,89	126,0

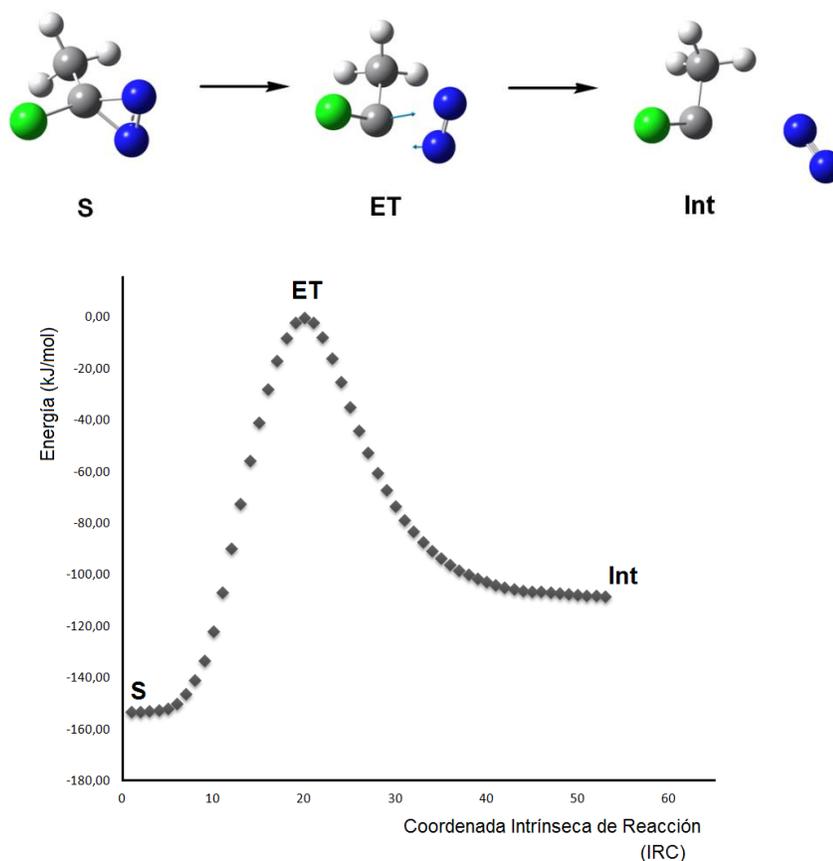
El mecanismo propuesto consiste en la disociación de ambos enlaces C – N con formación de un carbeno intermediario:



Las energías de activación obtenidas para este mecanismo confirman que se trata de un mecanismo en dos pasos.

### Resultados Clorometildiazirina (CMD)

La reacción de clorometildiazirina parece seguir la misma tendencia de descomposición que en el caso de las diazirinas alquílicas. Se obtienen buenos resultados con los niveles CAM-B3LYP/6-311G(d,p), CBS-QB3 y G3 siendo este último el que se acerca más a los valores experimentales.



**Figura 27:** Camino de reacción resultante del cálculo IRC para clorometildiazirina durante la formación del intermediario.

En la Figura 27 encontraremos las estructuras optimizadas involucradas en el primer paso de la reacción, Reactante (R), Estado de Transición (ET), con su correspondiente Vector de Transición y el Intermediario (INT). Los cálculos de Coordenada Intrínseca de Reacción (IRC) se llevaron a cabo para verificar los estados de transición (ver gráfico) donde se observa como los reactantes, estado de transición e intermediarios se conectan a través del camino de reacción.

### Parámetros de enlace y cargas NBO para clorometildiazirina (CMD)

**Tabla 35:** Distancias de enlace para las estructuras de la reacción de descomposición de Clorometildiazirina en fase gas a 403 °K obtenidas con MP2/6-311++G(d,p). Se señalan el reactante (CMD), estado de transición (ET) e Intermediario formado (INT).

Longitudes de enlace (Å)				
	C <sub>1</sub> – N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> – N <sub>3</sub>	C <sub>1</sub> – N <sub>3</sub>	C <sub>1</sub> – Cl <sub>8</sub>
CMD	1,457	1,274	1,457	1,751
ET	2,124	1,173	1,784	1,732
INT	2,963	1,130	3,807	1,713
Frecuencia imaginaria (cm-1): -804,36				

### Análisis poblacional:

Se reportan los valores de las cargas naturales (calculadas con NBO)<sup>11-18</sup> para el sustrato (CMD), estado de transición (ET) y el intermediario formado (INT) durante la reacción de descomposición de clorometildiazirina en fase gas a 403 °K y obtenidas a nivel MP2/6-311++G(d,p).

**Tabla 36:** Análisis poblacional para las estructuras de la reacción de descomposición de Clorometildiazirina en fase gas a 403 °K obtenidas con MP2/6-311++G(d,p).

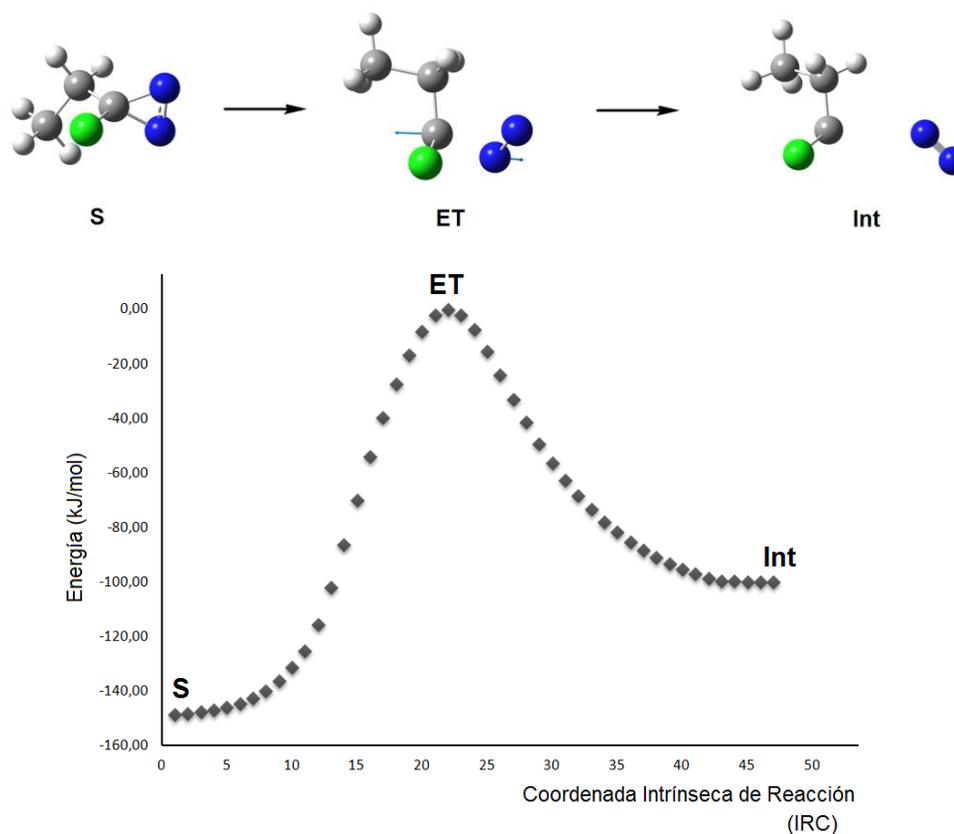
Cargas NBO				
	C <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>3</sub>	Cl <sub>8</sub>
CMD	0,16107	-0,07843	-0,07843	-0,05323
ET	0,11979	0,00426	-0,00426	-0,06883
INT	0,11865	-0,00801	0,00839	-0,06868

**Tabla 37:** Índice de enlace de Wiberg del reactante clorometildiazirina (CMD), estado de transición (ET) e Intermediario formado (INT) para la reacción de descomposición en fase gas a 403 °K obtenidas con MP2/6-311++G(d,p).

Índice de enlace de Wiberg				
	C <sub>1</sub> – N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> – N <sub>3</sub>	C <sub>1</sub> – N <sub>3</sub>	C <sub>1</sub> – Cl <sub>8</sub>
CMD	0,9886	1,9357	0,9886	1,0580
ET	0,3979	2,5779	0,5037	1,1460
INT	0,0112	3,0247	0,0030	1,2264
Sincronicidad (Sy): 0,938				

### Resultados Cloroetildiazirina (CED)

La reacción de cloroetildiazirina parece seguir la misma tendencia de descomposición (Figura 28):



**Figura 28:** Camino de reacción resultante del cálculo IRC para cloroetildiazirina durante la formación del intermediario.

En la Figura 28 se observa el camino de reacción correspondiente. Los cálculos de Coordenada Intrínseca de Reacción (IRC) se llevaron a cabo para verificar el estado de transición de la cloroetildiazirina y se muestran en esta Figura. Están señalados el Sustrato (S), Estado de transición (ET) e Intermediario (INT) y como se conectan a través del camino de reacción.

### Parámetros de enlace y cargas NBO para Cloroetildiazirina (CED)

**Tabla 38:** Distancias de enlace para las estructuras de la reacción de descomposición de Cloroetildiazirina en fase gas a 398 °K obtenidas con MP2/6-311++G(d,p). Se señalan el reactante (CED), estado de transición (ET) e Intermediario formado (INT).

Longitudes de enlace (Å)				
	C <sub>1</sub> – N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> – N <sub>3</sub>	C <sub>1</sub> – N <sub>3</sub>	C <sub>1</sub> – Cl <sub>8</sub>
CED	1,457	1,274	1,458	1,753
ET	1,869	1,119	1,735	1,746
INT	2,950	1,130	3,783	1,716
Frecuencia imaginaria (cm-1): -793,82				

### Análisis poblacional:

Se reportan los valores de las cargas naturales (calculadas con NBO)<sup>11-18</sup> para el sustrato (CED), estado de transición (ET) y el intermediario formado (INT) durante la reacción de descomposición de cloroetildiazirina en fase gas a 398 °K y obtenidas con MP2/6-311++G(d,p).

**Tabla 39:** Análisis poblacional para las estructuras de la reacción de descomposición de Cloroetildiazirina en fase gas a 398 °K obtenidas con MP2/6-311++G(d,p).

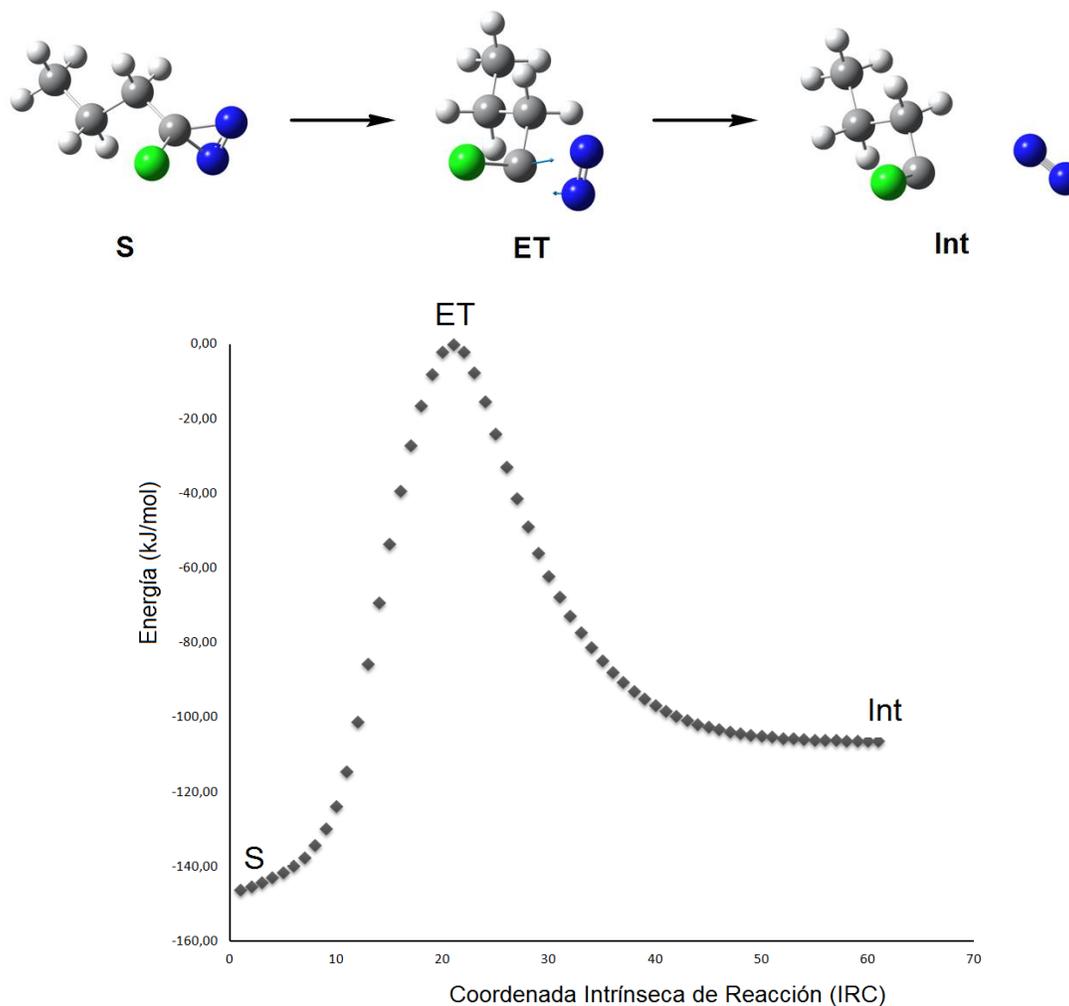
Cargas NBO				
	C <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>3</sub>	Cl <sub>8</sub>
CED	0,167	-0,076	-0,081	-0,057
ET	-0,060	-0,001	0,055	-0,017
INT	0,123	-0,007	0,007	-0,072

**Tabla 40:** Índice de enlace de Wiberg del reactante cloroetilidiazirina (CED), estado de transición (ET) e Intermediario formado (INT) para la reacción de descomposición en fase gas a 398 °K obtenidas con MP2/6-311++G(d,p).

Índice de enlace de Wiberg				
	C <sub>1</sub> – N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> – N <sub>3</sub>	C <sub>1</sub> – N <sub>3</sub>	C <sub>1</sub> – Cl <sub>8</sub>
CED	0,9915	1,9365	0,9877	1,0035
ET	0,5627	2,4592	0,5932	1,0945
INT	0,0119	3,0244	0,0032	1,2226
Sincronicidad (Sy): 0,954				

### Resultados Cloropropildiazirina (CPD)

La reacción de cloropropildiazirina parece seguir la misma tendencia de descomposición:



**Figura 29:** Camino de reacción resultante del cálculo IRC para cloropropildiazirina durante la formación del intermediario.

Esto es, salida de nitrógeno con formación de carbeno intermediario y posterior rearrreglo del mismo. Los cálculos de Coordenada Intrínseca de Reacción (IRC) se llevaron a cabo para verificar el estado de transición de la cloropropildiazirina y se muestran en la Figura 29. Están señalados el Reactante, Estado de transición e Intermediario y como se conectan a través del camino de reacción.

### Parámetros de enlace y cargas NBO para cloropropildiazirina (CPD)

**Tabla 41:** Distancias de enlace para las estructuras de la reacción de descomposición de Cloropropildiazirina en fase gas a 398 °K obtenidas con MP2/6-311++G(d,p). Se señalan el reactante (CED), estado de transición (ET) e Intermediario formado (INT).

Longitudes de enlace (Å)				
	C <sub>1</sub> – N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> – N <sub>3</sub>	C <sub>1</sub> – N <sub>3</sub>	C <sub>1</sub> – Cl <sub>8</sub>
CPD	1,458	1,274	1,458	1,753
ET	2,126	1,173	1,788	1,734
INT	2,950	1,130	3,775	1,717
Frecuencia imaginaria (cm-1): -792,28				

### Análisis poblacional:

Valores de las cargas naturales (calculadas con NBO)<sup>11-18</sup> para el sustrato cloropropildiazirina (CPD), estado de transición (ET) y el intermediario formado (INT) durante la reacción de descomposición en fase gas a 398 °K y obtenidas con MP2/6-311++G(d,p).

**Tabla 42:** Análisis poblacional para las estructuras de la reacción de descomposición de Cloropropildiazirina en fase gas a 398 °K obtenidas con MP2/6-311++G(d,p).

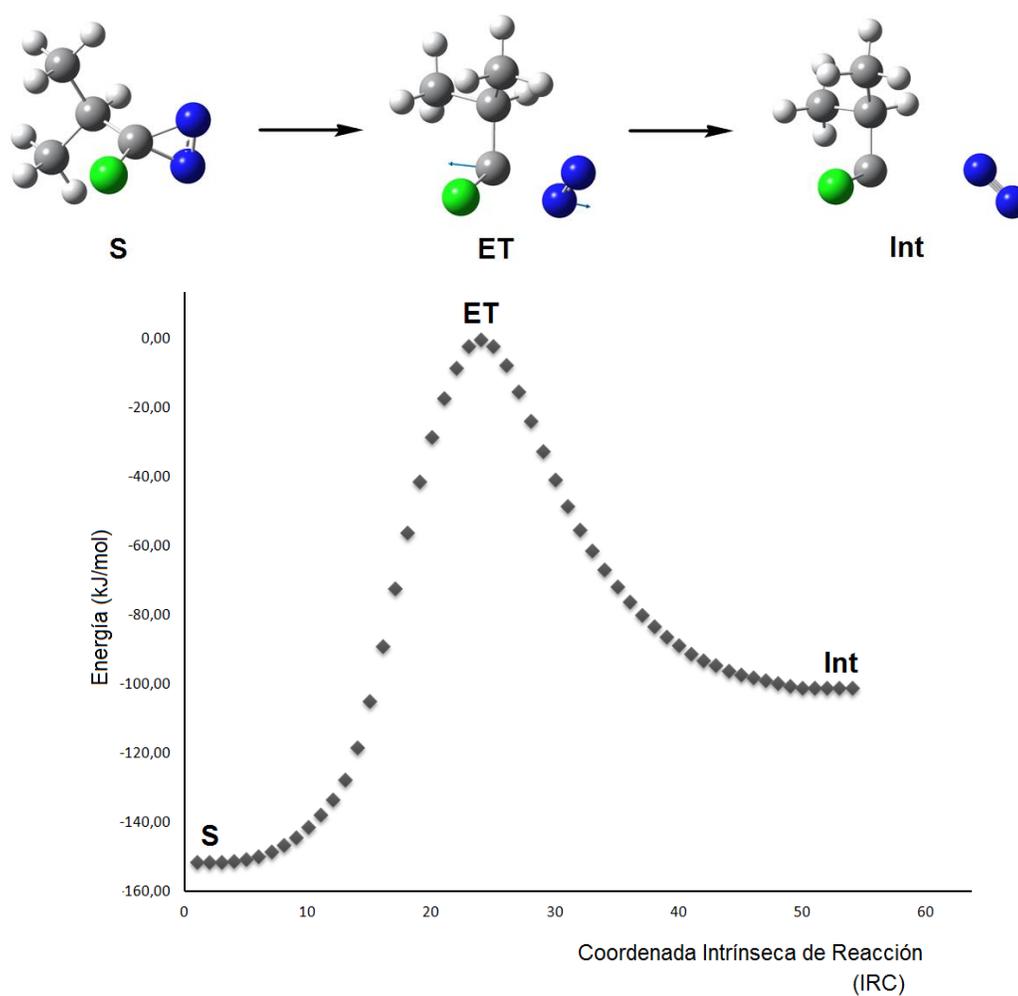
Cargas NBO				
	C <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>3</sub>	Cl <sub>8</sub>
CPD	0,171	-0,076	-0,081	-0,058
ET	0,127	-0,007	0,007	-0,072
INT	0,114	-0,014	0,017	-0,064

**Tabla: 43:** Índice de enlace de Wiberg del reactante cloropropildiazirina (CPD), estado de transición (ET) e Intermediario formado (INT) para la reacción de descomposición en fase gas a 398 °K obtenidas con MP2/6-311++G(d,p).

Índice de enlace de Wiberg				
	C <sub>1</sub> – N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> – N <sub>3</sub>	C <sub>1</sub> – N <sub>3</sub>	C <sub>1</sub> – Cl <sub>8</sub>
CPD	0,9913	1,9368	0,9875	1,0034
ET	0,3985	2,5788	0,5046	1,1447
INT	0,0119	3,0243	0,0033	1,2207
Sincronicidad (Sy): 0,936				

### Resultados Cloroisopropildiazirina (CID)

La reacción de cloroisopropildiazirina muestra la misma tendencia de descomposición:



**Figura 30:** Camino de reacción resultante del cálculo IRC para cloroisopropildiazirina durante la formación del intermediario.

Esto es, salida de nitrógeno con formación de carbeno intermediario y posterior rearrreglo del mismo. Los cálculos de Coordenada Intrínseca de Reacción (IRC) se llevaron a cabo para verificar el estado de transición de la cloroisopropildiazirina y se muestran en la Figura 30. Están señalados el Reactante, Estado de transición e Intermediario y como se conectan a través del camino de reacción.

### Parámetros de enlace y cargas NBO para cloroisopropildiazirina (CID)

**Tabla 44:** Distancias de enlace para las estructuras de la reacción de descomposición de Cloroisopropildiazirina en fase gas a 398 °K obtenidas con MP2/6-311++G(d,p). Se señalan el reactante (CID), estado de transición (ET) e Intermediario formado (INT).

Longitudes de enlace (Å)				
	C <sub>1</sub> – N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> – N <sub>3</sub>	C <sub>1</sub> – N <sub>3</sub>	C <sub>1</sub> – Cl <sub>8</sub>
CID	1,458	1,275	1,458	1,754
ET	2,143	1,173	1,792	1,734
INT	2,922	1,130	3,768	1,721
Frecuencia imaginaria (cm-1): -792,84				

### Análisis poblacional:

Valores de las cargas naturales (calculadas con NBO)<sup>18</sup> para el sustrato cloroisopropildiazirina (CID), estado de transición (ET) y el intermediario formado (INT) durante la reacción de descomposición en fase gas a 398 °K y obtenidas con la geometría G3.

**Tabla 45:** Análisis poblacional para las estructuras de la reacción de descomposición de Cloroisopropildiazirina en fase gas a 398 °K obtenidas con MP2/6-311++G(d,p).

Cargas NBO				
	C <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>3</sub>	Cl <sub>8</sub>
CID	0,17194	-0,07843	-0,07843	-0,05803
ET	0,12806	0,00917	-0,00864	-0,07531
INT	0,12804	-0,0086	0,00913	-0,07526

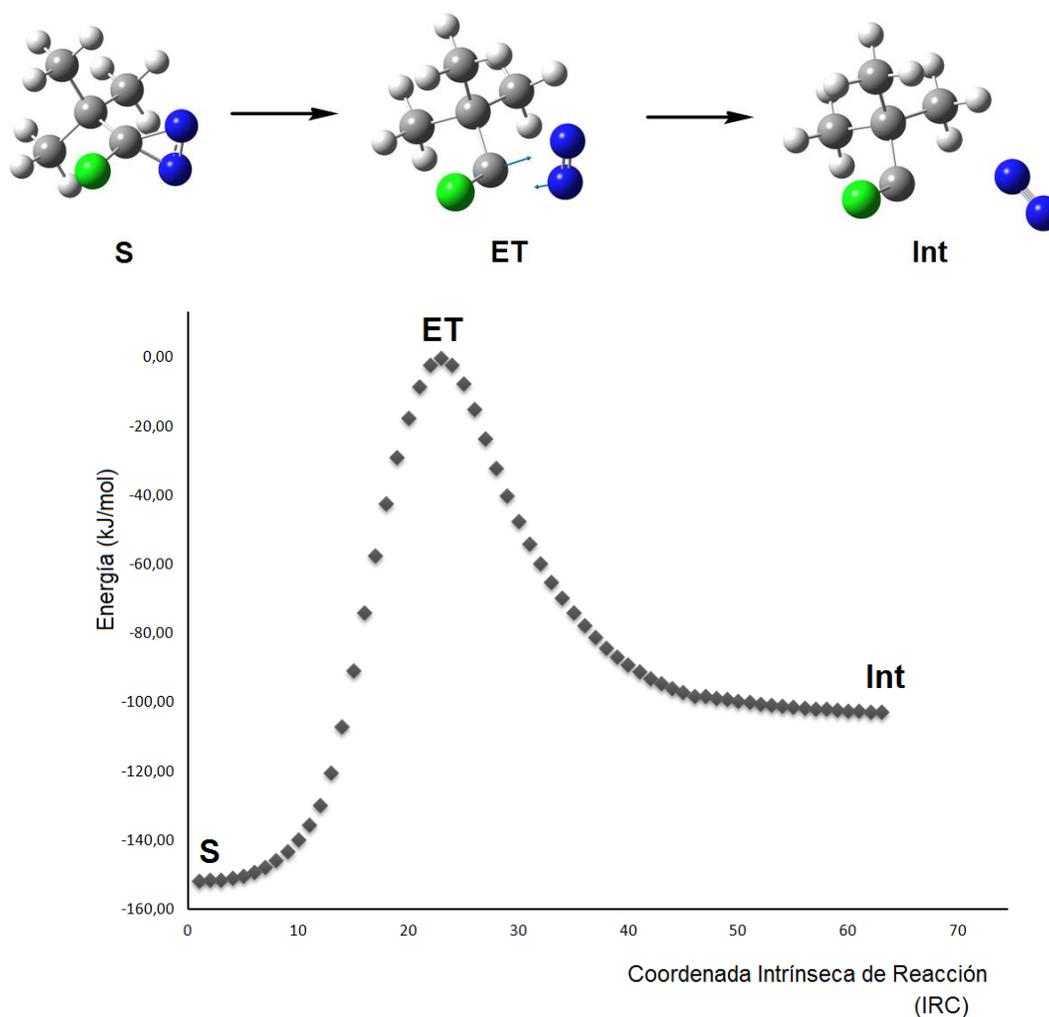
**Tabla 46:** Índice de enlace de Wiberg del reactante cloroisopropildiazirina (CID), estado de transición (ET) e Intermediario formado (INT) para la reacción de descomposición en fase gas a 398 °K obtenidas con MP2/6-311++G(d,p).

Índice de enlace de Wiberg				
	C <sub>1</sub> – N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> – N <sub>3</sub>	C <sub>1</sub> – N <sub>3</sub>	C <sub>1</sub> – Cl <sub>8</sub>
CID	0,9909	1,9371	0,9909	1,0017
ET	0,3917	2,5818	0,5018	1,1468
INT	0,0130	3,0239	0,0032	1,2152

Sincronicidad (Sy): 0,937

### Resultados Clorotertbutildiazirina (CTD)

La reacción de clorotertbutildiazirina muestra la misma tendencia de descomposición:



**Figura 31:** Camino de reacción resultante del cálculo IRC para clorotertbutildiazirina durante la formación del intermediario.

Esto es, salida de nitrógeno con formación de carbeno intermediario y posterior rearrreglo del mismo. Los cálculos de Coordenada Intrínseca de Reacción (IRC) se llevaron a cabo para verificar el estado de transición de la clorotertbutildiazirina y se muestran en la Figura 31. Están señalados el Reactante, Estado de transición e Intermediario y como se conectan a través del camino de reacción.

### Parámetros de enlace y cargas NBO para clorotertbutildiazirina (CTD)

**Tabla 47:** Distancias de enlace para las estructuras de la reacción de descomposición de Clorotertbutildiazirina en fase gas a 400 °K obtenidas con MP2/6-311++G(d,p). Se señalan el reactante (CTD), estado de transición (ET) e Intermediario formado (INT).

Longitudes de enlace (Å)				
	C <sub>1</sub> – N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> – N <sub>3</sub>	C <sub>1</sub> – N <sub>3</sub>	C <sub>1</sub> – Cl <sub>8</sub>
CTD	1,458	1,276	1,458	1,758
ET	2,143	1,173	1,797	1,738
INT	2,992	1,130	3,778	1,721
Frecuencia imaginaria (cm-1): -792,22				

### Análisis poblacional:

Valores de las cargas naturales (calculadas con NBO)<sup>11-18</sup> para el sustrato clorotertbutildiazirina (CTD), estado de transición (ET) y el intermediario formado (INT) durante la reacción de descomposición en fase gas a 400 °K y obtenidas con MP2/6-311++G(d,p).

**Tabla 48:** Análisis poblacional para las estructuras de la reacción de descomposición de Clorotertbutildiazirina en fase gas a 400 °K obtenidas con MP2/6-311++G(d,p).

Cargas NBO				
	C <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>3</sub>	Cl <sub>8</sub>
CTD	0,17926	-0,07874	-0,07874	-0,05872
ET	0,12926	0,0066	-0,00632	-0,06655
INT	0,13042	-0,00674	0,00702	-0,06742

**Tabla 49:** Índice de enlace de Wiberg del reactante clorotertbutildiazirina (CTD), estado de transición (ET) e Intermediario formado (INT) para la reacción de descomposición en fase gas a 400 °K obtenidas con MP2/6-311++G(d,p).

Índice de enlace de Wiberg				
	C <sub>1</sub> – N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> – N <sub>3</sub>	C <sub>1</sub> – N <sub>3</sub>	C <sub>1</sub> – Cl <sub>8</sub>
CTD	0,9912	1,9318	0,9912	1,0033
ET	0,3903	2,5844	0,4968	1,1429
INT	0,0107	3,0241	0,0029	1,2177
Sincronicidad (Sy): 0,939				

Del análisis de los resultados obtenidos con este grupo de clorodiazirinas se concluye que se trata de un mecanismo de dos pasos con la formación de un carbeno intermediario. Este intermediario sufre un rearrreglo posterior para dar los productos finales. En el caso de las energías de reacción, el análisis por computadora mostró que los valores experimentales se podían reproducir de manera razonable mediante este mecanismo. Adicionalmente se puede atribuir la disminución en la energía de activación a un efecto de resonancia del átomo de cloro. El efecto puede observarse analizando los resultados obtenidos. En primer lugar observamos que el índice de enlace de Wiberg se incrementa al pasar de sustrato a intermediario en un 20% aproximadamente. Al mismo tiempo la distancia del enlace C-Cl se acorta, lo cual es compatible con la explicación de que se produce resonancia entre ambos átomos.

Con la finalidad de completar este trabajo se procedió a modelar el segundo paso de las reacciones de este grupo de clorodiazirinas. Tampoco en este caso se cuenta con datos cinéticos experimentales; sin embargo los productos finales obtenidos, así como sus correspondientes porcentajes podrían explicarse en base a los resultados del modelado de este segundo paso de la reacción. En las tablas 52a hasta 52c se muestran los resultados obtenidos al calcular los parámetros cinéticos y termodinámicos de cada una de las alquilclorodiazirinas.

**Tabla 50**

**Parámetros cinéticos y termodinámicos para las 3-Cloro-3-alkildiazirinas durante el segundo paso de la descomposición en fase gas.**

Método	Bases	Ea kJ/mol	Log A	$\Delta H^\ddagger$ kJ/Kmol	$\Delta S^\ddagger$ J/mol	$\Delta G^\ddagger$ kJ/mol
<b>3-Cloro-3-metildiazirina</b>						
CAM-B3LYP	6-311G(d,p)	48,9	12,61	45,6	-14,28	51,3
	6-311++G(d,p)	50,5	12,59	47,2	-14,73	53,1
CBS-QB3		52,2	12,50	48,9	-16,39	55,5
G3		46,5	12,73	43,2	-11,96	48,0
<b>3-Cloro-3-etildiazirina</b>						
<b>Formación de (1E)-1-cloroprop-1-eno</b>						
CAM-B3LYP	6-311G(d,p)	26,5	12,51	23,2	-16,11	29,6
	6-311++G(d,p)	23,5	12,74	20,2	-11,69	24,8
CBS-QB3		35,9	12,69	32,6	-12,65	37,7
G3		34,6	12,60	31,3	-14,40	37,0
<b>Formación de (1Z)-1-cloroprop-1-eno</b>						
CAM-B3LYP	6-311G(d,p)	25,7	12,82	22,4	-10,12	26,5
	6-311++G(d,p)	23,9	13,10	20,6	-4,84	22,5
CBS-QB3		33,7	12,96	30,4	-7,49	33,4
G3		7,0	7,05	3,7	-120,75	51,8
<b>Formación de clorociclopropano</b>						
CAM-B3LYP	6-311G(d,p)	48,4	11,92	45,1	-27,50	56,0
	6-311++G(d,p)	31,9	12,15	28,6	-23,10	37,8
CBS-QB3		48,9	12,14	45,6	-23,28	54,8
G3		50,3	11,97	47,0	-26,53	57,6
<b>3-Cloro-3-propildiazirina</b>						
<b>Formación del (1E)-1-clorobut-1-eno</b>						
CAM-B3LYP	6-311G(d,p)	26,5	12,32	23,2	-19,87	31,1
	6-311++G(d,p)	33,0	12,73	29,6	-11,95	34,4
CBS-QB3		35,9	12,69	32,6	-12,63	37,7
G3		54,7	12,17	51,4	-22,59	60,4

**Tabla 51**

**Parámetros cinéticos y termodinámicos para las 3-Cloro-3-alkildiazirinas durante el segundo paso de la descomposición en fase gas.**

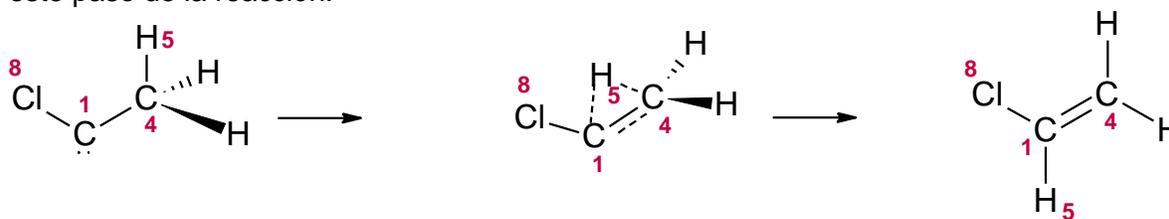
Método	Bases	Ea kJ/mol	Log A	$\Delta H^\ddagger$ kJ/Kmol	$\Delta S^\ddagger$ J/mol	$\Delta G^\ddagger$ kJ/mol
<b>3-Cloro-3-propildiazirina</b>						
<b>Formación del (1Z)-1-clorobut-1-eno</b>						
CAM-B3LYP	6-311G(d,p)	27,0	12,68	23,7	-12,79	28,8
	6-311++G(d,p)	32,8	13,06	29,5	-5,67	31,8
CBS-QB3		34,9	12,96	31,6	-7,52	34,6
G3		53,4	12,59	50,1	-14,69	55,9
<b>Formación del trans-1-cloro-2-metilciclopropano</b>						
CAM-B3LYP	6-311G(d,p)	39,6	11,68	36,3	-31,98	49,0
	6-311++G(d,p)	47,7	12,11	44,4	-23,85	53,8
CBS-QB3		39,5	12,12	36,2	-23,66	45,6
G3		60,1	11,53	56,8	-34,88	70,6
<b>Formación del cis-1-cloro-2-metilciclopropano</b>						
CAM-B3LYP	6-311G(d,p)	42,4	11,63	39,0	-32,93	52,2
	6-311++G(d,p)	32,8	13,06	29,5	-5,66	31,8
CBS-QB3		40,9	12,05	37,6	-24,95	47,6
G3		61,9	11,52	58,6	-35,12	72,6
<b>3-Cloro-3-isopropildiazirina</b>						
<b>Formación del 1-cloro-2-metilprop-1-eno</b>						
CAM-B3LYP	6-311G(d,p)	10,2	13,93	6,9	11,00	2,5
	6-311++G(d,p)	11,6	13,92	8,3	10,85	4,0
CBS-QB3		20,3	13,90	17,0	10,53	12,8
G3		23,9	13,95	20,6	11,38	16,0
<b>Formación del trans-1-cloro-2-metilciclopropano</b>						
CAM-B3LYP	6-311G(d,p)	34,8	13,16	31,5	-3,63	34,8
	6-311++G(d,p)	38,2	13,18	34,9	-3,23	36,2
CBS-QB3		39,0	13,20	35,7	-2,92	36,8
G3		45,2	13,13	41,9	-4,33	43,7

**Tabla 52**

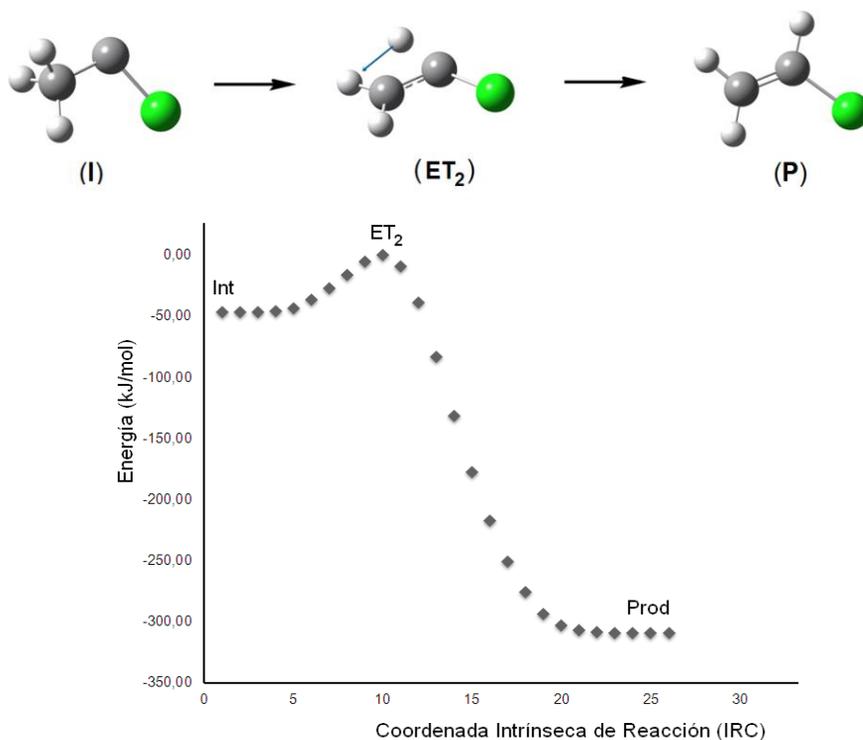
**Parámetros cinéticos y termodinámicos para las 3-Cloro-3-alkildiazirinas durante el segundo paso de la descomposición en fase gas.**

Método	Bases	Ea kJ/mol	Log A	$\Delta H^\ddagger$ kJ/Kmol	$\Delta S^\ddagger$ J/mol	$\Delta G^\ddagger$ kJ/mol
<b>3-Cloro-3-isopropildiazirina</b>						
<b>Formación del cis-1-cloro-2-metilciclopropano</b>						
CAM-B3LYP	6-311G(d,p)	45,2	13,14	41,9	-3,99	43,5
	6-311++G(d,p)	48,4	13,16	45,1	-3,71	46,6
CBS-QB3		47,8	13,18	44,5	-3,35	45,8
G3		54,6	13,08	51,3	-5,25	53,4
<b>3-Cloro-3-tert-butildiazirina</b>						
<b>Formación de 2-cloro-3-metilbut-2-eno</b>						
CAM-B3LYP	6-311G(d,p)	47,0	13,60	43,7	4,63	41,8
	6-311++G(d,p)	49,0	13,61	45,6	4,90	43,7
CBS-QB3		52,6	13,66	49,3	5,86	47,0
G3		59,4	13,68	56,1	6,16	53,6
<b>Formación de (2RS)-2-cloro-1,1-dimetilciclopropano</b>						
CAM-B3LYP	6-311G(d,p)	40,0	13,21	36,7	-2,86	37,9
	6-311++G(d,p)	43,0	13,23	39,7	-2,43	40,7
CBS-QB3		43,9	13,22	40,6	-2,55	41,6
G3		50,5	13,22	47,1	-2,57	48,2

Ya se había mostrado en la Figura 26 que la descomposición de la clorometildiazirina da como producto cloroetano y nitrógeno. La Figura 32 muestra el IRC correspondiente a este paso de la reacción.



**Esquema 5:** Transferencia de hidrógeno para formar el alqueno producto de la descomposición de clorometildiazirina.



**Figura 32:** Camino de reacción resultante del cálculo IRC para clorometildiazirina durante la formación del producto.

### Parámetros de enlace y cargas NBO para el paso 2 de clorometildiazirina (CMD)

Reacción de desplazamiento 1,2 de hidrógeno para la formación del producto en la descomposición en fase gas de clorometildiazirina (CMD). En la tabla 52 se ven las distancias de enlace para las estructuras del intermediario carbeno (INT), el estado de transición dos ( $ET_2$ ) y el producto (Producto) formado durante la descomposición en fase gas a 403 °K obtenidas con MP2/6-311++G(d,p).

**Tabla 53:** Distancias de enlace para el paso 2 de la reacción de descomposición de clorometildiazirina en fase gas a 403 °K obtenidas con MP2/6-311++G(d,p). Se señalan el intermediario (INT), estado de transición ( $ET_2$ ) y el Producto.

Longitudes de enlace (Å)				
	$C_1 - H_5$	$C_1 - C_4$	$C_4 - H_5$	$C_1 - Cl_8$
INT	2,038	1,486	1,102	1,712
$ET_2$	1,291	1,393	1,302	1,759
Producto	1,083	1,331	2,131	1,730
Frecuencia imaginaria (cm-1): -804,358				

**Análisis poblacional:**

Valores de las cargas naturales (calculadas con NBO) para el segundo paso de la reacción de descomposición en fase gas de clorometildiazirina (CMD) a 403 °K. Se tabulan valores para el intermediario (INT), segundo estado de transición (ET<sub>2</sub>) y el Producto.

**Tabla 54:** Análisis poblacional para las estructuras del segundo paso de la reacción de descomposición de clorometildiazirina en fase gas a 403 °K obtenidas con MP2/6-311++G(d,p).

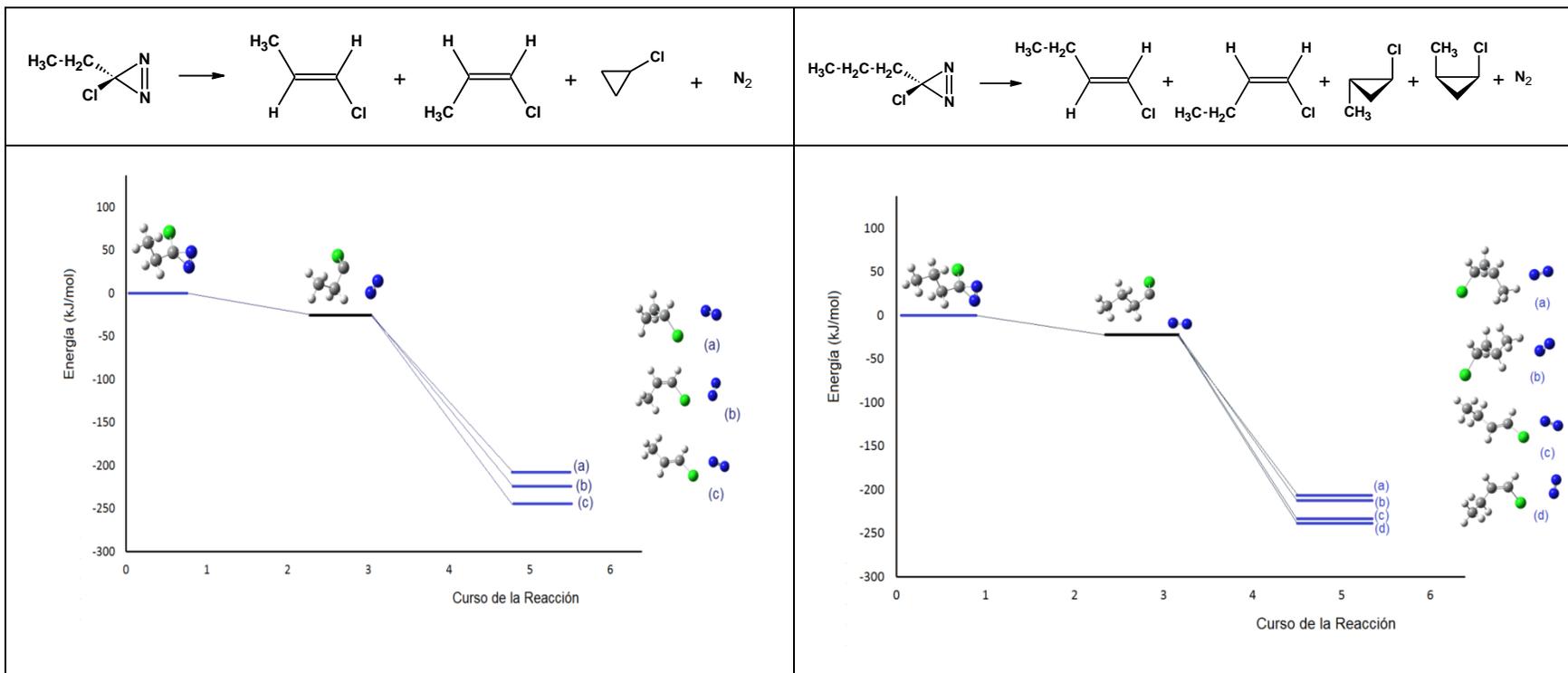
Cargas NBO				
	C <sub>1</sub>	H <sub>2</sub>	C <sub>5</sub>	Cl <sub>6</sub>
INT	-0,807	0,270	0,107	-0,056
ET2	-0,802	0,269	0,119	-0,068
Producto	-0,418	0,235	-0,225	-0,042

**Tabla 55:** Índice de enlace de Wiberg del intermediario (INT), estado de transición (ET<sub>2</sub>) y Producto para el segundo paso de la reacción de descomposición en fase gas a 403 °K obtenidas con MP2/6-311++G(d,p).

Índice de enlace de Wiberg				
	C <sub>1</sub> – H <sub>5</sub>	C <sub>1</sub> – C <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> – H <sub>5</sub>	C <sub>1</sub> – Cl <sub>6</sub>
INT	0,025	1,091	0,891	1,232
ET2	0,417	1,520	0,475	1,062
Producto	0,909	1,974	0,006	1,048
Sincronicidad (Sy): 0,975				

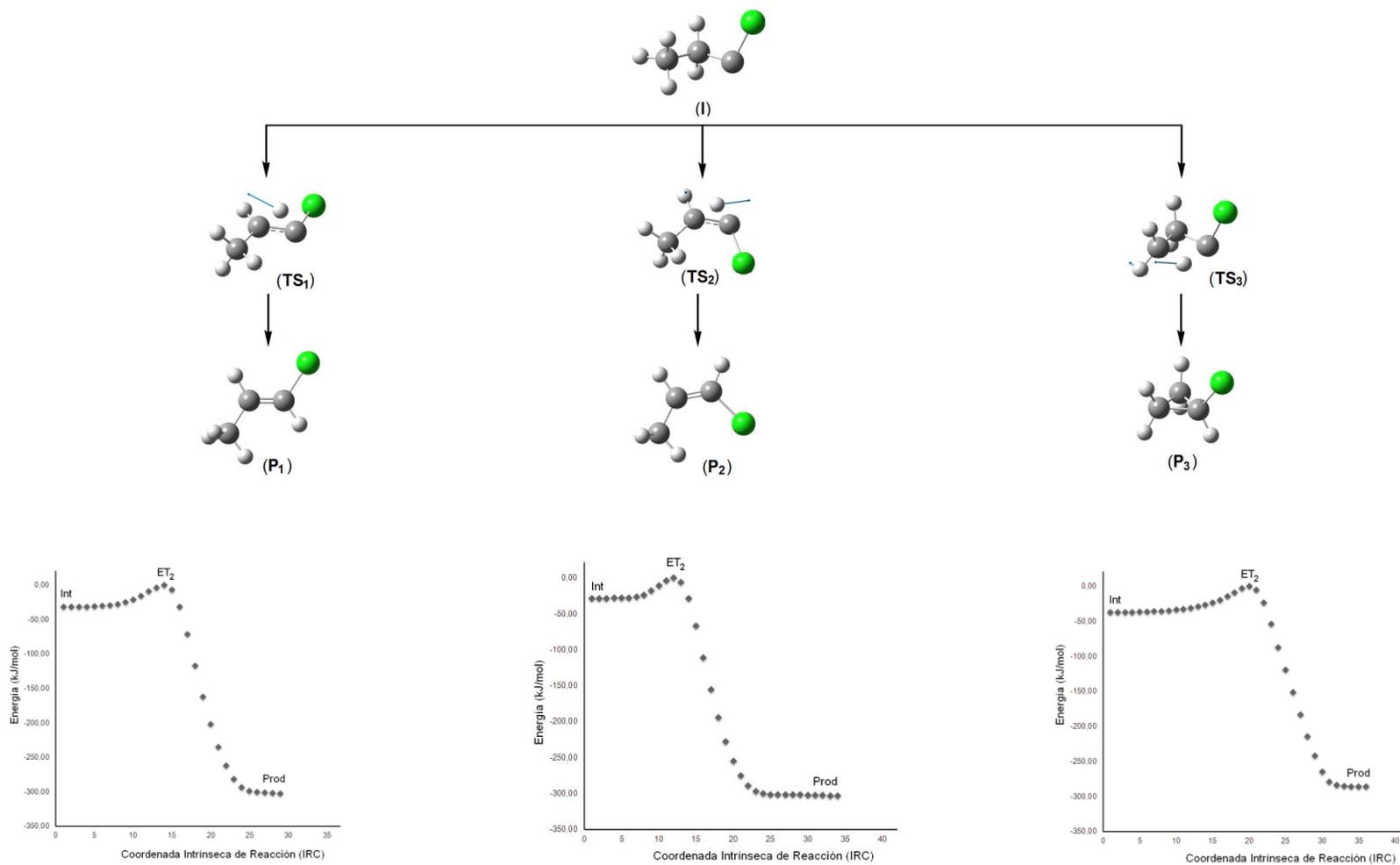
Comparando los parámetros encontrados para la clorometildiazirina con los de la dimetildiazirina (tablas 21-23) puede notarse que tanto el progreso en las distancias de enlace como en los índices de Wiberg tienen semejanza. La sustitución de un grupo metilo por el átomo de cloro introduce el efecto de resonancia del cloro. Este efecto se pone de manifiesto al ver el progreso del índice de enlace del cloro con el carbeno en la tabla 55. El índice cambia desde 1,232 hasta 1,048 a medida que se forma el nuevo enlace. Por otro lado el hidrógeno migra con carga parcial positiva tal como en el caso de la dimetildiazirina pero desarrollando menor carga positiva en el ET de la clorometildiazirina.

### Reacción de descomposición de Cloroetildiazirina y Cloropropildiazirina:

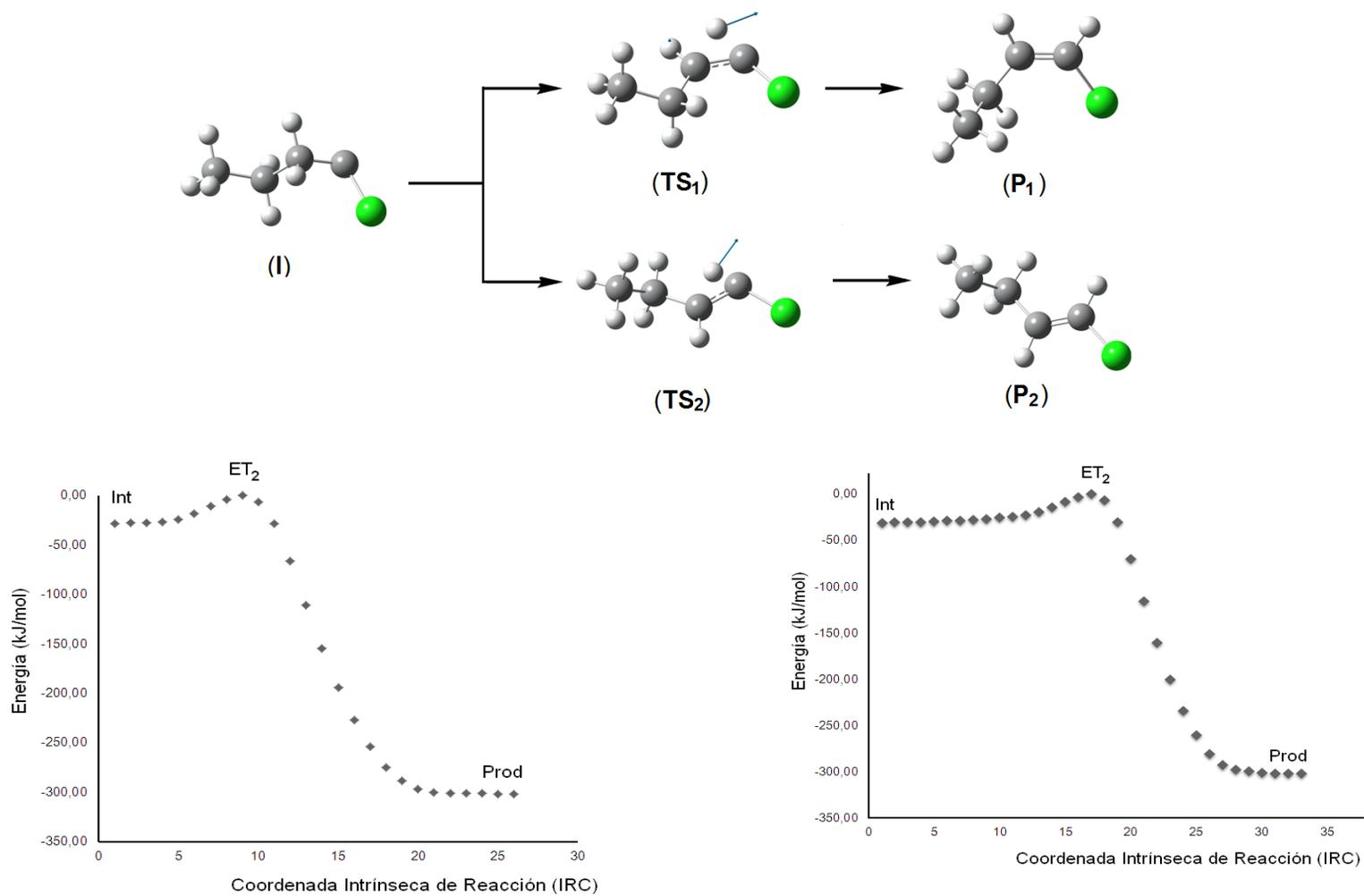


**Figura 33:** SEP para las Reacciones de descomposición de cloroetildiazirina y cloropropildiazirina

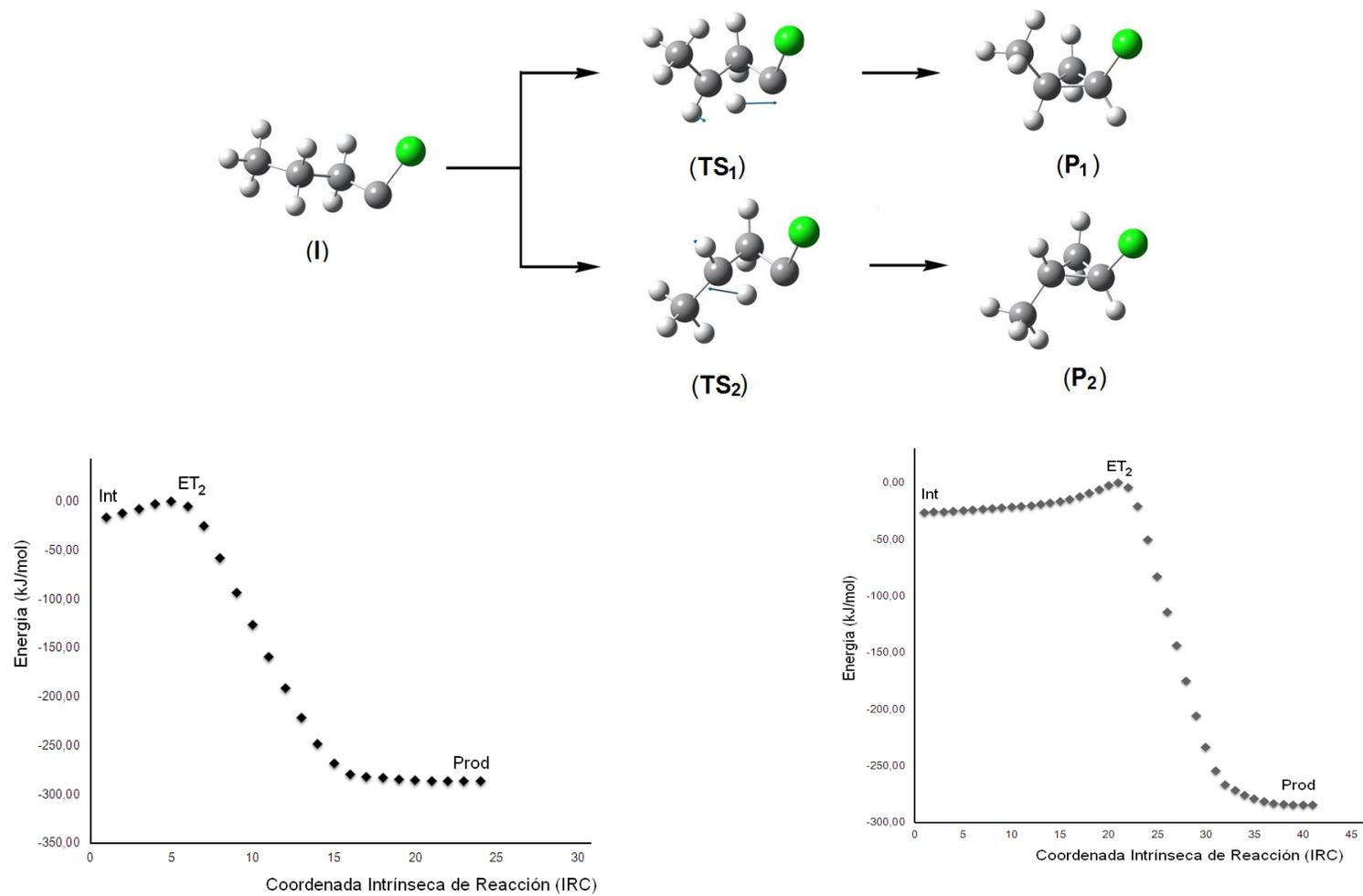
Grafico del perfil de reacción de descomposición de la Cloroetildiazirina. Son posibles tres productos para esta reacción tal como el caso de la dietildiazirina. Experimentalmente sólo se obtiene 78% del alqueno Z y 22% del alqueno E. Así mismo la Cloropropildiazirina sólo produce 62% del alqueno Z y 38% del alqueno E. Se realiza un modelado de este paso de la reacción con la finalidad de hacer una propuesta razonable para este hecho experimental.



**Figura 34:** Camino de reacción resultante del cálculo IRC para cloroetildiazirina durante la formación de los productos.



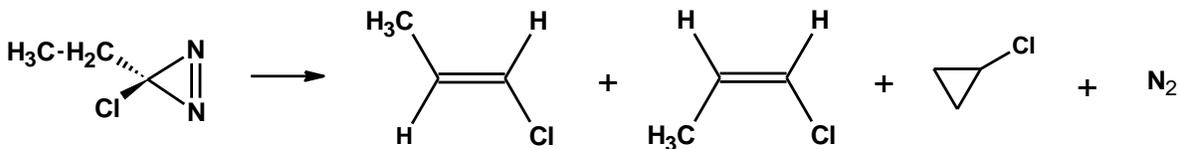
**Figura 35a:** Camino de reacción resultante del cálculo IRC para cloropropildiazirina durante la formación de los productos.



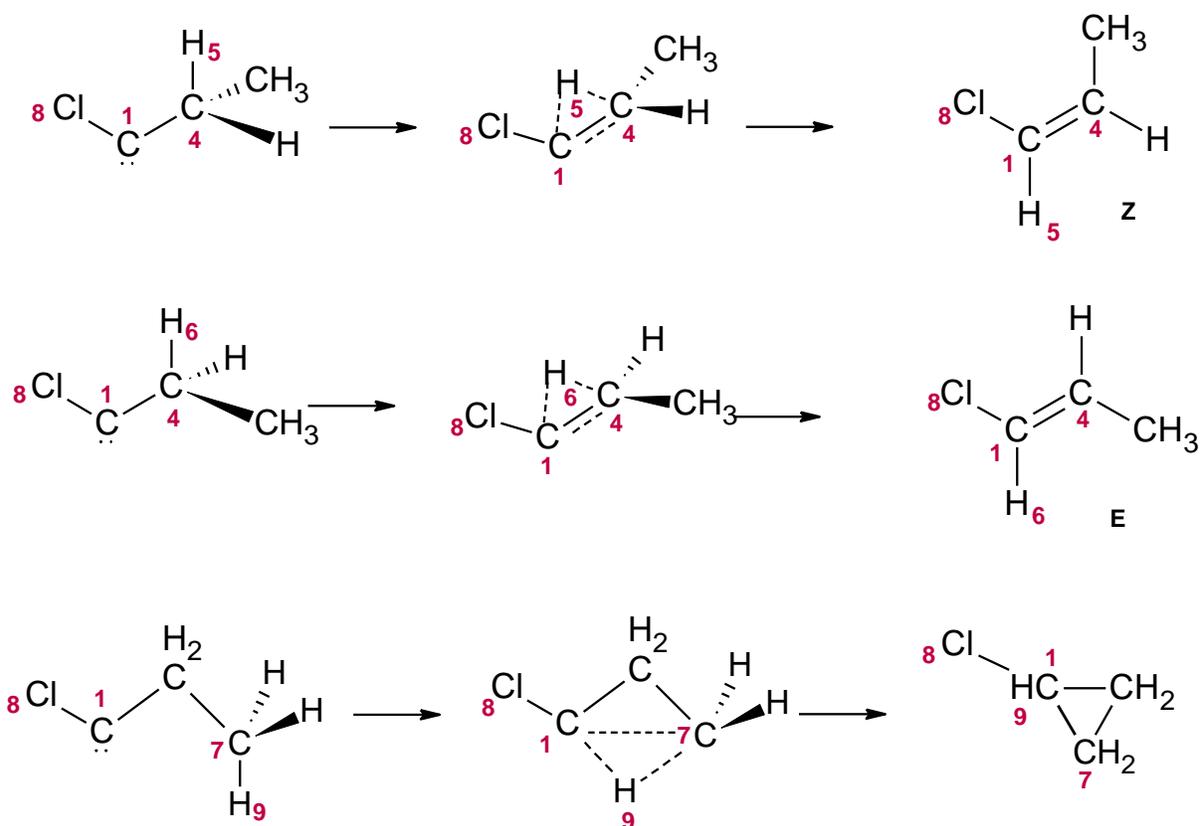
**Figura 35b:** Camino de reacción resultante del cálculo IRC para cloropropildiazirina durante la formación de los productos.

## Parámetros de enlace y cargas NBO para el paso 2 de cloroetildiazirina (CED)

Los posibles productos de esta reacción son el (1E,Z)-1-cloroprop-1-eno y el clorociclopropano.

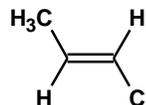


El análisis de NBO reporta las distancias y las cargas naturales para el Intermediario (carbeno), estado de transición (ET<sub>2</sub>) para cada uno de los productos posibles del segundo paso de la reacción de descomposición de cloroetildiazirina (CED) en fase gas a 398 °K y obtenidas con MP2/6-311++G(d,p). A continuación de estos resultados se reportan los índices de enlace de Wiberg para cada caso. La numeración para la reacción de CED se encuentra señalada en el esquema 6:



**Esquema 6:** Transferencia de hidrógeno para formar alquenos "Z" y "E" obtenidos y el posible producto de inserción en la descomposición de cloroetildiazirina.

a) Reacción de formación del (1E)-1-cloroprop-1-eno



**Tabla 56:** Distancias de enlace para el paso 2 de la reacción de descomposición de cloroetildiazirina en fase gas a 398 °K obtenidas con MP2/6-311++G(d,p). Se señalan el intermediario (INT), estado de transición (ET<sub>2</sub>) y Producto.

Longitudes de enlace (Å)				
	C <sub>1</sub> – H <sub>6</sub>	C <sub>1</sub> – C <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> – H <sub>6</sub>	C <sub>1</sub> – Cl <sub>8</sub>
INT	2,208	1,486	1,096	1,715
ET	1,294	1,400	1,295	1,769
Producto	1,084	1,334	2,133	1,732
Frecuencia imaginaria (cm-1): -1254,53				

### Análisis poblacional:

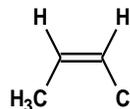
**Tabla 57:** Análisis poblacional para las estructuras del segundo paso de la reacción de descomposición de cloroetildiazirina en fase gas a 398 °K obtenidas con MP2/6-311++G(d,p).

Cargas NBO				
	C <sub>1</sub>	H <sub>6</sub>	C <sub>4</sub>	Cl <sub>8</sub>
INT	0,123	0,226	-0,585	-0,071
ET	0,127	0,265	-0,597	-0,070
Producto	-0,235	0,232	-0,206	-0,048

**Tabla 58:** Índice de enlace de Wiberg del intermediario (INT), estado de transición (ET<sub>1</sub>) y Producto para el segundo paso de la reacción de descomposición en fase gas a 398 °K obtenidas con MP2/6-311++G(d,p).

Índice de enlace de Wiberg				
	C <sub>1</sub> – H <sub>6</sub>	C <sub>1</sub> – C <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> – H <sub>6</sub>	C <sub>1</sub> – Cl <sub>8</sub>
INT	0,023	0,910	1,061	1,227
ET	0,413	0,474	1,465	1,053
Producto	0,910	0,007	1,926	1,044
Sincronicidad (Sy): 0,975				

b) Reacción de formación del (1Z)-1-cloroprop-1-eno



**Tabla 59:** Distancias de enlace para el paso 2 de la reacción de descomposición de cloroetilidiazirina en fase gas a 398 °K obtenidas con MP2/6-311++G(d,p). Se señalan el intermediario (INT), estado de transición (ET<sub>2</sub>) y el (1Z)-1-cloroprop-1-eno (Producto).

Longitudes de enlace (Å)				
	C <sub>1</sub> – H <sub>5</sub>	C <sub>1</sub> – C <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> – H <sub>5</sub>	C <sub>1</sub> – Cl <sub>8</sub>
INT	2,098	1,486	1,095	1,715
ET	1,324	1,406	1,278	1,768
Producto	1,083	1,335	2,127	1,734
Frecuencia imaginaria (cm-1): -1262,09				

### Análisis poblacional:

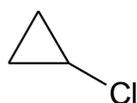
**Tabla 60:** Análisis poblacional para las estructuras del segundo paso de la reacción de descomposición de cloroetilidiazirina en fase gas a 398 °K obtenidas con MP2/6-311++G(d,p).

Cargas NBO				
	C <sub>1</sub>	H <sub>5</sub>	C <sub>4</sub>	Cl <sub>8</sub>
INT	0,123	0,250	-0,585	-0,071
ET <sub>2</sub>	0,114	0,268	-0,608	-0,067
Producto	-0,237	0,238	-0,208	-0,054

**Tabla 61:** Índice de enlace de Wiberg del intermediario (INT), estado de transición (ET<sub>2</sub>) y el (1Z)-1-cloroprop-1-eno (Producto) para el segundo paso de la reacción de descomposición en fase gas a 398 °K obtenidas con MP2/6-311++G(d,p).

Índice de enlace de Wiberg				
	C <sub>1</sub> – H <sub>5</sub>	C <sub>1</sub> – C <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> – H <sub>5</sub>	C <sub>1</sub> – Cl <sub>8</sub>
INT	0,010	0,899	1,061	1,227
ET <sub>2</sub>	0,374	0,508	1,457	1,060
Producto	0,910	0,006	1,926	1,039
Sincronicidad (Sy): 0,966				

c) Reacción de formación del clorociclopropano



**Tabla 62:** Distancias de enlace para el paso 2 de la reacción de descomposición de cloroetilidiazirina en fase gas a 398 °K obtenidas con MP2/6-311++G(d,p). Se señalan el intermediario (INT), estado de transición (ET<sub>2</sub>) y el clorociclopropano (Producto).

Longitudes de enlace (Å)				
	C <sub>1</sub> – H <sub>9</sub>	C <sub>1</sub> – C <sub>7</sub>	C <sub>7</sub> – H <sub>9</sub>	C <sub>1</sub> – Cl <sub>8</sub>
INT	2,571	2,391	1,091	1,715
ET <sub>3</sub>	1,418	1,873	1,212	1,790
Producto	1,082	1,493	2,228	1,757
Frecuencia imaginaria (cm-1): -1183,26				

### Análisis poblacional:

**Tabla 63:** Análisis poblacional para las estructuras del segundo paso de la reacción de descomposición de cloroetilidiazirina en fase gas a 398 °K obtenidas con MP2/6-311++G(d,p).

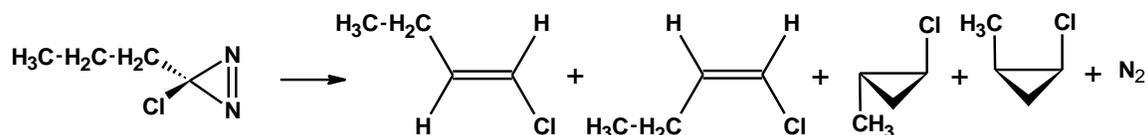
Cargas NBO				
	C <sub>1</sub>	H <sub>9</sub>	C <sub>7</sub>	Cl <sub>8</sub>
INT	0,123	0,232	-0,634	-0,071
ET <sub>3</sub>	0,127	0,228	-0,632	-0,070
Producto	-0,249	0,249	-0,442	-0,070

**Tabla 64:** Índice de enlace de Wiberg del intermediario (INT), estado de transición (ET<sub>3</sub>) y el clorociclopropano (Producto) para el segundo paso de la reacción de descomposición en fase gas a 398 °K obtenidas con MP2/6-311++G(d,p).

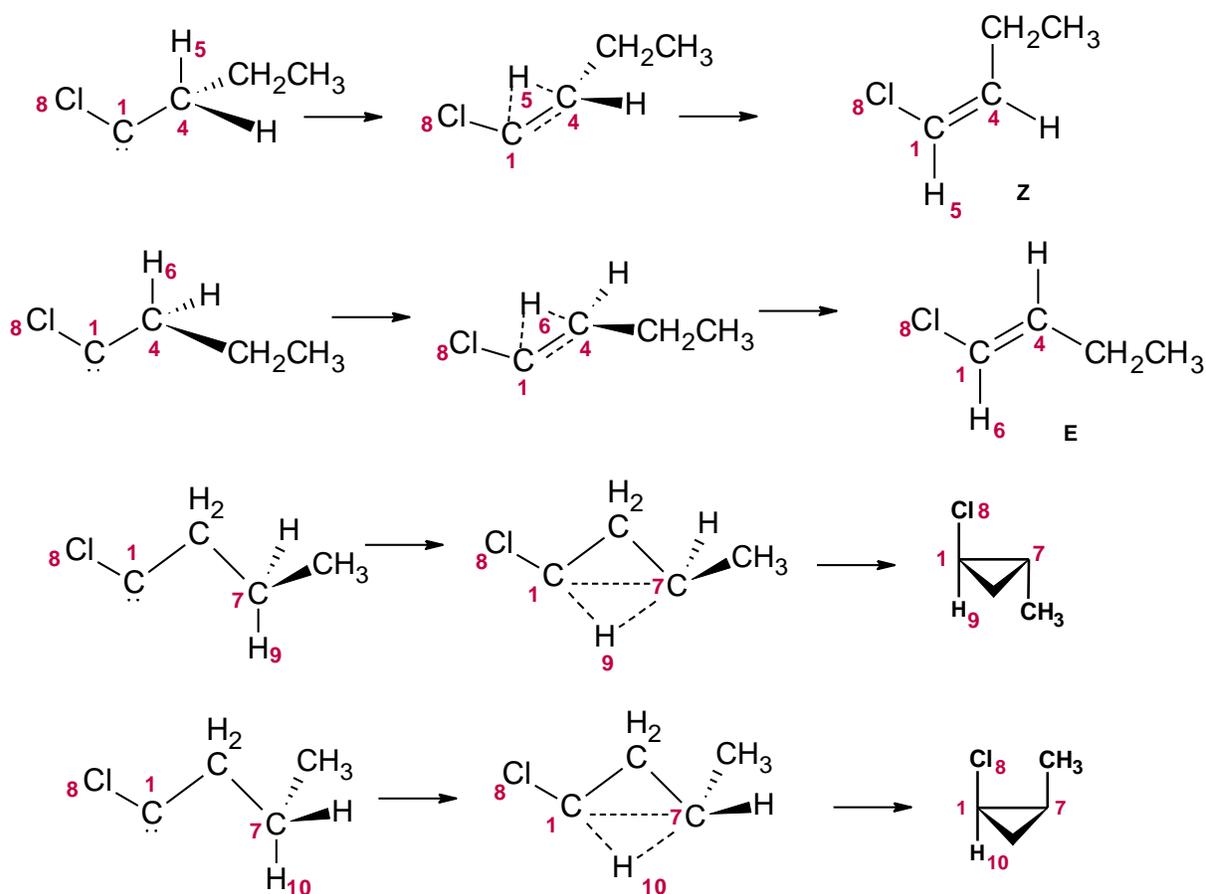
Índice de enlace de Wiberg				
	C <sub>1</sub> – H <sub>9</sub>	C <sub>1</sub> – C <sub>7</sub>	C <sub>7</sub> – H <sub>9</sub>	C <sub>1</sub> – Cl <sub>8</sub>
INT	0,002	0,042	0,932	1,227
ET <sub>3</sub>	0,285	0,427	0,599	1,055
Producto	0,902	0,989	0,005	1,012
Sincronicidad (Sy): 0,935				

### Parámetros de enlace y cargas NBO para el paso 2 de cloropropildiazirina (CPD)

Los posibles productos de esta reacción son (1E,Z)-1-clorobut-1-eno, (1RS,2RS)-1-cloro-2-metilciclopropano y (1SR,2RS)-1-cloro-2-metilciclopropano.

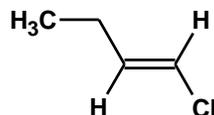


El análisis de NBO reporta las distancias y las cargas naturales para el Intermediario (carbeno), estado de transición (ET) para cada uno de los productos posibles del segundo paso de la reacción de descomposición de cloropropildiazirina (CPD) en fase gas a 398 °K y obtenidas con MP2/6-311++G(d,p). A continuación de estos resultados se reportan los índices de enlace de Wiberg para cada caso. La numeración para la reacción de CPD se encuentra señalada en el esquema 7:



**Esquema 7:** Transferencia de hidrógeno para formar alquenos “Z” y “E” obtenidos y los posibles productos de inserción en la descomposición de cloropropildiazirina.

a) Reacción de formación del (1E)-1-clorobut-1-eno



**Tabla 65:** Distancias de enlace para el paso 2 de la reacción de descomposición de cloropropildiazirina en fase gas a 398 °K obtenidas con MP2/6-311++G(d,p). Se señalan el intermediario (INT), estado de transición (ET<sub>2</sub>) y el (1E)-1-clorobut-1-eno (Producto).

Longitudes de enlace (Å)				
	C <sub>1</sub> – H <sub>6</sub>	C <sub>1</sub> – C <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> – H <sub>6</sub>	C <sub>1</sub> – Cl <sub>8</sub>
INT	2,100	1,484	1,097	1,172
ET	1,297	1,401	1,294	1,770
Producto	1,084	1,334	2,133	1,733
Frecuencia imaginaria (cm-1): -1242,73				

### Análisis poblacional:

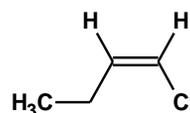
**Tabla 66:** Análisis poblacional para las estructuras del segundo paso de la reacción de descomposición de cloropropildiazirina en fase gas a 398 °K obtenidas con MP2/6-311++G(d,p).

Cargas NBO				
	C <sub>1</sub>	H <sub>6</sub>	C <sub>4</sub>	Cl <sub>8</sub>
INT	0,127	0,249	-0,586	-0,071
ET2	-0,235	0,305	-0,266	-0,104
Producto	-0,244	0,235	-0,207	-0,040

**Tabla 67:** Índice de enlace de Wiberg del intermediario (INT), estado de transición (ET) y el (1E)-1-clorobut-1-eno (Producto) para el segundo paso de la reacción de descomposición en fase gas a 398 °K obtenidas con MP2/6-311++G(d,p).

Índice de enlace de Wiberg				
	C <sub>1</sub> – H <sub>6</sub>	C <sub>1</sub> – C <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> – H <sub>6</sub>	C <sub>1</sub> – Cl <sub>8</sub>
INT	0,011	0,899	1,057	1,220
ET2	0,411	0,476	1,463	1,052
Producto	0,910	0,007	1,929	1,044
Sincronicidad (Sy): 0,982				

b) Reacción de formación del (1Z)-1-clorobut-1-eno



**Tabla 68:** Distancias de enlace para el paso 2 de la reacción de descomposición de cloropropildiazirina en fase gas a 398 °K obtenidas con MP2/6-311++G(d,p). Se señalan el intermediario (INT), estado de transición (ET<sub>2</sub>) y el (1Z)-1-clorobut-1-eno (Producto).

Longitudes de enlace (Å)				
	C <sub>1</sub> – H <sub>5</sub>	C <sub>1</sub> – C <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> – H <sub>5</sub>	C <sub>1</sub> – Cl <sub>8</sub>
INT	2,208	1,484	1,096	1,716
ET	1,267	1,381	1,352	1,786
Producto	1,083	1,336	2,129	1,734
Frecuencia imaginaria (cm-1): -1253,94				

### Análisis poblacional:

**Tabla 69:** Análisis poblacional para las estructuras del segundo paso de la reacción de descomposición de cloropropildiazirina en fase gas a 398 °K obtenidas con MP2/6-311++G(d,p).

Cargas NBO				
	C <sub>1</sub>	H <sub>5</sub>	C <sub>4</sub>	Cl <sub>8</sub>
INT	0,127	0,224	-0,586	-0,071
ET2	-0,196	0,312	-0,318	-0,109
Producto	-0,246	0,241	-0,208	-0,046

**Tabla 70:** Índice de enlace de Wiberg del intermediario (INT), estado de transición (ET) y el Producto durante el segundo paso de la reacción de descomposición en fase gas a 398 °K obtenidas con MP2/6-311++G(d,p).

Índice de enlace de Wiberg				
	C <sub>1</sub> – H <sub>5</sub>	C <sub>1</sub> – C <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> – H <sub>5</sub>	C <sub>1</sub> – Cl <sub>8</sub>
INT	0,022	0,912	1,057	1,220
ET	0,481	0,400	1,543	1,029
Producto	0,910	0,006	1,929	1,038
Sincronicidad (Sy): 0,973				

c) Reacción de formación del (1RS,2RS)-1-cloro-2-metilciclopropano



**Tabla 71:** Distancias de enlace para el Intermediario (INT), estado de transición (ET) y el (1RS,2RS)-1-cloro-2-metilciclopropano (Producto) del segundo paso de la reacción de descomposición de cloropropildiazirina en fase gas a 398 °K y obtenidas con MP2/6-311++G(d,p).

Longitudes de enlace (Å)				
	C <sub>1</sub> – H <sub>9</sub>	C <sub>1</sub> – C <sub>7</sub>	C <sub>7</sub> – H <sub>9</sub>	C <sub>1</sub> – Cl <sub>8</sub>
INT	2.533	2.399	1.094	1.716
ET	1.437	1.894	1.201	1.789
Producto	1.085	1.494	2.224	1.758
Frecuencia imaginaria (cm-1): -1046,13				

### Análisis poblacional:

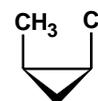
**Tabla 72:** Análisis poblacional para las estructuras del segundo paso de la reacción de descomposición de cloropropildiazirina en fase gas a 398 °K obtenidas con MP2/6-311++G(d,p).

Cargas NBO				
	C <sub>1</sub>	H <sub>9</sub>	C <sub>7</sub>	Cl <sub>8</sub>
INT	0,127	0,232	-0,423	-0,071
ET2	-0,120	0,302	-0,367	-0,113
Producto	-0,236	0,247	-0,248	-0,072

**Tabla 73:** Índice de enlace de Wiberg del intermediario (INT), estado de transición (ET) y el Producto durante el segundo paso de la reacción de descomposición en fase gas a 398 °K obtenidas con MP2/6-311++G(d,p).

Índice de enlace de Wiberg				
	C <sub>1</sub> – H <sub>9</sub>	C <sub>1</sub> – C <sub>7</sub>	C <sub>7</sub> – H <sub>9</sub>	C <sub>1</sub> – Cl <sub>8</sub>
INT	0,002	0,918	0,039	1,225
ET2	0,265	0,615	0,388	1,057
Producto	0,903	0,005	0,976	1,012
Sincronicidad (Sy): 0,939				

d) Reacción de formación del (1SR,2RS)-1-cloro-2-metilciclopropano



**Tabla 74:** Distancias de enlace para el Intermediario (INT), estado de transición (ET) y el (1SR,2RS)-1-cloro-2-metilciclopropano (Producto) del segundo paso de la reacción de descomposición de cloropropildiazirina en fase gas a 398 °K y obtenidas con MP2/6-311++G(d,p).

Longitudes de enlace (Å)				
	C <sub>1</sub> – H <sub>10</sub>	C <sub>1</sub> – C <sub>7</sub>	C <sub>7</sub> – H <sub>10</sub>	C <sub>1</sub> – Cl <sub>8</sub>
INT	2,677	2.399	1.095	1.716
ET <sub>2</sub>	1.438	1.904	1.208	1.786
Producto	1.084	1.499	2.228	1.759
Frecuencia imaginaria (cm-1): -1123,00				

#### Análisis poblacional:

**Tabla 75:** Análisis poblacional para las estructuras del segundo paso de la reacción de descomposición de cloropropildiazirina en fase gas a 398 °K obtenidas con MP2/6-311++G(d,p).

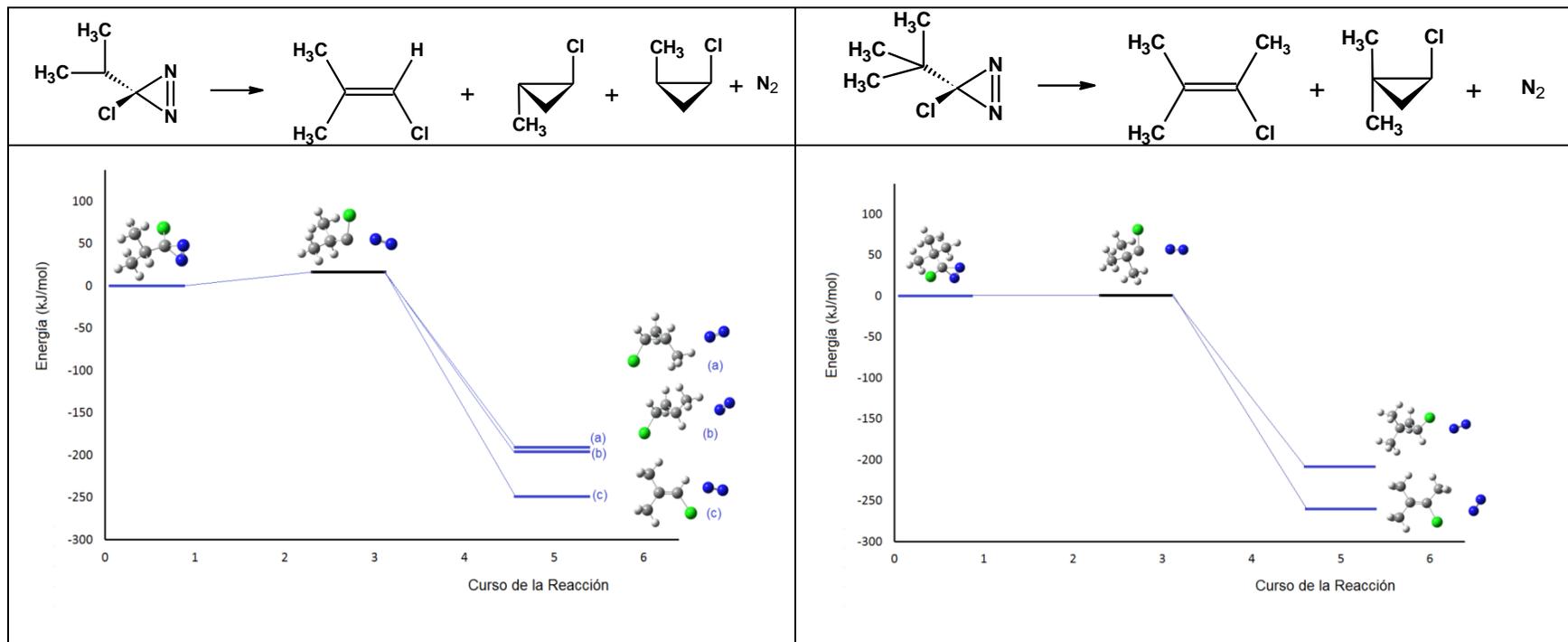
Cargas NBO				
	C <sub>1</sub>	H <sub>10</sub>	C <sub>7</sub>	Cl <sub>8</sub>
INT	0,127	0,224	-0,423	-0,071
ET <sub>2</sub>	-0.123	0.303	-0.370	-0.108
Producto	-0.245	0.253	-0.248	-0.066

**Tabla 76:** Índice de enlace de Wiberg del intermediario (INT), estado de transición (ET) y el Producto durante el segundo paso de la reacción de descomposición en fase gas a 398 °K obtenidas con MP2/6-311++G(d,p).

Índice de enlace de Wiberg				
	C <sub>1</sub> – H <sub>10</sub>	C <sub>1</sub> – C <sub>7</sub>	C <sub>7</sub> – H <sub>10</sub>	C <sub>1</sub> – Cl <sub>8</sub>
INT	0,001	0,922	0,039	1,225
ET <sub>2</sub>	0,266	0,613	0,388	1,064
Producto	0,903	0,004	0,975	1,011
Sincronicidad (Sy): 0,939				

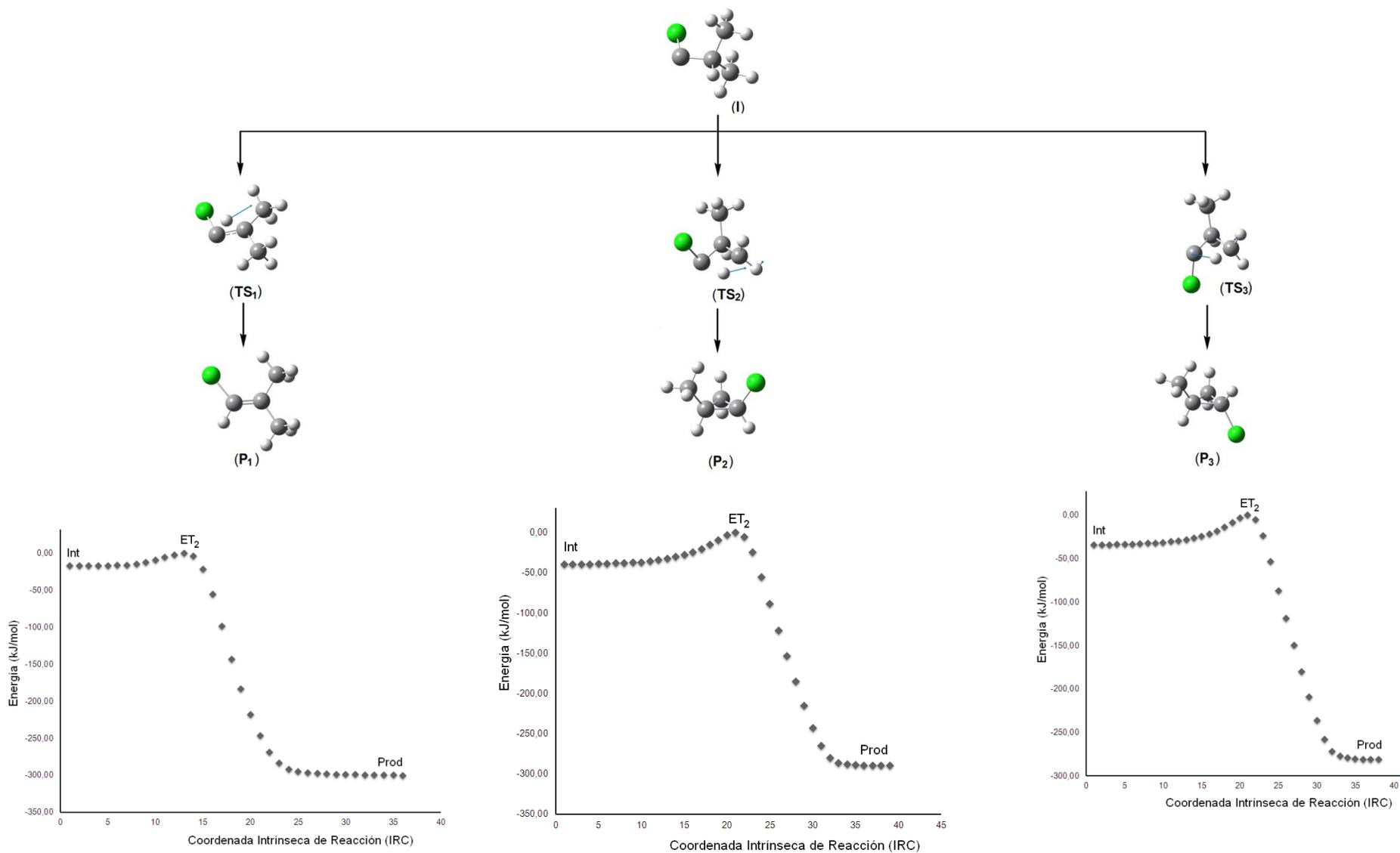
Estas dos diazirinas muestran el mismo comportamiento que la clorometildiazirina. De manera semejante a las alquildiazirinas ya presentadas el progreso en las distancias de enlace y en los índices de Wiberg tienen semejanza. Así mismo, se observa con claridad el efecto de resonancia del cloro (no presente en las alquildiazirinas).

### Reacción de descomposición de Cloroisopropildiazirina y Clorotertbutildiazirina:

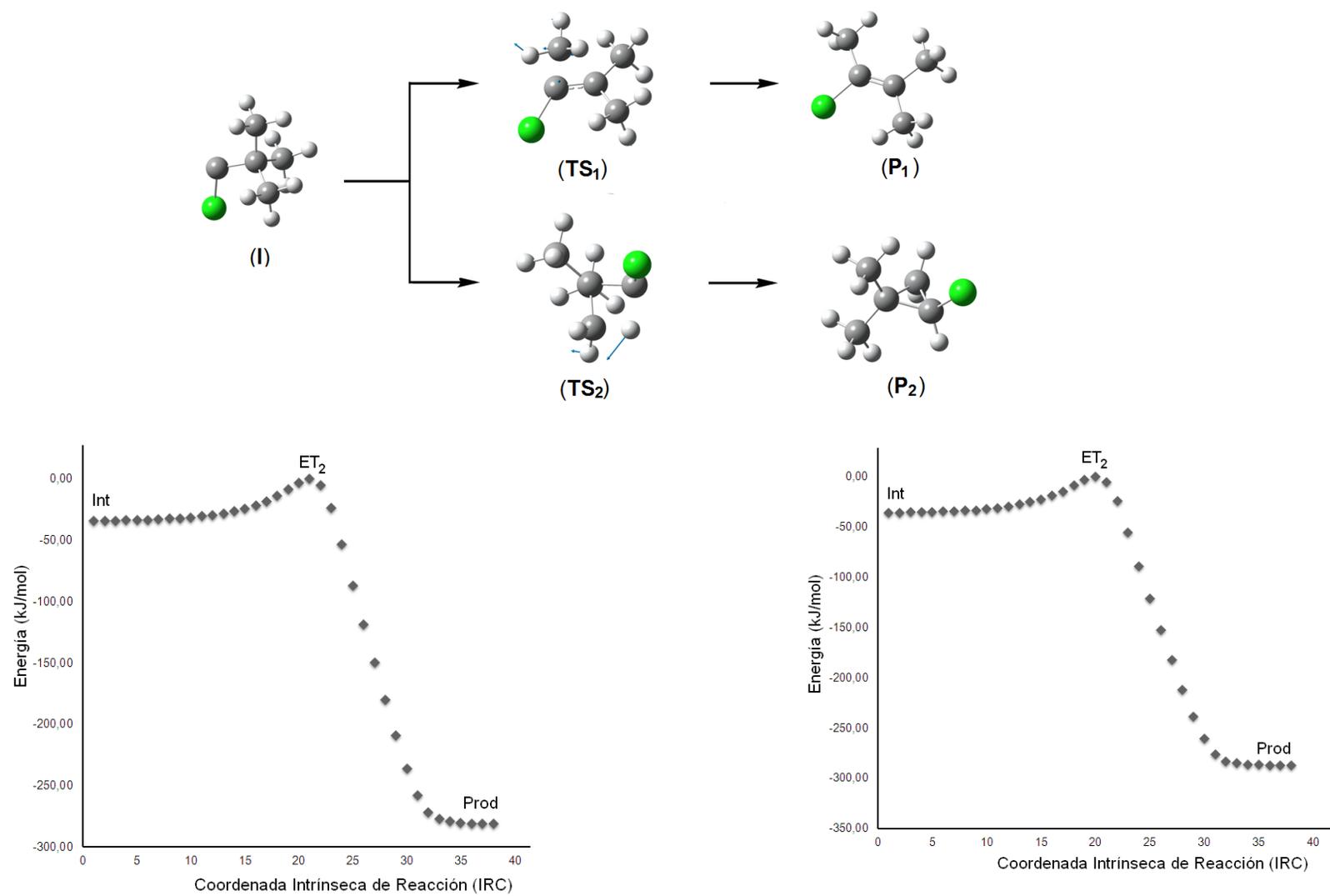


**Figura 36:** SEP para las Reacciones de descomposición de cloroisopropildiazirina y clorotertbutildiazirina

Gráficos mostrando los perfiles de reacción de descomposición de Cloroisopropildiazirina y Clorotertbutildiazirina. Experimentalmente la Cloroisopropildiazirina produce sólo el alqueno. La Clorotertbutildiazirina produce 95% del producto de inserción y 5% del alqueno. Se realiza un modelado de este paso de la reacción con la finalidad de hacer una propuesta razonable para este hecho experimental.



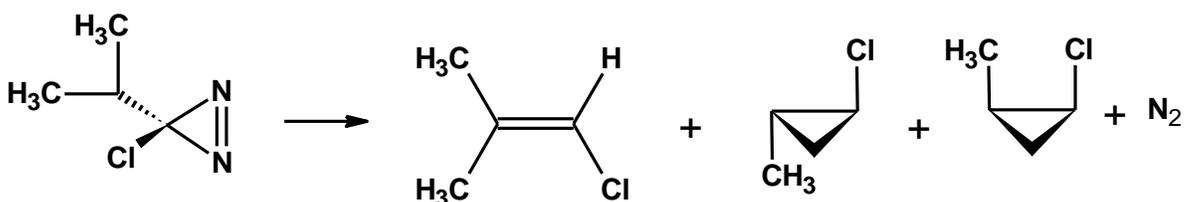
**Figura 37:** Camino de reacción resultante del cálculo IRC para cloroisopropildiazirina durante la formación de los productos.



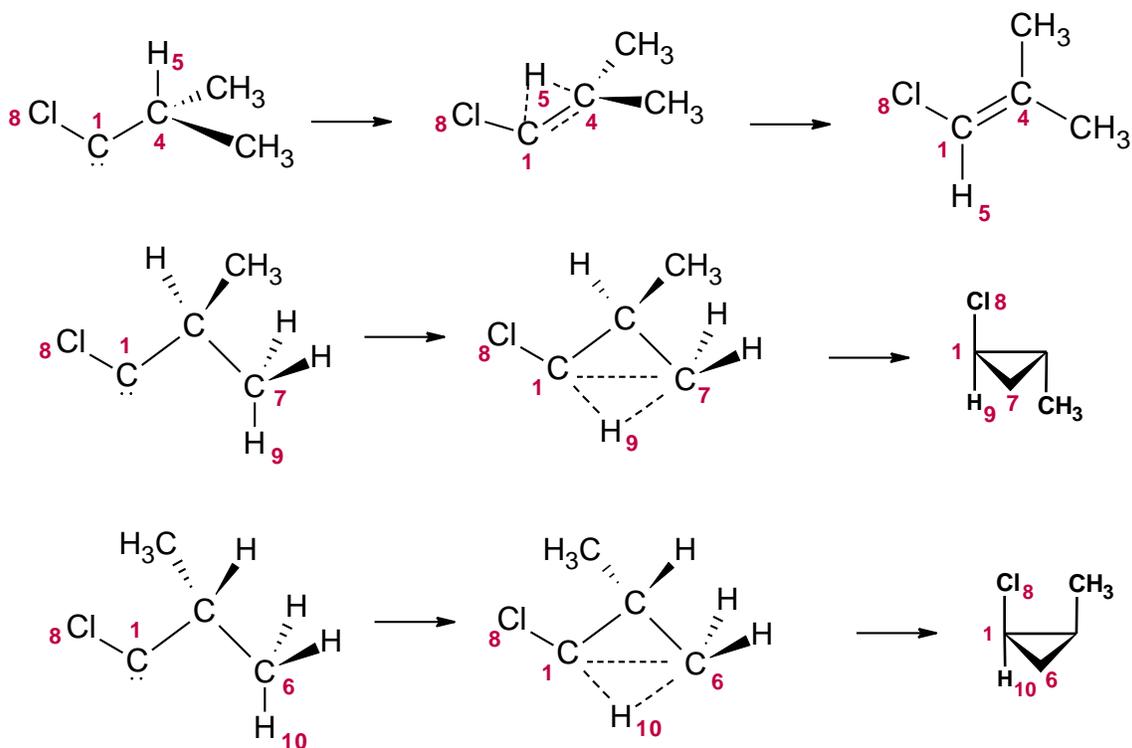
**Figura 38:** Camino de reacción resultante del cálculo IRC para clorotertbutildiazirina durante la formación de los productos.

## Parámetros de enlace y cargas NBO para el paso 2 de cloroisopropildiazirina (CID)

La siguiente reacción general muestra los posibles productos de la descomposición de cloroisopropildiazirina en fase gas:

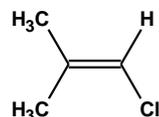


El análisis NBO reporta las distancias y las cargas naturales para el Intermediario (carbeno), estado de transición (ET) y los productos del segundo paso de la reacción de descomposición de cloroisopropildiazirina (CID) en fase gas a 398 °K y obtenidas con MP2/6-311++G(d,p). A continuación de estos resultados se reportan los índices de enlace de Wiberg para cada caso. La numeración para la reacción de CID se encuentra señalada en el esquema 8:



**Esquema 8:** Transferencia de hidrógeno para formar el alqueno y los posibles productos de inserción en la descomposición de cloroisopropildiazirina.

a) Reacción de formación del 1-cloro-2-metilprop-1-eno:



**Tabla 77:** Distancias de enlace para el Intermediario (INT), estado de transición (ET) y el 1-cloro-2-metilprop-1-eno (Producto) del segundo paso de la reacción de descomposición de cloroisopropildiazirina en fase gas a 398 °K y obtenidas con MP2/6-311++G(d,p).

Longitudes de enlace (Å)				
	C <sub>1</sub> – H <sub>5</sub>	C <sub>1</sub> – C <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> – H <sub>5</sub>	C <sub>1</sub> – Cl <sub>8</sub>
INT	2.063	1.489	1.098	1.719
ET <sub>2</sub>	1.348	1.417	1.258	1.773
Producto	1.084	1.339	2.128	1.735
Frecuencia imaginaria (cm <sup>-1</sup> ): -1088,27				

**Análisis poblacional:**

**Tabla 78:** Análisis poblacional para las estructuras del segundo paso de la reacción de descomposición de cloroisopropildiazirina en fase gas a 398 °K obtenidas con MP2/6-311++G(d,p).

Cargas NBO				
	C <sub>1</sub>	H <sub>5</sub>	C <sub>4</sub>	Cl <sub>8</sub>
INT	0.118	0.257	-0.399	-0.067
ET <sub>2</sub>	-0.170	0.311	-0.160	-0.110
Producto	-0.253	0.237	-0.011	-0.046

**Tabla 79:** Índice de enlace de Wiberg del intermediario (INT), estado de transición (ET) y el Producto durante el segundo paso de la reacción de descomposición en fase gas a 398 °K obtenidas con MP2/6-311++G(d,p).

Índice de enlace de Wiberg				
	C <sub>1</sub> – H <sub>5</sub>	C <sub>1</sub> – C <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> – H <sub>5</sub>	C <sub>1</sub> – Cl <sub>8</sub>
INT	0,012	0,882	1,052	1,222
ET <sub>2</sub>	0,343	0,529	1,389	1,064
Producto	0,911	0,006	1,874	1,039
Sincronicidad (Sy): 0,968				

b) Reacción de formación del (1RS,2RS)-1-cloro-2-metilciclopropano



**Tabla 80:** Distancias de enlace para el Intermediario (INT), estado de transición (ET) y el (1RS,2RS)-1-cloro-2-metilciclopropano (Producto) del segundo paso de la reacción de descomposición de cloroisopropildiazirina en fase gas a 398 °K y obtenidas con MP2/6-311++G(d,p).

Longitudes de enlace (Å)				
	C <sub>1</sub> – H <sub>9</sub>	C <sub>1</sub> – C <sub>7</sub>	C <sub>7</sub> – H <sub>9</sub>	C <sub>1</sub> – Cl <sub>8</sub>
INT	2,683	2,352	1,093	1,719
ET <sub>2</sub>	1,426	1,871	1,211	1,788
Producto	1,085	1,494	2,224	1,758
Frecuencia imaginaria (cm-1): -1169,47				

### Análisis poblacional:

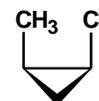
**Tabla 81:** Análisis poblacional para las estructuras del segundo paso de la reacción de descomposición de cloroisopropildiazirina en fase gas a 398 °K obtenidas con MP2/6-311++G(d,p).

Cargas NBO				
	C <sub>1</sub>	H <sub>9</sub>	C <sub>7</sub>	Cl <sub>8</sub>
INT	0,118	0,224	-0,638	-0,067
ET <sub>2</sub>	-0,134	0,309	-0,568	-0,107
Producto	-0,236	0,247	-0,248	-0,072

**Tabla 82:** Índice de enlace de Wiberg del intermediario (INT), estado de transición (ET) y el Producto durante el segundo paso de la reacción de descomposición en fase gas a 398 °K obtenidas con MP2/6-311++G(d,p).

Índice de enlace de Wiberg				
	C <sub>1</sub> – H <sub>9</sub>	C <sub>1</sub> – C <sub>7</sub>	C <sub>7</sub> – H <sub>9</sub>	C <sub>1</sub> – Cl <sub>8</sub>
INT	0,001	0,936	0,048	1,222
ET <sub>2</sub>	0,280	0,604	0,422	1,058
Producto	0,903	0,005	0,982	1,012
Sincronicidad (Sy): 0,935				

b) Reacción de formación del (1SR,2RS)-1-cloro-2-metilciclopropano



**Tabla 83:** Distancias de enlace para el Intermediario (INT), estado de transición (ET) y el (1SR,2RS)-1-cloro-2-metilciclopropano (Producto) del segundo paso de la reacción de descomposición de cloroisopropildiazirina en fase gas a 398 °K y obtenidas con MP2/6-311++G(d,p).

Longitudes de enlace (Å)				
	C <sub>1</sub> – H <sub>10</sub>	C <sub>1</sub> – C <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> – H <sub>10</sub>	C <sub>1</sub> – Cl <sub>8</sub>
INT	2,508	2,352	1,091	1,719
ET <sub>2</sub>	1,413	1,873	1,215	1,791
Producto	1,084	1,499	2,227	1,759
Frecuencia imaginaria (cm-1): -1191,43				

### Análisis poblacional:

**Tabla 84:** Análisis poblacional para las estructuras del segundo paso de la reacción de descomposición de cloroisopropildiazirina en fase gas a 398 °K obtenidas con MP2/6-311++G(d,p).

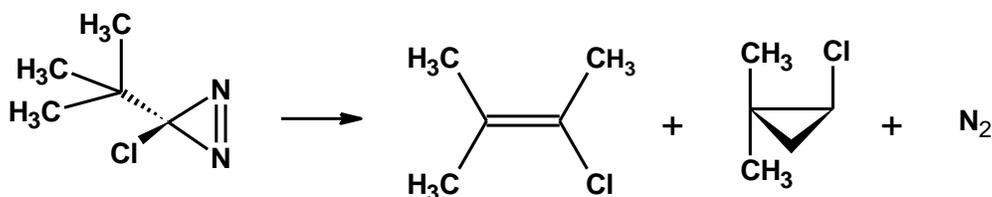
Cargas NBO				
	C <sub>1</sub>	H <sub>10</sub>	C <sub>6</sub>	Cl <sub>8</sub>
INT	0,118	0,240	-0,638	-0,067
ET <sub>2</sub>	-0,136	0,312	-0,562	-0,114
Producto	-0,245	0,253	-0,248	-0,066

**Tabla 85:** Índice de enlace de Wiberg del intermediario (INT), estado de transición (ET) y el Producto durante el segundo paso de la reacción de descomposición en fase gas a 398 °K obtenidas con MP2/6-311++G(d,p).

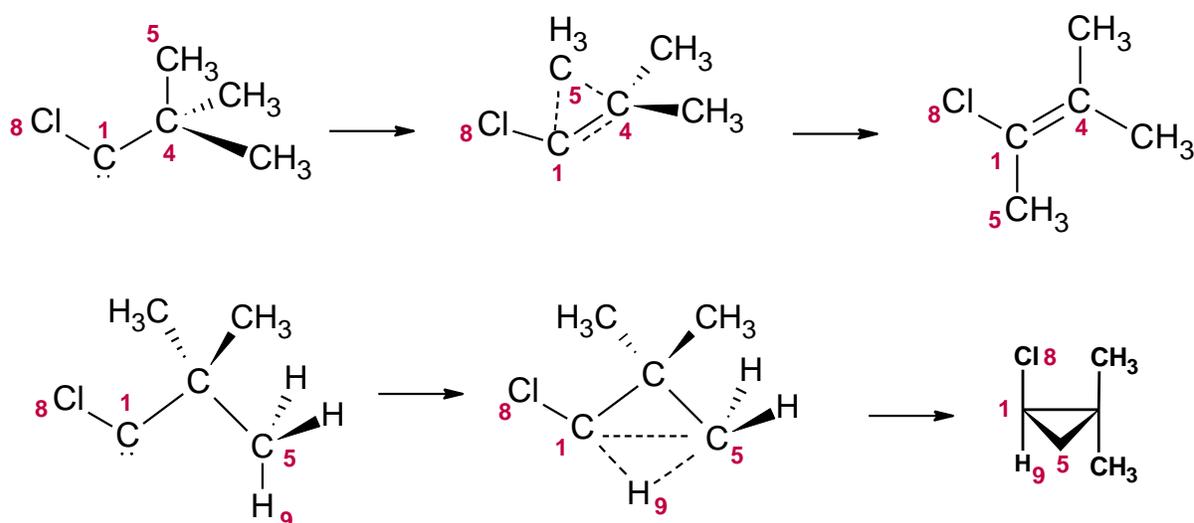
Índice de enlace de Wiberg				
	C <sub>1</sub> – H <sub>10</sub>	C <sub>1</sub> – C <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> – H <sub>10</sub>	C <sub>1</sub> – Cl <sub>8</sub>
INT	0,002	0,930	0,047	1,222
ET <sub>2</sub>	0,288	0,595	0,428	1,055
Producto	0,903	0,004	0,975	1,011
Sincronicidad (Sy): 0,935				

### Parámetros de enlace y cargas NBO para el paso 2 de clorotertbutildiazirina (CTD)

La siguiente reacción general muestra los posibles productos de la descomposición de clorotertbutildiazirina en fase gas:

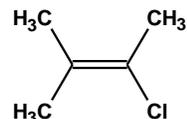


El análisis NBO reporta las distancias y las cargas naturales para el Intermediario (carbeno), estado de transición (ET) y los productos del segundo paso de la reacción de descomposición de clorotertbutildiazirina (CTD) en fase gas a 398 °K y obtenidas con MP2/6-311++G(d,p). A continuación de estos resultados se reportan los índices de enlace de Wiberg para cada caso. La numeración para la reacción de CTD se encuentra señalada en el esquema 9:



**Esquema 9:** Transferencia de metilo para formar el alqueno y el producto de inserción en la descomposición de clorotertbutildiazirina.

a) Reacción de formación del 2-cloro-3-metilbut-2-eno.



**Tabla 86:** Distancias de enlace para el Intermediario (INT), estado de transición (ET) y el 2-cloro-3-metilbut-2-eno (Producto) del segundo paso de la reacción de descomposición de clorotertbutildiazirina en fase gas a 400 °K y obtenidas con MP2/6-311++G(d,p).

	Longitudes de enlace (Å)			
	C <sub>1</sub> – C <sub>5</sub>	C <sub>1</sub> – C <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> – C <sub>5</sub>	C <sub>1</sub> – Cl <sub>8</sub>
INT	2,326	1,493	1,553	1,717
ET <sub>2</sub>	1,787	1,403	1,815	1,802
Producto	1,497	1,345	2,562	1,757
Frecuencia imaginaria (cm <sup>-1</sup> ): -482,26				

### Análisis poblacional:

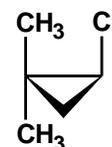
**Tabla 87:** Análisis poblacional para las estructuras del segundo paso de la reacción de descomposición de clorotertbutildiazirina en fase gas a 400 °K obtenidas con MP2/6-311++G(d,p).

Cargas NBO				
	C <sub>1</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>4</sub>	Cl <sub>8</sub>
INT	0,119	-0,637	-0,213	-0,058
ET <sub>2</sub>	-0,151	-0,659	0,036	-0,148
Producto	-0,031	-0,657	-0,022	-0,060

**Tabla 88:** Índice de enlace de Wiberg del intermediario (INT), estado de transición (ET) y el Producto durante el segundo paso de la reacción de descomposición en fase gas a 400 °K obtenidas con MP2/6-311++G(d,p).

Índice de enlace de Wiberg				
	C <sub>1</sub> – C <sub>5</sub>	C <sub>1</sub> – C <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> – C <sub>5</sub>	C <sub>1</sub> – Cl <sub>8</sub>
INT	0,048	0,961	1,028	1,230
ET <sub>2</sub>	0,517	0,555	1,291	1,014
Producto	1,030	0,016	1,841	1,018
Sincronicidad (Sy): 0,894				

b) Reacción de formación del (2RS)-2-cloro-1,1-dimetilciclopropano



**Tabla 89:** Distancias de enlace para el Intermediario (INT), estado de transición (ET) y el (2RS)-2-cloro-1,1-dimetilciclopropano (Producto) del segundo paso de la reacción de descomposición de clorotertbutildiazirina en fase gas a 400 °K y obtenidas con MP2/6-311++G(d,p).

Longitudes de enlace (Å)				
	C <sub>1</sub> – H <sub>9</sub>	C <sub>1</sub> – C <sub>5</sub>	C <sub>5</sub> – H <sub>9</sub>	C <sub>1</sub> – Cl <sub>8</sub>
INT	2,566	2,423	1,092	1,717
ET <sub>2</sub>	1,426	1,876	1,212	1,787
Producto	1,085	1,498	2,228	1,759
Frecuencia imaginaria (cm-1): -1173,99				

### Análisis poblacional:

**Tabla 90:** Análisis poblacional para las estructuras del segundo paso de la reacción de descomposición de clorotertbutildiazirina en fase gas a 400 °K obtenidas con MP2/6-311++G(d,p).

Cargas NBO				
	C <sub>1</sub>	H <sub>5</sub>	C <sub>5</sub>	Cl <sub>8</sub>
INT	0,119	0,236	-0,626	-0,058
ET <sub>2</sub>	-0,127	0,312	-0,562	-0,106
Producto	-0,238	0,251	-0,436	-0,065

**Tabla 91:** Índice de enlace de Wiberg del intermediario (INT), estado de transición (ET) y el Producto durante el segundo paso de la reacción de descomposición en fase gas a 400 °K obtenidas con MP2/6-311++G(d,p).

Índice de enlace de Wiberg				
	C <sub>1</sub> – H <sub>9</sub>	C <sub>1</sub> – C <sub>5</sub>	C <sub>5</sub> – H <sub>9</sub>	C <sub>1</sub> – Cl <sub>8</sub>
INT	0,001	0,020	0,933	1,230
ET <sub>2</sub>	0,280	0,418	0,604	1,063
Producto	0,903	0,978	0,005	1,011
Sincronicidad (Sy): 0,923				

El análisis de los resultados obtenidos mediante este estudio permite afirmar que el átomo de cloro tiene un efecto estabilizante en el intermediario carbeno, lo cual puede explicar la disminución en la energía de activación de la reacción general cuando se la compara con la reacción de descomposición de la serie de alquildiazirinas.

Así mismo se observa una elevación de la energía de activación del segundo paso de la serie de cloroalquildiazirinas con respecto a la serie de alquildiazirinas, ya que este segundo paso parte del intermediario estabilizado por el cloro.

## Conclusiones

## 5. Conclusiones:

La metodología G3 parece ser la que produce los resultados más razonables de la energía de activación. En el grupo de las alquildiazirinas los resultados reproducen muy bien los datos experimentales. Esto puede ser debido a que este método compuesto emplea un alto nivel de teoría durante el cálculo.

Este trabajo confirma que la descomposición térmica de las diazirinas ocurre con la formación concertada de un estado de transición donde se observa una interacción entre el carbeno y la recién formada molécula de  $N_2$ .

Pudo completarse la superficie de energía potencial de la reacción de descomposición de Dimetildiazirina, observándose una doble barrera para finalizar con la formación de los productos. Se comprueba además que durante la formación del primer estado de transición no se involucra el átomo de hidrógeno.

El rearrreglo del intermediario carbeno para dar los productos finales puede ocurrir por desplazamiento 1,2 de hidrógeno o mediante una reacción de inserción del carbeno a uno de los enlaces C-H. El valor de la energía de activación del segundo paso resulta bastante más bajo que el primer paso. Este hecho y la característica exotérmica de la reacción llevan a proponer que es un paso mucho más rápido que el anterior. Aunado a esto, no se puede descartar la posibilidad de que la migración del hidrógeno ocurra con importante contribución del efecto túnel.

Durante el rearrreglo del intermediario carbeno, de hibridación  $sp^2$ , el desplazamiento de hidrógeno 1,2 ocurre en dirección al plano perpendicular al plano en el que se formará el doble enlace. Se observa que la migración es una migración electrofílica ya que el hidrógeno desarrolla una carga positiva en el proceso.

Los resultados obtenidos con la serie de cloroalquildiazirinas confirman la formación del carbeno intermediario y explican la disminución de la energía de activación de la reacción por el efecto de resonancia del cloro.

## Bibliografía

## 6. Bibliografía empleada

1. Bansal, R. K. (1999). *Heterocyclic chemistry*. New Age International.
2. Mitsch, R. A. (1964). Difluorodiazirine. I. Physical and spectral properties. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1(1), 59-60.
3. Lenzi, M., & Mele, A. (1965). Kinetics of the thermal decomposition of tetrafluoroethylene oxide. *The Journal of Chemical Physics*, 43(6), 1974-1977.
4. Frey, H. M., & Stevens, I. D. R. (1962). 760. The thermal unimolecular decomposition of dimethyldiazirine. *Journal of the Chemical Society*, 3865-3867.
5. Frey, H. M. (1966). The photolysis of the diazirines. *Advances in Photochemistry*, Volume 4, 225-256.
6. Braslavsky, S., & Heicklen, J. (1977). The gas-phase thermal and photochemical decomposition of heterocyclic compounds containing nitrogen, oxygen, or sulphur. *Chemical Reviews*, 77(4), 473-511.
7. Qiu, Z., Lu, L., Jian, X., & He, C. (2008). A diazirine-based nucleoside analogue for efficient DNA interstrand photocross-linking. *Journal of the American Chemical Society*, 130(44), 14398-14399.
8. Dubinsky, L., Krom, B. P., & Meijler, M. M. (2012). Diazirine based photo affinity labeling. *Bioorganic & medicinal chemistry*, 20(2), 554-570.
9. Moss, R. A. (2006). Diazirines: Carbene precursors par excellence. *Accounts of chemical research*, 39(4), 267-272.
10. Dankbar, D. M., & Gauglitz, G. (2006). A study on photolinkers used for biomolecule attachment to polymer surfaces. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 386(7-8), 1967-1974.
11. Dunkirk, S. G., & Guire, P. (1993). *U.S. Patent No. 5,217,492*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
12. Husain, S. S., Nirathanan, S., Ruesch, D., Solt, K., Cheng, Q., Li, G. D., & Miller, K. W. (2006). Synthesis of trifluoromethylaryl diazirine and benzophenone derivatives of etomidate that are potent general anesthetics and effective photolabels for probing sites on ligand-gated ion channels. *Journal of medicinal chemistry*, 49(16), 4818-4825.
13. Fillion, D., Deraët, M., Holleran, B. J., & Escher, E. (2006). Stereospecific synthesis of a carbene-generating angiotensin II analogue for comparative photoaffinity labeling:

- improved incorporation and absence of methionine selectivity. *Journal of medicinal chemistry*, 49(7), 2200-2209.
14. Frey, H. M., & Scaplehorn, A. W. (1966). Thermal decomposition of the diazirines. Part II. 3, 3-Tetramethylenediazirine, 3, 3-pentamethylenediazirine, and 3, 3-diethyldiazirine. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, 968-970.
  15. Mitsch, R. A. (1964). Difluorodiazirine I. Physical and Spectral Properties. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1(1), 59-60.
  16. Neuvar, E. W., & Mitsch, R. A. (1967). Difluorodiazirine. VIII. Kinetics of the thermal decomposition of difluorodiazirine. *The Journal of Physical Chemistry*, 71(5), 1229-1232.
  17. Bridge, M. R., Frey, H. M., & Liu, M. T. H. (1969). Thermal decomposition of the diazirines. Part III. 3-Chloro-3-methyldiazirine. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, 91-94.
  18. Frey, H. M., & Liu, M. T. H. (1970). The thermal decomposition of the diazirines. Part IV. 3-Chloro-3-ethyldiazirine, 3-chloro-3-n-propyldiazirine, 3-chloro-3-isopropyldiazirine and 3-chloro-3-t-butyldiazirine. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, 1916-1919.
  19. Modarelli, D. A., Morgan, S., & Platz, M. S. (1992). Carbene formation, hydrogen migration, and fluorescence in the excited states of dialkyldiazirines. *Journal of the American Chemical Society*, 114(18), 7034-7041.
  20. Liu, M. T., & Toriyama, K. (1972). Pyrolysis of 3-Chloro-3-aryldiazirines, Kinetics and Mechanism. *Canadian Journal of Chemistry*, 50(18), 3009-3016.
  21. Liu, M. T., & Toriyama, K. (1973). Thermal Unimolecular Isomerization of 3-Methyl-3-vinyldiazirine. *Canadian Journal of Chemistry*, 51(14), 2393-2396.
  22. Liu, M. T., & Chien, D. H. (1974). Kinetics of the decomposition of diazirines. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, (8), 937-941.
  23. Kaku, M. (2004). *El universo de Einstein*.
  24. Louis Víctor Pierre Raymond duc de Broglie, Biografía disponible en el siguiente enlace: <http://www-history.mcs.st-andrews.ac.uk/Biographies/Broglie.html>.
  25. Heisenberg, W. (1958). *Physics and philosophy: The revolution in modern science*.
  26. Levine, I. N. (2001). *Química cuántica*. Pearson Educación.
  27. Szabo, A., & Ostlund, N. S. (2012). *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. Courier Dover Publications.

28. Labanowsky J, "Simplified and Biased Introduction to Density Functional Approaches in Chemistry", <http://www.ccl.net/cca/documents/DFT/dft-overview/dft.html.shtml>
29. Gaussian "Absolute Beginners Guide"
30. Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B), B864.
31. Ziegler, T. (1991). Approximate density functional theory as a practical tool in molecular energetics and dynamics. *Chemical Reviews*, 91(5), 651-667.
32. Kohn, W. (1999). Nobel Lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functional. *Reviews of Modern Physics*, 71(5), 1253-1266.
33. Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A), A1133.
34. Parr, R. G., & Yang, W. (1989). *Density-functional theory of atoms and molecules* (Vol. 16). Oxford university press.
35. Becke, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 38(6), 3098.
36. Lee, C., Yang, W., & Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37(2), 785.
37. Becke, A. D. (1993). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98(7), 5648-5652.
38. Becke, A. D. (1993). A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. *The Journal of Chemical Physics*, 98(2), 1372-1377.
39. Chéron, N., Jacquemin, D., & Fleurat-Lessard, P. (2012). A qualitative failure of B3LYP for textbook organic reactions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(19), 7170-7175.
40. Koch, W., Holthausen, M. C., & Holthausen, M. C. (2001). *A chemist's guide to density functional theory* (Vol. 2). Weinheim: Wiley-Vch.
41. Lüchow, A., & Anderson, J. B. (2000). Monte Carlo methods in electronic structures for large systems. *Annual Review of Physical Chemistry*, 51(1), 501-526.
42. Slater, J. C. (1930). Atomic shielding constants. *Physical Review*, 36(1), 57.
43. Boys, S. F. (1950). Electronic wave functions. I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 200(1063), 542-554.
44. Jensen, F. (2007). *Introduction to computational chemistry*. John Wiley & Sons.

45. Gaussian 03, Revision C.02; Frisch, M J; Trucks, G W; Schlegel, H B; Scuseria, G E; Robb, M A; Cheeseman, J R; Montgomery Jr, J A; Vreven, T; Kudin, K N; Burant, J C; Millam, J M; Iyengar, S S; Tomasi, J; Barone, V; Mennucci, B; Cossi, M; Scalmani, G; Rega, N.; Petersson, G.A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J; Ishida, M; Nakajima, T; Honda, Y; Kitao, O; Nakai, H; Klene, M; Li, X; Knox, J E; Hratchian, H P; Cross, J B; Bakken, V; Adamo, C; Jaramillo, J; Gomperts, R; Stratmann, R E; Yazyev, O; Austin, A J; Cammi, R; Pomelli, C; J W Ochterski, J W; P Y Ayala, P Y; K Morokuma, K; Voth, G A; Salvador, P; Dannenberg, J J; Zakrzewski, V G; Dapprich, S; Daniels, A D; Strain, M C; Farkas, O; Malick, D K; Rabuck, A D; Raghavachari, K; Foresman, J B; Ortiz, J V; Cui, Q; Baboul, M A G; Clifford, S; Cioslowski, J; Stefanov, B B ; Liu, G; Liashenko, A; Piskorz, P; Komaromi, I; Martin, R L; Fox, D J; Keith, T; Al-Laham, M A; Peng, C Y; Nanayakkara, A; Challacombe, M; Gill, P M W; Johnson, B; Chen, W; Wong, M W; Gonzalez, C; Pople, J A; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
46. Young, D. (2004). *Computational chemistry: a practical guide for applying techniques to real world problems*. John Wiley & Sons.
47. Weinhold F and Glendening Eric D, *NBO 6.0 Program Manual*, descargado de la página web: NBO6 Website: <http://nbo6.chem.wisc.edu/>
48. Glendening, E. D., Landis, C. R., & Weinhold, F. (2013). NBO 6.0: Natural bond orbital analysis program. *Journal of computational chemistry*, 34(16), 1429-1437.
49. Weinhold, F. (2012). *Discovering chemistry with natural bond orbitals*. John Wiley & Sons.
50. Serrano, A. J., Loroño, M., Cordova, T., & Chuchani, G. (2008). Theoretical calculations of the thermal decomposition kinetics of several *tert*-nitroalkanes in the gas phase. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 859(1), 69-72.
51. Añez, R., Herize, A., Sierraalta, A., Cordova, T., & Chuchani, G. (2006). DFT Study of substituent effects of 2-substituted alkyl ethyl methylcarbonates in homogeneous, unimolecular gas phase elimination kinetics. *International journal of chemical kinetics*, 38(3), 184-193.
52. Mora, J. R., Lezama, J., Berroteran, N., Cordova, T., & Chuchani, G. (2012). Density functional theory and *ab initio* study on the reaction mechanisms of the homogeneous, unimolecular elimination kinetics of selected 1-chloroalkenes in the gas phase. *International Journal of Quantum Chemistry*, 112(24), 3729-3738.

53. Luiggi, M., Mora, J. R., Loroño, M., Marquez, E., Lezama, J., Cordova, T., & Chuchani, G. (2014). Theoretical calculations on the gas-phase thermal decomposition kinetics of selected thiomethyl chloroalkanes: A new insight of the mechanism. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1027, 165-172.
54. Petersson, G. A., Tensfeldt, T. G., & Montgomery Jr, J. A. (1991). A complete basis set model chemistry. III. The complete basis set-quadratic configuration interaction family of methods. *The Journal of chemical physics*, 94(9), 6091-6101.
55. Lesar, A., & Hodošček, M. (2002). Transition State Structure and Energetics of the  $N_2O^+ X$  ( $X= Cl, Br$ ) Reactions. *Journal of chemical information and computer sciences*, 42(3), 706-711.
56. Range, K., Riccardi, D., Cui, Q., Elstner, M., & York, D. M. (2005). Benchmark calculations of proton affinities and gas-phase basicities of molecules important in the study of biological phosphoryl transfer. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7(16), 3070-3079.
57. Avendaño, M., Cordova, T., Mora, J. R., & Chuchani, G. (2016). Quantum chemical theory calculations on the mechanism of the homogeneous, unimolecular gas-phase elimination kinetics of selected diazirines. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1078, 23-29.
58. Anslyn, E. V., & Dougherty, D. A. (2006). *Modern physical organic chemistry*. University Science Books.
59. Atkins, P. (2006). *Paula J. Atkins' Physical Chemistry*.
60. Bunker, D. L. (1974). Simple kinetic models from Arrhenius to the computer. *Accounts of Chemical Research*, 7(6), 195-201.
61. House, J. E. (2007). *Principles of chemical kinetics*. Academic press, segunda edición, capítulo 4, "Reactions in the Gas Phase".
62. McIver Jr, J. W. (1974). Structure of transition states. Are they symmetric? *Accounts of Chemical Research*, 7(3), 72-77.
63. Eyring, H. (1935). The activated complex in chemical reactions. *The Journal of Chemical Physics*, 3(2), 107-115.
64. Gold, V. (1983). Glossary of terms used in physical organic chemistry. *Pure and Applied Chemistry*, 55(8), 1281-1371.
65. Upadhyay, S. K. (Ed.). (2007). *Chemical kinetics and reaction dynamics*. Springer Science & Business Media.
66. Bell, R. P. (2013). *The tunnel effect in chemistry*. Springer.

67. Cramer, C. J. (2013). *Essentials of computational chemistry: theories and models*. John Wiley & Sons.
68. Pacey, P. D. (1979). Curvature of Arrhenius plots caused by tunneling through Eckart barriers. *The Journal of Chemical Physics*, 71(7), 2966-2969.
69. Furue, H., & Pacey, P. D. (1985). Least squares fits of one-dimensional tunneling expressions to the results of three-dimensional quantum scattering calculations for H+ H<sub>2</sub>. *The Journal of chemical physics*, 83(6), 2878-2881.
70. Bachrach, S. M. (2014). *Computational organic chemistry*. John Wiley & Sons.
71. LaVilla, J. A. and Goodman, J. L. (1989). The 1, 2-hydrogen-shift rearrangement in alkylchlorocarbenes. *Journal of the American Chemical Society*, 111(17), 6877-6878.
72. Dix E. J., Herman M. S. and Goodman, J. L. (1993). The 1,2-Hydrogen Rearrangement of Methylchlorocarbene: Contribution of Quantum Mechanical Tunneling. *Journal of the American Chemical Society*, 115(22), 10424-10425.
73. Limbach, H. H., Lopez, J. M., & Kohen, A. (2006). Arrhenius curves of hydrogen transfers: tunnel effects, isotope effects and effects of pre-equilibria. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London B: Biological Sciences*, 361(1472), 1399-1415.
74. Levitt, M. H. (2001). *Spin dynamics: basics of nuclear magnetic resonance*. John Wiley & Sons.
75. Serway, R., & Jewett, J. (2010). *Physics for scientists and engineers with modern physics*. Brooks/Cole Cengage Learning.
76. Cramer, C. J. (2013). *Essentials of computational chemistry: theories and models*. John Wiley & Sons.
77. Swart, M., & Costas, M. (2015). *Spin States in Biochemistry and Inorganic Chemistry: Influence on Structure and Reactivity*. John Wiley & Sons.
78. Costas, M., & Harvey, J. N. (2013). Spin states: Discussion of an open problem. *Nature chemistry*, 5(1), 7-9.
79. Puerta, L., Franco, H. J., Murgich, J., Gonzalez, C., Simón-Manso, Y., & Mujica, V. (2008). Dipole Orientation and Surface Cluster Size Effects on Chemisorption-Induced Magnetism: A DFT Study of the Interaction of Gold- Thiopolypeptide. *The Journal of Physical Chemistry A*, 112(40), 9771-9783.
80. J. A Montgomery Jr, M. J. Frisch, J. W Ochterski, G. A. Petersson, A complete basis set model chemistry. VI. Use of density functional geometries and frequencies. *The Journal of Chemical Physics*, 110, (1999), 2822-2827.

81. J. A. Montgomery Jr, M. J. Frisch, J. W. Ochterski, G. A. Petersson, A complete basis set model chemistry. VII. Use of the minimum population localization method. *The Journal of Chemical Physics*, 112, (2000), 6532-6542.
82. D. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, Harper & Row, New York, 1986.
83. J. B. Foresman, Æ. Frish, *Exploring Chemistry with Electronic Methods*, 2nd Edition, Gaussian, Inc, Pittsburg, PA, 1996.
84. Scale factors in <http://cccbdb.nist.gov/vibscalejust.asp>.
85. Database of Frequency Scaling Factors for Electronic Structure Methods. [http://comp.chem.umn.edu/truhlar/freq\\_scale.htm](http://comp.chem.umn.edu/truhlar/freq_scale.htm)
86. Reed, A. E., & Weinhold, F. (1983). Natural bond orbital analysis of near-Hartree–Fock water dimer. *The Journal of Chemical Physics*, 78(6), 4066-4073.
87. Reed, A. E., Weinstock, R. B., & Weinhold, F. (1985). Natural population analysis. *The Journal of Chemical Physics*, 83(2), 735-746.
88. Reed, A. E., & Weinhold, F. (1985). Natural localized molecular orbitals. *The Journal of chemical physics*, 83(4), 1736-1740.
89. Reed, A. E., Curtiss, L. A., & Weinhold, F. (1988). Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint. *Chemical Reviews*, 88(6), 899-926.
90. G. Lendvay, Bond orders from ab initio calculations and a test of the principle of bond order conservation, *The Journal of Physical Chemistry*, 93, (1989), 4422-4429.
91. K. B. Wiberg, Application of the pople-santry-segal CNDO method to the cyclopropylcarbanyl and cyclobutyl cation and to bicyclobutane. *Tetrahedron*, 24(3), 1968), 1083-1096.
92. Moyano, A., Pericas, M. A., & Valenti, E. (1989). A theoretical study on the mechanism of the thermal and the acid-catalyzed decarboxylation of 2-oxetanones (. beta.-lactones). *The Journal of Organic Chemistry*, 54(3), 573-582.
93. Ford, F., Yuzawa, T., Platz, M. S., Matzinger, S., & Fülcher, M. (1998). Rearrangement of dimethylcarbene to propene: study by laser flash photolysis and ab initio molecular orbital theory. *Journal of the American Chemical Society*, 120(18), 4430-4438.
94. Dix, E. J., Herman, M. S., & Goodman, J. L. (1993). The 1, 2-hydrogen rearrangement of methylchlorocarbene: contribution of quantum mechanical tunneling. *Journal of the American Chemical Society*, 115(22), 10424-10425.
95. Carey, F. A., & Sundberg, R. J. (2007). *Advanced Organic Chemistry: Part B: Reaction and Synthesis*. Springer Science & Business Media.

## **Anexos**

## 7. ANEXOS

Tabla de datos para el scan de ángulos (revisar y pasar al anexo)

DMD= -226,72003 -142268,9971  
Factor=627,509608

		Hartree	Kcal/mol	(X - Sustrato)
<b>N</b>	<b>Ang</b>	<b>MP4SDQ</b>	<b>MP4SDQ</b>	<b><math>\Delta E</math> (Kcal/mol)</b>
1	105,5	-226,62731	-142210,81446	58,18263
2	106,0	-226,62510	-142209,42766	59,56944
3	106,5	-226,62274	-142207,94674	61,05036
4	107,0	-226,62022	-142206,36542	62,63168
5	107,5	-226,61748	-142204,64604	64,35106
6	108,0	-226,61448	-142202,76351	66,23359
7	108,5	-226,61114	-142200,66763	68,32947
8	109,0	-226,60737	-142198,30192	70,69518
9	109,5	-226,60304	-142195,58480	73,41230
10	110,0	-226,59795	-142192,39078	76,60632
11	110,5	-226,59190	-142188,59434	80,40276
12	111,0	-226,58478	-142184,12648	84,87062
13	111,5	-226,57731	-142179,43898	89,55812
14	112,0	-226,57211	-142176,17593	92,82117
15	112,5	-226,57105	-142175,51077	93,48633
16	113,0	-226,57273	-142176,56499	92,43211
17	113,5	-226,57561	-142178,37221	90,62489
18	114,0	-226,57896	-142180,47437	88,52273
19	114,5	-226,58245	-142182,66438	86,33272
20	115,0	-226,58594	-142184,85439	84,14271
21	115,5	-226,58937	-142187,00675	81,99035
22	116,0	-226,59269	-142189,09008	79,90702
23	116,5	-226,59590	-142191,10438	77,89272
24	117,0	-226,59899	-142193,04339	75,95371
25	117,5	-226,60195	-142194,90082	74,09628
26	118,0	-226,60480	-142196,68922	72,30788
27	118,5	-226,60754	-142198,40860	70,58850
28	119,0	-226,61018	-142200,06522	68,93188
29	119,5	-226,61271	-142201,65282	67,34428
30	120,0	-226,61514	-142203,17767	65,81943
31	120,5	-226,61749	-142204,65232	64,34478
32	121,0	-226,61975	-142206,07049	62,92661
33	121,5	-226,62193	-142207,43846	61,55864
34	122,0	-226,62404	-142208,76250	60,23460
35	122,5	-226,62607	-142210,03635	58,96075
36	123,0	-226,62804	-142211,27254	57,72456

37	123,5	-226,62994	-142212,46481	56,53229
38	124,0	-226,63178	-142213,61943	55,37767
39	124,5	-226,63357	-142214,74267	54,25443
40	125,0	-226,63530	-142215,82826	53,16884
41	125,5	-226,63698	-142216,88248	52,11462