

CIENTIFICA



Depósito Legal ppi 201502ZU4668

Vol. 23, N° 2
Abril-Junio 2015



**An International Refereed Scientific Journal of
the Facultad Experimental de Ciencias
at the Universidad del Zulia
Maracaibo - Venezuela**

Esta publicación científica en formato digital
es continuidad de la revista impresa
Depósito Legal: pp 199302ZU47
ISSN:1315-2076

CIENCIA 23 (2), 89-101, 2015
Maracaibo, Venezuela

Estudio teórico DFT de la reacción retro-ene de eliminación de propilenos y fosfenos a partir de fosfinas alílicas

Rodolfo E. Izquierdo^{1}, Alba B. Vidal², Jusenis Ch. Rincón³, Jorge E. Ángel⁴,
Rafael Añez⁵*

¹Laboratorio de Química Teórica y Computacional, Departamento de Química (DQ), Facultad Experimental de Ciencias (FEC), Universidad del Zulia (LUZ), Apartado 526, Maracaibo, Venezuela.

²Laboratorio de Físicoquímica Teórica de Materiales, Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Apartado 21827, Caracas 1020 A, Venezuela.

³Laboratorio Regional Nro. 3, Guardia Nacional Bolivariana (GNB), Apartado 526, Maracaibo, Venezuela.

⁴Laboratorio de Síntesis Orgánica, Diseño y Evaluación Farmacológica de Nuevos Productos (DQ), FEC, LUZ, Apartado 526, Maracaibo, Venezuela.

⁵Laboratorio de Química Física y Catálisis Computacional, Centro de Química, IVIC, Apartado, 21827, Caracas, Venezuela.

Recibido: 15-10-14 Aceptado: 20-05-15

Resumen

Los parámetros de activación (PA) y la geometría del estado de transición (TS) para la eliminación retro-ene de propileno a partir de la alil-metil-fenil fosfina (F1) fue calculada con cuatro funcionales: BLYP, B3LYP, CAM-B3LYP y BHandHLYP combinados con cinco conjuntos bases: 6-31G*, 6-31G**, 6-31+G*, 6-31+G** y 6-31++G**. La combinación B3LYP/6-31+G** calculada a 648 K produce los valores de PA más cercanos al experimento. Grupos dadores y atractores de carga electrónica fueron incorporados sobre el esqueleto carbonado de la F1, y se calcularon sus reacciones retro-ene a un nivel B3LYP/6-31+G**. La sustitución de fluoruro(-F), así como la sustitución del grupo isopropil (-Iso) sobre las posiciones C1 y C2 aumentan los PA respecto a la F1, mientras que, sustituciones del grupo -Iso sobre la posición C3 disminuyen los PA para la formación del 1-fenil-1-fosfaetileno a partir de fosfinas alílicas vía retro-ene. Los resultados geométricos, de órdenes de enlace naturales (NBO) y cálculos de Bader conducen a geometrías de TSs cíclicos de seis centros, con un ligero carácter de productos.

Palabras clave: DFT; estado de transición; reacción retro-ene; sincronicidad; parámetros de activación; fosfinas.

DFT Theoretical Study for the retro-ene elimination reaction of propylenes and phosphenes from allylicphosphines

Abstract

The activation parameters (PA) and the transition state (TS) geometries for the retro-ene elimination of propylene from allyl-methyl-phenyl- phosphine (F1) was calculated with four functional: BLYP, B3LYP, CAM-

* Autor para la correspondencia: reis131182@gmail.com

[†]En homenaje al Dr. Leonardo Rodríguez: "Profesor, científico y amigo"

B3LYP and BHandHLYP, combined with different basic sets: 6-31G*, 6-31G**, 6-31+G*, 6-31+G** and 6-31++G**. The B3LYP/6-31+G** combination calculated at 648 K produces the PA value closer to the experimental one. Electronic chargedonor and attractor groups were incorporated on the carbon skeleton of the F1 and their retro-ene reactions were calculated with B3LYP/6-31+G**. The fluorine (-F) substitution as well as the isopropyl group (-Iso) on positions C1 and C2 increased the PA regarding the F1; whereas, the substitutions of (-Iso) on the C3 position decreased the PA for the formation of 1-phenyl-1-phosphaethylene from allylic phosphines via retro-ene reaction. The geometrical results, natural bond orders (NBO) and Bader calculations led to TSs geometries which consist in six centre cyclic structures, with a slight “product-like” character.

Key words: DFT; transition state; retro-ene reaction; synchronicity; activation parameters; phosphines.

Introducción

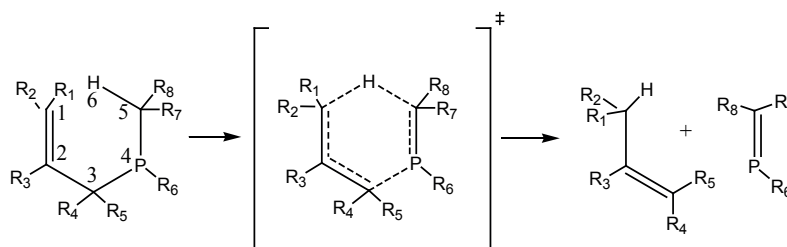
La reacción retro-ene está relacionada con las reacciones pericíclicas de ciclo-adición y desplazamiento sigmatrópico de hidrógeno, donde un enlace σ es convertido en un enlace π y un átomo de hidrógeno es transferido en el proceso (1). El mecanismo para las reacciones retro-ene ha sido objeto de debate (2). Los reportes coinciden en que la reacción procede a través de un mecanismo concertado asincrónico pasando por un TS de seis centros. Adicionalmente, es conocido que el análisis de los NBO permite de una forma sencilla cuantificar el grado de asincronicidad (A) para estas reacciones (3).

Las reacciones de fragmentación retro-ene son utilizadas en síntesis para generar especies químicas con dobles enlaces(4). Particularmente, la generación de fosfenos (C=P) es de interés ya que conforman el dienófilo más empleado para la reacción de ciclo-adición de Diels-Alder [4+2] con gran importancia en la química heterocíclica del fósforo (5,6).

Para el estudio teórico de reacciones pericíclicas, se ha reportado que el funcional híbrido de gradiente corregido (H-GGA) B3LYP genera valores de Energía de Activación (E_a) más ajustados

a los valores experimentales, en comparación al funcional GGA BLYP (7). Recientemente, Chuchani y col (8) reportaron cálculos para la descomposición térmica de tiometilcloroalcanos. Estos autores concluyen que la versión corregida para interacciones de largo alcance del B3LYP (CAM-B3LYP) mejora la reproducción de los PA, con respecto a otros funcionales. Puesto que el comportamiento de los funcionales no es uniforme, es recomendable realizar una serie de cálculos que involucren la combinación de diferentes funcionales con diferentes funciones de base a fin de reproducir de manera correcta los PA para las reacciones a estudiar (9).

Por otra parte, el efecto de los sustituyentes (R_n , ver esquema 1) podría afectar de manera límite a la A del TS ($A \approx 1$), y variar el tipo de mecanismo para la reacción retro-ene (10). Una de las características del mecanismo retro-ene es la presencia de un TS cíclico de seis centros. Para caracterizar este tipo de TS se presentan los puntos críticos (CP) ubicados en una superficie de densidad de carga electrónica ($\rho(\vec{r})$): (3,-3), (3,-1), (3,+1) y (3,+3). El conjunto de CP $\rho(\vec{r})$ en un sistema molecular se denomina grafo molecular y nuestro interés sobre el análisis de CP consiste en la búsqueda del punto de anillo (3,+1) en el corazón del grafo molecular del TS cíclico (11).



Esquema 1. Reacción retro-ene general para fosfinas alílicas.

Finalmente, en este trabajo se presenta un estudio teórico DFT a fin de validar una metodología para la reproducción de los PA experimentales para la reacción retro-ene de eliminación de propileno y 1-fenil-1-fosfaetileno a partir de la F1. Se incorporaron grupos dadores y atractores de carga sobre la F1, para obtener información sobre el efecto de las modificaciones estructurales en los PA para la generación del fosfeno de interés vía retro-ene.

Métodos

Se calcularon las E_a para la reacción retro-ene de la F1 usando el programa GAUSSIAN-09 (G-09) (12). Se combinaron los funcionales BLYP, B3LYP, BHandHLYP y CAM-B3LYP con las funciones de base 6-31G*, 6-31G**, 6-31+G*, 6-31++G*, 6-31+G**, 6-31++G**. Posteriormente, se incorporaron los grupos R_n = alil (-alil); fenil (-Ph); fluoruro (-F); isopropil (-Iso); metil (-Me); trifluorometil (-CF₃); vinil (-CH=CH₂), sobre el esqueleto carbonado de la F1. Se calcularon sus reacciones retro-ene con la combinación que generó los mejores valores de E_a para la F1. Se reportan tanto PA (E_a , entalpía de activación (ΔH^\ddagger , kJmol⁻¹), energía libre de activación (ΔG^\ddagger , kJmol⁻¹), entropía de activación (ΔS^\ddagger , kJmol⁻¹)); como parámetros termodinámicos de reacción (entalpía de reacción (ΔH_R , kJmol⁻¹), energía libre de reacción (ΔG_R , kJmol⁻¹), para las reacciones estudiadas.

Para cada reacción retro-ene se realizaron los cálculos siguientes: **(a)** Optimización y cálculo de frecuencias de la geometría del reactivo R(FN, con N=1-25) y producto P(FN) a 648 K. **(b)** Búsqueda del TS para la reacción de la FN(TS(FN)). Esta búsqueda incluye dos cálculos QST2 y QST3. **(c)** Cálculo de frecuencia para el TS(FN) a 648 K. En este paso se garantiza que la geometría del TS(FN) constituye un punto de ensilladura en la superficie de la reacción estudiada.

Para el cálculo de los órdenes de enlace se utilizaron los NBO propuestos por Wiberg (13) e implementados en el G-09 por Reed y col. (14). Con estos NBO se calculó la A para la reacción según Moyano y col (3). La topología de $\rho(\vec{r})$ fue analizada usando una versión modificada del programa EXTREME (15). Finalmente, se incorporaron

algunos resultados de cargas de Mulliken. Definimos la variación de carga electrónica sobre un átomo X respecto a la F1 como: $\Delta Q_{XM(R(F_2))} = Q_{XM(R(FN))} - Q_{XM(R(F_1))}$ y $\Delta Q_{XM(TS(F_2))} = Q_{XM(TS(FN))} - Q_{XM(TS(F_1))}$ (X=C o P, M=1-6 y N=2-25), para R(N) y TS(N), respectivamente.

Resultados y Discusión

Validación Metodológica

La Tabla 1 contiene las combinaciones funcional-conjunto base (F-B) utilizadas, así como los parámetros termodinámicos y de activación para la reacción retro-ene de la F1. Se resalta en la tercera columna de la Tabla 1 las diferencias entre las energías de activación calculadas y el valor experimental. Para mayor detalle de la reacción, ver esquema 1 con R_6 = -Ph. En lo que resta de la discusión solamente se nombrarán los grupos $R_n \neq$ -H y se sobrentiende la presencia de $R_n =$ -H hasta saturar las valencias de los átomos involucrados en la reacción.

De la Tabla 1 podemos obtener los resultados siguientes: **(a)** Las combinaciones F-B que involucran al funcional GGA BLYP subestiman las E_a experimentales. Por su parte, las combinaciones F-B que consideran a los funcionales H-GGA BHandHLYP y el moderno CAM-B3LYP sobrestiman las E_a experimentales, y los cálculos que involucran al funcional H-GGA B3LYP logran reproducir correctamente las E_a experimentales para la reacción de la F1 con errores que van desde 0,27-1,04 %. Este resultado es consistente con el error promedio de 2% reportado por Riley y col (16) para la estimación de E_a con B3LYP en reacciones pericíclicas. En base a lo anterior, es claro que el tipo de funcional seleccionado determina la calidad de los resultados cuantitativos obtenidos para los PA, y que la mejora de los resultados con el funcional B3LYP, se debe posiblemente a su excelente compensación de errores y la modesta presencia de interacciones de largo alcance en las reacciones pericíclicas. Por lo tanto los funcionales H-GGA mejorados como la corrección del CAM-B3LYP y la reparametrización del BHandHLYP no son importantes en los sistemas estudiados. **(b)** Para los cálculos que involucran las combinaciones B3LYP/6-31G* y B3LYP/6-31+G** generan valores

de ΔE_a de 0,7 y -0,4 kJ mol⁻¹, respectivamente. Este orden en los valores de ΔE_a (6-31+G** < 6-31G*) es igual al reportado para la eliminación de propileno a partir del alil-metil-sulfuro (17) y opuesto al reportado para la alil-metil-amina (18). (c) La combinación B3LYP/6-31+G** generó el mejor resultado de E_a , y

por lo tanto, esta combinación F-B se empleará para los cálculos relacionados con los sustituyentes R_n. (d) Los resultados de ΔH_R y ΔG_R calculados a un nivel B3LYP/6-31+G** indican que la reacción retro-ene de la F1 es endotérmica y espontánea.

Tabla 1.

E_a , (kJmol⁻¹), diferencia de las E_a calculadas respecto al valor experimental ($\Delta E_a = E_a$ (calc.) - E_a (exp.) (kJ mol⁻¹), E_a (exp.)=144,0 kJmol⁻¹[5b]), ΔH^\ddagger (kJmol⁻¹), ΔG^\ddagger (kJmol⁻¹), ΔS^\ddagger (kJmol⁻¹), ΔH_R , (kJmol⁻¹), ΔG_R (kJmol⁻¹) para la reacción retro-ene de la F1 a 648 K. En F1 R₆=-Ph.

Metodología	E_a	ΔE_a	ΔH^\ddagger	ΔG^\ddagger	ΔS^\ddagger	ΔH_R	ΔG_R
BLYP/6-31G*	118.8	-25.2	118.8	136.3	-26.9	56.5	-42.2
BLYP/6-31G**	117.3	-26.7	117.3	134.0	-25.8	56.9	-42.0
BLYP/6-31+G*	120.0	-24.0	120.0	136.8	-25.9	49.6	-51.1
BLYP/6-31+G**	118.2	-25.8	118.2	134.9	-25.7	49.7	-50.8
BLYP/6-31++G**	118.1	-25.9	118.1	135.4	-26.7	49.7	-50.0
B3LYP/6-31G*	144.7	0.7	144.7	161.3	-25.6	74.8	-26.7
B3LYP/6-31G**	143.0	-1.0	143.0	159.3	-25.1	75.1	-26.4
B3LYP/6-31+G*	145.5	1.5	145.5	163.3	-27.5	68.7	-32.5
B3LYP/6-31+G**	143.6	-0.4	143.6	161.3	-27.3	68.6	-32.5
B3LYP/6-31++G**	143.5	-0.5	143.5	161.8	-28.3	68.6	-31.7
CAM-B3LYP/6-31G*	168.4	24.4	168.4	186.7	-28.3	95.8	-6.6
CAM-B3LYP/6-31G**	166.6	22.6	166.6	184.8	-28.1	96.0	-6.4
CAM-B3LYP/6-31+G*	169.0	25.0	169.0	189.3	-31.3	89.3	-11.7
CAM-B3LYP/6-31+G**	167.1	23.1	167.1	187.1	-30.9	89.1	-11.8
CAM-B3LYP/6-31++G**	166.9	22.9	166.9	187.6	-31.9	89.0	-11.2
BHANDHLYP/6-31G*	183.6	39.6	183.6	201.6	-27.8	93.4	-9.2
BHANDHLYP/6-31G**	181.8	37.8	181.8	199.7	-27.6	93.3	-9.2
BHANDHLYP/6-31+G*	184.1	40.1	184.1	204.0	-30.8	87.5	-13.6
BHANDHLYP/6-31+G**	182.1	38.1	182.1	201.8	-30.4	87.0	-13.9
BHANDHLYP/6-31++G**	182.0	38.0	182.0	202.3	-31.5	86.9	-13.3

Efectos del sustituyentes R_n sobre los parámetros termodinámicos y de activación para la descomposición térmica de una serie de fosfinas alílicas sustituidas (FNs).

En la Tabla 2 se muestran los cálculos de los parámetros termodinámicos y de activación para

la descomposición térmica de una serie de FNs. Se pueden resaltar los resultados siguientes: (a) los valores de ΔH_R y ΔG_R en general indican que todas las reacciones retro-ene estudiadas son procesos endotérmicos y espontáneos.

Tabla 2.

E_a (kJmol⁻¹), ΔE_a (kJmol⁻¹), ΔH^\ddagger (kJmol⁻¹), ΔG^\ddagger (kJmol⁻¹), ΔS^\ddagger (kJmol⁻¹), ΔH_R (kJmol⁻¹), ΔG_R (kJmol⁻¹) para la reacción retro-ene de FNs a 648 K. las E_a (exp) son 143,0 y 135,0 kJmol⁻¹ para la P2 y P3, respectivamente [5b].

Fn	Sustitución	E_a	ΔE_a	ΔH^\ddagger	ΔG^\ddagger	ΔS^\ddagger	ΔH_R	ΔG_R
F2	$R_6 = -Ph$; $R_7 = -CH=CH_2$	143,3	0,3	143,3	168,8	-39,4	45,6	-51,6
F3	$R_6 = -Ph$; $R_7 = -Ph$	137,7	2,0	137,0	159,9	-35,3	48,6	-54,7
F4	$R_6 = -alil$; $R_7 = -CH=CH_2$	144,2	-	144,2	163,4	-29,5	51,1	-55,3
F5	$R_1 = -F$; $R_6 = -Ph$	168,1	-	168,1	187,4	-29,7	93,2	-5,6
F6	$R_1 = -F$; $R_2 = -F$; $R_6 = -Ph$	162,7	-	162,7	187,5	-38,3	74,7	-21,7
F7	$R_2 = -F$; $R_6 = -Ph$	151,5	-	151,5	169,8	-28,2	71,2	-29,3
F8	$R_4 = -F$; $R_6 = -Ph$	154,0	-	154,0	172,6	-28,6	69,0	-34,0
F9	$R_4 = -F$; $R_5 = -F$; $R_6 = -Ph$	168,4	-	168,4	183,7	-23,6	83,1	-23,3
F10	$R_1 = -F$; $R_4 = -F$; $R_6 = -Ph$	171,8	-	171,8	184,8	-20,1	78,6	-22,4
F11	$R_3 = -F$; $R_4 = -F$; $R_6 = -Ph$	161,3	-	161,3	176,1	-22,9	74,5	-26,1
F12	$R_6 = -Ph$; $R_7 = -F$; $R_8 = -F$	176,8	-	176,8	192,4	-24,1	68,6	-34,2
F13	$R_1 = -F$; $R_3 = -F$; $R_6 = -Ph$	155,9	-	155,9	178,5	-34,8	69,2	-26,2
F14	$R_1 = -Iso$; $R_6 = -Ph$	163,5	-	163,5	188,6	-38,7	93,9	-1,1
F15	$R_1 = -Iso$; $R_2 = -Iso$; $R_6 = -Ph$	179,9	-	179,9	211,3	-48,4	116,9	28,1
F16	$R_2 = -Iso$; $R_6 = -Ph$	154,9	-	154,9	162,1	-11,1	73,2	-33,5
F17	$R_4 = -Iso$; $R_6 = -Ph$	124,7	-	124,7	134,0	-14,4	35,9	-79,1
F18	$R_4 = -Iso$; $R_5 = -Iso$; $R_6 = -Ph$	78,2	-	78,2	94,7	-25,5	-28,0	-144,9
F19	$R_1 = -Iso$; $R_4 = -Iso$; $R_6 = -Ph$	140,6	-	140,6	156,8	-24,9	54,7	-50,2
F20	$R_3 = -Iso$; $R_4 = -Iso$; $R_6 = -Ph$	152,3	-	152,3	153,3	-1,5	37,6	-86,4
F21	$R_1 = -Iso$; $R_3 = -Iso$; $R_6 = -Ph$	173,3	-	173,3	206,5	-51,2	82,0	-8,0
F22	$R_6 = -Me$; $R_7 = R_8 = -F$	182,8	-	182,8	197,2	-22,2	70,0	-18,2
F23	$R_6 = -CF_3$; $R_7 = R_8 = -F$	173,3	-	173,3	190,3	-26,2	70,6	-30,0
F24	$R_4 = -Iso$; $R_6 = -Me$; $R_7 = R_8 = -F$	160,4	-	160,4	168,2	-12,0	31,7	-66,4
F25	$R_4 = -Iso$; $R_6 = -CF_3$; $R_7 = R_8 = -F$	147,1	-	147,1	152,7	-8,7	30,4	-79,7

(b) En particular, las reacciones de las F2 y F3 indican que la sustitución en el C5 por parte de grupos dadores de carga electrónica ($R_7 = -CH=CH_2$, $\Delta Q_{C_5(R(F_2))} = -0,15$ y $\Delta Q_{C_5(TS(F_2))} = -0,15$ para F2 y $R_7 = -Ph$, $\Delta Q_{C_5(R(F_3))} = -0,38$ y $\Delta Q_{C_5(TS(F_3))} = -0,03$ para F3, ver esquema 1) disminuyen ligeramente la E_a respecto a la reacción de la F1. Este resultado, fue similar al reportado por Ocano-Mavarez y col (19) a nivel semiempírico (AM1). Sin embargo, nuestros resultados conducen a mejores valores de ΔE_a que los reportados a nivel AM1.

En la Figura 1 ((a)-(c)) se muestran los datos geométricos y de NBO, para las reacciones de la F1, F2 y F3. Se observan las características clásicas del mecanismo retro-ene, el enlace simple σ C3-P4 en el reactivo es convertido a un enlace doble de carácter π en el producto (fosfeno) y el H6 es transferido del C5 en el reactivo al C1 en el producto (propileno). Al igual que para las E_a , los valores geométricos no varían sustancialmente entre estas fosfinas. Esto puede indicar que el mecanismo concertado retro-

ene es mucho más favorable que el mecanismo diradical. Esta conclusión es complementada con el valor elevado de energía de disociación de enlace homolítica para el enlace C3-P4 ($E_{DH(C3-P4)}$) en la F1 de 176,9 kJ mol⁻¹ (valores similares se obtienen para la F2 y F3). Los valores de ΔH^\ddagger y ΔG^\ddagger siguen la misma tendencia que las E_a . Las A prácticamente se duplican al colocar $R_7 = -CH=CH_2$ o $-Ph$ sobre el C5. Los porcentajes de evolución de enlace (%Ev) indican que en general los TSs para la F1, F2 y F3 son tipo P.

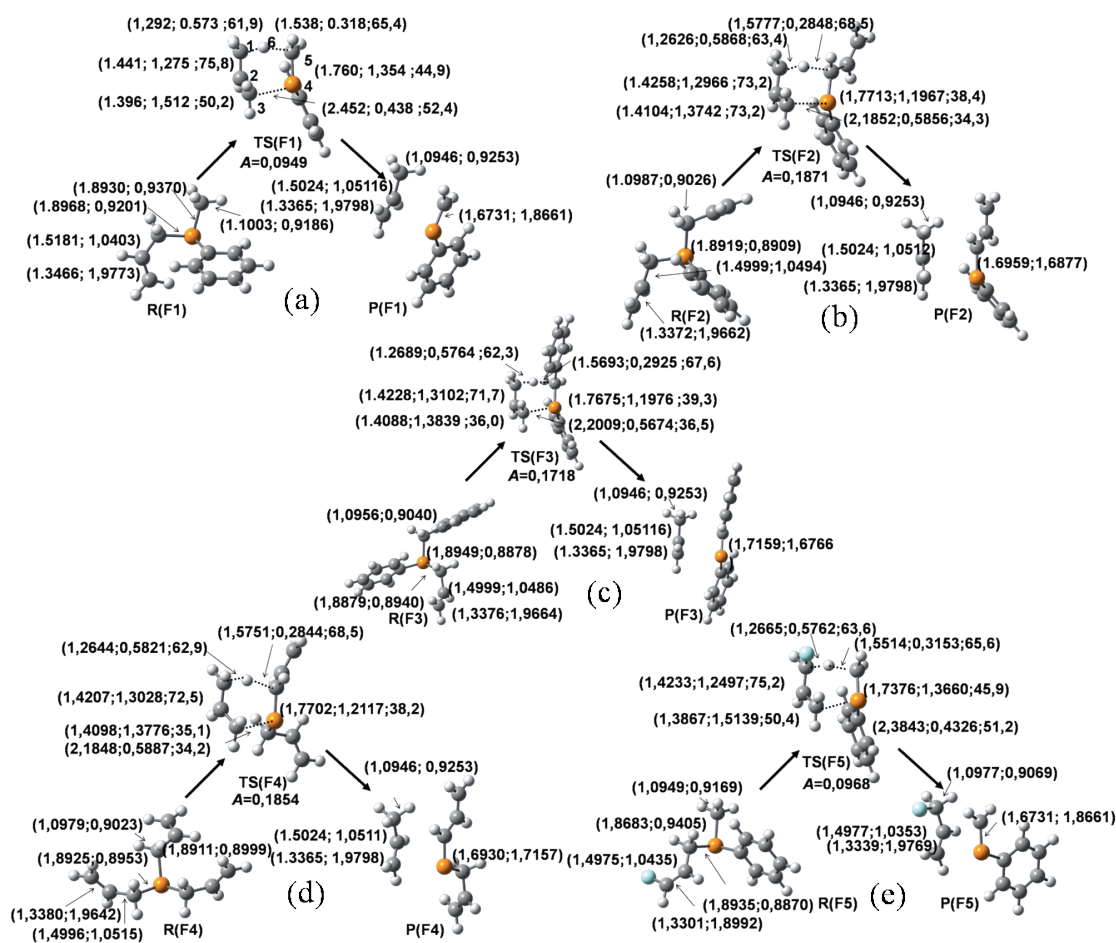


Figura 1. Reactante (R), estructura de transición (TS) y producto (P) de la reacción retro-ene de: (a) F1; (b) F2; (c) F3; (d) F4; (e) F5. Metodología (B3LYP/6-31+G**). (distancia de enlace (Å); orden de enlace; porcentaje de evolución de enlace (%Ev)). Color en línea

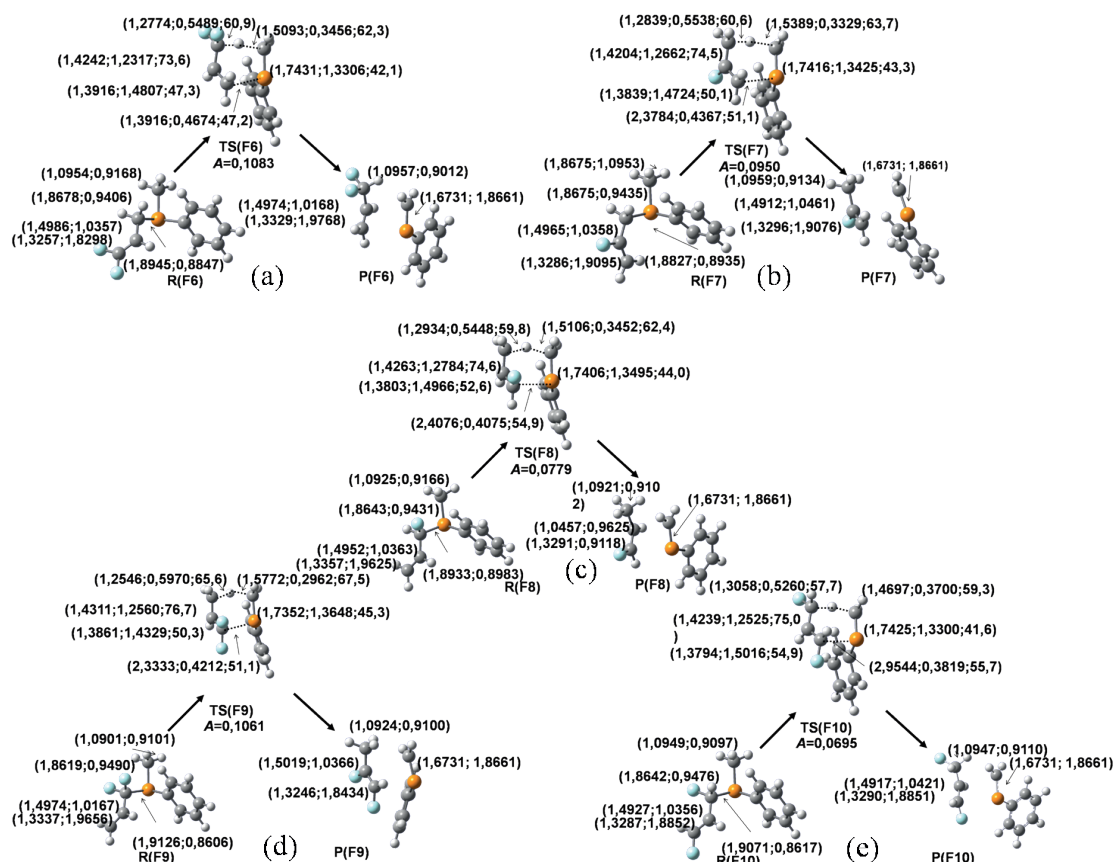


Figura 2. Reactante (**R**), estructura de transición (**TS**) y producto (**P**) de la reacción retro-ene de: (a) F6; (b) F7; (c) F8; (d) F9; (e) F10. Metodología (B3LYP/6-31+G**). (distancia de enlace (Å); orden de enlace; %Ev). Color en línea

(c) Para todas las reacciones retro-ene que involucran sustitución del grupo atractor de carga electrónica $R_n = -F$ ($\Delta Q_{CM(R(FN))}$ entre 0,52-1,23 y $\Delta Q_{CM(TS(FN))}$ entre 0,56-1,26, con $M=1,2,3,5$ y $N=5-13$) presentan valores de E_a más elevados que para la reacción retro-ene de la F1. Los valores de ΔH^\ddagger y ΔG^\ddagger siguen la misma tendencia que las E_a . En las figuras de 1(e) a 3(c) se muestran los datos geométricos y de NBO, para las reacciones retro-ene de la F5-F13. Al igual que para las F1, F2 y F3 se observan las características del mecanismo retro-ene. Contrario a lo ocurrido para la fosfinas del aparte (b) la sustitución $R_n = -F$ desestabilizan a los TSs, aumentando la E_a para sus reacciones retro-ene. Puesto que la F12 presenta un valor elevado de $E_{DH(C3-P4)}$ (322,6 kJ mol⁻¹), en comparación con la E_a retro-ene (176,8 kJ mol⁻¹), el mecanismo di-

radical resulta inviable para las sustituciones $R_n = -F$ (valores similares de $E_{DH(C3-P4)}$ son obtenidos para F5-F11 y F13). Este tipo de comportamiento ha sido reportado para sustituciones R_n sobre reacciones de desplazamientos sigmatrópicos de H (20). Los %Ev > 50% para los enlaces C1-H6 y C5-H6 muestran que estos enlaces se parecen más a los productos en los TSs. Puesto que los enlaces que involucran el desplazamiento de H están muy evolucionados en estos TSs, las reacciones retro-ene que involucran $R_n = -F$ presentan un marcado carácter de desplazamiento sigmatrópico de H. Exceptuando la reacción retro-ene de la F12, todas las reacciones generan el 1-fenil-1-fosfaeteno. La incorporación de sustituyentes $R_n = -F$ sobre la F1 desfavorece la generación de este fosfeno.

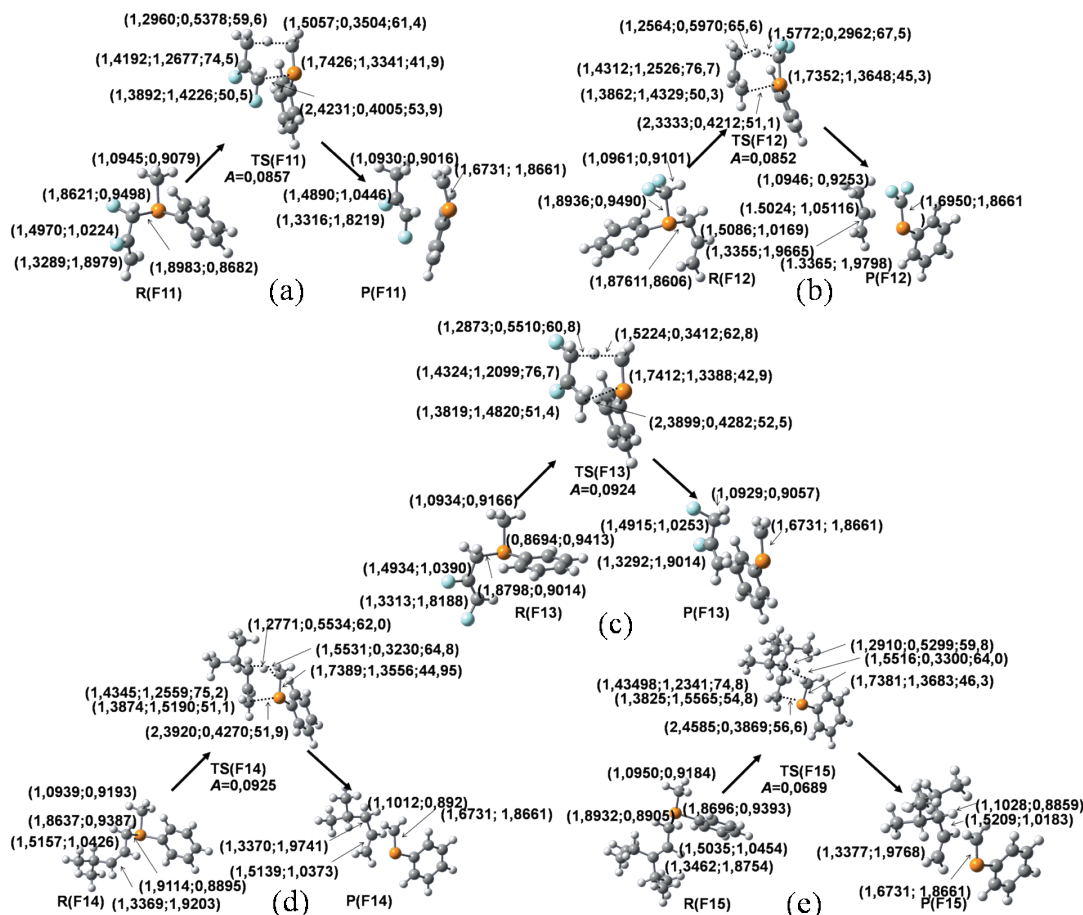


Figura 3. Reactante (**R**), estructura de transición (**TS**) y producto (**P**) de la reacción retro-ene de: (a) F11; (b) F12; (c) F13; (d) F14; (e) F15. Metodología (B3LYP/6-31+G**). (distancia de enlace (Å); orden de enlace; %Ev). Color en línea.

(d) Las reacciones retro-ene que involucran sustitución del grupo-Iso sobre las posiciones C1(F14); C1,C2 (F15); C2 (F16); conducen a reacciones retro-ene con E_a entre 154,9-179,9 kJ mol⁻¹. Estos valores son más elevados que la E_a requerida para formar el 1-fenil-1-fosfaetileno a partir de la F1 (143,6 kJ mol⁻¹). De acuerdo a los valores de $\Delta Q_{C_1(R(FN))}$ entre -0,50-(-0,10) y $\Delta Q_{C_1(TS(FN))}$ entre -0,17-(-0,04) con N=14,15, $\Delta Q_{C_2(R(FN))}$ entre 0,45-(0,17) y $\Delta Q_{C_2(TS(FN))}$ entre 0,12-0,08 con N=15,16, se puede establecer que el grupo -Iso se comporta como un grupo dador y disipador de carga en las posiciones C1 y C2, respectivamente.

Al igual que para el caso de las sustituciones $R_n = -F$ los valores de ΔH^\ddagger y ΔG^\ddagger siguen la misma tendencia que las E_a . En las Figuras de 3(d) a 4(a) se muestran los datos geométricos y de NBO, para las reacciones retro-ene de las F14-F16. Estas reacciones siguen un mecanismo clásico retro-ene y sus datos geométricos son muy similares a los generados a partir de la reacción de la F1. Los resultados de %Ev de los enlaces para C1-H6 y C5-H6 indican que la transferencia del H6 se encuentra muy evolucionada en los TSs.

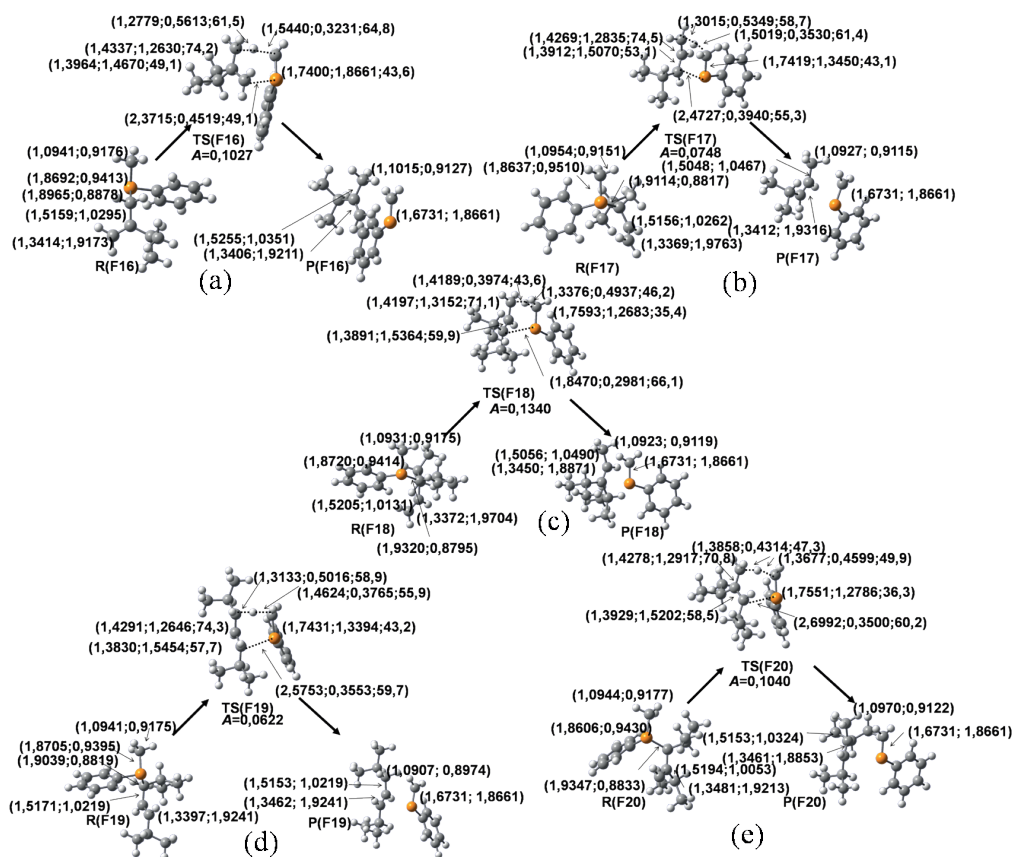


Figura 4. Reactante (**R**), estructura de transición (**TS**) y producto (**P**) de la reacción retro-ene de: (a) F16; (b) F17; (c) F18; (d) F19; (e) F20. Metodología (B3LYP/6-31+G**). (distancia de enlace (Å); orden de enlace; %Ev). Color en línea.

Por su parte, las reacciones retro-ene que involucran sustitución del grupo -Iso sobre las posiciones C3 (F17); C3,C3 (F18); C1,C3 (F19) ($\Delta Q_{CM(R(FN))}$ entre -0,05(-0,17) y $\Delta Q_{CM(TS(FN))}$ entre -0,67(-0,03) con $M=1,3$ y $N=17-19$), generan valores de E_a de 124,7; 78,2 y 140,6 kJ mol⁻¹, respectivamente. Asimismo, las ΔH^\ddagger y ΔG^\ddagger siguen la misma tendencia que las E_a . Estos valores indican que la sustitución R_n =-Iso sobre la posición C3 minimiza los PA para generación vía retro-ene 1-fenil-1-fosfaetileno en comparación con la reacción de la F1.

En las Figuras de 4(b) a 4(d) se muestran los datos geométricos y de NBO, para las reacciones retro-ene de la F17-F19. Contrario a lo ocurrido

en las reacciones de las F14-F16, en los TS(F17), TS(F18) y TS(F19) los enlaces C1-H6 y C5-H6 se encuentran menos evolucionados; mientras que los enlaces C3-P4 presentan valores de %Ev superiores al 50 %. Este es un caso típico para reacciones donde el mecanismo concertado y di-radical son muy cercanos en energía (20). Esta conclusión puede ser soportada por un valor bajo de $E_{DH(C3-P4)} = 140,3$ kJ mol⁻¹ para la F17 (un valor de $E_{DH(C3-P4)}$ muy similar es obtenido para la F19). Los valores de A para las reacciones de F17 y F19 son muy similares a los obtenidos para la F1. Esto indica que los TS(F17) y TS(F19) son energéticamente estabilizados en presencia de R_n =-Iso; sin embargo sus parámetros estructurales no varían sustancialmente.

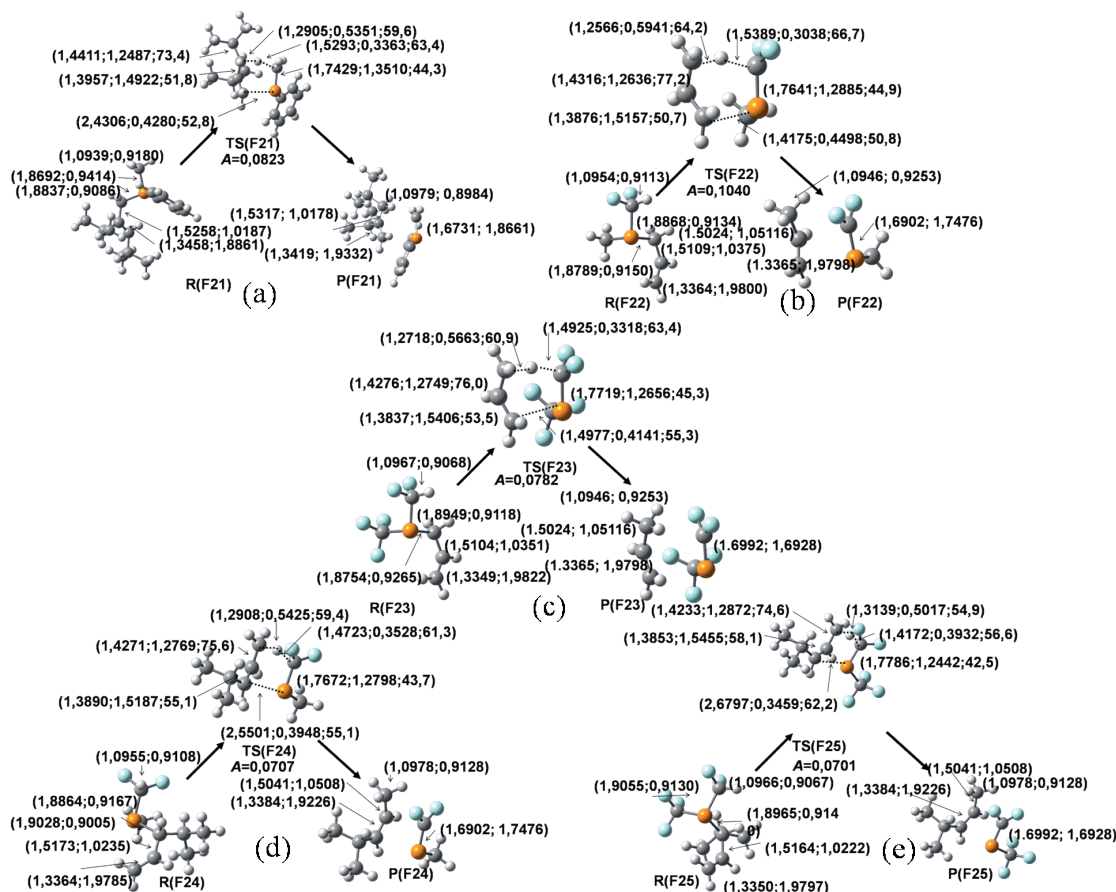


Figura 5. Reactante (R), estructura de transición (TS) y producto (P) de la reacción retro-ene de: (a) F21; (b) F22; (c) F23; (d) F24; (e) F25. Metodología (B3LYP/6-31+G^{**}). (distancia de enlace (Å); orden de enlace; %Ev). Color en línea

Particularmente, en las reacciones de la F18 y F21, se presentan valores de $E_{\text{DH}(C_3-P_4)}$ de 70,3 y 177,8 kJ mol⁻¹, respectivamente. Por primera vez, mediante sustituciones $R_n = -\text{Iso}$ los valores de E_a son prácticamente iguales a los valores de $E_{\text{DH}(C_3-P_4)}$, y el mecanismo di-radical es competitivo con el retro-ene. No obstante, sus efectos son antagónicos, para el caso de la F18 se estabiliza el TS(F18); mientras que para la F21 se desestabiliza el TS(F21) respecto al TS(F1). En ambas reacciones predomina la cicloadición (ver %Ev para los enlaces C3-P4 en las figuras 4(c) y 5(a)); pero a diferencia de la F21, en la F18 los enlaces C1-H6 y C5-H6 están muy poco evolucionados en el TS(F18). La reacción de la F20 se comporta muy similar a la de F21.

Los fosfenos 1-metil-2,2-fluor-1-fofaetileno (Me-CH=CF₂) y 1-trifluormetil-2,2-fluor-1-fofaetileno (CF₃-CH=CF₂) son dienófilos muy reactivos para la reacción de ciclo-adición de Diels-Alder [4+2] (6). Motivado a la importancia sintética de estos compuestos, se realizaron cálculos para la generación de estos fosfenos vía retro-ene a partir de fosfinas alílicas. Las reacciones retro-ene de las F22 y F24 involucran la formación del Me-CH=CF₂; mientras que las reacciones de las F23 y F25 involucran la formación de CF₃-CH=CF₂. La sustitución $R_n = -\text{Iso}$ sobre el C3 disminuye los PA para la generación de Me-CH=CF₂ y CF₃-CH=CF₂. Las E_a para la reacción de F24 y F25 son 22,4 y 26,2 kJ mol⁻¹ más bajas que para la reacción de F22 y F23, respectivamente.

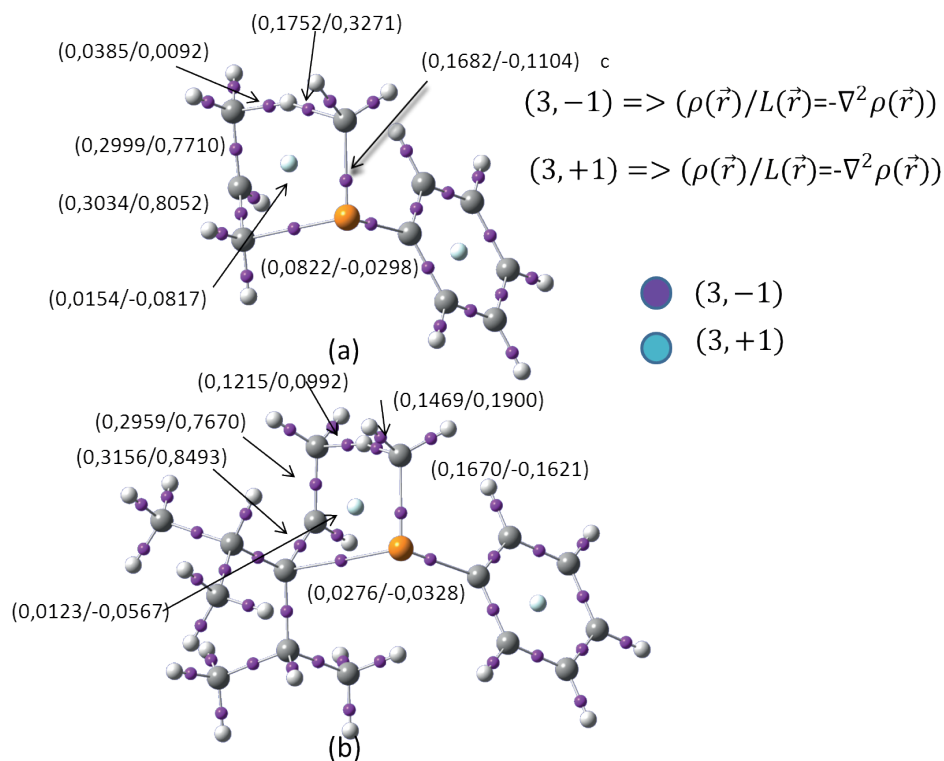


Figura 6. Grafos moleculares de: (a) TS(F1); (b) TS(F18). Los puntos críticos (3,-3) (atractores de $\rho(\vec{r})$) se representan con los colores gris (C) y blanco (H). (3,-1) representan los puntos críticos de enlace y los (3,+1) puntos críticos de anillos. La trayectoria de enlace se representa con líneas de color gris. Color en línea.

Los valores de los PA para las reacciones de las F3 y F4 indican que el sustituyente $R_6 = -\text{alil}$ sobre la posición P4, estabiliza de forma ligeramente más efectiva a sus TSs que el sustituyente $R_6 = -\text{Ph}$. Los resultados de E_a y ΔH_R a 298 K para la reacción retro-ene de F4 fueron 145,4 y 54,9 kJ mol^{-1} , respectivamente. Estos resultados son diferentes a los reportados por Mathey y col. (20) en el 2006 ($E_a = 158,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $\Delta H_R = 76,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ a nivel DFT (B3LYP/6-311++G(3df,2p))); sin embargo estos autores no realizaron una comparación con valores experimentales de PA.

Finalmente, todas las reacciones estudiadas presentan valores de A que están entre 0,0622-0,1871 lo que las cataloga como reacciones concertadas y

asincrónicas. Todos los TSs obtenidos presentan un carácter ordenado (ver valores de ΔS^\ddagger en las Tablas 1 y 2) y se encontraron los esperados puntos de anillo entre los átomos C1-C2-C3-P4-C5-H6 (ver Figura 6). Estos puntos de anillos exhiben un valor muy bajo para $\rho(\vec{r})$ y negativo para $-\nabla^2 \rho(\vec{r})$, lo cual es un resultado razonable considerando que este punto está localizado en una región donde no hay electrones. En la Figura 6 se muestran los grafos moleculares para los TS(F1), TS(F18). Para los demás TSs el comportamiento de $\rho(\vec{r})$ y $-\nabla^2 \rho(\vec{r})$ fue muy similar a los del TS(F1) y TS(F18). A pesar que la A presentó su valor más alto en la reacción de la F18, al igual que para el resto de las FNs se encontró el típico punto crítico de anillo de seis centros en el corazón de la estructura TS(F18).

Conclusiones

- (a) La combinación B₃LYP/6-31+G** logró reproducir de forma satisfactoria los PA experimentales para la reacción retro-ene de fosfinas alílicas.
- (b) La sustitución del grupo-F genera valores de PA más elevados que los reportados para la F1. No se recomienda este tipo de sustitución para la síntesis del 1-fenil-fosfaetileno.
- (c) La sustitución del grupo -Iso sobre las posiciones C₁; C₂; C₁, C₂ generan valores de PA más elevados que los reportados para la F1. No se recomienda este tipo de sustitución para la síntesis del 1-fenil-fosfaetileno.
- (d) La sustitución del grupo -Iso sobre las posiciones C₁, C₃; C₃; C₃, C₃ generan valores de PA más bajos que los reportados para la F1. Se recomienda la sustitución R₄=-Iso (C₃) para la síntesis del 1-fenil-fosfaetileno.
- (e) La modificación estructural de la F₂₂ y F₂₃, mediante la sustitución R₄=-Iso (C₃) mejora los PA para la reacción retro-ene que genera los fosfenos Me-CH=CF₂ y CF₃-CH=CF₂.

Agradecimientos

Al Consejo de Desarrollo Científico, Humanístico y Tecnológico (CONDES) de la Universidad del Zulia por el financiamiento a través del proyecto CC-0335-14.

Referencias Bibliográficas

- ALDER K., PASCHER F., SMITH A. *BerDtschChemGes* 76:27-53, 1943.
- (a) GHOLAMI M.R., IZADYAR M. *J Phys Org Chem* 16:153-165, 2003. (b) VIOLA A., COLLINS J.J. *J Chem Soc Chem Commun* 0:1247-1255, 1980. (c) GHOLAMI M.R., IZADYAR M. *Chem Phys* 45:301-315, 2004. (d) MANOJKUMAR T.K. *J Mol Struct (THEOCHEM)* 909:96-103, 2009.
- (a) HOUK K.N., GONZÁLEZ J., LI Y. *Acc Chem Res* 28: 81-90, 1995. (b) MOYANO A. PERIÁS M.A. VALENTI E. *J Org Chem* 52:573-582, 1989.
- (a) FLEMING I. *Pericyclic Reactions*, Oxford University Press, New York (USA), pp. 1-89, 1999. (b) MARTIN G., ROPERO M., AVILA R. *Phosphorus Sulfur* 13:213-220, 1982. (c) MARTIN G., MARTINEZ H., SUHR H., SUHR U. *Int J Chem Kinet* 18:355-362, 1986. (d) EGGER K.W., VITINS P. *Int J Chem Kinet* 6:371-380, 1974.
- (a) MARTIN G., OCANDO-MAVAREZ E. *Heteroatom Chemistry* 2:651-654 1991. (b) MARTIN G., OCANDO-MAVAREZ E., OSORIO A., LAYA M., CANESTRARI M. *Heteroatom Chemistry* 3:395-401, 1992.
- BANSAL R.K., KUMAWAT S.K. *Tetrahedron Lett* 64:10945-10976, 2008.
- (a) RODRIGUEZ L.J., VIDAL A.B., IZQUIERDO R.E., FERMÍN J.R., AÑEZ R. *J Mol Struct (THEOCHEM)* 769:211-216, 2006. (b) VIDAL A.B., AÑEZ R., IZQUIERDO R.E., RODRIGUEZ L.J. *CIENCIA* 14:481-491, 2006. (c) AÑEZ R., IZQUIERDO R., VIDAL A., CORDOVA T., SIERRAALTA A., CHUCHANI G. *J Phys Org Chem* 19:836-840, 2006.
- LUIGGI M., MORA J.R., LOROÑO M., MARQUEZ E., LEZAMA J., CORDOVA T., CHUCHANI G. *Computational and Theoretical Chemistry* 1027:165-172, 2014.
- SOUSA S.F., FERNANDES P.A., RAMOS M.J. *J Phys Chem A* 111:10439-14452, 2007.
- HOUK K.N., LI Y., EVANSECK J.D. *Angew Chem Int Ed Engl* 31:682-708, 1992
- BADER R.F.W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Clarendon (Eds). Oxford, 1994.
- FRISCH M.J., et. al. GAUSSIAN09, Gaussian INC, Pittsburgh, PA, 2009.
- WIBERG K.B. *Tetrahedron*. 24:1083-1096, 1968.
- REED A.E., CURTISS L.A., WEINHOLD F. *Chem Rev* 88: 899-926, 1988.

-
15. EXTREM program. ARAY Y. Personal Communication.
 16. RILEY K.E., OP'T HOLT B.T., KENNERTH M.M.JR. *J Chem Theory Comput* 3:407-433, 2007.
 17. RODRÍGUEZ L.J., AÑEZ R., OCANDO-MAVAREZE. *JMolStruct(THEOCHEM)*. 536:53-57, 2001.
 18. VIDAL A.B., AÑEZ R., IZQUIERDO R.E., ARAUJO V., RODRIGUEZ L.J. *CIENCIA* 16:426-437, 2008.
 19. OCANDO-MAVAREZ E., MARTIN G., RODRIGUEZ L., MUÑOZ W. *Hetero atom Chemistry* 8:97-102, 1997.
 20. MATHEY F., LE FLOCH P. *J Org Chem* 69:5100-5103, 2004.



CIENCIA

Vol. 23 N° 2, Abril-Junio 2015

*Esta revista fue editada en formato digital y publicada
en junio de 2015, por el **Fondo Editorial Serbiluz,**
Universidad del Zulia. Maracaibo-Venezuela*