

Cálculo de la energía de activación de la reacción retro-ene de eliminación de propileno a partir de trialil amina

Alba B. Vidal¹, Rafael Áñez¹, Rodolfo E. Izquierdo² y Leonardo J. Rodríguez^{2*}

¹ Laboratorio de Química Computacional, Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Apartado 21827, Caracas 1020-A, Venezuela.

² Laboratorio de Química Teórica y Computacional (LQTC), Departamento de Química, Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia, Apartado 526, Maracaibo, Venezuela.

Recibido: 26-07-06 Aceptado: 13-10-06

Resumen

La energía de activación (AE) y la geometría del estado de transición (TS) para la eliminación retro-ene de propileno a partir de trialil amina (TAA) fue calculada con tres niveles de teoría *ab initio* (HF, DFT-B3LYP y MP2) combinados con tres conjuntos bases (3-21G*, 6-31G* y 6-31+G**). La AE fue calculada a 648 K para comparar con el valor experimental disponible. Con la combinación B3LYP/6-31G* se obtuvo la AE más cercana a la experimental. Los cálculos conducen a una geometría del TS que consiste en una estructura cíclica de seis centros del tipo silla distorsionada y esta tiene un ligero carácter de reactantes; es decir, es un TS temprano. Los datos obtenidos con la combinación B3LYP/6-31G* se utilizaron para evaluar el grado de asincronicidad del TS a partir de los órdenes de enlace naturales (NBO) calculados. La reacción es concertada, pero bastante asincrónica. Por otra parte, un análisis topológico de la densidad de carga electrónica fue llevado a cabo sólo para el TS obtenido con B3LYP/6-31G*. Este análisis permite la localización precisa de los puntos críticos y su clasificación. Para el TS analizado se encontró el esperado punto de anillo correspondiente a una estructura cíclica. Además, el mismo análisis topológico permite dibujar mapas de contorno del Laplaciano de la densidad de carga electrónica; los cuales exhiben las zonas de concentración y desconcentración de carga en planos seleccionados del TS.

Palabras clave: *ab initio*; estado de transición; reacción retro-ene; sincronicidad; topología de la densidad de carga electrónica; trialil amina.

* Autor para la correspondencia. E-mail: ljre1955@yahoo.es

Activation energy calculation of the retro-ene elimination reaction of propylene from triallyl amine

Abstract

The activation energy (AE) and the transition state (TS) geometry for the retro-ene elimination of propylene from triallyl amine (TAA) was calculated with three levels of *ab initio* theory (HF, DFT-B3LYP and MP2) combined with three basis sets (3-21G*, 6-31G* and 6-31+G**). The AE was determined at 648 K for compare with the available experimental value. With the B3LYP/6-31G* combination the AE closer to experimental one was obtained. The calculations lead to TS geometry, which consists in six centres cyclic structure with distorted chair-like and this has a slight "reactant-like" character, i.e., it is an early TS. The data obtained with the combination B3LYP/6-31G* was used to evaluate the asynchronicity degree of TS form the calculated natural bond order (NBO). The reaction is concerted, but highly asynchronous. On the other hand, a topological analysis of the electronic charge density was carry out only for the TS structure obtained with B3LYP/6-31G*. This analysis permits the precise location of the critical points and their classification. In the calculated TS the expected ring point was found corresponding to a cyclic structure. Beside, the same topological analysis allows the drawing of the Laplacian contour maps of the electronic charge density; which exhibits the zones with concentration or depletion of charge in selected planes of TS.

Key words: *ab initio*; retro-ene reaction; synchronicity; topology of the electronic charge density; triallyl amine; transition state.

1. Introducción

En las últimas tres décadas ha surgido un creciente interés por el estudio de las reacciones pericíclicas en sistemas alílicos con la presencia de hetero-átomos. En 1965, Woodward y Hoffmann basándose en principios de simetría de orbitales moleculares de reactivos y productos lograron explicar casi todos los aspectos estereoespecíficos y estereoselectivos de estas reacciones. Las reacciones pericíclicas fueron definidas por estos autores como "reacciones en las cuales todos los cambios en sus enlaces toman lugar en una etapa concertada y sobre una curva cerrada" (1).

Entre las reacciones pericíclicas, la reacción ene, como fue originalmente definida por Alder y col. (2), involucra la adición de una olefina que posee un hidrógeno alílico (ene) a un compuesto que tiene un enlace múltiple deficiente de electrones (dienófilo); mientras que la reacción retro-ene está relacionada con una ciclo-adición y

un desplazamiento sigmatrópico de hidrógeno, donde un enlace π es convertido en un enlace σ y un átomo de hidrógeno es transferido en el proceso (3).

Estudios experimentales de las reacciones retro-ene afirman que esta reacción constituye una poderosa herramienta con aplicaciones en la generación de nuevas especies con dobles enlaces y su aplicabilidad ha sido reportada en química orgánica (4) y en química organometálica (5). A pesar de que los estudios de la reacción retro-ene con moléculas hetero-atómicas ha sido poco explorado, existen algunos trabajos donde se han generado dobles enlaces carbono-hetero-átomo; entre los que pueden mencionarse los siguientes: C=O (6-8), C=S (9-11), C=N (12-14), C=Si (15-16) y C=P (17, 18).

La información disponible sobre la naturaleza de las reacciones retro-ene coincide en que la eliminación térmica de propileno a partir de moléculas alílicas procede a través de un mecanismo

concertado asincrónico pasando por un estado de transición (TS) de seis centros. Cuando todos los enlaces que se forman y que se rompen en la reacción se llevan a cabo exactamente en la misma extensión en el TS, el mecanismo se llama concertado sincrónico; de otra manera, se le llama concertado asincrónico (19). El análisis de los ordenes de enlace naturales (NBO) permite una forma sencilla de cuantificar el grado de avance de la reacción en el TS y el grado de asincronicidad del mismo (20).

En los estudios teóricos de las reacciones ene y retro-ene, el tamaño de las moléculas consideradas es crucial a la hora de seleccionar el método computacional a ser usado. Los métodos semi-empíricos, en particular AM1 y PM3, son los más usados debido a su capacidad para manejar un gran número de átomos (21-23). El método *ab initio* de Hartree-Fock (HF) con conjuntos bases moderados también ha sido usado en estos estudios (24, 25). Otras investigaciones teóricas de estas mismas reacciones han empleado niveles de teoría más exigentes como: DFT, MP2, G3MP2, MP4 y CASSCF (26-29).

Por otra parte, muchas propiedades de moléculas y sólidos pueden determinarse conociendo su densidad de carga electrónica (16). La densidad de carga electrónica $\rho(\vec{r})$ es una distribución tridimensional (3D) y se requiere una cuarta coordenada para su representación. Usualmente, para obtener representaciones de $\rho(\vec{r})$ se emplean gráficos de densidad constante, tales como: mapas de relieve, mapas de contorno y superficies de iso-densidad.

Los puntos críticos (CP) de una superficie de densidad de carga electrónica (máximos, mínimos y puntos de ensilladura) pueden ser caracterizados de acuerdo a su rango y su firma. En los CP el gradiente de $\rho(\vec{r})$ se anula y el signo de la segunda derivada evaluada en los CP determinará si $\rho(\vec{r})$ es máximo, mínimo o punto de ensilladura. En general, este arreglo de 3×3 es llamado la matriz Hessiana, o simplemente, la Hessiana de $\rho(\vec{r})$.

El rango de un CP, denotado por la letra \mathbf{r} , viene dado por el número de curvaturas no-nu-

las; mientras que la firma, denotada por la letra \mathbf{s} , es simplemente la suma algebraica de los signos de las curvaturas. Así, un CP se denota como (\mathbf{r}, \mathbf{s}) y sólo existen cuatro tipos de firmas para los CP de rango tres: (a) $(3,-3)$ es un máximo local y corresponden a las posiciones de los núcleos. (b) $(3,-1)$ es un máximo en un plano y un mínimo a lo largo del tercer eje perpendicular al plano. Según el análisis topológico de Bader (30), este es un punto de enlace. (c) $(3,+1)$ es mínimo en un plano y máximo a lo largo del tercer eje perpendicular al plano y se denomina punto de anillo. Se requieren como mínimo tres puntos críticos de enlace en forma cíclica para la existencia de un punto de anillo. (d) $(3,+3)$ es mínimo local que se denomina punto de caja y son muy comunes en sólidos cristalinos, "clusters" y policiclos. Se requieren como mínimo dos superficies de anillo para la existencia de un punto de caja. Nuestro particular interés sobre el análisis de CP consiste en la búsqueda del punto de anillo $(3,+1)$ en el corazón del TS cíclico de la reacción retro-ene de la trialil amina (TAA).

Por otra parte, el signo del Laplaciano de la densidad de carga electrónica determina la región del espacio donde la carga está localmente concentrada o desconcentrada. En la región donde $\nabla^2 \rho(\vec{r})$ es negativo hay una concentración local de carga electrónica y donde $\nabla^2 \rho(\vec{r})$ es positivo hay una desconcentración local de carga electrónica. Debido a que la densidad electrónica está concentrada donde $\nabla^2 \rho(\vec{r}) < 0$, la topología del laplaciano se estudia de manera conveniente en términos de $L(\mathbf{r}) = -\nabla^2 \rho(\vec{r})$.

Por lo arriba expuesto, en este trabajo se reporta el cálculo de la energía de activación (AE) y de la geometría del TS para la reacción retro-ene de eliminación de propileno a partir de la TAA utilizando tres niveles de la teoría combinados con tres conjuntos bases, a fin de determinar la combinación más confiable para reproducir la AE experimental. También se realizó un análisis de los NBO para determinar el grado de asincronicidad del TS. Adicionalmente, se reportan estudios topológicos de la densidad de carga electrónica, haciendo énfasis en los CP y en el laplaciano de la densidad de carga electrónica.

2. Materiales y Métodos

Los cálculos mecano-cuánticos se realizaron con el paquete computacional GAUSSIAN-98 (G-98) (31) y se realizaron en el Laboratorio de Química Teórica y Computacional (LQTC) de la Facultad Experimental de Ciencias (FEC) de La Universidad el Zulia (LUZ). Se calcularon las AEs y las geometrías de los TSs combinando tres métodos *ab-initio* (HF, MP2 y B3LYP) con tres conjuntos bases (3-21G*, 6-31G* y 6-31+G**) para un total de nueve combinaciones. Sin embargo, no fue posible obtener el TS utilizando la costosa combinación (en términos computacionales) MP2/6-31+G**.

Cada combinación implica los cálculos siguientes: (a) Optimización total de la geometría del reactante (R). (b) Cálculo de frecuencias para el R. (c) Corrección térmica del R a 648 K (d) Optimización parcial de las geometrías de los productos (P). (e) Búsqueda del TS a partir de las geometrías optimizadas de los R y los P (pasos a y d). Esta búsqueda incluye dos cálculos de transito sincrónico, el QST2 y el QST3. (f) Cálculo de frecuencia para el TS. En este paso se verifica que la geometría del TS constituye un punto de ensilladura en la superficie de la reacción, y (g) Corrección térmica del TS a 648 K. Así, con cada una de las nueve combinaciones se realizan una serie de siete cálculos.

Para el cálculo de los órdenes de enlace de R, TS y P se utilizaron los órdenes de enlace naturales (NBO) propuestos por Wiberg (32) e implementada en el G-98 por Reed y col. (33). Con estos NBO se calculó el grado de asincronicidad de la reacción definido por Moyano y col (12) como:

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

donde n es el número de enlaces directamente involucrados en la reacción, y la variación relativa del orden de enlace en el TS (δB_i) para cada enlace (i) involucrados en la reacción química es:

$$\delta B_i = (B_i^{TS} - B_i^R) / (B_i^P - B_i^R) \quad [2]$$

donde B_i^R , B_i^{TS} y B_i^P son los órdenes de enlace de Wiberg de R, TS y P, respectivamente. El porcentaje de evolución está definido como

$$\% E_v = \delta B_i \cdot 100 \quad [3]$$

y el valor promedio es calculado desde

$$\delta B_{ave} = (1/n) \cdot \sum_{i=1}^n \delta B_i \quad [4]$$

De acuerdo a esta definición, la asincronicidad absoluta (A) de una reacción concertada puede variar entre cero (cuando todos los n enlaces han sido rotos o formados en la misma extensión en el TS) y uno (cuando uno de los n enlaces ha sido completamente roto en el TS mientras que los otros $n-1$ enlaces permanecen inalterados).

La topología de densidad electrónica fue analizada usando una versión modificada de programa EXTREME (34) y las figuras de R, TS, P y TS incluyendo los CP fueron generadas con el programa CERIU² (35). Finalmente el programa MORPHY98 (36) fue usado para obtener los mapas de contorno del laplaciano de la densidad de carga electrónica.

3. Resultados y Discusión

La reacción retro-ene estudiada se muestra en el Esquema 1. El reactante es TAA; mientras que, los productos son propileno y alil 2-propenil imina. En la Tabla 1 se resumen los ocho cálculos de AE para la descomposición térmica de la TAA a 648 K. Esta tabla contiene: los niveles de teoría utilizados, las AE calculadas, las diferencias entre las AE calculadas y el valor experimental, los porcentajes de error de cada AE y el tiempo total necesario para realizar la serie de siete cálculos con una determinada combinación.

De la Tabla 1 podemos obtener las conclusiones siguientes: (a) Las tres (3) combinaciones que involucran al método RHF presentan las AE calculadas más elevadas (% de errores relativos superiores al 70%); mientras que las AE calculadas con los métodos MP2 y B3LYP están mucho más cercanas al valor experimental. (b) Los niveles de teoría RHF y B3LYP combinados al conjun-

Tabla 2
Distancias de enlaces selectas y ángulos de enlaces para el R, TS y P obtenidos con los métodos RHF, B3LYP y MP2 combinados con el conjunto base 6-31G* para la trialil-amina.

Enlaces	R	TS	P
<i>Distancias de enlace (Å)</i>	RHF/B3LYP/MP2	RHF/B3LYP/MP2	RHF/B3LYP/MP2
C1-C2	1,318/1,333/1,339	1,407/1,427/1,428	1,501/1,500/1,479
C2-C3	1,512/1,512/1,505	1,405/1,455/1,457	1,317/1,332/1,338
C3-N4	1,457/1,470/1,471	1,776/1,583/1,558	3,000/3,000/3,000
N4-C5	1,454/1,466/1,465	1,335/1,370/1,386	1,247/1,272/1,284
C5-H6	1,085/1,099/1,098	1,533/1,648/1,523	2,910/2,893/2,861
H6-C1	3,380/3,407/3,317	1,298/1,242/1,271	1,086/1,098/1,095
<i>Ángulos de enlace (°)</i>			
C1-C2-C3	124,4/124,4/123,6	115,9/115,4/114,5	126,2/126,0/125,1
C2-C3-N4	116,1/116,2/115,4	104,4/105,1/104,2	90,0/90,0/90,0
C3-N4-C5	113,5/113,2/111,6	112,7/116,6/115,5	90,0/90,0/90,0
N4-C5-H6	107,3/106,7/107,1	101,6/97,1/98,3	130,0/130,1/130,0
C5-H6-C1	99,4/97,7/93,2	143,6/140,6/142,7	98,7/99,0/100,4
H6-C1-C2	63,8/64,1/69,0	101,1/103,3/102,2	111,5/111,6/111,5

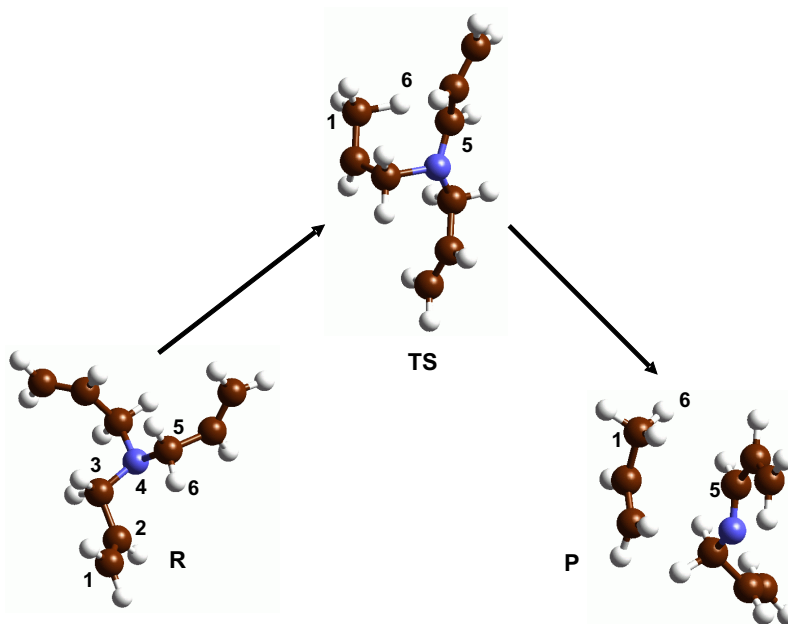


Figura 1. Reactante (R), estructura de transición (TS) y producto (P) de la reacción retro-ene de trialil amina.

De la Tabla 2 pueden resaltarse los siguientes aspectos: **(a)** Las distancias de enlace evidencian como el enlace C1-C2 varía de doble a simple; mientras que, el enlace C2-C3 se transforma de simple a doble. **(b)** El enlace C3-N4 desaparece en los productos y el N4-C5 pasa de simple a doble, dando lugar al propileno y a la alil 2-propenil imina, respectivamente. **(c)** El átomo H6 se transfiere desde el C5 en el R hasta el C1 en el P. En el TS, el H6 se encuentra más cercano al C1 que al C5; es decir, está más cerca de su posición en el P. Según la posición de este átomo, el TS se parece más al P. **(d)** Los ángulos de enlace N4-C5-H6 y H6-C1-C2 indican que el H6 se transfiere desde el C5 hasta el C1, siendo ambos átomos tetraédricos (hibridación sp^3). **(e)** Los valores de ángulos y ángulos diedros de la Tabla 2 junto a la Figura 1 revelan que la geometría del TS es del tipo silla distorsionada. **(f)** Finalmente, en la Tabla 2 aparecen distancias y ángulos correspondientes a átomos que no están enlazados en el R pero sí en los P y viceversa. Estos valores sólo se presentan por completitud y son necesarios para determinar cualquier detalle de la geometría del TS.

Los órdenes de enlace son una herramienta muy útil para la descripción de la evolución de las reacciones; ya que permiten saber que enlaces se forman, cuales se rompen, o simplemente, cuanto se modifican en el curso de la reacción. También proporcionan información acerca de cuan enlazados están los átomos en el TS. En la Tabla 3 se listan los resultados del análisis de los NBO. Esta tabla contiene los NBO calculados para los seis átomos involucrados en la estructura cíclica del TS

de la reacción. También se listan los porcentajes de evolución de los enlaces en el TS.

De esta Tabla podemos concluir lo siguiente: **(a)** Los órdenes de enlace para los enlaces C1-C2 y C2-C3 coinciden a lo esperado para enlaces simples y dobles. El enlace C1-C2 es doble en el R y simple en el P; mientras que el enlace C2-C3 es simple en el R y doble en el P. **(b)** En el TS los enlaces C1-C2, C5-H6 y H6-C1 presentan valores de órdenes de enlace que están más próximos a los valores correspondientes en los P. Esto es un indicativo de que el TS tiene mayor semejanza a los P, o sencillamente, tiene mayor carácter de producto. Estos mismos enlaces presentan valores del porcentaje de evolución en el TS del orden de 70%. **(c)** Los enlaces C2-C3, C3-N4 y N4-C5 presentan valores de órdenes de enlace que están más próximos a los valores correspondientes en el R. Estos enlaces presentan valores muy bajos de los porcentajes de evolución (13; 17 y 29 %, respectivamente). Así, según estos enlaces el TS tiene mayor carácter de R. **(d)** Tres de los enlaces de la estructura cíclica indican un carácter tipo P; mientras que los otros tres exhiben carácter tipo R. Esta aparente contradicción resulta clarificada considerando que el porcentaje de evolución promedio de aproximadamente 45%; así, se concluye que el TS tiene un ligero parecido al R, o que es un TS temprano. **(e)** Finalmente, el grado de asincronicidad es de 0,67 indica que estamos frente a una reacción concertada y altamente asincrónica. Este resultado concuerda con la conocida aseveración de Dewar (39): "las reacciones multi-enlaces sincrónicas son normalmente prohibidas".

Tabla 3
Órdenes de enlace para los átomos involucrados en la estructura cíclica del TS para la reacción retro-ene de trialil-amina con la metodología B3LYP/6-31G*.

Órdenes de Enlace	R	TS	P	%Ev.
C1-C2	1,9767	1,2999	1,0149	70,37
C2-C3	1,0168	1,1451	1,9730	13,42
C3-N4	0,9674	0,7989	0,0032	17,48
N4-C5	0,9676	1,2228	1,8464	29,04
C5-H6	0,8988	0,2557	0,0000	71,55
H6-C1	0,0000	0,6367	0,9191	69,27

En la Figura 2 se muestra la geometría del TS obtenida con B3LYP/6-31G* para la reacción de la TAA, incluyendo los CP que provienen del análisis topológico de la densidad de carga electrónica. En esta figura se puede observar la presencia de dos tipos de CP: veinticinco puntos de enlace y un punto de anillo. Esta gráfica confirma categóricamente la previa conclusión acerca de la estructura cíclica del TS.

En la Tabla 4 se presentan algunos resultados del análisis topológico de la densidad de carga electrónica. Esta tabla contiene los valores de la densidad electrónica $\rho(\vec{r})$ y los $L(\mathbf{r})$, (donde, $L(\mathbf{r}) = -\nabla^2 \rho(\vec{r})$) del R, TS y P de sólo los enlaces de los átomos que participan en la estructura cíclica del TS.

La Tabla 4 junto a la Figura 2 nos permite obtener las siguientes conclusiones: (a) En el TS, los enlaces C1-C2, C2-C3 y N4-C5 presentan los valores más altos de $\rho(\vec{r})$ para los puntos de enlace. Estos mismos enlaces fueron los que presentaron los mayores valores de órdenes de enlace en el TS (Tabla 3). (b) Los enlaces C1-H6 y C3-N4 en el TS presenta valores intermedios de $\rho(\vec{r})$, al igual que sus valores de órdenes de enlace (Tabla 3) (c) El enlace C5-H6 en el TS presenta el valor más bajo de $\rho(\vec{r})$ para el punto de enlace, igual que su orden de enlace. Este enlace se rompe en el transcurso de la reacción y constituye otro indicio de que en el TS el átomo de hidrógeno (H6) exhibe un ligero carácter tipo P (Tabla 2). (d) El punto de anillo en el TS entre los átomos C1-C2-C3-N4-C5-H6 presenta el valor más bajo de todas las $\rho(\vec{r})$. Esto se debe a la ausencia de electrones en esta región, como lo confirma el valor negativo del laplaciano en mismo punto. (e) Los valores de $L(\mathbf{r})$ en el TS para los puntos críticos de los enlaces C1-C2, C2-C3, C3-N4, N4-C5 y C1-H6 son todos positivos, indicando una concentración local de carga entre estos enlaces. (f) La función $L(\mathbf{r})$ en el TS para el enlace C5-H6 presenta un valor negativo como es esperado para un enlace que se rompe en el transcurso de la reacción. (g) Para el R, no hay punto crítico de enlace entre los átomos H6-C1, debido a que el H6 está coordinado al C5 en el R. (h) Ocurre lo mismo para los

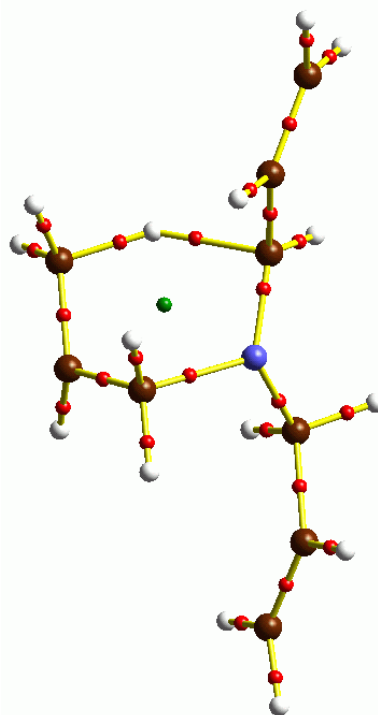


Figura 2. Grafo molecular del TS de la reacción retro-ene de la TAA calculado con B3LYP/6-31G*. (Los CP de enlace son las esferas de menor tamaño ubicadas entre los átomos y la esfera central es el CP de anillo).

enlaces C3-N4 y C5-H6, que corresponden a átomos no enlazados en los P.

En las Figuras 3 y 4 se muestran los mapas de contorno de $-\nabla^2 \rho(\vec{r})$ del TS de la reacción calculado con B3LYP/6-31G* para los planos C1-H6-C5 y C3-N4-C5, respectivamente. Estos mapas de contorno de $-\nabla^2 \rho(\vec{r})$ muestran las zonas de concentración y desconcentración de carga. En el plano que contiene los átomos C1-H6-C5, ver Figura 3, se aprecia claramente la zona de desconcentración de carga para el enlace C5-H6, de acuerdo al valor de $L(\mathbf{r})$ para este punto crítico. Por otra parte el plano que contiene los átomos C3-N4-C5, Figura 4, se aprecia la zona de concentración de carga para el enlace C3-N4 lo que confirma las conclusiones obtenidas del análisis de distancias y órdenes de enlace.

Tabla 4
Densidad electrónica $\rho(\vec{r})$ y valores de $L(r) = -\nabla^2 \rho(\vec{r})$ para los enlaces de la estructura cíclica de R, TS y P. para la reacción retro-ene de la TAA (Datos calculados con la metodología B3LYP/6-31G*).

<i>Punto crítico de enlace (3,-1)</i>	$\rho(\vec{r})/ L(r)$ R	$\rho(\vec{r})/ L(r)$ TS	$\rho(\vec{r})/ L(r)$ P
C1-C2	0,3446/0,9969	0,2917/0,7398	0,2568/0,6141
C2-C3	0,2557/0,6078	0,2788/0,6853	0,3451/0,9977
C3-N4	0,2641/0,7086	0,1986/0,2908	-
N4-C5	0,2679/0,7307	0,3148/0,8302	0,3845/0,6477
C5-H6	0,2723/0,9134	0,0746/-0,0294	-
H6-C1	-	0,1820/0,3205	0,2666/0,8643
<i>Punto crítico de anillo (3,+1)</i>			
C1-C2-C3-N4-C5-H6	-	0,0194/-0,1257	-

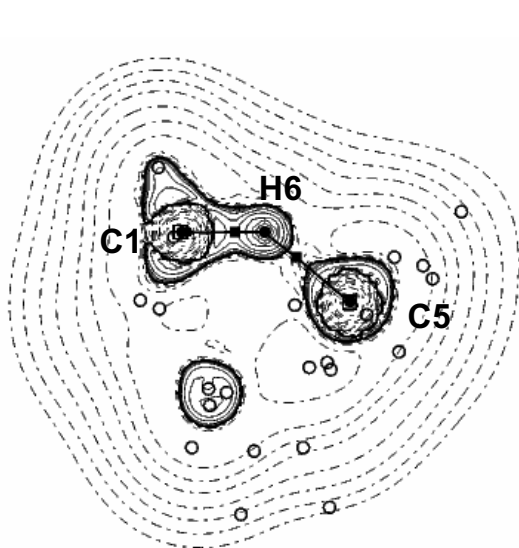


Figura 3. Mapa de contorno del laplaciano de la densidad electrónica para el plano que contiene los átomos C1, H6 y C5 del TS calculado con B3LYP/6-31G*. (Las líneas continuas indican valores de $L(r)$ positivos y las líneas punteadas valores negativos de $L(r)$).

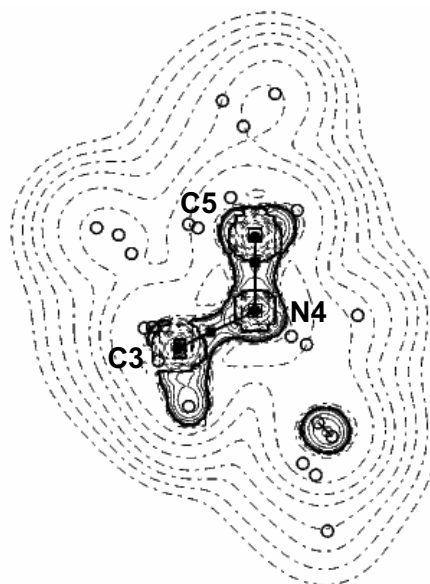


Figura 4. Mapa de contorno del laplaciano de la densidad electrónica para el plano que contiene los átomos C3, N4 y C5 del TS calculado con B3LYP/6-31G*. (Las líneas continuas indican valores de $L(r)$ positivos y las líneas punteadas valores negativos de $L(r)$).

4. Conclusiones

1. Los niveles de teoría B3LYP y MP2 son los niveles de teoría que mejor reproducen los valores experimentales de la AE; mientras que, los resultados obtenidos con RHF sobreestiman considerablemente las AE.

2. Para la reacción estudiada la combinación B3LYP/6-31G* fue la que produjo la mejor AE. El cambio del conjunto de base 6-31G* al conjunto de base 6-31+G** es capaz de duplicar o triplicar los tiempos de CPU sin obtener mejoras sustanciales en el cálculo de la AE.

3. El uso de diferentes combinaciones teoría/bases produce geometrías muy similares en todos los casos, por ello sólo se presentaron resultados correspondientes a la base 6-31G* con los tres niveles utilizados en este trabajo.

4. Para la reacción estudiada el TS obtenido es cíclico con forma de silla distorsionada. Además, el TS se parecen más a los R que a los P, y según el valor del grado de asincronicidad pueden ser clasificado como TS concertado y asincrónico.

5. El nivel de teoría MP2 debe ser explorado con mayor detalle para cálculos similares a los realizados en este trabajo; ya que, los resultados obtenidos con B3LYP son muy buenos para el estudio de este tipo de reacciones.

6. El análisis topológico de los CP y el laplaciano de la densidad de carga nos permite corroborar todas las conclusiones obtenidas a partir de los cálculos *ab initio*. Particularmente, la presencia del punto crítico de anillo en el corazón de la estructura del TS y la existencia de zonas de concentración y desconcentración en los planos atómicos seleccionados complementan las conclusiones anteriores.

Agradecimiento

Los autores agradecen al CONSEJO DE DESARROLLO CIENTÍFICO Y HUMANÍSTICO por el financiamiento obtenido mediante el proyecto CC-0660-04.

Referencias Bibliográficas

1. WOODWARD R.B., HOFFMANN R. *Angew Chem Int Ed Engl* 8: 781-932, 1969.
2. ALDER K., PASCHER F., SMITH A. *Ber Dtsch Chem Ges* 76: 27-53, 1943.
3. HOFFMANN R. *Angew Chem Int Edit* 8: 556-577, 1969.
4. OPPOLZER W., SNECKUS V. *Angew Chem Int Ed Engl* 17: 476-486, 1978.
5. DUBAC J., LAPORTERIE A. *Chem Rev* 87: 319-334, 1987.
6. IBUKI T., TAKEZAKI Y. *Int J Chem Kinet*, 9: 201-213, 1977.
7. EGGER K. W., VITINS P. *Int J Chem Kinet*, 6: 429-435, 1974.
8. KWART H., SARNER S.F., SLUTSKY J. *J Am Chem Soc* 95: 5234-5245, 1973.
9. MARTÍN G., MARTÍNEZ H., SUHR H., SUHR U. *Int J Chem Kinet* 18: 355-362, 1986.
10. MARTÍN G., LUGO N., ROPERO M., MARTÍNEZ H. *Phosphorus and Sulfur* 17: 47-55, 1983.
11. MARTÍN G., ROPERO M., AVILA R. *Phosphorus and Sulfur* 13: 213-220, 1982.
12. MARTÍN G., ASCANIO J., RODRÍGUEZ J. *Int J Chem Kinet* 27: 99-108, 1995.
13. MARTÍN G., ASCANIO J., RODRÍGUEZ J. *Int J Chem Kinet* 26: 487-496, 1994.
14. EGGER K.W., VITINS P. *Helv Chim Acta* 57: 214-222, 1974.
15. BARTON T.J., BURNS S.A., DAVIDSON I.M.T., IJADI-MAGHSOODI S., WOOD I.T. *J Am Chem Soc* 106: 6367-6372, 1984.
16. LAPORTERIE A., DUBAC J., LESBRE M. *J Organomet. Chem* 101: 187-208, 1975.
17. OCANCO-MAVAREZ E., MARTÍN G., ANDRADE A. *Heteroatom Chemistry* 8: 91-96, 1997.
18. MARTIN G., OCANCO-MAVAREZ E., OSORIO A., LAYA M., CANESTRARI M. *Heteroatom Chemistry* 3: 395-401, 1992.

19. HOUK K.N., GONZÁLEZ J., LI Y. **Acc Chem Res** 28: 81-90, 1995.
20. MOYANO A., PERICÀS M.A., VALENTI E. **J Org Chem** 54: 573-582, 1989.
21. DAS G.K. **J Chem Soc Perkin Trans 2**: 1779-1782, 1999.
22. RODRÍGUEZ L., MUÑOZ W., MARTIN G., OCANDO-MAVAREZ E. **Heteroatom Chemistry** 8: 85-89, 1997.
23. OCANDO-MAVAREZ E., MARTÍN G., RODRÍGUEZ L., MUÑOZ W. **Heteroatom Chemistry** 8: 97-102, 1997.
24. YAMANAKA M., MIKAMI K. **Helv Chim Acta** 85: 4264-4271, 2002.
25. UCHIMARU T., TSUZUKI S., TANABE K., HAYASHI Y. **J Chem Soc Chem Commun** 1861-1862, 1989.
26. IZADYAR M., GHOLAMI M.R. **J Mol Struct. (THEOCHEM)** 759: 11-15, 2006.
27. IZADYAR M., GHOLAMI M.R., HAGHGU M. **J Mol Struct. (THEOCHEM)** 686: 37-42, 2004.
28. MONDAL N., MANDAL S.CH., DAS G.K. **J Mol Struct (THEOCHEM)** 671: 189-196, 2004.
29. BACHRACH S.M., JIANG S. **J Org Chem** 62: 8319-8324, 1997.
30. BADER R.F.W. **Atoms in Molecules: A Quantum Theory** Clarendon (Eds). Oxford, 1994. capítulos 2 y 7.
31. FRISCH M., TRUCKS G., SCHLEGEL H., SCUSERIA G., ROBB M., CHEESEMAN J., ZAKRZEWSKI V., MONTGOMERY JR. J., STRATMANN R., BURANT J., DAPPRICH A., MILLAM J., DANIELS A., KUDIN K., STRAIN M., FARKAS O., TOMASI J., BARONE V., COSSI M., CAMMI R.; MENNUCCI B.; POMELLI C., ADAMO, C., CLIFFORD S., OCHTERSKI J., PETERSSON G., AYALA P., CUI, Q., MOROKUMA K., MALICK D., RABUCK A., RAGHAVACHARI K., FORESMAN J., CIOSŁOWSKI J., ORTIZ J., BABOUL A., STEFANOV B., LIU G., LIASHENKO A., PISKORZ P., KOMAROMI I., GOMPERS R., MARTIN R., FOX D., KEITH T., AL-LAHAM M., PENG C., NANAYAKKARA A., CHALLACOMBE M., GILL P., JOHNSON B., CHEN W., WONG M., ANDRES J., GONZALEZ C., HEAD-GORDON M., REPLOGLE E., POPLE J.A. **Gaussian 98, Revision A.7**, Gaussian INC., Pittsburgh PA 1998.
32. WIBERG K.B. **Tetrahedron** 24: 1083-1096, 1968.
33. REED A.E., CURTISS L.A., WEINHOLD F. **Chem Rev** 88: 899-926, 1988.
34. EXTREM program. ARAY Y. Personal Communication
35. CERIU2 4.0, 1999; Molecular Simulations. <http://www.accelrys.com/cerius2/>.
36. POPELIER P.L.A. **Comput Phys Commun** 93: 212-240, 1996.
37. RODRÍGUEZ L.J., AÑEZ R., OCANDO-MAVAREZ E. **J Mol Struct (THEOCHEM)** 536: 53-57, 2001.
38. RODRÍGUEZ L.J., FERMÍN J., AÑEZ R., OCANDO-MAVAREZ E. **J Phys Org Chem** 15: 826-830, 2002.
39. DEWAR M.J.S. **J Am Chem Soc.** 106: 209-219, 1984.