

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

Alba B. Vidal¹, Rafael Añez¹, Rodolfo E. Izquierdo², Vianeis Araujo²
y Leonardo J. Rodríguez^{2*}

¹Laboratorio de Química Computacional, Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (Ivic), Apartado 21827, Caracas 1020-A, Venezuela.
²Laboratorio de Química Teórica y Computacional (LQTC), Departamento de Química, Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia, Apartado 526, Maracaibo, Venezuela.

Recibido: 16-07-08 Aceptado: 07-11-08

Resumen

La energía de activación (EA) y la geometría del estado de transición (ET) para la reacción de eliminación retro-ene de propileno a partir de alil-metil-amina (AMA) fue calculada con tres niveles de teoría *ab initio* (HF, DFT(B3LYP) y MP2) combinados con tres conjuntos de bases (3-21G*, 6-31G* y 6-31+G**). La EA fue calculada a 648 K para compararla con el valor experimental disponible. La combinación B3LYP/6-31G* produce el valor de la EA más cercano al valor experimental en un tiempo de CPU razonable. Los cálculos indican que la geometría del ET consiste en una estructura cíclica de seis centros con geometría tipo silla distorsionada. Además, el ET tiene un marcado carácter de tipo producto, es decir, es un ET tardío. Los datos obtenidos con la combinación B3LYP/6-31G* se utilizaron para evaluar el grado de sincronidad del ET a partir de los órdenes de enlace naturales (OEN) calculados. La reacción es concertada, pero asincrónica. Las EA calculadas con el funcional de la densidad (B3LYP) y con MP2 están más próximas al valor experimental que las obtenidas con el método de Hartree-Fock (HF), el cual sobreestima las alturas de las barreras. Independientemente del nivel de teoría utilizado (HF, DFT o MP2), los juegos de bases 6-31G* y 6-31+G** producen prácticamente los mismos valores de EA; sin embargo, el primer juego emplea la tercera parte del tiempo de CPU comparado con el segundo. Las geometrías de los ET obtenidas con las diferentes combinaciones (método/juego de base) presentan solo ligeras diferencias estructurales. Adicionalmente, un análisis topológico de los puntos críticos y del laplaciano de la densidad de carga fue llevado a cabo sólo para el ET obtenido con B3LYP/6-31G*. Esta información permite la localización precisa de los puntos críticos y su clasificación de acuerdo a su firma. En el ET se encontró para la estructura cíclica de seis miembros el esperado punto de anillo.

Palabras claves: reacción retro-ene, alil-metil-amina, *ab initio*, energía de activación, estado de transición, sincronidad, topología de la densidad de carga electrónica.

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

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

Abstract

The activation energy (AE) and the transition state (TS) geometry for the retro-ene elimination of propylene from allyl-methyl-amine (AMA) 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 calculated at 648 K to compare with the available experimental value. The B3LYP/6-31G* combination produces the AE closer to experimental one in a reasonable CPU time. The calculations indicated that the TS geometry consist in six centre cyclic structures with distorted chair-like geometries. Moreover, the TS have a marked "product-like" character. i.e., it is late TS. The data obtained with the combination B3LYP/6-31G* was used to evaluate the synchronicity degree of TS from the calculated natural bond order (NBO). The reaction is concerted but asynchronous. The AE obtained from the density functional theory and MP2 are closer to the experimental value than those obtained using Hartree-Fock method, which overestimate the barrier height. Independently of the theory levels used (HF, DFT or MP2), the basis sets 6-31G* and 6-31+G** produce practically the same values of AE; however, the first set employ the third amount of CPU time compared to the second one. The transition structures geometries obtained by different combination method/basis sets only show slight structural differences. Additionally, a topological analysis of critical points and the Laplacian of the electronic charge density were performed only for the TS obtained with B3LYP/6-31G*. This information permits the precise location of the critical points and their classification according to its signature. In the TS for the cyclic six-member structures the expected ring point was found.

Key words: retro-ene reaction, allyl-methyl-amine, *ab initio*, activation energy, transition state, synchronicity, topology of the electronic charge density.

Introducción

A pesar de los asombrosos avances obtenidos con las técnicas de femtoquímica (1) en la captura de fotografías de estados de transición (ET) para algunas reacciones químicas muy elementales, las geometrías de los ET continúan siendo hasta hoy experimentalmente inobservables y la única manera de obtener información detallada de la geometría de los ET de reacciones complejas es utilizando cálculos de mecánica cuántica (2). Durante las dos últimas décadas, el cálculo teórico de las geometrías de los ET para reacciones orgánicas se ha convertido en una práctica habitual en muchos centros de investigación,

incluso en laboratorios donde sólo se disponen de recursos computacionales modestos.

Independientemente del nivel de teoría y del tamaño de los conjuntos de bases empleados, las geometrías de los ET obtenidos son bastante similares y no es necesario el uso de métodos refinados que sólo son capaces de correr en computadores sofisticados. Sin embargo, la reproducción de valores experimentales de EA requiere del uso de métodos *ab initio* con grandes conjuntos de bases. Así, el problema computacional más demandante es la evaluación correcta de la altura de la barrera de activación de reacciones químicas. Por esta razón, se dedica mayor esfuerzo al cálculo

de la EA que a la determinación precisa de la geometría del ET (3).

A pesar de que se pueden realizar estudios teóricos de una gran variedad de reacciones químicas, las reacciones que se llevan a cabo en un solo paso y que no implican la formación de intermediarios son más sencillas de calcular. En este sentido, las reacciones pericíclicas resultan fascinantes para esta área de investigación. En 1965, Woodward y Hoffmann (WH) expusieron las bases fundamentales para el tratamiento de las reacciones químicas concertadas empleando las ideas básicas de la teoría de orbitales moleculares (4). Basados en principios de simetría, WH concluyeron que las reacciones concertadas ocurren con gran facilidad sólo cuando hay congruencia en la simetría orbital de reactivos y productos. Un factor importante que contribuye a la EA de una reacción es la conservación de la simetría orbital y aquellas reacciones con conservación de la simetría orbital tienen EA más bajas. WH utilizaron el término "reacciones pericíclicas" para definir aquellas reacciones en las cuales "todos los cambios de primer orden en relación al enlazamiento toman lugar en un paso concertado y sobre una curva cerrada".

La reacción ene, una de las reacciones pericíclicas, implica, según Alder y col. (5), la adición de una olefina con un hidrógeno alílico (ene) a un compuesto que posea un enlace múltiple deficiente de electrones (dienófilo). Por su parte, 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 (6). Las reacciones retro-ene son utilizadas en química como herramienta en la síntesis de nuevas especies con dobles enlaces y sus aplicaciones han sido reportadas en química orgánica (7) y organo-metálica (8). Los estudios experimentales de la reacción retro-ene de moléculas alílicas con hetero-átomos han sido poco explorados; sin embargo, existen trabajos en

los que se han generado dobles enlaces carbono-hetero-átomo, tales como: C=O (9-11), C=S (12-14), C=N (15-18), C=Si (19) y C=P (20-22).

Se piensa que la eliminación térmica de propileno a partir de moléculas alílicas que contengan un hetero-átomo se realiza a través de un mecanismo concertado asincrónico que pasa por un ET de seis centros. Si todos los enlaces que se forman y que se rompen durante la reacción ocurren exactamente en la misma extensión en el ET, el mecanismo se llama concertado sincrónico; en otro caso, se llama concertado asincrónico (23). El análisis de los órdenes de enlace naturales (OEN) permite de una forma elegante y sencilla cuantificar el grado de avance de la reacción en el ET y el grado de sincronización de este (24).

Para un estudio de reacciones pericíclicas, el tamaño de las moléculas a ser consideradas es crucial para la selección del método computacional y del juego de bases a ser usado. Para moléculas grandes, los métodos semi-empíricos, AM1 y PM3, son muy utilizados debido a su capacidad para el manejo de muchos átomos (25-29). El método *ab initio* de Hartree-Fock (HF) con conjuntos bases de tamaño moderado también ha sido usado en estos estudios (29-30) y otras investigaciones teóricas de estas mismas reacciones han empleado niveles de teoría más exigentes, tales como: DFT, MP2 y CASSCF (31-39).

El cálculo de la densidad de carga electrónica permite determinar muchas propiedades de moléculas y sólidos (40). 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 (PC) 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 PC, el gradiente de $\rho(\vec{r})$ se anula y el signo de la segunda derivada evaluada en los PC determinará si $\rho(\vec{r})$ es máximo, mínimo o punto de ensilladura. Este arreglo de 3x3 es llamado la matriz Hessiana o, simplemente, la Hessiana de $\rho(\vec{r})$. El rango de un PC, denotado por la letra r, es el número de curvaturas no-nulas; mientras que la firma, denotada por la letra s, es simplemente la suma algebraica de los signos de las curvaturas. Así, un PC se denota como (r, s), y sólo existen cuatro tipos de firmas para los PC de rango tres: (a) (3, -3) es un máximo local y corresponde 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 (40), este es un punto de enlace. (c) (3, +1) es un mínimo en un plano y un 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 un 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 interés en el análisis de PC consiste en la búsqueda del punto de anillo (3, +1) en el corazón del ET cíclico de la reacción retro-ene de la AMA.

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 EA y de la geome-

tría del ET para la reacción retro-ene de eliminación de propileno a partir de la AMA utilizando tres niveles de la teoría combinados con tres conjuntos bases para determinar la combinación que mejor reproduce la EA experimental. También se realiza un análisis de los OEN para determinar el grado de sincronización del ET. Adicionalmente, se reportan estudios topológicos de la densidad de carga electrónica, en particular los PC, el laplaciano de la densidad de carga electrónica y los mapas de contorno.

Detalles computacionales

Los cálculos mecano-cuánticos se realizaron con el paquete computacional GAUSSIAN-98 (G-98) (41) 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 EA y las geometrías de los ET combinando tres métodos *ab initio* (HF, MP2 y B3LYP) con tres conjuntos de bases (3-21G*, 6-31G* y 6-31+G**) para un total de nueve combinaciones. Cada combinación requiere de los cálculos siguientes: (a) Optimización total de la geometría del reactante (R). (b) Cálculo de frecuencias y corrección térmica a 648 K del R. (c) Optimización parcial de las geometrías de los productos (P). (d) Búsqueda del ET a partir de las geometrías optimizadas de R y P (obtenidos en a y c). Esta búsqueda incluye dos cálculos de tránsito sincrónico, el QST2 y el QST3. (e) Cálculo de frecuencias y corrección térmica a 648 K para el ET. Un punto de ensilladura debe tener sólo una frecuencia imaginaria (negativa). Con cada una de las nueve combinaciones se realizan una serie de cinco cálculos.

Para el cálculo de los órdenes de enlace de R, ET y P se utilizaron los órdenes de enlace naturales (OEN) propuestos por Wiberg (42) e implementados en el G-98 por Reed y col. (43). Con estos OEN se calculó el grado de sincronización (S) de la reacción, definido por Moyano y col. (24) como:

$$S = 1 - \left(\frac{1}{2n - 2} \right) \frac{\sum_{i=1}^n |\delta B_i - \delta B_{ave}|}{\delta B_{ave}} \quad [1]$$

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

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

donde B_i^R , B_i^{TS} y B_i^P son los órdenes de enlace de Wiberg de R, ET y P, respectivamente. El porcentaje de evolución se define como:

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

y el valor promedio es calculado desde

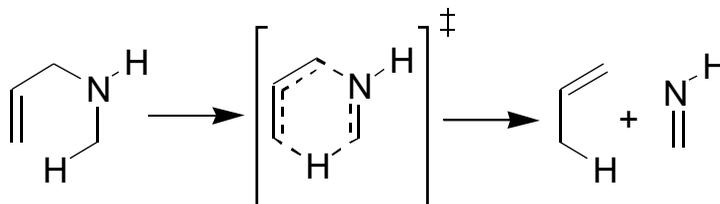
$$\delta B_{ave} = (1/n) \cdot \sum_{i=1}^n \delta B_i \quad [4]$$

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

La topología de densidad electrónica fue calculada con una versión modificada del programa EXTREME (44) y las figuras de R, ET y P, incluidos los PC, fueron generadas con el programa CERIU² (45). Finalmente, se utilizó el programa MORPHY98 (46) para obtener los mapas de contorno del laplaciano de la densidad de carga electrónica.

Resultados y discusión

En el esquema 1 se muestra la reacción retro-ene de la AMA en la que los productos son propileno y metil-imina. En la tabla 1 se listan las EA calculadas para la reacción del



Esquema 1. Reacción retro-ene de la AMA.

Tabla 1
Energías de activación (en kJ mol^{-1}) para la reacción retro-ene de la AMA a 648 K.
(Valor experimental de la energía de activación $EA(\text{exp.}) = 182 \text{ kJ mol}^{-1}$ (21)).

Combinación	EA(648 K)	EA(cal.)-EA(exp.)	%Error	Tiempo (min)
RHF/3-21G*	275,5	93,5	51,4	5
RHF/6-31G*	304,9	122,9	67,5	45
RHF/6-31+G**	303,1	121,1	66,5	172
B3LYP/3-21G*	155,8	-26,2	14,4	49
B3LYP/6-31G*	178,2	-3,8	2,1	139
B3LYP/6-31+G**	177,3	-4,7	2,6	394
MP2/3-21G*	158,8	-23,2	12,7	19
MP2/6-31G*	174,1	-7,9	4,3	155
MP2/6-31+G**	169,7	-12,3	6,7	590

esquema 1 calculada a 648 K. Esta tabla contiene: los niveles de teoría utilizados, las EA calculadas, las diferencias entre las EA calculadas y el valor experimental, los porcentajes de error de cada EA y el tiempo total necesario para realizar la serie de cinco cálculos correspondientes a cada una de las nueve combinaciones.

De la tabla 1 resaltamos: (a) Todas las combinaciones que utilizan el método HF presentan las EA más elevadas, mientras que las calculadas con MP2 y B3LYP son muy cercanas al valor experimental. Esto no es sorprendente debido a que en HF la repulsión inter-electrónica es calculada como el promedio de las repulsiones entre un único electrón y una distribución de todos los otros $n-1$ electrones sin considerar la correlación electrónica de forma explícita (47), lo que conlleva a sobreestimar la barrera de activación experimental; mientras que los métodos MP2 y B3LYP incluyen de forma explícita la correlación electrónica mediante un potencial de corrección perturbativo y un funcional híbrido de energía de intercambio y de correlación, respectivamente. (b) Con los tres niveles de teoría empleados, la base 3-21G* arrojó los resultados más bajos de toda la serie. Las bases 6-31G* y 6-31+G** produjeron resultados muy semejantes entre sí y la principal diferencia entre ambos juegos de bases es el tiempo de cálculo. (c) Con la combinación B3LYP/6-31G* se obtuvo la EA más cercana al valor experimental (error relativo $\cong 2,1\%$); sin embargo, con la combinación B3LYP/6-31+G** también se obtuvo muy buen resultado (error relativo $\cong 2,6\%$), pero en un tiempo computacional tres veces mayor. Añadir funciones altamente difusas a la base 6-31G*, específicamente la adición de cuatro funciones con bajo exponente orbital para átomos diferentes al hidrógeno (s, p_x, p_y, p_z) y la adición de funciones de polarización a los átomos de hidrógeno presentes no contribuyen a la mejora de los valores de las EA calculadas. (d) Las combinaciones que involucran el método MP2 pre-

sentan los tiempos computacionales más elevados y la exactitud de los resultados obtenidos no compensa los costos.

El valor experimental de entropía de activación para la reacción retro-ene de la AMA es de $-41,4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (10). El valor negativo de la entropía de activación implica una disminución del número de estados accesibles del ET con respecto al reactante y esto se debe a la naturaleza cíclica y más ordenada del ET. En cualquier caso, la magnitud de la entropía de activación es del orden de $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, mientras que la magnitud de la entalpía viene dada en $\text{kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Como era de esperarse, la contribución de la entalpía a la EA es mucho mayor a la contribución de la entropía. Se dio prioridad a la contribución de mayor magnitud y el cálculo de las contribuciones individuales a la EA está fuera del alcance del presente trabajo.

La tabla 2 contiene sólo las distancias y los ángulos de enlace para la reacción retro-ene de la AMA calculados con la combinación B3LYP/6-31G*. Como ya se mencionó, las geometrías obtenidas con las diferentes combinaciones resultan ser muy similares y no es necesario elaborar una gran tabla con valores muy semejantes. En la tabla 2 hay tres valores marcados con un asterisco que corresponden a una distancia y dos ángulos que no fueron optimizados en el cálculo, pero que determinan la posición relativa de los dos productos: propileno y metil-imina. Estos valores arbitrarios de distancia y ángulos de enlace de la tabla 2, señalados con asteriscos, producen órdenes de enlace muy pequeños para todos aquellos átomos que no están químicamente enlazados en los P. En figura 1 se muestran las geometrías de R, ET y P de la reacción obtenida con la combinación B3LYP/6-31G*. Esta figura sólo contiene los números de los átomos que participan en la estructura cíclica de transición.

La tabla 2 muestra las variaciones de los tipos de enlaces que participan en la estructura cíclica del ET. El enlace C1-C2 se transforma de enlace doble a simple, mien-

Tabla 2
Distancias (en Å) y ángulos (en grados) de enlaces para el R, ET y P obtenidos con la combinación B3LYP/6-31G* para la AMA.

Distancias	R	ET	P
C1-C2	1,333	1,440	1,501
C2-C3	1,503	1,422	1,332
C3-N4	1,463	1,697	3,000*
N4-C5	1,458	1,339	1,268
C5-H6	1,096	1,717	2,824
H6-C1	5,234	1,214	1,087
Ángulos	R	ET	P
C1-C2-C3	124,6	115,7	125,2
C2-C3-N4	110,7	103,4	90,0*
C3-N4-C5	113,0	117,3	90,0*
N4-C5-H6	109,2	98,8	130,4
C5-H6-C1	61,0	139,7	102,8
H6-C1-C2	27,2	104,7	111,5

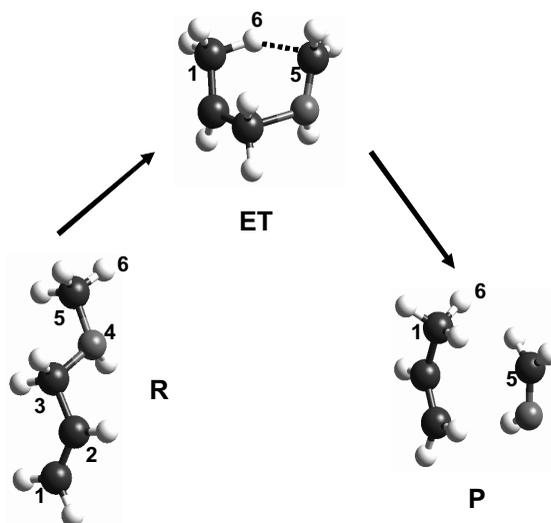


Figura 1. Reactante (R), estructura de transición (ET) y producto (P) de la reacción retro-ene de la AMA.

tras que al enlace C2-C3 le ocurre lo contrario. El enlace C3-N4 no está presente en los productos y el N4-C5 pasa de simple a doble, dando lugar a la metil-imina. El desplazamiento del H6 es muy importante en la

reacción por ser el átomo que se transfiere; y aquí la transferencia es desde el C5 en el R hasta el C1 en los P. En el ET, la distancia C5-H6 es mayor que la distancia H6-C1 y, al menos con respecto al H6, el ET tiene mayor

parecido a P que a R. Por su parte, los ángulos de enlace experimentan variaciones que coinciden con los cambios arriba señalados. Por ejemplo, el ángulo H6-C1-C2 indica claramente que el H6 está unido al C1 con un enlace con geometría tetraédrica en el propileno. La figura 1 muestra que el ET tiene forma de silla distorsionada.

Para cuantificar el curso de cualquier reacción química, los órdenes de enlace son indicadores muy adecuados. Ellos nos permiten saber qué enlaces aparecen, desaparecen y cuál es su grado de modificación en cualquier etapa de la reacción. También proporcionan información de si los átomos están enlazados en mayor o menor extensión en el ET. La tabla 3 contiene los órdenes de enlace de los seis átomos que conforman la estructura cíclica del ET de la reacción retro-ene de la AMA. La tabla 3 sólo muestra los resultados obtenidos con la combinación B3LYP/6-31G*. De la tabla 3 concluimos que: (a) Los órdenes de enlace para los enlaces C1-C2 y C2-C3 concuerdan bien con lo esperado para enlaces simples y dobles; esto es, el enlace C1-C2 es doble en el R y simple en P, mientras que el enlace C2-C3 es simple en el R y doble en el P. (b) Los enlaces C1-C2, C5-H6 y H6-C1 en el ET presentan órdenes de enlace que están mucho más próximos a los valores que deberían tener estos órdenes de enlace en los P y presentan porcentajes de evolución (véase la ecuación 3) superiores a 75%. Esto indica que el ET tiene mayor semejanza con los P, es de-

cir, tiene mayor carácter de P o simplemente es un ET tardío. Por otra parte, los enlaces C2-C3, C3-N4 y N4-C5 en el ET presentan órdenes de enlace que están más próximos a los valores que deberían tener estos órdenes de enlace en el R y presentan porcentajes de evolución inferiores a 34%; según esto, el ET tiene mayor carácter de R. Así, tres de los enlaces de la estructura cíclica de transición indican carácter tipo P, mientras que los otros tres exhiben carácter tipo R. Esta aparente contradicción se resuelve con el porcentaje de evolución promedio, que resultó ser de 54%; y así se concluye que el ET tiene ligeramente mayor similitud con los P o que simplemente es un ET tardío. Esto reafirma el carácter asincrónico del ET, aunque con leve carácter tipo P. Por su parte, el grado de sincronidad calculado fue de 0,74, es decir, que estamos ante una reacción concertada pero asincrónica. Este resultado concuerda bien con la conocida aseveración de Dewar (48): "Las reacciones multi-enlaces sincrónicas son normalmente prohibidas".

Discutiremos ahora las propiedades topológicas de la densidad de carga electrónica. En la figura 2 se muestra la geometría del ET calculada con B3LYP/6-31G* para la reacción retro-ene de AMA, donde se incluyen los PC obtenidos del análisis topológico de la densidad de carga electrónica. En esta figura podemos observar la presencia de dos tipos de PC: catorce puntos de enlace y un punto de anillo. De la figura resulta obvia la

Tabla 3
Órdenes de enlace calculados con la combinación B3LYP/6-31G* para los átomos que integran la parte cíclica del ET para la reacción retro-ene de la AMA.

Enlace	R	ET	P	% Evolución
C1-C2	1,9793	1,2358	1,0472	76,77
C2-C3	1,0289	1,2826	1,9755	26,80
C3-N4	0,9906	0,6747	0,0000	31,89
N4-C5	1,0069	1,4251	2,0237	34,00
C5-H6	0,9298	0,2281	0,0000	75,47
H6-C1	0,0000	0,6907	0,9178	75,26

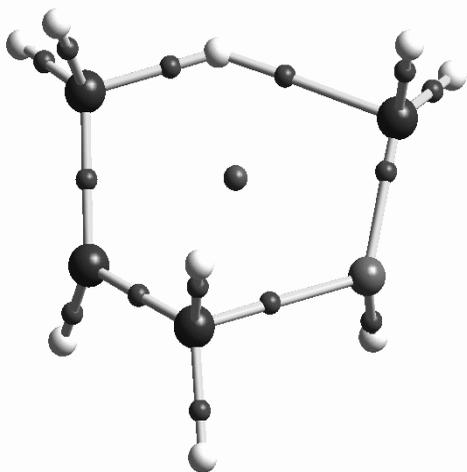


Figura 2. Grafo molecular del ET de la reacción retro-ene de la AMA calculado con B3LYP/6-31G* (los PC de enlace son las esferas de menor tamaño ubicadas sobre los enlaces y la esfera central es el PC de anillo).

conclusión acerca de un ET cíclico de seis miembros.

En la tabla 4 se resumen los resultados del análisis topológico de la densidad de carga electrónica. Esta tabla contiene los valores de la densidad electrónica y los valores negativos de sus laplacianos ($-\nabla^2\rho(\vec{r})$) sólo para los enlaces de los átomos que participan en la estructura cíclica del ET. De la figura 2 y la tabla 4 podemos concluir lo siguiente: (a) Los enlaces C1-C2, C2-C3 y N4-C5 tienen los valores más altos de $\rho(\vec{r})$ en sus puntos críticos y todos estos átomos se encuentran unidos en los P. Y como ya se dijo, estamos ante un ET tardío. Resultados previos muestran que el ET para la trialilamina es temprano (38). (b) La densidad electrónica en el punto crítico del enlace C5-H6 presenta el valor más bajo de todos debido a que este enlace desaparece en el curso de la reacción, lo cual concuerda con que la transferencia del H6 tiene un marcado carácter tipo P. (c) La densidad electrónica para el enlace H6-C1 (que sí existe en los P)

Tabla 4

Densidad electrónica y laplaciano de los enlaces de los átomos involucrados en la parte cíclica del ET para la AMA calculados con la combinación B3LYP/6-31G*.

Enlaces	ET	
Punto crítico de enlace (3,-1)	$\rho(\vec{r})$	$-\nabla^2\rho(\vec{r})$
C1-C2	0,2844	0,7090
C2-C3	0,2952	0,7600
C3-N4	0,1527	0,0751
N4-C5	0,3322	0,7024
C5-H6	0,0639	-0,0414
H6-C1	0,1959	0,3971
Punto crítico de anillo (3,+1)	$\rho(\vec{r})$	$-\nabla^2\rho(\vec{r})$
C1-C2-C3-N4-C5-H6	0,0180	-0,1150

es menor que los valores de los enlaces señalados en el punto a, debido a la característica baja densidad de los átomos de hidrógeno. (d) El punto de anillo entre los átomos C1, C2, C3, N4, C5 y H6 tiene un valor muy bajo de densidad electrónica ya que en esta zona hay muy pocos electrones. (e) Los valores del laplaciano para los enlaces C1-C2, C2-C3, C3-N4, N4-C5 y C1-H6 son todos positivos, lo que indica una concentración local de carga en estos enlaces. (f) El laplaciano para el enlace C5-H6 presenta un valor negativo, tal y como se espera para un enlace que se romperá en la reacción. (g) Finalmente, el laplaciano para el punto de anillo presenta un valor negativo, lo que indica ausencia de electrones en esa zona.

En las figuras 3 y 4 se muestran los mapas de contorno de $-\nabla^2\rho(\vec{r})$ del ET de la AMA calculados con B3LYP/6-31G* para los planos C1-H6-C5 y C3-N4-C5, respectivamente. Estos mapas muestran las zonas de concentración y desconcentración de carga. En el plano que contiene los átomos C1-H6-C5 (figura 3) se aprecia claramente la zona de desconcentración de carga para el enlace

C5-H6, de acuerdo al valor negativo de $-\nabla^2\rho(\vec{r})$ para este punto crítico. Por otra parte, en el plano que contiene los átomos C3-N4-C5 (figura 4) se aprecia la zona de con-

centración de carga para el enlace C3-N4, lo que confirma las conclusiones obtenidas del análisis de distancias y órdenes de enlace.

Conclusiones

1. Los únicos productos de la reacción retro-ene de la AMA son propileno y metil-imina y el ET presenta una estructura cíclica de seis miembros. Ambas conclusiones coinciden completamente con el estudio termoquímico cinético en fase gas de esta reacción realizado por Vitins y Egger (49).

2. La combinación del método *ab initio* más sencillo, el Hartree-Fock Restrigido (RHF) con uno de los conjuntos base más pequeños, el 3-21G*, es decir, RHF/3-21G*, es capaz de generar geometrías precisas de R, ET y P con un costo computacional bastante modesto; sin embargo, si se desea obtener valores cercanos a los experimentales de las EA, debe utilizarse una combinación entre un nivel de teoría más elaborado, como el de los funcionales meta híbridos (50), con conjuntos bases más extendidos que incluyan al menos una función difusa.

3. Los niveles de teoría B3LYP y MP2 son los que mejor reproducen los valores experimentales de las EA y con bases modestas sus errores relativos son inferiores al 3% (los errores experimentales son del orden del 5%), mientras que los resultados obtenidos con RHF sobreestiman considerablemente las EA.

4. La combinación B3LYP/6-31G* fue la que produjo la mejor EA. A pesar de que en este trabajo fue el único funcional utilizado, los resultados respaldan la inmensa popularidad del funcional B3LYP, el cual fue utilizado en el 80% de los trabajos publicados en los últimos cinco años en comparación con todos los demás funcionales DFT (51).

5. El cambio del conjunto de base 6-31G* al conjunto de base 6-31+G**, en el que se varía el número de funciones polarizadas y se añaden funciones difusas, es capaz de duplicar o triplicar los tiempos de CPU; sin

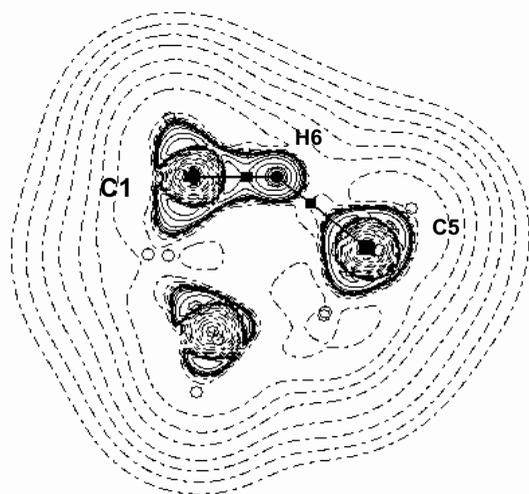


Figura 3. Mapa de contorno del laplaciano de la densidad de carga electrónica para el plano que contiene los átomos C1, H6 y C5 para el ET de la AMA.

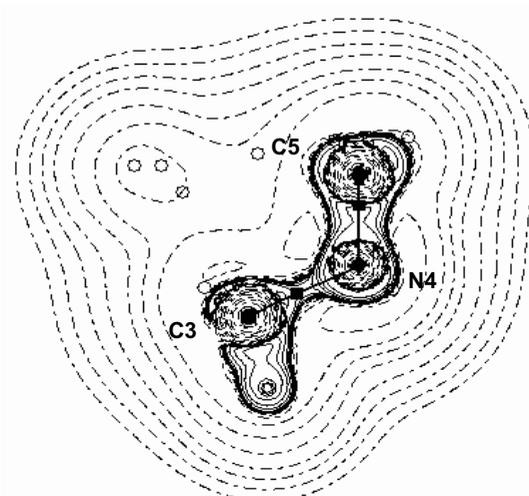


Figura 4. Mapa de contorno del laplaciano de la densidad de carga electrónica para el plano que contiene los átomos C3, N4 y C5 para el ET de la AMA.

embargo, las EA calculadas con B3LYP son mejores con el conjunto base de menor tamaño.

6. 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.

7. Para la reacción estudiada, la AMA presenta un ET cíclico con forma de silla distorsionada. Además, el ET se parece más al P que al R y se considera como un ET concertado asincrónico.

8. Los órdenes de enlace OEN calculados con la aproximación de Wiberg son de valiosa ayuda para seguir el curso de la reacción.

9. El análisis topológico de los PC 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 ET y la existencia de zonas de concentración y desconcentración en los planos atómicos seleccionados complementan las conclusiones anteriores.

Agradecimiento

Los autores agradecen a la División de Investigación por el financiamiento del proyecto FDI N° 17-2006.

Referencias bibliográficas

- BASKIN J.S., ZEWEIL A.H. *J. Chem. Educ.* 78: 737-751, 2001.
- JURSIC B.S. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 499: 223-231, 2000.
- ESS D.H., HOUK K.N. *J. Phys. Chem. A* 109: 9542-9553, 2005.
- WOODWARD R.B., HOFFMANN R. *Angew. Chem. Int. Ed.* 8: 781-932, 1969.
- ALDER K., PASCHER F., SMITH A. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 76: 27-53, 1943.
- HOFFMANN R. *Angew. Chem. Int. Edit.* 8: 556-577, 1969.
- OPPOLZER W., SNIIECKUS V. *Angew. Chem. Int. Ed.* 17: 476-486, 1978.
- DUBAC J., LAPORTERIE A. *Chem. Rev.* 87: 319-334, 1987.
- IBUKI T., TAKEZAKI Y. *Int. J. Chem. Kinet.*, 9: 201-213, 1977.
- EGGER K.W., VITINS P. *Int. J. Chem. Kinet.*, 6: 429-435, 1974.
- KWART H., SARNER S.F., SLUTSKY J. *J. Am. Chem. Soc.* 96: 5234-5242, 1973.
- MARTÍN G., MARTÍNEZ H., SUHR H., SUHR U. *Int. J. Chem. Kinet.* 18: 355-362, 1986.
- MARTÍN G., LUGO N., ROPERO M., MARTÍNEZ H. *Phosphorus and Sulfur*. 17: 47-55, 1983.
- MARTÍN G., ROPERO M., AVILA R. *Phosphorus and Sulfur* 13: 213-220, 1982.
- MARTÍN G., ASCANIO J., RODRÍGUEZ J. *Int. J. Chem. Kinet.* 27: 99-108, 1995.
- MARTÍN G., ASCANIO J., RODRÍGUEZ J. *Int. J. Chem. Kinet.* 26: 487-496, 1994.
- MARTÍN G., ASCANIO J., RODRÍGUEZ J. *Int. J. Chem. Kinet.* 24: 631-638, 1992.
- EGGER K.W., VITINS P. *Helv. Chim. Acta* 57: 214-222, 1974.
- BARTON T.J., BURNS S.A., DAVIDSON I.M.T., IJADI-MAGHSOODI S., WOOD I.T. *J. Am. Chem. Soc.* 106: 6367-6372, 1984.
- OCANCO-MAVAREZ E., MARTÍN G., ANDRADE A. *Heteroatom Chemistry* 8: 91-96, 1997.
- MARTIN G., OCANDO-MAVAREZ E., OSORIO A., LAYA M., CANESTRARI M. *Heteroatom Chemistry* 3: 395-401, 1992.
- MARTIN G., OCANDO-MAVAREZ E. *Heteroatom Chemistry* 2: 651-654, 1991.
- HOUK K.N., GONZÁLEZ J., LI Y. *Acc. Chem. Res.* 28: 81-90, 1995.
- MOYANO A., PERICÀS M.A., VALENTI E. *J. Org. Chem.* 54: 573-582, 1989.

25. DAS G.K. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*: 1779-1782, 1999.
26. RODRÍGUEZ L., MUÑOZ W., MARTIN G., OCANDO-MAVAREZ E. *Heteroatom Chemistry*. 8: 85-89, 1997.
27. OCANDO-MAVAREZ E., MARTÍN G., RODRÍGUEZ L., MUÑOZ W. *Heteroatom Chemistry*. 8: 97-102, 1997.
28. RODRÍGUEZ L.J., AÑEZ R., ANGEL J., CHIRINOSA A., OCANDO-MAVAREZ E. *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia*. 22: 3-10, 1999.
29. YAMANAKA M., MIKAMI K., *Helv. Chim. Acta*. 85: 4264-4271, 2002.
30. UCHIMARU T, TSUZUKI S., TANABE K., HAYASHI Y. *J. Chem. Soc. Chem. Commun*. 1861-1862, 1989.
31. IZADYAR M., GHOLAMI M.R. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*. 759: 11-15, 2006.
32. IZADYAR M., GHOLAMI M.R., HAGHGU M. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*. 686: 37-42, 2004.
33. MONDAL N., CHAKRABARTY K., ROY S., DAS G.K. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*. 684: 187-195, 2004.
34. GHOLAMI M.R., IZADYAR M. *J. Phys. Org. Chem.* 16: 153-157, 2003.
35. RODRÍGUEZ L.J., AÑEZ R., OCANDO-MAVAREZ E. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*. 536:53-57, 2001.
36. RODRÍGUEZ L.J., FERMÍN J., AÑEZ R., OCANDO-MAVAREZ E. *J. Phys. Org. Chem.* 15: 826-830, 2002.
37. RODRÍGUEZ L.J., VIDAL A.B., IZQUIERDO R., FERMÍN J.R., AÑEZ R. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*. 769: 211-216, 2006.
38. VIDAL A.B., AÑEZ R., IZQUIERDO R., RODRÍGUEZ L.J. *Ciencia*. 14: 481-491, 2006.
39. PRANATA J. *Inter. J. Quant. Chem.* 62: 509:514, 1997.
40. BADER R.F.W. *Atoms in molecules: a quantum theory*. Clarendon (Eds.), Oxford (Estados Unidos), 1994. Capítulos 2 y 7.
41. 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., RABUCKA., RAGHAVACHARI K., FORESMAN J., CIOSLOWSKI J., ORTIZ J., BABOUL A., STEFANOV B., LIU G., LIASHENKO A., PISKORZ P., KOMAROMI I., GOMPERTS 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., POPE J.A. *Gaussian 98, Revisión A.7*. Gaussian INC., Pittsburgh (Estados Unidos), 1998.
42. WIBERG K.B. *Tetrahedron* 24: 1083-1096, 1968.
43. REED A.E., CURTISS L.A., WEINHOLD F. *Chem. Rev.* 88: 899-926, 1988.
44. ARAY Y. EXTREM program. Personal Communication.
45. CERIOUS2 4.0, 1999. Molecular Simulations. Disponible en: <http://www.accelrys.com/cerius2/>.
46. POPELIER P.L.A. *Comput. Phys. Commun.* 93: 212-240, 1996.
47. LEVINE I.N. *Química cuántica*. Prentice Hall, Madrid (España), pp. 467-570, 2001.
48. DEWAR M.J.S. *J. Am. Chem. Soc.* 106: 209-219, 1984.
49. VITINS P., EGGER K.W. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*: 289-1291, 1974.
50. RILEY K.E., OPT HOLT B.T., MERZ Jr K.M. *J.Chem. Theory Comput.* 3: 407-433, 2007.
51. SOUSA S.F., FERNANDES P.A., RAMOS M.J. *J. Phys. Chem. A*. 111: 10439-10452, 2007.