



UNIVERSIDAD DE ORIENTE  
NÚCLEO DE SUCRE  
ESCUELA DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

CINÉTICA Y MECANISMO DE REACCIÓN DE LA ISOMERIZACIÓN DE  
VINILCICLOPROPANOS: UN ESTUDIO DFT

MARÍA ANGÉLICA SEMIDEY RONDÓN

TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA  
OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIADO EN QUÍMICA

CUMANÁ, 2020



UNIVERSIDAD DE ORIENTE  
NÚCLEO DE SUCRE  
ESCUELA DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

CINÉTICA Y MECANISMO DE REACCIÓN DE LA ISOMERIZACIÓN DE  
VINILCICLOPROPANOS: UN ESTUDIO DFT  
(Modalidad: Tesis de grado)

MARÍA ANGÉLICA SEMIDEY RONDÓN

TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA  
OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIADO EN QUÍMICA

CUMANÁ, 2020

CINÉTICA Y MECANISMO DE REACCIÓN DE LA ISOMERIZACIÓN DE  
VINILCICLOPROPANOS: UN ESTUDIO DFT

APROBADO POR:

---

Prof. Jesús Lezama *D.Sc.*  
Asesor

---

Prof. Jesús Núñez  
Jurado

---

Profa. Yvanovis Da Silva  
Jurado

## **DEDICATORIA**

A mis padres. Mamá, gracias por enseñarme que el acto más contundente de rebeldía es la búsqueda del saber. Eres, para mí, la definición de una mujer empoderada. Papá, gracias por enseñarme que la mayor satisfacción reside en soñar en grande, establecernos metas y alcanzarlas; y que la paciencia es una muy valiosa virtud. Me sentiré eternamente bendecida por ser su hija.

A mi hermana menor, Victoria: la perseverancia concede una satisfacción mucho mayor a nuestros triunfos. A mis hermanas mayores, Eliangel, Dulce y Rosangela: gracias por siempre motivarme e impulsarme a alcanzar esta meta tan importante.

A mi novio, Jonathan Montero, por su apoyo incondicional y su comprensión durante este largo trecho.

A mi abuela Ucha, mi segunda madre. Gracias por tanto amor e historias,

A mis tíos, Aida Semidey y José Fuentes, por sus consejos tan oportunos y su apoyo incondicional.

A Emily Martínez, Karelys Carrillo y Andy Quintero. Son innumerables los recuerdos a su lado, los cuales atesoraré por siempre.

A mis compañeros del Laboratorio de Simulación y Modelado de Reacciones Químicas: Leonel, Nilson, Francis y Dirka, gracias por hacer de dicho espacio un hogar.

A mi abuelo Horacio Rondón y a mi tío Rafael Rondón. Los llevo en mi corazón y en mi memoria.

A Rosangeles, María Carolina y Carmina. Las mejores amigas que alguien podría tener.

### **AGRADECIMIENTOS**

Al

Dr. Jesús Lezama, mucho más que un asesor académico. De esos profesionales que merecen una ovación de pie. Gracias por todas las enseñanzas.

Dr. Gabriel Chuchani (Q.E.P.D), por haberme dado la oportunidad de formar parte de su línea de investigación.

Lcdo. Raúl Guerra, su apoyo y sus consejos fueron fundamentales en el comienzo de esta importante jornada. No hubiese sido lo mismo sin tu valiosa ayuda.

Lcdo. Luis Amaiz, por su noble colaboración.

## ÍNDICE

	<b>Pág</b>
DEDICATORIA .....	III
AGRADECIMIENTOS .....	IV
ÍNDICE .....	V
LISTA DE TABLAS .....	VI
LISTA DE FIGURAS.....	VIII
LISTA DE ABREVIATURAS.....	XI
RESUMEN .....	XII
INTRODUCCIÓN .....	1
METODOLOGÍA .....	16
Cálculos computacionales.....	16
Análisis de orden de enlace .....	17
Índices de reactividad global .....	18
Índices de reactividad local.....	19
Análisis topológico de la densidad electrónica.....	20
RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	21
Estado de transición y mecanismo de reacción .....	21
Parámetros cinéticos y termodinámicos de reacción .....	22
Coordenada intrínseca de reacción .....	35
Análisis de los parámetros estructurales .....	42
Análisis de cargas NBO.....	51
Índices de reactividad global .....	60
Índices de reactividad local.....	70
Análisis topológico de la densidad electrónica.....	84
Estado de transición y mecanismo de reacción vía radical.....	94
CONCLUSIONES.....	97
BIBLIOGRAFÍA .....	98
HOJA DE METADATOS .....	101

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
1. Parámetros cinéticos y termodinámicos de activación calculados para la reacción de isomerización térmica de vinilciclopropanos sustituidos en fase gaseosa a 601,15 K y 0,05 atm, que conducen a la expansión del anillo mediante un ET de cuatro miembros (Mecanismo A).....	22
2. Parámetros cinéticos y termodinámicos de activación calculados para la reacción de isomerización térmica de vinilciclopropanos sustituidos en fase gaseosa a 601,15 K y 0,05 atm que conducen a la ruptura del anillo mediante un ET de seis miembros (Mecanismo B).....	28
3. Parámetros estructurales de reactivo (R), estado de transición (ET) y producto (P), para las reacciones de isomerización térmica de vinilciclopropanos sustituidos en fase gaseosa a 601,15 K y 0,05 atm, obtenidos al nivel de teoría PBEPBE/6-31++G(d,p) (Mecanismo A).....	44
4. Parámetros estructurales de reactivo (R), estado de transición (ET) y producto (P), para las reacciones de isomerización térmica de vinilciclopropanos sustituidos en fase gaseosa a 601,15 K y 0,05 atm, obtenidos al nivel de teoría PBEPBE/6-31++G(d,p) (Mecanismo B).....	49
5. Cargas NBO del reactivo (R), estado de transición (ET) y producto (P) obtenidos para la reacción de isomerización térmica de vinilciclopropanos sustituidos al nivel de teoría PBEPBE/6-31++G(d,p) (Mecanismo A).....	50
6. Cargas NBO de reactivo (R), estado de transición (ET) y producto (P) obtenidos para la reacción de isomerización térmica de vinilciclopropanos sustituidos al nivel de teoría PBEPBE/6-31++G(d,p) (Mecanismo B).....	52
7. Órdenes de enlace para reactivos (R), estados de transición (ET) y productos (P) obtenidos para la reacción de isomerización térmica de vinilciclopropanos sustituidos a los niveles de teoría PBEPBE/6-31++G(d,p) (Mecanismo A).....	54
8. Órdenes de enlace para reactivos (R), estados de transición (ET) y productos (P) obtenidos para la reacción de isomerización térmica de vinilciclopropanos sustituidos a los niveles de teoría PBEPBE/6-31++G(d,p) (Mecanismo B).....	56
9. Índices de reactividad global para los átomos que participan en las reacciones de isomerización térmica de vinilciclopropanos sustituidos mediante el mecanismo A.....	58
10. Índices de reactividad global para los átomos que participan en las reacciones de isomerización térmica de vinilciclopropanos sustituidos mediante el mecanismo B.....	61
11. Índices locales electrofílicos, nucleofílicos y descriptor dual para los átomos que participan en las reacciones de isomerización térmica de vinilciclopropanos sustituidos (Mecanismo A).....	66
12. Índices locales electrofílicos, nucleofílicos y descriptor dual para los átomos que participan en las reacciones de isomerización térmica de vinilciclopropanos sustituidos (Mecanismo B).....	70
13. Comparación entre los parámetros cinéticos y termodinámicos de activación	

calculados para la reacción de isomerización térmica de vinilciclopropanos  
sustituidos en fase gaseosa a 601,15 K y 0,05 atm mediante el mecanismo  
molecular y el mecanismo birradical, empleando el método B3LYP/6-31G  
(d,p)..... 88

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
1. Diagrama de energía potencial aplicable a una reacción bimolecular.....	3
2. Representación de una superficie de energía potencial.....	4
3. Reacción de isomerización de ciclopropano, ejemplo típico de reacción unimolecular.....	12
4. Reacción de isomerización de 1-metil-1-vinilciclopropano.....	13
5. Reacción de isomerización de 1-isopropenil-1-metilciclopropano.....	13
6. Reacción de isomerización de vinilciclopropano.....	13
7. Reacción de isomerización de isopropenilciclopropano.....	14
8. Reacción de isomerización de ciclopropilbut-1-eno.....	14
9. Reacción de isomerización de <i>cis</i> 1-metil-2-vinilciclopropano.....	14
10. Reacción de isomerización de <i>trans</i> 1-metil-2-vinilciclopropano.....	14
11. Reacción de isomerización de <i>cis</i> 1-metil-2-vinilciclopropano.....	15
12. Mecanismo de reacción concertado estudiado para las reacciones de isomerización térmica de vinilciclopropanos sustituidos.....	15
13. Mecanismo de reacción concertado estudiado para las reacciones de isomerización térmica de vinilciclopropanos sustituidos.....	21
14. Perfil IRC para la reacción de isomerización térmica de 1-metil-1-vinilciclopropano en fase gaseosa al nivel de teoría PBEPBE/6-31G++(d,p)....	22
15. Perfil IRC para la reacción de isomerización térmica de 1-isopropenil-1-metilciclopropano en fase gaseosa al nivel de teoría PBEPBE/6-31++G(d,p).....	33
16. Perfil IRC para la reacción de isomerización térmica de vinilciclopropano en fase gaseosa al nivel de teoría PBEPBE/6-31++G(d,p).....	36
17. Perfil IRC para la reacción de isomerización térmica de isopropenilciclopropano en fase gaseosa al nivel de teoría PBEPBE/6-31++G(d,p).....	36
18. Perfil IRC para la reacción de isomerización térmica de ciclopropilbut-1-eno en fase gaseosa al nivel de teoría PBEPBE/6-31++G(d,p).....	37
19. Perfil IRC para la reacción de isomerización térmica de <i>cis</i> 1-metil-2-vinilciclopropano (1) en fase gaseosa al nivel de teoría MPW1PW91/6-31G(d,p).....	37
20. Perfil IRC para la reacción de isomerización térmica de <i>trans</i> 1-metil-2-vinilciclopropano(1) en fase gaseosa al nivel de teoría PBEPBE/6-31++G(d,p).....	38
21. Perfil IRC para la reacción de isomerización térmica de <i>trans</i> 1-metil-2-vinilciclopropano(2) en fase gaseosa al nivel de teoría PBEPBE/6-31++G(d,p).....	38
22. Perfil IRC para la reacción de isomerización térmica de <i>cis</i> 1-metil-2-vinilciclopropano(2) en fase gaseosa al nivel de teoría PBEPBE/6-31++G(d,p).....	39
23. Perfil IRC para la reacción de isomerización térmica de <i>cis</i> 1-metil-2-vinilciclopropano (caso 2) en fase gaseosa al nivel de teoría PBEPBE/6-31++G(d,p) a través del mecanismo A.....	39

24.	Perfil IRC para la reacción de isomerización térmica de <i>cis</i> 1-metil-2-vinilciclopropano en fase gaseosa al nivel de teoría PBEPBE/6-31++G(d,p) a través del mecanismo B.....	40
25.	Perfil IRC para la reacción de isomerización térmica de <i>trans</i> 1-metil-2-vinilciclopropano en fase gaseosa al nivel de teoría PBEPBE/6-31++G(d,p) a través del mecanismo B.....	40
26.	Estructuras optimizadas de reactivos (R), estados de transición (ET) y productos (P) para las reacciones de isomerización térmica unimolecular de vinilciclopropanos sustituidos en fase gaseosa a través del mecanismo A, obtenidas al nivel de teoría PBEPBE/6-31++G(d,p).....	42
27.	Estructuras optimizadas de reactivos (R), estados de transición (ET) y productos (P) para las reacciones de isomerización térmica unimolecular de vinilciclopropanos sustituidos en fase gaseosa a través del mecanismo B, obtenidas al nivel de teoría PBEPBE/6-31++G(d,p).....	44
28.	Variación de las cargas NBO de los átomos que conforman la estructura del ET con respecto a los reactivos: a) 1-metil-1-vinilciclopropano, b) 1-isopropenil-1-metilciclopropano, c) vinilciclopropano, d) isopropenilciclopropano, e) ciclopropilbut-1-eno, f) <i>trans</i> 1-metil-2-vinilciclopropano, g) <i>cis</i> 1-metil-2-vinilciclopropano (caso 1) y h) <i>cis</i> 1-metil-2-vinilciclopropano (caso 2) de acuerdo con el mecanismo A.....	51
29.	Variación de las cargas NBO de los átomos que conforman la estructura del ET con respecto a los reactivos: a) <i>trans</i> 1-metil-2-vinilciclopropano y b) <i>cis</i> 1-metil-2-vinilciclopropano de acuerdo con el mecanismo B.....	53
30.	Mapa de contorno del laplaciano de la densidad electrónica correspondiente a reactivo (a) y estado de transición (b) de la reacción unimolecular de vinilciclopropano.....	78
31.	Mapa de contorno del laplaciano de la densidad electrónica correspondiente a reactivo (a) y estado de transición (b) de la reacción unimolecular de <i>cis</i> 1-metil-2-vinilciclopropano (mecanismo B).....	79
32.	Mapa de contorno del laplaciano de la densidad electrónica correspondiente a reactivo (a,b) y estado de transición (c) de la reacción unimolecular de <i>trans</i> 1-metil-2-vinilciclopropano (mecanismo B).....	80
33.	Mapa de contorno del laplaciano de la densidad electrónica para la reacción unimolecular de 1-metil-1-vinilciclopropano, correspondiente a reactivo (a) y estado de transición (b).....	81
34.	Mapa de contorno del laplaciano de la densidad electrónica correspondiente a reactivo (a) y estado de transición (b) de la reacción unimolecular de <i>cis</i> 1-metil-2-vinilciclopropano (mecanismo A, caso 2).....	82
35.	Mapa de contorno del laplaciano de la densidad electrónica correspondiente a reactivo (a) y estado de transición (b,c) de la reacción unimolecular de ciclopropilbut-1-eno.....	83
36.	Mapa de contorno del laplaciano de la densidad electrónica correspondiente a reactivo (a) y estado de transición (b) de la reacción unimolecular de <i>cis</i> 1-metil-2-vinilciclopropano (Mecanismo A, caso 1).....	84
37.	Mapa de contorno del laplaciano de la densidad electrónica correspondiente a reactivo (a) y estado de transición (b) de la reacción unimolecular de 1-isopropenil-1-metilciclopropano.....	85
38.	Mapa de contorno del laplaciano de la densidad electrónica correspondiente a reactivo (a) y estado de transición (b) de la reacción unimolecular de <i>trans</i> 1-metil-	86

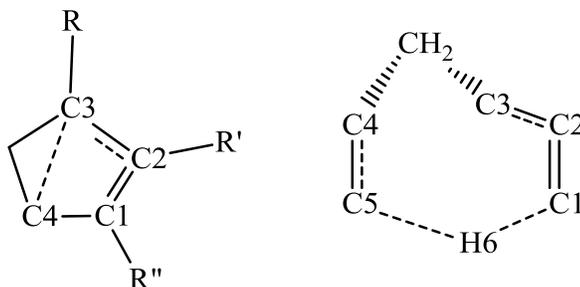
	2-vinilciclopropano (Mecanismo A).....	
39.	Mapa de contorno del laplaciano de la densidad electrónica correspondiente a reactivo (a) y estado de transición (b) de la reacción unimolecular de isopropenilciclopropano.....	87
40.	Mecanismo propuesto para la isomerización de vinilciclopropanos sustituidos por la vía birradical.....	87
41.	Perfil IRC para la reacción de isomerización térmica de vinilciclopropano en fase gaseosa al nivel de teoría B3LYP/6-31G(d,p).....	88

## **LISTA DE ABREVIATURAS**

ACM: Método de Conexión Adiabática (siglas en inglés)  
DFT: Teoría del Funcional de la Densidad (siglas en inglés)  
ET: Estado de Transición  
GTO: Orbital tipo Gaussiano (siglas en inglés)  
HF: Hartree- Fock  
IRC: Coordenada Intrínseca de Reacción (siglas en inglés)  
NBO: Orbitales Naturales de Enlace (siglas en inglés)  
QST: Tránsito Sincrónico Cuadrático (siglas en inglés)  
TET: Teoría del Estado de Transición  
CP:Punto Crítico (siglas en inglés)

## RESUMEN

El mecanismo de la reacción de isomerización térmica de 1-metil-1-vinilciclopropano, 1-isopropenil-1-metilciclopropano, vinilciclopropano, isopropenilciclopropano, ciclopropilbut-1-eno, *cis* 1-metil-2-vinilciclopropano y *trans* 1-metil-2-vinilciclopropano en fase gaseosa a 601,15 K y 0,05 atm, fue estudiado a través de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés) empleando los funcionales B3LYP, CAM-B3LYP, MPW1PW91, PBEPBE, HSEH1PBE, HCTH, TPSSTPSS y WB97XD con los conjuntos de bases 6-31G(d,p) y 6-31G++(d,p). Los resultados obtenidos al nivel de teoría PBEPBE/6-31G++(d,p); para la mayoría de esta serie de compuestos se ajustaron a los valores reportados experimentalmente, a excepción del *cis* 1-metil-2-vinilciclopropano en el mecanismo B, que mostró mayor concordancia con el conjunto mPW1PW91/6-31G(d,p). Las estructuras de estados de transición fueron confirmadas mediante cálculos frecuenciales y de coordenada intrínseca de reacción. Los mismos sugieren que, en general, la reacción procede a través de un ET cíclico de cuatro miembros (mecanismo A), y de seis miembros en el caso de la reacción de apertura del anillo (mecanismo B) para *cis* 1-metil-2-vinilciclopropano y *trans* 1-metil-2-vinilciclopropano.



Estructuras de ET correspondientes a los mecanismos A (izquierda) y B (derecha)

El análisis de cargas NBO indica que la ruptura del enlace C3-C4 constituye el paso lento para las reacciones que transcurren a través del ET de cuatro miembros, mientras que para aquellas que proceden mediante el ET de seis miembros es el cambio de posición del enlace C1-C2. Por otro lado, las reacciones estudiadas son asincrónicas y concertadas. El efecto inductivo, la posición del sustituyente y el volumen del mismo juegan un papel fundamental en la cinética de esta serie de compuestos, para la cual la reacción de apertura del anillo en el *cis* 1-metil-2-vinilciclopropano, representa el proceso con menor energía de activación. Finalmente, los resultados obtenidos descartan la posibilidad de que estas reacciones ocurran a través de un mecanismo birradical bajo las condiciones de estudio.

## INTRODUCCIÓN

Una de las formas más comunes de representar los cambios que experimenta la materia es a través de las reacciones químicas; en la cual uno o varios reactivos interactúan entre sí y conducen a uno o varios productos. Sin embargo, estos procesos no son tan sencillos como parecen, y su comprensión requiere apoyarse en disciplinas que se desprenden de la química.

En este sentido, la mayoría de los cambios experimentados por las moléculas que participan en una reacción química se deben a los efectos inducidos por las variaciones de energía suscitadas a lo largo del proceso. Es sobre el estudio de estos cambios experimentados por la energía en diversos instantes del procedimiento que se ciernen las bases de una de las subdisciplinas más importantes de la química: la termodinámica (1); cuyo interés se centra en el análisis de propiedades macroscópicas, que pueden describirse en función de cuatro variables, a saber: presión, temperatura, volumen y cantidad de sustancia, y la relación existente entre ellas (2). Estas describen las condiciones en las que se encuentra el sistema y, en adición a ello, forman parte de funciones matemáticas que proporcionan información acerca de lo que ocurre en el mismo y la manera en la que se constituyen las relaciones anteriormente mencionadas. Dichas funciones reciben el nombre de funciones de estado, y únicamente dependen del estado final e inicial de cada reacción, es decir, prescinden de lo que ocurre en medio de estos dos momentos (3). No obstante, el estudio termodinámico es sólo una parte de los análisis que es posible realizar a una reacción química, puesto que existen muchos otros puntos a considerar, en lo que concierne a estas, orientados desde otros enfoques.

En atención a lo anterior, conviene hablar, adicionalmente, de la cinética química, una de las ramas más importantes de la fisicoquímica que funciona como un complemento a la termodinámica, al describir el mecanismo a través del cual transcurre una reacción en función de parámetros de activación que son indicativos de estabilidad, y cuyos datos básicos necesarios para estudiarla se fundamentan en las concentraciones de reactivos y

productos a diferentes intervalos de tiempo, a partir del momento posterior al inicio de la reacción. La mayoría de las reacciones químicas poseen una marcada sensibilidad ante las variaciones de temperatura, de manera que, en experimentos rutinarios, es recomendable mantener la temperatura constante en el transcurso de la misma (3). Esta disciplina implica, además, el estudio de la rapidez de las reacciones. Para ello se vale de las concentraciones de reactivos y productos en el equilibrio, que pueden predecirse por medio de las energías de Gibbs o Helmholtz(4).

En 1930, Henry Eyring desarrolló una teoría para poder describir lo concerniente a la rapidez de las reacciones denominada Teoría del Estado de Transición (TET), fundamentada en la definición de equilibrio (4). De acuerdo a lo planteado por esta teoría, a medida que los reactantes se aproximan entre sí, surge cierta repulsión que conduce a una barrera máxima a medida que esto ocurre y, en consecuencia, se da una caída en la energía que conduce a la separación de productos. Esto significa que los reactantes, antes de interactuar para conducir a la reacción propiamente dicha, requieren ser elevados a un nivel de energía mayor, en otras palabras, deben encontrarse en un “estado activado”. Esta energía necesaria que deben alcanzar los reactivos para que la reacción pueda transcurrir se conoce como energía de activación ( $E_a$ ), y este estado activado recibe el nombre de estado de transición (ET), una estructura química de vida muy corta que no puede aislarse (5). A partir de este punto, el sistema sufre una posterior degradación hasta transformarse en productos, dicho proceso puede observarse en la figura 1.

Otra de las consideraciones alrededor de las cuales se fundamenta esta teoría parte del hecho de que es posible describir la coordenada de reacción en función de un solo grado de libertad del estado de transición, que se ajustará a lo ocurrido de acuerdo a cada mecanismo de reacción individualmente (4). Factores como las orientaciones moleculares, el factor estérico, la energía de activación y los cambios que pueden presentarse en la energía en sí misma a lo largo de la coordenada de reacción resultan de gran importancia en lo que a la TET se refiere (1).

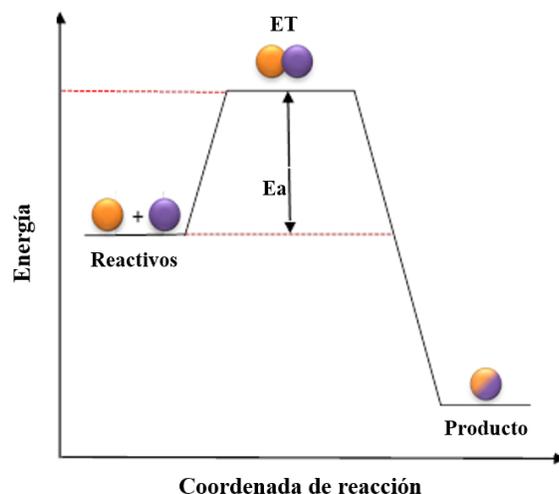


Figura 1. Diagrama de energía potencial aplicable a una reacción bimolecular.

Estas variaciones de energía a lo largo de una reacción pueden representarse en función de los cambios de la geometría de una molécula dentro de un sistema (6), esto es lo que se conoce como Superficie de Energía Potencial, cuya representación se muestra en la figura 2. Este concepto surge de manera natural como producto de la solución a la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer, que se fundamenta en la posibilidad de considerar de manera independiente los movimientos de núcleos y electrones basándose en la diferencia de masa que existe entre ambos (7). Con base en lo anterior, se considera que el desplazamiento de los primeros está ralentizado en comparación al de los últimos, de este modo, cada modificación experimentada por la configuración de una molécula ocurre en una manera lo suficientemente lenta como para que los electrones puedan adoptar su posición previa a cualquier cambio (8).

La SEP constituye, entonces, la descripción más completa de todos los conformeros, isómeros y movimientos energéticamente permitidos de un sistema. Los valles representados en estos gráficos se denominan mínimos. Estos pueden ser locales, correspondientes al punto más bajo en una región limitada de la SEP, o globales, representativos del punto de energía más bajo en cualquier punto de esta (figura 2). Estos puntos se asocian a productos y reactivos, respectivamente (9). Puede haber varios

mínimos locales, entre ellos confórmeros o isómeros de mayor energía (10).

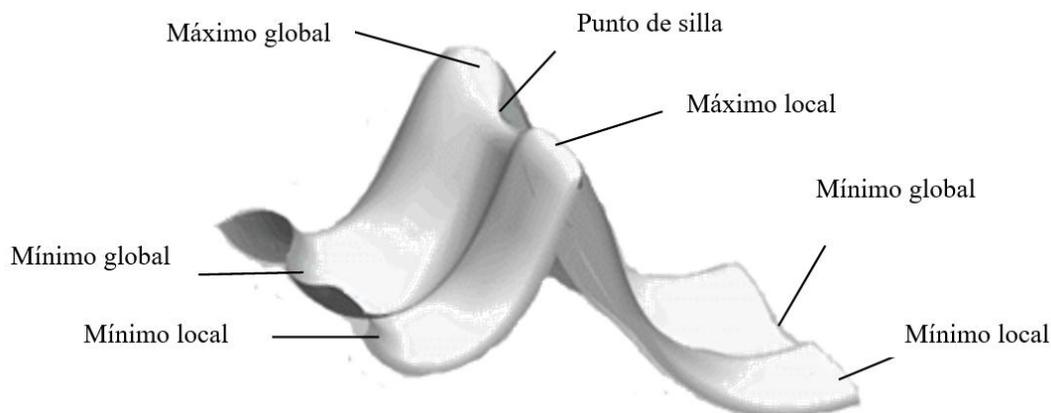


Figura 2. Representación de una superficie de energía potencial.

Para desplazarse de un mínimo global hacia uno local es necesario que exista un punto de energía máxima en la SEP, que funge como unión entre estos dos estados de la reacción y se denomina punto de silla, representado como un pico o cresta en la figura; y para que una molécula sea considerada como tal, debe, además de cumplir con la condición de energía máxima anteriormente mencionada, ser un mínimo energético en trayectorias distintas a la del camino de mínima energía(11). Este punto máximo de energía se asocia con un estado de transición.

Uno de los aspectos más interesantes del estudio científico es la capacidad que ha tenido el mismo de evolucionar y adaptarse a los cambios drásticos y vertiginosos a los que la tecnología, de manera intrínseca con la ambición que caracteriza al ser humano en su búsqueda por la comprensión del universo que le rodea, le ha conducido a lo largo de los años. Es así, como la química computacional constituye uno de los ejemplos más representativos de la evolución experimentada por los procedimientos científicos.

Dentro de la química computacional convergen una serie de habilidades químicas, matemáticas e informáticas que, basándose total o parcialmente en leyes físicas fundamentales, permiten simular estructuras y reacciones químicas de manera numérica,

permitiendo así el estudio de fenómenos de tipo químico mediante la ejecución de cálculos en una computadora, en lugar de la realización de un estudio convencional. (9)

La implementación de la química computacional ha resultado ser de gran utilidad para las investigaciones llevadas a cabo en los últimos años. La posibilidad de simular reacciones químicas en una computadora facilita el estudio de las mismas, puesto que ayuda a estimar su posible comportamiento; esto debido a que, al estudiar los resultados obtenidos a partir de una simulación previa a un experimento, se puede predecir qué tan exitoso o no será este proceso. El hecho expuesto anteriormente representa una ventaja para los experimentadores, ya que les permite prepararse de manera más adecuada para el procedimiento a realizar, así como ver la factibilidad del mismo, lo que en consecuencia tendría efectos positivos como la minimización del gasto en lo que concierne a reactivos químicos que son de un alto costo o de difícil acceso y, que en el caso del proceso de ensayo y error, se desperdiciarían(9).

La diversidad de reacciones químicas existentes en conjunto con la capacidad de la matemática para describir este tipo de sistemas ha permitido el diseño de diversos métodos computacionales que pueden agruparse de acuerdo a dos grandes corrientes de la física: la mecánica molecular y la mecánica cuántica.

Los métodos afines a la mecánica molecular se basan en los principios de la misma, que se rigen por la física clásica, por lo que se considera, entre varios aspectos que: los electrones y el núcleo de un átomo conforman una partícula única, la cual es tratada como una esfera rígida; el comportamiento exhibido por los enlaces que unen las partículas coincide con el de un oscilador armónico; las interacciones suscitadas dentro de un sistema pueden describirse mediante funciones de potencial individuales relacionadas a parámetros empíricos, y que la suma de las primeras podrá determinar de qué manera se distribuirá un conjunto de átomos en el espacio (12). Dichas funciones y parámetros se denominan campos de fuerza, y son fundamentales para la descripción de la energía de estos sistemas, y provienen de la suma de ecuaciones clásicas simples.

Estas ecuaciones describen varios aspectos de una molécula, tales como estiramiento de enlace, plegamiento de enlace, torsiones, interacciones electrostáticas, fuerzas de van der Waals y enlace de hidrógeno. Los campos de fuerza difieren en el número de términos en la expresión de energía, la complejidad de esos términos, y la manera en la cual las constantes fueron obtenidas (10).

La ventaja de estos métodos es que facilitan el modelado de moléculas de gran tamaño, y la posibilidad de realizar un modelado óptimo de las fuerzas intermoleculares, sin embargo, no resultan tan eficaces a la hora de tratar sistemas que no puedan ser definidos dentro de los parámetros de la física clásica, por lo que su precisión en casos como los de ruptura y formación de enlaces no es realmente buena y, ya que los electrones no están explícitamente incluidos al considerar cada átomo, los procesos electrónicos no pueden ser modelados (10).

Por el contrario, los métodos que se desprenden de la mecánica cuántica consideran por separado núcleos y electrones, por lo que, en consecuencia, obedecen en su mayoría a la aproximación de Born-Oppenheimer; así, se establece una distinción entre las interacciones que ocurren entre electrones y aquellas que ocurren entre electrones y núcleos, y que se rigen de acuerdo al movimiento y la carga de los primeros, además, determinan de qué manera están distribuidas estas partículas en el espacio y la energía de los mismos. La expresión matemática fundamental con la que se relacionan estos métodos es la ecuación de Schrödinger, la cual resuelven mediante ciertas aproximaciones(12). Con base en esto, se pueden definir varias clases de métodos, cuyos cálculos están enfocados hacia la mecánica cuántica: semiempíricos, *abinitio* y DFT. Los cálculos semiempíricos se constituyen de un Hamiltoniano y una función de onda. Usualmente, los electrones de valencia no son incluidos en el cálculo y sólo se usa un conjunto base mínimo. Del mismo modo, algunas de las integrales de dos electrones se omiten. Con el objetivo de corregir los errores introducidos a causa de la omisión de una parte del cálculo, el método es parametrizado. Los parámetros para estimar los valores omitidos se obtienen ajustando los resultados a datos experimentales. Frecuentemente,

estos parámetros reemplazan a algunas de las integrales que son excluidas. La ventaja de los cálculos semiempíricos es que son mucho más rápidos de llevar a cabo. Su desventaja, sin embargo, es que los resultados pueden ser erróneos, y pocas propiedades pueden ser predichas de manera acertada. Si la molécula a calcular es similar a moléculas en la base de datos usados para parametrizar el método, entonces los resultados pudieran ser óptimos. A pesar de ello, estos métodos no son tan sensibles al conjunto de parametrización como los cálculos de mecánica molecular (10). En líneas generales, los cálculos semiempíricos son relativamente menos costosos computacionalmente y proporcionan descripciones cualitativas racionales de sistemas moleculares y predicciones cuantitativas bastante exactas de energía y estructura para sistemas donde existe un adecuado conjunto de parámetros (9).

En contraste con los métodos semiempíricos, se encuentran los métodos *ab initio*, del latín “desde el inicio”, nombre dado a aquellos cálculos que se derivan directamente de principios teóricos sin incluir datos experimentales, constituyendo un cálculo mecánico cuántico aproximado. Las aproximaciones hechas son usualmente matemáticas, tales como el uso de un funcional de forma más simple para una función o hallar una solución aproximada a una ecuación diferencial (10).

Una de las ventajas de estos métodos es que fragmentan la ecuación multielectrónica de Schrödinger en ecuaciones monoeléctricas mucho más simples. Cada ecuación de un electrón es resuelta para generar una función de onda de un electrón, llamada orbital, y una energía, llamada energía orbital. El orbital describe el comportamiento de un electrón dentro del campo de los otros electrones (10). En pocas palabras, los métodos *ab initio* estiman soluciones a la ecuación de Schrödinger usando una serie de aproximaciones matemáticas rigurosas (9).

A diferencia de los cálculos semiempíricos, los *ab initio* proporcionan predicciones cuantitativas de alta calidad para un amplio rango de sistemas, sin limitaciones establecidas para algún sistema en específico, incluyendo el tamaño de los mismos, que

representaba un obstáculo(9).

En décadas más recientes, sin embargo, se ha extendido el uso de métodos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés), que presentan similitud con los *ab initio* en diversas formas. Estos cálculos emplean una cantidad similar de recursos computacionales en comparación a la teoría Hartree Fock (HF), el método *ab initio* de menor costo computacional.

La DFT está enfocada en el cálculo de la energía y otras propiedades moleculares del estado fundamental a partir de la densidad electrónica del mismo, basándose en el teorema de Hohenberg y Kohn que sugiere, precisamente, que la densidad de probabilidad electrónica es quien determina la energía, así como el conjunto de propiedades que ostenta una molécula en su estado basal, por lo que esta energía es considerada un funcional (una función cuyo argumento es otra función) de la densidad electrónica (2). La forma de dicho funcional no viene dada por el teorema de Hohenberg y Kohn, sino que es estructurada con base en el método desarrollado por parte de Kohn y Sham, que divide la energía electrónica en múltiples términos, como se muestra en la ecuación 1:

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad [\text{Ec. 1}]$$

donde  $E^T$  es la energía cinética,  $E^V$  describe la energía potencial de la atracción núcleo-electrón y de la repulsión entre pares de núcleos,  $E^J$  corresponde a la repulsión electrón-electrón y  $E^{XC}$  es el término de correlación-intercambio, que incluye la parte residual de las interacciones entre electrones (9).

La complejidad de los métodos computacionales amerita la utilización de conjuntos base, cuya función es la descripción matemática de los orbitales dentro de un sistema (que a su vez se combinan para aproximar la función de onda electrónica total), empleada para ejecutar el cálculo teórico. Los conjuntos base más grandes aproximan de

manera precisa los orbitales mediante la imposición de algunas restricciones en la localización de los electrones en el espacio (13). Existen diversos tipos de conjuntos base de acuerdo con las características de cada sistema a estudiar, a saber: conjuntos base mínimos y conjuntos base de valencia desdoblada. Los conjuntos mínimos contienen el número estrictamente necesario de funciones base para cada átomo; representan un orbital tipo Slater (STO, por sus siglas en inglés) mediante una combinación lineal de un determinante denominado número de orbitales tipo gaussiano. Los conjuntos de valencia desdoblada, por su parte, se componen de funciones base de dos tamaños o más para cada orbital de valencia, denominándose doble z a aquellos que corresponden a la capa de valencia; a razón de dos funciones base por orbital atómico, siendo dos veces más grande que los conjuntos base mínimos (14). Sin embargo, el primero es limitado en cierta manera, debido a que, pese a posibilitar el cambio de tamaño de los orbitales, no logra el mismo efecto en cuanto a su forma (9). Estas limitaciones dificultan la realización del cálculo, por lo que se hace necesario el uso de herramientas adicionales; es allí donde deben incluirse funciones polarizadas, que añaden flexibilidad dentro del conjunto base; permitiendo a los orbitales moleculares ser más asimétricos cerca del núcleo, lo cual es importante porque permite una descripción acertada de los enlaces entre átomos, ya que la presencia del otro distorsiona el entorno de los electrones y remueve su simetría esférica (15). A manera de ejemplo, 6-31G(d,p), implica que se contraen 6 GTO (Orbitales Tipo Gaussiano, por sus siglas en inglés) primitivos en una función base para describir los orbitales del núcleo, 3 GTO primitivos contraídos para la primera función base correspondiente a la capa de valencia y un GTO usado como segunda función base (14). Otros conjuntos base, como STO-3G, implican la aproximación de orbitales de Slater con tres funciones gaussianas primitivas (9).

Es de suponer que la versatilidad de los sistemas químicos podría representar un obstáculo para la realización de los cálculos matemáticos, en cuanto al impacto que generaría en la precisión de los resultados obtenidos a partir de métodos DFT el hecho de que existan en una molécula electrones libres, o que la carga de dicha especie no sea neutra. Para los efectos de adaptarse a estas variaciones geométricas, se añaden

funciones difusas a los conjuntos base. El efecto de añadir funciones difusas consiste en cambiar las energías relativas de varias geometrías asociadas con estos sistemas (9). Estas se caracterizan por ser funciones primitivas con exponentes pequeños, que describen la forma de la función de onda lejos del núcleo. Se emplean, por ejemplo, para aniones cuya distribución de densidad electrónica es mayor; de igual modo, son utilizadas para describir interacciones a larga distancia, como es el caso de las interacciones de van der Waals.

La implementación de DFT como método computacional ha sido exitosa debido a la versatilidad del lenguaje que se emplea para la ejecución de cálculos, que permite ajustarse a los requerimientos acordes a cada sistema para facilitar la definición y elucidación de conceptos relevantes que atañen a estructura y reactividad de las moléculas.

La esencia del DFT radica en el hecho de que la energía del estado basal de un sistema de  $N$  electrones, de acuerdo con el teorema de Hohenberg y Kohn, se considera que depende del número de electrones  $N$  y el potencial externo  $v(r)$ , los cuales se determinan únicamente por medio de la densidad; por lo que, ante cualquier variación en  $N$  de un sistema, de  $v(r)$  o ambos inclusive, el sistema proporciona información acerca de su reactividad, a partir de ciertos indicadores que surgen de la derivación de  $E(N, v(r))$  con respecto a  $N$  y  $v(r)$ : el potencial químico electrónico ( $\mu$ ), que es opuesto al indicador de electronegatividad ( $\chi$ ), la dureza química ( $\eta$ ) y la función de Fukui ( $f$ ) (16).

El potencial químico electrónico fue definido por Parr en 1983 como los cambios en la energía del sistema con respecto al número de electrones a un potencial externo constante (creado por el núcleo). El valor de  $\mu$  se asocia con la factibilidad de intercambiar densidad electrónica con el entorno en el estado basal. El opuesto de este valor,  $\chi$ , puede ser calculado a partir del negativo de la electronegatividad de Mulliken, que es una medida de la resistencia a la pérdida de densidad electrónica (16).

La reactividad de una molécula puede ser descrita también en términos de “dureza” y

“blandura”, de acuerdo con la clasificación establecida por Pearson. La división realizada por Pearson propone que en una reacción ácido-base, las interacciones más favorables ocurren entre partes donde ambas especies son duras o en el caso contrario, de acuerdo con el principio de Ácidos y Bases Duros y Blandos (HSAB, por sus siglas en inglés) (17).

La función de Fukui  $f(r)$  representa los cambios en la densidad electrónica a un punto  $r$  con respecto a la variación del número de electrones  $N$  a un potencial externo constante. Parr asumió que la dirección preferida para la aproximación de un reactivo hacia el otro es aquella para la cual la variación inicial de  $\mu$  para una especie es un máximo, y aquella con la  $f(r)$  más grande está situada en el sitio de reacción (16).

El creciente desarrollo de métodos computacionales es uno de los factores que ha permitido profundizar en el estudio de la química, permitiendo conocer aspectos y refutar o confirmar argumentos que décadas atrás estaban basados únicamente en suposiciones; de modo que compuestos cuyo comportamiento en reacción permaneció desconocido por un largo tiempo, hoy en día están siendo estudiados arduamente. Tal es el caso de la química que rodea al anillo de carbono de tres miembros, que fue muy poco estudiada en décadas previas, por lo que las referencias a la química de esta familia de compuestos son bastante escasas en los años anteriores a 1930 (18). Sin embargo, el interés acerca de la química de los ciclopropanos se incrementó ampliamente debido a sus características distintivas: son compuestos con una estructura que posee mucha tensión y por ello desafían los conceptos conocidos sobre hibridación, enlace y propiedades electrónicas de las moléculas (18).

A partir de la realización de un estudio, se encontró que un número de descomposiciones en fase gas de estos anillos obedecía una cinética de primer orden y se pensó, en primera instancia, que eran procesos elementales. No obstante, fue demostrado que estas reacciones no eran procesos unimoleculares (donde un único reactivo se isomeriza o descompone para generar uno o varios productos), sino reacciones en cadena en las

cuales el primer paso era unimolecular y generaba radicales libres (19).

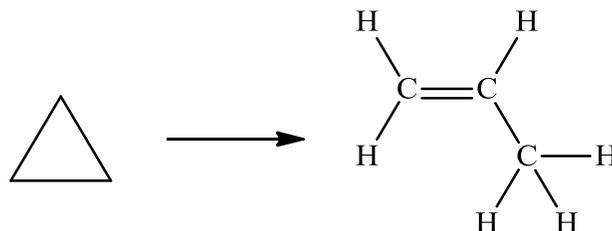


Figura 3. Reacción de isomerización de ciclopropano, ejemplo típico de reacción unimolecular.

Una de las reacciones más estudiadas en lo que respecta al ciclopropano, es su isomerización hacia ciclopenteno. En el caso concreto de los vinilciclopropanos, pueden experimentar tres tipos de isomerizaciones: apertura del anillo para formar pentadienos, expansión del anillo hacia ciclopentenos o metilciclobutenos e isomerización de tipo *cis* y *trans*. Todos estos mecanismos pueden ocurrir por vía catalítica, térmica o fotoquímica. A su vez, existe la posibilidad de que estos compuestos participen en dos tipos de reacciones térmicas: la ruptura del enlace  $\sigma$  del ciclopropano y la consecuente migración de un protón, así como una interacción formal 1,3-sigmatrópica hacia la formación de ciclopentenos(20). Los procesos sigmatrópicos involucran un rearrreglo concertado de electrones, durante el cual un grupo cercano a un enlace  $\sigma$  migra a un término más distante de un sistema  $\pi$ -electrónico adyacente. Un mecanismo de reacción concertado implica que los procesos de formación y ruptura de enlaces ocurren en un solo paso, y que la evolución de cada uno de estos enlaces no ocurre en una proporción idéntica. En adición a ello, al ser reacciones pericíclicas, los procesos de obtención de ciclopentenos a través de compuestos de ciclopropano transcurren mediante la formación de estados de transición cíclicos, con la finalidad de mantener el flujo continuo de electrones en la reacción, de modo que pueda darse la reorganización continua y concertada de los mismos. (21)

El rearrreglo de vinilciclopropanos hacia ciclopentenos se ha desarrollado rápidamente desde su descubrimiento inicial por parte de Neureiter hace aproximadamente 70 años,

convirtiéndose en una transformación que desempeña un papel fundamental en la síntesis de una variedad de productos naturales (22). A pesar de que elrearrreglo térmico de vinilciclopropano hacia ciclopenteno ha sido estudiado ampliamente durante años, no se ha establecido un acuerdo concreto acerca del tipo de mecanismo a través del cual sucede esta reacción, siendo posible la vía birradicaly/omolecular. La dificultad de llevar a cabo esta distinción radica en el hecho de que las energías de activación para los respectivos rearrreglos no varían de manera significativa para descartar un mecanismo birradical no concertado (20).

Basándose en esta disyuntiva se han realizado una serie de estudios con el fin de elucidar el mecanismo correcto. En este sentido, se han desarrollado experimentos enfocados en el estudio de la cinética de una serie de vinilciclopropanos sustituidos en diferentes rangos de temperatura que involucran las especies mostradas en las figuras 4-11.

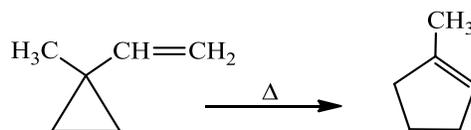


Figura 4. Reacción de isomerización de 1-metil-1-vinilciclopropano (23).

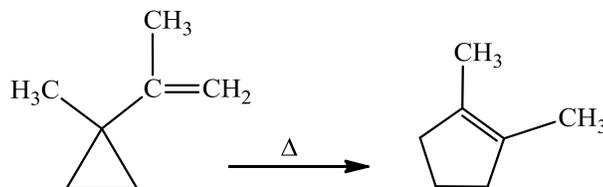


Figura 5. Reacción de isomerización de 1-isopropenil-1-metilciclopropano (24).

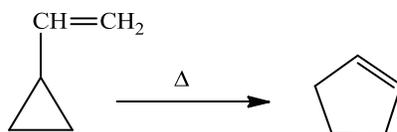


Figura 6. Reacción de isomerización de vinilciclopropano (25,26).

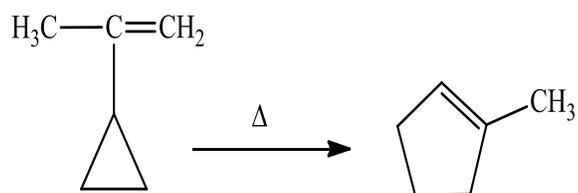


Figura 7. Reacción de isomerización de isopropenilciclopropano (27).

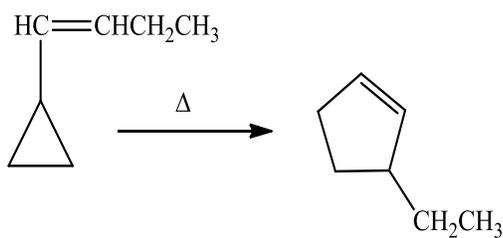


Figura 8. Reacción de isomerización de ciclopropilbut-1-eno (28).

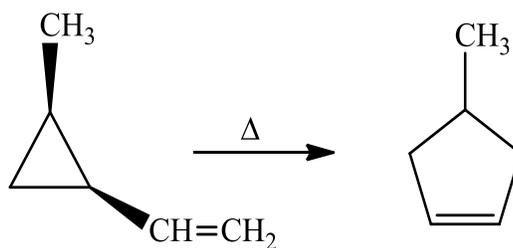


Figura 9. Reacción de isomerización de *cis* 1-metil-2-vinilciclopropano (caso 1).

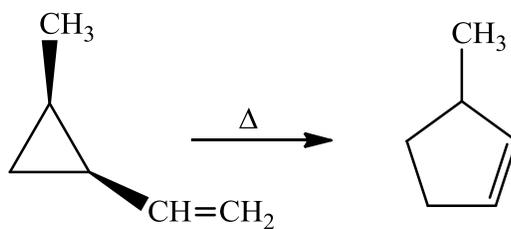


Figura 10. Reacción de isomerización de *cis* 1-metil-2-vinilciclopropano (caso 2).

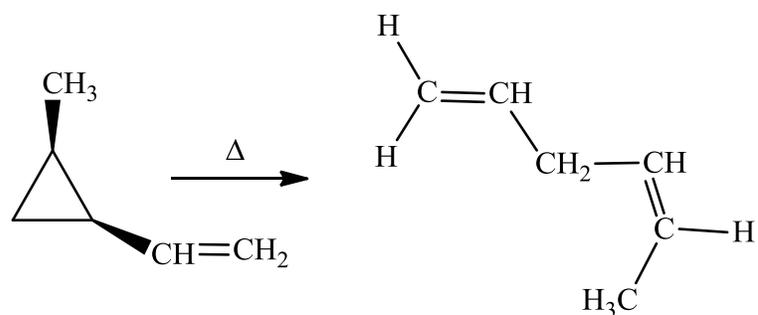


Figura 11. Reacción de isomerización de *cis*-1-metil-2-vinilciclopropano (28).

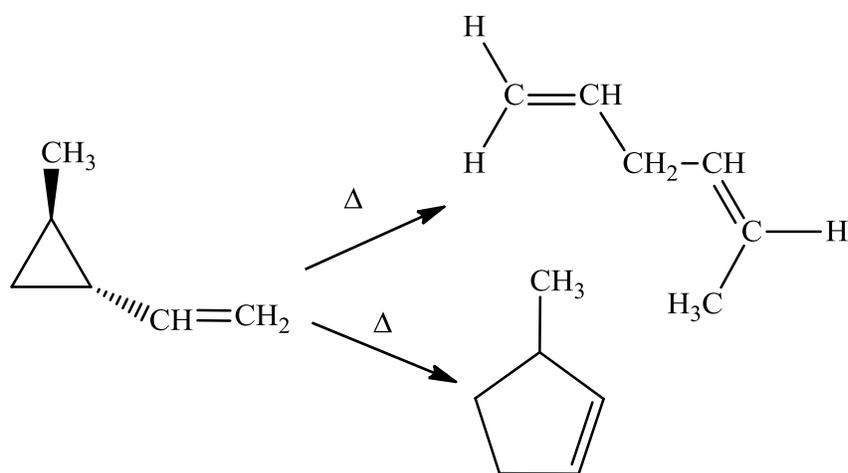


Figura 12. Reacción de isomerización de *trans* 1-metil-2-vinilciclopropano (29).

En vista de que los resultados experimentales obtenidos bajo las condiciones de temperatura y presión propuestas no fueron concluyentes en lo que respecta al mecanismo por el cual proceden dichas reacciones, se llevará a cabo un estudio teórico acerca de los mismos empleando la Teoría del Funcional de la Densidad.

Estas teorías, en conjunto con parámetros como los índices de Fukui, forman parte del desarrollo del método DFT y permitirán, a través del conocimiento de estas magnitudes, que proporcionan información acerca de las especies químicas, proponer un mecanismo de reacción razonable para las reacciones de isomerización térmica de esta serie de vinilciclopropanos sustituidos.

## METODOLOGÍA

### Cálculos computacionales

El estudio de los mecanismos de isomerización térmica de vinilciclopropanos sustituidos se llevó a cabo empleando el método DFT con los funcionales B3LYP, CAM-B3LYP, MPW1PW91, PBEPBE, HSEH1PBE, HCTH, TPSSTPSS y WB97XD en combinación con las bases 6-31G(d,p) y 6-31G++(d,p) incluidos en el paquete computacional del programa Gaussian 09W (30).

La localización de las estructuras de estados de transición se realizó utilizando el método de tránsito sincrónico cuadrático (QST, por sus siglas en inglés), haciendo uso de las estructuras previamente optimizadas de reactivos y productos como punto de partida. La obtención de una única frecuencia imaginaria permitió la confirmación de las estructuras como estado de transición. Con el fin de corroborar las estructuras de los estados de transición, fueron efectuados cálculos de Coordenada Intrínseca de Reacción (IRC, por sus siglas en inglés), que permiten evaluar la unión de los distintos mínimos mediante el hallazgo de la respectiva estructura de transición (31).

En lo que concierne a los parámetros termodinámicos, fueron determinados realizando cálculos frecuenciales, obteniéndose los valores de energía vibracional de punto cero, correcciones de temperatura, entropías absolutas y otros parámetros termodinámicos de activación a partir de los cuales se puede obtener el coeficiente de rapidez,  $k$ , determinado por medio de la teoría del estado de transición (TET)(32). El coeficiente de rapidez  $k$  se define de acuerdo con la ecuación 2:

$$k_{(T)} = \sigma \left( \frac{k_B T}{h} \right) e^{(-\Delta G^\ddagger / RT)} \quad [\text{Ec. 2}]$$

donde  $\sigma$ : número de simetría,  $k_B$ : constante de Boltzmann,  $T$ : temperatura,  $h$ : constante de Planck,  $\Delta G^\ddagger$ : energía libre de activación y  $R$ : constante universal de los gases.

El cálculo de  $\Delta G^\ddagger$  se realizó a partir de las ecuaciones 3 a 5:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger \cdot \quad [\text{Ec. 3}]$$

$$\Delta H^\ddagger = V^\ddagger + \Delta ZPVE + \quad [\text{Ec. 4}]$$

donde  $V^\ddagger$  está definida como la barrera de energía potencial,  $\Delta ZPVE$  como la diferencia de la energía en el punto cero entre el ET y el reactivo, y  $\Delta E_{(T)}$  como la contribución de la energía térmica como función de una temperatura específica, obtenidos a partir de cálculos frecuenciales, así como  $\Delta S^\ddagger$ , entropía de activación, que se calcula mediante la ecuación 5.

$$\Delta S^\ddagger = S_{ET} - S_R \quad [\text{Ec. 5}]$$

### Análisis de orden de enlace

El progreso de las reacciones en cuestión a lo largo de la superficie de energía potencial fue evaluado mediante la realización de cálculos de Orbitales Naturales de Enlace (NBO, por sus siglas en inglés). Para ello, se utilizó el programa Gaussian 09W para estimarla variación de los órdenes de enlace, basándose en el análisis poblacional electrónico, a través del cálculo de los índices de Wiberg(33). Los procedimientos de formación y ruptura de enlaces involucrados en el proceso mecanístico fueron seguidos mediante la utilización del parámetro de sincronidad  $S_y$ , definido a partir de la ecuación 6:

$$S_y = 1 - \frac{\left[ \sum_{i=1}^n \frac{|\delta B_i - \delta B_{prom}|}{\delta B_{prom}} \right]}{2n - 2} \quad [\text{Ec.6}]$$

con  $n$ : número de enlaces involucrados de manera directa en la formación del estado de transición, y  $\delta B_i$ : variación relativa del índice de enlace, dada por la ecuación 7:

$$\delta B_i = [B_i^{ET} - B_i^R] / [B_i^P - B_i^R] \quad [\text{Ec. 7}]$$

donde  $B_i$  es el índice de enlace,  $R$  representa al reactante,  $P$  al producto y  $ET$  al estado de transición. A su vez,  $\delta B_{prom}$ : valor promedio de evolución, está definido por la ecuación 8.

$$\delta B_{prom} = 1/n \sum_{i=1}^n \delta B_i \quad [\text{Ec. 8}]$$

Con base en este parámetro de sincronicidad es posible explicar de qué manera procede una reacción. Si  $S_y = 1$  la reacción es sincrónica, es decir, la evolución de sus enlaces se da en igual proporción; si  $1 > S_y \geq 0$  implica una reacción donde lo anterior no ocurre, sino que la reacción es asincrónica. La evolución de los enlaces fue calculada mediante la ecuación 9.

$$\%Ev = \delta B_i \times 100 \quad [\text{Ec. 9}]$$

### Índices de reactividad global

Los índices globales de reactividad fueron calculados para cada especie involucrada en los respectivos mecanismos de reacción, utilizando los programas G09W y GaussView 5.0 para obtener cada parámetro o índice requerido y visualizar las estructuras modeladas, respectivamente. Para conocer la reactividad de una molécula es de gran ayuda saber el valor de factores como el potencial químico electrónico ( $\mu$ ) y la dureza global ( $\eta$ ), cuyos valores fueron determinado por medio de las ecuaciones 10 y 11, respectivamente:

$$-\mu = (I+A)/2 = \chi \quad [\text{Ec. 10}]$$

$$\eta = (I-A)/2 \quad [\text{Ec. 11}]$$

con  $I$ : potencial de ionización,  $A$ : potencial de afinidad electrónica del sistema y,  $\chi$ : electronegatividad absoluta.

Para obtener el valor de la blandura ( $S$ ) y la polarizabilidad ( $\alpha_0$ ), que contribuyen en la descripción de la reactividad de una especie, se utilizaron las ecuaciones 12 y 13, respectivamente:

$$S = 1/\eta \quad [\text{Ec. 12}]$$

$$\langle \alpha_0 \rangle^2 = (\alpha_{xx}^2 + \alpha_{yy}^2 + \alpha_{zz}^2)/3 \quad [\text{Ec. 13}]$$

### Índices de reactividad local

Los parámetros de dureza y blandura local, dados por las ecuaciones 14 y 15, respectivamente; permiten describir la sensibilidad de un átomo respecto a otro.

$$\eta f_k = \eta_L; \text{ dureza local} \quad [\text{Ec. 14}]$$

$$S f_k = S_L; \text{ blandura local} \quad [\text{Ec. 15}]$$

Los índices de Fukui para cada caso, se obtuvieron de acuerdo con las ecuaciones 16-18:

$$f_k^+ = [q_k(N+1) - q_k(N)] \quad [\text{Ec. 16}]$$

$$f_k^- = [q_k(N) - q_k(N-1)] \quad [\text{Ec. 17}]$$

$$f_k^0 = 1/2 [q_k(N+1) - q_k(N-1)] \quad [\text{Ec. 18}]$$

donde  $f_k^+$ : sensibilidad ante ataque nucleofílico,  $f_k^-$ : sensibilidad ante ataque electrofílico,  $f_k^0$ : sensibilidad ante ataque radical,  $N$ : número de electrones del sistema y  $q_k$ : población electrónica del átomo  $k$  en la molécula.

El descriptor dual, determinado mediante la ecuación 19, permitió confirmar la sensibilidad nucleofílica o electrofílica de cada átomo en los respectivos mecanismos de reacción en estudio.

$$\Delta f_{(k)} = f_k^+ - f_k^- \quad [\text{Ec. 19}]$$

Todos los índices de reactividad fueron determinados utilizando como herramientas los programas Gaussian 09W, Multiwfn 3.3.9 y GaussView 5.0 para Windows.

### **Análisis topológico de la densidad electrónica**

Con el fin de determinar los valores de los puntos críticos de enlace en cada especie involucrada en el transcurso del mecanismo menos energético mediante la teoría AIM, se utilizó el programa Multiwfn 3.3.9 como una herramienta para coadyuvar en el estudio de las fluctuaciones en la densidad electrónica en el transcurso de la reacción; hecho que facilitó la determinación del mapa de contorno del Laplaciano, que ilustra a través de un modelo gráfico la respectiva densidad electrónica de los átomos involucrados en el mecanismo de reacción.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Estado de transición y mecanismo de reacción

Un mecanismo de reacción concertado fue probado para las reacciones de isomerización térmica de una serie de vinilciclopropanos sustituidos, al nivel de teoría DFT, empleando las bases 6-31G(d,p) y 6-31++G(d,p), basándose en los datos experimentales reportados en la literatura (22-28). Los resultados provenientes de los cálculos computacionales realizados sugirieron un anillo cíclico de cuatro miembros como estructura de transición más probable para las reacciones en estudio; esto fue señalado, además, por la obtención de una única frecuencia negativa a partir de los cálculos frecuenciales y confirmado por la conexión entre los mínimos globales y locales de acuerdo con los cálculos IRC. El mecanismo evaluado para las reacciones de isomerización térmica de vinilciclopropanos sustituidos que transcurre mediante un ET de cuatro miembros y que conduce a la expansión del anillo hacia un ciclopenteno, para en el caso de 1-metil-1-vinilciclopropano, 1-isopropenil-1-metilciclopropano, vinilciclopropano, isopropenil, butenilciclopropano, *cis* 1-metil-2-vinilciclopropano y *trans* 1-metil-2-vinilciclopropano se plantea en las figuras 4-10, mientras que el mecanismo estudiado para la reacción de isomerización térmica de *cis* 1-metil-2-vinilciclopropano y *trans* 1-metil-2-vinilciclopropano, que involucra un ET de seis miembros (figuras 11 y 12) y que involucra la ruptura del anillo se muestra en la figura 13.

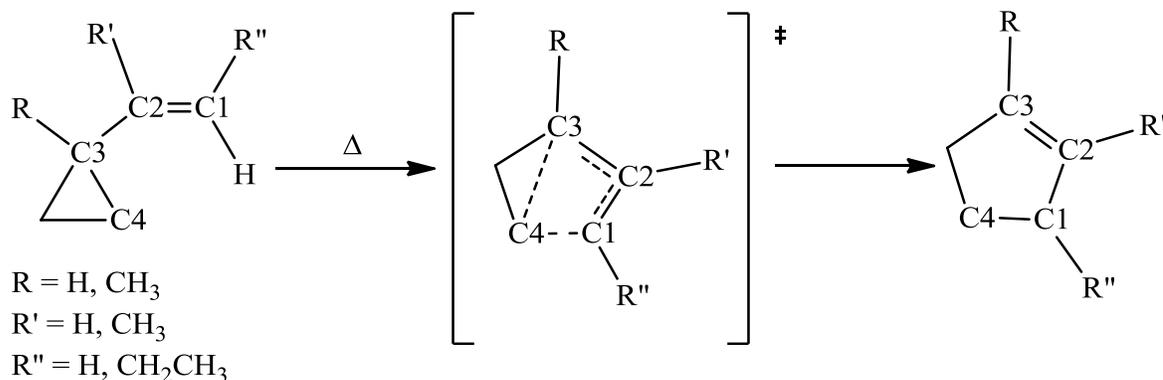


Figura 13. Mecanismo de reacción concertado estudiado para las reacciones de isomerización térmica de vinilciclopropanos sustituidos (expansión del anillo mediante un ET de cuatro miembros, mecanismo A).

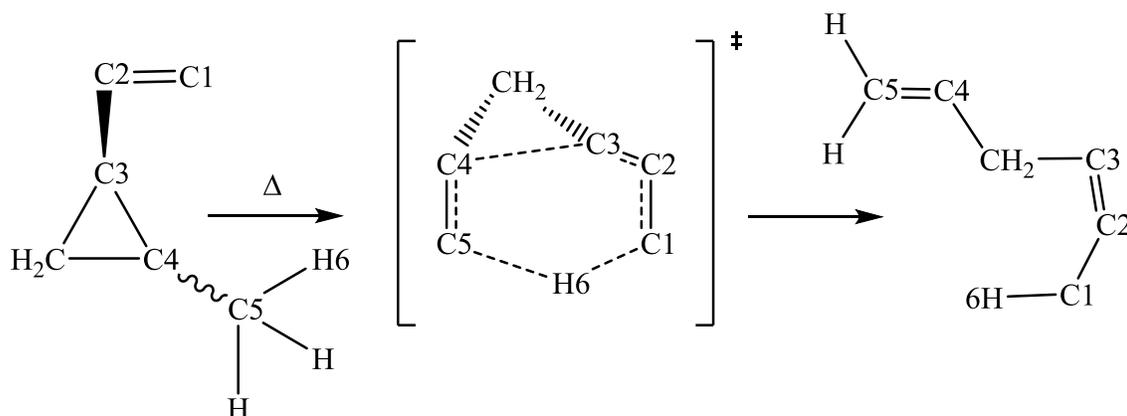


Figura 14. Mecanismo de reacción concertado estudiado para las reacciones de isomerización térmica de vinilciclopropanos sustituidos (apertura del anillo mediante un ET de seis miembros, mecanismo B).

### Parámetros cinéticos y termodinámicos de reacción

En las tablas 1 y 2 se muestran los valores de los parámetros cinéticos y termodinámicos calculados a los diversos niveles de teoría del método DFT, empleados para el estudio de las reacciones de isomerización térmica de la serie de vinilciclopropanos sustituidos, que transcurren mediante los mecanismos A y/o B.

Tabla 1. Parámetros cinéticos y termodinámicos de activación calculados para la reacción de isomerización térmica de vinilciclopropanos sustituidos en fase gaseosa a 601,15 K y 0,05 atm, que conducen a la expansión del anillo mediante un ET de cuatro miembros (Mecanismo A).

Método (Funcional/base)	$E_a$ (kJ/mol)	Log A (s <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\ddagger$ (kJ/mol)	$\Delta G^\ddagger$ (kJ/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (J/mol·K)
<b>Vinilciclopropano</b>					
<b>Experimental</b>	<b>207,5264</b>	<b>13,5</b>	<b>202,5284</b>	<b>202,9059</b>	<b>-0,0006</b>
B3LYP/6-31G (d,p)	247,2006	13,45	242,2024	243,0898	-1,4811
B3LYP/6-31++G(d,p)	241,7317	13,47	236,7334	237,4082	-1,1213
CAM-B3LYP/6-31G (d,p)	267,3940	15,88	267,3940	267,5699	-0,2929
CAM-B3LYP/6-31++G(d,p)	269,0350	15,78	269,0350	270,3661	-2,2133
MPW1PW91/6-31G (d,p)	265,1380	13,41	260,1398	261,5260	-2,3096
MPW1PW91/6-31++G(d,p)	226,1441	7,02	221,1458	386,7571	-124,741

Tabla 1. Continuación

PBEPBE/6-31G (d,p)	219,4044	13,37	214,4062	216,2519	-3,0752
<b>PBEPBE/6-31++G(d,p)</b>	<b>214,4921</b>	<b>13,40</b>	<b>209,4939</b>	<b>210,9484</b>	<b>-2,4225</b>
HCTH/6-31G (d,p)	241,5565	15,98	241,5565	240,6533	1,5062
HCTH/6-31++G(d,p)	237,2690	15,99	237,2690	236,1427	1,8744
TPSSTPSS/6-31G (d,p)	229,5658	13,23	229,5658	228,3030	2,1004
TPSSTPSS/6-31++G(d,p)	225,7562	16,02	225,7562	224,2964	2,4309
HSEH1PBE/6-31G (d,p)	259,6593	15,89	259,6593	259,8667	-0,3473
HSEH1PBE/6-31++G(d,p)	254,4372	15,90	254,4372	254,4293	0,0167
WB97XD/6-31G (d,p)	274,4514	15,79	274,4514	275,6801	-2,0418
WB97XD/6-31++G(d,p)	269,4261	15,78	269,4261	270,8177	-2,3138
<b>1-metil-1-vinilciclopropano</b>					
<b>Experimental</b>	<b>206,4804</b>	<b>14,11</b>	<b>201,4824</b>	<b>194,8397</b>	<b>0,0110</b>
B3LYP/6-31G (d,p)	235,0078	13,65	230,0095	228,6469	2,2635
B3LYP/6-31++G(d,p)	229,0190	13,62	224,0208	223,0152	1,6736
CAM-B3LYP/6-31G (d,p)	267,6697	16,00	267,6697	266,2362	2,3807
CAM-B3LYP/6-31++G(d,p)	260,8145	15,93	260,8145	260,1660	1,0837
MPW1PW91/6-31G (d,p)	254,8644	13,58	249,8662	249,3542	0,8494
MPW1PW91/6-31++G(d,p)	249,3561	13,54	244,3579	244,2581	0,1632
PBEPBE/6-31G (d,p)	214,2243	13,72	209,2261	207,0574	3,6108
<b>PBEPBE/6-31++G(d,p)</b>	<b>210,0471</b>	<b>13,73</b>	<b>205,0489</b>	<b>202,7962</b>	<b>3,7447</b>
HCTH/6-31G (d,p)	348,0284	15,51	348,0284	352,4550	-7,3597
HCTH/6-31++G(d,p)	344,6231	15,54	344,6231	348,7136	-6,7990
TPSSTPSS/6-31G (d,p)	248,3408	15,62	248,3408	251,4887	-5,2342
TPSSTPSS/6-31++G(d,p)	246,1406	15,65	246,1406	248,9709	-4,7070
HSEH1PBE/6-31G (d,p)	284,0896	15,95	284,0896	283,4778	1,0209
HSEH1PBE/6-31++G(d,p)	279,4529	15,50	279,4529	284,0607	-7,6693
WB97XD/6-31G (d,p)	303,5183	15,41	303,5183	309,1237	-9,3220
WB97XD/6-31++G(d,p)	299,8347	15,44	299,8347	305,0594	-8,6943

Tabla 1. Continuación

<i>cis</i> 1-metil-2-vinilciclopropano (2)					
B3LYP/6-31G (d,p)	238,3737	13,17	233,3754	235,4706	-7,0249
B3LYP/6-31++G(d,p)	237,4075	13,59	232,4092	231,7660	1,0669
CAM-B3LYP/6-31G(d,p)	224,2938	5,85	224,2938	410,9747	-147,042
CAM-B3LYP/6-31++G(d,p)	217,5463	5,87	217,5463	404,4005	-146,653
MPW1PW91/6-31G(d,p)	269,2942	13,33	264,2959	261,1690	-3,9162
MPW1PW91/6-31++G(d,p)	262,7829	13,34	257,7847	260,0164	-3,5940
PBEPBE/6-31G(d,p)	219,1996	13,26	214,2014	217,2837	-5,1254
<b>PBEPBE/6-31++G(d,p)</b>	<b>213,5417</b>	<b>13,28</b>	<b>208,5434</b>	<b>211,4682</b>	<b>-4,8660</b>
HCTH/6-31G(d,p)	233,0236	13,37	233,0236	234,9140	-3,1464
HCTH/6-31++G(d,p)	226,1448	13,38	226,1448	227,8908	-2,9037
TPSSTPSS/6-31G(d,p)	220,9909	13,26	220,9909	224,1100	-5,1840
TPSSTPSS/6-31++G(d,p)	215,5929	13,28	215,5929	218,4573	-4,7614
HSEH1PBE/6-31G(d,p)	250,6565	13,12	250,6565	255,4086	-7,9078
HSEH1PBE/6-31++G(d,p)	244,5627	13,16	244,5627	248,8081	-7,0668
WB97XD/6-31G(d,p)	263,4059	13,03	263,4059	269,2240	-9,6818
WB97XD/6-31++G(d,p)	224,2360	5,66	224,2360	413,4794	-150,628
Ciclopropilbut-1-eno					
<b>Experimental</b>	<b>209,1163</b>	<b>13,79</b>	<b>204,1183</b>	<b>201,1583</b>	<b>-0,0049</b>
B3LYP/6-31G (d,p)	235,2736	13,49	235,2737	235,8040	-0,8828
B3LYP/6-31++G(d,p)	234,2385	13,55	229,2402	229,0565	0,3096
CAM-B3LYP/6-31G (d,p)	269,9591	15,75	269,9591	271,6473	-2,8075
CAM-B3LYP/6-31++G(d,p)	264,8341	15,84	264,8342	265,4564	-1,0376
MPW1PW91/6-31G (d,p)	259,7452	13,48	254,7470	255,3640	-1,0251
MPW1PW91/6-31++G(d,p)	255,6757	13,82	250,6775	247,3536	5,5271
PBEPBE/6-31G (d,p)	219,0369	13,53	214,0386	214,0885	-0,0795
<b>PBEPBE/6-31++G(d,p)</b>	<b>215,4557</b>	<b>13,91</b>	<b>210,4574</b>	<b>206,1253</b>	<b>7,2090</b>

Tabla 1. Continuación

HCTH/6-31G (d,p)	229,4634	14,90	229,4634	240,8502	-18,9451
HCTH/6-31++G(d,p)	225,2127	14,94	225,2127	236,1716	-18,2339
TPSSTPSS/6-31G (d,p)	219,2030	15,23	219,2030	226,9036	-12,8114
TPSSTPSS/6-31++G(d,p)	215,3199	15,26	215,3199	222,3562	-11,7068
HSEH1PBE/6-31G (d,p)	253,0614	14,88	253,0614	264,7213	-19,3970
HSEH1PBE/6-31++G(d,p)	248,7110	15,90	248,7110	248,3828	0,5439
WB97XD/6-31G (d,p)	284,9245	15,05	284,9245	294,4025	-15,7611
WB97XD/6-31++G(d,p)	263,3271	15,56	263,3271	266,9582	-6,0375
<b><i>cis</i> 1-metil-2-vinilciclopropano (1)</b>					
B3LYP/6-31G (d,p)	242,6769	13,55	237,6786	237,4764	0,3389
B3LYP/6-31++G(d,p)	237,4075	13,59	232,4092	231,7660	1,0669
CAM-B3LYP/6-31G(d,p)	273,6585	15,68	273,6585	275,9558	-3,8200
CAM-B3LYP/6-31++G(d,p)	268,8354	15,77	268,8354	270,0431	-2,0083
MPW1PW91/6-31G(d,p)	262,7278	13,45	257,7295	258,7089	-1,6318
MPW1PW91/6-31++G(d,p)	253,1579	13,53	248,1596	248,1990	-0,0628
PBEPBE/6-31G(d,p)	220,5934	13,59	215,5955	214,9470	1,0753
<b>PBEPBE/6-31++G(d,p)</b>	<b>216,7500</b>	<b>13,60</b>	<b>211,7518</b>	<b>210,9589</b>	<b>1,3138</b>
HCTH/6-31G(d,p)	229,9019	16,06	229,9019	227,8382	3,4351
HCTH/6-31++G(d,p)	225,1734	16,11	225,1734	222,5085	4,4309
TPSSTPSS/6-31G(d,p)	223,6768	15,91	223,6768	223,2620	0,6945
TPSSTPSS/6-31++G(d,p)	219,9066	15,94	219,9066	219,1767	1,2175
HSEH1PBE/6-31G(d,p)	256,2488	15,83	256,2488	256,8211	-0,9539
HSEH1PBE/6-31++G(d,p)	251,7460	15,89	251,7460	251,6436	0,1674
WB97XD/6-31G(d,p)	272,8367	15,62	272,8367	275,7379	-4,8283
WB97XD/6-31++G(d,p)	268,8354	15,70	268,8354	270,8781	-3,3974

Tabla 1. Continuación

<b>1-isopropenil-1-metilciclopropano</b>					
<b>Experimental</b>	<b>211,2920</b>	<b>14,14</b>	<b>206,2940</b>	<b>199,305</b>	<b>0,0116</b>
B3LYP/6-31G (d,p)	233,8638	13,58	233,8638	233,3570	0,8452
B3LYP/6-31++G(d,p)	233,3563	13,55	228,3581	228,0850	0,4560
CAM-B3LYP/6-31G (d,p)	267,3940	15,86	267,3940	267,5699	-0,2929
CAM-B3LYP/6-31++G(d,p)	263,2956	15,75	263,2956	265,0258	-2,8828
MPW1PW91/6-31G (d,p)	255,9855	13,58	250,9873	250,3755	1,0125
MPW1PW91/6-31++G(d,p)	251,7663	13,57	246,7681	246,3375	0,7113
PBEPBE/6-31G (d,p)	221,5757	13,52	216,5775	216,6851	-0,1799
<b>PBEPBE/6-31++G(d,p)</b>	<b>218,8951</b>	<b>13,62</b>	<b>213,8968</b>	<b>212,8913</b>	<b>1,6736</b>
HCTH/6-31G (d,p)	297,1278	15,74	297,1278	89,4455	-12,2549
HCTH/6-31++G(d,p)	229,2166	15,05	229,2166	238,9625	-16,2130
TPSSTPSS/6-31G (d,p)	221,1091	15,23	221,1091	228,7335	-12,6859
TPSSTPSS/6-31++G(d,p)	218,1081	15,23	218,1081	225,5777	-12,4223
HSEH1PBE/6-31G (d,p)	336,5864	17,38	336,5864	319,4918	28,4303
HSEH1PBE/6-31++G(d,p)	247,5846	15,01	247,5846	257,7190	-16,8615
WB97XD/6-31G (d,p)	270,2427	14,82	270,2427	282,6429	-20,6271
WB97XD/6-31++G(d,p)	266,5040	14,87	266,5040	278,3266	-19,6648
<b>trans 1-metil-2-vinilciclopropano</b>					
<b>Experimental</b>	<b>203,5098</b>	<b>13,67</b>	<b>193,5139</b>	<b>196,9250</b>	<b>-0,0057</b>
B3LYP/6-31G (d,p)	247,7414	12,51	242,7432	254,4949	-19,5476
B3LYP/6-31++G(d,p)	237,8984	12,44	232,9002	245,4081	-20,8070
CAM-B3LYP/6-31G(d,p)	271,8547	14,78	271,8547	284,4965	-21,0330
CAM-B3LYP/6-31++G(d,p)	261,8700	14,74	261,8700	274,9003	-21,6773
MPW1PW91/6-31G(d,p)	259,0967	12,50	254,0985	266,0261	-19,8447
MPW1PW91/6-31++G(d,p)	250,6636	12,45	245,6654	258,0814	-20,6564
PBEPBE/6-31G(d,p)	229,3419	12,53	224,3437	235,8145	-19,0790
<b>PBEPBE/6-31++G(d,p)</b>	<b>221,8750</b>	<b>12,49</b>	<b>216,8768</b>	<b>228,8727</b>	<b>-19,9535</b>

Tabla 1. Continuación

HCTH/6-31G(d,p)	249,3726	14,99	249,3726	259,6304	-17,0623
HCTH/6-31++G(d,p)	240,5535	14,98	240,5535	250,9164	-17,2339
TPSSTPSS/6-31G(d,p)	225,9978	14,85	225,9978	237,7495	-19,5476
TPSSTPSS/6-31++G(d,p)	218,4284	14,53	218,4284	233,9740	-25,8571
HSEH1PBE/6-31G(d,p)	249,4409	14,77	249,4409	262,1404	-21,1250
HSEH1PBE/6-31++G(d,p)	258,3360	14,82	258,3360	270,4763	-20,2003
WB97XD/6-31G(d,p)	271,0960	14,98	271,0960	281,4089	-17,1544
WB97XD/6-31++G(d,p)	262,8703	14,94	262,8703	273,6060	-17,8573
<b>Isopropenilciclopropano</b>					
<b>Experimental</b>	<b>212,9656</b>	<b>13,89</b>	<b>207,9676</b>	<b>203,8565</b>	<b>0,0068</b>
B3LYP/6-31G (d,p)	249,6974	13,75	244,6992	242,2129	4,1338
B3LYP/6-31++G(d,p)	244,0657	14,20	239,0675	231,3200	12,8867
CAM-B3LYP/6-31G(d,p)	280,9127	15,81	280,9127	281,9235	-1,6820
CAM-B3LYP/6-31++G(d,p)	275,6854	15,90	275,6854	275,6276	0,1004
MPW1PW91/6-31G(d,p)	270,6988	13,46	265,7006	266,5407	-1,3974
MPW1PW91/6-31++G(d,p)	266,2512	13,52	261,2530	261,4079	-0,2594
PBEPBE/6-31G(d,p)	232,4111	13,70	227,4129	225,5252	3,1422
<b>PBEPBE/6-31++G(d,p)</b>	<b>229,0006</b>	<b>14,20</b>	<b>224,0024</b>	<b>216,2965</b>	<b>12,8198</b>
HCTH/6-31G(d,p)	245,5787	15,26	245,5787	252,9459	-12,2549
HCTH/6-31++G(d,p)	241,2545	12,27	241,2545	248,4983	-12,0499
TPSSTPSS/6-31G(d,p)	231,6977	15,40	231,6977	237,4712	-9,5981
TPSSTPSS/6-31++G(d,p)	227,9826	15,39	227,9826	233,5566	-9,2759
HSEH1PBE/6-31G(d,p)	263,6080	15,18	263,6080	271,9099	-13,8114
HSEH1PBE/6-31++G(d,p)	258,5750	15,18	258,5750	266,7691	-13,6315
WB97XD/6-31G(d,p)	279,2902	15,13	279,2902	288,1013	-14,6524
WB97XD/6-31++G(d,p)	274,6036	15,13	274,6036	283,3807	-14,5980

Tabla 2. Parámetros cinéticos y termodinámicos de activación calculados para la reacción de isomerización térmica de vinilciclopropanos sustituidos en fase gaseosa a 601,15 K y 0,05 atm que conducen a la ruptura del anillo mediante un ET de seis miembros (Mecanismo B).

<b>Método</b> (Funcional/base)	<b><i>E<sub>a</sub></i></b> (kJ/mol)	<b>Log <i>A</i></b> (s <sup>-1</sup> )	<b><math>\Delta H^\ddagger</math></b> (kJ/mol)	<b><math>\Delta G^\ddagger</math></b> (kJ/mol)	<b><math>\Delta S^\ddagger</math></b> (J/mol·K)
<b><i>cis</i> 1-metil-2-vinilciclopropano</b>					
<b>Experimental</b>	<b>130,7082</b>	<b>11,03</b>	<b>120,7123</b>	<b>154,5050</b>	<b>-0,0562</b>
B3LYP/6-31G (d,p)	133,7606	12,05	128,7624	145,7992	-28,3382
B3LYP/6-31++G(d,p)	133,3537	12,05	128,3554	145,4343	-28,4135
CAM-B3LYP/6-31G(d,p)	147,0254	14,32	147,0254	164,9786	-29,8612
CAM-B3LYP/6-31++G(d,p)	146,9440	14,32	146,9440	164,8420	-29,7733
<b>MPW1PW91/6-31G(d,p)</b>	<b>130,2004</b>	<b>12,01</b>	<b>125,2022</b>	<b>142,7353</b>	<b>-29,1625</b>
MPW1PW91/6-31++G(d,p)	135,2309	12,00	130,2327	147,8209	-29,2545
PBEPBE/6-31G(d,p)	106,4607	12,05	101,4624	118,4625	-28,2797
PBEPBE/6-31++G(d,p)	107,1564	12,04	102,1582	119,3080	-28,5265
HCTH/6-31G(d,p)	128,9672	14,44	128,9672	145,4606	-27,4387
HCTH/6-31++G(d,p)	129,8703	14,45	129,8703	146,2823	-27,2964
TPSSTPSS/6-31G(d,p)	114,4219	14,42	114,4219	131,1385	-27,8027
TPSSTPSS/6-31++G(d,p)	114,4403	14,42	114,4403	131,2199	-27,9115
HSEH1PBE/6-31G(d,p)	129,1746	14,36	129,1746	146,6131	-29,0119
HSEH1PBE/6-31++G(d,p)	129,0906	14,36	129,0906	146,5843	-29,1039
WB97XD/6-31G(d,p)	122,8970	14,25	122,8970	141,6063	-31,1248
WB97XD/6-31++G(d,p)	140,7347	14,25	140,7347	159,4020	-31,0536

Tabla 2. Continuación

<i>trans</i> 1-metil-2-vinilciclopropano					
<b>Experimental</b>	<b>203,5098</b>	<b>14,74</b>	<b>193,5139</b>	<b>184,6113</b>	<b>0,0148</b>
B3LYP/6-31G (d,p)	236,2601	12,15	231,2619	247,1987	-26,5098
B3LYP/6-31++G(d,p)	236,1998	12,11	231,2015	247,5531	-27,2002
CAM-B3LYP/6-31G(d,p)	251,7460	14,38	251,7460	268,9168	-28,5600
CAM-B3LYP/6-31++G(d,p)	252,1294	14,37	252,1294	269,4865	-28,8738
MPW1PW91/6-31G(d,p)	236,7695	12,06	231,7712	248,7293	-28,2085
MPW1PW91/6-31++G(d,p)	237,2027	12,04	232,2044	249,3437	-28,5140
PBEPBE/6-31G(d,p)	202,5645	12,13	197,5662	213,6999	-26,8362
<b>PBEPBE/6-31++G(d,p)</b>	<b>203,9113</b>	<b>12,11</b>	<b>198,9131</b>	<b>215,2463</b>	<b>-27,1667</b>
HCTH/6-31G(d,p)	227,7962	14,55	227,7962	243,1003	-25,4554
HCTH/6-31++G(d,p)	229,4687	14,53	229,4687	244,9276	-25,7149
TPSSTPSS/6-31G(d,p)	208,3491	14,47	208,3491	224,5905	-27,0161
TPSSTPSS/6-31++G(d,p)	209,1762	14,43	209,1762	225,8061	-27,6604
HSEH1PBE/6-31G(d,p)	230,0752	14,41	230,0752	246,9755	-28,1165
HSEH1PBE/6-31++G(d,p)	230,6029	14,38	230,6029	247,7920	-28,5934
WB97XD/6-31G(d,p)	141,2834	14,25	141,2834	159,9848	-31,1122
WB97XD/6-31++G(d,p)	140,7294	14,25	140,7294	159,3967	-31,0578

Al comparar los valores experimentales y teóricos, se observa que la mejor concordancia corresponde a los resultados obtenidos a través del método PBEPBE/6-31++G(d,p). El funcional PBEPBE forma parte del conjunto de funcionales de Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA, por sus siglas en inglés), que constituye una mejora a los funcionales llamados de Aproximación de Densidad Local (LDA, por sus siglas en inglés), siendo más precisos que estos últimos. Los funcionales GGA se introducen en la fórmula matemática de los LDA a manera de términos de corrección, y la mayor precisión de los primeros se debe a la consideración, en adición al hecho de que la densidad electrónica es igual en todos los sitios del sistema (lo cual constituye el basamento de los LDA), del gradiente de dicha magnitud para el cálculo de energía, lo

cual disminuye la tendencia a sobreestimar la energía de enlace que incurre en dichos métodos, así como la barrera de energía de activación (34, 35, 36, 37). Cabe mencionar que resultan, además, ventajoso en comparación a otros funcionales debido a su escaso costo computacional. Por su parte, la base 6-31++G(d,p) representa la adición de funciones difusas (++) a funciones *d* y *p* (que permiten que los orbitales ocupen una mayor región del espacio) añadidas a átomos más pesados que el hidrógeno y para este último, respectivamente. El uso de esta base se adecúa a aquellos sistemas con pares de electrones libres, cargas negativas importantes, entre otros (9).

En lo que respecta a la reacción de isomerización de *cis*-1-metil-2-vinilciclopropano y *trans*-1-metil-2-vinilciclopropano a través del mecanismo B, ambas proceden mediante un estado de transición de seis miembros, que conduce a un producto de cadena abierta, y los mejores resultados para cada reacción se obtienen a partir de los métodos mPW1PW91/6-31G(d,p) y PBEPBE/6-31++G(d,p), respectivamente. El primer método de los anteriormente mencionados combina el funcional de correlación Perdew-Wang 91 con la función híbrida de un parámetro (modificada) Perdew-Wang 91 para calcular la energía de intercambio (38). Este funcional forma parte del llamado método de conexión adiabática (ACM), que comúnmente se denomina híbrido. Investigaciones recientes han mostrado que los enfoques arraigados en el ACM, en el cual una fracción de intercambio HF se mezcla con un intercambio DFT, generan mejores resultados. Sin embargo, una posible desventaja de los enfoques ACM, es que el porcentaje de los términos de intercambio HF y DFT podría depender del tipo de átomo y de la interacción y/o propiedad en estudio (39); lo cual pudiera influir en lo que representa la fuente de error más significativa en el método mPW1PW91, que proviene de la subestimación de la altura de la barrera de energía (40).

La sensibilidad generalmente más baja de DFT a caracteres multireferencia depende del porcentaje de HF incluido en el funcional. Los funcionales DFT puros parecen ser más robustos, y la inclusión de intercambio HF introduce un grado proporcional de inestabilidad para sistemas con carácter multiconfiguracional. Así, la precisión

generalmente más alta de métodos ACM puede fallar al intentar abarcar sistemas donde son metodológicamente menos estables debido a su componente HF (41).

A partir del análisis termoquímico de estas reacciones, se observó un porcentaje de error de 1,70 %; 2,94 %; 3,25 %; 3,47 %; 7,00 %; 8,28% para las energías de activación de las reacciones de 1-metil-1-vinilciclopropano, isopropenilciclopropano, 1-isopropenil-1-metilciclopropano, ciclopropilbut-1-eno, vinilciclopropano, *trans* 1-metil-2-vinilciclopropano en el caso del mecanismo A; y de 0,20% y 0,39%; para el *cis* 1-metil-2-vinilciclopropano y *trans* 1-metil-2-vinilciclopropano; respectivamente, que transcurren mediante el mecanismo B; al nivel de teoría PBEPBE/6-31++G(d,p) para todos los compuestos, exceptuando el *cis* 1-metil-2-vinilciclopropano (mecanismo B), para el cual se obtuvo al nivel de teoría mPW1PW91/6-31G(d,p), observándose que en general los resultados obtenidos para el mecanismo B resultaron ser más precisos y el mayor margen de diferenciación obtuvo para el *trans* 1-metil-2-vinilciclopropano evaluado a través del mecanismo A. No obstante, los resultados obtenidos son buenos, ya que todos se encuentran por debajo del 10%; y la mayoría son menores al 5%. En adición a ello, se mantiene el orden de las magnitudes que experimentalmente se tenía para este parámetro termodinámico, es decir, la menor energía de activación calculada corresponde a la apertura del *cis* 1-metil-2-vinilciclopropano, y la mayor a la expansión del isopropenilciclopropano, lo cual sugiere que esta última reacción es menos favorecida en comparación a las restantes; dichos resultados concuerdan con lo reportado en la literatura, en la cual la constante de rapidez de reacción de *cis* 1-metil-2-vinilciclopropano en el mecanismo B tiene un valor de  $13,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  a 489,8 K; en comparación al caso del isopropenilciclopropano con un valor de  $k = 107,0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , obtenido a una mayor temperatura (659,55 K).

En lo que respecta al caso particular de la isomerización del *cis* 1-metil-2-vinilciclopropano a través del mecanismo A, que transcurre mediante el estado de transición cíclico de cuatro miembros, no se reporta ningún valor experimental de los parámetros termodinámicos o de activación, caso contrario al *trans* 1-metil-2-

vinilciclopropano; en este sentido se propuso evaluar teóricamente la misma en dos casos distintos, a saber: el caso 1, cuyo mecanismo de reacción genera un 4-metilciclopenteno y el caso 2, cuyo producto es el 3-metilciclopenteno; a fin de tratar de dar una explicación al comportamiento de ambos compuestos y la diferencia en las reacciones que experimentan. Al comparar las energías de activación de los ET obtenidos para ambas vías mecánicas, formados a partir del isómero *trans*, se aprecia entre ellas una diferencia menor de 18 kJ/mol, siendo favorecido el ET involucrado en el mecanismo A (producto mayoritario y que posee una menor energía), por lo que se evidencia el carácter competitivo de estas reacciones. No obstante, al cotejar las energías de activación para los ET correspondientes a los mecanismos A (para los casos 1 y 2) y B para el compuesto *cis*, la diferencia se incrementa considerablemente, alcanzando un valor de  $\Delta E_a = 86,5496$  kJ/mol en el primer caso, y de  $\Delta E_a = 83,3413$  kJ/mol para el segundo. Dicha observación permite inferir que estas reacciones, al contrario de lo ocurrido en el caso de la estructura *trans*, no compiten entre sí, y que en las mismas predomina el control cinético por encima del termodinámico, es decir, el producto mayoritario de estas reacciones será aquel que requiera superar una menor barrera de energía de activación para formarse.

La figura 15 proporciona una idea de cómo cambia la reactividad en esta serie de compuestos de acuerdo a la manera como están sustituidos. La reactividad de una molécula se relaciona con lo propensa que la misma es a experimentar cambios en su estructura cuando es sometida a determinadas condiciones. En este sentido, existen varias características de ellas que pueden ser estudiadas y analizadas para ayudar a realizar una descripción acerca de la reactividad de las moléculas. Estas características y el efecto que producen en la capacidad que poseen estos compuestos para reaccionar serán discutidas posteriormente.

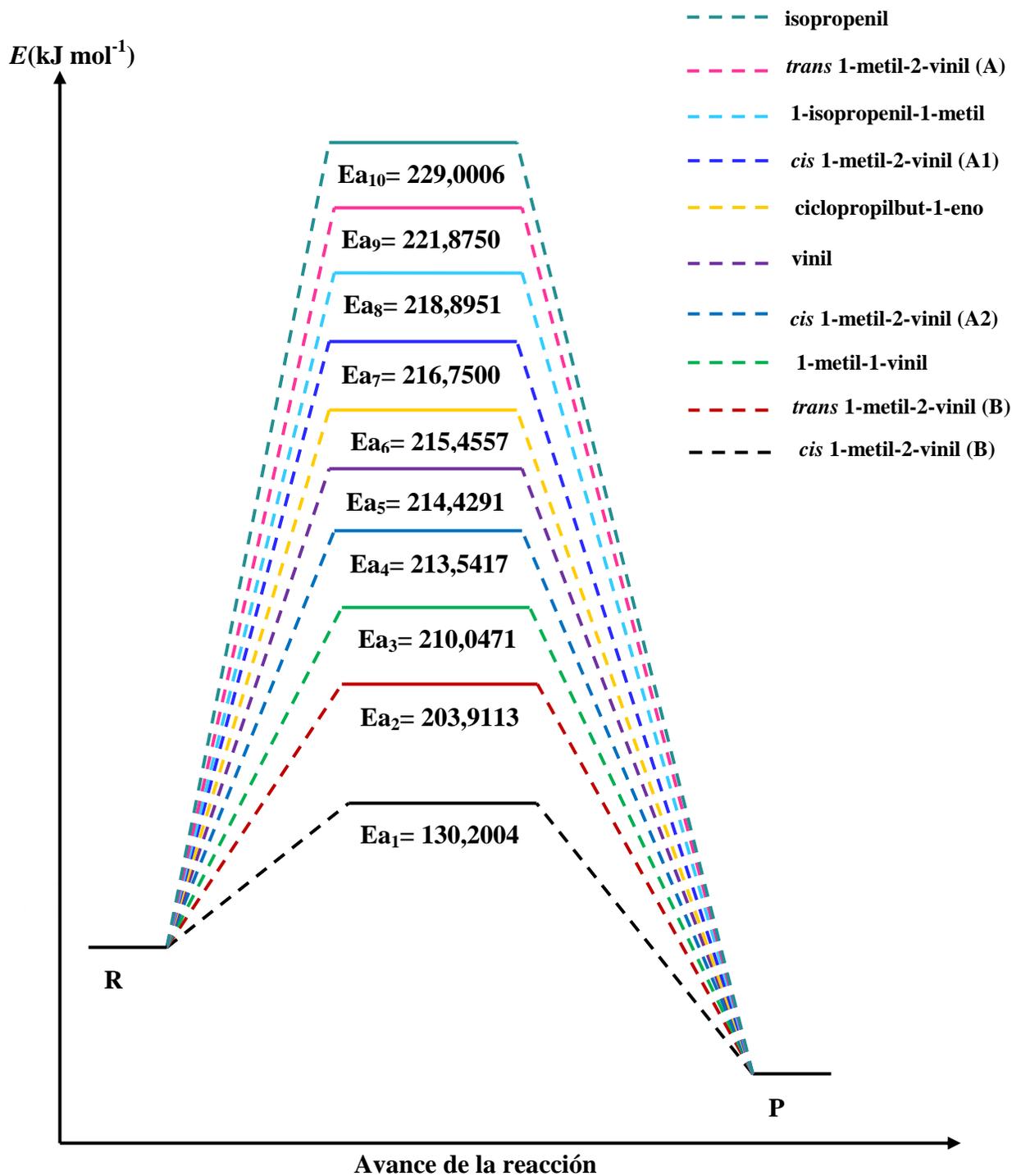


Figura 15. Diagrama de energía correspondiente a las isomerizaciones estudiadas en función de los sustituyentes.

De igual modo, los valores teóricos y experimentales para la entalpía de activación se encuentran en buena concordancia. El carácter positivo de estos valores coincide con lo esperado: entalpías de activación positivas indican que es necesario suministro de energía en forma de calor para que los reactivos puedan conformarse en una estructura de transición, y de este modo ocurra una reacción, lo cual es fundamental en una isomerización térmica.

En cuanto a los valores calculados del Log A, también se ajustan considerablemente a los reportados experimentalmente; obteniéndose para el 1-metil-1-vinilciclopropano, 1-isopropenil-1-metilciclopropano, vinilciclopropano, isopropenilciclopropano, ciclopropilbut-1-eno, *cis* 1-metil-2-vinilciclopropano en los casos 1 y 2; y *trans* 1-metil-2-vinilciclopropano, por el mecanismo A, valores de 13,73; 13,62; 13,40; 14,20; 13,91; 13,60; 13,28 y 12,49; respectivamente. Por otro lado, se obtuvo un Log A de 12,01 y 12,11 para el *trans* 1-metil-2-vinilciclopropano y *cis* 1-metil-2-vinilciclopropano en el caso del mecanismo B. Los valores de Log A obtenidos para los ET involucrados en el mecanismo A oscilan entre 12,49 y 14,20, mientras que aquellos correspondientes a los ET involucrados en el mecanismo B se ubican alrededor de 12; coincidiendo así con el comportamiento esperado para reacciones que transcurren a través de ET cíclicos de 4 y 6 miembros, según Benson, que ubica los Log A de estas estructuras próximos a 13,5 y 12,5; respectivamente (42).

Los valores de entropía de activación calculados sugieren que existe restricción en el movimiento de las estructuras, este hecho radica en la expansión del anillo de tres miembros y posterior formación del estado de transición cíclico. No obstante, es importante resaltar que las cantidades teóricas y experimentales difieren ampliamente, y esto se debe a que se consideran gases ideales a los compuestos cuyas reacciones se estudian en esta investigación, lo cual implica desestimar muchas de las interacciones y movimientos vibracionales, rotacionales y anarmónicos que contribuyen a la formación del estado de transición lo que, al final, incide en el valor de este parámetro y amplía el margen de error.

La energía libre de Gibbs de activación, por su parte, también presenta similitud con los valores experimentales registrados, siendo el mayor de ellos el exhibido por la reacción que involucra al isopropenilciclopropano. Este parámetro se relaciona con la constante de rapidez a través de la ecuación 2 de manera inversamente proporcional: un valor elevado de  $\Delta G^\ddagger$  implica un valor de  $k$  pequeño, es decir, una reacción más lenta, por lo que este resultado concuerda con el comportamiento esperado, así como el valor obtenido para el caso de la reacción de *cis* 1-metil-2-vinilciclopropano que transcurre mediante el mecanismo B, que es el de menor magnitud en comparación a los otros compuestos dentro de la serie de vinilciclopropanos sustituidos en estudio. No obstante, a través de la ecuación 3 puede observarse que el cálculo de  $\Delta G^\ddagger$  depende de la entropía de activación,  $\Delta S^\ddagger$ , por lo que su exactitud se ve afectada debido a la incidencia de dicho parámetro, que no es del todo preciso a causa de las desestimaciones anteriormente mencionadas.

### **Coordenada intrínseca de reacción**

Los cálculos de IRC al nivel de teoría PBEPBE/6-31++G(d,p), para las reacciones de isomerización térmica de la serie de vinilciclopropanos en estudio, indicaron que en éstas, las estructuras propuestas como estados de transición representan un máximo dentro de la coordenada, confirmando su condición de ET, al conectar de manera satisfactoria el camino de reacción recorrido desde los mínimos globales hacia los locales, como puede observarse en las figuras 16-25.

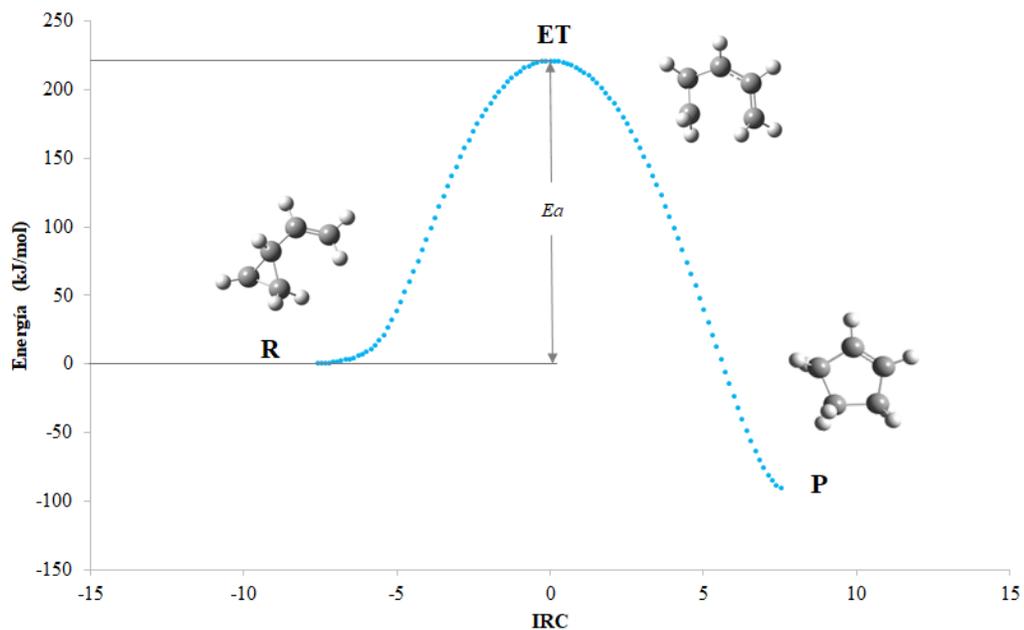


Figura 16. Perfil IRC para la reacción de isomerización térmica de vinilciclopropano en fase gaseosa al nivel de teoría PBEPBE/6-31++G(d,p) a través del mecanismo A.

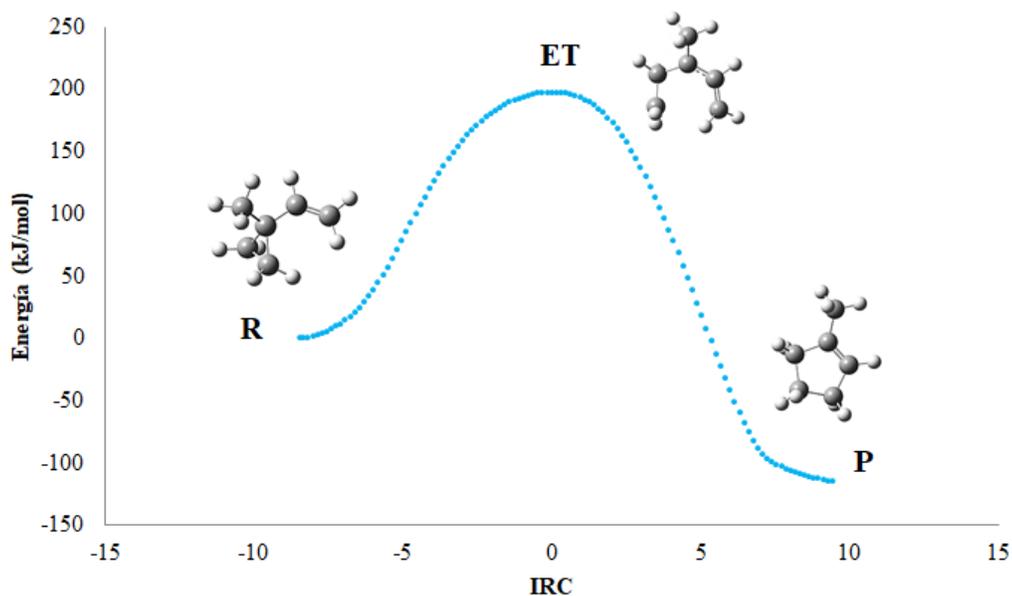


Figura 17. Perfil IRC para la reacción de isomerización térmica de 1-metil-1-vinilciclopropano en fase gaseosa al nivel de teoría PBEPBE/6-31G++(d,p) a través del mecanismo A.

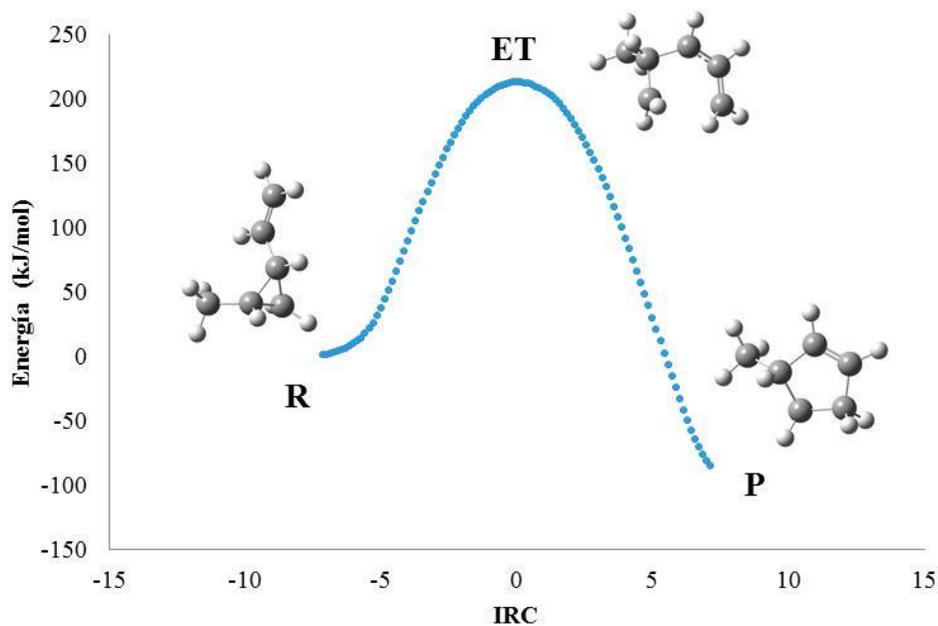


Figura 18. Perfil IRC para la reacción de isomerización térmica de *cis* 1-metil-2-vinilciclopropano (caso 2) en fase gaseosa al nivel de teoría PBEPBE/6-31++G(d,p) a través del mecanismo A.

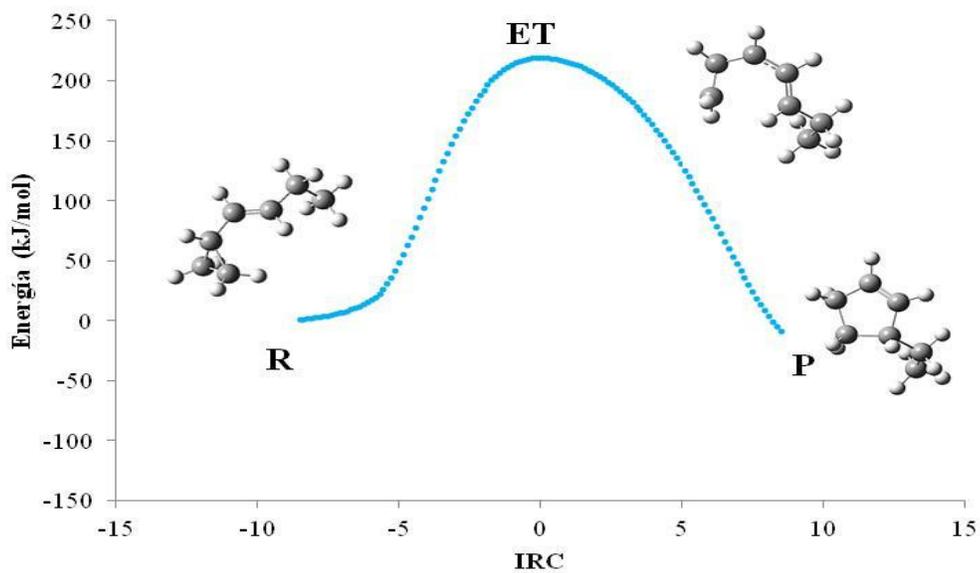


Figura 19. Perfil IRC para la reacción de isomerización térmica de ciclopropilbut-1-eno en fase gaseosa al nivel de teoría PBEPBE/6-31++G(d,p) a través del mecanismo A.

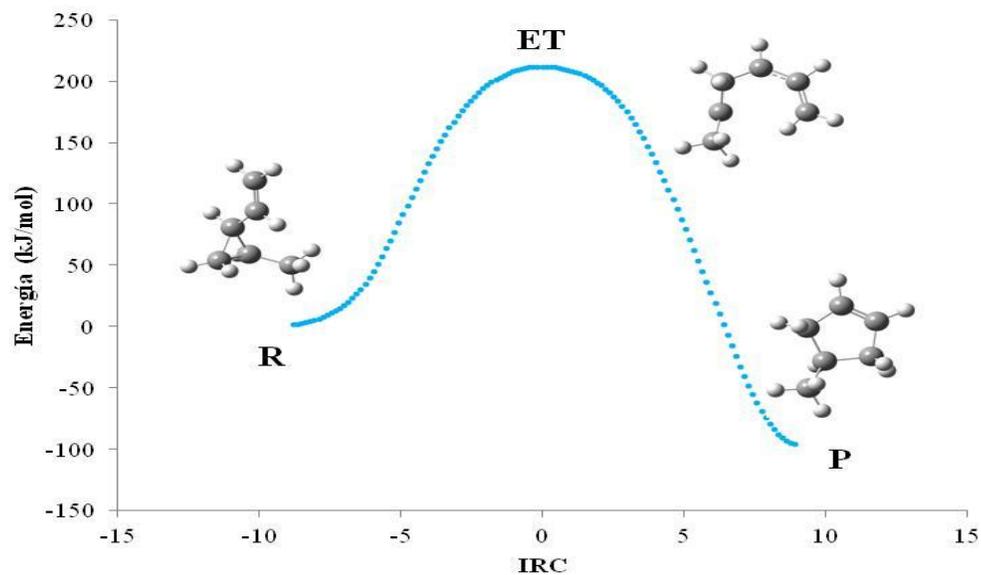


Figura 20. Perfil IRC para la reacción de isomerización térmica de *cis* 1-metil-2-vinilciclopropano (caso 1) en fase gaseosa al nivel de teoría PBEPBE/6-31++G(d,p) a través del mecanismo A.

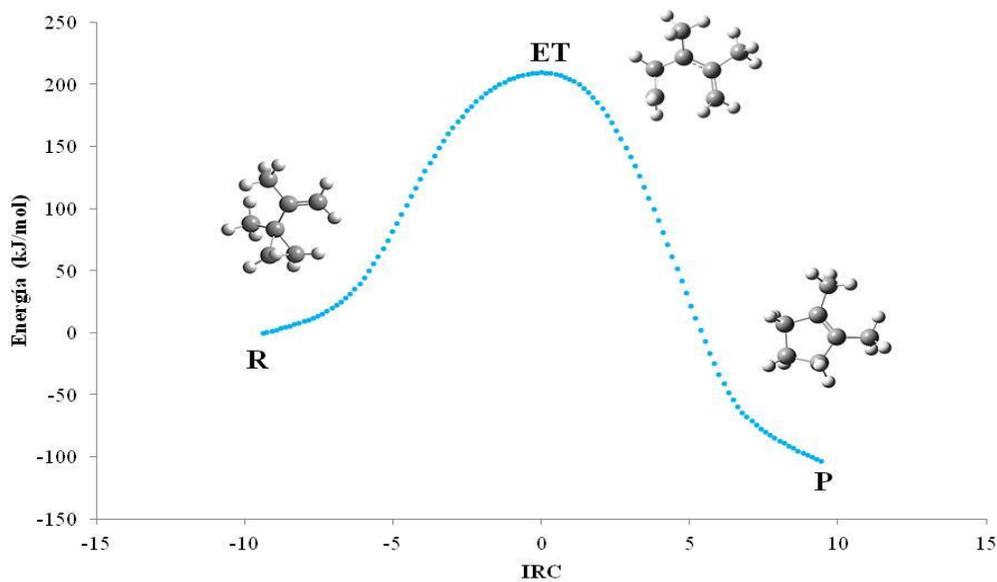


Figura 21. Perfil IRC para la reacción de isomerización térmica de 1-isopropenil-1-metilciclopropano en fase gaseosa al nivel de teoría PBEPBE/6-31++G(d,p) a través del mecanismo A.

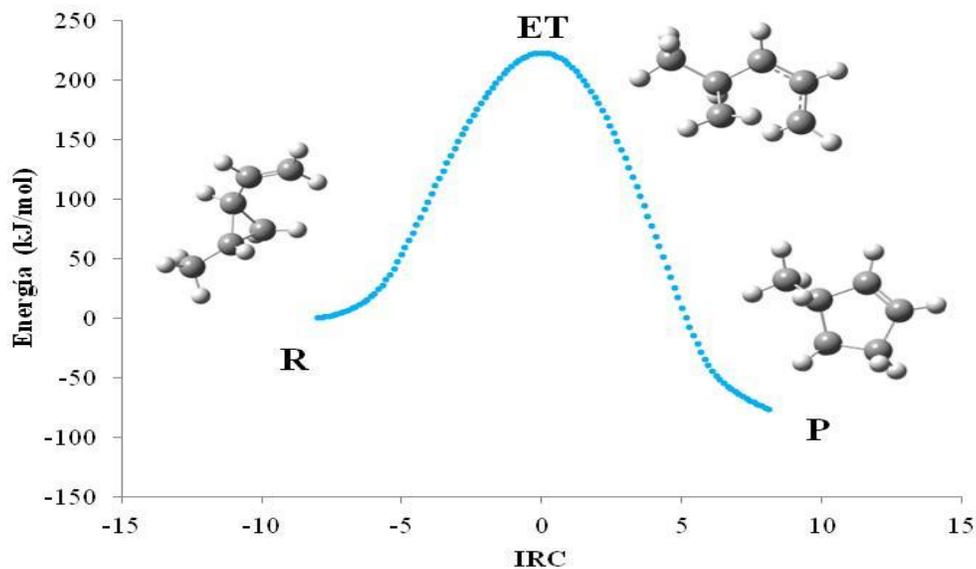


Figura 22. Perfil IRC para la reacción de isomerización térmica de *trans* 1-metil-2-vinilciclopropano en fase gaseosa al nivel de teoría PBE/PBE/6-31++G(d,p) a través del mecanismo A.

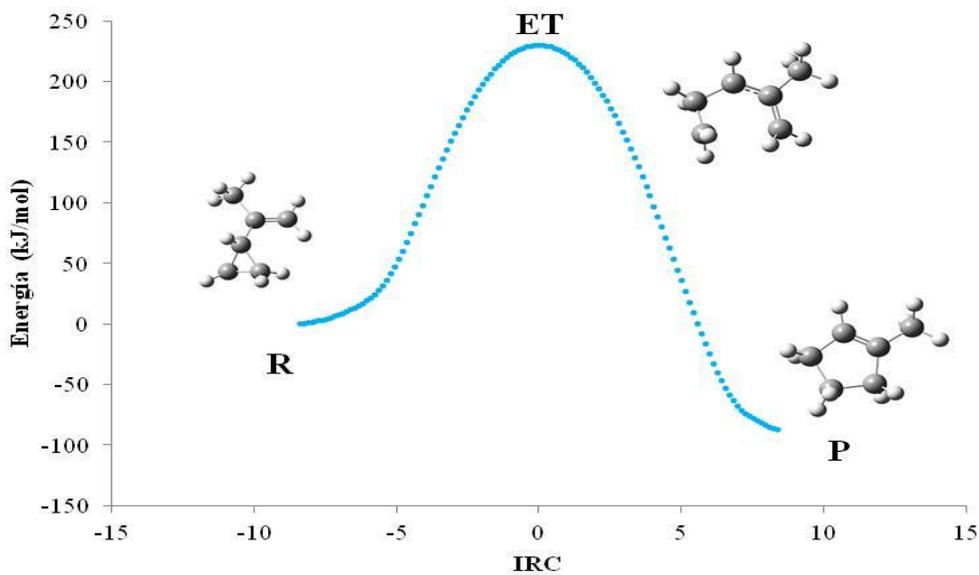


Figura 23. Perfil IRC para la reacción de isomerización térmica de isopropenilciclopropano en fase gaseosa al nivel de teoría PBE/PBE/6-31++G(d,p) a través del mecanismo A.

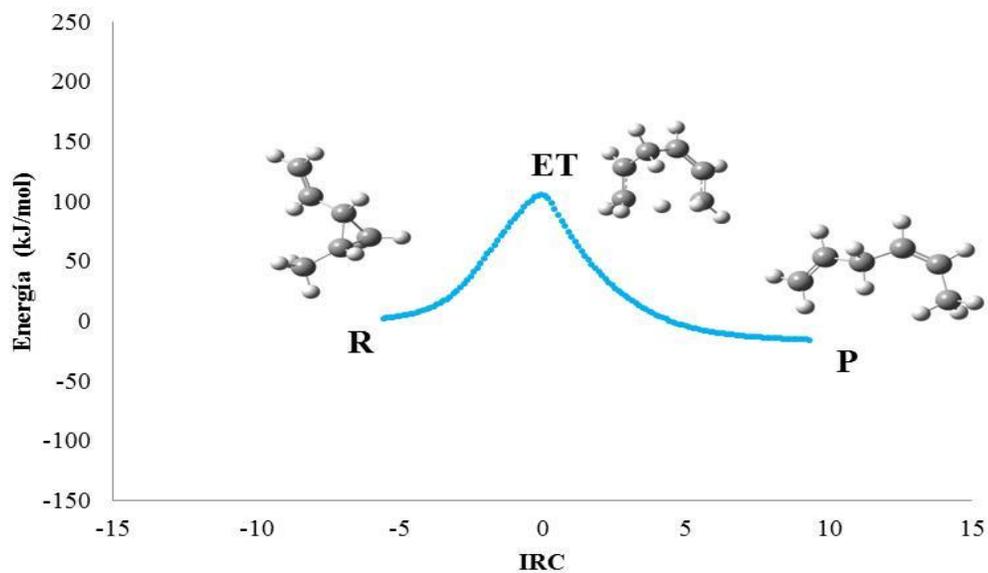


Figura24. Perfil IRC para la reacción de isomerización térmica de *cis* 1-metil-2-vinilciclopropano en fase gaseosa al nivel de teoría PBEPBE/6-31++G(d,p) a través del mecanismo B.

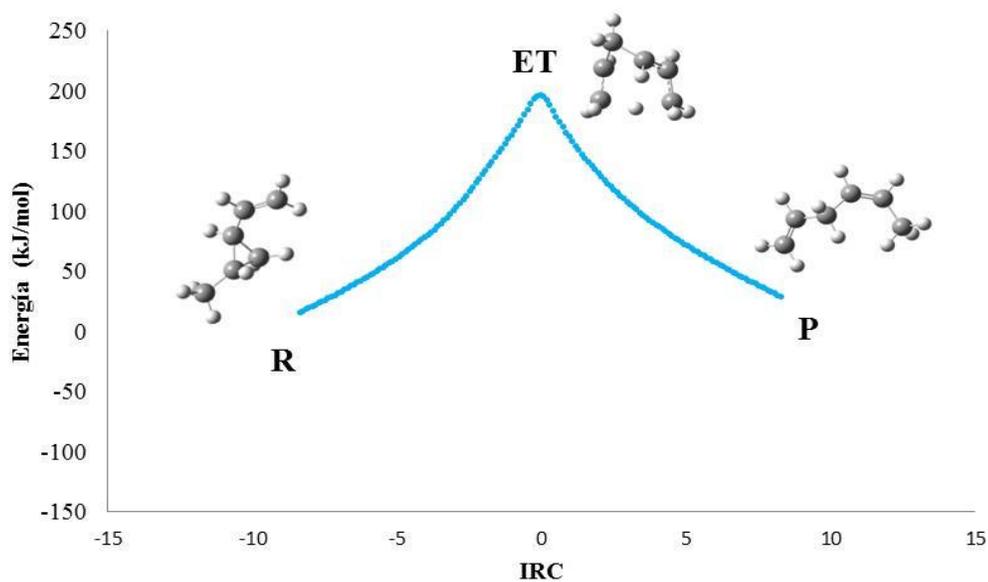


Figura 25. Perfil IRC para la reacción de isomerización térmica de *trans* 1-metil-2-vinilciclopropano en fase gaseosa al nivel de teoría PBEPBE/6-31++G(d,p) a través del mecanismo B.

Las formas de las curvas obtenidas son bastante similares en todos los casos de las reacciones que proceden a través del mecanismo A (figuras 15-23), que involucra la formación de un estado de transición cíclico de cuatro miembros, con barreras de energía próximas entre sí, y donde se observa que los ET propuestos son más parecidos conformacionalmente a los productos, lo que sugiere que los mismos son relativamente tardíos en la coordenada de reacción.

En el caso contrario, para las reacciones que involucran la apertura del anillo, que proceden mediante el mecanismo B a través de un estado de transición cíclico de seis miembros (figuras 24 y 25), se observan cambios en la curvatura de los perfiles de IRC, siendo éstas más agudas en comparación a los casos anteriores, lo cual se relaciona con la rapidez de las mismas y que, como confirman los cálculos mostrados hasta el momento, éstas son energéticamente favorecidas. Este hecho se hace evidente al observar que las barreras de energía de activación son menores con respecto a los mecanismos anteriores, y la diferencia de energía entre reactivos y productos se reduce. Por otro lado, los perfiles de IRC sugieren que estas reacciones son de tipo exotérmico, observándose que, en general, la energía de los productos es menor que la de los reactivos, excepto en el caso del *trans* 1-metil-2-vinilciclopropano para el cual se genera un producto de cadena abierta mediante apertura del anillo (mecanismo B), donde la energía de los reactivos es ligeramente menor a la de los productos, indicando que la reacción es endotérmica; esta diferencia puede ser atribuida al cambio conformacional producido para que ocurra la reacción, debido a la dificultad que representa la posición de los sustituyentes que hace necesario vencer una barrera rotacional de modo que se obtenga la disposición espacial adecuada para la formación del ET, ya que este compuesto presenta una configuración *trans*, donde los átomos directamente involucrados en el ET se encuentran en lados contrarios del plano formado por el anillo de ciclopropano.

### **Análisis de los parámetros estructurales**

En las figuras 26 y 27 se muestran las estructuras optimizadas de las especies involucradas en cada reacción en estudio, obtenidas al nivel de teoría DFT PBE/PBE1/6-31++G(d,p). El modelado de los estados de transición propuestos fue realizado siguiendo el protocolo de tránsito sincrónico cuadrático (QST3).

En las tablas 3 y 4 se muestran los parámetros geométricos de las estructuras optimizadas de reactivos, estados de transición y productos involucrados en las reacciones de isomerización térmica de la serie de vinilciclopropanos sustituidos en estudio, con respecto a las distancias interatómicas, ángulos de enlace y ángulos diedrales entre los átomos que conforman directamente el ET propuesto, de acuerdo a la numeración designada en las figuras 26 y 27.

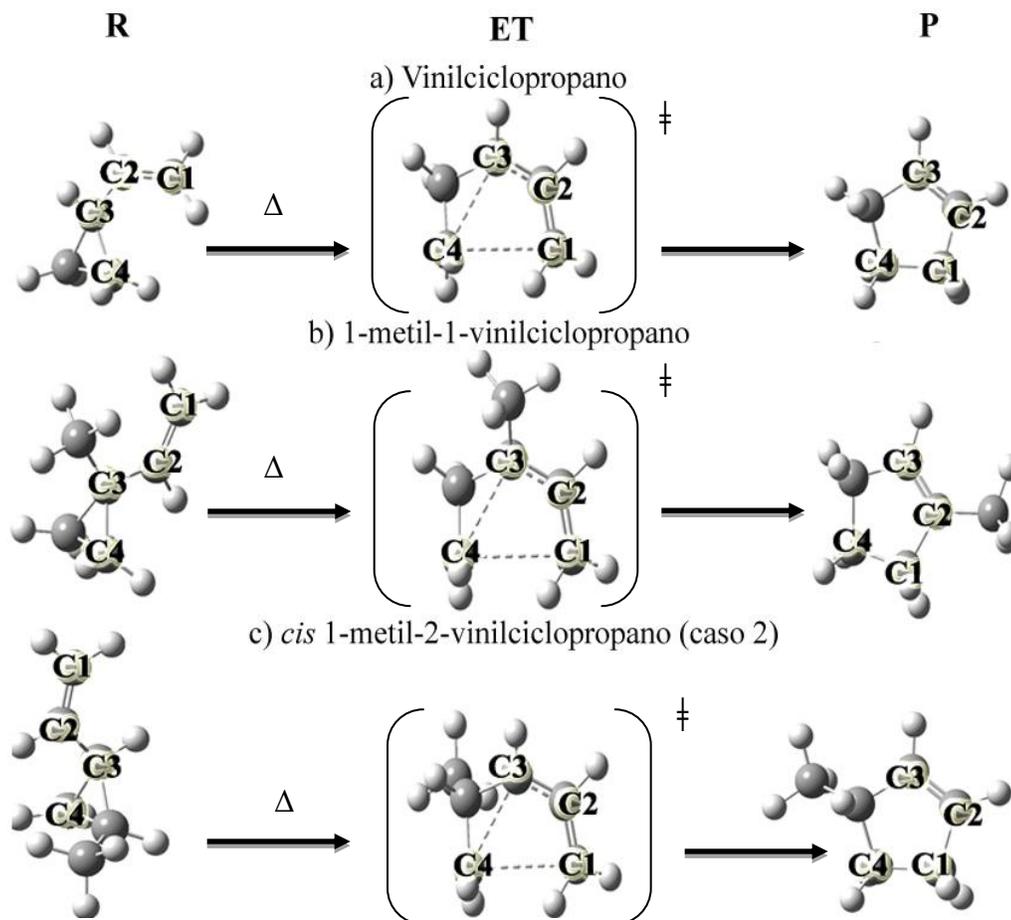


Figura 26. Estructuras optimizadas de reactivos (R), estados de transición (ET) y productos (P) para las reacciones de isomerización térmica unimolecular de



unimolecular de vinilciclopropanos sustituidos en fase gaseosa a través del mecanismo A, obtenidas al nivel de teoría PBE/PBE/6-31++G(d,p).

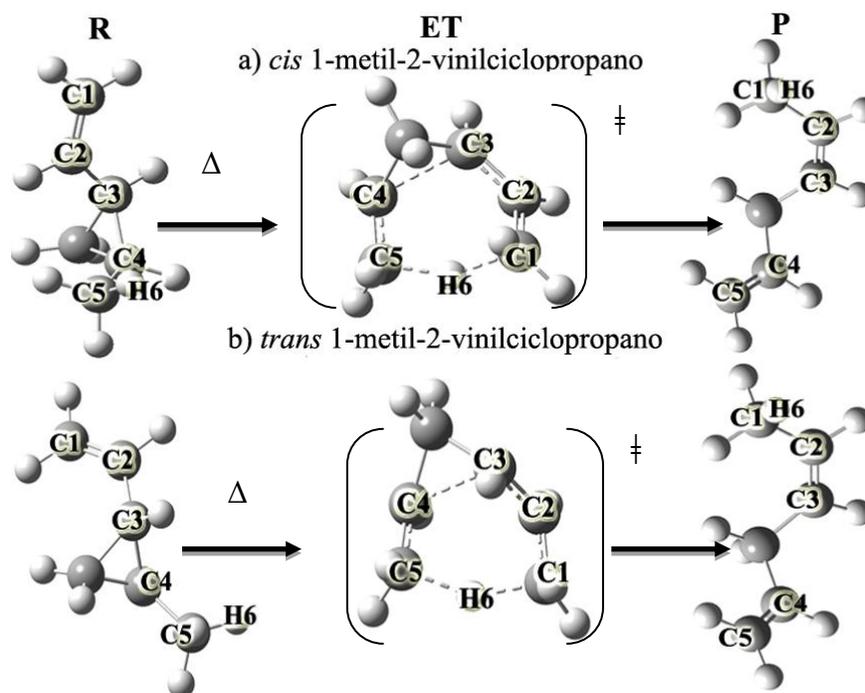


Figura 27. Estructuras optimizadas de reactivos (R), estados de transición (ET) y productos (P) para las reacciones de isomerización térmica unimolecular de vinilciclopropanos sustituidos en fase gaseosa a través del mecanismo B, obtenidas al nivel de teoría PBEPBE/6-31++G(d,p).

Tabla 3. Parámetros estructurales de reactivo (R), estado de transición (ET) y producto (P), para las reacciones de isomerización térmica de vinilciclopropanos sustituidos en fase gaseosa a 601,15 K y 0,05 atm, obtenidos al nivel de teoría PBEPBE/6-31++G(d,p) (mecanismo A).

<b>Vinilciclopropano</b>				
Distancias interatómicas (Å)				
Especies	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-C1
R	1,34639	1,48839	1,51218	3,13087
ET	1,38356	1,40277	2,34664	2,82887
P	1,51405	1,34772	2,40165	1,55425
Ángulos diedrales del ET (grados)				
C1-C2-C3-C4	C2-C3-C4-C1	C3-C4-C1-C2	C4-C1-C2-C3	
-1,74894	0,80108	-0,82484	1,47330	
Frecuencia imaginaria (cm <sup>-1</sup> )			376,59	

Tabla 3. Continuación

<b>1-metil-1-vinilciclopropano</b>				
Distancias interatómicas (Å)				
Especies	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-C1
R	1,33918	1,48660	1,53054	3,77477
ET	1,37806	1,40249	2,36671	2,77563
P	1,51198	1,34135	2,41434	1,55281
Ángulos diedrales del ET (grados)				
C1-C2-C3-C4	C2-C3-C4-C1	C3-C4-C1-C2	C4-C1-C2-C3	
-3,43445	1,57598	-1,62996	2,93800	
Frecuencia imaginaria (cm <sup>-1</sup> )			324,45	
<b>cis 1-metil-2-vinilciclopropano (2)</b>				
Distancias interatómicas (Å)				
Especies	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-C1
R	1,34831	1,47788	1,53011	3,81470
ET	1,38259	1,40461	2,33097	2,80589
P	1,51309	1,34455	2,39134	1,55071
Ángulos diedrales del ET (grados)				
C1-C2-C3-C4	C2-C3-C4-C1	C3-C4-C1-C2	C4-C1-C2-C3	
-3,81723	1,75848	-1,81505	3,22112	
Frecuencia imaginaria (cm <sup>-1</sup> )			368,29	
<b>Ciclopropilbut-1-eno</b>				
Distancias interatómicas (Å)				
Especies	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-C1
R	1,34856	1,48937	1,51270	3,14330
ET	1,38593	1,40106	2,36056	2,87544
P	1,51749	1,34726	2,39664	1,55744

Tabla 3. Continuación

Ángulos diedrales del ET (grados)				
C1-C2-C3-C4	C2-C3-C4-C1	C3-C4-C1-C2	C4-C1-C2-C3	

	-0,79529	0,35764	-0,36788	0,66433
Frecuencia imaginaria (cm-1)		324,08		
<b><i>cis</i> 1-metil-2-vinilciclopropano (1)</b>				
Distancias interatómicas (Å)				
Especies	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-C1
R	1,34856	1,48937	1,51270	3,14330
ET	1,37873	1,40835	2,38917	2,97656
P	1,51279	1,34810	2,41020	1,55705
Ángulos diedrales del ET (grados)				
C1-C2-C3-C4	C2-C3-C4-C1	C3-C4-C1-C2	C4-C1-C2-C3	
-1,27681	0,56176	-0,58190	1,03924	
Frecuencia imaginaria (cm-1)		260,33		
<b>1-isopropenil-1-metilciclopropano</b>				
Distancias interatómicas (Å)				
Especies	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-C1
R	1,34914	1,51000	1,51478	3,06322
ET	1,39041	1,41832	2,33575	2,73213
P	1,51919	1,35723	2,41356	1,54833
Ángulos diedrales del ET (grados)				
C1-C2-C3-C4	C2-C3-C4-C1	C3-C4-C1-C2	C4-C1-C2-C3	
-5,48744	2,73842	-2,80590	4,71035	
Frecuencia imaginaria (cm-1)		373,30		
<b><i>trans</i> 1-metil-2-vinilciclopropano</b>				
Distancias interatómicas (Å)				
Especies	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-C1
R	1,34708	1,48666	1,51613	3,12976
Tabla 3. Continuación				
ET	1,40908	1,38981	2,28497	2,62766
P	1,51405	1,34751	2,39260	1,55173
Ángulos diedrales del ET (grados)				
C1-C2-C3-C4	C2-C3-C4-C1	C3-C4-C1-C2	C4-C1-C2-C3	
1,01346	-0,52253	0,51904	-0,56480	

Frecuencia imaginaria (cm-1)		455,17		
<b>Isopropenilciclopropano</b>				
Distancias interatómicas (Å)				
Especies	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-C1
R	1,34953	1,49752	1,51078	3,09722
ET	1,37943	1,40981	2,33232	2,59569
P	1,52010	1,35133	2,39747	1,55033
Ángulos diedrales del ET (grados)				
C1-C2-C3-C4	C2-C3-C4-C1	C3-C4-C1-C2	C4-C1-C2-C3	
-4,28687	2,10649	-2,15205	3,62974	
Frecuencia imaginaria (cm-1)		452,84		

De acuerdo a los valores mostrados en la tabla 3, se puede observar que la longitud del enlace C1-C2 va elongándose de manera progresiva a medida que el proceso evoluciona desde reactivos hacia productos, esto se debe al cambio desde un doble enlace que inicialmente unía a estos dos átomos, hacia un enlace sencillo, en consecuencia, la ruptura de este doble enlace incrementa la distancia C1-C2, asociado a la posterior formación del enlace sencillo con el cambio de hibridación de  $sp^2$  a  $sp^3$  sobre C1. Con respecto a la longitud del enlace C2-C3, se produce una disminución en la distancia del enlace establecido entre estas especies al pasar de reactivos a ET, en este caso, el cambio de hibridación sobre C3 (de  $sp^3$  a  $sp^2$ ) genera una mayor densidad electrónica entre ambos, lo que implica una menor distancia de enlace. Los cambios más significativos ocurren entre C3-C4 y C4-C1, atribuibles a la apertura y expansión del anillo. En el caso de C3-C4, la formación del ET requiere la ruptura de dicho enlace, pasando de una longitud característica de un enlace sencillo C-C hasta una distancia interatómica que sugiere que no hay interacción entre ambos átomos como consecuencia de la apertura del anillo de ciclopropano. Por otro lado, el cambio más drástico es experimentado en cuanto a la distancia de C4-C1, que disminuye de manera muy marcada cuando ocurre la evolución desde reactivos (donde estos átomos no interactúan), hacia el estado de transición (en los cuales su cercanía es mayor), como consecuencia del cierre del anillo de ciclopenteno (expansión), hasta productos, donde la distancia es característica de un

enlace sencillo. Este comportamiento es común para todas las reacciones estudiadas que generan un producto cíclico (mecanismo A).

En lo concerniente a los ángulos diedrales, mostrados en la tabla 2, se puede inferir que la estructura de transición propuesta no es plana, lo cual se justifica por la naturaleza de los anillos de cuatro miembros, que deben adoptar una estructura donde se disminuya la tensión torsional y angular, colocando uno de sus átomos por fuera del plano (18). La frecuencia imaginaria observada se asocia a la ruptura del enlace C3-C4, la cual se hace más pequeña en la medida en que el enlace se encuentra más elongado en el ET.

En lo que respecta a las reacciones que involucran la formación de estados de transición de seis miembros (mecanismo B), los parámetros geométricos, que se muestran en la tabla 4, evidencian que en C1-C2 y C2-C3 existe una elongación y una disminución del tamaño del enlace, respectivamente, esto se debe al cambio de hibridación de  $sp^2$  a  $sp^3$  de C1, así como de  $sp^3$  a  $sp^2$  para C3 que, al igual que en el caso del mecanismo A, implica un aumento en la distancia de enlace al disminuir la densidad electrónica, y la consecuente reducción de esta distancia al aumentar dicha densidad. En el caso de C3-C4, se observa un aumento en su distancia interatómica, asociado a la ruptura que éste experimenta durante la apertura del anillo, y que se hace mucho mayor al completarse la formación del producto, donde este enlace no se encuentra. La disminución de la distancia interatómica en C4-C5 se debe, por otro lado, al cambio de hibridación de  $sp^3$  a  $sp^2$  que experimentan estos átomos. En el caso de C5-H6 y H6-C1, la tendencia a aumentar y disminuir, la distancia de los enlaces; está asociada con la migración hacia el C1 de un protón enlazado al C5. Los valores de la frecuencia imaginaria para estas reacciones están relacionados con este desplazamiento de H6, desde C5 hasta C1.

Tabla 4. Parámetros estructurales de reactivo (R), estado de transición (ET) y producto (P), para las reacciones de isomerización térmica de vinilciclopropanos sustituidos en fase gaseosa a 601,15 K y 0,05 atm, obtenidos al nivel de teoría PBEPBE/6-31++G(d,p) (mecanismo B).

<b><i>cis</i> 1-metil-2-vinilciclopropano</b>						
Distancias interatómicas (Å)						
Especies	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-C5	C5-H6	H6-C1
R	1,34488	1,47752	1,53447	1,51516	1,10308	4,38505
ET	1,41386	1,39425	2,01379	1,41821	1,35591	1,44077
P	1,50216	1,34683	2,50914	1,34084	5,17146	1,10486
Ángulos diedrales del ET (grados)						
C1-C2-C3-C4	C2-C3-C4-C5	C3-C4-C5-H6	C4-C5-H6-C1	C5-H6-C1-C2	H6-C1-C2-C3	
-43,16976	13,65973	-5,22996	39,57184	-61,71902	53,22478	
Frecuencia imaginaria (cm <sup>-1</sup> )					1061,50	
<b><i>trans</i> 1-metil-2-vinilciclopropano</b>						
Distancias interatómicas (Å)						
Especies	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-C5	C5-H6	H6-C1
R	1,34708	1,48666	1,53245	1,51431	1,10397	5,24370
ET	1,42761	1,40165	1,93239	1,42356	1,45290	1,45409
P	1,50362	1,34970	2,51034	1,34413	5,18303	1,10512
Ángulos diedrales del ET (grados)						
C1-C2-C3-C4	C2-C3-C4-C5	C3-C4-C5-H6	C4-C5-H6-C1	C5-H6-C1-C2	H6-C1-C2-C3	
-81,39349	78,52868	-45,80700	34,54593	-26,70074	52,98321	
Frecuencia imaginaria (cm <sup>-1</sup> )					1266,99	

### Análisis de cargas NBO

El análisis de las variaciones correspondientes a las densidades electrónicas durante el transcurso de la reacción para cada compuesto fue realizado en función de las cargas de orbitales naturales de enlace (NBO, por sus siglas en inglés), para los átomos que participan en la formación del estado de transición para la isomerización térmica en fase gaseosa de vinilciclopropanos sustituidos, siguiendo la numeración asignada en las

figuras 12 y 13, dichos valores se muestran en las tablas 5 y 6. Para una mejor comprensión del cambio suscitado en las cargas NBO de cada átomo durante la formación del ET, fue calculada una diferencia:

$$\Delta q = q_{ET} - q_R \quad [\text{Ec. 20}]$$

donde  $q_{ET}$  y  $q_R$  corresponden a la carga del átomo en el ET y reactivo, respectivamente.

El resultado de esta diferencia se muestra en las figuras 28 y 29, donde se indica la variación de las cargas NBO en las estructuras de transición para cada mecanismo.

Tabla 5. Cargas NBO del reactivo (R), estado de transición (ET) y producto (P) obtenidos para la reacción de isomerización térmica de vinilciclopropanos sustituidos al nivel de teoría PBEPBE/6-31++G(d,p) (mecanismo A).

<b>Vinilciclopropano</b>				
<b>Especies</b>	C1	C2	C3	C4
<b>R</b>	-0,457	-0,224	-0,318	-0,477
<b>ET</b>	-0,467	-0,291	-0,204	-0,409
<b>P</b>	-0,507	-0,234	-0,234	-0,476
<b>1-metil-1-vinilciclopropano</b>				
<b>Especies</b>	C1	C2	C3	C4
<b>R</b>	-0,472	-0,211	-0,133	-0,459
<b>ET</b>	-0,464	-0,288	0,010	-0,434
<b>P</b>	-0,467	-0,448	0,752	-0,358
<b>cis 1-metil-2-vinilciclopropano (2)</b>				
<b>Especies</b>	C1	C2	C3	C4
<b>R</b>	-0,461	-0,227	-0,302	-0,463
Tabla 5. Continuación				
<b>Especies</b>	C1	C2	C3	C4
<b>ET</b>	-0,470	-0,289	-0,200	-0,403
<b>P</b>	-0,444	-0,025	-0,282	-0,631
<b>Ciclopropilbut-1-eno</b>				
<b>Especies</b>	C1	C2	C3	C4
<b>R</b>	-0,224	-0,232	-0,310	-0,478
<b>ET</b>	-0,223	-0,291	-0,199	-0,430

<b>P</b>	-0,310	-0,225	-0,227	-0,469
<b><i>cis</i> 1-metil-2-vinilciclopropano (1)</b>				
<b>Especies</b>	<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>C3</b>	<b>C4</b>
<b>R</b>	-0,461	-0,227	-0,302	-0,267
<b>ET</b>	-0,478	-0,289	-0,228	-0,155
<b>P</b>	-0,498	-0,232	-0,232	-0,284
<b>1-isopropenil-1-metilciclopropano</b>				
<b>Especies</b>	<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>C3</b>	<b>C4</b>
<b>R</b>	-0,451	-0,011	-0,126	-0,466
<b>ET</b>	-0,470	-0,088	0,017	-0,428
<b>P</b>	-0,483	-0,037	-0,037	-0,471
<b><i>trans</i> 1-metil-2-vinilciclopropano</b>				
<b>Especies</b>	<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>C3</b>	<b>C4</b>
<b>R</b>	-0,462	-0,222	-0,311	-0,470
<b>ET</b>	-0,433	-0,314	-0,174	-0,390
<b>P</b>	-0,506	-0,228	-0,228	-0,466
<b>Isopropenilciclopropano</b>				
<b>Especies</b>	<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>C3</b>	<b>C4</b>
<b>R</b>	-0,458	-0,027	-0,302	-0,474
<b>ET</b>	-0,463	-0,093	-0,202	-0,402
<b>P</b>	-0,491	-0,031	-0,238	-0,473

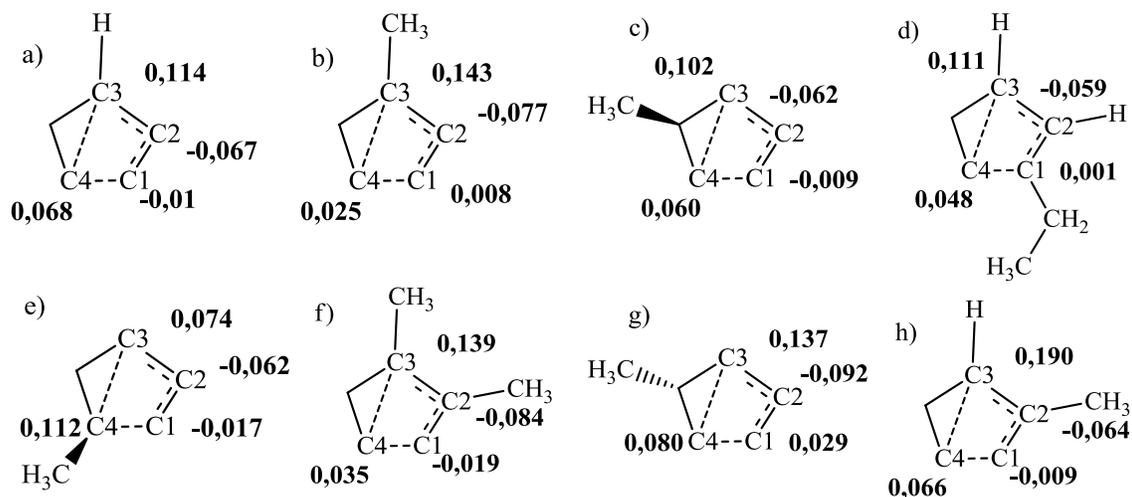


Figura 28. Variación de las cargas NBO de los átomos que conforman la estructura del ET con respecto a los reactivos: a) vinilciclopropano, b) 1-metil-1-vinilciclopropano, c) cis 1-metil-2-vinilciclopropano (caso 2) d) ciclopropilbut-1-eno e) cis 1-metil-2-vinilciclopropano (caso 1) f) 1-isopropenil-1-metilciclopropano, g) trans 1-metil-2-vinilciclopropano y h) isopropenilciclopropano, de acuerdo con el mecanismo A.

Tabla 6. Cargas NBO de reactivo (R), estado de transición (ET) y producto (P) obtenidos para la reacción de isomerización térmica de vinilciclopropanos sustituidos al nivel de teoría PBEPBE/6-31++G(d,p) (mecanismo B).

<i>cis-1-metil-2-vinilciclopropano</i>						
<b>Especies</b>	C1	C2	C3	C4	C5	H6
<b>R</b>	-0,461	-0,227	-0,302	-0,267	-0,696	0,245
<b>ET</b>	-0,632	-0,245	-0,251	-0,197	-0,670	0,253
<b>P</b>	-0,727	-0,228	-0,228	-0,211	-0,455	0,249
<i>trans-1-metil-2-vinilciclopropano</i>						
<b>Especies</b>	C1	C2	C3	C4	C5	H6
<b>R</b>	-0,462	-0,222	-0,311	-0,262	-0,694	0,243
<b>ET</b>	-0,641	-0,261	-0,222	-0,190	-0,661	0,222
<b>P</b>	-0,727	-0,228	-0,228	-0,211	-0,455	0,249

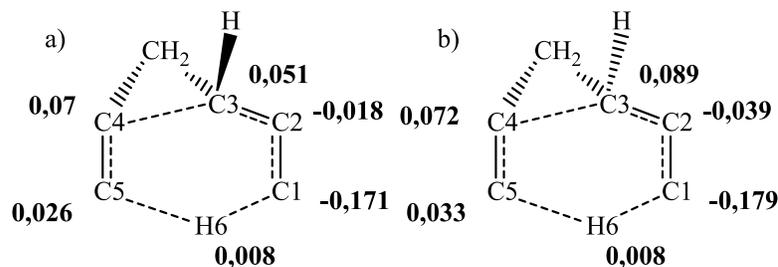


Figura 29. Variación de las cargas NBO de los átomos que conforman la estructura del ET con respecto a los reactivos: a) *cis* 1-metil-2-vinilciclopropanoy b) *trans* 1-metil-2-vinilciclopropanode acuerdo con el mecanismo B

De manera general puede observarse que, en lo referente a las reacciones que involucran estados de transición de cuatro miembros, los cambios más importantes se obtuvieron para el átomo C3, con la formación de una significativa carga parcial positiva sobre este, producto de la elongación del enlace C3-C4. Se puede apreciar la diferencia en las cargas que corresponden a estos dos átomos, siendo C3 el que presenta las variaciones de carga más positivas, indicando que el enlace está polarizado en el sentido  $C3^{\delta+} \text{ --- } C4^{\delta-}$ , con una deslocalización de densidad electrónica hacia C4.

Al comparar los resultados obtenidos para C1 y C2, este último presenta variaciones de densidad electrónica más significativas que generan la formación de una carga parcial negativa, esto ocurre debido a la disminución de densidad electrónica suscitada en el primero a causa de la elongación del doble enlace C1-C2, por lo cual C2 experimenta un aumento de densidad electrónica en torno a él al existir un doble enlace parcialmente formado y uno parcialmente roto a cada lado del mismo, con la consecuente disminución en su carga NBO; generándose una polarización del enlace en el sentido  $C1^{\delta+} \text{ --- } C2^{\delta-}$ .

Con respecto a los compuestos que conducen a la formación de estructuras de transición de seis miembros, el comportamiento es bastante similar en lo que concierne a los átomos que constituyen la estructura común del vinilciclopropano propiamente dicho. Puede observarse la presencia de una carga parcial negativa que reside sobre el átomo

C1, esencial para que sea posible la migración de H6 en el momento en el que ocurre la deslocalización de la densidad de carga de manera posterior a la elongación del enlace C3-C4.

En las tablas 7 y 8 se muestra la variación de los órdenes de enlace para cada uno de los involucrados en la formación del ET, así como el porcentaje de evolución (% *Ev*) de cada uno de ellos y la sincronicidad (*S<sub>y</sub>*) de cada proceso.

Tabla 7. Órdenes de enlace para reactivos (R), estados de transición (ET) y productos (P) obtenidos para la reacción de isomerización térmica de vinilciclopropanos sustituidos a los niveles de teoría PBE/6-31++G(d,p) (mecanismo A).

<b>Vinilciclopropano</b>					
Enlace	R	ET	P	% <i>Ev</i>	<i>S<sub>y</sub></i>
C1-C2	1,9567	1,5899	1,0348	39,7874	0,9109
C2-C3	1,0445	1,4461	1,9102	46,3902	
C3-C4	0,9826	0,4718	0,0085	52,4381	
C4-C1	0,0402	0,3553	1,0054	32,6461	
<b>1-metil-1-vinilciclopropano</b>					
Enlace	R	ET	P	% <i>Ev</i>	<i>S<sub>y</sub></i>
C1-C2	1,9342	1,6019	1,0349	36,9510	0,8906
C2-C3	1,0472	1,3958	1,8468	43,5968	
C3-C4	0,9342	0,4410	0,0091	53,3132	
C4-C1	0,0402	0,3553	1,0054	32,6461	
<b><i>cis</i>-1-metil-2-vinilciclopropano (2)</b>					
Enlace	R	ET	P	% <i>Ev</i>	<i>S<sub>y</sub></i>
C1-C2	1,9325	1,5994	1,0339	37,0688	0,9037
C2-C3	1,0717	1,4357	1,9133	43,2510	
C3-C4	0,9406	0,4794	0,0089	49,5009	

Tabla 7. Continuación

C4-C1	0,0430	0,3544	1,0079	32,2728	
<b>Ciclopropilbut-1-eno</b>					
Enlace	R	ET	P	% Ev	$S_y$
C1-C2	1,9005	1,5422	1,0164	40,5271	
C2-C3	1,0435	1,4545	1,9124	47,3012	0,9013
C3-C4	0,9836	0,4644	0,0085	53,2458	
C4-C1	0,0062	0,3423	0,9922	34,0872	
<b><i>cis</i>-1-metil-2-vinilciclopropano (1)</b>					
Enlace	R	ET	P	%Ev	$S_y$
C1-C2	1,9325	1,6195	1,0352	34,8824	
C2-C3	1,0717	1,4127	1,9100	40,6776	0,8692
C3-C4	0,9338	0,4568	0,0088	51,5676	
C4-C1	0,0423	0,3000	0,9934	27,0949	
<b>1-isopropenil-1-metilciclopropano</b>					
Enlace	R	ET	P	% Ev	$S_y$
C1-C2	1,9091	1,5358	1,0174	41,8639	
C2-C3	0,9915	1,3794	1,7878	48,7128	
C3-C4	0,9719	0,4389	0,0086	55,3306	0,9081
C4-C1	0,0041	0,3748	1,0067	36,9739	
<b><i>trans</i> 1-metil-2-vinilciclopropano</b>					
Enlace	R	ET	P	%Ev	$S_y$
C1-C2	1,9491	1,4402	1,0341	55,6175	
C2-C3	1,0498	1,5454	1,9130	57,4143	
C3-C4	0,9701	0,3807	0,0089	61,3192	0,9681
C4-C1	0,0089	0,5312	1,0078	52,2875	

Tabla 7. Continuación

<b>Isopropenilciclopropano</b>					
Enlace	R	ET	P	% $E_v$	$S_y$
C1-C2	1,895	1,535	1,0159	40,9510	0,9207
C2-C3	1,0213	1,4121	1,8467	47,3467	
C3-C4	0,9846	0,4685	0,0081	52,8520	
C4-C1	0,0062	0,3864	1,0081	37,9479	

Tabla 8. Órdenes de enlace para reactivos (R), estados de transición (ET) y productos (P) obtenidos para la reacción de isomerización térmica de vinilciclopropanos sustituidos a los niveles de teoría PBE/6-31++G(d,p) (mecanismo B).

<b><i>cis</i>-1-metil-2-vinilciclopropano</b>					
Enlace	R	ET	P	% $E_v$	$S_y$
C1-C2	1,9325	1,3798	1,0545	62,9499	0,9319
C2-C3	1,0716	1,4987	1,9161	50,5743	
C3-C4	0,9339	0,4094	0,0122	56,9057	
C4-C5	1,0258	1,3790	1,9780	37,0930	
C5-H6	0,9197	0,4895	0,0002	46,7863	
H6-C1	0,0001	0,4005	0,9080	44,1018	
<b><i>trans</i> 1-metil-2-vinilciclopropano</b>					
Enlace	R	ET	P	% $E_v$	$S_y$
C1-C2	1,9491	1,3671	1,0545	65,0570	0,9285
C2-C3	1,0498	1,4413	1,9161	45,1922	
C3-C4	0,9326	0,444	0,0122	53,0856	
C4-C5	1,0270	1,3800	1,9780	37,1188	
C5-H6	0,9208	0,4545	0,0002	50,6517	
H6-C1	0,0006	0,4508	0,9080	49,6143	

Al observar lo mostrado en las tablas 7 y 8, puede notarse que la sincronidad en todos los casos es menor a la unidad ( $S_y < 1$ ), lo cual indica que los mecanismos son asincrónicos, concordando con lo esperado para un mecanismo concertado. Los valores de

sincronicidad decrecen en el orden: *trans* 1-metil-2-vinilciclopropano, isopropenilciclopropano, vinilciclopropano, 1-isopropenil-1-metilciclopropano, *cis* 1-metil-2-vinilciclopropano (caso 2), ciclopropilbut-1-eno, 1-metil-1-vinilciclopropano y *cis* 1-metil-2-vinilciclopropano (caso 1) para el mecanismo A, y *cis* 1-metil-2-vinilciclopropano, seguido de *trans* 1-metil-2-vinilciclopropano para el mecanismo B. No se observa una tendencia definida, sin embargo, algunos de los compuestos que poseen los mayores valores de sincronidad muestran también las energías de activación de mayor magnitud.

Para los estados de transición de 4 miembros, el enlace que experimenta la mayor evolución es el C3-C4, uno de los tres enlaces que conforman el anillo de ciclopropano, y que en esta reacción unimolecular experimenta una ruptura para proceder con la expansión de la estructura. El porcentaje de evolución de este enlace, al ser mayor que los demás, sugiere que este es el paso determinante para los mecanismos de reacción que siguen este patrón. La evolución de los enlaces restantes se debe al desplazamiento de los enlaces (entre los átomos C1, C2 y C3) y la formación de un nuevo enlace (C4-C1). La ruptura y formación de los enlaces se evidencian al observar los valores para los órdenes de enlace de C3-C4 y C4-C1, respectivamente, debido a la disminución del valor del mismo al pasar de R a ET en el primer caso, y el aumento progresivo de dicho orden en lo que al segundo respecta.

En cuanto al mecanismo de las reacciones que experimentan el *trans* 1-metil-2-vinilciclopropano y *cis* 1-metil-2-vinilciclopropano (mecanismo B), el enlace cuya transformación ocurre en un mayor porcentaje es C1-C2. De acuerdo con lo mostrado por los cálculos de IRC y la tabla 8, este doble enlace se convierte en un enlace  $\sigma$ , y en el estado de transición, cuando se encuentra parcialmente roto, el átomo H6 es atraído hacia C1. Este porcentaje de evolución, de más de 60%, indica que este es el paso determinante en las reacciones que generan productos de cadena abierta. El cambio observado en el orden de enlace para C3-C4 muestra que ocurre una ruptura entre estos dos átomos, y este proceso representa el segundo porcentaje de evolución

más alto dentro de este mecanismo. Por otro lado, la tabla 8 muestra que para C5-H6 también se da una disminución del orden de enlace, cambiando desde valores alrededor de 0,9 hasta aproximarse a 0, evidenciando así la ruptura del mismo. Para H6-C1, por el contrario, se observa un aumento en el orden de enlace, que se debe al enlace que se forma en el producto final. Para C2-C3 y C4-C5, se registraron aumentos hasta alcanzar un valor cercano a 2, que indica la transición desde un enlace sencillo a uno doble.

### Índices de reactividad global

Los cambios suscitados en las moléculas a lo largo de una reacción química ocurren sobre la manera en la que están distribuidos los electrones en estas estructuras, provocando rearrreglos en las mismas, como sucede en el caso de la isomerización unimolecular. El comportamiento de las moléculas depende enteramente de esta distribución, y ésta a su vez determina la forma en la que los electrones van a interactuar con su entorno.

Por esta razón, al ser un factor tan importante a la hora de entender el desarrollo de las reacciones de la serie de vinilciclopropanos sustituidos en estudio, fue realizado el cálculo de los índices globales de reactividad, que se muestran en las tablas 9 y 10.

Tabla 9. Índices de reactividad global para los átomos que participan en las reacciones de isomerización térmica de vinilciclopropanos sustituidos mediante el mecanismo A.

Especie	<i>E</i>	<i>PI</i>	<i>AE</i>	$\mu$	$\eta$	<i>S</i>	$\alpha_o$
<b>Vinilciclopropano</b>							
Reactivo							
Catión	-194,7045						
Neutro	-195,0331	0,3286	-0,0226	-0,1530	0,1756	5,6947	3875,5072
Anión	-195,0105						
ET							
Catión	-194,6864						
Neutro	-194,9488	0,2624	0,0148	-0,1386	0,1238	8,0764	6795,7624
Anión	-194,9636						

Tabla 9. Continuación

		Producto						
Catión	-234,0293							
Neutro	-234,2268	0,197503	0,0867	-0,1421	0,0554	18,0571		-
Anión	-234,3135							
<b>1-metil-1-vinilciclopropano</b>								
		Reactivo						
Catión	-233,9847							
Neutro	-234,2983	0,3137	-0,0204	-0,1466	0,1670	5,9865	5939,4420	
Anión	-234,2779							
		ET						
Catión	-233,9654							
Neutro	-234,2157	0,2503	0,0110	-0,1307	0,1196	8,3601	9375,2274	
Anión	-234,2268							
		Producto						
Catión	-234,0293							
Neutro	-234,2268	0,197503	0,0867	-0,1421	0,0554	18,0571		-
Anión	-234,3135							
<b>cis1-metil-2-vinilciclopropano (2)</b>								
		Reactivo						
Catión	-233,9854							
Neutro	-234,2969	0,3115	-0,0204	-0,1455	0,1660	6,0255	6088,3699	
Anión	-234,2764							
		ET						
Catión	-233,9520							
Neutro	-234,2131	0,2610	0,0123	-0,1367	0,1243	8,0420	5599,6574	
Anión	-234,2254							
		Producto						
Catión	-234,0112							
Neutro	-234,3300	0,3188	-0,0213	-0,1487	0,1701	5,8792		-
Anión	-234,3087							
<b>Ciclopropilbut-1-eno</b>								
		Reactivo						
Catión	-273,2498							
Neutro	-273,5578	0,3081	-0,0181	-0,1450	0,1631	6,1317	8340,1566	
Anión	-273,5397							



Tabla 9. Continuación

ET							
Catión	-273,2275						
Neutro	-273,4736	0,2461	0,0175	-0,1318	0,1143	8,7503	12583,2975
Anión	-273,4911						
Producto							
Catión	-273,2744						
Neutro	-273,5896	0,3151	-0,0201	-0,14749	0,16762	5,96584	-
Anión	-273,5694						
<b><i>cis</i>1-metil-2-vinilciclopropano (1)</b>							
Reactivo							
Catión	-233,9854						
Neutro	-234,2969	0,3115	-0,0204	-0,1455	0,1660	6,0253	6088,3699
Anión	-234,2764						
ET							
Catión	-233,9694						
Neutro	-234,2115	0,2421	0,0168	-0,1295	0,1126	8,8799	10243,7408
Anión	-234,2283						
Producto							
Catión	-234,0103						
Neutro	-234,3299	0,3196	-0,0207	-0,1494	0,1702	5,8767	-
Anión	-234,3092						
<b>1-isopropenil-1-metilciclopropano</b>							
Reactivo							
Catión	-273,2428						
Neutro	-273,5595	0,3166	-0,0196	-0,1485	0,1681	5,9475	7460,5207
Anión	-273,5398						
ET							
Catión	-273,2279						
Neutro	-273,4761	0,2482	0,0073	-0,1278	0,1204	8,3037	11958,7118
Anión	-273,4834						
Producto							
Catión	-273,3089						
Neutro	-273,6008	0,2919	-0,0205	-0,1357	0,1562	6,4030	-
Anión	-273,5803						



Tabla 9. Continuación

<b><i>trans</i> 1-metil-2-vinilciclopropano</b>							
Reactivo							
Catión	-233,9804						
Neutro	-234,2964	0,3160	-0,0212	-0,1474	0,1686	5,9319	5892,0803
Anión	-234,2753						
ET							
Catión	-233,9403						
Neutro	-234,2103	0,2700	0,0167	-0,1434	0,1266	7,8969	8205,0556
Anión	-234,2270						
Producto							
Catión	-234,012						
Neutro	-234,3301	0,3185	-0,0213	-0,1486	0,1699	5,8845	-
Anión	-234,3087						
<b>Isopropenilciclopropano</b>							
Reactivo							
Catión	-233,9807						
Neutro	-234,2984	0,3178	-0,0204	-0,1487	0,1690	5,9154	5570,3535
Anión	-234,2781						
ET							
Catión	-233,9519						
Neutro	-234,2105	0,2586	0,0152	-0,1369	0,1217	8,2174	8659,7692
Anión	-234,2257						
Producto							
Catión	-234,0293						
Neutro	-234,3352	0,3060	-0,0217	-0,1421	0,1638	6,1035	-
Anión	-234,3135						

Tabla 10. Índices de reactividad global para los átomos que participan en las reacciones de isomerización térmica de vinilciclopropanos sustituidos mediante el mecanismo B.

Especie	<i>E</i>	<i>PI</i>	<i>AE</i>	$\mu$	$\eta$	<i>S</i>	$\alpha_o$
<b><i>cis</i>1-metil-2-vinilciclopropano</b>							
Reactivo							
Catión	-233,9854						
Neutro	-234,2969	0,3115	-0,0204	-0,1455	0,1660	6,0256	6088,3699
Anión	-234,2764						

Tabla 10. Continuación

ET							
Catión	-233,9593						
Neutro	-234,2520	0,2927	0,0244	-0,1586	0,1341	7,4554	6836,7016
Anión	-234,2312						
Producto							
Catión	-233,9817						
Neutro	-234,2995	0,3179	-0,0208	-0,1485	0,1693	5,9057	-
Anión	-234,2787						
<b><i>trans</i> 1-metil-2-vinilciclopropano</b>							
Reactivo							
Catión	-233,9804						
Neutro	-234,2964	0,3160	-0,0212	-0,1474	0,1686	5,9319	5892,0803
Anión	-234,2753						
ET							
Catión	-233,9131						
Neutro	-234,2145	0,3014	-0,0214	-0,1400	0,1614	6,1961	6914,1372
Anión	-234,1931						
Producto							
Catión	-233,9654						
Neutro	-234,2995	0,3341	-0,0208	-0,1567	0,1774	5,6360	-
Anión	-234,2787						

El potencial químico electrónico ( $\mu$ ) es un parámetro que indica la tendencia que posee una molécula en cuanto a la ganancia o pérdida de electrones: un valor de  $\mu$  negativo implica que la molécula es un buen aceptor de electrones y, a medida que los valores son más positivos, incrementa su carácter donador. Visto desde otra perspectiva, los valores más positivos de  $\mu$  se asocian con la menor estabilidad de una molécula y, en consecuencia, su mayor reactividad. De acuerdo con lo reportado en la tabla 9, el potencial químico electrónico de esta serie de vinilciclopropanos sustituidos incrementa en el orden vinilciclopropano, isopropenilciclopropano, 1-isopropenil-1-metilciclopropano, *trans* 1-metil-2-vinilciclopropano, 1-metil-1-vinilciclopropano, *cis* 1-metil-2-vinilciclopropano (1), *cis* 1-metil-2-vinilciclopropano (2), ciclopropilbut-1-eno para las reacciones involucradas en el mecanismo A; y *trans* 1-metil-2-

vinilciclopropano, *cis* 1-metil-2-vinilciclopropano para el mecanismo B. Estos resultados sugieren que el alargamiento de la cadena vinílica se asocia con una mayor reactividad para las reacciones que transcurren mediante la vía mecanística A, indicado por el valor más positivo de  $\mu$  paraciclopropilbut-1-eno. La sustitución en la posición  $\beta$  al carbono vinílico también favorece la reactividad de esta serie de vinilciclopropanos sustituidos para ambos mecanismos, tal es el caso de *cis* 1-metil-2-vinilciclopropano, que representa la especie con la mayor magnitud de  $\mu$  para el mecanismo B, mientras que en el mecanismo A su valor de  $\mu$  es el segundo más positivo. Con respecto a los ET, las magnitudes de  $\mu$  siguen el orden creciente *trans* 1-metil-2-vinilciclopropano, vinilciclopropano, isopropenilciclopropano, *cis* 1-metil-2-vinilciclopropano (2), ciclopropilbut-1-eno, 1-metil-1-vinilciclopropano, *cis* 1-metil-2-vinilciclopropano (1), 1-isopropenil-1-metilciclopropano para las reacciones involucradas en el mecanismo A; y *cis* 1-metil-2-vinilciclopropano, *trans* 1-metil-2-vinilciclopropano para el mecanismo B, sugiriendo que 1-isopropenil-1-metilciclopropano es el ET más reactivo para el mecanismo A, y *trans* 1-metil-2-vinilciclopropano para el mecanismo B.

La blandura, por su parte, es un índice relacionado de igual modo con la facilidad que tienen las moléculas para reaccionar, pero atribuible a una brecha escasa HOMO-LUMO. Los valores de blandura se incrementan en el orden: vinilciclopropano, isopropenilciclopropano, *trans* 1-metil-2-vinilciclopropano, 1-isopropenil-1-metilciclopropano, 1-metil-1-vinilciclopropano, *cis* 1-metil-2-vinilciclopropano (1), *cis* 1-metil-2-vinilciclopropano (2), ciclopropilbut-1-eno para las reacciones que transcurren mediante el mecanismo A; y *trans* 1-metil-2-vinilciclopropano, *cis* 1-metil-2-vinilciclopropano para aquellas que siguen el mecanismo B. Se puede observar que el alargamiento de la cadena vinílica, como ocurre en el caso del ciclopropilbut-1-eno, favorece la blandura global dentro de esta serie de compuestos, en contraste con el vinilciclopropano, el compuesto considerado como referencia, y cuyo índice de blandura global representa el menor valor entre todas las especies. La sustitución en el carbono  $\beta$  al enlace vinílico, como se puede apreciar en los casos que involucran al *cis* 1-metil-2-vinilciclopropano, favorece la blandura; no así en el isómero *trans*, cuyos índices de *S*

para ambos mecanismos no son favorables. Al ser especies más reactivas por naturaleza, se observa que los valores de blandura para todos los ET en esta serie de compuestos son de mayor magnitud a aquellos correspondientes a los reactivos, y siguen el orden creciente *trans* 1-metil-2-vinilciclopropano, *cis* 1-metil-2-vinilciclopropano (2), vinilciclopropano, isopropenilciclopropano, , 1-isopropenil-1-metilciclopropano, 1-metil-1-vinilciclopropano, ciclopropilbut-1-eno, *cis* 1-metil-2-vinilciclopropano (1) para las reacciones que transcurren mediante el mecanismo A; y *trans* 1-metil-2-vinilciclopropano, *cis* 1-metil-2-vinilciclopropano para aquellas que siguen el mecanismo B.

La dureza, por el contrario, es indicativa de la resistencia que presentan las moléculas a modificar tanto su densidad como su distribución electrónica, dada por una amplia brecha HOMO-LUMO, y representa el inverso de la blandura. En este sentido, los valores de dureza calculados para estos vinilciclopropanos sustituidos siguen un orden inverso a los índices de blandura. De manera creciente: ciclopropilbut-1-eno, *cis* 1-metil-2-vinilciclopropano (2), *cis* 1-metil-2-vinilciclopropano (1), 1-metil-1-vinilciclopropano, 1-isopropenil-1-metilciclopropano, *trans* 1-metil-2-vinilciclopropano, isopropenilciclopropano y vinilciclopropano para las reacciones que siguen el mecanismo A; y *cis* 1-metil-2-vinilciclopropano, *trans* 1-metil-2-vinilciclopropano para aquellas que transcurren mediante el mecanismo B. El mayor valor de dureza encontrado dentro de esta serie de compuestos corresponde al vinilciclopropano y, en consecuencia, el menor índice de dureza se asocia con el ciclopropilbut-1-eno, indicando, nuevamente, que el alargamiento de la cadena vinílica favorece la reactividad de los compuestos, así como la sustitución en el carbono  $\beta$  al vinílico en posición *cis*. Para los estados de transición, la dureza se incrementa en el orden *cis* 1-metil-2-vinilciclopropano (1), ciclopropilbut-1-eno, *cis* 1-metil-2-vinilciclopropano (2), 1-metil-1-vinilciclopropano, 1-isopropenil-1-metilciclopropano, isopropenilciclopropano, vinilciclopropano, *trans* 1-metil-2-vinilciclopropano para las reacciones que siguen el mecanismo A; y *cis* 1-metil-2-vinilciclopropano, *trans* 1-metil-2-vinilciclopropano para aquellas que transcurren mediante el mecanismo B.

La reactividad está ligada, además, al concepto de polarizabilidad; que se define como una magnitud que indica la medida en la que una nube electrónica se distorsiona a causa de la presencia de un campo eléctrico. Moléculas que sean consideradas como “blandas” serán más polarizables. Los valores de polarizabilidad disminuyen en el orden: ciclopropilbut-1-eno, 1-isopropenil-1-metilciclopropano, *cis* 1-metil-2-vinilciclopropano (1), *cis* 1-metil-2-vinilciclopropano (2), 1-metil-1-vinilciclopropano, *trans* 1-metil-2-vinilciclopropano, isopropenilciclopropano y vinilciclopropano para las reacciones que siguen la vía mecanística A; y *cis* 1-metil-2-vinilciclopropano, *trans* 1-metil-2-vinilciclopropano para la vía mecanística B. Observando los resultados obtenidos a partir de los cálculos frecuenciales realizados a reactivos y ET reflejados en la tabla 9 respecto a la polarizabilidad, se muestra que el ciclopropilbut-1-eno y el vinilciclopropano son los compuestos con mayor y menor polarizabilidad, respectivamente, dentro de aquellos vinilciclopropanos sustituidos cuyas reacciones ocurren mediante el mecanismo A; y que la sustitución en  $\beta$  al carbono vinílico en configuración *cis* es también favorable para la vía mecanística B. Se cumple, entonces, con la relación directamente proporcional esperada entre la blandura y la polarizabilidad. Respecto a las estructuras de transición, los valores de polarizabilidad se incrementan en el orden *cis* 1-metil-2-vinilciclopropano (2), vinilciclopropano, *trans* 1-metil-2-vinilciclopropano, isopropenilciclopropano, 1-metil-1-vinilciclopropano, *cis* 1-metil-2-vinilciclopropano (1), 1-isopropenil-1-metilciclopropano, ciclopropilbut-1-eno para las reacciones que siguen la vía mecanística A; y *cis* 1-metil-2-vinilciclopropano, *trans* 1-metil-2-vinilciclopropano para la vía mecanística B.

Es posible que la estructura de los compuestos dificulte de alguna manera el curso de la reacción que debe experimentar, ya sea porque exista competencia de sitios activos, o alguna otra razón en particular, como el hecho de que suelen, en el caso de esta serie de compuestos estudiados, tener menores valores de potencial químico electrónico, por lo que es más difícil que abandonen la fase en la que se encuentran.

Es importante destacar, además, que los índices de reactividad global describen el

comportamiento de las especies en procesos en los que interactúan con uno o varios compuestos diferentes por lo que, aunque constituyen una herramienta muy importante a la hora de estudiar el comportamiento de las moléculas, muchas veces no proporcionan una información completa exacta acerca de ello, de ahí que se requiera la realización de cálculos que estudien la reactividad a otro nivel.

### Índices de reactividad local

Con el fin de comprender de manera más clara la isomerización de estos compuestos, fue pertinente estudiar su reactividad a un nivel más específico. En la tabla 11 se muestran los índices de reactividad local, es decir, calculados para cada átomo involucrado en la formación de los ET que participan en cada una de las reacciones.

Tabla 11. Índices locales electrofílicos, nucleofílicos y descriptor dual para los átomos que participan en las reacciones de isomerización térmica de vinilciclopropanos sustituidos (mecanismo A).

	$f^-$	$f^+$	$f^0$	$\Delta f$	$s^-$	$s^+$	$\eta^-$	$\eta^+$
<b>Vinilciclopropano</b>								
Reactivo								
<b>C1</b>	0,37489	<b>0,39048</b>	0,38268	0,01559	<b>2,13486</b>	<b>2,22363</b>	<b>0,06583</b>	<b>0,06857</b>
<b>C2</b>	<b>0,36096</b>	0,27844	0,31970	-0,08253	2,05556	1,58560	0,06339	0,04889
<b>C3</b>	0,05559	<b>0,08642</b>	0,07101	<b>0,03083</b>	0,31659	0,49213	0,00976	0,01518
<b>C4</b>	0,00850	<b>0,02986</b>	0,01918	0,02135	0,04843	0,17001	0,00149	0,00524
ET								
<b>C1</b>	0,14780	<b>0,21202</b>	0,17991	<b>0,06422</b>	1,19369	1,71237	0,01830	0,02625
<b>C2</b>	0,04339	<b>0,05861</b>	0,05100	0,01522	0,35046	0,47337	0,00537	0,00726
<b>C3</b>	0,18811	<b>0,22481</b>	0,20646	0,03670	1,51923	1,81561	0,02329	0,02783
<b>C4</b>	<b>0,39784</b>	0,29222	0,34503	-0,10562	<b>3,21308</b>	<b>2,36006</b>	<b>0,04926</b>	<b>0,03618</b>
Producto								
<b>C1</b>	0,04540	<b>0,06912</b>	0,05726	<b>0,02371</b>	0,26363	0,40132	0,00782	0,01190
<b>C2</b>	<b>0,36936</b>	0,32630	0,34783	-0,04306	<b>2,14470</b>	<b>1,89466</b>	<b>0,06361</b>	<b>0,05620</b>
<b>C3</b>	<b>0,36936</b>	0,32630	0,34783	-0,04306	<b>2,14470</b>	<b>1,89466</b>	<b>0,06361</b>	<b>0,05620</b>
<b>C4</b>	0,01079	<b>0,02058</b>	0,01568	0,00978	0,06268	0,11947	0,00186	0,00354

Tabla 11. Continuación

<b>1-metil-1-vinilciclopropano</b>								
Reactivo								
<b>C1</b>	<b>0,36412</b>	0,36023	0,36217	-0,00389	<b>2,17980</b>	<b>2,15650</b>	<b>0,06082</b>	<b>0,06017</b>
<b>C2</b>	<b>0,35301</b>	0,21755	0,28528	-0,13546	2,11333	1,30239	0,05897	0,03634
<b>C3</b>	-	<b>0,24-----</b>	0,08439	<b>0,32987</b>	-0,48222	1,49259	-0,01346	0,04165
<b>C4</b>	0,04530	<b>0,08733</b>	0,06631	0,04203	0,27118	0,52280	0,00757	0,01459
ET								
<b>C1</b>	<b>0,16836</b>	0,16642	0,16739	-0,00194	1,40753	1,39133	0,02014	0,01991
<b>C2</b>	0,05200	<b>0,05307</b>	0,05254	0,00107	0,43476	0,44371	0,00622	0,00635
<b>C3</b>	<b>0,19530</b>	0,19005	0,19267	-0,00525	1,63269	1,58884	0,02336	0,02273
<b>C4</b>	0,34052	<b>0,34610</b>	0,34331	<b>0,00558</b>	<b>2,84681</b>	<b>2,89342</b>	<b>0,04073</b>	<b>0,04140</b>
Producto								
<b>C1</b>	0,04332	<b>0,06632</b>	0,05482	<b>0,02300</b>	0,78218	1,19751	0,00240	0,00367
<b>C2</b>	0,34436	<b>0,35045</b>	0,34740	0,00609	6,21807	<b>6,32804</b>	0,01907	<b>0,01941</b>
<b>C3</b>	<b>0,34700</b>	0,28766	0,31733	-0,05934	<b>6,26584</b>	5,19436	<b>0,01922</b>	0,01593
<b>C4</b>	0,01084	<b>0,01616</b>	0,01350	0,00532	0,19576	0,29188	0,00060	0,00090
<b>cis 1-metil-2-vinilciclopropano (2)</b>								
Reactivo								
<b>C1</b>	0,04089	<b>0,19815</b>	0,11952	<b>0,15727</b>	<b>0,24637</b>	<b>1,19394</b>	<b>0,00679</b>	<b>0,03289</b>
<b>C2</b>	0,01110	<b>0,11124</b>	0,06117	0,10014	0,06686	0,67026	0,00184	0,01846
<b>C3</b>	0,01393	<b>0,07489</b>	0,04441	0,06096	0,08393	0,45125	0,00231	0,01243
<b>C4</b>	0,02746	<b>0,06852</b>	0,04799	0,04107	0,16543	0,41287	0,00456	0,01137
ET								
<b>C1</b>	0,12340	<b>0,14843</b>	0,13592	<b>0,02503</b>	1,09579	<b>1,31804</b>	0,01390	<b>0,01672</b>
<b>C2</b>	0,04846	<b>0,05836</b>	0,05341	0,00990	0,43035	0,51822	0,00546	0,00657
<b>C3</b>	0,11071	<b>0,12832</b>	0,11952	0,01761	0,98309	1,13950	0,01247	0,01445
<b>C4</b>	0,13227	<b>0,14524</b>	0,13875	0,01297	<b>1,17455</b>	1,28969	<b>0,01490</b>	0,01636
Producto								
<b>C1</b>	0,02377	<b>0,04831</b>	0,03604	0,02455	0,13966	0,28393	0,00404	0,00822
<b>C2</b>	0,03554	<b>0,16461</b>	0,10008	0,12906	<b>0,20888</b>	<b>0,96735</b>	<b>0,00605</b>	<b>0,02801</b>
<b>C3</b>	0,02506	<b>0,16037</b>	0,09271	<b>0,13531</b>	0,14726	0,94242	0,00426	0,02729
<b>C4</b>	0,01928	<b>0,02566</b>	0,02247	0,00638	0,11329	0,15078	0,00328	0,00437
<b>Ciclopropilbut-1-eno</b>								
Reactivo								
<b>C1</b>	<b>0,34722</b>	0,33236	0,33979	-0,01486	<b>2,12902</b>	<b>2,03793</b>	<b>0,05663</b>	<b>0,00034</b>
<b>C2</b>	<b>0,33782</b>	0,30949	0,32365	-0,02834	2,07142	1,89767	0,05509	0,00287

C3 0,05243 **0,06905** 0,06074 **0,01662** 0,32147 0,42340 0,00855 0,00747

Tabla 11. Continuación

<b>C4</b>	0,00664	<b>0,02099</b>	0,01381	0,01435	0,04068	0,12869	0,00108	0,00251
ET								
<b>C1</b>	0,15116	<b>0,18936</b>	0,17026	<b>0,03820</b>	1,32271	1,65692	0,01728	0,02164
<b>C2</b>	0,04375	<b>0,05158</b>	0,04767	0,00782	0,38286	0,45133	0,00500	0,00589
<b>C3</b>	<b>0,19879</b>	0,19361	0,19620	-0,00518	1,73947	1,69414	0,02272	0,02213
<b>C4</b>	<b>0,36360</b>	0,32221	0,34291	-0,04139	<b>3,18160</b>	<b>2,81943</b>	<b>0,04155</b>	<b>0,03682</b>
Producto								
<b>C1</b>	0,04395	<b>0,06492</b>	0,05444	<b>0,02097</b>	0,26219	0,38731	0,00737	0,01088
<b>C2</b>	<b>0,35821</b>	0,32121	0,33971	-0,03701	2,13704	<b>1,91628</b>	0,06004	<b>0,05384</b>
<b>C3</b>	<b>0,36848</b>	0,32078	0,34463	-0,04770	<b>2,19827</b>	1,91372	<b>0,06176</b>	0,05377
<b>C4</b>	0,01097	<b>0,02133</b>	0,01615	0,01036	0,06545	0,12723	0,00184	0,00357
<b>cis 1-metil-2-vinilciclopropano (1)</b>								
Reactivo								
<b>C1</b>	<b>0,36746</b>	0,36297	0,36521	-0,00449	<b>2,21405</b>	<b>2,18699</b>	<b>0,06099</b>	<b>0,06024</b>
<b>C2</b>	<b>0,34627</b>	0,22433	0,28530	-0,12193	2,08636	1,35168	0,05747	0,03723
<b>C3</b>	0,05398	<b>0,11958</b>	0,08678	<b>0,06560</b>	0,32524	0,72050	0,00896	0,01985
<b>C4</b>	0,04557	<b>0,08952</b>	0,06755	0,04395	0,27458	0,53938	0,00756	0,01486
ET								
<b>C1</b>	0,08830	<b>0,25644</b>	0,17237	<b>0,16814</b>	0,78410	2,27718	0,00994	0,02888
<b>C2</b>	0,02916	<b>0,07133</b>	0,05025	0,04218	0,25892	0,63343	0,00328	0,00803
<b>C3</b>	0,12738	<b>0,28854</b>	0,20796	0,16116	1,13112	<b>2,56223</b>	0,01434	<b>0,03249</b>
<b>C4</b>	<b>0,45475</b>	0,16157	0,30816	-0,29318	<b>4,03814</b>	1,43471	<b>0,05121</b>	0,01819
Producto								
<b>C1</b>	0,04574	<b>0,06954</b>	0,05764	<b>0,02380</b>	0,26882	0,40867	0,00778	0,01183
<b>C2</b>	<b>0,36709</b>	0,32440	0,34574	-0,04269	<b>2,15728</b>	<b>1,90638</b>	<b>0,06247</b>	<b>0,05520</b>
<b>C3</b>	<b>0,36709</b>	0,32440	0,34574	-0,04269	<b>2,15728</b>	<b>1,90638</b>	<b>0,06247</b>	<b>0,05520</b>
<b>C4</b>	0,01191	<b>0,02160</b>	0,01676	0,00969	0,06999	0,12695	0,00203	0,00368
<b>1-isopropenil-1-metilciclopropano</b>								
Reactivo								
<b>C1</b>	0,35626	<b>0,42517</b>	0,39071	<b>0,06891</b>	<b>2,11888</b>	<b>2,52869</b>	<b>0,05990</b>	<b>0,07149</b>
<b>C2</b>	<b>0,35183</b>	0,27593	0,31388	-0,07590	2,09249	1,64109	0,05915	0,04639
<b>C3</b>	<b>0,04583</b>	0,04582	0,04582	-0,00001	0,27255	0,27252	0,00771	0,00770
<b>C4</b>	0,00481	<b>0,01540</b>	0,01011	0,01059	0,02862	0,09160	0,00081	0,00259
ET								
<b>C1</b>	0,14856	<b>0,14925</b>	0,14890	0,00068	1,23359	1,23928	0,01789	0,01797
<b>C2</b>	0,04629	<b>0,05388</b>	0,05008	0,00759	0,38436	0,44738	0,00557	0,00649

**C3** 0,20388 **0,20670** 0,20529 0,00281 1,69297 1,71634 0,02455 0,02489

---

Tabla 11. Continuación

<b>C4</b>	0,30657	<b>0,37995</b>	0,34326	<b>0,07338</b>	<b>2,54564</b>	<b>3,15496</b>	<b>0,03692</b>	<b>0,04576</b>
Producto								
<b>C1</b>	0,03993	<b>0,05181</b>	0,04587	<b>0,01188</b>	0,25564	0,33173	0,00624	0,00809
<b>C2</b>	<b>0,32405</b>	0,30883	0,31644	-0,01522	<b>2,07486</b>	<b>1,97741</b>	<b>0,05061</b>	<b>0,04823</b>
<b>C3</b>	<b>0,32405</b>	0,30883	0,31644	-0,01522	<b>2,07486</b>	<b>1,97741</b>	<b>0,05061</b>	<b>0,04823</b>
<b>C4</b>	0,01045	<b>0,01298</b>	0,01171	0,00253	0,06690	0,08309	0,00163	0,00203
<b>trans 1-metil-2-vinilciclopropano</b>								
Reactivo								
<b>C1</b>	<b>0,37015</b>	0,35810	0,36412	-0,01205	<b>2,19570</b>	<b>2,12420</b>	<b>0,06240</b>	<b>0,06037</b>
<b>C2</b>	<b>0,35688</b>	0,23561	0,29625	-0,12127	2,11700	1,39762	0,06016	0,03972
<b>C3</b>	0,05641	<b>0,10632</b>	0,08136	<b>0,04991</b>	0,33460	0,63068	0,00951	0,01792
<b>C4</b>	0,01043	<b>0,03934</b>	0,02489	0,02892	0,06186	0,23339	0,00176	0,00663
ET								
<b>C1</b>	<b>0,19811</b>	0,19674	0,19742	-0,00136	1,56443	1,55367	0,02509	0,02491
<b>C2</b>	0,03907	<b>0,05215</b>	0,04561	0,01308	0,30852	0,41183	0,00495	0,00660
<b>C3</b>	0,14939	<b>0,20172</b>	0,17556	<b>0,05234</b>	1,17971	1,59299	0,01892	0,02554
<b>C4</b>	<b>0,41744</b>	0,29695	0,35719	-0,12049	<b>3,29649</b>	<b>2,34497</b>	<b>0,05286</b>	<b>0,03760</b>
Producto								
<b>C1</b>	0,04490	<b>0,06826</b>	0,05658	<b>0,02336</b>	0,26418	0,40164	0,00763	0,01160
<b>C2</b>	<b>0,36895</b>	0,32439	0,34667	-0,04456	<b>2,17108</b>	1,90885	<b>0,06270</b>	0,05513
<b>C3</b>	<b>0,35952</b>	0,32740	0,34346	-0,03213	2,11561	<b>1,92655</b>	0,06110	<b>0,05564</b>
<b>C4</b>	0,01138	<b>0,02117</b>	0,01627	0,00980	0,06694	0,12458	0,00193	0,00360
<b>Isopropenilciclopropano</b>								
Reactivo								
<b>C1</b>	0,35110	<b>0,42814</b>	0,38962	<b>0,07704</b>	<b>2,07691</b>	<b>2,53261</b>	<b>0,05935</b>	<b>0,07238</b>
<b>C2</b>	<b>0,34685</b>	0,26632	0,30659	-0,08053	2,05177	1,57538	0,05864	0,04502
<b>C3</b>	0,05218	<b>0,05662</b>	0,05440	0,00444	0,30865	0,33490	0,00882	0,00957
<b>C4</b>	0,00743	<b>0,01741</b>	0,01242	0,00998	0,04395	0,10298	0,00126	0,00294
ET								
<b>C1</b>	0,13299	<b>0,19442</b>	0,16370	<b>0,06144</b>	1,09279	1,59763	0,01618	0,02366
<b>C2</b>	0,03785	<b>0,05557</b>	0,04671	0,01772	0,31099	0,45663	0,00461	0,00676
<b>C3</b>	0,19242	<b>0,24471</b>	0,21857	0,05229	1,58121	2,01090	0,02342	0,02978
<b>C4</b>	<b>0,40623</b>	0,28373	0,34498	-0,12251	<b>3,33817</b>	<b>2,33150</b>	<b>0,04944</b>	<b>0,03453</b>
Producto								
<b>C1</b>	0,04212	<b>0,05334</b>	0,04773	<b>0,01122</b>	0,25709	0,32557	0,00690	0,00300
<b>C2</b>	<b>0,34701</b>	0,28763	0,31732	-0,05937	<b>2,11796</b>	1,75559	<b>0,05685</b>	0,00679

<b>C3</b>	0,34437	<b>0,35039</b>	0,34738	0,00602	2,10187	<b>2,13863</b>	0,05642	<b>0,05060</b>
<b>C4</b>	0,01080	<b>0,01615</b>	0,01348	0,00535	0,06592	0,09860	0,00177	0,00213

Tabla 12. Índices locales electrofílicos, nucleofílicos y descriptor dual para los átomos que participan en las reacciones de isomerización térmica de vinilciclopropanos sustituidos (mecanismo B).

	$f^-$	$f^+$	$f^0$	$\Delta f$	$s^-$	$s^+$	$\eta^-$	$\eta^+$
<b><i>cis</i> 1-metil-2-vinilciclopropano</b>								
Reactivo								
<b>C1</b>	0,04089	<b>0,19816</b>	0,11953	<b>0,15728</b>	0,19421	<b>0,94125</b>	0,00861	<b>0,04172</b>
<b>C2</b>	0,01109	<b>0,11124</b>	0,06117	0,10015	0,05269	0,52837	0,00234	0,02342
<b>C3</b>	0,01393	<b>0,07490</b>	0,04442	0,06097	0,06616	0,35577	0,00293	0,01577
<b>C4</b>	0,01611	<b>0,06599</b>	0,04105	0,04987	0,07654	0,31342	0,00339	0,01389
<b>C5</b>	<b>0,03450</b>	0,02747	0,03099	-0,00703	0,16388	0,13050	0,00726	0,00578
<b>H6</b>	<b>0,07227</b>	0,02740	0,04983	-0,04487	<b>0,34326</b>	0,13016	<b>0,01521</b>	0,00577
ET								
<b>C1</b>	0,02678	<b>0,13165</b>	0,07922	0,10487	0,14344	0,70514	0,00500	0,02458
<b>C2</b>	0,02685	<b>0,06428</b>	0,04556	0,03743	0,14379	0,34426	0,00501	0,01200
<b>C3</b>	0,02490	<b>0,07699</b>	0,05094	0,05209	0,13334	0,41235	0,00465	0,01437
<b>C4</b>	0,02099	<b>0,13431</b>	0,07765	<b>0,11332</b>	0,11242	<b>0,71939</b>	0,00392	<b>0,02508</b>
<b>C5</b>	<b>0,02953</b>	-0,11842	-0,04445	-0,14795	<b>0,15815</b>	-0,63427	<b>0,00551</b>	-0,02211
<b>H6</b>	0,01102	<b>0,03210</b>	0,02156	0,02108	0,05900	0,17192	0,00206	0,00599
Producto								
<b>C1</b>	<b>0,04203</b>	0,04090	0,04147	-0,00113	0,20390	0,19841	0,00866	0,00843
<b>C2</b>	0,03098	<b>0,14042</b>	0,08570	<b>0,10944</b>	0,15031	<b>0,68121</b>	0,00639	<b>0,02895</b>
<b>C3</b>	0,02598	<b>0,13444</b>	0,08021	0,10846	0,12603	0,65220	0,00536	0,02771
<b>C4</b>	0,02264	<b>0,08711</b>	0,05487	0,06447	0,10981	0,42256	0,00467	0,01796
<b>C5</b>	0,04531	<b>0,13396</b>	0,08964	0,08865	0,21982	0,64985	<b>0,00934</b>	0,02761
<b>H6</b>	<b>0,10875</b>	0,05255	0,08065	-0,05620	<b>0,52756</b>	0,25493	0,02242	0,01083
<b><i>trans</i> 1-metil-2-vinilciclopropano</b>								
Reactivo								
<b>C1</b>	<b>0,37015</b>	0,35810	0,36412	-0,01205	<b>2,19570</b>	<b>2,12420</b>	<b>0,06240</b>	<b>0,06037</b>
<b>C2</b>	<b>0,35688</b>	0,23561	0,29625	-0,12127	2,11700	1,39762	0,06016	0,03972
<b>C3</b>	0,05641	<b>0,10632</b>	0,08136	0,04992	0,33460	0,63069	0,00951	0,01792
<b>C4</b>	0,05358	<b>0,11545</b>	0,08452	<b>0,06186</b>	0,31786	0,68482	0,00903	0,01946
<b>C5</b>	0,00796	<b>0,02098</b>	0,01447	0,01302	0,04722	0,12444	0,00134	0,00354
<b>H6</b>	0,00173	<b>0,00464</b>	0,00319	0,00290	0,01029	0,02751	0,00029	0,00078
ET								
<b>C1</b>	<b>0,16687</b>	0,15451	0,16069	-0,01237	1,03396	0,95734	0,02693	0,02494
<b>C2</b>	<b>0,26144</b>	0,09614	0,17879	-0,16530	<b>1,61989</b>	0,59569	<b>0,04219</b>	0,01552

**C3** 0,06395 **0,26548** 0,16472 **0,20153** 0,39626 **1,64495** 0,01032 **0,04285**

---

Tabla 12. Continuación

<b>C4</b>	0,19399	<b>0,19566</b>	0,19482	0,00167	1,20200	1,21231	0,03131	0,03158
<b>C5</b>	<b>0,13530</b>	0,03512	0,08521	-0,10018	0,83831	0,21761	0,02184	0,00567
<b>H6</b>	0,02975	<b>0,07929</b>	0,05452	0,04955	0,18431	0,49130	0,00480	0,01280
Producto								
<b>C1</b>	0,01754	<b>0,05793</b>	0,03774	0,04040	0,09883	0,32651	0,00311	0,01028
<b>C2</b>	0,13048	<b>0,36178</b>	0,24613	0,23130	0,73539	2,03896	0,02315	0,06419
<b>C3</b>	0,12237	<b>0,36882</b>	0,24559	<b>0,24645</b>	0,68965	<b>2,07862</b>	0,02171	<b>0,06544</b>
<b>C4</b>	<b>0,25493</b>	0,02272	0,13883	-0,23221	1,43678	0,12805	0,04523	0,00403
<b>C5</b>	<b>0,26214</b>	0,00634	0,13424	-0,25580	<b>1,47742</b>	0,03574	<b>0,04651</b>	0,00113
<b>H6</b>	0,00729	<b>0,02471</b>	0,01600	0,01742	0,04109	0,13926	0,00129	0,00438

Se observapara el caso del vinilciclopropano, el compuesto de referencia dentro de esta serie, que C1, C3 y C4 representan puntos propensos a experimentar ataques nucleofílicos, siendo C3 el punto con mayor carga positiva en toda la molécula, según indica el valor de  $\Delta f$ , mientras que para C2 ocurre el caso contrario, debido a que predomina el valor de  $f$ . Podría considerarse, de acuerdo a lo mostrado en la tabla 11, que C1 es el átomo más blando en la estructura de vinilciclopropano, puesto que a él corresponden los mayores valores de blandura tanto electrofílica como nucleofílica. Al analizar los índices de reactividad relacionados con el ET, puede notarse que C1 y C3 mantienen la misma tendencia reactiva que en el vinilciclopropano, sin embargo, muestran una ligera disminución y aumento, respectivamente, de su índice  $f^+$ . C2 y C4, por su parte, muestran la tendencia opuesta en esta estructura, comportándose como puntos sensibles a ataques nucleofílicos y electrofílicos, respectivamente. El cambio en C1, C2 y C3 se asocia al cambio de hibridación en C1 y C3 y la consecuente deslocalización de la carga alrededor de C2. C4 adquiere una carga parcial negativa a causa de la polarización necesaria para que se dé la ruptura del enlace C3-C4. El carácter nucleofílico de C4 permite que ocurra, entonces, el cierre del ciclo; esta vez expandiendo el anillo a una estructura de 5 miembros, ya que esta especie neutraliza la importante deficiencia de carga existente en C1, lo cual es corroborado por el valor de  $\Delta f$  para esta estructura.

La presencia de sustituyentes en una molécula afecta la reactividad de la misma dentro de determinados procesos, de acuerdo a factores como su volumen, posición, o efecto inductivo, siendo este último uno de los más relevantes. El efecto inductivo puede ralentizar o acelerar un proceso, según sea el caso. Por ejemplo, una reacción entre un reactivo electrofílico y uno nucleofílico puede transcurrir con mayor rapidez si el electrófilo está sustituido por un grupo con efecto inductivo  $-I$ , es decir, que atraiga electrones, ya que este lo haría aún más positivo, y sería aún más propenso a ser atacado por el nucleófilo. El cálculo de los índices de Fukui permite orientar este efecto hacia cada átomo, debido a que posibilita identificar a cada uno como un electrófilo o nucleófilo en base a su susceptibilidad frente a dichas especies.

La combinación del análisis de los índices de Fukui relacionados a cada átomo y el efecto inductivo de cada sustituyente vinílico permite entender de qué manera se da la reactividad de esta serie de compuestos. En la figura 15 se puede notar que, con base en las energías de activación de cada reacción, la reactividad de los compuestos disminuye en el orden: *cis* 1-metil-2-vinil (B) > *trans* 1-metil-2-vinil (B) > 1-metil-1-vinil > *cis* 1-metil-2-vinil (A2) > vinil > butenil > *cis* 1-metil-2-vinil (A1) > 1-isopropenil-1-metil > *trans* 1-metil-2-vinil (A) > isopropenil.

De acuerdo con lo anterior, para la reacción de *cis* 1-metil-2-vinilciclopropano a través del mecanismo B, los puntos susceptibles a ataques nucleofílicos se ubican en C1, C2, C3 y C4, mientras que C5 y H6 representan átomos con susceptibilidad ante electrófilos. El valor de  $\Delta f$  indica que C1 es el punto que presenta más vulnerabilidad nucleofílica de esta estructura, corroborado por el valor de  $s^+$  para la misma, que es el mayor en toda la molécula. En esta estructura, se encuentra un grupo metilo, con efecto  $+I$ ; enlazado a C4, de igual modo, el grupo vinil ejerce un efecto inductivo  $-I$  sobre C3, donde la suma de ambos efectos favorece la polarización del enlace, motivo por el cual la reacción transcurre con la menor energía de activación, a pesar de la escasa diferencia entre los índices de Fukui para C3 y C4. Un factor que incide de manera positiva en esta reacción

es la posición de los sustituyentes. Una configuración *cis* implica la interacción de los sustituyentes en un mismo plano, por lo cual no se requiere superar una barrera de energía de activación de gran magnitud para que pueda ocurrir la reacción. También se evidencia en la tabla 12, un cambio en los índices de C5 y H6 al estudiar el ET: el primero disminuye su magnitud de  $f$  mientras que, para el segundo, predomina el  $f^+$  en esta estructura, observándose la polarización que debe existir en este enlace para que ocurra la ruptura del mismo y la consecuente migración de H6 hacia C1.

En cuanto a *trans* 1-metil-2-vinilciclopropano y su isomerización por medio de la vía mecanística B, predomina para C1 y C2 el índice  $f$ , siendo el primero la especie más blanda en toda la molécula de acuerdo con lo indicado por los valores de  $s^-$  y  $s^+$ ; mientras que los átomos restantes poseen un mayor índice  $f^+$ . A pesar de que estructuralmente este caso es muy similar al anterior, y que el efecto inductivo favorece también a esta reacción de manera análoga al caso anteriormente descrito, la posición de los sustituyentes juega un papel fundamental puesto que, al estar en planos distintos, es necesario un mayor número de movimientos para que la molécula pueda adoptar la estructura de transición adecuada, lo cual implica superar una mayor barrera de energía de activación en comparación al caso del compuesto *cis*.

En el caso del 1-metil-1-vinilciclopropano es importante destacar que existen dos sustituyentes (metil y vinil) sobre C3, de modo que se da una suma de efectos inductivos que no es favorable para la reacción. En esta estructura, C1 (que constituye la especie más blanda en esta estructura, según indican sus valores de blandura nucleofílica y electrofílica) y C2 se muestran como sitios favorables para que ocurra un ataque electrofílico, mientras que C4 es propenso a experimentar un ataque nucleofílico. C3 representa la especie con la mayor sensibilidad a un ataque nucleofílico dentro de la estructura de acuerdo con su valor de  $\Delta f$ , además de poseer el mayor valor de  $f^+$ . En cuanto al ET, se observa la prevalencia de los índices  $f^-$  y  $f^+$  para C3 y C4, respectivamente, lo que indica que se da la polarización necesaria de dicho enlace para que transcurra la reacción. En esta estructura, C4 se muestra deficiente de carga en el

ET, tal como se puede corroborar al observar su valor de  $\Delta f$  reportado en la tabla 11, por lo que C1, que muestra tendencia a comportarse como nucleófilo según indica su valor para el índice  $f^-$ , suplirá esta falta de carga.

Las conformaciones que minimizan la tensión de las estructuras son altamente favorables para las energías de activación, puesto que permiten su descenso y, por ende, aceleran los procesos reactivos. Es por esta razón, que *cis* 1-metil-2-vinilciclopropano requiere superar una mayor barrera de energía de activación para alcanzar su estructura de transición cuando sigue la vía mecanística A en ambos casos 1 y 2. Se puede inferir, para esta serie de compuestos, que la tensión torsional presente en las estructuras es un factor que priva sobre el efecto inductivo. Con respecto al caso 2, el cálculo de los índices de reactividad local mostró que todos los átomos participantes de la isomerización son vulnerables a ataques nucleofílicos, ya que prevalece la magnitud de sus índices  $f^+$  por encima de  $f^-$  y  $f^0$ , siendo C1 el átomo más blando en la estructura del reactivo, de acuerdo con lo indicado por sus valores de  $s^+$  y  $s^-$ , así como el átomo más propenso a experimentar un ataque nucleofílico, ya que posee el mayor valor del descriptor dual. En cuanto al ET, el comportamiento de los índices de Fukui y  $\Delta f$  se mantiene, sin embargo, los índices de blandura nucleofílica y electrofílica cambian, siendo C1 y C4, respectivamente, quienes presentan los mayores valores para estos índices.

La longitud de la cadena sustituyente representa, de igual modo, un factor de importancia para estimar la reactividad de un sitio en función del efecto inductivo que ejerce el primero. Un ejemplo de ello constituye el ciclopropilbut-1-eno, para el cual se ve ralentizada la reacción en comparación al vinilciclopropano, puesto que el efecto -I de un sustituyente decrece de manera inversamente proporcional con respecto a la longitud de su cadena. Para este compuesto, C1 y C2 presentan susceptibilidad a ataques electrofílicos, mientras que C3 y C4 son especies vulnerables ante la presencia de nucleófilos, siendo C3 el sitio más probable para que este ataque ocurra, según lo indicado por su valor de  $\Delta f$  y C1, a su vez, al igual que en casos anteriores, el punto con

mayor blandura para ambos índices  $s^+$  y  $s^-$ . Se observa, al comparar los valores de los índices de reactividad local para el reactivo y el ET de este mecanismo, que la diferencia de cargas que debe existir en C1 y C4 para que pueda constituirse el enlace entre ellos que formará el etilciclopenteno, ocurre ya que C1 muestra un mayor valor de  $f^+$ , y a su vez, predomina el índice  $f^-$  para C4. Por otro lado, no se observa una polarización muy marcada para C3 y C4 de acuerdo con lo reportado en la tabla 11, ya que ambos muestran susceptibilidad electrofílica, siendo C4 el que posee el índice de mayor magnitud.

En lo concerniente a *cis* 1-metil-2-vinilciclopropano, C1 y C2 se muestran como puntos sensibles ante la interacción con especies electrofílicas, mientras que C3 y C4 presentan susceptibilidad nucleofílica, siendo C3 el punto que presenta la mayor probabilidad de experimentar un ataque de esta clase, de acuerdo con su valor del descriptor dual y C1 la especie con mayores magnitudes de blandura nucleofílica y electrofílica. Los índices de reactividad local para el estado de transición muestran que prevalece el valor del índice  $f^+$  para C3 y C1, mientras que C4 muestra una mayor magnitud del índice  $f^-$ . En cuanto a la sustitución en la posición 1 por parte de un metilo, que se observa en esta estructura, puede notarse que resulta desfavorecedora para esta serie de compuestos ya que ralentiza la reacción, de acuerdo con lo mostrado por las energías de activación obtenidas, debido a que posee un efecto inductivo +I que deposita densidad electrónica sobre un átomo con carga parcial positiva.

En el caso de 1-isopropenil-1-metilciclopropano existe la presencia, al igual que en el caso del 1-metil-1-vinilciclopropano, de dos sustituyentes (metil e isopropenil) que generan una suma de efectos inductivos, lo cual incide de manera negativa en la energía de activación de este proceso, elevándola. C1 y C4 representan, para este compuesto, puntos sensibles a ataques nucleofílicos; C2 y C3, por su lado, muestran susceptibilidad electrofílica; siendo C1 el punto más reactivo de toda la estructura, dados sus valores de ambos índices de blandura. Al analizar los valores reportados en la tabla 11 se puede notar que la mayor magnitud de los índices  $f^-$  y  $f^+$  corresponde a C3 y C4,

respectivamente; y que tanto C1 como C4 presentan susceptibilidad nucleofílica; no obstante, el valor del índice  $f^+$  para el primero es mucho mayor que para el último, de modo que puede apreciarse en ambos casos la polarización necesaria para que ocurra, en primer lugar, la ruptura del enlace C3-C4 y, posteriormente, la formación del enlace C1-C4. En este caso, el efecto -I del grupo isopropenilo es desfavorecedor para la reacción.

Al analizar el *trans* 1-metil-2-vinilciclopropano y la reacción que experimenta a través del mecanismo A, se puede notar que predomina el índice  $f$  para C2 y  $f^+$  para los átomos C1, C3 (que nuevamente se muestra como el punto más susceptible a ataques nucleofílicos dentro de la estructura del reactivo; según sugiere su valor de  $\Delta f$ ) y C4. Dicho comportamiento se repite para estas especies en el ET, excepto para C1, cuya reactividad se orienta hacia la susceptibilidad electrofílica, de modo que se cumple con la diferencia de carga que debe existir entre estos átomos para que ocurra la expansión del ciclo. C3 y C4, por su lado, no muestran un margen amplio entre sus valores de  $f^+$ , pero sí la diferencia característica de la polarización del enlace C3-C4 que debe conducir a la ruptura del mismo. En este caso, a pesar de que el efecto inductivo, en teoría, funciona igual para esta estructura y para el *trans* 1-metil-2-vinilciclopropano en el mecanismo B, la configuración de los sustituyentes influye en mayor medida sobre esta reacción, de modo que su energía de activación está por encima a la de su isómero *cis*. El *trans* 1-metil-2-vinilciclopropano es el único compuesto dentro de esta serie cuyos índices de blandura local nucleofílica y electrofílica de mayor magnitud corresponden a C3 y C4, respectivamente, desviándose así del comportamiento observado.

Para el isopropenilciclopropano, se indica en la tabla 11 que los puntos sensibles a ataques nucleofílicos se ubican en C1, C3 y C4; obteniéndose el mayor valor de  $\Delta f$  para C1, así como la mayor magnitud de ambos índices de blandura local, mientras que C2 constituye un átomo sensible a ataques electrofílicos. El diagrama mostrado en la figura 25 indica que el isopropenilciclopropano es el compuesto que, para poder adoptar su configuración de ET, requiere superar la mayor barrera de energía de activación. Se puede inferir que no resulta favorable para esta serie de vinilciclopropanos la sustitución

en C3 de un grupo  $-I$  ramificado, ya que su efecto inductivo es de una menor intensidad en comparación al del sustituyente vinil. No obstante, se cumple en el ET lo esperado con respecto a los valores de los índices de Fukui para esta estructura: predomina el valor de  $f^+$  para C1 y C3; y para C4 el valor de  $f^-$ , por lo que existe la polarización necesaria para que ocurra, en primera instancia, la ruptura de C3-C4 y el posterior cierre del ciclo al constituirse el enlace C1-C4.

Dado que, por su naturaleza, los índices de Fukui no muestran una tendencia clara en la mayoría de los casos, la interpretación de los mismos debe enfocarse en su variación al pasar de reactivos a ET. Tomando en consideración este hecho, y basándose en lo anteriormente establecido para la serie de compuestos estudiados en cuanto a los factores que inciden en la reactividad, puede inferirse que las reacciones se ven favorecidas cuando la sustitución en los vinilciclopropanos sustituidos estudiados ocurre de manera directa sobre el centro de reacción; como es el caso del 1-metil-1-vinilciclopropano que, en comparación al vinilciclopropano, está sustituido en la posición C3, que es deficiente de densidad electrónica, por un grupo metilo, cuyo efecto inductivo dador mitiga esta condición de deficiencia, por lo cual la reacción se ve favorecida en cuestión de energía de activación.

### **Análisis topológico de la densidad electrónica**

La Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas se vale del análisis topológico de la densidad electrónica como una herramienta para la caracterización de los enlaces químicos en una estructura. En las figuras 30-39 se muestra la topología de la densidad electrónica de la serie de vinilciclopropanos sustituidos en estudio, así como la de las estructuras de transición propuestas para cada una de las reacciones que experimentan.

El hecho que puede destacarse al comparar las dos gráficas mostradas en la figura 30 es que, nuevamente, el enlace  $\pi$  entre C1-C2 que se encuentra en el reactivo, comienza a transformarse en uno  $\sigma$  en el ET, por lo que consecuentemente, el enlace C2-C3 empieza a adquirir carácter  $pi$ . En la gráfica asociada al ET (30.b) se muestra que no existe el

enlace entre C3-C4, debido a que no aparecen líneas sólidas que conecten de manera directa estas especies. En la misma imagen, en cuanto a los puntos críticos y el análisis basado en la teoría AIM, se observa un camino de enlace más claramente definido, el cual, debido a que no aparece con claridad en el gráfico, pareciera excluir al carbono unido a C3 y C4. Los puntos y líneas de colores reflejados en el diagrama de contorno asociado al ET provienen de los análisis realizados partiendo de la teoría AIM. La presencia de un punto color naranja en el centro de la imagen 30.b sugiere que la estructura en cuestión es un anillo, ya que corresponde al punto  $(3,+1)$ , que se caracteriza por aparecer en el centro de las estructuras que poseen esta configuración. Se observa, además, una línea (de tonalidad marrón) que traza el camino de enlace, correspondiente al punto crítico  $(3,-3)$ , y que no incluye a C4, por lo que se confirma el hecho de que no existe enlace entre éste átomo y el C3. De igual modo los puntos azules, que se asocian al CP (punto crítico, por sus siglas en inglés)  $(3,-1)$ , respaldan este hecho; debido a que se presentan entre pares de electrones que se atraen, es decir, se hallan entre átomos que están enlazados lo cual, a su vez, indica que el carbono unido a C3 y C4 no está excluido de la estructura. Existe, además, una mayor definición en el mapa de contorno correspondiente a estructura de transición. Este hecho es, en parte, atribuible a que la torsión en la misma es menor, por lo que una menor parte de la molécula aparece fuera del plano estudiado.

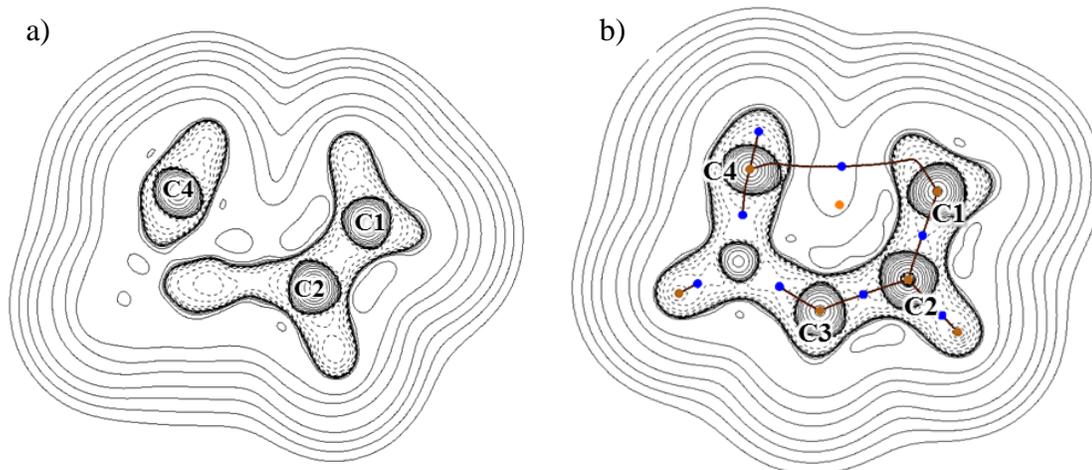


Figura 30. Mapa de contorno del laplaciano de la densidad electrónica correspondiente a reactivo (a) y estado de transición (b) de la reacción unimolecular de vinilciclopropano.

En la figura 31, la gráfica deja ver un enlace  $\pi$  existente entre C1 y C2, así como un enlace  $\sigma$  que une a C2 con C3. En el mapa que corresponde al estado de transición se puede apreciar que el primer doble enlace está parcialmente transformado en uno  $\sigma$ , por lo que C2-C3 constituye un enlace  $\pi$  parcialmente formado. C5, en esta gráfica, manifiesta tendencia a formar un doble enlace e interactúa, a su vez, con el átomo H6, formando un anillo de seis miembros. El planteamiento de un estado de transición cíclico se apoya en los resultados obtenidos a partir del estudio de los CP, que muestran un punto de color naranja en el centro de la estructura, correspondiente al punto (3,+1).

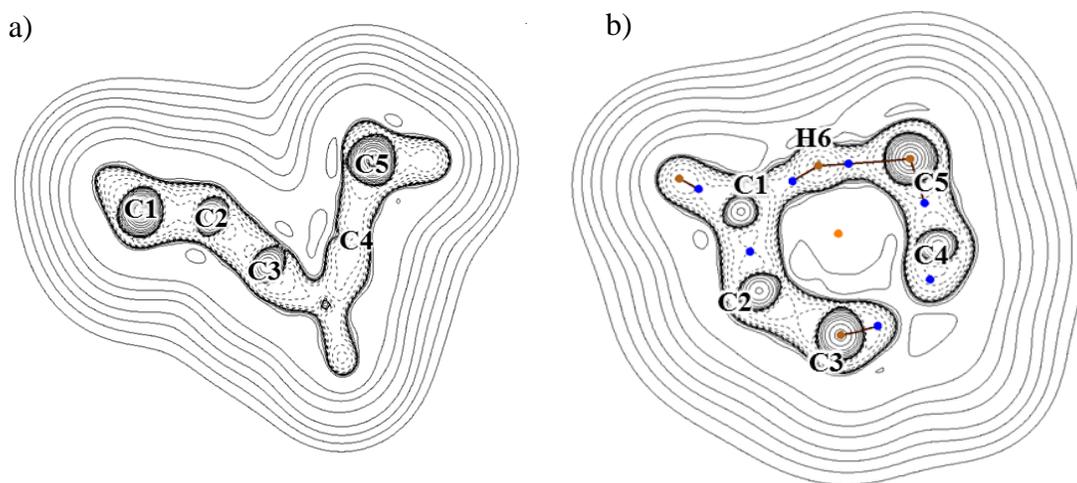


Figura 31. Mapa de contorno del laplaciano de la densidad electrónica correspondiente a reactivo (a) y estado de transición (b) de la reacción unimolecular de *cis* 1-metil-2-vinilciclopropano (mecanismo B).

En la figura 32 puede apreciarse la ruptura del enlace  $\sigma$  entre C3-C4, observado en primera instancia en la figura 32.b y que no aparece en la figura 32.c correspondiente al ET. El enlace C1-C2 se transforma de una unión tipo  $\pi$ , a una  $\sigma$ , por lo cual se puede inferir que este enlace posteriormente se forma entre C2-C3 aunque no se aprecie claramente en la imagen de laplaciano de contorno de esta reacción, ya que es el comportamiento esperado tras la ruptura del enlace C3-C4, de acuerdo con lo descrito en

las reacciones anteriores. La ausencia de los puntos críticos (3,-1) conectando a estos dos átomos confirma la ruptura de este enlace, así como también el hecho de que no se observa la línea oscura, asociada al punto (3,-3), y que indica el camino de enlace. Nuevamente, el punto crítico de color naranja en el centro del estado de transición indica que la molécula estudiada es una estructura cíclica.

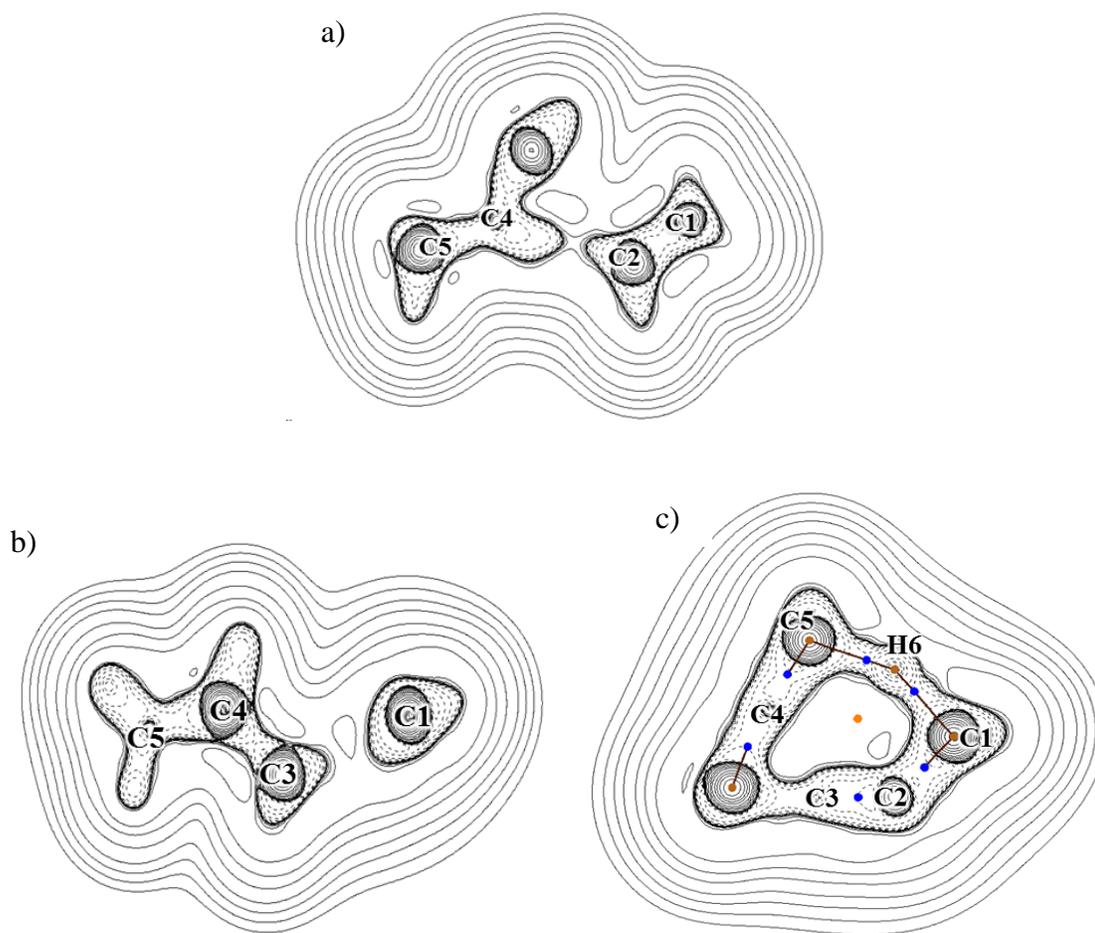


Figura 32. Mapa de contorno del laplaciano de la densidad electrónica correspondiente a reactivo (a,b) y estado de transición (c) de la reacción unimolecular de *trans* 1-metil-2-vinilciclopropano (mecanismo B).

En la figura 33, en el gráfico correspondiente al 1-metil-1-vinilciclopropano, se observa en C1 y C2 la presencia de abundantes líneas punteadas que denotan concentración de carga, es decir, una densidad electrónica importante que sugiere la existencia de un

doble enlace, que corresponde al grupo vinil. Sin embargo, en el gráfico del ET se puede apreciar que este doble enlace empieza a romperse, y en C2-C3 hay tendencia a formar un enlace  $\pi$ , esto se puede notar gracias a la distribución de líneas punteadas entre los átomos mencionados. Se observa, además, la ruptura del enlace C3-C4 en el último gráfico, que es indicada por la ausencia de líneas sólidas que conecten de manera directa a estos átomos en cuestión. El punto crítico color naranja indica que la estructura de transición es cíclica.

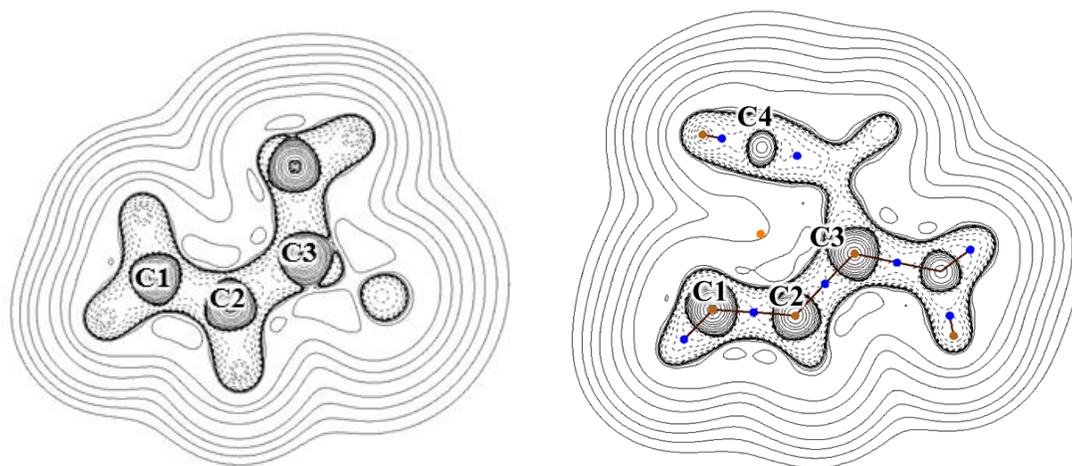


Figura 33. Mapa de contorno del laplaciano de la densidad electrónica para la reacción unimolecular de 1-metil-1-vinilciclopropano, correspondiente a: reactivo (a) y estado de transición (b).

Respecto al caso 2 de la isomerización del *cis* 1-metil-2-vinilciclopropano, en el que el átomo C4 no está sustituido (a diferencia del caso 1); puede observarse de manera definida en la gráfica 34.a correspondiente al reactivo el enlace  $\pi$  en C1-C2, indicado por la disposición de las líneas punteadas. La distribución de la densidad electrónica en la figura muestra en su totalidad los átomos involucrados en la formación del ET. Al observar la figura 34.b, correspondiente a esta estructura, puede notarse que a pesar de que la estructura no se coloca en su totalidad sobre un mismo plano, los puntos críticos observados proporcionan información satisfactoria. La presencia del punto naranja central muestra que es correcto el estado de transición planteado, puesto que es indicativo de una estructura cíclica. Se muestra, además, por la ausencia de líneas

sólidas conectando a C3 y C4, que estos átomos no están enlazados, lo cual representa el paso determinante para esta serie de reacciones que transcurren mediante el mecanismo A.

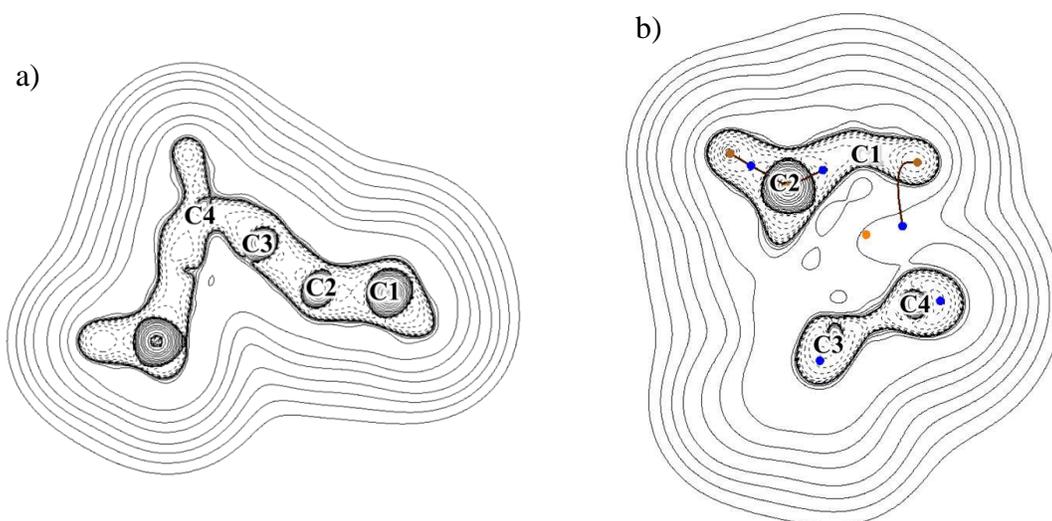


Figura 34. Mapa de contorno del laplaciano de la densidad electrónica correspondiente a reactivo (a) y estado de transición (b) de la reacción unimolecular de *cis* 1-metil-2-vinilciclopropano (mecanismo A, caso 2).

En cuanto al ciclopropilbut-1-eno, figura 35.a, se observa claramente el sustituyente butenil, cuyo enlace  $\pi$  está involucrado, como ya fue anteriormente dicho, en la formación del estado de transición. En cuanto a éste, en el mapa de contorno obtenido a partir del análisis ejecutado con el programa Multiwfn, se muestra un enlace  $\sigma$  con tendencia a formar un enlace  $\pi$  que involucra a los átomos C2-C3 (figura 35.b) mientras que C1-C2 (figura 35.c) muestra un enlace sencillo; por lo que, aunque no se pueda apreciar en su totalidad la molécula en los planos sobre los cuales se extiende esta gráfica, puede inferirse, a partir del comportamiento observado en esta serie de ciclopropanos vinílicos, que ocurre el cambio en el carácter  $\pi$  y  $\sigma$  que poseían los enlaces C1-C2 y C2-C3, respectivamente, y que ocurre de manera posterior al paso lento (ruptura del enlace C3-C4). Los puntos críticos, a su vez, coinciden con lo esperado:

puntos de color oscuro para cada núcleo (siempre y cuando aparezca lo suficientemente definido en la gráfica) asociado con los átomos en cuestión dentro de la molécula, puntos azules por cada enlace y con la línea oscura que los complementa, mostrando el camino de enlace. El punto naranja, asociado con el punto crítico; pese a que aparece fuera del plano XY, permite confirmar el carácter cíclico de este estado de transición.

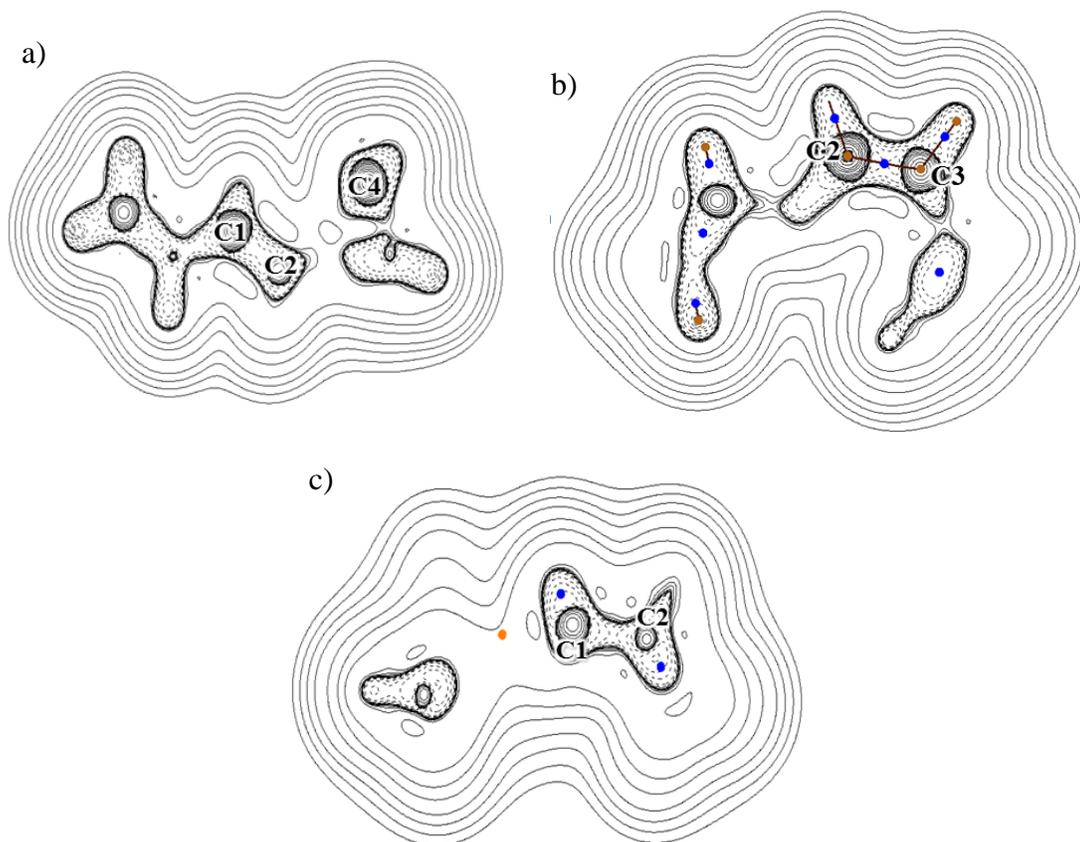


Figura 35. Mapa de contorno del laplaciano de la densidad electrónica correspondiente a reactivo (a) y estado de transición (b,c) de la reacción unimolecular de ciclopropilbut-1-eno.

Al igual que en el caso del *cis* 1-metil-2-vinilciclopropano, se aprecia con claridad el doble enlace que une a C1 y C2 y el enlace  $\sigma$  C2-C3. Este último, al observar detenidamente el estado de transición que se exhibe en la figura 36.b, muestra tendencia a constituirse en un enlace  $\pi$ , mientras que C1-C2 refleja indicios de transformarse en un enlace  $\sigma$ . A pesar de que no aparece definido por completo en la imagen, la ubicación de los CP (3,-1) y la existencia de la línea oscura de color marrón alrededor de esta zona,

sugiere que un átomo está ubicado en esa posición, en este caso C4. No existen puntos azules entre C3 y C4, así como no están conectados estos átomos por la línea anteriormente mencionada, lo cual sugiere que este enlace se ha roto en el ET. Nuevamente, el punto de color naranja posicionado en el centro de la estructura indica que es cíclica.

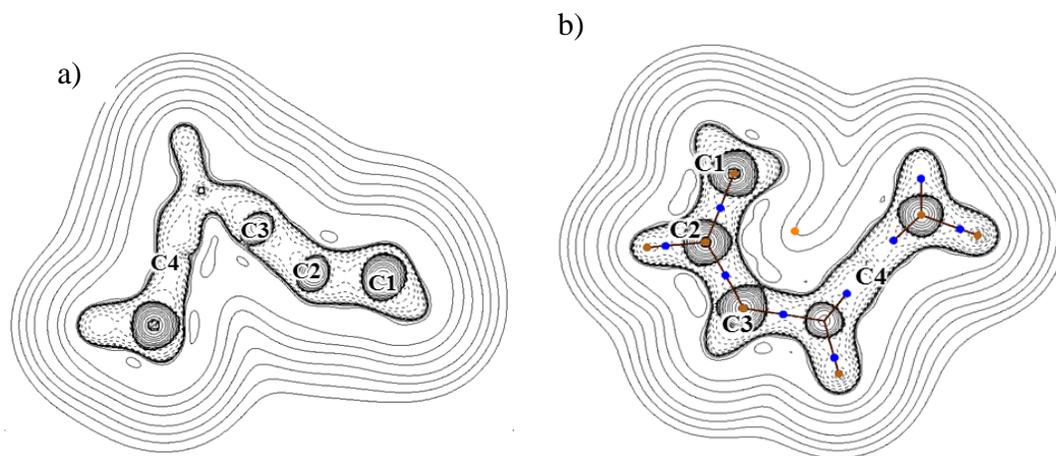


Figura 36. Mapa de contorno del laplaciano de la densidad electrónica correspondiente a reactivo (a) y estado de transición (b) de la reacción unimolecular de *cis* 1-metil-2-vinilciclopropano (mecanismo A, caso 1).

Al observar las gráficas provenientes del análisis llevado a cabo para la reacción de 1-isopropenil-1-metilciclopropano, puede notarse que la distribución de las líneas punteadas alrededor del enlace C2-C3 cambia, y de ser un enlace sencillo, como se muestra en la estructura del reactivo (figura 37.a), empieza a cambiar hacia un enlace doble, como se refleja en el gráfico del estado de transición (figura 37.b). Igual que en el caso anterior, se visibiliza la ruptura de C3-C4, que constituye el paso lento de este mecanismo. La ausencia de la línea de color oscuro asociada con el camino de enlace, además de las líneas sólidas características del mapa de contorno y la falta de puntos azules entre dichos carbonos confirman este hecho. De igual manera, el punto naranja apoya el planteamiento de un estado de transición en forma de anillo.

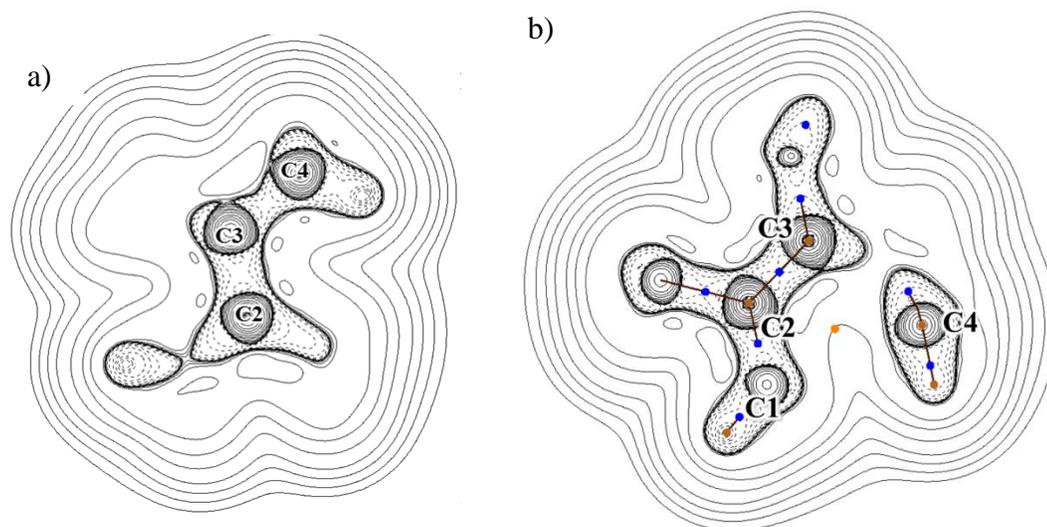


Figura 37. Mapa de contorno del laplaciano de la densidad electrónica correspondiente a reactivo (a) y estado de transición (b) de la reacción unimolecular de 1-isopropenil-1-metilciclopropano.

En la gráfica mostrada en la figura 38.a, se observan claramente todos los elementos constituyentes del *trans* 1-metil-2-vinilciclopropano, no obstante, se aprecia de manera muy clara el enlace vinílico característico de esta serie de compuestos cíclicos sustituidos, que en el mapa correspondiente al estado de transición (figura 38.b) muestra que ha disminuido su carácter  $\pi$ . El abundante número de líneas punteadas entre C2-C3 sugiere un aumento de la densidad electrónica, lo que podría sugerir la formación del enlace  $\pi$  en esta posición. La presencia del punto crítico (3,+1) confirma, como se ha discutido anteriormente, el carácter cíclico de estado de transición. El trazo de color marrón oscuro y la presencia de puntos azules, correspondientes al CP (3,-1), que se ubican alrededor de C2 y C3 corroboran la existencia de un enlace entre estas dos especies.

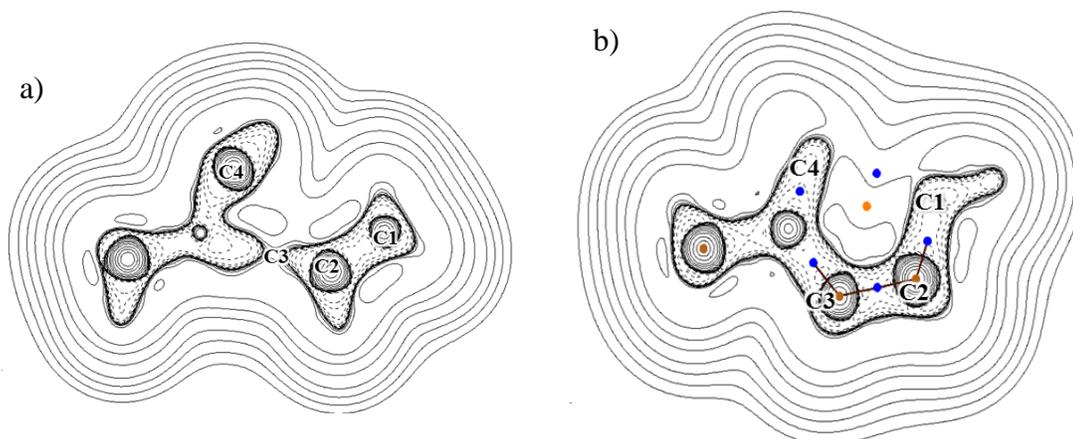


Figura 38. Mapa de contorno del laplaciano de la densidad electrónica correspondiente a reactivo (arriba) y estado de transición (abajo) de la reacción unimolecular de *trans* 1-metil-2-vinilciclopropano (mecanismo A).

Se aprecia en la figura 39.a, la gráfica del reactivo, que aparece de manera clara y definida la configuración molecular que corresponde al grupo isopropenil, y en él, un doble enlace que involucra a los átomos C1 y C2, que posteriormente, como muestra la imagen asociada al estado de transición, pasa de ser un enlace  $\pi$  a uno  $\sigma$ , lo cual ocurre de manera inversa para el enlace C2-C3. Este hecho, en conjunto con la ausencia de un enlace entre C3 y C4 en la estructura de transición muestra la ruptura del anillo ciclopropano inicial, y el punto de color naranja en el centro de la estructura, sumado al camino de enlace mostrado por el trazo de color oscuro que atraviesa la molécula y los puntos azules posicionados entre los átomos existentes, confirman la validez del estado de transición propuesto, que corresponde a un anillo de cuatro miembros. Al igual que en el caso del vinilciclopropano, el mapa de contorno de este ET se presenta claramente definido.

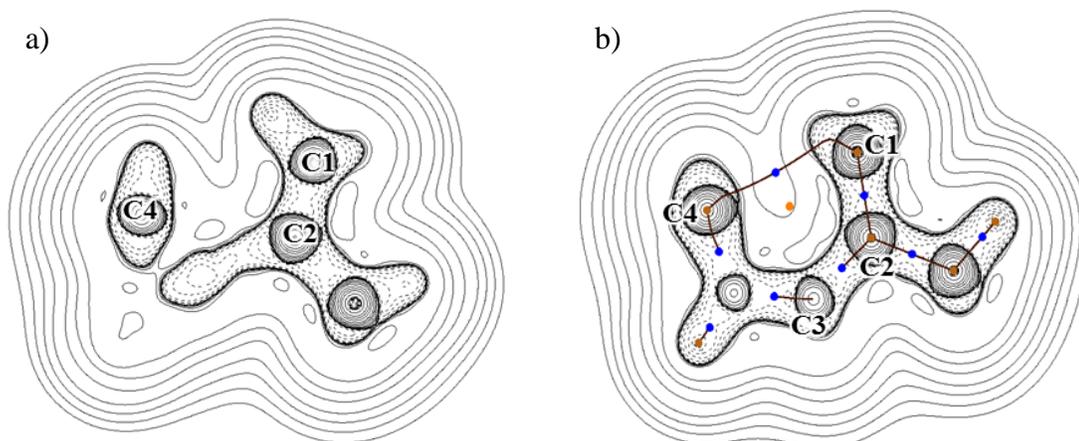


Figura 39. Mapa de contorno del laplaciano de la densidad electrónica correspondiente a reactivo (arriba) y estado de transición (abajo) de la reacción unimolecular de isopropenilciclopropano.

### Estado de transición y mecanismo de reacción vía radical

En consideración a lo propuesto experimentalmente, el estudio DFT previamente desarrollado en torno a las reacciones de isomerización unimolecular de vinilciclopropanos sustituidos, fue adicionalmente llevado a cabo proponiendo que las mismas pudieran ocurrir vía un mecanismo birradical, de acuerdo al esquema mostrado en la figura 35.

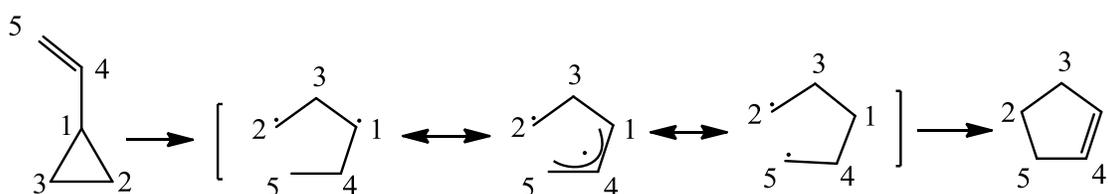


Figura 40. Mecanismo propuesto para la isomerización de vinilciclopropanos sustituidos por la vía birradical (42).

Los valores obtenidos para los parámetros cinéticos y termodinámicos de activación se muestran en la Tabla 7. Se puede observar que el valor de energía de activación correspondiente al ET planteado de acuerdo con el mecanismo de reacción plasmado en la figura 35 se encuentra que es menor al que se obtuvo para la misma reacción que

transcurre a través del mecanismo molecular. Sus parámetros termodinámicos, de igual manera, se encuentran por debajo de aquellos correspondientes a la reacción molecular. El Log  $A$ , aunque excede al valor alusivo al mecanismo previamente estudiado, coincide con el esperado para estados de transición de cuatro miembros. Esto podría explicarse por el hecho de que los mecanismos entre sí difieren, de modo que, al ocurrir de maneras distintas, deben esperarse diferencias en los valores.

Tabla 13. Comparación entre los parámetros cinéticos y termodinámicos de activación calculados para la reacción de isomerización térmica de vinilciclopropanos sustituidos en fase gaseosa a 601,15 K y 0,05 atm mediante el mecanismo molecular y el mecanismo birradical, empleando el método B3LYP/6-31G (d,p).

Vinilciclopropano					
Método	$E_a$	Log $A$	$\Delta H^\ddagger$ (kJ/mol)	$\Delta G^\ddagger$	$\Delta S^\ddagger$
(Funcional/base)	(kJ/mol)	(s <sup>-1</sup> )		(kJ/mol)	(J/mol·K)
B3LYP/6-31G (d,p) (molecular)	247,2006	13,45	242,2024	243,0898	-1,4811
B3LYP/6-31G(d,p) (birradical)	183,4167	14,41	178,4185	168,2972	16,8364

Sin embargo, al llevar a cabo los cálculos IRC

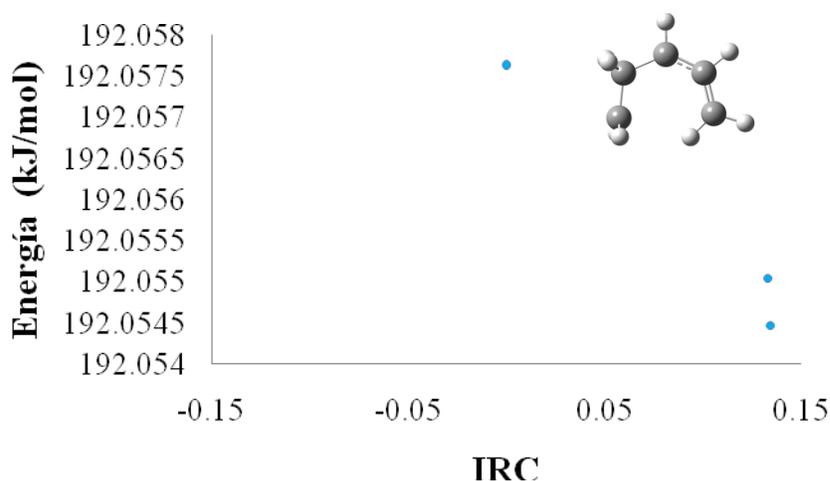


Figura 41. Perfil IRC para la reacción de isomerización térmica de vinilciclopropano en fase gaseosa al nivel de teoría B3LYP/6-31G(d,p).

No se obtuvieron resultados satisfactorios, ya que la forma de la gráfica no coincide con la esperada; esto indica que el estado de transición propuesto para el mecanismo birradical de isomerización de los vinilciclopropanos estudiados en este trabajo bajo las condiciones establecidas no es el adecuado, debido que no existe una conexión del mismo con las estructuras del reactivo y el producto en la gráfica.

## CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos sugieren que el mecanismo de reacción A transcurre a través de un anillo cíclico de cuatro miembros, y el mecanismo B a través de un anillo de seis miembros, en el caso de *cis* 1-metil-2-vinilciclopropano y *trans* 1-metil-2-vinilciclopropano.

En el nivel de teoría PBE/PBE/6-31++G(d,p) se obtuvieron los mejores valores teóricos en comparación a los parámetros de activación experimentales.

El paso determinante para las reacciones de isomerización estudiadas en este trabajo cuyos mecanismos involucran la formación de un ET de cuatro miembros es la ruptura del enlace C3-C4 en el anillo de ciclopropano; mientras que para aquellas donde la estructura transitoria posee seis miembros es el cambio de hibridación en C1-C2.

El estudio de la sincronidad de las reacciones de isomerización de vinilciclopropanos indica que son procesos concertados y asincrónicos.

Las reacciones se ven favorecidas cuando la sustitución en los vinilciclopropanos sustituidos estudiados ocurre de manera directa sobre el centro de reacción.

El mecanismo birradical propuesto no representa una alternativa viable para los compuestos estudiados bajo las condiciones establecidas.

La reactividad de los vinilciclopropanos estudiados sigue el orden *cis* 1-metil-2-vinil (B) > *trans* 1-metil-2-vinil (B) > 1-metil-1-vinil > *cis* 1-metil-2-vinil (A2) > vinil > butenil > *cis* 1-metil-2-vinil (A1) > *trans* 1-metil-2-vinil (A) > isopropenil, determinada por factores como el efecto inductivo y la posición de los sustituyentes, así como la tensión en el anillo.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Ball, D. 2004. *Fisicoquímica*. Editorial Thomson. Estados Unidos.
2. Levine, I. *Fisicoquímica*. Volumen 2. Quinta Edición. Editorial McGraw-Hill. España.
3. Atkins, P. y De Paula, J. 2008. *Química Física*. Octava Edición. Editorial Médica Panamericana. Argentina.
4. Engel, T. y Reid, P. 2006. *Química Física*. Editorial Pearson Education. España..
5. Steinfeld, J.; Francisco, J. y Hose, W. 1989. *Chemical Kinetics and Dynamics*. Editorial Prentice Hall. Estados Unidos.
6. Sherril, D. 2009. *Potential Energy Surfaces*. School of Chemistry and Biochemistry Georgia Institute of Technology. Estados Unidos.
7. Espinosa-Garcia, J.; Monge-Palacios, M. y Corchado, J. 2012. Constructing Potential Energy Surfaces for Polyatomic Systems: Recent Progress. *Advances in Physical Chemistry*.
8. Crispim, L.; Lourenço, J. y dos Santos, F. 2014. *Caracterização de superfícies de energia potencial*. XI Simposio de Mecanica Computacional, II Encontro Mineiro de Modelaje Computacional. Brasil.
9. Foresman, J. y Frisch, A.E. 1996. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. Gaussian, Inc. Estados Unidos.
10. Young, D. 2001. *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems*. Editorial Wiley and Sons. Estados Unidos.
11. Levine, I. 2001. *Química Cuántica*. Quinta Edición. Editorial Prentice-Hall. España
12. Valles-Sánchez, A.; Rosales-Marines, L.; Serrato-Villegar, L. y Farías-Cepeda, L. 2014. Métodos y usos de la química computacional. *Revista científica de la Universidad Autónoma de Coahuila*, 6(11). 16 –21.
13. Gilbert, A. 2011. *Introduction to Computational Chemistry: Theory*. Escuela de Investigación de Química de la Universidad Nacional Australiana. Australia.
14. Klopper, W. 2017. SCF methods, basis sets, and integrals. Lecture III: Basis sets. Instituto Tecnológico de Karlsruher. Alemania.
15. Hänninen, V. 2012. *Introduction to Computational Chemistry*. Universidad de Helsinki. Finlandia.
16. Yang, W. y Parr, R. 1985. Hardness, softness and the Fukui function in the electronic theory of metals and catalysis. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 82: 6723-6726.
17. Pearson, R. 1993. The Principle of Maximum Hardness. *Acc. Chem. Res.*, 26: 250-255.
18. Rodewald, L. 1939. *Isomerization reactions of substituted cyclopropanes*. Iowa State University of Science.
19. Avery, H. 1974. Theory of Unimolecular Reactions. In: *Basic Reaction Kinetics and Mechanisms*. Palgrave, London.
20. Goldschmidt, Z. y Crammer, B. 1988. Vinylcyclopropane Rearrangements. *Chem.*

- Soc. Rev.*,17: 229-267.
21. Carey, F. y Sundberg, R. 1990. *Advanced Organic Chemistry. Part A: Structure and Mechanisms*. Tercera Edición. Editorial Plenum Press.Estados Unidos.
  22. Orr, D.; Percy, J.; Tuttle, T.; Kennedy, A. y Harrison, Z. 2014. Evaluating the Thermal Vinylcyclopropane Rearrangement (VCPR) as a Practical Method for the Synthesis of Difluorinated Cyclopentenes: Experimental and Computational Studies of Rearrangement Stereospecificity. *Chemistry*, 20: 1515-1516.
  23. Ellis, R. y Frey, H. 1964. The thermal isomerization of 1-methyl-1-vinylcyclopropane. *J. Chem. Soc.*, 959-960.
  24. Ellis, R. y Frey, H. 1965. The thermal unimolecular isomerization of 1-isopropenyl-1-methylcyclopropane. *J. Chem. Soc.*, 4289-4292.
  25. Flowers, M. y Frey, H. 1961. The thermal molecular isomerization of vinylcyclopropane to cyclopentene. *J. Chem. Soc.*, 3547-3548.
  26. Wellington, C. 1962. The thermal isomerization of vinylcyclopropane. *J. Phys. Chem.*, 66(9): 1671-1674.
  27. Frey, H. y Marshall, D. 1962. The thermal unimolecular isomerization of isopropenylcyclopropane. *J. Chem. Soc.*, 3981-3982.
  28. Ellis, R. y Frey, H. 1964. The thermal unimolecular isomerization of trans-1-cyclopropylbut-1-ene. *J. Chem. Soc.*, 4188-4189.
  29. Ellis, R. y Frey, H. 1964. The thermal unimolecular isomerizations of cis- and trans-1-methyl-2-vinylcyclopropanes. *J. Chem. Soc. Supplement.*, 5578-5583.
  30. Gaussian 09, Revision A.02, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
  31. Andrés, J. y Beltrán, J. (eds). 2000. *Química teórica y computacional*. Segunda edición. Universitat Jaume I. España.
  32. Rastelli, A.; Bagatti, M. y Gandolfi, R. 1995. Ab Initio Study of Concerted Cycloadditions of Allene, Monofluoroallene, and 1,1-Difluoroallene with Diazomethane, Formonitrile Oxide, Cyclopentadiene, and Furane. *ACS*, 117: 4965-4975.

33. Wiberg, K. 1986. Application of the Pople-Santry-Segal CNDO Method to the Cyclopropylcarbinyl and Cyclobutyl Cation and to Bicyclobutane. *Tetrahedron*, 24: 1083-1096.
34. Maroulis, G. y Simos, T. 2006. *Trends and Perspectives in Modern Computational Science*. CRC Press. Holanda.
35. Adamo, C. y Barone, V. 1999. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *J. Chem. Phys.*, 110: 6158-6170.
36. Ernzerhof, M. y Scuseria, G. 1999. Assessment of the Perdew–Burke–Ernzerhof exchange–correlation functional. *J. Chem. Phys.*, 110: 5029-5036.
37. Leszczynski, J. 2012. *Handbook of Computational Chemistry*. Springer Science & Business Media. Estados Unidos.
38. Zhao, Y.; Pu, J.; Lynch, B. y Truhlar, D. 2004. Tests of Second-Generation and Third-Generation Density Functionals for Thermochemical Kinetics. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6, 673-676.
39. Sabin, J. 2000. *Advances in Quantum Chemistry*. Academic Press. Estados Unidos.
40. Lynch, B. y Truhlar, D. 2001. How Well Can Hybrid Density Functional Methods Predict Transition State Geometries and Barrier Heights?. *J. Phys. Chem. A.*, 105: 2936-2941.
41. Kormos, B. y Cramer, C. 2002. Adiabatic connection method for  $X^+RX$  nucleophilic substitution reactions ( $X = F, Cl$ ). *J. Phys. Org. Chem.*; 15: 712–720.
42. O' Neal, H y Benson, S. 1967. A Method for Estimating the Arrhenius A Factors for Four- and Six Center Unimolecular Reactions. *J. Phys. Chem.*, 71(9): 2903-2921.
43. Wang, S. y Tantillo, D. 2006. Metal promoted vinylcyclopropane–cyclopentene rearrangements: Reactions ripe for mechanism-based catalyst design. *Journal of Organometallic Chemistry*, 691(21): 4386–4392.

## HOJA DE METADATOS

### Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 1/6

<b>Título</b>	<b>CINÉTICA Y MECANISMO DE REACCIÓN DE LA ISOMERIZACIÓN DE VINILCICLOPROPANOS: UN ESTUDIO DFT</b>
<b>Subtítulo</b>	

Autor(es)

Apellidos y Nombres	Código CVLAC / e-mail	
<b>Semidey Rondón, María Angélica</b>	<b>CVLA C</b>	<b>C.I.: 24.129.429</b>
	<b>e-mail</b>	<b>mariasemideyrondon@gmail.com</b>
	<b>e-mail</b>	
	<b>CVLA C</b>	
	<b>e-mail</b>	
	<b>e-mail</b>	
	<b>CVLA C</b>	
	<b>e-mail</b>	
	<b>e-mail</b>	
	<b>CVLA C</b>	
	<b>e-mail</b>	
	<b>e-mail</b>	

## Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 2/6

Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Subárea
Ciencias	Química

### RESUMEN

El mecanismo de la reacción de isomerización térmica de 1-metil-1-vinilciclopropano, 1-isopropenil-1-metilciclopropano, vinilciclopropano, isopropenilciclopropano, ciclopropilbut-1-eno, *cis* 1-metil-2-vinilciclopropano y *trans* 1-metil-2-vinilciclopropano en fase gaseosa a 601,15 K y 0,05 atm, fue estudiado a través de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés) empleando los funcionales B3LYP, CAM-B3LYP, MPW1PW91, PBEPBE, HSEH1PBE, HCTH, TPSSTPSS y WB97XD con los conjuntos de bases 6-31G(d,p) y 6-31G++(d,p). Los resultados obtenidos al nivel de teoría PBEPBE/6-31G++(d,p); para la mayoría de esta serie de compuestos se ajustaron a los valores reportados experimentalmente, a excepción del *cis* 1-metil-2-vinilciclopropano en el mecanismo B, que mostró mayor concordancia con el conjunto mPW1PW91/6-31G(d,p). Las estructuras de estados de transición fueron confirmadas mediante cálculos frecuenciales y de coordenada intrínseca de reacción. Los mismos sugieren que, en general, la reacción procede a través de un ET cíclico de cuatro miembros (mecanismo A), y de seis miembros en el caso de la reacción de apertura del anillo (mecanismo B) para *cis* 1-metil-2-vinilciclopropano y *trans* 1-metil-2-vinilciclopropano.

El análisis de cargas NBO indica que la ruptura del enlace C3-C4 constituye el paso lento para las reacciones que transcurren a través del ET de cuatro miembros, mientras que para aquellas que proceden mediante el ET de seis miembros es el cambio de posición del enlace C1-C2. Por otro lado, las reacciones estudiadas son asincrónicas y concertadas. El efecto inductivo, la posición del sustituyente y el volumen del mismo juegan un papel fundamental en la cinética de esta serie de compuestos, para la cual la reacción de apertura del anillo en el *cis* 1-metil-2-vinilciclopropano, representa el proceso con menor energía de activación. Finalmente, los resultados obtenidos descartan la posibilidad de que estas reacciones ocurran a través de un mecanismo birradical bajo las condiciones de estudio.

**Palabras clave:** cinética, isomerización, vinilciclopropanos.

### Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 3/6

Contribuidores:

Apellidos y Nombres	ROL / Código CVLAC / e-mail	
<b>Lezama, Jesús</b>	<b>ROL</b>	C <input type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> T <input checked="" type="checkbox"/> J <input type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> S <input type="checkbox"/> U <input checked="" type="checkbox"/> U <input type="checkbox"/>
	<b>CVLAC</b>	<b>C.I. 13.220.332</b>
	<b>e-mail</b>	<b>jlezgar@gmail.com</b>
	<b>e-mail</b>	
<b>Núñez, Jesús</b>	<b>ROL</b>	C <input type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> T <input type="checkbox"/> J <input checked="" type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> S <input type="checkbox"/> U <input type="checkbox"/> U <input checked="" type="checkbox"/>
	<b>CVLAC</b>	<b>C.I.12.659.666</b>
	<b>e-mail</b>	<b>jesusbnr@gmail.com</b>
	<b>e-mail</b>	
<b>Da Silva, Yvanovis</b>	<b>ROL</b>	C <input type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> T <input type="checkbox"/> J <input checked="" type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> S <input type="checkbox"/> U <input type="checkbox"/> U <input checked="" type="checkbox"/>
	<b>CVLAC</b>	<b>C.I. 12.660.605</b>
	<b>e-mail</b>	<b>yndasilva@yahoo.es</b>
	<b>e-mail</b>	

Fecha de discusión y aprobación:

**Año Mes Día**

<b>2020</b>	<b>11</b>	<b>06</b>
-------------	-----------	-----------

Colocar fecha de discusión y aprobación:

Lenguaje: SPA

### Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 4/6

Archivo(s):

<b>Nombre de archivo</b>	<b>Tipo MIME</b>
<b>Tesis-masemideyrond.docx</b>	<b>Application/word</b>

Alcance:

**Espacial:** \_\_\_\_\_ **(Opcional)**

**Temporal:** \_\_\_\_\_ **(Opcional)**

**Título o Grado asociado con el trabajo:** Licenciada en Química \_\_\_\_\_

Nivel Asociado con el Trabajo: Licenciada \_\_\_\_\_

**Área de Estudio:** Química

\_\_\_\_\_

**Institución(es) que garantiza(n) el Título o Grado:** Universidad de Oriente

\_\_\_\_\_

## Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 5/6



UNIVERSIDAD DE ORIENTE  
CONSEJO UNIVERSITARIO  
RECTORADO

CUN°0975

Cumaná, 04 AGO 2009

Ciudadano  
**Prof. JESÚS MARTÍNEZ YÉPEZ**  
Vicerrector Académico  
Universidad de Oriente  
Su Despacho

Estimado Profesor Martínez:

Cumplo en notificarle que el Consejo Universitario, en Reunión Ordinaria celebrada en Centro de Convenciones de Cantaura, los días 28 y 29 de julio de 2009, conoció el punto de agenda **"SOLICITUD DE AUTORIZACIÓN PARA PUBLICAR TODA LA PRODUCCIÓN INTELECTUAL DE LA UNIVERSIDAD DE ORIENTE EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONAL DE LA UDO, SEGÚN VRAC N° 696/2009"**.

Leído el oficio SIBI – 139/2009 de fecha 09-07-2009, suscrita por el Dr. Abul K. Bashirullah, Director de Bibliotecas, este Cuerpo Colegiado decidió, por unanimidad, autorizar la publicación de toda la producción intelectual de la Universidad de Oriente en el Repositorio en cuestión.

Comunicación que hago a usted a los fines consiguientes.

Cordialmente,

**JUAN A. BOLAÑOS CUMPELO**  
Secretario

UNIVERSIDAD DE ORIENTE  
SISTEMA DE BIBLIOTECA

RECIBIDO POR *[Firma]*

FECHA 5/8/09 HORA 5:20

C.C: Rectora, Vicerrectora Administrativa, Decanos de los Núcleos, Coordinador General de Administración, Director de Personal, Dirección de Finanzas, Dirección de Presupuesto, Contraloría Interna, Consultoría Jurídica, Director de Bibliotecas, Dirección de Publicaciones, Dirección de Computación, Coordinación de Teleinformática, Coordinación General de Postgrado.

JABC/YGC/maruja

**Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso- 6/6**

**Artículo 41 del REGLAMENTO DE TRABAJO DE PREGRADO (vigente a partir del II Semestre 2009, según comunicación CU-034-2009) :** “los Trabajos de Grado son de la exclusiva propiedad de la Universidad de Oriente, y sólo podrán ser utilizados para otros fines con el consentimiento del Consejo de Núcleo respectivo, quien deberá participarlo previamente al Consejo Universitario para su autorización”.



---

**María Angélica Semidey Rondón**  
**Autor**



---

**Prof. Jesús Lezama D Sc**  
**Tutor**