



—REVISTA
PU⁹⁴
CE

PONTIFICIA
UNIVERSIDAD
CATÓLICA
DEL ECUADOR

ESCUELA DE QUÍMICA

3 DE MAYO-3 DE NOVIEMBRE DE 2012
QUITO-ECUADOR
ISSN 1013-89X



**CENTRO DE
PUBLICACIONES**
PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL ECUADOR

PONTIFICIA UNIVERSIDAD
CATÓLICA DEL ECUADOR

Centro de Publicaciones
Escuela de Química
Revista PUCE
Quito-Ecuador

Rector

Dr. Manuel Corrales Pascual, S.J. (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)

Vicerrector

Ing. Pablo Iturralde Ponce (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)

Director General Académico

Dr. Carlos Acurio Velasco (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)

Director del Centro de Publicaciones

Magíster Jesús Aguinaga Zumárraga (Pontificia Universidad Católica del Ecuador,
Quito-Ecuador)

Directora Escuela de Ciencias Químicas

Dra. Lorena Meneses O. Ph.D.
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

**Miembros del Comité Ejecutivo del Centro de
Publicaciones (Comité Editorial):**

Presidente (Editor en Jefe)

Magíster Jesús Aguinaga Zumárraga (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)

Vocales (Comité Editorial):

Dr. Hugo Reinoso Luna (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)
Dr. Luis María Gavilanes Del Castillo (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)

Secretario (Coordinador del Comité Editorial)

Lcdo. Walter Jiménez Sarabia (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)

Miembros del Comité Editorial de la Escuela de Ciencias Químicas

Dra. Lorena Meneses (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)
Mtr. Fernanda Pilaquinga (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)
Mtr. Pablo Pozo (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)

Secretaria

Fátima Tasiguano Morales (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)

Autores

Cristina Mena (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)
Fernanda Pilaquinga (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)
Lorena Meneses (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)
Pamela Carrillo (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)
David Romero (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)
Wendy Heredia (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)
Alejandra Hidalgo (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)
Alexandra Hidalgo (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)
Yolanda Jibaja (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)
Marco Dehesa (Universidad Politécnica Salesiana, Quito-Ecuador)
Migdalia Miranda (Universidad de La Habana-Cuba)
Fernanda Montaña (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)
Pablo Pozo (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)
Pablo López (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)
Andrea Guzmán (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)

Corrector de estilo y ortografía

Alfonso Sánchez (Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito-Ecuador)

Colección n.º 94

3 de mayo de 2012

Publicación Semestral

ISSN. n.º 1013-89X

Registro de Derecho Autoral n.º 010645

La Revista de la Pontificia Universidad Católica del Ecuador es una publicación semestral (mayo y noviembre) de su Centro de Publicaciones, que difunde trabajos académicos y científicos, estrictamente originales en español, en la áreas de Leyes, Pedagogía, Ingeniería, Economía, Biología, Química, Historia, Geografía, Antropología, Sociología, Filosofía, Teología, Comunicación, Lingüística, Literatura, Medicina, Administración, Arquitectura, Gestión Social, Psicología y Diseño, y es arbitrada por especialistas de indiscutible valor, cuyos nombres se mantienen en absoluta confidencialidad, recibe trabajos todo el año; el propósito de la Revista PUCE es difundir conocimientos, intercambiar experiencias e incentivar la producción del pensamiento especializado. El contenido de esta revista está dirigido a docentes, investigadores, estudiantes universitarios y público en general.

Los artículos son de responsabilidad exclusiva de sus autores

Los derechos de autor son exclusivos de la PUCE

Se prohíbe la reimpresión parcial o total con cualquier finalidad

Editorial: (Punto de Venta)
Centro de Publicaciones PUCE
Av. 12 de Octubre y Robles
Apartado n.º 17-01-2184
Telf.: 593-02-2991700
2991 700 (TRONCAL). Extensiones: 1013, 1014, 1711, 1122
Telf.: 593-02-2991711 (directo)
(se aceptan canjes)
jesus_aguinaga@hotmail.es
Quito-Ecuador.

Impresión:
PPL Impresores
Estados Unidos N16-56
593-02-2529762
pplimpresores@gmail.com
Quito-Ecuador

CARACTERIZACIÓN DEL
MECANISMO DE LA REACCIÓN
ENTRE N-HEXENO Y METANAL
A TRAVÉS DE LOS CONCEPTOS DE
FUERZA DE REACCIÓN, CONSTANTE
DE FUERZA Y FLUJO ELECTRÓNICO
DE REACCIÓN

MECHANISM CHARACTERIZATION OF THE
REACTION BETWEEN N-HEXENE AND
METHANAL THROUGH REACTION FORCE,
REACTION FORCE CONSTANT AND REACTION
ELECTRONIC FLUX CONCEPTS

PAMELA CARRILLO S.
LORENA MENESES O.

*Recibido 26 de marzo de 2012
Aceptado 9 de abril de 2012*



CARACTERIZACIÓN DEL MECANISMO DE LA REACCIÓN ENTRE N-HEXENO Y METANAL A TRAVÉS DE LOS CONCEPTOS DE FUERZA DE REACCIÓN, CONSTANTE DE FUERZA Y FLUJO ELECTRÓNICO DE REACCIÓN

Pamela Carrillo S.¹, Lorena Meneses O.¹

PALABRAS CLAVES: Reacción Alder-eno, fuerza de reacción, constante de fuerza, flujo electrónico

KEY WORDS: Alder-ene reaction, reaction force, force constant, electronic flux

RESUMEN

Mediante los conceptos de fuerza de reacción, constante de fuerza y perfil de flujo electrónico de reacción se caracterizó el mecanismo de reacción entre n-hexeno y metanal. Termodinámicamente, es una reacción exotérmica ($\Delta E^\circ = -13.6$ kcal/mol) con una energía de activación de 34.2 kcal/mol. En el

mecanismo, se distinguen tres pasos importantes, que inician con el desplazamiento del hidrógeno desde el n-hexeno al metanal, a continuación se produce el reordenamiento electrónico tanto de electrones π como σ y termina con una relajación estructural y formación de enlaces σ , para dar finalmente un producto de transferencia de grupo.

² Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Escuela de Ciencias Químicas, Quito Ecuador, (lmmeneses@puce.edu.ec).

ABSTRACT

The reaction mechanism between n-hexene and methanal was characterized through the concepts of reaction force, force constant and electronic flux. It is an exothermic reaction ($\Delta E^\ddagger = -13.6$ kcal/mol) with an activation energy of 34.2 kcal/mol. The mecha-

nism consists of three important reaction steps, which begin with the hydrogen displacement from n-hexene to methanal, followed by electronic rearrangement of π and σ electrons, and ending with structural relaxation. Finally, σ bonds are produced, to yield a group transfer product.

INTRODUCCIÓN

En 1928, los alemanes Otto Diels y Kurt Alder desarrollaron una de las más versátiles reacciones sintéticas: la reacción Diels-Alder. Esta reacción es utilizada para la producción de diversos compuestos como morfina, colesterol y cortisona (Solomons & Fryhle, 2007).

Su variación, la reacción conocida como reacción Alder-eno se produce entre el hidrógeno alílico de un alqueno (eno) y un compuesto con un enlace múltiple (enófilo). En la Figura 1 está representado este tipo de reacción.

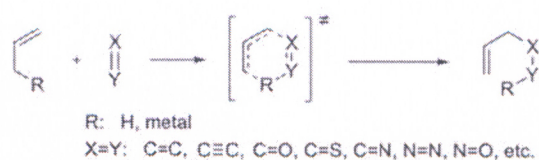


Figura 1: Representación general de la reacción Alder-eno entre un alqueno y un compuesto de enlace múltiple, donde el enlace X=Y puede ser carbono-carbono, carbono-oxígeno, carbono-azufre, carbono-nitrógeno, nitrógeno-nitrógeno, nitrógeno-oxígeno, etc.

La reacción es pericíclica, ya que se caracteriza por tener un estado de transición cíclico, donde se produce un reordenamiento de los electrones para la formación del producto. Es un sistema de cuatro electrones donde el

doble enlace se relocaliza y forma nuevos enlaces σ . En general, requiere de altas temperaturas, sustratos altamente activados o un ácido Lewis como catalizador, debido a la alta energía de activación y el requerimiento es-



térico-electrónico que necesita la ruptura del enlace σ del C-H. Varios estudios teóricos y computacionales se han realizado sobre la naturaleza del estado de transición (Deng *et al.*, 1997; Loncharich & Houk, 1987; Stephenson *et al.*, 1980; Yamaguchi *et al.*, 1978), sin embargo, el mecanismo de reacción solo ha sido caracterizado por medio de la interacción de los orbitales de frontera de los reactivos (Inagaki *et al.*, 1976).

Con la introducción de descriptores cuánticos como los perfiles energéticos, la fuerza de reacción, la constante de fuerza y el flujo electrónico de reacción, se pueden caracterizar de manera detallada los mecanismos de reacción. Los perfiles de energía describen el cambio de energía potencial a lo largo del curso de una reacción química (coordenada de reacción). Este perfil permite obtener información sobre la termodinámica (entalpías) y la cinética (energía de activación) de las reacciones. Se reconocen tres regiones a lo largo de la coordenada de reacción: la de los reactivos, la del estado de transición y la de los productos.

La fuerza de reacción es el negativo de la derivada de la energía potencial con respecto a la coordenada de reacción (ξ). La constante de fuerza de reacción, resulta al derivar negativamente la fuerza de reacción. Juntos proveen de información sobre el mecanismo de reacción.

Por su parte, el potencial químico y el flujo electrónico de reacción describen el proceso de transferencia electrónica. El flujo electrónico de reacción se deriva del potencial químico cuando se considera el cambio del gradiente de la densidad de carga entre dos puntos de la reacción.

Para la caracterización del mecanismo de la reacción Alder-eno se tomó como ejemplo la reacción entre n-hexeno y metanal, para producir 3-hepten-1-ol, mediante la aplicación de los descriptores antes mencionados. La reacción se ilustra en la Figura 2.

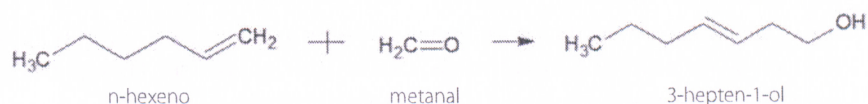


Figura 2: Reacción Alder-eno entre n-hexeno y metanal

I OBJETIVOS

Caracterizar el mecanismo de reacción entre n-hexeno y metanal mediante los conceptos de fuerza de reacción, constante de fuerza de reacción y flujo electrónico de reacción.

Utilizar métodos computacionales enmarcados dentro de la Teoría del

Funcional de la Densidad (DFT) para caracterizar el mecanismo de la reacción entre n-hexeno y metanal.

Reconocer los principales cambios estructurales y electrónicos que se producen en el transcurso de la reacción entre n-hexeno y metanal.

II MARCO TEÓRICO

Perfiles de energía y fuerza de reacción

Los perfiles de energía son diagramas bidimensionales que relacionan la energía potencial de cada punto de la reacción desde que se produce la colisión entre reactivos, luego de pasar por un estado de transición, y finalmente, la formación de productos. Produce información sobre la termodinámica de reacción como la obtención de las energías de reacción (entalpías), y también sobre la cinética de reacción a través de las energías de activación. La coordenada intrínseca de reacción (IRC= ξ) (Fukui, 1981), describe el camino que recorre la evolución de una reacción química al relacionar la energía potencial (E) de reactivos y productos conectados a través de un estado de transición.

Al diferenciar numéricamente $E(\xi)$ da como resultado la fuerza de reacción, $F(\xi)$ (Toro-Labbé, 1999; Jaque *et al.*, 2000; Gutiérrez-Oliva *et al.*, 2005; Toro-Labbé *et al.*, 2004; Martínez & Toro-Labbé, 2004; Politzer *et al.*, 2005; Jaque *et al.*, 2008; Flores-Morales *et al.*, 2010), (Ec. 1) que proporciona información importante sobre el mecanismo de un proceso químico.

$$F(\xi) = - \frac{dE}{d\xi} \quad (1)$$

Se pueden distinguir tres regiones importantes entre dos puntos críticos de $F(\xi)$ separados por una barrera energética: un mínimo (ξ_1) y un máximo (ξ_2). Estos definen las regiones de reacción: región de reactivos

$$(\xi_R \leq \xi \leq \xi_1),$$

región del estado de transición



$$(\xi_1 \leq \xi \leq \xi_2)$$

y la región de productos ($\xi_2 \leq \xi \leq \xi_p$), donde ξ_R y ξ_p corresponden a las energías de reactivos y productos, respectivamente. En la región de reactivos, estos se preparan para reaccionar a través de cambios estructurales; en la del estado de transición se da el reordenamiento electrónico; y en la de productos, se da la relajación estructural hasta alcanzar la conformación de los productos.

Constante de Fuerza

Otro concepto derivado es la constante de fuerza de reacción $\kappa(\xi)$, que está definida como la derivada negativa de la Fuerza de reacción $F(\xi)$ con respecto a la coordenada intrínseca de reacción

$$\kappa(\xi) = -\frac{\delta F(\xi)}{\delta \xi} \quad (2)$$

El perfil de la constante de fuerza de reacción es positiva en las regiones de los productos y reactivos

$$(\xi_R \rightarrow \xi_1 \text{ y } \xi_p \rightarrow \xi_2)$$

y negativo en la del estado de transición

$$(\xi_1 \rightarrow \xi_T \rightarrow \xi_2).$$

En el máximo y en el mínimo de $F(\xi)$, ξ_1 y ξ_2 , es cero, por lo cual da como resultado un máximo y un mínimo en los puntos de inflexión de $F(\xi)$ (Jaque *et al.*, 2008).

Potencial químico y flujo electrónico de reacción

El potencial químico (Parr & Yang, 1989) es la medida de la tendencia que poseen los electrones de escapar de un sistema. Así, se define mediante la Ecuación 3 que corresponde a la de Milliken para la electronegatividad pero con signo contrario, donde A es la afinidad electrónica e I el potencial de ionización del sistema.

$$\mu = -\frac{A+I}{2} = -X_M \quad (3)$$

Al aplicar la aproximación de Koppmans' da como resultado:

$$-\mu = X_M = \frac{A+I}{2} = \frac{\epsilon_{HOMO} + \epsilon_{LUMO}}{2} \quad (4)$$

Donde ϵ_{HOMO} y ϵ_{LUMO} son las energías de los orbitales moleculares de frontera HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) y LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Al evaluar μ a lo largo de la coordenada de reacción se determina el perfil $\mu(\xi)$, que permite medir el flujo electrónico entre moléculas con diferentes valores de μ . Por lo cual se puede establecer el flujo electrónico de reacción $J(\xi)$ como (Herrera & Toro-Labbé, 2007; Vogt-Geisse & Toro-Labbé, 2009):

$$J(\xi) = -Q \frac{\delta \mu}{\delta \xi} \quad (5)$$

Donde Q es el coeficiente de transporte, que para este caso, se lo tomará como Q=1. Al analizar termodiná-

micamente el flujo electrónico, se puede diferenciar regiones $J(\xi) < 0$ que son relacionadas con cambios espontáneos de la densidad electrónica y regiones $J(\xi) > 0$, asociadas con cambios no espontáneos en la densidad electrónica.

III MÉTODOS Y DETALLES COMPUTACIONALES

Para la caracterización de la reacción Alder-eno entre n-hexeno y metanal, se optimizaron las estructuras de reactivos, producto y estado de transición. Para el efecto, se usó un método híbrido funcional derivado de la DFT: B3LYP, y la base 6-311G(d,p). Para el caso del estado de transición se usó del keyword TS, además del cálculo de constantes de fuerza con el keyword CALCFC y el cálculo de frecuencias con el keyword FREQ. Para asegurar que se ha encontrado un estado de transición, se debe observar la presencia de una frecuencia imaginaria. Se utilizaron el mismo método y base para la dilucida-

ción de la coordenada intrínseca de reacción y la determinación del perfil energético, mediante el uso del keyword: IRC. Se realizaron análisis energéticos (single point) de cada estructura optimizada a lo largo del IRC, con el método Hartree-Fock (HF) y el conjunto de bases 6-31G(d), para el cálculo de la fuerza de reacción, los potenciales químicos y el flujo electrónico de reacción. Para la obtención de estos descriptores se utilizaron las Ecuaciones 1 a 5. Todos los cálculos fueron realizados con el paquete *Gaussian 03*. Para la visualización de las geometrías de las estructuras se utilizó el programa GaussView 4.1.

IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 3 se encuentra representada la reacción entre n-hexeno y metanal, donde se observan las estructuras de los reactivos, estado de transición y producto. Se puede visua-

lizar y constatar que se produce un estado de transición cíclico. El hidrógeno alílico de 9C se adiciona a 20O del metanal, mientras se produce una relocalización del enlace π de 5C-6C a 6C-7C.

Además se produce la formación de un enlace σ entre 1C y 5C y se obtiene como resultado un producto de transferencia de grupo donde se forman dos enlaces σ a expensas de un enlace π .

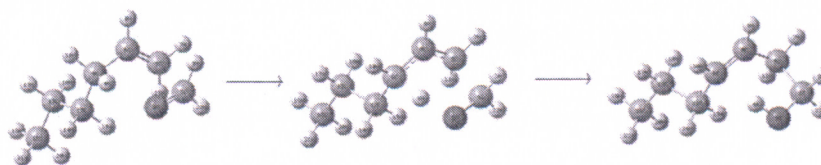


Figura 3. Modelo de bolas para la reacción esquemática entre n-hexeno y metanal, donde se representa en gris los átomos de carbono, en blanco los átomos de hidrógeno y en rojo los átomos de oxígeno. Cada átomo está numerado para visualizar los cambios estructurales

El perfil energético de la reacción (Figura 4) indica que es una reacción exotérmica ($\Delta E^0 = -13.6$ kcal/mol), con una energía de activación de 34.2 kcal/mol. Al comparar los resultados termodinámicos obtenidos en este estudio con datos obtenidos de la literatura, se puede observar que las reacciones Alder-eno son reacciones exotérmicas, que liberan energía en forma de calor, ya que la energía de reacción entre etileno y propeno realizadas con un método MP2 y conjunto de bases 6-31g(d) fue de $\Delta E^0 = -29.4$ kcal/mol (Deng *et al.*, 1997). Además, al relacionar las energías de activación entre la reacción de propeno y etileno de 35 kcal/mol y entre propeno y metanal de 30 kcal/mol (Deng *et al.*, 1997), se observa que se encuentra dentro del rango de energía de activación encontrado para la reacción

en estudio. La diferencia de la misma se debe a las diferencias estructurales y largo de las cadenas de carbono tanto de reactivos como de productos. Adicionalmente, al comparar la reacción bajo estudio con una reacción Diels-Alder entre 1,3-butadieno y etileno en la cual la energía de activación es de 25.4 kcal/mol (Bach *et al.*, 1989), se confirma que las energías de activación de las reacciones Alder-eno son mayores a las Diels-Alder. En las reacciones Diels-Alder participan 6 electrones π , mientras que en la reacción Alder-eno participan 4 electrones π y 2 σ , por lo cual se requiere mayor energía para alcanzar el estado de transición (Singh, 2005).

Como se puede observar, el perfil energético nos proporciona información sobre la termodinámica de la

reacción. Sobre la cinética de la reacción nos proporciona únicamente la estructura del estado de transición y la energía de activación. Sin embargo, no ofrece ninguna información respecto del mecanismo de la reacción, es decir,

que cambios estructurales o electrónicos se llevan a cabo para que los reactivos se transformen en productos. Estos aspectos pueden ser analizados por medio de los descriptores definidos.

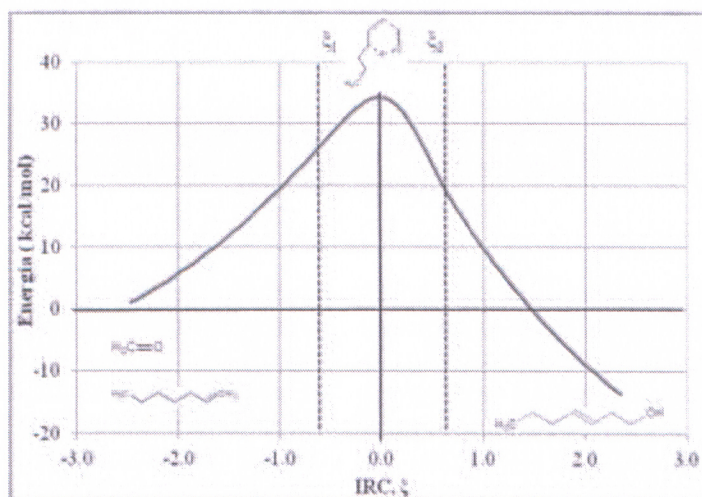


Figura 4: Perfil energético, $E(\xi)$, para la reacción n-hexeno- metanal.
 En el extremo izquierdo está representada la energía de los reactivos. La energía aumenta hasta alcanzar un máximo en la estructura del estado de transición (Energía de activación), para luego decrecer hasta alcanzar la estructura del producto en el extremo derecho

En el perfil de fuerza de reacción, $F(\xi)$, (Figura 5) se pueden diferenciar tres regiones importantes, separadas por el mínimo (ξ_1) y el máximo (ξ_2) indicados por una línea entrecortada. En la región de los reactivos ($\xi_R \leq \xi \leq \xi_1$) se producen principalmente los despla-

zamientos asociados a la transferencia del hidrógeno. A continuación, se identifica la región del estado de transición ($\xi_1 \leq \xi \leq \xi_2$), donde se da el reordenamiento electrónico. En esta región se puede ver la formación de enlaces resonantes debido a la relocalización de

los electrones. Aquí, se da la interacción del átomo de hidrógeno con el orbital HOMO del n-hexeno y el LUMO del metanal. Por último, se distingue la región de los productos ($\xi_2 \leq \xi \leq \xi_p$), donde se da la relajación de los átomos donadores y aceptores de electrones, para la for-

mación del producto, produciéndose fundamentalmente el enlace σ entre los carbonos del metanal y el hexeno. La reacción Alder-eno comprende un solo paso elemental, por lo cual se distinguen solo estas tres regiones.

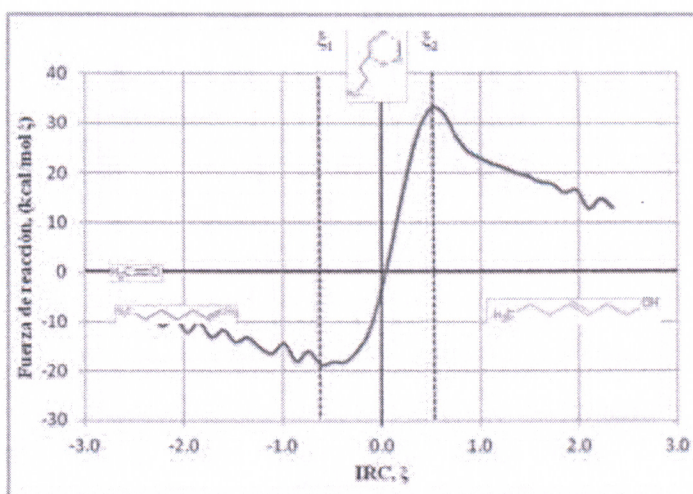


Figura 5: Perfil de fuerza de reacción, $F(\xi)$, para la reacción n-hexeno-metanal.
 En el extremo izquierdo está representada la fuerza de reacción de los reactivos. La fuerza de reacción decrece hasta un mínimo en ξ_1 , pasa por cero en la estructura del estado de transición hasta alcanzar un máximo en ξ_2 , para luego volver a decrecer en la estructura del producto

Al analizar el perfil de la constante de fuerza de reacción (Figura 6), se puede observar que en la región donde es negativa, coincide con la región entre el máximo y mínimo del perfil de fuerza de reacción ($\xi_1 \leq \xi \leq \xi_2$). Se

confirma que la reacción no posee un punto único de estado de transición, sino tiene una región de transición donde el sistema pasa de reactivos activados hacia productos activados (Toro-Labbé *et al.*, 2009). Adicional-

mente, se observa que la región del estado de transición posee una gradiente de energía igual a cero para todos los grados de libertad con una constante de fuerza negativa (Jaque *et al.*, 2008),

lo cual confirma que el estado de transición no solo corresponde a un punto de la coordenada intrínseca de reacción, sino a una región a lo largo de la coordenada intrínseca de reacción.

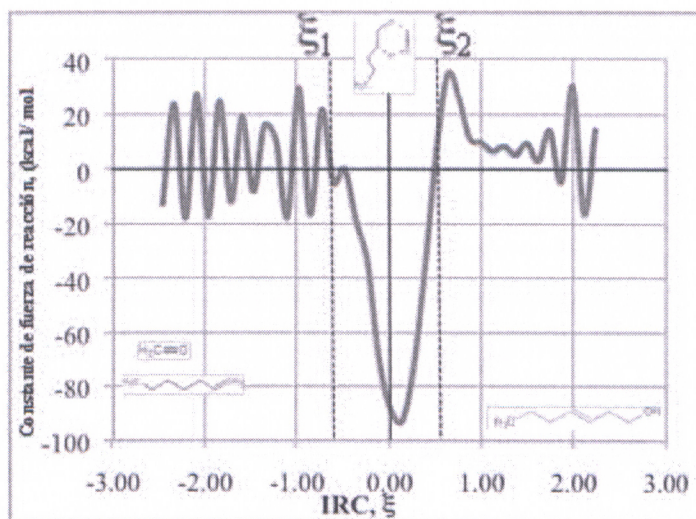


Figura 6: Perfil de constante de fuerza, $\kappa(\xi)$, para la reacción n-hexeno-metanal. La constante de fuerza es aproximadamente cero en la región de los reactivos y del producto, pero decrece radicalmente hasta un mínimo en la región del estado de transición

La Figura 7 muestra la evolución del flujo electrónico, $J(\xi)$, a lo largo de la coordenada intrínseca de reacción. Así, se observa que tanto en el área de reactivos ($\xi_R \leq \xi \leq \xi_I$) como de productos ($\xi_2 \leq \xi \leq \xi_P$), existe una tendencia a cero del flujo electrónico de reacción,

caracterizándolas como regiones de equilibrio. En estas regiones el flujo electrónico en direcciones opuestas, está completamente balanceado, siendo zonas donde se da, esencialmente, el reordenamiento estructural. Por el contrario, la región del estado de tran-

sición se diferencia por una dramática caída del flujo electrónico desde los reactivos, que adoptan un mínimo cerca de la región donde se produce la estructura del estado de transición, para nuevamente aumentar al acercarse a la zona de productos. Lo mismo corro-

bora la información obtenida del perfil de fuerza de reacción que en la zona del estado de transición ($\xi_1 \leq \xi \leq \xi_2$) se da el reordenamiento electrónico de los electrones π del n-hexeno y el metanal y los electrones σ del enlace C-H libre del n-hexeno.

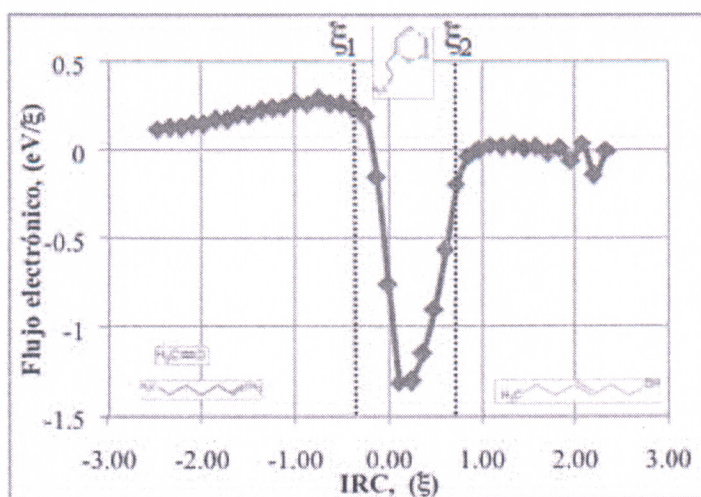


Figura 7: Flujo electrónico de reacción, $J_{\mu}(\xi)$, para la reacción entre n-hexeno y metanal. El flujo electrónico de reacción es aproximadamente cero en la región de los reactivos y del producto, pero decrece hasta un mínimo en la región del estado de transición

IV CONCLUSIÓN

La reacción Alder-eno entre n-hexeno y metanal, que consta de un solo paso elemental, ha sido caracterizada por medio de la aplicación de descriptores cuánticos como los conceptos

de fuerza de reacción, constante de fuerza de reacción y flujo electrónico de reacción. Se ha determinado que es una reacción exotérmica que posee una energía de activación mayor a re-

acciones Diels-Alder similares. Adicionalmente, se describió su mecanismo de reacción a lo largo de la coordenada intrínseca de reacción, diferenciándose tres regiones: la de los reactivos ($\xi_R \leq \xi \leq \xi_I$), la del estado de transición ($\xi_1 \leq \xi \leq \xi_2$) y la de los productos ($\xi_2 \leq \xi \leq \xi_P$). Al analizar los perfiles de fuerza de reacción, constante de fuerza de reacción

y flujo electrónico de reacción, se observa que en la región de los reactivos se produce el desplazamiento del hidrógeno alílico, en la región del estado de transición ocurre el reordenamiento electrónico; y, por último, en la región de los productos, se observa una relajación estructural acompañada de la formación de enlaces σ .



LITERATURA CONSULTADA

- Bach, R.D., McDouall, J. J. W., Schlegel, H. B., (1989). Electronic Factors Influencing the Activation Barrier of the Diels-Alder Reaction. An Ab Initio Study, *Journal of Organic Chemistry*, 54, 2931-2935.
- Deng, Q., Bert E. Thomas IV, Houk N K., Dowd P., (1997). Transition Structures of the Ene Reactions of Cyclopropene, *Journal of the American Chemical Society*, 119 (29), 6902-6908.
- Flores-Morales, P., Gutiérrez-Oliva, S., Silva, E., Toro-Labbé, A., (2010). The reaction electronic flux: A new descriptor of the electronic activity taking place during a chemical reaction. Application to the characterization of the mechanism of the Schiff's base formation in the Maillard reaction, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 943, 121-126.
- Fukui, K., (1981). The Path of Chemical Reactions-The IRC Approach, *Accounts of Chemical Research*, 14 (12), 363-368.
- Graham Solomons, T.W. & Fryhle, C. B., (2007). *Organic Chemistry*. (9a. ed.), New York, Estados Unidos.
- Gutiérrez-Oliva, S., Herrera, B., Toro-Labbé, A., Chermette, H., (2005). On the Mechanism of Hydrogen Transfer in the HSCH(O) (S)CHOH and HSNO SNOH Reactions, *Journal of Physical Chemistry A*, 109 (8), 1748-1751.
- Herrera, B., Toro-Labbé, A., (2007). The Role of Reaction Force and Chemical Potential in Characterizing the Mechanism of Double Proton Transfer in the Adenine-Uracil Complex, *Journal of Physical Chemistry*, 111, 5921-5926.
- Inagaki, S., Fujimoto, H., Fukui, K., (1976). Orbital interaction in three systems, *Journal of the American Chemical Society*, 98 (16), 4693-4701.
- Jaque, P., Toro-Labbé, A., (2000). Theoretical Study of the Double Proton Transfer in the CHX-XH...CHX-XH (X = O, S) Complexes, *Journal of Physical Chemistry A*, 104 (5), 995-1003.
- Jaque, P., Toro-Labbé, A., Politzer, P., Geerlings, P., (2008). Reaction force constant and projected force constants of vibrational modes along the path of an intramolecular proton transfer reaction, *Chemical Physics Letters*, 456, 135-140.
- Loncharich, R. J., Houk K. N., (1987). Transition structures of ene reactions of ethylene and formaldehyde with propene, *Journal of the American Chemical Society*, 109 (23), 6947-6952.
- Martínez, J., Toro-Labbé, A., (2004). Energy and chemical force profiles from the Marcus equation, *Chemical Physics Letters*, 392 (1-3), 132-139.
- Parr, R. G., Yang, W., (1989). *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, New York, Estados Unidos [s.n]



Politzer, P., Toro-Labbé, A., Gutiérrez-Oliva, S., Herrera, B., Jaque, Mónica C. Concha, and Jane S. Murray. (2005). The Reaction Force; Three Key Points Along An Intrinsic Reaction Coordinate. *Journal of Chemical Science*, 117, 467-472.

Singh, J., (2005). *Photochemistry And Pericyclic Reactions*. (2a. ed.). New Delhi, India. [s.n]

Stephenson, L. M., Grdina, M.J., Orfanopoulos, M., (1980). Mechanism of the ene reaction between singlet oxygen and olefins, *Accounts of Chemical Research*, 13 (11), 419-425.

Toro-Labbé, A., (1999). Characterization of Chemical Reactions from the Profiles of Energy, Chemical Potential, and Hardness, *Journal of Physical Chemistry A*, 103 (22), 4398-4403.

Toro-Labbé, A., Gutiérrez-Oliva, S., Concha, M., Murray, J. S., Politzer, P., (2004). Analysis of two intramolecular proton transfer processes in terms of the reaction force, *Journal of Chemical Physics*, 121, 4570-4776.

Toro-Labbé, A., Gutiérrez-Oliva, S., Concha, M., Murray, J. S., Politzer, (2009). The Reaction Force and the Transition Region of a Reaction, *Journal of Molecular Modeling*, 15(6), 707-710.

Vogt-Geisse, S., Toro-Labbé, A., (2009). The mechanism of the interstellar isomerization reaction $\text{HOC}^+ \rightarrow \text{HCO}^+$ catalyzed by H_2 : New insights from the reaction electronic flux, *The Journal of Chemical Physics*, 130, 244308-244314.

Yamaguchi, K., Takahara, Y., Fueno, T., Houk K. N., (1978). Extended Hatree-Fock (EHF) theory of chemical reactions, *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling*, 73 (5-6), 337-364.