

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**Sección de Químicas. Departamento de Química Física**



**TESIS DOCTORAL**

**Cálculos mecano-cuánticos de caminos de reacción para la  
reordenación intramolecular de alquilcarbenos**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**Margarita Martín Muñoz**

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD DE MADRID  
FACULTAD DE CIENCIAS-SECCION DE QUIMICAS

**CALCULOS MECANO-CUANTICOS DE CAMINOS  
DE REACCION PARA LA REORDENACION  
INTRAMOLECULAR DE ALQUILCARBENOS**

MEMORIA

que presenta

MARGARITA MARTIN MUÑOZ

para aspirar al

Grado de Doctor en Ciencias Químicas

Instituto de Química Física "Rocasolano" - C. S. I. C.

Madrid, junio de 1975

T1  
544  
MAR



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5322340728

b 2302656x

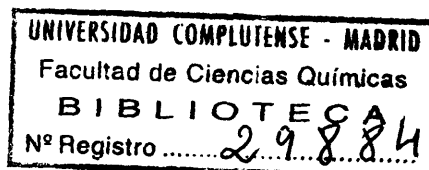
i33895788

Este trabajo ha sido realizado en el Departamento de Radisòtopos del Instituto de Quìmica Fìsica "Rocasolano", bajo la direcciòn del Dr. V. Menèndez a quien expreso mi agradecimiento, asi como al Dr. J. M. de la Figuera, por su importante cooperaciòn.

Tambien manifiesto mi agradecimiento al Prof. J.M. Gamboa, Director del Departamento.

La ayuda econòmica ha sido proporcionada por el Ministerio de Educaciòn y Ciencia a travès de una Beca del P.F.P.I., durante los años 1973 a 1975.

Para los càculos se ha utilizado el ordenador UNIVAC 1108 del Centro de Proceso de Datos del Ministerio de Educaciòn y Ciencia.

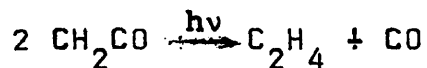


## I. INTRODUCCION

Se denominan carbenos (1) (2) a las especies químicas caracterizadas por poseer en su estructura molecular un átomo de carbono formalmente divalente. Su propia naturaleza les confiere un carácter altamente reactivo, por lo cual una gran parte de los carbenos no constituyen especies químicas directamente identificables sino que su existencia se postula como intermedios de reacción.

El carbeno más sencillo, el metileno, ha sido objeto de un gran número de trabajos teóricos y experimentales dirigidos a establecer de forma clara su existencia y al conocimiento de sus propiedades físicas y químicas.

Los primeros intentos para aportar pruebas acerca de la intervención de metileno en una reacción son los debidos a Norrish, Crone y Saltmarsh (3) que explicaron la descomposición fotoquímica de cetena



suponiendo que el paso previo era la ruptura del doble enlace para dar metileno y monóxido de carbono.

Norrish y Kirkbride (4) demostraron que el diazometano presentaba un comportamiento fotoquímico análogo.

Sin embargo la confirmación experimental de la formación de metileno en la fotólisis de diazometano no se consiguió hasta 1959 cuando Herzberg y Shoosmith (5) registran su espectro utilizando la técnica de fotólisis de destello. La repetición sistemática del experimento con diazometano marcado con uno o dos átomos de deuterio y  $^{13}\text{C}$ , confirmó sin lugar a

dudas que el espectro de absorción observado correspondía al metileno.

Otros carbenos identificados por técnicas espectroscópicas son los difenilcarbenos, preparados por fotólisis de arildiazometanos a baja temperatura en matriz inerte (6) (7) y carbenos conteniendo flúor. El fluorocarbeno, HCF, ha sido detectado en la fotólisis de destello de dibromofluorometano (8) y el difluorocarbeno,  $CF_2$ , por descarga eléctrica a través de tetrafluoruro de carbono. Este último fue el primer carbeno observado experimentalmente (9) (10).

Sin embargo la mayor parte de estas especies no han sido identificadas de forma directa aunque existen pruebas de su existencia, ya que numerosas reacciones se explican de forma satisfactoria suponiendo como uno de sus pasos intermedios la formación de carbenos; citaremos algunas de estas reacciones a continuación:

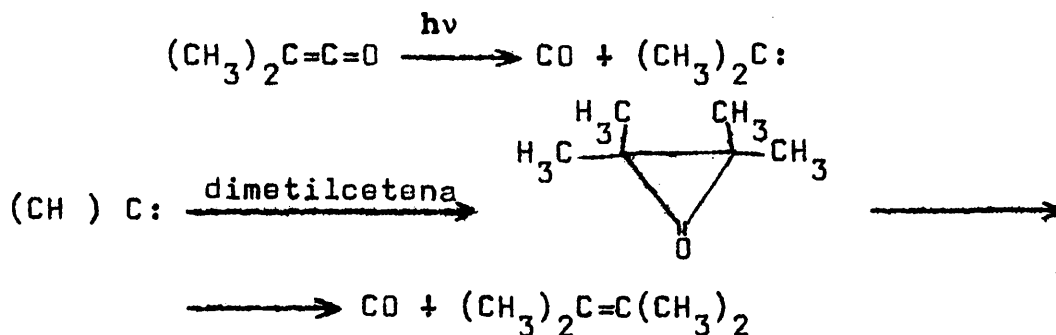
#### 1) Fotólisis de cetena

La fotólisis de cetena a  $2700 \text{ \AA}$  da lugar a la formación de etileno y monóxido de carbono (3); el mecanismo de la reacción (11), que da cuenta de la mayor parte de los efectos experimentales obtenidos en el estudio de esta reacción, supone que la cetena por cada fotón absorbido se disocia en metileno que a su vez reacciona con otra molécula de cetena para dar los productos finales.

#### 2) Fotólisis de alquil y arilcetenas

Para la fotólisis de dimetilcetena (12) en ciclo

hexano con luz de  $2357 \text{ \AA}$  se admite el mecanismo siguiente:



este mecanismo está apoyado por la presencia en el espectro IR de una banda a  $1840 \text{ cm}^{-1}$  que puede atribuirse unicamente a la presencia de tetrametilciclopropanona.

### 3) Fotólisis de diazirina

La presencia de metileno como intermedio de la fotólisis de diazirina se ha comprobado (13) realizando la fotólisis en una matriz de nitrógeno sólido y marcando con  $^{15}\text{N}$ . El experimento comprueba que el diazometano se produce por reacción de metileno con la matriz de nitrógeno.

### 4) Pirólisis de halociclopropanos

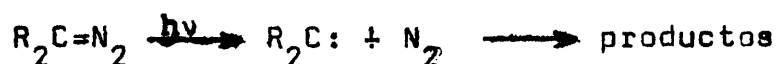
En estas reacciones se confirma igualmente la presencia de difluorocarbena (14) como intermedio de reacción.

### 5) Fotólisis de diazocompuestos

Ya se ha señalado que en la fotólisis de diazometano (5), se observa espectroscopicamente la presencia de metileno.

Por otra parte experimentos con isòtopos marcados (15), apoyan la presencia del carbeno: si se marca uno de los nitrògenos del diazo con  $^{15}\text{N}$ , la fotòlisis del diazometano aislado en nitrògeno sòlido produce diazometano no marcado, lo cual pone de manifiesto que el carbeno es el primer producto de la fotòlisis.

Por analogía se acepta para la fotòlisis de los diazocompuestos el siguiente mecanismo:



Así el mecanismo de la descomposición tèrmica y fotoquímica de 1,2-difenildiazopropano (16), se ha interpretado recientemente postulando como intermedio el correspondiente carbeno. La formación de carbeno como paso inicial de la fotòlisis del diazo-n-propano en fase gaseosa, proceso estudiado en este laboratorio (17), explica de manera satisfactoria el transcurso de la reacción y análogamente se interpreta la descomposición fotoquímica de diazoetano (18) (19) y diazobutano (20).

### 1.1. ESTADOS ELECTRÒNICOS DE LOS CARBENOS

La estructura electrònica de los carbenos puede describirse en tèrminos sencillos como un àtomo de carbono -divalente unido a dos grupos adyacentes por enlaces covalentes y con un par de electrones en un orbital no enlazante. Según

que los spines del par no enlazante sean paralelos a anti-paralelos la multiplicidad electrònica del carbeno serà - respectivamente triplete o singlete.

Para el metileno la informaciòn sobre los estados electrònicos se obtiene experimentalmente (5). De los datos del espectro de absorciòn en las regiones visible y ultravioleta, Herzberg (21)), dedujo la existencia de dos estados muy pròximos en energìa. Segùn su interpretaciòn el estado fundamental era probablemente un triplete y del anàlisis de la estructura rotacional de la banda a 1415 Å concluyò que su estructura debìa ser lineal o casi lineal. - Asignò a este estado la simetrìa  $s_g^2$ . El primer estado excitado lo identificò como un singlete perteneciente a la representaciòn totalmente simètrica  $^1A_1$  en el grupo puntual  $C_{2v}$ . Para el àngulo de enlace H-C-H diò un valor aproximado de  $103^\circ$ . Posteriormente (22)), Herzberg identificò un nuevo singlete de simetrìa  $^1B_1$  y àngulo de  $140^\circ$ .

La geometrìa lineal supuesta para el triplete estaba en concordancia con las conclusiones teòricas de - Walsh (23)), que predecian para molèculas del tipo  $XH_2$  cuya estado fundamental fuera un triplete un àngulo HXH muy - pròximo a  $180^\circ$ .

Por el contrario un calculo ab initio realizado en 1960 por Foster y Boys (24), sobre los estados electronicos mäs bajos del metileno obtenia por orden creciente de energias un triplete de simetrìa  $^3B_1$ , un singlete  $^1A_1$  y un:

segundo singlete excitado  ${}^1B_1$ . Los ángulos para los dos - singletes  ${}^1A_1$  y  ${}^1B_1$  eran de  $90^\circ$  y  $132^\circ$  respectivamente, próximos a los que posteriormente se obtuvieron a partir del espectro, pero no era así para el triplete cuyo valor calculado de  $129^\circ$  estaba muy alejado de la estructura lineal. También predijeron correctamente el orden de los estados, - pues aunque la separación entre el triplete y primer singlete era muy pequeña señalaron que el estado fundamental era probablemente el triplete.

Otros cálculos posteriores tampoco asignan una geometría lineal al triplete. Harrison y Allen (25), haciendo uso de la teoría de enlace-valencia predicen el orden de estados y ángulos siguiente:  ${}^3B_1$  ( $138^\circ$ ),  ${}^1A_1$  ( $108^\circ$ ) y  ${}^1B_1$  ( $148^\circ$ ). Un cálculo ab initio más reciente (26), obtiene para el triplete un ángulo de  $135,1$  muy cercano al anterior.

Por otra parte experimentos de ESR (27), (28) - aportaron nuevas pruebas a favor de una estructura no lineal del triplete con un ángulo de aproximadamente  $136^\circ$  (29). A la vista de estos resultados Herzberg (30), interpretó de nuevo los datos espectroscópicos concluyendo que el triplete tiene una geometría no lineal con un ángulo de  $136^\circ$ .

En cuanto a la separación entre los estados triplete y primer singlete, los trabajos experimentales señalan que es pequeña, del orden de  $23,6$  kcal/mol (30). Cálculos ab initio dan para esta separación el valor de  $11,0 \pm 2$  kcal/mol (31).

La secuencia de los estados electrónicos más bajos en otros carbenos no siempre coincide con la que presenta el metileno. Así en el fluoro y difluorocarbano se encuentra a partir de su espectro que el estado fundamental es un singlete (9) (32) (33) (34) (35). Cálculos ab initio (36) - (37) y semiempíricos (38) conducen al mismo resultado.

Hoffmann (39) haciendo uso del método EH ha realizado cálculos sobre las configuraciones electrónicas de un gran número de carbenos encontrando en algunos casos, formilcarbano y nitrocarbenos, que el singlete es el estado fundamental. Un cálculo con el mismo método, más reciente sobre cetocarbenos (40), predice para los mismos un estado fundamental singlete.

La generalización de estos resultados a un carbano arbitrario se ha hecho (41), aplicando la teoría de Hartree-Fock. Se encuentra que sólo son posibles tres secuencias diferentes para los estados electrónicos de un carbano. Las tres se indican en la figura 1. La inclusión de correlación electrónica no modifica esencialmente el resultado.

Los estados electrónicos de la figura 1 se describen como mezcla de configuraciones. A la configuración fundamental de los carbenos, obtenida de un cálculo de orbitales moleculares (MO), Hoffmann (39) la denomina  $\sigma^2$ ; la configuración monoexcitada recibe la denominación  $\sigma p$  y  $p^2$  es la biexcitada.

La mezcla de  $s^2$  y  $p^2$  da lugar a dos estados electrónicos singletes:

$${}^1\Psi_- = c_1 s^2 - c_2 p^2$$

$${}^1\Psi_+ = c_3 s^2 + c_4 p^2$$

mientras que la configuración monoexcitada puede dar lugar a un triplete  ${}^3\Psi(\sigma p)$  o a un singlete  ${}^1\Psi(\sigma p)$  manteniéndose este último siempre por encima del triplete de acuerdo con la regla de Hund.

Los tres estados electrónicos más bajos resultan ser  ${}^3\Psi(\sigma p)$  y  ${}^1\Psi(\sigma p)$  mientras que el  ${}^1\Psi_+$  tiene una energía muy superior.

La situación relativa del estado  ${}^1\Psi_-$  respecto a los estados correspondientes a la configuración  $\sigma p$  da lugar a las tres posibles secuencias que se indican en la figura 1.

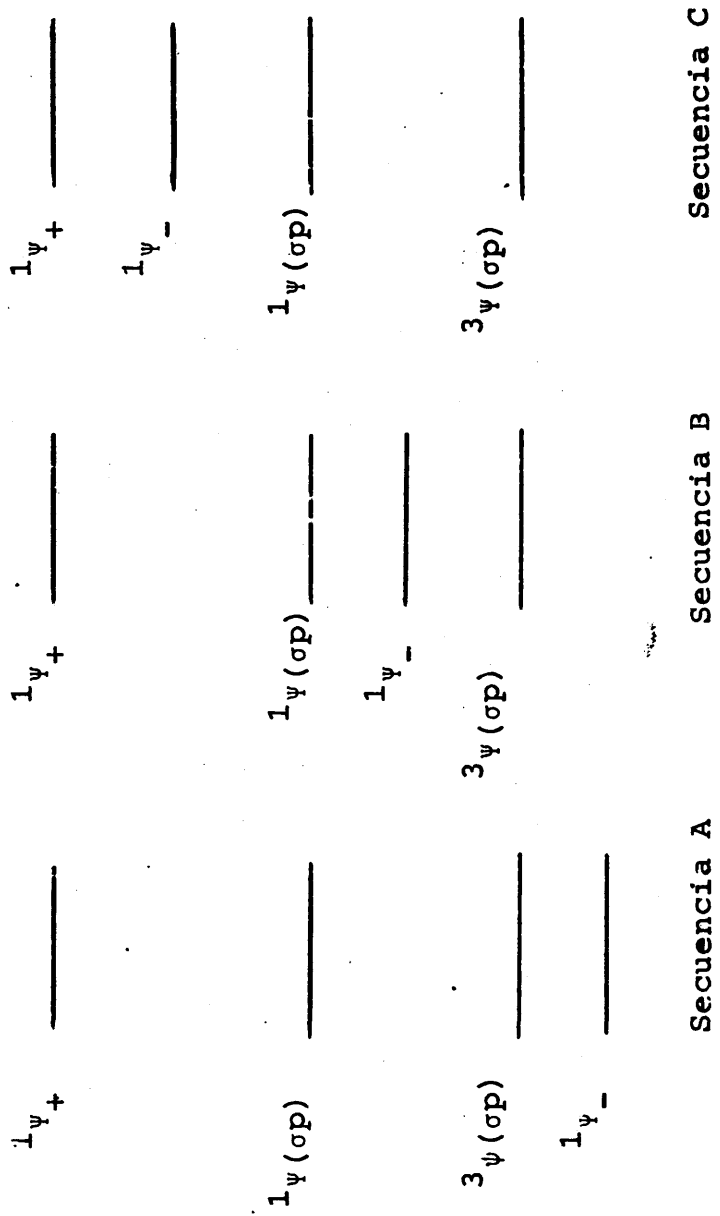


FIGURA 1. Estados electrónicos de los carbenos

## 1.2. REACCIONES DE LOS CARBENOS FRENTE A LOS ENLACES C-H

### Y C--C

Los carbenos son especies con una reactividad muy acusada (1), (42), (43), (44).

Se ha encontrado que los carbenos presentan un gran número de reacciones de baja energía de activación como las de adición a dobles, triples enlaces y a ciclos aromáticos. También son características de los carbenos las reacciones frente a enlaces C - H.

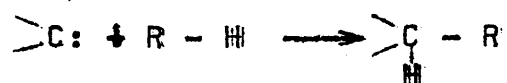
El estudio de los productos de la fotólisis de precursores de metileno, ceteno y diazometano, en presencia de hidrógeno (45), (46) y de hidrocarburos (47) (48) - sugiere como hipótesis que el comportamiento del metileno frente a los enlaces C - H obedece a dos posibles mecanismos diferentes:

#### a) Sustracción de hidrógeno



que conduce a la formación de radicales libres.

#### b) Inserción directa en el enlace C - H



Del estudio de la fotólisis de diazometano en fase gaseosa en presencia de hidrógeno deuterado por una parte y de metano marcado por otra, Bell y Kistiakowsky (49),

comprobaron que la primera etapa de ambas reacciones es la adición de metileno a hidrógeno y a metano respectivamente por inserción en un enlace  $H-H$  y  $C-H$ . Demostrarán también que estas reacciones deban lugar a la formación de moléculas vibracionalmente excitadas que o bien pierden el exceso de energía por colisiones o bien se rompen para dar fragmentos radicales, que se recombinan entre sí. Este proceso de fragmentación explica por sí solo la presencia de radicales sin recurrir a la sustracción de hidrógeno.

Otras reacciones muestran por el contrario - claramente la participación del mecanismo de sustracción de hidrógeno frente al enlace  $C-H$  (50).

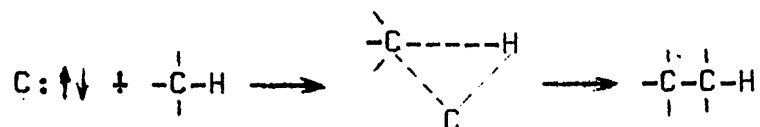
El diferente comportamiento de los carbonos frente a los enlaces  $C-H$ , es atribuido a las diferentes características de los dos estados electrónicos más bajos de los carbenos. Así mientras el triplete tiene un comportamiento semejante al de un radical libre (51), el singlete, en consonancia con el hecho de poseer un orbital vacante, se comporta como un reactivo electrofílico (52) (53). Las reacciones de sustracción e inserción responden a este carácter, es decir el triplete reaccionará por sustracción mientras el singlete lo hará por inserción.

Por otra parte la diferente reactividad según la multiplicidad del estado electrónico está de acuerdo con la influencia del precursor de carbeno y las condiciones experimentales sobre el transcurso de la reacción. Por ejemplo

la fotólisis de diazometano en fase gaseosa (22) conduce como primer producto a la formación de metileno en el primer singlete excitado ( $^1A_1$ ), cuyo paso al tripleto fundamental ( $^3B_1$ ), prohibido por simetría, es una transición no radiante que se favorece por colisiones. Las reacciones del metileno - procedente de la fotólisis de diazometano en fase gaseosa - frente a enlaces C - H, serán predominantemente las del singlete a bajas presiones, mientras que a medida que aumenta la presión se favorece el paso al tripleto y tendrá lugar también la sustracción de hidrógeno.

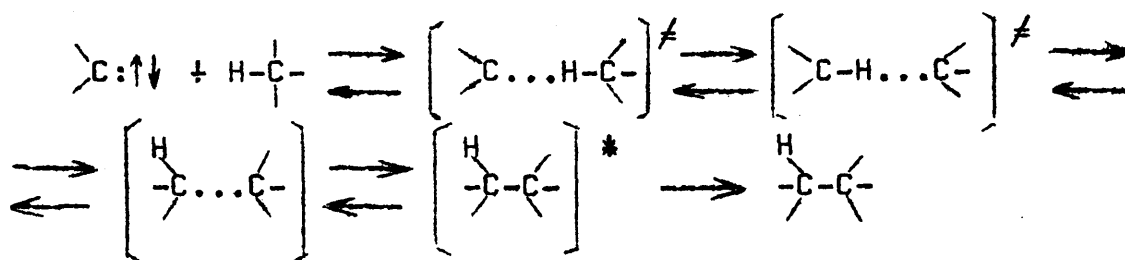
Por último hablaremos brevemente acerca de los detalles del mecanismo de inserción, punto que aún no ha sido suficientemente establecido.

Consideraciones acerca de la regla de conservación del spin (1), hacen suponer que la reacción debe ser un proceso en una sola etapa, en el que la configuración nuclear pasa durante la reacción por una geometría de tres centros:



Skell y Woodworth (54) (55) señalan que la reacción debe ser concertada lo cual implica, como en el caso anterior, un estado de transición de tres centros. Cálculos de orbitales moleculares (MO), (56) apoyan asimismo esta hipótesis.

Por el contrario De More y Benson (57) (58), - sugieren un mecanismo en dos etapas que implica un proceso semejante a la sustracción; la primera etapa, consistente en el ataque del carbono divalente al hidrógeno, conduce a un estado de transición formado por dos radicales muy próximos entre sí y unidos a través del hidrógeno. A continuación se produciría una rotación del par radical en una dirección - tal que favorezca la formación del enlace C - C.



Hoffmann (59) con el método EH, calcula una superficie de potencial para la inserción de metileno singlete en un enlace C - H del metano y concluye que los resultados parecen apoyar el segundo mecanismo. Un cálculo MINDO (60), de la misma superficie de potencial, aunque presenta discrepancias con el anterior, encuentra que en la etapa inicial de la reacción el ataque del carbono divalente es en la dirección del enlace C - H, lo cual está de acuerdo en parte con el mecanismo sugerido por Benson.

Ante esta situación contradictoria, es preciso la realización de un mayor número de estudios para tratar de establecer un mecanismo para la inserción.

Entre estas reacciones de inserción de carbonos en enlaces C - H presentan especial interés aquellas en las que el propio carbono posee esos enlaces, puesto que la inserción podrá producirse intramolecularmente. Un ejemplo de esta situación se encuentra en la fotólisis de diazoalcanos. De acuerdo con los datos acumulados, en la fotólisis de diazoetano (18) (19), se produce como paso inicial metilcarbeno - que por inserción en uno de sus propios enlaces C - H, se reordena a etileno. El etileno está vibracionalmente excitado y puede desactivarse por colisiones o romperse en fragmentos que a su vez se combinan entre sí. En el término siguiente, diazo-n-propano, el mecanismo de la fotólisis (17) se explica analogamente postulando la formación de etilcarbeno que tiene dos posibilidades de reordenación intramolecular según que la inserción se produzca en  $\beta$  o en  $\gamma$  ; en el primer caso se forma la olefina correspondiente y en el segundo ciclopropano.

La reordenación intramolecular es un proceso unimolecular que se produce sobre la superficie singlete y competirá con la desactivación a triplete, que como se ha señalado anteriormente se favorece colisionalmente. La importancia relativa con que se producirán ambos procesos vendrá dada por las respectivas constantes de velocidad. Para hacer una estimación de la magnitud de la constante de velocidad de la inserción intramolecular son necesarios datos relativos a la altura de la barrera de energía potencial y a la estereoq

química de la reacción. Como este proceso no puede ser - estudiado experimentalmente con las técnicas de que se dispone, el cálculo teórico proporciona la única fuente de información accesible.

En esta Memoria se estudian las reacciones de isomerización de metilcarbano y etilcarbano en estado single- te para dar etileno, propileno y ciclopropano. Se determinan las barreras de energía para las reacciones y se aportan datos sobre un mecanismo de reacción compatible con los resultados experimentales obtenidos en la fotólisis de diazocompues- tos citados anteriormente.

Con este objeto estructuramos el trabajo de la forma siguiente:

- 1) Revisión bibliográfica de los métodos teóricos propuestos para el estudio de la reactividad química.
- 2) Descripción y justificación del método elegido.
- 3) Exposición y discusión de los resultados.

## II. METODOS TEORICOS PARA EL ESTUDIO DE REACCIONES QUIMICAS

Los primeros intentos de hacer predicciones sobre la reactividad química están basados en cálculos de las densidades electrónicas totales; un estudio sobre un cierto número de radicales libres realizado por Coulson (61), relaciona las posiciones más reactivas en una molécula con los valores mayores de la densidad electrónica atómica total.

Otros métodos posteriores tratan de explicar la reactividad de los hidrocarburos aromáticos frente a un reactivo electrófilo suponiendo que la mayor reactividad se produce en la posición de mayor densidad electrónica del orbital molecular más alto ocupado (HOMO) (62). Análogamente frente a un reactivo nucleófilo el centro donde es más probable la sustitución aromática corresponde a la posición de mayor densidad electrónica en el orbital molecular más bajo no ocupado (LUMO) (63). Las densidades parciales a que se ha hecho referencia se denominan densidades electrónicas frontera.

En principio estos criterios tienen un carácter empírico y se deben más bien a la intuición química que a una base teórica, pero las ideas derivadas de la hipótesis del control de la reactividad por efectos "frontera" han sido de gran utilidad y aún tienen validez, como veremos más adelante, en ciertas teorías, aunque dentro de un contexto más general y con un mayor fundamento teórico.

Um tratamiento más completo del problema de la reactividad se basa en el concepto de superficies de potencial que se resume a continuación.

## 2.1. SUPERFICIES DE POTENCIAL. APROXIMACION BORN-OPPENHEIMER

En líneas generales se adopta um modelo según el cual el sistema de reacción se mueve sobre una superficie de potencial multidimensional que es función de las coordenadas de núcleos y electrones y puede ser representada por la forma funcional no especificada  $E = E(Q, q)$ .

Si se acepta este punto de vista, el primer problema que se plantea es la determinación de superficies de potencial de sistemas moleculares, para lo cual se han desarrollado diversos métodos. Para sistemas de reacción con um pequeño número de átomos, han sido realizados cálculos empleando desde expresiones empíricas tales como la de Morse hasta los métodos ab initio o semiempíricos basados en la mecánica cuántica molecular (64). (65).

Los primeros cálculos mecanocuánticos están basados en la ecuación de Lomdon (66) generalizada a sistemas de tres átomos. Más recientes son los basados en el teorema variacional cuyo objetivo es la búsqueda funciones de prueba elegidas de acuerdo con las características físicas del sistema y su minimización respecto a ciertas variables, tales como cargas nucleares efectivas, pesos relativos de funciones, etc. (67). También pueden citarse los métodos

basados en las que se denominan superficies LEP desarrolladas inicialmente por Eyring y Polanyi (68), tratando de forma - semiempírica la ecuación de London.

La inmensa mayoría de los cálculos mecano-cuánticos se han hecho para el sistema  $H_2 + H$  buscando comparar el valor experimental de la energía de activación para la reacción de intercambio, con el valor teórico obtenido a - partir de las distintas superficies de potencial calculadas.

A medida que se incrementa el número de átomos del sistema, y por lo tanto el número de grados de libertad, el problema adquiere una mayor complejidad y el cálculo de superficies de potencial ha sido abordado fundamentalmente, por los citados métodos de la mecánica cuántica, haciendo uso de las distintas teorías y aproximaciones introducidas para la solución de la ecuación de Schrödinger de sistemas moleculares. A título de ejemplo pueden citarse algunos basados en la teoría SCF-MO (69) (70); de bastante difusión son también los que se apoyan en la aproximación RHF (Restricted Hartree-Fock), como el propuesto por Nesbet (71). Otro - grado mayor de complejidad se alcanza con los métodos que - incluyen interacción de configuraciones (CI) (72) (73) (74). Desde otro punto de vista pueden asimismo citarse los fundados en la teoría de enlace-valencia (75) (76) (77).

En cualquiera de estos métodos que se apoyan en la mecánica cuántica el cálculo de superficies de potencial se basa en la aproximación Born-Oppenheimer (78); su formulación

se va a resumir brevemente para exponer a continuaciòn el significado fìsico que el tèrmino "superficie de potencial" adquiere desde el punto de vista mecanocuàntico.

La aproximaciòn Born-Oppenheimer supone, como es sabido, la separaciòn de los movimientos electrònico y nuclear en la molècula.

El Hamiltoniano molecular no relativista se escribe como suma de operadores:

$$H = T(q) + T(Q) + U(q, Q) + V(Q) \quad (2.1)$$

$T(q)$  y  $T(Q)$  son los operadores de energìa cinètica de electrones y nùcleos respectivamente. El primero depende exclusivamente de las coordenadas electrònicas mientras el segundo de las nucleares  $Q$ .

$U(q, Q)$  es el operador que considera las atracciones electrostàticas entre electrones y nùcleos y las repulsiones interelectrònicas.

$V(Q)$  tiene en cuenta la repulsiòn entre los nùcleos y sòlo depende de las coordenadas nucleares. Estos tèrminos pueden agruparse de manera que el Hamiltoniano se escribe de nuevo como suma de dos operadores:

$$H = H_{\text{electrònico}} + H_{\text{nuclear}} \quad (2.2)$$

donde  $H_{\text{elec}} = T(q) + U(q, Q)$  y

$H_{\text{nuclear}} = T(Q) + V(Q)$ ; este ùltimo sòlo depende las coordenadas nucleares.

A continuación para unos valores fijos de las coordenadas nucleares se resuelve la ecuación de valores propios:

$$H_{elec} \theta_n(q, Q) = \left[ T(q) + U(q, Q) \right] \theta_n(q, Q) = \epsilon_n(Q) \theta_n(q, Q) \quad (2.3)$$

Los valores propios  $\epsilon_n(Q)$  dependen sólo parametricamente de las coordenadas nucleares.

Las funciones propias electrónicas  $\theta_n$  forman una base ortogonal completa en la que se desarrolla la función de onda total del sistema:

$$\Psi = \sum_m \theta_m(q, Q) \chi_m(Q) \quad (2.4)$$

Los coeficientes  $\chi_m$ , se seterminan sustituyendo en la ecuación de Srödinger  $(H - E) \Psi = 0$  ; operando se obtiene el sistema de ecuaciones:

$$\left[ \epsilon_n(Q) + T(Q) + V(Q) - E \right] \chi_n = - \left( \sum_m \int \theta_n \left[ T(Q), \theta_m \right] dq \right) \chi_m \quad (2.5)$$

siendo  $\left[ T(Q), \theta_m \right]$  un conmutador que desarrollado se escribe:

$$\left[ T(Q), \theta_m \right] = T(Q) \cdot \theta_m - \theta_m \cdot T(Q) \quad (2.6)$$

La aproximación Born-Oppenheimer consiste en despreciar los términos de acoplamiento en la ecuación (2.5), o dicho de otra manera hacer nulos los elementos de matriz de los operadores de energía cinética nuclear  $T(Q)$  y del momento angular nuclear, lo cual implica que estos operadores no actúan sobre las funciones de onda electrónicas.

Si se escribe de nuevo la ecuación de Schrödinger y se prescinde de los términos de acoplamiento del sistema - de ecuaciones anterior se obtiene:

$$(H_{elec} + H_{nuc}) \sum_m \theta_m(q, Q) \chi_m(Q) = E \sum_m \theta_m(Q, Q) \chi_m(Q) \quad (2.7)$$

y operando resulta:

$$\sum_m \left[ T(Q) + V(Q) + \epsilon_m(Q) \right] \theta_m(q, Q) \chi_m(Q) = E \sum_m \theta_m(q, Q) \chi_m(Q) \quad (2.8)$$

de donde:

$$\left[ T(Q) + V(Q) + \epsilon_m(Q) \right] \theta_m(q, Q) \chi_m(Q) = E \theta_m(q, Q) \chi_m(Q) \quad (2.9)$$

De aquí se deduce que la función de onda molecular puede escribirse ahora como el producto de una parte electrónica por una función de onda nuclear

$$\psi_{mi} = \theta_m(q, Q) \chi_{mi}(Q) \quad (2.10)$$

De acuerdo con las expresiones anteriores para una configuración determinada de los núcleos existe un conjunto de funciones de onda electrónicas, y lo mismo sucede con los valores propios de la energía electrónica correspondiente. Para cada una de estas soluciones de la ecuación electrónica de valores propios hay un número infinito de posibles funciones de onda nucleares  $\psi_{ni}$  cada una asociada a un valor propio de la energía vibracional.

Si se representa la energía electrónica de cada estado frente a todas las posibles configuraciones de los núcleos, se obtiene la hipersuperficie de potencial de dicho estado; la energía electrónica desempeña aquí el papel de una energía potencial internuclear que "gobierna" el movimiento de los núcleos.

De lo anterior se deduce que dentro de la aproximación Born-Oppenheimer existen tantas hipersuperficies de potencial como estados electrónicos del sistema y que a lo largo de una misma superficie multidimensional de potencial el estado electrónico se conserva; a estas superficies se les denomina adiabáticas.

La consecuencia inmediata de estos resultados es que el enunciado inicial según el cual una reacción química sucede sobre una superficie de potencial debe ampliarse, puesto que para un mismo sistema de reacción existen no una sino infinitas superficies de potencial que pueden cruzar

entre si. Se demuestra (70), (79), (80), (82), (84) que en un sistema poliatómico de  $n$  coordenadas nucleares dos superficies pueden interseccionar en una superficie de dimensión  $n - 2$  como máximo. En el caso de reacciones con barreras de energía no muy grandes puede suponerse que la reacción sucede sobre la superficie de potencial más baja, correspondiente al estado fundamental, mientras que otros casos, puede darse el cruce de varias superficies a lo largo de la reacción sin mantenerse por lo tanto la conservación del estado electrónico.

Esta situación es característica de las reacciones fotoquímicas que, generalmente, parten de especies en un estado electrónico excitado y finalizan en otras en el estado fundamental (81).

El tratamiento del problema del cruce entre superficies de potencial, ofrece un notable interés pero presenta grandes dificultades. Discusiones acerca del estado actual de esta cuestión pueden encontrarse en la bibliografía (81), (83).

En lo que sigue nos limitaremos únicamente al caso más sencillo en el que la reacción sucede sobre una superficie de potencial adiabática.

Citaremos una serie de métodos teóricos para el estudio de reacciones químicas basados todos ellos en las suposiciones anteriormente expuestas.

Unos tratamientos pretenden obtener una información con cierto carácter cuantitativo acerca de la reacción, como la estereoquímica de la misma, la altura de la barrera de energía, la localización del estado de transición, etc.

Otro grupo de métodos se restringen a la obtención de resultados cualitativos para predeterminar si una reacción es o no permitida. De éstos se van a enunciar brevemente los basados en consideraciones de simetría. Aunque los resultados pueden alcanzarse de forma más sencilla que en los anteriores, se fundan en planteamientos teóricos de cierta complejidad por lo cual trataremos de ellos en último lugar.

## 2.2. MÉTODOS ORIENTADOS A LA OBTENCIÓN DE RESULTADOS DE TIPO CUANTITATIVO.

Entre los diversos puntos de vista que se han propuesto para el estudio de la reactividad química, se discuten brevemente en los apartados siguientes aquellos que consideramos más importantes.

### 2.2.1. Cálculo de energías de activación por efectos "promotora".

El propósito del método es calcular el cambio de energía que se produce durante la etapa inicial de la reacción, cuando los orbitales de los reactantes interactúan mutuamente. La interacción es tratada dentro de la teoría de perturbaciones.

El método, denominado por Dewar PMO (85), (86), (perturbational MO) se aplicó inicialmente a sistemas conjugados  $\pi$ . Una extensión del mismo para incluir electrones  $\sigma$ , hecha posteriormente (87) se desarrolla brevemente a continuación.

Se suponen dos moléculas R y S que interactúan para formar un enlace entre los centros r y s pertenecientes respectivamente a una y otra. El Hamiltoniano del sistema

$$H = H_0^R + H_0^S + H_1 \quad (2.11)$$

es la suma de tres términos:

$H_0^R$  y  $H_0^S$  son los Hamiltonianos moleculares de R y S cuando no existe interacción.

$H_1$  es la perturbación que se produce cuando se inicia la interacción.

Los orbitales moleculares de R se escriben como combinación lineal de orbitales atómicos, separando el término correspondiente al orbital atómico centrado sobre el átomo r :

$$\phi_m = \sum_{\sigma \neq r} c_{\rho}^m \chi_{\rho} + c_r^m \chi_r \quad (2.12)$$

Lo mismo se hace para los orbitales moleculares de S :

$$\phi_n = \sum_{\sigma \neq s} c_{\sigma}^n \chi_{\sigma} + c_s^n \chi_s \quad (2.13)$$

Al interaccionar los átomos r y s cuando se inicia la formación del enlace, los nuevos orbitales moleculares de las dos moléculas se tratan, siguiendo la teoría de perturbaciones, como orbitales perturbados que se pueden escribir como combinación lineal del sistema formado por los orbitales moleculares no perturbados de las moléculas R y S respectivamente, antes de iniciarse la interacción. Los MO perturbados se denominan  $\phi_m^{(1)}$  y  $\phi_n^{(1)}$ .

En la interacción hay un cambio de energía que depende de los sistemas R y S, de los átomos r y s que forman el enlace y de la distancia entre ellos.

Se considera ahora solamente la interacción de

un orbital molecular  $\phi_m$  de R con otro  $\phi_n$  de S. Un orbital molecular perturbado del sistema total se escribe como combinación lineal de los orbitales moleculares  $\phi_m^{(1)}$  y  $\phi_n^{(1)}$  que interaccionan:

$$\phi_p = a\phi_m^{(1)} + b\phi_n^{(1)} \quad (2.14)$$

Los coeficientes a y b se determinan variacionalmente minimizando la energía respecto a ellos. Introduciendo varias aproximaciones para evaluar los elementos de matriz de  $H_1$  y resolviendo el determinante secular obtenido del cálculo variacional se llega a la siguiente expresión para la energía de estabilización:

$$\Delta E_{mn} = IP_n - EA_m + (c_r^m)^2 q_s r_{rs} + c_s^2 \left[ q_r + (c_r^m)^2 \right] r_{rs} + \left\{ (EA_m - IP_n + [(c_r^n)^2 q_s - (c_s^n)^2 (q_r + (c_r^m)^2)] r_{rs})^2 + (2c_r^m c_s^n r_{rs})^2 \right\}^{1/2} \quad (2.15)$$

donde  $IP_m$  es el incremento negativo de energía si el orbital  $\phi_n$  gana un electrón. Se evalúa calculando la energía monoeléctronica del MO  $\phi_n$  no perturbado.

$-EA_m$  es la pérdida de energía si el orbital  $\phi_m$  pierde un electrón. Se calcula como suma de la energía monoeléctronica del MO  $\phi_m$  no perturbado, cambiada de signo, y la energía de interacción interelectrónica. Esta última corresponde a los elementos de matriz bielectrónicos

del operador de interacción  $H_1$ .

$c_r^m$  y  $c_s^n$  ya han sido definidos.

$q_r$  y  $q_s$  son las cargas iniciales netas de los átomos  $r$  y  $s$  respectivamente. Se calculan como la carga del "core" (\*) menos la suma de cargas electrónicas.

$$\Gamma_{rs} = \int \chi_r(1) \chi_s(2) H_1 \chi_r(1) \chi_s(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (2.16)$$

Si se extienden estos resultados calculados considerando sólo la interacción de dos orbitales moleculares y uno de cada molécula, a todos los que interaccionan, se obtiene que la energía total de estabilización es:

$$\begin{aligned} \Delta E = & -q_s q_r \Gamma_{rs} + \sum_m \sum_n (v_m - v_n + \gamma_{mn}) \left[ \frac{2(c_r^m c_s^n \Gamma_{rs})^2 \epsilon_{mn}}{E_m^* - E_n^*} + \right. \\ & \left. + \frac{c_r^m c_s^n \beta_{rs} (1 - \epsilon_{mn}) + \gamma_{mn} (EA_m - IP_n)}{4} \right] \quad (2.17) \end{aligned}$$

La expresión incluye el caso en que los MO  $\phi_m$  y  $\phi_n$  sean degenerados, y las nuevas magnitudes que aparecen son:

$$\beta_{rs} = \int \chi_r H_1 \chi_s d\tau \quad (2.18)$$

$$E_m^* = EA_m + (c_r^m)^2 q_s \Gamma_{rs} \quad (2.19)$$

$$E_n^* = -IP_n + (c_s^n)^2 [q_r + (c_r^m)^2] \Gamma_{rs} \quad (2.20)$$

---

(\*) Conservamos la denominación "core" para el conjunto de núcleos y electrones de las capas internas.

$v_m$  y  $v_n$  son números de ocupación de los orbitales  $m$  y  $n$ .

$\epsilon_{mn}$  es cero si el sistema es degenerado y uno en caso contrario.

$\gamma_{mn}$  es dos si  $\phi_m$  y  $\phi_n$  son la unidad, y cero si no lo son.

A partir de la expresión anterior se deducen dos casos límites para el comportamiento químico del sistema reaccionante:

a) Si se cumple la desigualdad

$$2(c_r^m c_s^n \beta_{rs})^2 \ll E_m^* - E_n^* \quad (2.21)$$

puede deducirse de la expresión para la energía de estabilización, que la reacción predominante ocurrirá en el átomo con densidad de carga total más alta. En este caso se dice que la reacción está controlada por efectos de carga.

b) Si por el contrario se cumple la desigualdad

$$2(c_r^m c_s^n \beta_{rs})^2 \gg E_m^* - E_n^* \quad (2.22)$$

la reacción ocurrirá preferentemente en el átomo que tenga mayor densidad electrónica en el MO más alto ocupado. Se dice que la reacción está controlada por efectos frontera.

Entre ambas situaciones extremas pueden suceder toda la gama de posibilidades intermedias.

Hasta aquí se ha explicado la formulación general de la teoría que se apoya sobre la hipótesis de que "la perturbación inicial determina el curso de la reacción". Sin embargo la aplicabilidad de la teoría de perturbaciones viene fijada por la magnitud de los elementos de matriz correspondientes al operador de perturbación  $H_1$ , que deben ser mucho menores que las diferencias entre los valores propios de la energía correspondientes a los orbitales sin perturbar.  $H_1$  depende de la distancia entre los átomos  $r$  y  $s$  que van a formar el enlace, y esta distancia, así como las posiciones de los núcleos de los sistemas interaccionantes, puede variar mucho a medida que se produce la formación del enlace, lo cual trae consigo un rápido aumento de la magnitud de los elementos de matriz de  $H_1$ .

Facilmente se deduce que la aplicabilidad de la teoría de perturbaciones se limita a la etapa inicial de la reacción. Si una reacción sucede con barrera de energía y el estado de transición puede localizarse muy próximo a los reactantes, la perturbación originada por la interacción de los reactantes puede conducir directamente al estado de transición y por lo tanto, el incremento de energía debido a la perturbación se identificaría con la energía de activación.

Cuando no se dan estas condiciones el método proporciona una medida de la pendiente de la superficie de energía potencial en la etapa inicial de la reacción.

Esta pendiente se obtiene calculando  $\Delta E / \Delta r$  donde -

$\Delta E$  es el incremento de energía potencial debido a la perturbación y  $\Delta r$  es la distancia entre los centros que van a formar el enlace. Comparando estas pendientes para dos reacciones similares puede obtenerse una estimación acerca de las magnitudes relativas de las energías de activación.

Además la aplicación más importante de la teoría es predecir a partir de los cálculos descritos, que efectos influirán preferentemente sobre una reacción, según sea la naturaleza de los reactantes, y entre qué átomos deberá tener lugar preferentemente la formación de enlaces.

El método ha sido aplicado (88) a diversos tipos de reacciones como por ejemplo la eliminación em de los haluros de alquilo para la cual los resultados de la teoría permiten deducir concordantemente con la experimentación las velocidades relativas de eliminación a lo largo de la serie.

También han sido estudiados varios tipos de reacciones de sustracción de radicales obteniéndose que las energías de activación experimentales varían linealmente con

La energía de la perturbación que se calcula por el método. Este puede interpretarse como una confirmación en estas reacciones de la hipótesis anteriormente enunciada según la cual la reacción viene determinada por la perturbación inicial del sistema. En la bibliografía se reseñan los resultados obtenidos con otras reacciones (88).

Conviene destacar que en este tratamiento se deduce de manera coherente el papel que juegan los orbitales frontera en la reactividad química, papel que como apuntábamos en la introducción de esta sección había sido ya señalado, aunque de forma intuitiva, en los primeros intentos de hacer uso de criterios teóricos para predecir mecanismos de reacción.

Entre los trabajos encaminados a dar una base teórica que justifique consideraciones sobre los efectos frontera, cabe citar al debido a Fukui (89). El objetivo de este método coincide básicamente con el que se acaba de describir puesto que va encaminado fundamentalmente a dos propósitos: por una parte hallar una expresión para la energía de interacción de los sistemas reaccionantes y por otra a partir de la misma estudiar los efectos que serán decisivos sobre el curso de la reacción.

Los dos métodos difieren en su desarrollo; en este último como punto de partida se construye una función de

onda total del sistema de reacción por interacción de configuraciones:

$$\psi = c_0 \psi_0 + \left( \sum_p^{\text{monoexcit.}} + \sum_p^{\text{monotransf.}} + \sum_p^{\text{monotrans.- monoexc.}} + \sum_p^{\text{bitrans.}} \right) c_p \psi_p \quad (2.23)$$

$\psi_0$  corresponde a la configuración fundamental. Los restantes determinantes incluyen las configuraciones mono y biexcitadas, etc.; las configuraciones denominadas "transf." significan mono y bitransferidas y se refieren a transferencias de electrones entre los MO ocupados de una molécula a los no ocupados de otra. Se incluye, como es evidente, la transferencia de carga del HOMO al LUMO de una y otra molécula.

Los coeficientes  $c_0$  y  $c_p$  se determinan variacionalmente para minimizar la energía total del sistema A...B.

A cada uno de los sumandos de la función de onda le corresponde paralelamente un término de contribución a la energía total y a partir de ésta se deduce una expresión para la energía de interacción que se escribe de forma aproximada como suma de tres términos:

$$E_{\text{interacción}} = \epsilon_Q + \epsilon_K + D \quad (2.24)$$

$\epsilon_Q$  representa el término de interacción de Coulomb y se obtiene semiempíricamente; es significativo en el caso de moléculas polares.

$\epsilon_k$  es el término de intercambio.

$D$  es la energía de estabilización debida a la interacción de transferencia de carga.

$D$  viene dada por una expresión donde se tiene en cuenta los efectos frontera, sin embargo de tal expresión no se deduce por sí sola que el papel de los orbitales frontera sea el esencial en las reacciones y es preciso considerar además el efecto de los cambios en la configuración nuclear a lo largo de la reacción.

De estas consideraciones Fukui deduce tres principios cualitativos que gobiernan el camino de reacción.

El primero se apoya en dos hechos: por una parte la transferencia de carga ocurre predominantemente en la posición y dirección en que el recubrimiento de HOMO y LUMO de las dos especies reactantes es mayor; por otra la transferencia de carga trae consigo el debilitamiento local del enlace. De ambos se obtiene el primer principio que puede resumirse diciendo que la posición de mayor densidad electrónica en el HOMO o en el LUMO es al mismo tiempo la posición en la que los enlaces con los átomos vecinos se rompen más fácilmente cuando la interacción se debe respectivamente a cesión o aceptación electrónica.

El segundo principio afirma que la ruptura de enlaces conduce al cambio de la forma molecular en una dirección definida que, viene marcada generalmente por la -

dirección en la cual las energías entre los orbitales frontera se aproximan: la energía del HOMO del donador crece mientras que la del LUMO del aceptor disminuye de forma que la separación entre ellas se hace cada vez menor.

El tercero indica que simultáneamente la densidad de electrones frontera sobre el centro de reacción crece a lo largo del camino de reacción.

Las tres proposiciones se resumen en la conclusión final siguiente: "Una mayoría de reacciones químicas tienen lugar preferentemente en la posición y dirección en las que el recubrimiento de HOMO y LUMO de los reactantes respectivos es máximo; en especies donadoras de electrones el HOMO predomina en la interacción debida al recubrimiento mientras el LUMO lo hace en reactantes aceptores de electrones. En las especies reactantes que tienen orbitales moleculares con un solo electrón (SO), radicales o estados excitados, éstos juegan la parte del HOMO o el LUMO o la de ambos".

Los resultados que pueden esperarse de los tratamientos que acabamos de exponer, proporcionan muy poca información acerca de la estereoquímica de la reacción. Incluso los valores que se obtienen de energías de activación son más bien en la mayoría de los casos estimaciones cualitativas.

El método que se va a discutir a continuación se propone también el cálculo de energías de activación, pero de forma más rigurosa que en la formulación anterior, puesto que se funda en las propiedades topológicas de las superficies de potencial.

### 2.2.2. Localización de puntos "significativos" sobre la superficie de potencial.

En las teorías cinéticas basadas en hipótesis de equilibrio se define la existencia de un "estado de transición" (64), (68) caracterizado por ser el punto sobre la superficie multidimensional de potencial con barrera de potencial más baja entre reactantes y productos. Dentro de estas teorías el cálculo de constantes cinéticas exige un conocimiento detallado de reactantes, estado de transición y productos, así como el valor de la altura de la barrera de energía.

Reactantes y productos son estructuras estables y deben corresponder a mínimos locales sobre la superficie de energía potencial; el estado de transición es asimismo un punto estacionario sobre la superficie de potencial y sus características son las de un punto de "silla".

Antes de seguir adelante comentaremos las características que definen a un punto tal sobre una superficie de potencial.

#### 2.2.2.1. Características del estado de transición

1) El estado de transición (90) es un punto estacionario sobre la superficie de potencial. Si ésta se define por la ecuación  $E = E(Q)$ , donde  $Q$  es el conjunto de las coordenadas de posición de los átomos  $Q = (Q_1, Q_2, \dots, Q_n)$ , la condición de punto estacionario es satisfecha

si el gradiente de la energía potencial se anula

$$\frac{\delta E(Q)}{\delta Q_i} \Big|_{Q_0} = 0 \quad (2.25)$$

Esta condición es independiente del sistema de coordenadas de referencia.

2) La curvatura de la superficie en cada punto viene dada por la matriz de segundas derivadas de la función. En el caso de superficies potenciales los elementos de la misma se identifican con las constantes de fuerza

$$F_{ij} = \frac{\delta^2 E(Q)}{\delta Q_i \delta Q_j} \quad (2.26)$$

En el estado de transición la superficie de energía potencial debe tener una única dirección independiente de curvatura negativa. Esto se reflejará en la matriz de constantes de fuerza calculada en el estado de transición por un único valor propio negativo.

Murrell y Laidler (90) demuestran que si esta condición no se satisface existe otro punto estacionario de energía más baja que cumple la condición anterior.

3) El estado de transición es el punto mayor de energía de una línea continua trazada desde reactivos a productos.

Basándose en las propiedades de los puntos - estacionarios de las funciones de varias variables, McIver y Komornicki proponen el cálculo de las geometrías moleculares y energías de reactantes, productos (91) y estados de transición (92), determinando aquellas configuraciones nucleares para las que el gradiente sea nulo.

Los dos problemas que se plantean con este - tratamiento son por una parte el cálculo del gradiente de la energía potencial, es decir la obtención de las derivadas parciales:

$$\frac{\delta E ( Q_1, Q_2, \dots )}{\delta Q_i} \quad (2.27)$$

El segundo problema es la resolución del sistema de ecuaciones no lineales:

$$\frac{\delta E ( Q_1, Q_2, \dots )}{\delta Q_i} = 0 \quad (2.28)$$

El cálculo puede hacerse numericamente pero - resulta muy laborioso a medida que se incrementa el número de átomos de la molécula y por lo tanto el de grados de libertad.

Para el cálculo anàlitico del gradiente de la energía potencial y de las constantes de fuerza se ha pro-

puesto un procedimiento (93) basado en la aplicación de la teoría de perturbaciones al método de Hartree-Fock. Una descripción resumida se encuentra en los apéndices II y III.

Esta formulación ha sido empleada para la localización de reactante, estado de transición y productos en la isomerización ciclobuteno-butadieno (92) y en el estudio de la inversión del ciclohexano (94). Otra reacción estudiada por el mismo método es la ciclación de 1,3,5-hexatrieno a 1,3-ciclohexadieno (95). Los tres ejemplos citados son reacciones térmicas a lo largo de las cuales se conserva el estado electrónico, es decir, puede suponerse que suceden sobre una sola superficie de potencial; en estos casos el estado de transición está bien definido. Por el contrario puede suceder que el máximo de la barrera coincida con el cruce de dos superficies de potencial dando lugar a una singularidad. En esta situación es claro que este método de localización de estados de transición no da resultados satisfactorios.

Las aplicaciones de este tratamiento son muy interesantes, como se indicó anteriormente, para el estudio de reacciones que presentan barrera de energía. Sin embargo no es utilizable para un gran número de reacciones que se dan sin energía de activación y por otra parte no proporciona por sí sola ninguna información acerca de las etapas intermedias de la reacción, es decir entre reactantes y estado de transición y entre estado de transición y productos.

### 2.2.3. Cálculo de caminos de reacción

El conjunto de métodos que van a presentarse a continuación tienen entre sus fines el de incluir un aspecto tan importante como es la estereoquímica de las reacciones (96).

Se incluyen diversos procedimientos para determinar la energía potencial del sistema y las posiciones relativas de los átomos a lo largo de la reacción para encontrar, de alguna manera, un camino sobre la superficie de potencial para la reacción, que implique el menor gasto posible de energía.

#### 2.2.3.1. Determinación del vector de transición

Se trata de una extensión del método descrito en el apartado 2.2.2. hecha con el objeto de completar el estudio con datos acerca de la estereoquímica de la reacción; por lo tanto presenta las mismas limitaciones.

Una vez localizado el estado de transición puede contruirse un camino que vaya desde el mismo hasta los productos por una parte y hasta los reactantes por otra. El camino se calcula siguiendo el gradiente de la energía potencial en la dirección de curvatura más negativa que es el camino de máxima pendiente. Como se vió anteriormente, esta dirección viene dada por el vector propio correspondiente al único valor propio negativo de la matriz de constantes

de fuerza. A este vector se le ha denominado vector de - transición (97) y a lo largo del mismo la energía potencial debe decrecer cuando se desplazan los átomos tanto hacia los reactantes como hacia los productos. El camino obtenido por este método debe denominarse según Schaefer (98) camino de mínima energía (minimum energy path).

Partiendo también de la localización previa de reactantes, estado de transición y producto, Komornicki (95) ha determinado un camino para la reacción de ciclación de 1,3,5-Hexatrieno a 1,3-ciclohexano de forma menos rigurosa. El procedimiento consiste en someter a todas las coordenadas a variaciones lineales entre sus valores en el reactante y en el estado de transición, y lo mismo desde el estado de transición hasta el producto, y determinar la energía en un número de puntos a lo largo de la línea.

#### 2.2.3.2. Aplicación del método de perturbaciones

La base de este procedimiento desarrollado por Salem (99) (100) es común al método propuesto por Hudson y Klopman (87) aunque difieren sustancialmente en el desarrollo y objetivos. En este tratamiento se supone que la interacción molecular entre los reactantes, en sus etapas iniciales, puede ser tratada por teoría de perturbaciones de segundo orden. El tratamiento está restringido a sistemas conjugados -  $\pi$  para los cuales se admite que la formación de los enlaces que se produce durante la reacción, se debe

inicialmente a un recubrimiento incipiente entre los orbitales que interaccionan.

En su forma original, este método (99) (100) sólo considera la interacción debida al recubrimiento. En una extensión hecha posteriormente (101), que resumimos a continuación, se supone que a la formación de los enlaces contribuyen también las interacciones coulombianas entre los reactantes.

Exponemos brevemente el desarrollo del método:

Se define el operador de Fock para un sistema de dos moléculas que interaccionan por la siguiente expresión:

$$F^0 = H^0 + 2J^0 - K^0 \quad (2.29)$$

$H^0$  incluye el operador de energía cinética de los electrones y los operadores referentes a los términos del "core" de las dos moléculas. Los operadores  $J^0$  y  $K^0$  son respectivamente los términos de Coulomb y de intercambio, contruidos sobre los orbitales moleculares que son funciones propias de  $F^0$ .

Para el mismo operador  $F^0$  se define otra expresión considerando que el operador de Fock del sistema de dos moléculas que interaccionan, está representado por una combinación, con el mismo peso, de los operadores individuales  $F$  y  $F'$  más un término de interacción  $I$ .

Puesto que los efectos responsables de la interacción son el recubrimiento entre los orbitales por una parte y las interacciones electrostáticas por otra, se admite que la energía de interacción puede desarrollarse en serie de potencias de las integrales de recubrimiento  $S$  y de las cargas netas  $\Delta q$ .

Cada orbital molecular del sistema puede a su vez escribirse como combinación lineal de orbitales atómicos y en esta base se evalúan los elementos de matriz de  $F^0$ , dentro de la aproximación ZDO (zero differential overlap).

Se llega por último a una serie de expresiones para la energía de interacción aplicables a varios tipos de reacciones térmicas y fotoquímicas. En todos los casos la energía potencial se expresa en función de integrales atómicas de recubrimiento, lo cual permite representar la energía frente a dichos términos de recubrimiento que a su vez son funciones de las coordenadas nucleares, y construir en definitiva caminos de reacción.

El método ha sido utilizado en el estudio de reacciones térmicas y fotoquímicas de dimerización (101) y cicloadición (100).

Por último es interesante señalar que en la interacción entre dos moléculas reactantes juegan un importante papel los orbitales frontera de una y otra. Se deduce por ejemplo que una reacción térmica entre sistemas conju-

gados  $A + B$  se favorece si existe una fuerte interacción entre uno o más de los orbitales moleculares ocupados de más alta energía de una molécula, y los MO no ocupados de más baja energía en la otra. De la misma forma una reacción - fotoquímica entre una molécula excitada  $A^*$  y otra en su estado fundamental  $B$ , se favorece generalmente si interactúan fuertemente entre sí tanto el LUMO de la molécula  $A$  y el de  $B$ , como el HOMO de una y otra. Estos resultados vienen a poner de manifiesto la influencia de los orbitales frontera sobre la reactividad de ciertos tipos de moléculas como son los sistemas conjugados.

### 2.2.3.3. Minimización de la energía potencial

Finalmente vamos a exponer un método que es en principio aplicable para cualquier tipo de reacciones que transcurren sobre una superficie de potencial, ya que está basado en un tratamiento variacional.

Como es bien sabido, el teorema variacional establece que los vectores propios  $\psi$  del espectro discreto de un operador hermitico  $\hat{O}$  hacen estacionaria a cualquier funcional del mismo que pueda expresarse en la forma  $\langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle$  (102).

En particular en la expresión funcional que define la energía media de un sistema

$$E(\psi) = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (2.30)$$

son estacionarios los valores propios correspondientes a las funciones propias del Hamiltoniano del sistema.

Apoyándose en este teorema, Empedocles (103) desarrolla un método para el cálculo de caminos de reacción.

Si se tiene la función de onda aproximada de un sistema escrita como dependiente de las coordenadas  $X$  y de un conjunto de parámetros sin dimensiones  $\alpha_i$

$$\Psi = \Psi(X, \alpha_1, \alpha_2, \dots) \quad (2.31)$$

para un cambio infinitesimal adiabático en las coordenadas  $X$  puede suponerse que la forma funcional de  $\Psi$  no varía sino que son los parámetros  $\alpha_i$  las que varían infinitesimalmente.

Para una variación finita de  $X_1$  a  $X_2$  las  $\alpha_i$  se escriben en función de las coordenadas

$$\alpha_i = \beta_i(X) \quad (2.32)$$

La función de onda toma la forma:

$$\Psi(X) = \Psi(\beta_i(X)) \quad (2.33)$$

La energía del sistema sigue la expresión habitual para la energía media:

$$E(X) = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (2.34)$$

donde  $E(X)$  dependerà de las funciones  $\beta_i(X)$  a través de  $\Psi$ .

Como consecuencia del teorema variacional la función de onda definida para el sistema que varía adiabáticamente entre los límites  $X_1$  a  $X_2$  es tal que la integral

$$\int_{X_1}^{X_2} E(X) dx \quad (2.35)$$

es estacionaria y un mínimo con respecto a variaciones en la forma de las funciones  $\beta_i(X)$  que relacionan los parámetros ajustables en la función de onda a las coordenadas.

Este teorema tiene mayor generalidad puesto que puede escribirse igualmente que

$$\frac{\delta}{\delta \beta_i} \int_{X_1}^{X_2} Q(E(X)) F(X) dx = 0 \quad (2.36)$$

para todas aquellas funciones  $Q$  y  $F$  tales que:

$$\text{Signo de } (Q(E)) = \text{Signo } (E) \quad (2.37)$$

$$\frac{dQ}{dE} > 0 \quad (2.38)$$

$$F(X) > 0 \quad (2.39)$$

Las condiciones, que han de mantenerse en todo el rango de variación de coordenadas, aseguran que la función  $Q$  decrece cuando  $E$  decrece.

El teorema, bajo esta forma más general, aplicado al cálculo de la energía potencial permite construir un método para calcular caminos de reacción sobre superficies de potencial. Para ello se hacen depender las funciones  $\beta_i$  de una o más constantes ajustables y se minimiza la integral de la energía sobre el intervalo de variación de las coordenadas.

Un caso particular (104) de este método general es el siguiente. Si la energía potencial es una función de las  $n$  coordenadas nucleares  $E(Q)$ , se supone que existe una coordenada  $X$  que varía monotonamente entre dos configuraciones  $X_1$  y  $X_2$  cada una de las cuales es un punto de mínima energía respecto a variaciones en las otras  $n - 1$  coordenadas  $Q_i$ .

Las  $n - 1$  coordenadas se escriben en función de las variables independientes  $X$  :

$$Q_i = P_i(X) \quad ( 2.40 )$$

Las funciones  $P_i$  deben ser tales que la integral

$$\int_{X_1}^{X_2} Q(E(X, P_i(X))) F(X) dX \quad ( 2.41 )$$

sea estacionaria y un mínimo con respecto a variaciones en las formas de dichas funciones.

Q y F deben cumplir las condiciones que se señalaron anteriormente.

En la deducción original, que acaba de exponerse brevemente se hace mínima la integral de la energía. Otra posibilidad es minimizar simplemente la energía potencial. Esta última opción ha sido muy utilizada (59) (105) (106) (107) (108) (109) en el cálculo de caminos de reacción y es el método que hemos elegido teniendo en cuenta el carácter enteramente general del mismo. Se presenta más detalladamente en el apartado 3.1.

## 2.2. MÉTODOS BASADOS EN CONSIDERACIONES DE SIMETRÍA

### 2.3.1. Conservación de la simetría en una reacción química.

#### Reglas de Wigner-Witmer y de Woodward y Hoffmann

Las reglas de conservación de simetría están basadas en la conservación del momento angular en un sistema aislado.

El momento angular total del sistema reaccionante puede escribirse como suma vectorial de varios términos:

$$J = L + j + S + l + s \quad ( 2.42 )$$

L momento angular orbital nuclear

j momento angular rotacional nuclear

S momento angular de spin nuclear

l momento angular orbital electrónico

s momento angular de spin electrónico.

Si se considera únicamente la conservación por separado de las componentes del momento angular total se obtienen varios conjuntos de reglas de simetría que relacionan reactantes y productos a través de un complejo intermedio en la reacción química.

Wigner y Witmer (110) proponen las primeras reglas de simetría suponiendo la conservación del momento angular de spin electrónico  $s$ ; obtienen además otro con-

junto de reglas admitiendo la conservación del momento angular orbital electrónico. De ambas deducen una serie de reglas de correlación para determinar estados moleculares de una molécula diatómica a partir de los átomos separados.

Woodward y Hoffmann (111) (112) (113) (114). - deducen para sistemas poliatómicos, en los que al menos un elemento de simetría se conserva a lo largo de la reacción, un conjunto de reglas basadas igualmente en la conservación separada de  $L$  y  $s$ .

La conservación del momento angular orbital electrónico impone una serie de restricciones acerca de la simetría molecular a lo largo de la reacción que se ponen de manifiesto claramente aplicando la teoría de grupos.

Si una molécula pertenece a un determinado grupo puntual, su función de onda electrónica total forma base para una representación irreducible de dicho grupo de simetría. De la misma forma, dado que el operador de Fock  $F_i$  para sistemas de capas cerradas, conmuta con el operador de momento angular (115), también los spinorbitales forman base para representaciones irreducibles del grupo.

Hablando en estos términos, de la aproximación de Wigner-Witmer se deduce la conservación de la simetría orbital electrónica total, es decir la conservación de la simetría del estado electrónico. La aproximación de Woodward

y Hoffmann implica la conservación de la simetría de cada orbital molecular por separado.

Existe una relación entre conservación de la simetría del estado electrónico (reglas de Wigner-Witmer) o de cada orbital (reglas de Woodward y Hoffmann) y las magnitudes relativas de las barreras de energía electrónica que aparecen en una reacción química para pasar de reactivos a productos. Las siguientes consideraciones (116), ponen de manifiesto esta relación.

La función de onda correspondiente a una reacción R → P puede escribirse de forma general como:

$$\Psi = c_R \Psi_R + c_P \Psi_P \quad (2.43)$$

La energía a lo de la reacción vendrá dada por:

$$E = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (2.44)$$

Se aplica el método de variaciones a la función de onda total  $\Psi$  del sistema reaccionante y operando se obtiene el determinante secular cuyos valores propios son:

$$E_{\pm} = \frac{\frac{1}{2}(\alpha + \gamma) - \beta S \pm \frac{1}{4} \sqrt{(\alpha - \gamma)^2 + \beta^2 - \beta S (\alpha + \gamma) + \alpha \gamma S^2}}{(1 - S^2)} \quad (2.45)$$

donde  $\alpha = \frac{\langle \Psi_R | H | \Psi_R \rangle}{\langle \Psi_R | \Psi_R \rangle}$  es la energía del reactante

$$(2.46)$$

$$\gamma = \frac{\langle \psi_r | H | \psi_p \rangle}{\langle \psi_p | \psi_p \rangle} \quad \text{es la energía del producto} \quad (2.47)$$

$$\beta = \frac{\langle \psi_R | H | \psi_P \rangle}{(\langle \psi_R | \psi_R \rangle \langle \psi_P | \psi_P \rangle)^{1/2}} \quad \text{es la energía de intercambio} \quad (2.48)$$

$$S = \frac{\langle \psi_R | \psi_P \rangle}{(\langle \psi_R | \psi_R \rangle \langle \psi_P | \psi_P \rangle)^{1/2}} \quad \text{es la integral de recubrimiento} \quad (2.49)$$

Todas estas integrales son funciones de las coordenadas nucleares, por lo cual varían a lo largo de la reacción.

Si los términos de intercambio y de recubrimiento,  $\beta$  y  $S$ , son nulos, los valores propios de la energía resultan ser:

$$E_+ = \alpha \quad \text{y} \quad E_- = \gamma$$

es decir la energía que tendrían reactantes y productos respectivamente.

Las dos curvas de energía potencial  $\alpha$  y  $\gamma$  se cortan en el punto  $\alpha = \gamma$ ; en el mismo la energía electrónica vale:

$$E_{\pm} = \frac{(\alpha \pm \beta)}{(1 \pm S)} \quad (2.50)$$

Si  $\beta$  y  $S$  son cero, en el punto de corte de las dos curvas la energía es  $E_{\pm} = \alpha = \gamma$

$S$  y  $\beta$  son expresiones integrales y para que no se anulen es condición necesaria que el integrando contenga a la representación totalmente simétrica del grupo puntual del sistema (117)). En la aproximación de Wigner-Witmer se deduce que sólo si la simetría total se conserva pueden ser ambas integrales distintas de cero y únicamente en ese caso puede producirse estabilización de la energía a lo largo de la reacción.

Para la aproximación de Woodward y Hoffmann se obtienen expresiones semejantes y se concluye que si la simetría orbital se conserva existe una interacción de las dos curvas de energía potencial  $\alpha$  y  $\gamma$  que da lugar a una estabilización de la energía en la zona del complejo intermedio que es superior a la producida si sólo se conserva la simetría total. La reacción se denomina "permitida" - según la terminología de Woodward y Hoffmann.

Si la simetría orbital no se conserva las reacciones se denominan "prohibidas" en el sentido de Woodward y Hoffmann.

Estas consideraciones se ponen de manifiesto a través de la construcción de diagramas de correlación - entre los orbitales moleculares de reactantes y productos. Para obtener estos diagramas se clasifican los orbitales moleculares respecto a determinados elementos de simetría en simétricos y antisimétricos y se hace correlacionar -

cada MO de los reactantes con el de la misma simetría de los productos a partir de los niveles más bajos y en orden creciente de energía. Al realizar la correlación se tiene en cuenta la regla mecano-cuántica de "no cruce": "Sólo los niveles de distinta simetría pueden cruzar entre sí". Los casos de cruce entre niveles de la misma simetría corresponden a la situación clasificada anteriormente como reacciones prohibidas por simetría.

La aplicación de estas reglas ha permitido a Woodward y Hoffmann interpretar numerosas reacciones orgánicas y proponer una clasificación sistemática de las reacciones concertadas.

El campo de validez de las reglas anteriores a un sistema determinado está condicionado, como es lógico, al de las aproximaciones implicadas. En primer lugar se exige la aproximación Born-Oppenheimer de forma que los movimientos nuclear y electrónico pueden separarse; por otra parte también se prescinde del acoplamiento spin-órbita. En resumen la conservación separada del momento angular orbital supone despreciables todas las interacciones del spin electrónico y los efectos de la dinámica nuclear que comentaremos más adelante.

### 2.3.2. Generalizaciòn de las reglas a sistemas de baja simetrìa.

Se ha se~alado (118) que el principio de conservaciòn de la simetrìa orbital forma parte de un enunciado mäs general que es tambien aplicable a sistemas que no conservan ningùn elemento de simetrìa a lo largo de la reacciòn.

En una representaciòn multiconfiguracional, este principio implica la conservaciòn de la configuraciòn predominante al pasar de reactantes a productos.

En una representaciòn que incluya una sola configuraciòn, la conservaciòn de la misma puede estudiarse construyendo diagramas de correlaciòn entre los MO de reactantes y productos. En tärminos de la aproximaciòn - LCAO, es fäcil seguir un MO a lo largo de la reacciòn atendiendo a los coeficientes de los AO de base. Si el diagrama asì construido correlaciona MO igualmente ocupados entre reactantes y productos la reacciòn es permitida termicamente. Por el contrario si la correlaciòn se establece entre dos o mäs MO de diferente ocupaciòn entre reactantes y productos la reacciòn es prohibida. Estas dos situaciones se presentan en la figura 2.

Por ùltimo indicaremos que el principio de la conservaciòn de la configuraciòn, dentro de la teorìa de -

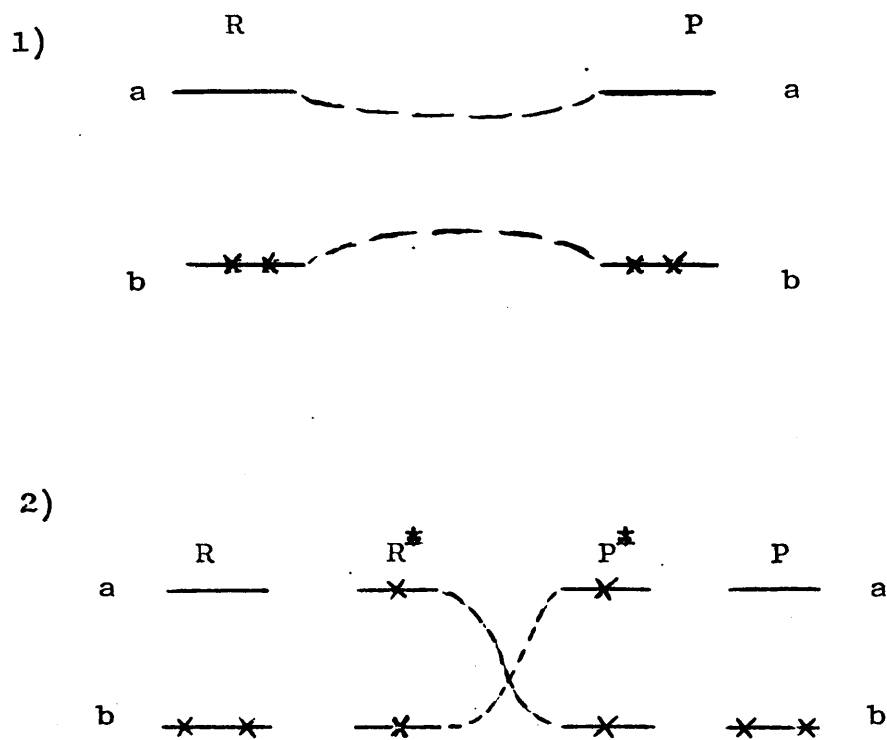


FIGURA 2. Diagrama de correlación de MO  
 1) Reacciones termicamente permitidas  
 2) Reacciones termicamente prohibidas,  
 permitidas fotoquímicamente.

MO monoeléctrónica puede expresarse en términos químicos diciendo que en una reacción termicamente prohibida los enlaces antiguos deben romperse antes de que los nuevos - empiecen a formarse, es decir los conjuntos de enlaces se excluyen mutuamente.

### 2.3.3. Aplicación a reacciones fotoquímicas

En lo que se refiere al estudio de una reacción química aplicando criterios de simetría cabe señalar una reciente contribución a este tema hecha por Salem (70) en la que se aplica la aproximación de Wigner-Witmer a reacciones fotoquímicas para sistemas poliatómicos no lineales, que conservan durante toda la reacción un plano de simetría.

Se construye en primer lugar la configuración electrónica de cada estado en términos de una representación elemental de MO. Con respecto al plano de simetría los electrones en los MO de los reactantes quedan clasificados en  $\sigma$  y  $\pi$ . En los productos de la reacción se hace la misma clasificación de los electrones con el objeto de seleccionar aquellos cuya simetría cambia durante la reacción.

Los electrones cuya simetría cambia de reactantes a productos determinan la simetría de los estados electrónicos que se clasifican en simétricos o antisimétricos respecto a la reflexión en el plano.

Esta clasificaciòn permite construir un diagrama de correlaciòn entre los estados electrònicos de mäs baja energia de reactantes y productos, haciendo correlacionar por orden creciente de energias los estados de la misma simetría especial y multiplicidad electrònica.

Las características de los diagramas permiten hacer una clasificaciòn de un cierto número de reacciones fotoquímicas.

Por otra parte el método trata de ser aplicable a reacciones que transcurren sin una estricta conservaciòn del plano de simetría basándose en el criterio expuesto por Salem (70) según el cual a menos que el sistema reaccionante esté muy alejado del movimiento "coplanar" su comportamiento químico debe estar determinado por su "memoria" de las características del diagrama de correlaciòn construido supuesta la conservaciòn de la simetría.

#### 2.4. CONSIDERACIONES SOBRE LA INFLUENCIA DE LA DINAMICA MOLECULAR.

A lo largo de toda la exposiciòn hecha hasta aquì de los mètodos para el estudio de las reacciones químicas, no se han tenido en cuenta los efectos de la dinàmica molecular. Estos efectos pueden alterar de forma importante las conclusiones que se deducen del planteamiento anterior ya que se ha prescindido completamente de toda consideraciòn acerca de la distribuciòn de energìa entre los grados de libertad de traslaciòn, rotaciòn y vibraciòn.

Como es sabido, los mètodos màs empleados en la realizaciòn de càlculos dinàmicos estàn basados en el estudio de trayectorias sobre superficies de potencial, - obtenidas por mètodos de la mecànica clàsica (119) (120), semiclàsica (121) o puramente cuàntica (122).

El càlculo tiene dos etapas, la primera de las cuales es la determinaciòn de la superficie de potencial. El segundo paso es evaluar trayectorias para los reactantes sobre dicha superficie imponiendo un conjunto de condiciones iniciales que incluyam, entre otras, informaciòn acerca de los estados rotacionales y vibracionales posibles de reactantes; estas condiciones iniciales son variadas sistemáticamente.

La Bibliografía presenta numerosos ejemplos que ponen de manifiesto las discrepancias entre los resultados procedentes de una superficie estática y el cálculo dinámico. Jean y Chapuisat (123) señalan, como muy característico, el caso de la reacción "clásica"  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \longrightarrow 2 \text{HI}$ .

Para esta reacción se calculó (124) por un método semiempírico basado en la teoría de enlace-valencia (VB) una superficie de potencial suponiendo que la reacción era un proceso bimolecular. Los cálculos sin tener en cuenta ningún efecto debido a la dinámica molecular daban una altura para la barrera de energía potencial de 42 kcal/mol que estaba en muy buena concordancia con el valor experimental de 41 kcal/mol. Sin embargo un análisis de trayectorias, basado en la mecánica clásica (125), sobre la misma superficie de potencial, conduce a una energía de activación de 53,6 kcal/mol. Esto significa que existe una barrera de energía suplementaria de 11,6 kcal/mol debida exclusivamente a efectos dinámicos, que excluye prácticamente el mecanismo bimolecular.

Por otra parte, existen pruebas experimentales (126) demostrando que el proceso no es bimolecular; de la misma forma cálculos teóricos obtiene, tanto por consideraciones de simetría (127) como por cálculo de trayectorias (128) que la reacción no es concertada; por lo cual parece claro que en este caso los resultados estrictamente estáticos

Basados en consideraciones electrónicas son erróneos y el estudio de dicha reacción no puede hacerse excluyendo los efectos dinámicos.

Sin embargo los cálculos dinámicos presentan una serie de dificultades como son la obtención de expresiones analíticas para la superficie multidimensional de potencial y la resolución de las ecuaciones del movimiento aún dentro de un esquema clásico.

Se ha señalado (98) que entre el camino de mínima energía, definido en el apartado 2.2.3.1. y la dinámica de una reacción química no hay necesariamente relación, es decir que para cualquier trayectoria clásica - particular la probabilidad de seguir el camino de mínima energía es cero, pero este camino podría ser un "promedio" o la trayectoria clásica más probable para las condiciones de interés lo que justifica la validez de los cálculos puramente estáticos.

### III. METODO DE CALCULO

### 3.1. CONSIDERACIONES GENERALES

La superficie de potencial de un sistema de reacción según se expuso en el apartado 2.1 se expresa como  $E=E(q_1, q_2, \dots, q_{3N-6})$  siendo  $q_i$  las coordenadas de posición de los átomos, eliminadas las correspondientes a los grados de libertad traslacional y rotacional. Puede definirse analíticamente una línea sobre dicha superficie cuya expresión sería:

$$E=F(q_1, q_2, \dots, q_{3N-6-j}, v) \quad (3.1)$$

$v$  es un vector definido  $v=v(q_k, q_{k+1}, \dots, q_{k+j-1})$ , donde - las  $j$  componentes de este vector se escogen entre las  $3N-6$  coordenadas atómicas.  $v$  se escribe como combinación lineal de las  $j$  coordenadas con coeficientes variables a lo largo de la reacción, pudiendo ser nulos algunos de estos coeficientes.

De acuerdo con esta definición,  $E=F(q, v)$ , se están dividiendo las coordenadas del sistema en dos conjuntos lo cual es equivalente a suponer que pueden encontrarse una serie de características en uno y otro que hacen su comportamiento distinto desde el punto de vista de la reacción.

#### 3.1.1. Coordenada de reacción

Las características del conjunto de  $j$  coordenadas que definen al vector  $v$  pueden enumerarse así:

1) Las  $j$  coordenadas deben variar, ya sea - mediante incrementos positivos o negativos, siempre en el mismo sentido a lo largo de la reacción; la variación tiene lugar desde los valores que tomen en los reactantes hasta los que deben tener en los productos.

2) Para que una coordenada pueda escogerse - como componente del vector  $v$  debe ser tal que su valor en los reactantes difiera de forma significativa del correspondiente en el producto.

Cada coordenada definida según los enunciados anteriores cambia de forma que modifica la configuración nuclear del reactante en el sentido de la reacción. Por lo tanto la condición 2) es análoga a decir que sólo deben ser tenidas en cuenta, en la elección de estas  $j$  componentes, coordenadas de los átomos cuyas posiciones varíen de forma importante de reactantes a productos.

3) Si dos coordenadas de posición de un mismo átomo cumplen 1) y 2) en general bastará escoger sólo una de ellas para incluirla entre las  $j$  componentes.

Al vector  $v$  que lleva a los átomos desde las posiciones correspondientes a la configuración del reactante hasta las del producto se le llamará coordenada de reacción.

### 3.1.2. Camino de reacción

Una vez definida la coordenada de reacción se define la función  $F$  como la función que minimiza la energía respecto a todas las coordenadas exceptuando la coordenada de reacción  $v$ . No se considera una expresión analítica para  $E=E(q)$  sino que debe calcularse numéricamente.

Para ello se asignan valores a la coordenada de reacción desde reactivos a productos y para cada uno de ellos se determinan las  $q_{3N-6-j}$  coordenadas que hacen mínima la energía. Cada uno de los valores así obtenidos es un punto sobre la hipersuperficie de potencial y un mínimo - respecto a todas las variables de posición del sistema excepto a la coordenada de reacción. Uniendo todos los puntos - calculados por este procedimiento se obtiene una línea sobre la superficie multidimensional de potencial que es la que se denomina camino de reacción.

La expresión que define el camino de reacción  $E=F(q_i, \dots, v)$  es en principio dependiente del sistema de coordenadas elegido ya que  $v$  se ha definido como  $v=v(q_j)$  y las relaciones de transformación de un sistema de coordenadas a otro no son unívocas. Por el contrario la correspondencia entre un conjunto de coordenadas  $q_i$  definido en un sistema y otro conjunto  $q'_i$  vendrá dado por un sistema de  $N$  ecuaciones de la forma:

$$q'_i = f_i(q_1, q_2, \dots, q_i, \dots, q_N) \quad i=1, N \quad (3.2)$$

Esto implica que al pasar de un sistema de coordenadas a otro no será posible en general transformar la coordenada de reacción  $v$  en el nuevo sistema de forma que reproduzca exactamente los mismos desplazamientos de los átomos que en el sistema de coordenadas inicial. Como consecuencia las funciones  $E=F(q_i, v)$  determinadas en uno u otro sistema de coordenadas no tienen por qué coincidir; sin embargo desde el punto de vista físico ambos caminos deben ser equivalentes.

### 3.1.3. Observaciones sobre la utilización práctica del método

La elección de las componentes de la coordenada de reacción no es siempre sencilla y cada caso deberá ser estudiado separadamente. Por otra parte, esta elección no es necesariamente única, si bien los caminos de reacción obtenidos a partir de diferentes conjuntos de componentes deben ser totalmente equivalentes desde el punto de vista físico.

Otra cuestión a considerar es la minimización de la función  $F$ , ya que en ocasiones puede llegarse a falsos mínimos tanto por el propio método de minimización como por la "forma" de la hipersuperficie de potencial. Este problema se trata con más detalla en el apartado 3.1.5.

La función  $F$  implica la minimización respecto a todas las variables excepto a la coordenada de reacción como se indicó en el apartado 3.1.2. Sin embargo sea cual sea el proceso de minimización que se utilice, la complejidad aumenta muy rápidamente a medida que crece el número de variables de que depende la función a minimizar. Por esta razón en la práctica se mantienen fijas algunas de las variables  $q_i$ , en base a considerar si sus valores son sensiblemente los mismos en el reactante y en el producto y por lo tanto se admite que juegan un papel poco significativo, en cuanto a marcar el curso de la reacción. Con esta simplificación la minimización que se hace no es completa y los resultados obtenidos están condicionados a la validez de la aproximación y deben ser analizados detalladamente.

De todo lo anterior puede deducirse que la determinación de un camino de reacción por el método descrito, debe realizarse con sumo cuidado para escoger la coordenada de reacción apropiada e imponer el menor número de condiciones restrictivas al movimiento de los átomos; además es preciso revisar los resultados que se obtengan, puesto que en determinados casos pueden encontrarse caminos de reacción sin ningún sentido físico. Un ejemplo que ilustra esta situación es un camino en el que cambios pequeños en la coordenada de reacción conduzcan a cambios muy importantes en algunas de las restantes variables (98). Esta situación puede originarse por una mala o incompleta elec-

ción de las componentes de la coordenada de reacción. También será preciso estudiar cuidadosamente la validez de las condiciones restrictivas a los movimientos de los átomos. Una condición restrictiva muy característica, es imponer la conservación de algún elemento de simetría a lo largo de la reacción; esta condición ha dado lugar en numerosos casos a la obtención de caminos de reacción incorrectos (97) (129) y debe ser examinada con especial cuidado en cada ocasión antes de admitirla.

Respecto al sistema de coordenadas, se elige siempre de la forma más sencilla posible de acuerdo con el sistema reaccionante. Además es preciso tener en cuenta que la energía potencial no depende de los grados de libertad de traslación y de rotación del sistema; esto exige mantener fijas, respecto a un marco de referencia, a lo largo de la reacción, dos vectores: uno el de posición de un punto del sistema y otro el de un plano del mismo, o hablando desde el punto de vista de las coordenadas, mantener fijas seis coordenadas del sistema.

De acuerdo con lo expuesto, la evaluación de un camino de reacción exige el cálculo de la energía potencial para un cierto número de configuraciones nucleares y su minimización. A continuación exponemos brevemente cada uno de estos puntos.

### 3.1.4. Càlculo de la energìa potencial

El càlculo de la energìa puede hacerse por - cualquiera de las aproximaciones conocidas para resolver la ecuaciòn de Schrödinger independiente del tiempo para sistemas poliatòmicos.

Una forma usual dentro de ellas es la aproximaciòn de Hartree-Fock que se resume en el apèndice I.

#### 3.1.4.1. Càlculos ab initio. Energìa de correlaciòn

Si se calcula la energìa para el estado fundamental de una molècula por el mètodo de Hartree-Fock, se comprueba que no coincide con el valor obtenido experimentalmente. Las discrepancias sin diferentes en cada caso y en algunos llegan a ser muy grandes. A esta situaciòn contribuyen varios efectos: en primer lugar, la resoluciòn de las ecuaciones de Hartree-Fock por el mètodo de Roothaan (115) implica el desarrollo de los spin-orbitales en una base; si la base es completa la expansiòn es exacta, pero si se trunca sòlo se consigue una aproximaciòn. En el caso hipotètico de que se realice la expansiòn en una base completa y se resuelvan de forma exacta todas las integrales que expresan la energìa total en el mètodo de Roothaan, el càlculo de la energìa conduce a lo que se denomina el "lìmite de Hartree-Fock". Si se resuelven dichas integrales de forma exacta pero se corta la base en un nùmero finito de

términos se tienen los denominados métodos ab initio; en este caso la energía es más o menos próxima al límite de Hartree-Fock según lo adecuada que sea la elección de la base (130) (131).

Aún en el caso hipotético de que se alcanzara el límite de Hartree-Fock todavía se encontraría una importante diferencia con la energía experimental. Una de las causas responsables de ello procede del Hamiltoniano molecular utilizado en la aproximación de Hartree-Fock el cual no incluye efectos relativistas. La otra se relaciona con la expresión de la función de onda construida mediante un único determinante, que no tiene en cuenta determinados aspectos de la correlación electrónica.

Con el término correlación electrónica se define la situación física de los sistemas polieletrónicos átomos o moléculas, donde los movimientos de los electrones no son independientes unos de otros sino que se "correlacionan".

A la diferencia de energía que aparece como consecuencia de la no inclusión de correlación electrónica se denomina energía de correlación. Aunque en algunas ocasiones se engloba bajo este término a la diferencia total de energía entre el límite de Hartree-Fock y el valor experimental, KutzoInigg (130) ha señalado que sólo debe ser aplicado a la diferencia entre el límite de Hartree-

Fock y la solución exacta al Hamiltoniano no relativista.

En el problema en el que nosotros estamos interesados, el cálculo de caminos de reacción, el efecto de la energía de correlación debe ser considerado con sumo cuidado. Si en una reacción  $A \longrightarrow B$  las energías de reactivos y productos en el límite de Hartree-Fock son tales que  $E_A > E_B$ , el efecto de la energía de correlación puede influir de manera distinta en una y otra molécula de forma que las verdaderas energías no relativistas sean tales que se invierta el sentido de la desigualdad anterior.

Por el contrario se admite (130), aunque no ha podido obtenerse una justificación cuantitativa, que las energías debidas a efectos relativistas no deben cambiar apreciablemente a lo largo del proceso  $A \longrightarrow B$  por lo cual su efecto es rebajar la energía pero sin modificar la forma de la superficie de potencial.

De esta discusión se deduce que los cálculos ab initio que no tienen en cuenta términos de corrección debidos a la correlación, introducen un error muy considerable y difícil de estimar incluso cualitativamente.

El problema del cálculo de la energía de correlación ha sido abordado por diversos métodos (130) (132) (133) basados generalmente en suponer que la energía de correlación total está formada por las contribuciones

de las energías de correlación de todos los posibles pares individuales de electrones.

Los métodos ab initio cuyos resultados han sido corregidos incluyendo el efecto de la correlación electrónica pueden considerarse los más satisfactorios para el cálculo de la energía potencial.

Sin embargo, a medida que el número de átomos de la molécula aumenta y particularmente en moléculas orgánicas, a medida que se hace mayor el número de átomos, los cálculos ab initio adquieren una gran complejidad y precisan un tiempo de cálculo muy elevado.

Por esta razón para el estudio de moléculas relativamente grandes de interés para los químicos se han ideado otros procedimientos, los métodos semiempíricos, basados en un planteamiento muy distinto, orientados a obtener resultados con valor práctico desde el punto de vista químico aún a costa de un menor rigor matemático.

#### 3.1.4.2. Métodos semiempíricos

Los métodos puramente semiempíricos basados en la aproximación de Hartree-Fock no calculan las integrales de las expresiones que aparecen en la formulación, sino que las aproximan como parámetros o las sustituyen por alguna expresión funcional para reproducir los valores experimentales de un cierto número de propiedades moleculares.

Revisiones de estos métodos se encuentran en la bibliografía (134) (135).

Las principales bases comunes a todos los métodos semiempíricos pueden resumirse como sigue:

Los orbitales de base que se toman son un conjunto de base mínimo de orbitales atómicos que se dividen en dos grupos: orbitales del "core" y orbitales de valencia. Los primeros generalmente son sólo considerados implícitamente.

El Hamiltoniano es un  $H$  efectivo que actúa sobre los electrones de valencia y que contiene términos no especificados del "core".

Un aspecto poco satisfactorio de estos métodos semiempíricos es la necesidad en general de parametrizaciones diferentes para reproducir los valores de distintos observables en una misma molécula. Freed (131) ha desarrollado las bases teóricas de estos métodos dando expresiones de los "verdaderos parámetros", es decir parámetros que sean transferibles al máximo de unas a otras moléculas y entre distintas propiedades de una misma molécula y muy recientemente se ha aplicado este tratamiento a sistemas- $\pi$  (136).

La parametrización, no obstante, en los actuales métodos semiempíricos se ha hecho más bien en base a la intuición química. Sin embargo, a pesar de todos sus defectos formales, los métodos semiempíricos dan valores bastante

ajustados a los experimentales de un gran número de propiedades moleculares y son de gran utilidad para aproximarse a la realidad física.

A continuación exponemos brevemente las aproximaciones implicadas en los métodos semiempíricos más utilizados.

Puede demostrarse (115) (137) que las funciones de onda moleculares formadas como producto antisimetrizado de orbitales moleculares obtenidos como combinación lineal de orbitales atómicos de base son invariantes respecto a cualquier transformación unitaria entre las funciones de base.

Se encuentra que las energías  $\epsilon_i$  de los MO

$$FC_p = SC_p \epsilon_i \quad (3.3)$$

son invariantes bajo cualquier transformación unitaria de la matriz de coeficientes

$$FC'_p = SC'_p \epsilon_i \quad (3.4)$$

La energía electrónica total es:

$$E_{elec} = \sum_i^{OC} \epsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} \quad (3.5)$$

en la nueva base:

$$E_{elec} = \sum_i^{OC} \epsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{mn} P'_{mn} H'_{mn} \quad (3.6)$$

Para que la energía electrónica sea invariante han de cumplirse las dos condiciones:

$$H'_{mn} = \sum_{\mu\nu} O_{m\mu} O_{n\nu} H_{\mu\nu} \quad (3.7)$$

y

$$(mn, ls) = \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} O_{m\mu} O_{n\nu} O_{l\lambda} O_{s\sigma} (\mu\nu, \lambda\sigma) \quad (3.8)$$

siendo  $O_{\alpha\beta}$  los elementos de la matriz de transformación

Para mantener la invariancia han de satisfacerse esas dos relaciones de transformación. Esto significa que todas las aproximaciones que se introduzcan deberán cumplir estas condiciones, además de ser compatibles entre sí.

Los métodos semiempíricos que sólo consideran electrones  $\pi$  emplean generalmente la aproximación ZDO; según esta aproximación

$$S_{\mu\nu} = 0 \quad \text{si } \mu \neq \nu$$

siendo  $\mu(1)$  y  $\nu(1)$  AO de base. Con esta aproximación se evita ortogonalizar la base.

La aproximación ZDO aplicada a los métodos que tienen en cuenta todos los electrones de la capa de valencia  $\sigma$  y  $\pi$  exige a su vez nuevas aproximaciones sobre las integrales de interacción electrónica. Se consideran dos casos extremos:

1) Aproximación CNDO (complet neglect differential overlap) según la cual  $\mu(1) \cdot v(1) = 0$  en todas las integrales de interacción electrónica.

Todas las integrales bielectrónicas  $(\mu\nu, \lambda\sigma)$   $= 0$  si  $\mu \neq \nu$  y  $\lambda \neq \sigma$ .

Si se admite esta aproximación, de la condición (3.8) se deduce (137) que para mantener la invarianza rotacional es preciso que las integrales de dos centros del tipo  $(\mu\mu, \nu\nu)$  sólo dependan de los centros A y B y no de los orbitales de base particulares que se consideren.

2) Aproximación NDDO (neglect diatomic differential overlap) (138) según la cual  $\mu(1) \cdot v(1) = 0$  sólo si  $\mu$  y  $\nu$  son AO de base sobre centros distintos.

Entre estas dos situaciones el método INDO (intermediate neglect differential overlap) (139) toma una posición intermedia:  $\mu(1) \cdot v(1) = 0$  si  $\mu \neq \nu$  excepto en las integrales monocéntricas del tipo  $(ij, ij)$  lo cual permite tener en cuenta efectos relacionados con la diferente repulsión electrónica entre dos electrones de AO diferentes de un mismo átomo según que los spins sean o no paralelos.

Ninguna de las tres aproximaciones descritas conserva las integrales bielectrónicas de tres y cuatro centros cuyos valores numéricos pueden suponerse pequeños.

### 3.1.5. Métodos de minimización

El método para el cálculo del camino de reacción exige la minimización de la función de energía potencial.

El problema de la minimización de funciones no lineales (140) (141) (142) es bastante complejo y no admite una solución única puesto que el mejor procedimiento de búsqueda del mínimo depende de la forma particular de la función; un método que localiza con buena aproximación mínimos de una determinada función, puede no ser apropiado para optimizar otra forma funcional dada. Por esta razón, el problema no puede ser abordado de una forma general y es preciso estudiar las características de cada caso concreto antes de decidir sobre la aplicabilidad de un determinado método de minimización.

La mayor parte de los métodos recurren a lo que se conoce como "técnicas iterativas". Estas técnicas requieren un punto inicial  $\vec{x}_0$ , en el espacio n-dimensional en que está definida la función y el valor de la función en el mismo. A partir de este punto se genera una secuencia de puntos  $\vec{x}_i$ ,  $i=1,2,\dots$  tales que cumplan:

$$f(\vec{x}_{i+1}) \leq f(\vec{x}_i) \quad (3.9)$$

es decir, que sean aproximaciones cada vez mejores al mínimo.

Los puntos  $x_i$  son obtenidos mediante una ecuación del tipo:

$$\vec{x}_{i+1} = \vec{x}_i + h_i \vec{d}_i \quad (3.10)$$

donde  $\vec{d}_i$  es un vector de dirección,  $m$ -dimensional y  $h_i$  es una distancia a lo largo de dicho vector.

Los diferentes métodos para optimizar funciones que siguen estas técnicas iterativas, tienen como objeto - buscar en cada iteración la dirección  $\vec{d}_i$  y el valor de  $h_i$ . El procedimiento de búsqueda de  $\vec{d}_i$  clasifica a los métodos en dos tipos:

1) Métodos que requieren el cálculo del gradiente, es decir, aquellos que seleccionan la dirección  $\vec{d}_i$  a partir de los valores de las derivadas parciales de la función a minimizar  $f$  con respecto a las variables independientes.

2) Métodos de búsqueda directa en los que no se requiere, la evaluación explícita de ninguna de las derivadas parciales de la función.

Para la minimización de la energía potencial se han aplicado métodos basados en ambos procedimientos (91)-(106); sin embargo la mayoría de los cálculos publicados (60), (107) prefieren los métodos de búsqueda directa.

### 3.2. DESCRIPCION DETALLADA

#### 3.2.1. Mètodo MINDO/2

Entre los numerosos mètodos semiempíricos que han sido propuestos (134) (135), hemos elegido el mètodo MINDO/2 (INDO modificado) desarrollado por Dewar y colaboradores (143) (144). El mètodo està parametrizado para obtener calores de formación y reproducir distancias de enlace de un gran número de molèculas orgànicas (\*). Estas son precisamente las magnitudes necesarias para caracterizar caminos de reacción.

Veremos a continuación los puntos más destacables de esta mètodo.

MINDO/2 sigue las aproximaciones adoptadas en el mètodo INDO (ver apartado 3.1.4.2.) para mantener la invariancia rotacional, por lo cual los términos no nulos de la matriz de Hartree-Fock se reducen a los siguientes:

- 1) Elementos de un solo centro A

---

(\*) Calor de formación y energía electrónica están relacionados por la expresión

$$-\Delta H_f^T = E_b - \frac{1}{2} \sum_i h\nu_i + \int c_p dT$$

Para configuraciones nucleares próximas, la diferencia entre ambas magnitudes tiende a anularse.

a) Diagonales

$$\begin{aligned}
 F_{ii}^A &= H_{ii} + \sum_j^A P_{jj} \left[ (ii, jj) - \frac{1}{2}(ij, ij) \right] + \sum_{B \neq A} \sum_k P_{kk} (ii, kk) = \\
 &= H_{ii} + P_{ii} \left[ (ii, ii) - \frac{1}{2}(ii, ii) \right] + \sum_{j \neq i}^A P_{jj} \left[ (ii, jj) - \right. \\
 &\quad \left. - \frac{1}{2}(ij, ij) \right] + \sum_{B \neq A} P_B \Gamma_{AB} \quad (3.11)
 \end{aligned}$$

$P_{ii} = q_i$  es la carga neta sobre el AO  $i$

$$P_{jj} = q_j$$

b) No diagonales

$$F_{ij}^A = P_{ij} \left[ \frac{3}{2}(ij, ij) - \frac{1}{2}(ii, jj) \right] \quad (3.12)$$

2) Elementos de dos centros A, B

$$\begin{aligned}
 F_{ij}^{AB} &= H_{ij}^{AB} + \sum_k \sum_l P_{kl} \left[ (ij, kl) - (ik, jl) \right] = H_{ij}^{AB} + P_{ij} \left[ (ij, ij) - \right. \\
 &\quad \left. - \frac{1}{2}(ii, jj) \right] = H_{ij}^{AB} - \frac{1}{2} P_{ij} (ii, jj) \quad (3.13)
 \end{aligned}$$

### 3.2.1.1. Cálculo de los términos no nulos de la matriz de Hartree-Fock

Para la evaluación de las integrales no nulas se recurre a las siguientes expresiones:

1) Integrales monoeléctricas

n a) Elementos de un solo centro:  $H_{ii}^A$

$$H_{ii}^A = \langle i | \sum_T v_T^C | i \rangle = U_{ii} + \langle i | \sum_{B \neq A} v_B^C | i \rangle \quad (3.14)$$

donde el primer término representa la atracción del "core" sobre la nube de carga asociada al AO  $i$  y la energía cinética de la misma. El segundo término representa la interacción de la nube de carga del AO  $i$  del átomo A con el "core" de los restantes átomos de la molécula.

$U_{ii}$  es un parámetro que depende esencialmente del átomo A y se calcula a partir de las diferencias de energía experimentales entre varias configuraciones diferentes del átomo aislado.

El segundo término se evalúa suponiendo que cada una de las interacciones es igual y opuesta a la repulsión neta interelectrónica entre un electrón en el AO  $i$  del átomo A y los electrones del átomo B correspondientes a los estados de valencia. La repulsión entre el AO  $i$  y cada AO  $j$  del átomo B viene dada por la integral de dos centros bieletrónica  $(ii, jj)$ .

El segundo término de (3.14) se sustituye por:

$$U_{ii} = - \sum_j (ii, jj) = -Z_B (ii, jj) \quad (3.15)$$

donde  $Z_B$  es la carga neta del "core" que se supone igual al número de electrones de la capa de valencia.

Los términos de un solo centro monoeléctricos quedan en definitiva:

$$H_{ii}^A = U_{ii} - \sum_{B \neq A} Z_B \int_{AB} r_{AB}^{-1} \quad (3.16)$$

b) Integrales de resonancia del "core"  $\beta_{ij}^C$

Se aproximan por una expresión funcional que depende de la integral de recubrimiento entre los AO  $i$  y  $j$  y la distancia internuclear. Al hacerla dependiente del recubrimiento  $S_{ij}$ , o de cualquier función con la misma dependencia angular, se garantiza el mantenimiento de la invarianza rotacional.

$$\beta_{ij}^C = S_{ij} (I_i + I_j) f_1(r_{ij}) \quad (3.17)$$

$\beta$  es distinto para cada par diferente de átomos.

$S_{ij}$  se calcula como integrales de recubrimiento entre orbitales de Slater (146).

$I_i$  o  $I_j$  se identifican con propiedades de los átomos aislados.

2) Integrales bioeléctricas

a) Elementos de un solo centro

Se elige una base formada por AO s y p. Por lo tanto las únicas integrales no nulas son las del tipo:

$$(ss,ss)=(ss,pp)=q_{ss}=q_{sp}=F_0 \quad (3.18)$$

$$(sp,sp)=h_{sp} \quad (3.19)$$

$$(pp,pp)=g_{pp} \quad (3.20)$$

$$(pp,p'p)=g_{pp} \quad (3.21)$$

$$(pp,pp)=h_{pp} \quad (3.22)$$

Todas ellas se calculan desarrollando el operador  $\frac{1}{r_{ij}}$  y los resultados se obtienen en función de los parámetros  $F_1$  y  $G_1$  de Slater-Condon.

b) Elementos de dos centros

Como ya se ha indicado la conservación de la invariancia rotacional impone que las integrales bioelectrónicas de dos centros dependan sólo de los dos centros implicados y no de los orbitales.

$$r_{AB}=(s_A s_A, s_B s_B) \quad (3.23)$$

se aproximan mediante una expresión funcional que satisfice dos condiciones límites:

i) Si  $r_{ij}$  tiende a cero la integral debe tender al valor medio de las repulsiones de un solo centro de cada uno de los átomos:  $r_{ij} \rightarrow 0$

$$\left( \begin{matrix} s_A & s_A \\ F_0^A & + F_0^B \end{matrix} , \begin{matrix} s_B & s_B \end{matrix} \right) \longrightarrow \frac{1}{2} \cdot \left[ \left( s_A^s s_A^s , s_A^s s_A^s \right) + \left( s_B^s s_B^s , s_B^s s_B^s \right) \right] = \frac{1}{2} \quad (3.24)$$

iii) Si  $r_{ij}$  tiende a infinito la integral debe tender a una repulsión entre cargas puntuales:

$$\begin{matrix} r_{ij} \longrightarrow \infty \\ \left( s_A^s s_A^s , s_B^s s_B^s \right) \longrightarrow \frac{e^2}{r_{ij}} \end{matrix} \quad (3.25)$$

La expresión utilizada es:

$$r_{AB} = \frac{e^2}{\left[ F_{ij}^2 + (\rho_i + \rho_j)^2 \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (3.26)$$

donde  $\rho_i = \frac{e^2}{2F_0^A}$  (3.27) y  $\rho_j = \frac{e^2}{2F_0^B}$  (3.28)

La energía electrónica total viene dada por la expresión:

$$\epsilon_\mu = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j P_{ij} (H_{ij} + F_{ij}) + \sum_A \sum_B Z_A Z_B r_{AB} \quad (3.29)$$

### 3.2.1.2. Repulsión internuclear

En la energía potencial se incluye también la repulsión "core"- "core" de los átomos de la molécula. La repulsión "core"- "core" se aproxima en MINDO/2 por una función que obedece a dos condiciones límites:

1) A distancia internuclear  $r_{AB}$  grande, el potencial  $CR_{AB}$  debe tender a igualarse con el debido a la repulsión entre los electrones de los átomos neutros  $ER_{AB}$ .

2) Si la distancia internuclear tiende a cero la repulsión "core"- "core" debe tender al potencial de una carga puntual  $Z_A Z_B e^2 / r_{AB}$  siendo  $Z_A$  y  $Z_B$  las cargas formales de los "cores" de los dos átomos.

La función se aproxima por la expresión:

$$CR_{AB} = ER_{AB} + (Z_A Z_B e^2 / r_{AB} - ER_{AB}) f_2(r_{AB}) \quad (3.30)$$

$f_2(r_{AB})$  es una función de la distancia internuclear tal que:

$$\text{si } r_{AB} \longrightarrow 0 \quad f_2(r_{AB}) \longrightarrow 1$$

$$\text{si } r_{AB} \longrightarrow \infty \quad f_2(r_{AB}) \longrightarrow 0$$

$f_2(r_{AB}) = \exp(-\alpha r_{AB})$  y  $\alpha$  es un parámetro distinto para cada par de átomos.

### 3.2.1.3. Procedimiento de parametrización

En la breve descripción hecha anteriormente del método MINDO/2 se ha señalado que en el cálculo de algunos términos: repulsión "core"- "core" e integrales de resonancia del "core", se han dejado indeterminados los valores de dos parámetros  $\alpha$  y  $B$ , uno por cada par de átomos distintos que forman enlace en la molécula.

Este conjunto de parámetros  $\alpha$  y  $B$  se ajustan mediante un procedimiento de mínimos cuadrados (143) para optimizar separadamente los calores de formación y distancias de enlace con objeto de reproducir sus valores en un número suficientemente grande de moléculas de las que se disponen de datos experimentales. En la tabla 1 se dan los valores de los parámetros de la versión del MINDO utilizada.

#### 3.2.1.4. Limitaciones del método MINDO/2

El cálculo de las geometrías moleculares se encuentra afectado de un error sistemático en las distancias de enlace C-H y O-H que se obtiene siempre mayores que las experimentales por la diferencia constante de 0,1 Å y 0,15 Å respectivamente. Como el error es siempre el mismo carece de importancia desde el punto de vista químico y basta con tenerlo en cuenta en los resultados.

También es necesario señalar que una deficiencia común a la mayoría de estos métodos semiempíricos de MO es el hecho de subestimar los calores de formación de ciclos pequeños. Su influencia sobre nuestros resultados se discute más adelante. Dewar pretende haber resuelto esta dificultad con una nueva versión del método, MINDO/3, publicada recientemente (147).

### 3.2.2. Método Simplex

La minimización de la energía se ha realizado utilizando una modificación del método Simplex debida a Nelder y Mead (148).

Entre los distintos métodos de minimización de búsqueda directa los llamados métodos secuenciales tienen como característica hacer sucesivas evaluaciones de la función a minimizar en los vértices de una cierta configuración geométrica en el espacio de las variables independientes. Dentro de los métodos secuenciales el método Simplex es uno de los más eficaces puesto que converge incluso con funciones de valles estrechos u otras características desfavorables.

Se detallan a continuación los pasos de una iteración.

Para una función dependiente de  $n$  variables el primer paso es evaluar la función en  $n+1$  puntos mutuamente equidistantes en el espacio de las  $n$  variables independientes. Los  $n+1$  vértices así determinados se dice que forman un simplex. En dos dimensiones el simplex es un triángulo equilátero y un tetraedro en el espacio de tres dimensiones. Se denomina a los vértices del simplex  $V_i$  y  $f_i$  a los correspondientes valores de la función.

El siguiente paso es seleccionar tres puntos: el máximo  $V_g$ , el máximo que se obtiene prescindiendo del anterior  $V_h$  y el mínimo  $V_s$ .

A continuación se refleja el punto  $V_g$  sobre un punto  $V$  obtenido como el centro de la figura que queda al excluir  $V_g$  del simplex. La reflexión de  $V_g$  produce un nuevo punto  $V_r$  relacionado con el anterior por la ecuación:

$$V_r = (1 + \alpha)V - \alpha V_g \quad (3.31)$$

es una constante positiva que se denomina coeficiente de reflexión.

Se calcula el valor de la función en el punto  $V_r$  y pueden darse las situaciones siguientes:

1) Si  $f_r$  es mayor que  $f_s$  pero menor que  $f_h$ ,  $V_r$  sustituye a  $V_g$  en el simplex y se repite de nuevo todo el proceso anterior.

2) Si  $f_r$  es menor que  $f_s$ , es decir si la reflexión ha obtenido un nuevo mínimo, no se da por finalizada la iteración sino que se efectúa una nueva operación llamada expansión que tiene por objeto investigar si la búsqueda en la dirección marcada por la reflexión sigue conduciendo a valores decrecientes en la función. Para ello se calcula un punto  $V_1$  sobre la línea que une  $V_g$  con  $V$  y con  $V_r$ , dado por la ecuación:

$$V_1 = \gamma V_r + (1-\gamma)V \quad (3.32)$$

$\gamma$  se denomina coeficiente de expansión y debe ser mayor que la unidad.

Si la expansión da un punto tal que  $f_1$  sea menor que  $f_s$  se sustituye  $V_g$  por  $V_1$  y finaliza la iteración. En caso contrario no se tiene en cuenta el resultado de la expansión y se da por finalizada la iteración sustituyendo  $V_g$  por  $V_r$ .

3) Si la reflexión da un valor  $f_r$  mayor que en cualquier vértice del simplex a excepción de  $V_g$ , es decir  $f_g > f_r > f_h$ ,  $V_r$  reemplaza a  $V_g$  y corresponde al mayor valor de la función en el nuevo simplex. En este caso se somete al simplex a una contracción.

La contracción consiste en determinar un nuevo punto sobre la línea que une  $V_g$  con  $V$  tal que cumpla:

$$V_c = \beta V_g + (1-\beta)V$$

donde el coeficiente de contracción  $\beta$  toma valores entre - cero y uno.

Si el valor de la función en ese punto  $f_c$  es menor que  $f_g$ ,  $V_c$  reemplaza a  $V_g$  y se da por finalizada la iteración.

En caso contrario se construye un nuevo simplex dividiendo por la mitad las distancias desde  $V_g$  a todos los vèrtices del simplex de partida y repitiendo todo el proceso desde el principio.

4) Si la reflexiòn produce un punto  $V_r$  en el que el valor de la funciòn  $f_r$  es mayor que  $f_g$ , se opera exactamente igual que en el caso anterior pero no se reemplaza  $V_g$  por  $V_r$ .

El criterio de convergencia està basado en diferencias entre las variables y no entre los valores de la funciòn.

### 3.2.3. Sistemas de coordenadas

En el apartado 3.1.3. , hemos se\u00f1alado la necesidad de fijar seis coordenadas para eliminar los grados de libertad de traslaciòn y rotaciòn. Este propòsito puede alcanzarse tomando el origen de coordenadas en un àtomo de la propia molècula que se mantiene fijo a lo largo de toda la reacciòn; se impone ademàs que un plano de la molècula, definido por tres de sus àtomos, uno de los cuales sea el origen de coordenadas, se mantenga tambien fijo restringiendo el movimiento de los otros dos àtomos a posiciones que estèn sobre dicho plano.

Si bien el método MINDO/2 necesita como datos de entrada las coordenadas cartesianas atómicas, en ocasiones el desplazamiento de los átomos durante la reacción se define de forma más sencilla en términos de un sistema de coordenadas internas.

La posición de un átomo A en este sistema de coordenadas está definida por una distancia de enlace  $r_{AB}$ , un ángulo de enlace  $\phi_{ABC}$  y un ángulo diedro  $\theta_{ABCD}$  que es el ángulo que forman los semiplanos ABC y DBC.

La definición de las posiciones de los átomos en este sistema exige calcular sus coordenadas cartesianas a partir de las internas como paso previo a la determinación de la energía de una configuración nuclear dada.

### 3.3. PROGRAMA DE CALCULO

En la ejecución de los cálculos se ha empleado un programa de cálculo escrito en FORTRAN para determinar la energía potencial y su minimización de acuerdo con lo expuesto en los apartados anteriores. La estructura del programa a grandes rasgos es:

1) Programa principal: lectura y escritura de datos y llamadas a las subrutinas FUNK y STEPIT.

2) Subrutina STEPIT (149). Realiza el proceso de minimización basándose en el procedimiento descrito en el apartado 3.2.2.

Las variables respecto a las que la energía se minimiza se denominan "activas" y son seleccionadas previamente con los criterios del apartado 3.1.3. Estas variables pueden ser tanto coordenadas internas como cartesianas.

El proceso de minimización exige la evaluación de la energía potencial en numerosos puntos del espacio de configuraciones nuclear, lo que se logra llamando a la subrutina MINDO por intermedio de la subrutina FUNK. Una opción permite seguir el proceso de minimización en sus etapas intermedias escribiendo en cada paso los valores de variables y función.

3) Subrutina FUNK(INDICA). Según el valor del argumento INDICA transfiere las coordenadas desde una matriz unidimensional a otra de dos dimensiones y viceversa. El objeto de este proceso es adaptar las coordenadas almacenadas como matriz bidimensional en el programa principal y subrutina MINDO a la subrutina STEPIT que las maneja en forma de matriz unidimensional.

FUNK(INDICA) llama a MINDO. Si el cálculo se realiza en coordenadas internas, previamente llama a la subrutina CARTES(L).

4) Subrutina CARTES(L). Calcula las coordenadas cartesianas del átomo L a partir de las coordenadas internas que lo definen. L indica el número de orden asignado al -

átomo dentro de la molécula. Los índices 1 y 2 se reservan para dos átomos cuyas coordenadas cartesianas se conocen - previamente y se mantienen fijas a lo largo de toda la minimización.

5) Subrutina MINDO<sup>(\*)</sup>. Calcula y escribe el calor de formación para una geometría molecular dada y los resultados del cálculo de MO para las configuraciones nucleares correspondientes al punto inicial y al mínimo encontrado. Si el tiempo de cálculo sobrepasa un valor prefijado, escribe los resultados alcanzados hasta ese momento. Estos resultados pueden utilizarse como datos de entrada para proseguir el cálculo. Consta a su vez de varias subrutinas.

Tiene la opción de almacenar durante un mismo proceso de minimización los vectores propios finales de un cálculo de la energía para utilizarlos como valores iniciales de prueba del siguiente. De esta forma se consigue la convergencia SCF en mucho menor número de iteraciones, con una considerable reducción del tiempo de cálculo.

Los datos de entrada del programa son:

1) Títulos de identificación.

2) Carga total del sistema molecular, criterio de convergencia y número máximo de iteraciones del cálculo SCF.

---

(\*) La subrutina MINDO nos ha sido proporcionada por el Prof. M.J.S. Dewar.

3) Criterios de convergencia de la minimización y tiempo máximo previsto para el cálculo.

4) Opción para realizar el cálculo en coordenadas cartesianas o internas.

Opción coordenadas cartesianas:

a) Número atómico, indicador para seleccionar las variables "activas", coordenadas cartesianas atómicas. Una tarjeta por átomo.

Opción coordenadas internas:

a) Coordenadas cartesianas de un punto arbitrario R.

b) Números atómicos y coordenadas cartesianas de los átomos 1 y 2.

Número atómico del átomo L; índices L, I, J de tres átomos, siendo I y J inferiores a L; distancia LI; - ángulo LIJ; índice K de un cuarto átomo o cero; diedro LIJK o LIJR; indicadores para seleccionar las variables "activas". Una tarjeta por átomo.

En ambas opciones:

5) Incrementos máximos de las variables "activas".

La estructura del programa puede esquematizarse en la figura 3.

La memoria de ordenador requerida es inferior a 25 K. El tiempo de cálculo de cada punto se incrementa - rápidamente con el número de variables "activas" y en nuestro caso oscila entre 10 y 20 minutos.

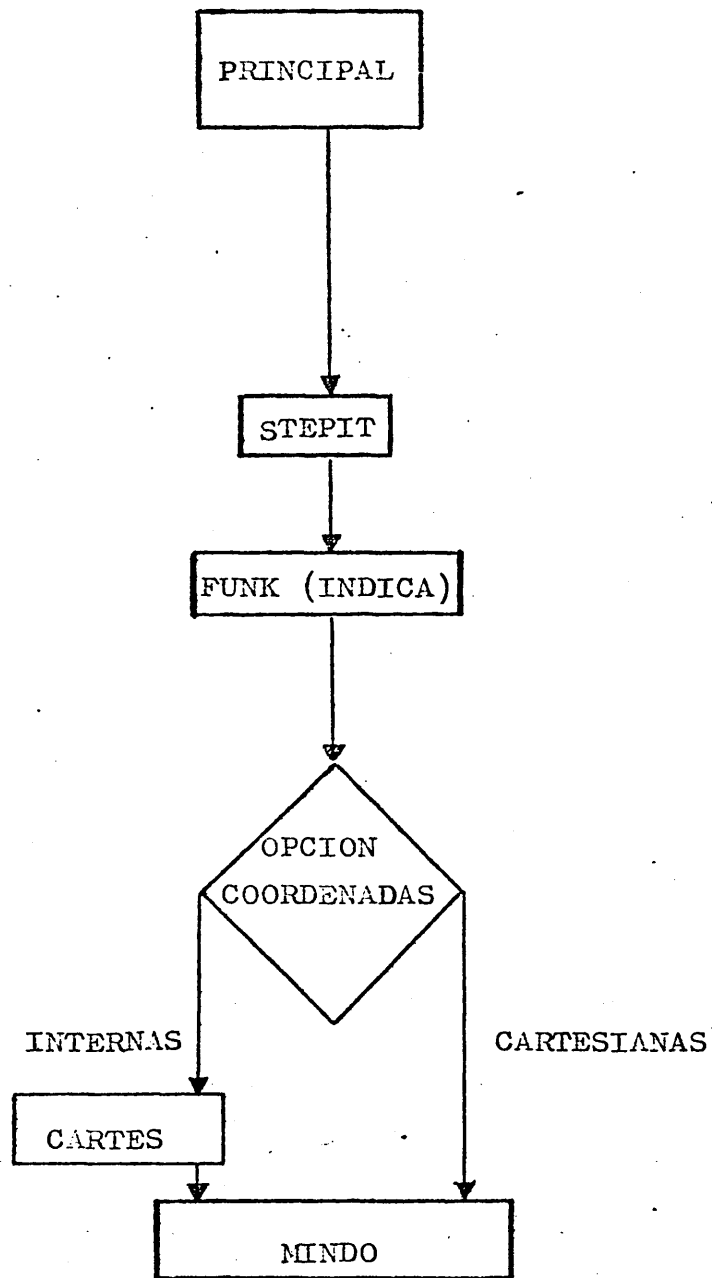


FIGURA 3. Esquema del programa de cálculo

#### IV. RESULTADOS Y DISCUSION

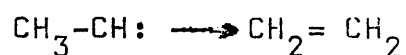
En los apartados siguientes se exponen y comentan los resultados obtenidos en el estudio de la reordenación intramolecular de metilcarbeno y etilcarbeno, en el estado electrónico primer singlete ( $S_1$ ).

El metilcarbeno  $CH_3-CH:$ , se isomeriza a etileno por inserción del carbono divalente en un enlace C-H del grupo, mientras que en el etilcarbeno,  $CH_3-CH_2-CH:$ , la inserción del carbono divalente puede ser de dos formas distintas, como se indicó en el apartado 1.2. Si la inserción se realiza en un enlace C-H del carbono en  $\beta$  la reacción da lugar a la formación de propileno. La otra posibilidad es que la inserción se realice en un enlace C-H del carbono en  $\gamma$ ; en ese caso el producto que se obtiene es ciclopropano.

Seguiremos el siguiente esquema para la exposición de los resultados:

- 1) Cálculo de la configuración nuclear más estable del reactante.
- 2) Elección de la coordenada de reacción.
- 3) Cálculo del camino de reacción y localización del estado de transición.
- 4) Descripción de la estereoquímica y mecanismo.
- 5) Consideraciones sobre la aplicabilidad de - criterios de conservación de la simetría.

#### 4.1. REORDENACION METILCARBENO $\rightarrow$ ETILENO



##### 4.1.1. Geometría del metilcarbena

Para hallar la geometría de equilibrio del metilcarbena (Fig 4), se ha minimizado el calor de formación respecto a los siguientes grados de libertad.

Distancia de enlace entre los carbonos:  $\text{C}_1\text{-C}_2$  .

Distancia de enlace carbono divalente - hidrógeno:  $\text{C}_1\text{-H}_{11}$  .

Angulo de enlace hidrógeno - carbono divalente-carbono:  $\text{H}_{11}\text{-C}_1\text{-C}_2$  .

Angulo diedro hidrógeno - carbono divalente - carbono - hidrógeno del metilo:  $\text{H}_{11}\text{-C}_1\text{-C}_2\text{-H}_{22}$  .

Las restantes distancias de enlace C-H del grupo metilo, se mantienen constantes a  $1,10 \text{ \AA}$ , así como los ángulos de enlace del metilo que se consideran tetraédricos.

La configuración nuclear elegida al iniciar el proceso de minimización, pertenece al grupo puntual de simetría  $C_s$ . El plano de simetría es el definido por los átomos  $\text{H}_{11}, \text{C}_1$  y  $\text{C}_2$ , y uno de los hidrógenos del metilo, el  $\text{H}_{22}$ , se sitúa en dicho plano. Considerando los dos semiplanos en que el eje definido por  $\text{C}_1\text{-C}_2$  divide al plano de simetría, los hidrógenos  $\text{H}_{11}$  y  $\text{H}_{22}$  se encuentran en semiplanos opuestos.

Esta es la configuración coplanar de los hidrógenos más alejada posible. El ángulo diedro  $H_{11}-C_1-C_2-H_{22}$ , tiene por lo tanto un valor inicial de  $180^\circ$ .

La inclusión de este ángulo diedro entre las variables "activas", equivale a permitir la rotación del metilo alrededor del enlace carbono - carbono,  $C_1-C_2$ .

Como resultado de la minimización los valores finales de las variables "activas" son:

Distancia  $C_1-C_2$  :  $1,41 \text{ \AA}$

Distancia  $C_1-H_{11}$  :  $1,10 \text{ \AA}$

Angulo  $H_{11}-C_1-C_2$  :  $120^\circ$

Diedro  $H_{11}-C_1-C_2-H_{22}$  :  $180^\circ$

De acuerdo con estos parámetros la geometría nuclear más estable viene definida por las coordenadas internas y cartesianas dadas en la tabla 2.

Un cálculo ab initio reciente (150), obtiene para el ángulo de enlace  $H_{11}-C_1-C_2$  un valor de  $112^\circ$ , en buena concordancia con el hallado en este trabajo. El mismo cálculo da para el diedro un resultado análogo al nuestro. Otros cálculos publicados dan valores comparables (105) (106).

El calor de formación para la geometría nuclear descrita es de  $67,2 \text{ kcal/mol}$ .

La variación de la energía potencial frente al

TABLA 2

Coordenadas cartesianas e internas de las estructuras consideradas en el camino de reacción metilcarbano  $\longrightarrow$  etileno

Coordenadas cartesianas ( $\text{\AA}$ )

		C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	H <sub>11</sub>	H <sub>21</sub>	H <sub>22</sub>	H <sub>23</sub>
Metilcarbano	x	-1,41	0	-2,03	0,40	0,40	0,40
	y	0	0	-1,04	-0,56	1,13	-0,56
	z	0	0	0	0,98	0	-0,98
I	x	-1,41	0	-2,01	0,35	0,49	0,51
	y	0	0	-1,04	-0,37	1,08	-0,78
	z	0	0	0	1,09	-0,19	-0,75
II	x	-1,41	0	-2,03	0,31	0,49	0,54
	y	0	0	-1,03	-0,35	1,07	-0,84
	z	0	0	0	1,11	-0,23	-0,65
III	x	-1,41	0	-2,03	0,21	0,49	0,65
	y	0	0	-1,03	-0,02	1,01	-0,89
	z	0	0	0	1,20	-0,41	-0,47
IV	x	-1,38	0	-1,99	0	0,59	0,76
	y	0	0	-1,03	-0,11	1,04	-0,86
	z	0	0	0	1,23	-0,11	-0,34
V	x	-1,38	0	-2,00	-0,21	0,59	0,76
	y	0	0	-1,02	-0,11	1,04	-0,86
	z	0	0	0	1,21	-0,11	-0,34
VI	x	-1,38	0	-2,00	-0,44	0,59	0,76
	y	0	0	-1,03	-0,11	1,04	-0,89
	z	0	0	0	1,20	-0,11	-0,25
VII	x	-1,38	0	-2,00	-0,68	0,59	0,77
	y	0	0	-1,03	0,15	1,04	-0,91
	z	0	0	0	1,17	-0,11	-0,09
VIII	x	-1,32	0	-1,94	-1,02	0,59	0,77
	y	0	0	-1,03	0,74	1,04	-0,90
	z	0	0	0	0,97	-0,11	-0,17
IX	x	-1,30	0	-2,16	-1,48	0,69	0,69
	y	0	0	-0,84	1,24	0,97	-0,98
	z	0	0	0	-0,02	-0,08	0,05
Etileno	x	-1,31	0	-1,99	-1,97	0,67	0,66
	y	0	0	-0,98	0,99	0,99	-0,99
	z	0	0	0	0	0	0

TABLA 2 (continuación)

Coordenadas internas

	Distancias (Å)				
	$C_1C_2$	$C_1H_{11}$	$C_2H_{21}$	$C_2H_{22}$	$C_2H_{23}$
Metilcarbano	1,41	1,10	1,10	1,10	1,10
I	1,41	1,10	1,10	1,10	1,10
II	1,41	1,10	1,10	1,10	1,10
III	1,41	1,10	1,12	1,10	1,10
IV	1,38	1,10	1,13	1,10	1,10
V	1,38	1,10	1,13	1,10	1,10
VI	1,38	1,10	1,18	1,10	1,10
VII	1,38	1,10	1,26	1,10	1,10
VIII	1,32	1,10	1,49	1,10	1,10
IX	1,30	1,10	1,83	1,10	1,10
Etileno	1,31	1,10	2,10	1,10	1,10

	Ángulos (grados)			
	$C_1C_2H_{11}$	$C_1C_2H_{21}$	$C_1C_2H_{22}$	$C_1C_2H_{23}$
Metilcarbano	120,0	109,5	109,5	109,5
I	120,1	107,0	113,9	115,0
II	121,2	105,0	114,2	117,0
III	120,9	100,0	114,2	122,5
IV	120,5	90,0	119,3	129,3
V	121,3	80,0	119,3	129,3
VI	121,1	70,0	119,3	129,3
VII	121,2	60,0	119,3	130,2
VIII	121,1	50,0	119,3	130,2
IX	135,8	40,0	125,4	124,9
Etileno	124,7	26,8	123,5	123,5

	Diedros (grados)		
	$H_{22}C_2C_1H_{11}$	$H_{21}C_2C_1H_{11}$	$H_{23}C_2C_1H_{22}$
Metilcarbano	190,0	60,0	120,0
I	170,0	61,1	126,2
II	167,8	60,0	130,0
III	157,8	66,8	130,0
IV	173,8	84,9	152,1
V	173,9	84,9	152,1
VI	173,9	84,9	158,4
VII	173,9	97,3	168,4
VIII	173,9	127,3	162,3
IX	175,1	181,1	190,0
Etileno	180,0	180,0	190,0

ángulo de giro se ha representado en la figura 5. La diferencia entre los máximos y los mínimos de la curva puede tomarse como una medida de la barrera de rotación, resultando para la misma el valor de 0,9 kcal/mol.

#### 4.1.2. Coordenada de reacción

La reacción, como se ha indicado anteriormente, es la inserción intramolecular del carbono divalente en uno de los tres enlaces C-H del grupo metilo. De estos tres enlaces dos son simétricos respecto al plano de simetría molecular y son completamente equivalentes frente a la inserción. El tercer átomo de hidrógeno se encuentra sobre dicho plano y a primera vista parece que su posición es desfavorable, con respecto a los otros dos, para ser atacado por el orbital p vacante del carbeno.

Si se supone que la inserción se realiza en uno de los enlaces C-H fuera del plano, el movimiento más importante que sufren los átomos de la molécula a lo largo de la reacción es la migración de uno de los dos hidrógenos,  $H_{21}$  o  $H_{23}$ , desde el carbono  $C_2$  hacia el carbono divalente  $C_1$ .

En coordenadas internas esta migración del átomo de hidrógeno, suponemos que es el  $H_{21}$ , implica por una parte una disminución continua a lo largo de la reacción del ángulo de enlace  $H_{21}-C_2-C_1$ , y al mismo tiempo un aumento también continuo de la distancia  $H_{21}-C_2$ . Las dos variables, ángulo y distancia, sufren un incremento, positivo y negativo

respectivamente, muy importante desde el reactante hasta el producto y cualquiera de las dos cumple, en principio, las condiciones mencionadas en el apartado 3.1.1. para ser seleccionada como coordenada de reacción.

En coordenadas cartesianas también sería posible elegir una variable que satisfaga la definición que se ha dado de coordenada de reacción. Sin embargo es preferible realizar el cálculo en coordenadas internas, pues con un menor número de variables "activas" se permite mayor libertad al sistema, consiguiéndose también una reducción en el tiempo de cálculo.

De acuerdo con lo expuesto más arriba elegimos como coordenada de reacción el ángulo  $H_{21}-C_2-C_1$ .

#### 4.1.3. Camino de reacción

Las únicas restricciones que se han impuesto al movimiento de los átomos han sido mantener fijas, en su valor inicial de  $1,10 \text{ \AA}$ , las distancias de enlace entre el carbono divalente y el único hidrógeno al que está unido en el metilcarbeno,  $C_1-H_{11}$ , y la longitud de los enlaces C-H del metilo, justamente la del enlace fuera del plano de simetría,  $C_2-H_{23}$ .

Las distancias C-H son prácticamente iguales en el metilcarbeno y en el etileno excepto para el hidrógeno que migra. Esto justifica mantener fija la distancia  $C_1-H_{11}$ , mientras que en el caso de la distancia  $C_2-H_{23}$ , es claro que

al ser el hidrògeno  $H_{23}$  simètric y equivalente al que migra, modificarla no introduciría ninguna otra posibilidad de un camino diferente para la reacciòn.

Por el contrario, se permite una total libertad al hidrògeno del grupo metilo situado sobre el plano de simetría en el metilcarbano,  $H_{22}$ , para evitar una posible elecciòn errònea de la coordenada de reacciòn. Así no se impide que sea este hidrògeno el que se desplace, en vez del  $H_{21}$ , si la inserciòn del carbono divalente en este enlace,  $C_2-H_{22}$ , estuviera favorecida frente a la que hemos supuesto.

Se resume a continuaciòn en la tabla 3 las variables fijas y "activas" de la minimizaciòn.

TABLA 3

Variables fijas, variables "activas" y coordenada de reacciòn para la isomerizaciòn metilcarbano  $\rightarrow$  etileno. (a)

Variables activas			C. de reacciòn	V. fijas
Distancias de enlace	Angulos de enlace	Diedros	Angulo de enlace	Distancias de enlace
$C_1 C_2$	$H_{11} C_1 C_2$	$H_{21} C_2 C_1 H_{11}$	$H_{21} C_2 C_1$	$C_1 H_{11}$
$C_2 H_{21}$	$H_{22} C_2 C_1$	$H_{22} C_2 C_1 H_{11}$		$C_2 H_{23}$
$C_2 H_{22}$	$H_{23} C_2 C_1$	$H_{23} C_2 C_1 H_{11}$		

(a) La numeraciòn de los àtomos se indica en la figura 4

TABLA 4

Valores de la coordenada de reacción y calores de formación de las estructuras consideradas en el camino de reacción metilcarbena  $\rightarrow$  etileno.

	Coordenada de reacción (grados)	Calor de formación (kcal/mol)
Metilcarbena	109,5	66,8
I	107	65,6
II	105	65,4
III	100	63,9
IV	90	63,1
V	80	60,8
VI	70	58,9
VII	60	58,0
VIII	50	50,6
IX	40	23,5
Etileno	26,8	13,4

Entre las configuraciones nucleares correspondientes a metilcarbeno y etileno, se han determinado nueve puntos del camino de reacción. Los primeros puntos se calculan a intervalos de la coordenada de reacción muy pequeños con el objeto de localizar el estado de transición, puesto que si existe una barrera para la reacción es de esperar que se encuentre próxima al reactante (151).

Los valores de la coordenada de reacción en los nueve puntos y los calores de formación minimizados se dan en la tabla 4.

La representación del calor de formación frente a la coordenada de reacción se encuentra en la figura 6. A lo largo de la reacción el calor de formación va disminuyendo constantemente y no se encuentra ninguna barrera de energía para la isomerización del carbeno.

#### 4.1.4. Estereoquímica de la reacción

Las geometrías moleculares minimizadas en cada punto de la coordenada de reacción se han representado en la figura 4. Las coordenadas internas y cartesianas de estas geometrías se resumen en la tabla 2.

Las características más importantes del movimiento de los átomos a lo largo de la reacción se pueden describir como sigue:

En los primeros puntos de la coordenada se produce un giro del grupo metilo alrededor del enlace carbono -

carbono que tiende a acercar al hidrógeno al plano vertical que contiene al orbital  $p_{\pi}$  vacante del carbono divalente.

Durante este giro los tres ángulos de enlace  $H_{21}-C_2-C_1$ ,  $H_{22}-C_2-C_1$ ,  $H_{23}-C_2-C_1$ , se separan del valor tetraédrico correspondiente al metilcarbeno y el grupo metilo sufre una distorsión, aunque el giro de los tres enlaces  $C_2-H_{21}$ ,  $C_2-H_{22}$  y  $C_2-H_{23}$  se produce simultáneamente como si el movimiento de uno de ellos arrastrara consigo el de los otros dos.

En estos puntos el calor de formación decrece de forma muy lenta.

Tan pronto como el hidrógeno que migra se sitúa próximo al plano vertical empieza a hacerse apreciable el aumento de la distancia de enlace  $C_2-H_{21}$  y a aproximarse al valor correspondiente al enlace la distancia entre ese mismo hidrógeno y el carbono divalente. La ruptura del enlace  $C_2-H_{21}$  y la formación del nuevo  $C_1-H_{21}$  se producen de forma casi simultánea y la reacción puede describirse en este sentido como concertada.

Por último el átomo  $H_{21}$  cruza el plano vertical y va alejándose del mismo, acercándose cada vez más la configuración nuclear del sistema a la geometría del etileno. En la gráfica de la figura 6 esta situación se traduce por una pendiente grande de la curva en la zona correspondiente a esos puntos.

A la vista de las geometrías moleculares a lo -

largo de la reacción (Fig 4), podemos hacer también alguna - consideración sobre el mecanismo de la inserción intramolecu- lar del carbono divalente del metilcarbano. Se observa que la estructura molecular debe pasar entre los puntos VI y VII por una situación muy parecida a una geometría de tres centros.

Por último, señalaremos también la progresiva - disminución de la distancia de enlace  $C_1-C_2$  hacia el valor ca- racterístico del doble enlace a medida que la reacción se acer- ca al etileno.

Puede hacerse una interpretación de los resulta- dos anteriores observando los cambios que tienen lugar en la distribución de la densidad electrónica a partir de los datos del cálculo de MO.

#### 4.1.5. Análisis de poblaciones de recubrimiento

Para medir el carácter enlazante o antienlazante existente entre dos átomos dentro del formalismo LCAO MO, Mu- lliken (152) propone la utilización de poblaciones totales de recubrimiento.

El número de ocupación de cada MO  $i$  viene dado por:

$$N(i) = N(i) \sum_{r,k} c_{ir_k}^2 + 2 N(i) \sum_{r,k} c_{ir_k} c_{is_1} S_{r_k s_1} \quad (4.1)$$

donde  $r_k$  y  $s_1$  son los AO de base de los átomos  $r$  y  $s$  respec- tivamente.

$c_{ir_k}$  es el coeficiente del AO  $r_k$  en el MO  $i$ .

$S_{r_k s_l}$  es el recubrimiento entre los dos AO.

Si se suma sobre todos los  $M_i$  ocupados, el primer término se identifica con la densidad electrónica atómica. El último término del segundo miembro de la igualdad (4.1) quedaría:

$$2 \sum_i N(i) \sum_k c_{ir_k} c_{is_l} S_{r_k s_l}$$

que define la población total de recubrimiento entre los átomos  $r$  y  $s$ . La población de recubrimiento total puede interpretarse como una medida del enlace covalente entre dos átomos. Esta magnitud se compone de las contribuciones correspondientes a las poblaciones parciales entre los orbitales atómicos, y pueden ser positivas o negativas. Si la población total entre dos átomos es positiva los dos átomos forman enlace.

De acuerdo con la formulación anterior se han calculado las poblaciones totales de recubrimiento para los tres pares de átomos:

Carbono divalente y el hidrógeno que se desplaza,  $C_1$  y  $H_{21}$ .

Carbono del grupo metilo y el mismo hidrógeno. El enlace  $C_2-H_{21}$  es el que se rompe durante la reordenación.

Los carbonos  $C_1$  y  $C_2$ .

Los dos primeros y su suma se han representado en la figura 7.

Entre  $C_1$  y  $H_{21}$  la población total de recubrimiento aumenta constantemente a lo largo de la coordenada de reacción desde el valor cero en el metilcarbeno hasta aproximadamente uno en el etileno.

La curva que representa la población entre  $C_2$  y  $H_{21}$ , varía de forma opuesta, descendiendo constantemente hasta anularse completamente en el etileno, reflejando así la ruptura del enlace.

La suma de ambas es prácticamente constante - aunque presenta un pequeño máximo en la zona comprendida entre los puntos V al VIII que es precisamente la zona donde, como señalábamos en el apartado anterior, debe pasar el sistema - por una geometría de tres centros. La existencia de esta zona de débil aumento en la suma de las dos poblaciones, indica que la ruptura del enlace  $C_2-H_{21}$  y la formación del  $C_1-H_{21}$ , se producen casi simultáneamente, pero es ligeramente más rápida la segunda que la primera.

Entre  $C_1$  y  $C_2$  la población de recubrimiento experimenta un aumento a lo largo de la coordenada de reacción, reflejando la formación del doble enlace. Es de señalar que la población de recubrimiento  $C_1-C_2$  es, en los primeros puntos de la coordenada de reacción, casi constante hasta llegar al punto VII donde inicia un rápido crecimiento hacia el valor que toma en el etileno. Este resultado indica que el doble enlace se forma cuando ya está avanzada la formación del nuevo

enlace  $C_1-H_{21}$ .

Para estudiar las contribuciones de las poblaciones de recubrimiento entre los AO se ha realizado un análisis de las poblaciones parciales. A la vista de los resultados - (tabla 5), es posible considerar con más detalle la formación del enlace  $C_1-H_{21}$  medido por la población total de recubrimiento entre dichos átomos. A ella contribuyen cuatro términos correspondientes a las poblaciones parciales entre el único AO del hidrógeno y los cuatro del carbono, que se toman como base mínima en el método semiempírico MINDO.

En los primeros puntos de la coordenada, la población parcial de recubrimiento entre el AO s del  $H_{21}$  y el AO  $p_\pi$  del carbono divalente, representa la contribución más importante a la población total y es responsable del citado aumento.

Hacia el punto VI de la coordenada empieza a participar significativamente el recubrimiento entre los AO s del  $H_{21}$  y carbono divalente, aunque con valores inferiores a la población parcial debida al AO  $p_\pi$ .

En los últimos puntos de la coordenada, a medida que el hidrógeno se aproxima al plano de simetría del etileno, la población parcial correspondiente al AO  $p_\pi$  va haciéndose nula a causa de la simetría molecular y deja de contribuir al aumento en la población total.

Esta situación indica que en los primeros puntos

TABLA 5

Poblaciones parciales de recubrimiento entre los pares de átomos  $C_1-H_{21}$  y  $C_1-C_2$  en las estructuras consideradas en el camino de reacción metilcarbena  $\rightarrow$  etileno (a)

Átomos  $H_{21}$  y  $C_1$

	Orbitales atómicos			
	$s(H)s(C)$	$s(H)p_x(C)$	$s(H)p_y(C)$	$s(H)p_z(C)$
Metilcarbena	0,013	-0,028	-0,001	-0,045
I	0,010	-0,020	-0,003	0,058
II	0,010	-0,015	-0,002	0,064
III	0,008	-0,007	-0,001	0,034
IV	0,024	0,014	0,000	0,137
V	0,053	0,030	0,000	0,196
VI	0,106	0,040	0,000	0,281
VII	0,228	0,026	0,011	0,393
VIII	0,454	-0,029	0,315	0,354
IX	0,464	0,033	0,680	0,000
Etileno	0,541	0,216	0,518	0,000

Átomos  $C_1$  y  $C_2$

	Orbitales atómicos			
	$s(1)s(2)$	$s(1)p_x(2)$	$s(1)p_y(2)$	$s(1)p_z(2)$
Metilcarbena	0,143	0,381	0,000	0,000
I	0,157	0,384	0,000	0,000
II	0,157	0,394	0,000	0,000
III	0,156	0,379	0,000	0,000
IV	0,166	0,373	0,000	0,000
V	0,154	0,377	0,000	0,000
VI	0,138	0,365	0,000	0,000
VII	0,122	0,343	0,000	0,000
VIII	0,175	0,412	0,000	0,000
IX	0,294	0,469	0,000	0,000
Etileno	0,304	0,476	0,000	0,000

(a) La numeración de los átomos es la que se indica en la figura 4

TABLA 5 (continuación)

Orbitales atómicos				
	$p_x(1)s(2)$	$p_x(1)p_x(2)$	$p_x(1)p_y(2)$	$p_x(1)p_z(2)$
Metilcarbena	0,440	0,441	0,000	0,000
I	0,459	0,424	0,000	0,000
II	0,459	0,421	0,000	0,000
III	0,460	0,417	0,000	0,000
IV	0,487	0,391	0,000	0,000
V	0,482	0,386	0,000	0,000
VI	0,488	0,381	0,000	0,000
VII	0,508	0,379	0,000	0,000
VIII	0,553	0,352	0,000	0,000
IX	0,495	0,329	0,000	0,000
Etileno	0,476	0,335	0,000	0,000

Orbitales atómicos				
	$p_y(1)s(2)$	$p_y(1)p_x(2)$	$p_y(1)p_y(2)$	$p_y(1)p_z(2)$
Metilcarbena	0,000	0,000	0,068	0,000
I	0,000	0,000	0,075	0,000
II	0,000	0,000	0,077	0,000
III	0,000	0,000	0,081	0,000
IV	0,000	0,000	0,094	0,000
V	0,000	0,000	0,098	0,000
VI	0,000	0,000	0,099	0,000
VII	0,000	0,000	0,097	0,000
VIII	0,000	0,000	0,092	0,000
IX	0,000	0,000	0,076	0,000
Etileno	0,000	0,000	0,083	0,000

Orbitales atómicos				
	$p_z(1)s(2)$	$p_z(1)p_x(2)$	$p_z(1)p_y(2)$	$p_z(1)p_z(2)$
Metilcarbena	0,000	0,000	0,000	0,166
I	0,000	0,000	0,000	0,191
II	0,000	0,000	0,000	0,195
III	0,000	0,000	0,000	0,187
IV	0,000	0,000	0,000	0,232
V	0,000	0,000	0,000	0,254
VI	0,000	0,000	0,000	0,280
VII	0,000	0,000	0,000	0,307
VIII	0,000	0,000	0,000	0,433
IX	0,000	0,000	0,000	0,570
Etileno	0,000	0,000	0,000	0,563

de la coordenada, tiene una participación decisiva en la formación del enlace el AO  $p_{\pi}$  del carbono divalente.

#### 4.1.6. Distribución de la población electrónica atómica

De lo expuesto en el apartado anterior se pone de manifiesto la importancia del papel del AO  $p_{\pi}$  del carbono divalente. Por ello, se estudia a continuación la distribución de la densidad electrónica sobre dicho carbono frente a la coordenada de reacción. La figura 8 representa gráficamente esta distribución, y de ella pueden hacerse las siguientes consideraciones:

La densidad electrónica sobre el orbital  $p_{\pi}$  aumenta a lo largo de la reacción prácticamente en una unidad, desde un valor próximo a cero en el metilcarbeno.

Por el contrario la densidad electrónica sobre el sistema de orbitales  $\sigma$  disminuye en la misma extensión, lo cual puede explicarse por una cesión de carga desde el mismo al AO  $p_{\pi}$ . Esta interpretación está de acuerdo con los valores obtenidos para la densidad electrónica total sobre el carbono divalente a lo largo de la coordenada que oscilan ligeramente alrededor de cuatro. Merece señalarse el ligero incremento de esta magnitud en los puntos VI a VIII de la coordenada que apuntan hacia una pequeña cesión de carga desde otros átomos.

Si se representa la población electrónica sobre el átomo de carbono  $C_2$  y sobre el hidrógeno que migra  $H_{21}$  se encuentra (Fig 9) que la densidad electrónica del orbital  $p_{\pi}$

del àtomo  $C_2$ , se mantiene en valores pròximos a la unidad pero experimenta una pequeña disminuciòn en los puntos VI a VIII de la coordenada.

Esta disminuciòn no està totalmente compensada por el ligero aumento que experimenta en la misma zona el sistema  $\sigma$ , lo cual se traduce en una dèbil disminuciòn de la densidad electrònica total sobre el àtomo  $C_2$ .

Paralelamente entre los mismos puntos, VI al VIII de la coordenada, la densidad electrònica sobre el hidrògeno  $H_{21}$  disminuye ligeramente. Esta situaciòn parece indicar que efectivamente se produce en cierta regiòn de la coordenada - una pequeña cesiòn de carga desde el  $H_{21}$  y el orbital  $p_\pi$  del  $C_2$  hacia el carbono divalente.

#### 4.1.7. Simetrìa y correlaciòn de los orbitales moleculares

Como se ha se~alado al describir la estereoquímica de la reacciòn (apartado 4.1.4.), desde los puntos iniciales de la coordenada se destruye la simetrìa  $C_s$  del metilcarbeno. Por lo tanto aunque el producto final, etileno, posee tambien entre sus elementos de simetrìa el mismo plano, son inaplicables los criterios de conservaciòn de la simetrìa orbital desde reactantes a productos. Aunque los MO del metilcarbeno y del etileno pueden clasificarse en simètricos y antisimètricos respecto a la reflexiòn en el plano de simetrìa, si se intenta construir un diagrama de correlaciòn entre los MO de ambas molèculas, siguiendo cada MO a lo largo de la reacciòn por la comparaciòn de los coeficientes de los AO, puede

comprobarse que en general no correlacionan entre sí los de la misma simetría. Este resultado está totalmente justificado ya que en los puntos intermedios de la coordenada desaparece el elemento de simetría y con él toda restricción a la mezcla en cada MO de los AO de base. La figura 10 pone de manifiesto esta situación.

La tabla 6 muestra la correlación de MO ocupados de reactantes y productos obtenida siguiendo los coeficientes de cada orbital de base en cada MO. Si en todos los puntos de la coordenada se numeran los MO ocupados por orden creciente de energía, la tabla 6 nos indica que entre reactantes y productos correlacionan MO igualmente ocupados, lo cual en una representación monoconfiguracional como es la que emplea el método MINDO/2, es equivalente a decir que se conserva la configuración. Como se ha visto en el apartado 2.3.2. en estas situaciones la reacción se dice que es permitida, como confirman los resultados del camino de reacción.

Por último, se ha representado la energía de cada MO ocupado frente a la coordenada de reacción (Fig 11), observándose al hacer la correlación entre los MO del mismo índice, una variación muy suave en la energía de cada MO a lo largo de la coordenada de reacción.

#### 4.1.8. Estudio de la reacción imponiendo restricciones de simetría

Según los resultados que acaban de exponerse, el

TABLA 6

Variación de los coeficientes de los AO en los MO ocupados a lo largo del camino de reacción (a)

MO 1

Metil		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	Etileno
carbena		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	Etileno
Energía											
(ev)											
AO											
s (C <sub>1</sub> )	0,482	0,482	0,481	0,485	0,499	0,497	0,509	0,524	0,563	0,599	0,600
p <sub>x</sub> (C <sub>1</sub> )	0,162	0,163	0,162	0,163	0,164	0,164	0,163	0,160	0,150	0,127	0,111
p <sub>y</sub> (C <sub>1</sub> )	-0,047	-0,048	-0,048	-0,044	-0,045	-0,045	-0,047	-0,038	-0,006	0,018	0,000
p <sub>z</sub> (C <sub>1</sub> )	0,000	0,000	0,003	0,006	0,014	0,021	0,030	-0,043	0,043	-0,001	0,000
s (C <sub>2</sub> )	0,653	0,653	0,654	0,654	0,647	0,640	0,630	0,620	0,605	0,607	0,601
p <sub>x</sub> (C <sub>2</sub> )	-0,060	-0,057	-0,056	-0,058	-0,063	-0,075	-0,087	-0,096	-0,109	-0,110	-0,111
p <sub>y</sub> (C <sub>2</sub> )	-0,010	-0,014	-0,016	-0,003	-0,005	-0,005	-0,006	0,005	0,019	0,012	0,000
p <sub>z</sub> (C <sub>2</sub> )	0,000	0,009	0,013	0,016	0,039	0,041	0,041	0,040	0,011	-0,002	0,000
s (H <sub>11</sub> )	0,202	0,202	0,200	0,200	0,201	0,204	0,211	0,214	0,223	0,226	0,251
s (H <sub>21</sub> )	0,302	0,308	0,311	0,310	0,325	0,337	0,341	0,343	0,317	0,271	0,252
s (H <sub>22</sub> )	0,292	0,288	0,287	0,291	0,286	0,278	0,270	0,269	0,269	0,264	0,252
s (H <sub>1</sub> )	0,302	0,299	0,299	0,291	0,282	0,274	0,267	0,257	0,239	0,245	0,252

(a) La numeración de los átomos es la indicada en la figura 4. Para la definición de los ejes cartesianos véase la figura 10.

TABLA 6 (continuación)

MO 2

Metil carbano		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	Etileno
Energía (eV)		-20,3	-20,4	-20,4	-20,4	-20,2	-20,1	-20,2	-20,2	-20,8	-21,3
AO											
s (C <sub>1</sub> )	0,635	0,632	0,634	0,631	0,618	0,600	0,570	0,545	0,508	0,485	0,456
p <sub>x</sub> (C <sub>1</sub> )	-0,158	-0,153	-0,154	-0,153	-0,150	-0,159	-0,162	-0,161	-0,202	-0,266	-0,287
p <sub>y</sub> (C <sub>1</sub> )	-0,175	-0,169	-0,166	-0,170	-0,167	-0,167	-0,162	-0,146	-0,092	-0,005	0,001
p <sub>z</sub> (C <sub>1</sub> )	0,000	-0,004	-0,005	-0,005	-0,013	-0,005	0,012	0,033	0,061	0,000	0,000
s (C <sub>2</sub> )	-0,304	-0,293	-0,292	-0,292	-0,292	-0,319	-0,352	-0,381	-0,417	-0,437	-0,456
p <sub>x</sub> (C <sub>2</sub> )	-0,322	-0,338	-0,337	-0,338	-0,354	-0,356	-0,360	-0,365	-0,356	-0,318	-0,288
p <sub>y</sub> (C <sub>2</sub> )	-0,069	-0,064	-0,056	-0,056	-0,070	-0,074	-0,075	-0,066	-0,037	0,011	0,001
p <sub>z</sub> (C <sub>2</sub> )	0,000	-0,003	-0,004	0,002	-0,015	0,009	0,029	0,035	0,056	0,003	0,000
s (H <sub>11</sub> )	0,436	0,430	0,430	0,430	0,420	0,415	0,400	0,390	0,358	0,365	0,325
p (H <sub>21</sub> )	-0,197	-0,197	-0,191	-0,176	-0,133	-0,067	0,010	0,077	0,149	0,231	0,322
s (H <sub>22</sub> )	-0,270	-0,278	-0,274	-0,279	-0,303	-0,322	-0,342	-0,352	-0,344	-0,324	-0,325
s (H <sub>23</sub> )	-0,197	-0,207	-0,216	-0,229	-0,255	-0,272	-0,291	-0,310	-0,337	-0,333	-0,322

Metil carbano		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	Etileno
Energía (ev)		-14,4	-14,4	-14,4	-14,4	-14,5	-14,6	-14,9	-15,9	-15,8	-15,5
AD											
s (C <sub>1</sub> )	0,209	0,203	0,194	0,174	0,153	0,113	0,102	0,040	-0,020	-0,038	0,000
p <sub>x</sub> (C <sub>1</sub> )	0,115	0,131	0,133	0,153	0,152	0,152	0,151	0,142	0,086	0,061	0,001
p <sub>y</sub> (C <sub>1</sub> )	0,366	0,373	0,364	0,376	0,373	0,357	0,360	0,370	0,446	0,513	0,522
p <sub>z</sub> (C <sub>1</sub> )	0,000	-0,003	-0,024	0,033	0,055	0,111	0,101	0,143	0,182	-0,014	0,000
s (C <sub>2</sub> )	0,008	0,030	0,041	0,008	0,000	-0,021	-0,010	-0,049	-0,080	-0,045	0,001
p <sub>x</sub> (C <sub>2</sub> )	-0,218	-0,223	-0,214	-0,259	-0,267	-0,269	-0,258	-0,228	-0,122	-0,040	0,001
p <sub>y</sub> (C <sub>2</sub> )	0,536	0,592	0,592	0,571	0,561	0,528	0,551	0,537	0,488	0,504	0,522
p <sub>z</sub> (C <sub>2</sub> )	0,000	0,000	-0,053	0,004	0,132	0,224	0,171	0,166	0,154	-0,023	0,000
s (H <sub>11</sub> )	-0,211	-0,226	-0,220	-0,250	-0,255	-0,259	-0,264	-0,239	-0,333	-0,325	-0,335
s (H <sub>21</sub> )	-0,315	-0,216	-0,236	0,014	0,045	0,157	0,144	0,253	0,367	0,399	0,339
s (H <sub>22</sub> )	0,403	0,373	0,384	0,278	0,272	0,229	0,255	0,243	0,240	0,284	0,335
s (H <sub>23</sub> )	-0,315	-0,406	-0,399	-0,512	-0,516	-0,528	-0,522	-0,495	-0,397	-0,355	-0,339

TABLA 6 (continuación)

MO 4

Metil carbano		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	Etileno
Energía (eV)		-13,8	-13,5	-13,7	-13,4	-13,5	-13,5	-13,1	-12,2	-12,8	-12,8
AO											
s (C <sub>1</sub> )	0,000	0,016	0,006	0,074	0,122	0,192	0,220	0,216	0,004	-0,095	-0,125
p <sub>x</sub> (C <sub>1</sub> )	0,000	-0,020	-0,056	-0,034	-0,023	-0,060	-0,120	-0,134	-0,558	-0,571	-0,576
p <sub>y</sub> (C <sub>1</sub> )	0,000	-0,009	-0,051	0,036	0,061	0,099	0,040	0,010	-0,072	-0,029	-0,006
p <sub>z</sub> (C <sub>1</sub> )	-0,254	-0,272	-0,274	-0,277	-0,325	-0,323	-0,373	-0,415	0,037	-0,019	0,000
s (C <sub>2</sub> )	0,000	0,016	0,016	0,022	0,093	0,055	0,041	0,031	-0,175	-0,130	-0,126
p <sub>x</sub> (C <sub>2</sub> )	0,000	0,037	0,035	0,042	0,059	0,040	0,069	0,050	0,476	0,536	0,575
p <sub>y</sub> (C <sub>2</sub> )	0,000	0,015	-0,019	0,130	0,184	0,302	0,280	0,330	0,287	0,158	0,006
p <sub>z</sub> (C <sub>2</sub> )	-0,684	-0,687	-0,684	-0,664	-0,643	-0,580	-0,553	-0,514	-0,013	-0,028	0,000
s (H <sub>11</sub> )	0,000	0,026	0,069	0,027	0,024	0,048	0,130	0,161	0,388	0,392	0,285
s (H <sub>21</sub> )	-0,484	-0,533	-0,521	-0,568	-0,576	-0,547	-0,536	-0,470	0,059	0,127	0,268
s (H <sub>22</sub> )	0,000	0,129	0,145	0,320	0,264	0,326	0,310	0,346	0,431	0,392	0,285
s (H <sub>23</sub> )	0,484	0,386	0,382	0,171	0,122	0,009	-0,016	-0,138	0,045	0,143	0,268

Metil		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	Etileno
carbeno		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	Etileno
Energía		-11,9	-12,1	-12,0	-12,1	-12,1	-12,0	-12,0	-11,9	-10,8	-11,1
(eV)											
AO											
s (C <sub>1</sub> )		-0,041	-0,020	-0,020	0,000	-0,022	-0,037	-0,042	-0,156	-0,008	-0,004
p <sub>x</sub> (C <sub>1</sub> )		-0,547	-0,545	-0,545	-0,538	-0,526	-0,509	-0,509	-0,032	-0,033	-0,000
p <sub>y</sub> (C <sub>1</sub> )		-0,146	-0,133	-0,129	-0,109	-0,121	-0,125	-0,114	-0,009	0,221	0,446
p <sub>z</sub> (C <sub>1</sub> )		0,000	0,027	0,072	0,100	0,156	0,206	0,242	0,564	0,619	0,000
s (C <sub>2</sub> )		-0,127	-0,141	-0,139	-0,181	-0,177	-0,180	-0,201	-0,046	-0,047	-0,004
p <sub>x</sub> (C <sub>2</sub> )		0,496	0,481	0,480	0,446	0,452	0,454	0,459	0,179	0,093	0,000
p <sub>y</sub> (C <sub>2</sub> )		0,299	0,289	0,298	0,316	0,234	0,264	0,232	-0,317	-0,171	-0,446
p <sub>z</sub> (C <sub>2</sub> )		0,000	0,046	0,090	0,110	0,139	0,210	0,257	0,258	0,503	0,627
s (H' <sub>11</sub> )		0,404	0,401	0,399	0,384	0,386	0,373	0,359	-0,020	-0,100	-0,381
s (H' <sub>21</sub> )		0,027	0,032	0,115	0,175	0,148	0,174	0,194	0,330	0,223	0,395
s (H' <sub>22</sub> )		0,409	0,416	0,405	0,393	0,390	0,372	0,347	-0,207	-0,147	-0,391
s (H' <sub>23</sub> )		0,027	-0,033	-0,054	-0,041	-0,031	-0,016	0,030	0,263	0,219	0,395

TABLA 6 (continuación)

MO 6

Metil		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	Etileno
carbano		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	Etileno
Energía											
(eV)											
AO											
s (C <sub>1</sub> )	-0,344	-0,343	-0,344	-0,353	-0,360	-0,360	-0,369	-0,368	-0,229	0,011	0,000
p <sub>x</sub> (C <sub>1</sub> )	0,395	0,391	0,383	0,367	0,356	0,348	0,341	0,331	0,278	0,115	0,000
p <sub>y</sub> (C <sub>1</sub> )	-0,689	-0,690	-0,699	-0,693	-0,697	-0,699	-0,692	-0,692	-0,579	-0,373	0,000
p <sub>z</sub> (C <sub>1</sub> )	0,000	-0,037	-0,048	-0,063	-0,109	-0,123	-0,105	0,006	0,195	0,351	0,707
s (C <sub>2</sub> )	0,114	0,121	0,125	0,113	0,126	0,128	0,137	0,155	0,167	0,092	0,000
p <sub>x</sub> (C <sub>2</sub> )	-0,194	-0,179	-0,175	-0,173	-0,162	-0,162	-0,162	-0,162	-0,135	-0,113	0,000
p <sub>y</sub> (C <sub>2</sub> )	0,170	0,155	0,154	0,153	0,152	0,145	0,131	0,123	0,208	0,401	0,000
p <sub>z</sub> (C <sub>2</sub> )	0,000	0,000	0,004	-0,003	-0,005	-0,001	0,018	0,105	0,370	0,314	0,707
s (H <sub>11</sub> )	0,260	0,259	0,257	0,262	0,264	0,263	0,268	0,271	0,241	0,204	0,000
s (H <sub>21</sub> )	-0,192	-0,132	-0,108	-0,041	-0,032	-0,022	-0,012	-0,033	-0,204	-0,404	0,000
s (H <sub>22</sub> )	0,163	0,163	0,152	0,150	0,154	0,149	0,137	0,128	0,183	0,233	0,000
s (H <sub>23</sub> )	-0,192	-0,256	-0,269	-0,303	-0,316	-0,320	-0,323	-0,328	-0,360	-0,398	0,000

camino de reacción encontrado no conserva el plano de simetría definido por  $C_1, C_2$  y  $H_{11}$ , que poseen reactante y producto. Sin embargo podría postularse un camino en el que se mantuviera dicho plano como elemento de simetría a lo largo de todo el proceso de isomerización.

Este resultado se consigue si la inserción del carbono divalente se realiza en el enlace  $C_2-H_{22}$  e imponiendo además que el movimiento del átomo  $H_{22}$  transcurra sobre el plano de simetría.

En estas condiciones la configuración nuclear que se alcanza es la del etileno "torcido" (twisted), donde el diedro  $H_{11}-C_1-C_2-H_{21}$  es de  $90^\circ$  (Fig 12). El giro de uno de los dos grupos  $CH_2$  alrededor del enlace  $C_1-C_2$ , conduce a la configuración plana del etileno que es el producto final de la reacción.

A este camino de reacción es posible aplicar la correlación propuesta por Salem (70) reseñada en el apartado 2.3.3., obteniéndose el diagrama que se presenta en la figura 12.

La secuencia de estados electrónicos del metilcarbeno ha sido tomada de la literatura (39) (150), y lo mismo la del etileno "torcido" y plano (153).

La posición energética relativa entre los estados del metilcarbeno y del etileno "torcido" es sólo aproximada por estar construidas ambas secuencias a partir de da-

tos de diferentes cálculos. Este hecho, sin embargo, no es significativo para los resultados de la correlación ya que en ambas moléculas existen dos estados de menor energía,  $S_0$  y  $T_1$  en el carbeno y  $^3A_2$  y  $^1B_1$  en el etileno, muy próximos entre sí, mientras que los siguientes estados electrónicos se encuentran a energías mucho más altas (Fig 12).

Entre el etileno "torcido" y el etileno plano no puede construirse un diagrama de correlación siguiendo el mismo criterio ya que no se conserva el plano de simetría. La correlación que se presenta en la figura 12 es la obtenida por Kaldor y Shavit (153) cuando el ángulo diedro  $H_{11}-C_1-C_2-H_{21}$  gira de 90 a 0 grados.

El diagrama de correlación de la figura 12 es característico de las reacciones que Salem ha denominado "bitópicas  $\sigma, \pi$ ". En este tipo de reacciones se produce la intersección entre una superficie singlete simétrica y otra singlete antisimétrica. La primera correlaciona el primer triplete del metilcarbena con un estado electrónico muy alto en energía del etileno al que Salem asigna una estructura de "zwitterion" (154). La segunda superficie correlaciona un singlete excitado del metilcarbena con un estado de baja energía del etileno "torcido" (dirradical) (154).

Si el plano de simetría no se conserva, el cruce será evitado, dando lugar a una barrera de energía para el paso desde el primer singlete del metilcarbena al singlete fundamental del etileno plano, tal como indica la figura 12.

Sin embargo los resultados presentados en los apartados anteriores y en (135) (106) (150), muestran que es posible obtener un camino de reacción sin barrera de energía.

De acuerdo con lo expuesto resulta que en este caso el movimiento coplanar no es un buen "modelo" para describir la reacción.

#### 4.2. REACCION ETILCARBENO → PROPILENO



##### 4.2.1. Geometría del etilcarbena

Por analogía con el metilcarbena no es difícil predecir qué variables deben ser seleccionadas como "activas" en el proceso de minimización. El ángulo de enlace con vértice en el carbono divalente, así como las distancias de enlace entre dicho carbono y los átomos de hidrógeno y de carbono unidos a él, son coordenadas internas que en principio deben ser tenidas en cuenta. Además para dejar mayor libertad a la geometría nuclear en torno al carbono divalente, se permite la rotación del enlace carbono divalente-hidrógeno respecto al enlace carbono divalente-carbono .

En cambio, no parece probable que el grupo metilo, muy alejado ya del centro divalente, afecte demasiado a los resultados; por esa razón se han mantenido los valores típicos de los ángulos y distancias de enlace del mismo y no es de esperar que una distorsión del grupo metilo aporte ningún efecto que estabilice la energía molecular.

La discusió anterior justifica la reducció a las cuatro siguientes del número de variables "activas" (Fig 13):

Distancia de enlace entre el carbono divalente - y el carbono  $\beta$  :  $C_1-C_2$

Distancia de enlace entre el carbono divalente y el hidrógeno unido a él :  $C_1-H_{11}$

Angulo de enlace cuyo vértice es el carbono divalente :  $H_{11}-C_1-C_2$

Angulo diedro  $H_{11}-C_1-C_2-C_3$

Los valores finales de las variables "activas" se dan en la tabla 7. De estos resultados se observa que la geometría del grupo carbono no sufre practicamente variaciones al pasar del metil al etilcarbano. Una comparación más detallada entre las geometrías y otras características de metileno, metilcarbano y etilcarbano, se encuentra en el apartado 4.4.1.

La tabla 8 presenta los valores de todas las coordenadas, internas y cartesianas, que definen la geometría más estable del etilcarbano calculada con la minimización descrita.

Para completar el estudio de la geometría nuclear del etilcarbano se calcula la rotación interna del metilo alrededor del eje  $C_2-C_3$ . La curva de energía potencial puede -

TABLA 8

Coordenadas cartesianas e internas de las estructuras consideradas en el camino de reacción etilcarbeno ---- propileno (a)

Coordenadas cartesianas

		C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	H <sub>11</sub>	H <sub>21</sub>	H <sub>22</sub>	H <sub>31</sub>	H <sub>32</sub>	H <sub>33</sub>
Etilcarbeno	x	-1,43	0	0,51	-2,07	0,40	0,40	0,11	1,71	0,11
	y	0	0	1,45	-1,01	-0,56	-0,56	2,02	1,45	2,02
	z	0	0	0	0	0,98	-0,98	0,98	0	-0,98
I	x	-1,40	0	0,51	-1,99	0,34	0,58	0,11	1,71	0,11
	y	-0,12	0	1,45	-1,13	-0,62	-0,65	2,02	1,45	2,02
	z	0	0	0	-0,22	0,99	-0,85	0,98	0	-0,98
II	x	-1,37	0	0,51	-1,94	0	0,76	0,11	1,71	0,11
	y	-0,16	0	1,45	-1,22	-0,49	-0,74	2,02	1,45	2,02
	z	0	0	0	0	1,14	0,60	0,98	0	-0,98
III	x	-1,35	0	0,51	-1,82	-0,50	0,88	0,11	1,71	0,11
	y	-0,25	0	1,45	-1,35	-0,33	-0,78	2,02	1,45	2,02
	z	0	0	0	0	1,18	-0,32	0,98	0	-0,98
IV	x	-1,28	0	0,51	-1,84	-1,00	0,88	0,11	1,71	0,11
	y	-0,32	0	1,45	-1,37	0,14	-0,73	2,02	1,45	2,02
	z	0	0	0	0	1,16	-0,43	0,98	0	-0,98
V	x	-1,30	0	0,51	-2,14	-1,50	0,80	0,11	1,71	0,11
	y	-0,04	0	1,45	-0,88	1,15	-0,89	2,02	1,45	2,02
	z	0	0	0	0	0	0	0,98	0	-0,98
Propileno	x	-1,28	0	0,49	-0,17	-2,17	0,82	0,07	1,68	0,07
	y	-0,36	0	1,40	-1,46	0,40	-0,84	1,92	1,36	1,92
	z	0	0	0	0	0	0	0,98	0	-0,98

(a) La numeración de los átomos es la que se indica en la figura 13.

TABLA 8 (continuación)

Coordenadas internas

Distancias (Å)

	$C_1 C_2$	$C_2 C_3$	$C_2 H_{21}$	$C_2 H_{22}$	Restantes C-H
Etilcarbeno	1,43	1,54	1,10	1,10	1,10
I	1,40	1,54	1,12	1,12	1,10
II	1,38	1,54	1,14	1,12	1,10
III	1,37	1,54	1,22	1,11	1,10
IV	1,32	1,54	1,43	1,12	1,10
V	1,30	1,54	1,79	1,10	1,10
Propileno	1,33	1,54	2,10	1,08	1,10

Angulos (grados)

	$C_1 C_2 C_3$	$H_{11} C_1 C_2$	$H_{21} C_2 C_1$	$H_{22} C_2 C_1$	$C_2 C_3 H(\text{del metilo})$
Etilcarbeno	109,5	122,2	109,5	109,5	109,5
I	114,1	124,5	103,6	115,4	109,5
II	116,1	125,0	87,4	123,3	109,5
III	119,8	123,4	65,4	126,4	109,5
IV	123,3	132,1	52,5	123,6	109,5
V	111,1	136,8	39,3	130,2	109,5
Propileno	124,8	120	26,1	118,6	109,5

Diedros (grados) (\*)

	A	B	C	D	E	F
Etilcarbeno	180,0	120,0	-120,0	-60,0	180,0	60,0
I	167,1	123,1	-129,4	-60,0	180,0	60,0
II	180,0	113,3	-149,3	-60,0	180,0	60,0
III	180,0	101,0	-161,0	-60,0	180,0	60,0
IV	180,0	72,1	-154,2	-60,0	180,0	60,0
V	180,0	0,1	-180,0	-60,0	180,0	60,0
Propileno	180,0	0,0	-180,0	-60,0	180,0	60,0

(\*) A:  $H_{11} C_1 C_2 C_3$     B:  $H_{21} C_1 C_2 C_3$     C:  $H_{22} C_1 C_2 C_3$   
 D:  $H_{31} C_3 C_2 C_1$     E:  $H_{32} C_3 C_2 C_1$     F:  $H_{33} C_3 C_2 C_1$

versa en la figura 14. Los mínimos de la curva corresponden a posiciones de los hidrógenos del grupo metilo "alternadas" con respecto a las de los dos hidrógenos unidos al carbono (Fig 14), mientras que los máximos se corresponden con la posición totalmente "eclipsada". La configuración nuclear de los mínimos tiene simetría  $C_s$ ; el plano de simetría es el definido por los tres carbonos y sobre el mismo plano se encuentran dos hidrógenos: el  $H_{11}$  unido al carbono divalente y uno de los hidrógenos del metilo que denominaremos  $H_{32}$ . Los restantes hidrógenos están distribuidos simétricamente dos a dos:  $H_{21}$  es simétrico de  $H_{22}$  mientras que  $H_{31}$  lo es de  $H_{33}$ .

El calor de formación correspondiente a esta geometría es de 61,3 kcal/mol. La diferencia entre el mínimo y el máximo de la curva de la figura 14 se identifica con la barrera de rotación, obteniéndose el valor de 1,2 kcal/mol, ligeramente superior a la del metilcarbano.

#### 4.2.2. Coordenada de reacción

La isomerización de etilcarbano a propileno implica la migración de uno de los dos hidrógenos que forman enlace con el carbono en posición  $\beta$ . Ambos hidrógenos son simétricos en el etilcarbano y es equivalente suponer el desplazamiento de uno u otro.

El problema de la elección de la coordenada de reacción es completamente análogo al ya discutido en el metilcarbano. Si al hidrógeno que migra le denominamos  $H_{21}$  vemos

que su movimiento hacia el carbono divalente  $C_1$ , supone incrementos monòtonos tanto de la distancia de enlace  $C_2-H_{21}$  que va alargàndose, como del àngulo de enlace  $H_{21}-C_2-C_1$ , que va disminuyendo. En coordenadas internas cualquiera de estas dos variables serìa una coordenada de reacciòn apropiada.

En coordenadas cartesianas igualmente cumple las condiciones para ser definida como coordenada de reacciòn la variable  $x$  del mismo àtomo, eligiendo como eje  $x$  el definido por el enlace  $C_1-C_2$  en el etilcarbano.

En este caso, para poner de manifiesto la equivalencia de las dos opciones para la elecciòn de coordenadas, tomamos esta variable  $x$  como coordenada de reacciòn, realizando el càlculo en coordenadas cartesianas.

El sistema de ejes de referencia es fijo durante todo el proceso. El origen de coordenadas se sitúa en el carbono  $\beta$ , que hemos denominado  $C_2$ . El eje  $x$  se hace coincidir con el enlace  $C_1-C_2$  en el etilcarbano y a lo largo de la reacciòn dicho eje forma un àngulo constante con el enlace  $C_2-C_3$ . Los tres àtomos de carbono definen el plano  $xy$ . Como ya hemos indicado anteriormente con esta elecciòn del sistema de referencia se impide la rotaciòn y traslaciòn de toda la molècula.

#### 4.2.3. Camino de reacciòn

Se han impuesto algunas restricciones al movimiento de los àtomos con el objeto de reducir el nùmero de variables "activas" de la minimizaciòn. La màs importante es -

suponer que el grupo metilo no va a sufrir modificaciones importantes ni a influir practicamente sobre los desplazamientos de los demás átomos para la reordenación a propileno. La validez de esta aproximación debe justificarse a posteriori a la vista de los resultados del cálculo, teniendo en cuenta que - cualquier discontinuidad o anomalía que hagan que el camino - de reacción carezca de sentido físico, puede ser debida a las aproximaciones introducidas, tal como se ha señalado en el - apartado 3.1.3.

La tabla 9 especifica las variables "activas" en el cálculo del camino de reacción indicándose además las coordenadas que, por definir grados de libertad de traslación y - rotación, estamos obligados a mantener fijas.

Puede verse que las condiciones restrictivas impuestas a lo largo de la coordenada de reacción son mínimas, reduciéndose, además de impedir la distorsión del grupo metilo, a mantener en su valor inicial la distancia de enlace  $C_2-C_3$ .

El camino de reacción se obtiene calculando la energía en cinco puntos entre el etilcarbano y el propileno, para otros tantos valores de la coordenada de reacción. Los valores de la coordenada de reacción y las energías correspondientes se dan en la tabla 10.

Debe señalarse que los intervalos son mucho menores al principio de la coordenada con objeto de localizar, si es que existe, el máximo de la curva. Sin embargo, la re-

TABLA 9

Variables fijas, variables activas y coordenada de reacción para la isomerización etilcarbena  $\longrightarrow$  propileno (a).

	Definen grados de libertad de rotación y traslación	Variables "activas"	Coordenada de reacción
C <sub>1</sub>	z	x, y	
C <sub>2</sub>	x, y, z		
C <sub>3</sub>	(x, y) <sup>(*)</sup> , z		
H <sub>11</sub>		x, y, z	
H <sub>21</sub>		y, z	x
H <sub>22</sub>		x, y, z	

(a) La numeración de los átomos es la que se indica en la figura 13.

(\*) En la definición de los grados de libertad de traslación y rotación estas coordenadas no son independientes entre sí, sino que están ligadas por la relación  $\frac{x}{y} = \text{constante}$ .

presentación del calor de formación frente a la coordenada de reacción, no muestra ningún máximo (Fig 15). Por el contrario el camino de reacción encontrado es tal que la energía decrece constantemente, aunque más suavemente en los primeros puntos de la coordenada. La isomerización de etilcarbena a propileno, al igual que la del metilcarbena a etileno, se produce sin barrera de energía.

TABLA 10

Valores de la coordenada de reacción y calores de formación de las estructuras consideradas en el camino de reacción etilcarbena → propileno.

	Coordenada de reacción (Å)	Calor de formación (kcal/mol)
Etilcarbena	0,40	61,3
I	0,34	59,7
II	0,00	57,8
III	-0,50	53,2
IV	-1,00	47,2
V	-1,50	19,9
Propileno	-1,94	7,4

#### 4.2.4. Estereoquímica de la reacción

Las geometrías moleculares correspondientes a cada uno de los puntos del camino de reacción, se han representado en la figura 13. Las coordenadas internas y cartesianas de cada una de ellas se especifican en la tabla 8.

El resultado es muy semejante al obtenido para la isomerización de metilcarbeno. En los primeros puntos de la coordenada el enlace carbono - hidrógeno, que sufre la inserción del carbono divalente, se orienta en el espacio para situarse en una posición favorable al ataque por parte del orbital  $p_{\pi}$  vacante del carbeno. En la geometría molecular estos movimientos implican un giro del enlace  $C_2-H_{21}$  alrededor del enlace  $C_1-C_2$ , que tiende a llevar al hidrógeno que migra,  $H_{21}$ , hacia el plano vertical que contiene al orbital  $p_{\pi}$  vacante del carbono divalente. En esta etapa la distancia de enlace  $C_2-H_{21}$  va aumentando lentamente mientras va disminuyendo de la misma forma la distancia de este mismo hidrógeno al carbono divalente.

Esta parte de la reacción corresponde a una zona de pendiente muy suave en la curva que representa el calor de formación frente a la coordenada de reacción.

Tan pronto como el hidrógeno  $H_{21}$  cruza el plano vertical, los cambios se producen muy rápidamente: el enlace  $C_2-H_{21}$  sigue girando en el mismo sentido y la distancia al carbono divalente del átomo de hidrógeno toma cada vez valores más próximos al de la distancia de enlace C-H en el pro-

pileno. Las posiciones de los restantes átomos de la molécula tienden también hacia las del propileno.

En la representación gráfica del camino de reacción (Fig 15) la rapidez de estos cambios, se refleja en un igualmente rápido aumento de la pendiente de la curva, de forma que el calor de formación se acerca al del propileno.

La ruptura y formación de los enlaces C-H se produce simultáneamente; en ese sentido puede decirse que la reacción es concertada. Este resultado se confirma mediante el análisis de poblaciones de Mulliken.

Otro punto destacable a la vista de los cambios en las geometrías moleculares durante la reacción, es el progresivo acortamiento de la distancia de enlace entre el carbono divalente y el carbono  $\beta$ ,  $C_1-C_2$ , que pasa de valer  $1,43 \text{ \AA}$  en el etilcarbena a  $1,33 \text{ \AA}$  en el propileno.

Por último señalaremos que entre los puntos III y IV de la coordenada, debe pasarse por una situación muy semejante a una geometría de tres centros, como puede observarse en la figura 13.

#### 4.2.5. Análisis de poblaciones de recubrimiento

Análogamente a como se procedió en la reacción metilcarbena a etileno, se ha realizado un análisis de poblaciones de recubrimiento entre los pares de átomos siguientes:

$C_1$  y  $H_{21}$ , el carbono divalente y el átomo de hidrógeno que migra durante la reacción.

$C_2$  y  $H_{21}$ , el par de átomos que forman en el etilcarbano el enlace C-H en el que tiene lugar la inserción del carbono divalente.

$C_1$  y  $C_2$ , el carbono divalente y el carbono  $\beta$ .

Los resultados se presentan en la figura 16.

La población total de recubrimiento entre  $C_1$  y  $H_{21}$  es prácticamente cero en el etilcarbano y va aumentando a lo largo de la coordenada hasta tomar un valor próximo a la unidad en el propileno.

Por el contrario, entre  $H_{21}$  y  $C_2$  la variación es justamente a la inversa: desde un valor cercano a uno en el etilcarbano hasta hacerse nula en el propileno.

Representando la suma de ambas (Fig 16), se encuentra que permanece prácticamente constante excepto entre los puntos III al IV en los que presenta un ligero máximo; esto parece señalar que la ruptura del enlace C-H y la formación del nuevo enlace C-H se producen casi simultáneamente, aunque en la zona entre III y IV, la ruptura es ligeramente más lenta.

El resultado está de acuerdo con la proposición que constituye el contenido central de la aproximación de Woodward y Hoffmann, según la cual, una reacción química sucede de manera que se mantenga el enlace máximo a través de la transformación (114):

En cuanto a la población total de recubrimiento

entre los carbonos  $C_1$  y  $C_2$ , se encuentra que aumenta desde el etilcarbeno hasta el propileno llegando a un valor próximo a dos unidades que refleja la formación del doble enlace en el producto.

Un análisis detallado de las contribuciones parciales a la población total entre el  $C_1$  y el  $H_{21}$ , aporta información acerca de la formación del enlace entre el hidrógeno que migra y el carbono divalente.

Las poblaciones parciales de recubrimiento se resumen en la tabla 11, y a la vista de estos datos puede hacerse notar que la principal contribución al aumento de la población total de recubrimiento procede del término correspondiente al orbital  $p_\pi$  vacante en el carbono divalente.

Esta tendencia se mantiene hasta que el hidrógeno  $H_{21}$  se aproxima, en los últimos puntos de la coordenada, al plano de los tres carbonos; en estos puntos la contribución del término correspondiente al orbital  $p_\pi$  se hace prácticamente nula pues la molécula va recuperando la simetría  $C_s$  y en un mismo orbital molecular no pueden participar orbitales simétricos y antisimétricos.

De este análisis se deduce que el orbital  $p_\pi$  vacante del etilcarbeno, representa un papel decisivo en la formación del enlace y por lo tanto también en la reacción, análogamente a lo que se había señalado para el metilcarbeno.

TABLA 11

Poblaciones parciales de recubrimiento entre los pares de átomos  $C_1-H_{21}$  y  $C_1-C_2$  en las estructuras consideradas en el camino de reacción etilcarbano  $\rightarrow$  propileno (a)

Átomos  $H_{21}$  y  $C_1$

Orbitales atómicos				
	$s(H)s(C)$	$s(H)p_x(C)$	$s(H)p_y(C)$	$s(H)p_z(C)$
Etilcarbano	0,012	-0,025	-0,007	0,040
I	0,009	-0,015	0,003	0,059
II	0,026	0,019	0,003	0,134
III	0,139	0,044	0,000	0,333
IV	0,367	-0,032	0,111	0,504
V	0,491	0,041	0,677	0,000
Propileno	0,562	0,194	0,544	0,000

Átomos  $C_1$  y  $C_2$

Orbitales atómicos				
	$s(1)s(2)$	$s(1)p_x(2)$	$s(1)p_y(2)$	$s(1)p_z(2)$
Etilcarbano	0,153	0,387	0,000	0,000
I	0,165	0,392	-0,001	0,000
II	0,167	0,395	-0,001	0,000
III	0,145	0,364	-0,001	0,000
IV	0,190	0,420	0,007	0,000
V	0,233	0,465	0,002	0,000
Propileno	0,256	0,453	0,000	0,000

Orbitales atómicos				
	$p_x(1)s(2)$	$p_x(1)p_x(2)$	$p_x(1)p_y(2)$	$p_x(1)p_z(2)$
Etilcarbano	0,412	0,443	0,000	0,000
I	0,432	0,420	0,012	0,000
II	0,433	0,389	0,022	0,000
III	0,454	0,348	0,046	0,000
IV	0,513	0,281	0,035	0,000
V	0,463	0,347	0,004	0,000
Propileno	0,437	0,378	0,000	0,000

(a) La numeración de los átomos es la que se indica en la figura 13

TABLA 11 (continuación)

Orbitales atómicos				
	$p_y(1)s(2)$	$p_y(1)p_x(2)$	$p_y(1)p_y(2)$	$p_y(1)p_z(2)$
Etilcarbena	0,000	0,000	0,087	0,000
I	-0,001	-0,001	0,095	0,000
II	-0,005	0,003	0,098	0,000
III	0,002	0,017	0,099	0,000
IV	-0,007	0,041	0,133	0,000
V	-0,002	-0,003	0,103	0,000
Propileno	0,000	0,000	0,071	0,000

Orbitales atómicos				
	$p_z(1)s(2)$	$p_z(1)p_x(2)$	$p_z(1)p_y(2)$	$p_z(1)p_z(2)$
Etilcarbena	0,000	0,000	0,000	0,168
I	0,000	0,000	0,000	0,195
II	0,000	0,000	0,000	0,231
III	0,000	0,000	0,000	0,289
IV	0,000	0,000	0,000	0,350
V	0,000	0,000	0,000	0,566
Propileno	0,000	0,000	0,000	0,520

#### 4.2.6. Distribución de la población electrónica atómica

En esta magnitud se pone también de manifiesto el paralelismo entre la reordenación a olefina de metil y - etilcarbeno.

Si representamos la distribución electrónica sobre el carbono divalente frente a la coordenada de reacción (Fig 17), se encuentra que la carga neta total sobre el carbono divalente aumenta ligeramente entre los puntos III y IV de la coordenada y vuelve a disminuir en los siguientes puntos hasta ser prácticamente neutro en el propileno. Por el contrario, las contribuciones a la población electrónica total debidas al orbital  $p_{\pi}$  y a los orbitales  $\sigma$ , varían notablemente y mientras la primera experimenta un incremento prácticamente de una unidad, la segunda disminuye en la misma magnitud.

Se han representado igualmente las densidades electrónicas sobre los orbitales  $p_{\pi}$  de los otros dos átomos de carbono (Fig 18), encontrándose que sobre el carbono del metilo  $C_3$ , no sufre variación a lo largo de la coordenada de reacción, lo que refleja el papel poco significativo del grupo metilo.

La densidad electrónica sobre el orbital  $p$  del carbono  $C_2$  presenta una total analogía con su equivalente en la coordenada metilcarbeno  $\rightarrow$  etileno; pasa por un pequeño mínimo en la zona comprendida entre los puntos III y IV de la

coordenada y vuelve a un valor pròximo a la unidad a medida que se llega al propileno. La disminuciòn en la carga sobre dicho orbital  $p_{\pi}$  viene acompañada por un aumento màs pequeño de la densidad electrònica sobre el sistema  $\sigma$  del mismo àtomo. Por otra parte, ya se ha señalado el aumento, tambien - pequeño, en la misma zona de la coordenada, de la densidad - electrònica total sobre el carbono divalente. A la vista de lo expuesto puede explicarse el mìnimo en la densidad electrònica sobre el AO  $p_{\pi}$  del  $C_2$ , por una cesiòn de carga desde el mismo hacia el sistema de la molècula.

#### 4.2.7. Simetrìa y correlaciòn de los orbitales moleculares

En el càlculo de la coordenada de reacciòn se - parte de una configuraciòn nuclear del etilcarbano que pertenece al grupo de simetrìa  $C_s$ . El producto final, propileno, tiene como el etilcarbano, el mismo plano de simetrìa definido por los tres carbonos. Sin embargo en los puntos intermedios de la coordenada, los resultados reseñados (Fig 13), indican que desaparece totalmente la simetrìa molecular y no es posible estudiar la reacciòn por criterios de conservaciòn de la simetrìa orbital.

Por èsto, recurrimos al estudio de la correlaciòn entre los MO a lo largo de la coordenada de reacciòn. La tabla 12 nos permite seguir la variaciòn de los coeficientes de cada AO en cada MO. Numerando los MO ocupados segùn el orden creciente de energias en cada punto de la coordenada, observamos que se establece una correlaciòn clara entre

los MO del mismo índice para los seis MO de más baja energía.

Los numerados con los índices 7 y 8 correlacionan bien en los primeros puntos de la coordenada, pero la situación es confusa a partir del punto IV de la coordenada.

Por otra parte, si se representa la energía de cada MO frente a la coordenada de reacción, se obtiene (Fig 19) que los MO 7 y 8 se cortan entre sí. Como en los puntos intermedios de la coordenada el sistema pertenece al grupo puntual  $C_1$  cuyo único elemento es la identidad, todos los MO pertenecen a la representación irreducible  $a$ ; teniendo en cuenta la regla mecano-cuántica de no cruzamiento, se establece la correlación entre el MO 7 de los tres primeros puntos de la coordenada con el marcado como 8 a partir del punto IV, e inversamente con el MO 8.

La correlación del HOMO no presenta ningún problema.

La figura 20 representa de una forma gráfica la correlación de todos los MO ocupados.

De los resultados que acabamos de describir se deduce que la correlación se da entre MO igualmente ocupados y por lo tanto la reacción desde este punto de vista es permitida, lo cual está en perfecta concordancia con el cálculo del camino de reacción.

TABLA 12

Variación de los coeficientes de los AO en los MO ocupados, a lo largo del camino de reacción etilcarbano  $\rightarrow$  propileno (a)

Energía AO (eV)	MO 1						Propileno
	Etil- carbano	I	II	III	IV	V	
	-35,61	-35,35	-35,5	-35,8	-35,7	-35,9	-35,2
s(C <sub>1</sub> )	0,357	0,355	0,369	0,391	0,419	0,439	0,416
p <sub>x</sub> (C <sub>1</sub> )	0,133	0,139	0,140	0,141	0,126	0,111	0,107
p <sub>x</sub> (C <sub>1</sub> )	-0,007	0,000	0,002	0,007	0,036	0,056	0,018
p <sub>y</sub> (C <sub>1</sub> )	0,000	-0,004	0,009	0,025	0,035	0,000	0,000
s <sup>z</sup> (C <sub>1</sub> )	0,566	0,558	0,569	0,564	0,551	0,522	0,548
p <sub>x</sub> (C <sub>2</sub> )	-0,017	-0,014	-0,024	-0,040	-0,053	-0,060	-0,022
p <sub>x</sub> (C <sub>2</sub> )	0,060	0,050	0,047	0,043	0,054	0,084	0,052
p <sub>y</sub> (C <sub>2</sub> )	0,000	0,005	0,021	0,029	0,011	0,000	0,000
s <sup>z</sup> (C <sub>2</sub> )	0,485	0,486	0,476	0,461	0,463	0,475	0,437
p <sub>x</sub> (C <sub>3</sub> )	-0,037	-0,034	-0,036	-0,038	-0,042	-0,059	-0,050
p <sub>y</sub> (C <sub>3</sub> )	-0,092	-0,031	-0,091	-0,079	-0,076	-0,067	-0,064
p <sub>y</sub> (C <sub>3</sub> )	0,000	0,001	0,005	0,007	0,006	0,000	0,000
s <sup>z</sup> (H <sub>3</sub> )	0,132	0,132	0,138	0,151	0,152	0,151	0,157
s(H <sub>11</sub> )	0,255	0,252	0,255	0,231	0,263	0,266	0,193
s(H <sub>21</sub> )	0,255	0,245	0,237	0,230	0,216	0,193	0,230
s(H <sub>22</sub> )	0,220	0,219	0,211	0,204	0,208	0,229	0,226
s(H <sub>31</sub> )	0,214	0,217	0,211	0,202	0,201	0,196	0,216
s(H <sub>32</sub> )	0,220	0,220	0,219	0,215	0,220	0,229	0,226
s(H <sub>33</sub> )							

(a) La numeración de los átomos es la que se indica en la figura 13.

Para la definición de los ejes cartesianos véase la figura 20

TABLA 12 (continuaciòn)

MO 2

	Etil-		Propileno				
	carbeno	I	II	III	IV	V	
Energía (eV)	-25,5	-25,7	-26,0	-26,5	-26,5	-26,6	-26,7
AO							
s (C <sub>1</sub> )	0,487	0,439	0,478	0,468	0,506	0,530	0,549
p <sub>x</sub> (C <sub>1</sub> )	0,053	0,066	0,068	0,071	0,047	0,000	-0,017
p <sub>y</sub> (C <sub>1</sub> )	-0,134	-0,120	-0,116	-0,102	-0,072	-0,072	-0,051
p <sub>z</sub> (C <sub>1</sub> )	0,000	-0,015	0,008	0,030	0,043	0,000	0,000
s (C <sub>2</sub> )	0,245	0,247	0,227	0,186	0,161	0,174	0,131
p <sub>x</sub> (C <sub>2</sub> )	-0,187	-0,181	-0,187	-0,198	-0,216	-0,228	-0,256
p <sub>y</sub> (C <sub>2</sub> )	-0,195	-0,207	-0,211	-0,211	-0,197	-0,164	-0,142
p <sub>z</sub> (C <sub>2</sub> )	0,000	0,004	0,026	0,037	0,033	0,000	0,000
s (C <sub>3</sub> )	-0,517	-0,518	-0,529	-0,543	-0,536	-0,523	-0,503
p <sub>x</sub> (C <sub>3</sub> )	-0,072	-0,065	-0,063	-0,061	-0,057	-0,092	-0,077
p <sub>y</sub> (C <sub>3</sub> )	-0,118	-0,115	-0,103	-0,094	-0,085	-0,091	-0,047
p <sub>z</sub> (C <sub>3</sub> )	0,000	0,001	0,003	0,012	0,012	0,000	0,000
s (H <sup>11</sup> )	-0,258	-0,260	-0,268	-0,273	-0,266	-0,246	-0,236
s (H <sup>21</sup> )	0,128	0,144	0,173	0,210	0,198	0,137	0,231
s (H <sup>22</sup> )	0,128	0,120	0,097	0,059	0,037	0,058	0,071
s (H <sup>31</sup> )	-0,258	-0,260	-0,268	-0,273	-0,266	-0,246	-0,236
s (H <sup>32</sup> )	-0,286	-0,282	-0,286	-0,292	-0,292	-0,302	-0,273
s (H <sup>33</sup> )	-0,258	-0,259	-0,258	-0,257	-0,247	-0,246	-0,236

MO 3

	Etil-		Propileno				
	carbeno	I	II	III	IV	V	
Energía (eV)	-19,3	-19,3	-19,0	-18,6	-18,9	-20,1	-19,6
AO							
s (C <sub>1</sub> )	-0,522	-0,521	-0,506	-0,438	-0,320	-0,279	-0,294
p <sub>x</sub> (C <sub>1</sub> )	0,190	0,193	0,192	0,195	0,234	0,272	0,285
p <sub>y</sub> (C <sub>1</sub> )	0,069	0,076	0,026	0,089	0,037	-0,123	-0,137
p <sub>z</sub> (C <sub>1</sub> )	0,000	0,037	0,014	-0,017	-0,103	0,000	0,000
s (C <sub>2</sub> )	0,388	0,373	0,390	0,439	0,431	0,518	0,438
p <sub>x</sub> (C <sub>2</sub> )	0,289	0,301	0,309	0,323	0,235	0,238	0,168
p <sub>y</sub> (C <sub>2</sub> )	-0,133	-0,127	-0,113	-0,100	-0,118	-0,189	-0,235
p <sub>z</sub> (C <sub>2</sub> )	0,000	0,018	0,002	-0,044	-0,131	0,000	0,000
s (C <sub>3</sub> )	-0,158	-0,156	-0,151	-0,146	-0,150	-0,103	-0,173
p <sub>x</sub> (C <sub>3</sub> )	0,059	0,061	0,060	0,063	0,058	0,095	-0,018
p <sub>y</sub> (C <sub>3</sub> )	-0,238	-0,236	-0,255	-0,292	-0,289	-0,243	-0,264
p <sub>z</sub> (C <sub>3</sub> )	0,000	0,007	0,001	-0,024	-0,073	0,000	0,000
s (H <sup>11</sup> )	-0,349	-0,348	-0,346	-0,307	-0,254	-0,210	-0,162
s (H <sup>21</sup> )	0,287	0,283	0,184	0,000	-0,188	-0,302	-0,339
s (H <sup>22</sup> )	0,287	0,305	0,359	0,416	0,435	0,443	0,419
s (H <sup>31</sup> )	-0,175	-0,180	-0,181	-0,179	-0,148	-0,174	-0,192
s (H <sup>32</sup> )	-0,032	-0,028	-0,026	-0,020	-0,024	0,021	-0,034
s (H <sup>33</sup> )	-0,175	-0,170	-0,179	-0,211	-0,248	-0,174	-0,192

TABLA 12 (continuación)

MO 4

	Etil- carbano I II III IV V Propileno						
Energía (eV)	-15,5	-15,3	-15,4	-15,5	-15,9	-15,7	-15,5
AD							
s (C <sub>1</sub> )	0,000	0,020	-0,050	-0,118	-0,168	-0,125	-0,052
p <sub>x</sub> (C <sub>1</sub> )	0,000	0,153	0,160	0,184	0,193	0,294	0,273
p <sub>y</sub> (C <sub>1</sub> )	0,000	0,202	0,232	0,309	0,370	0,414	0,393
p <sub>z</sub> (C <sub>1</sub> )	0,195	0,185	0,169	0,163	0,195	0,000	0,000
s (C <sub>2</sub> )	0,000	0,081	0,065	0,111	0,155	0,159	0,222
p <sub>x</sub> (C <sub>2</sub> )	0,000	-0,184	-0,203	-0,220	-0,171	-0,152	-0,152
p <sub>y</sub> (C <sub>2</sub> )	0,000	0,161	0,185	0,245	0,234	0,273	0,342
p <sub>z</sub> (C <sub>2</sub> )	0,533	0,426	0,394	0,283	0,244	0,000	0,000
s (C <sub>3</sub> )	0,000	-0,001	-0,005	-0,012	-0,040	-0,072	-0,044
p <sub>x</sub> (C <sub>3</sub> )	0,000	-0,267	-0,296	-0,358	-0,310	-0,389	-0,437
p <sub>y</sub> (C <sub>3</sub> )	0,000	-0,021	-0,014	-0,057	-0,114	-0,133	-0,022
p <sub>z</sub> (C <sub>3</sub> )	0,469	0,399	0,368	0,275	0,229	0,000	0,000
s (H <sub>11</sub> )	0,000	-0,216	-0,245	-0,333	-0,406	-0,462	-0,418
s (H <sub>21</sub> )	0,356	0,188	0,239	0,220	0,269	0,216	0,113
s (H <sub>22</sub> )	-0,356	-0,366	-0,339	-0,288	-0,231	-0,182	-0,223
s (H <sub>31</sub> )	-0,315	-0,214	-0,183	-0,127	-0,144	0,013	0,032
s (H <sub>32</sub> )	0,000	-0,233	-0,261	-0,320	-0,289	-0,367	-0,380
s (H <sub>33</sub> )	0,315	0,324	0,314	0,246	0,173	0,014	0,031

MO 5

Energía (eV)	-14,9	-14,9	-14,9	-14,8	-14,5	-13,9	-14,2
AD							
s (C <sub>1</sub> )	-0,030	-0,010	-0,058	-0,103	-0,088	0,000	0,000
p <sub>x</sub> (C <sub>1</sub> )	-0,296	-0,224	-0,191	-0,110	-0,090	-0,001	0,000
p <sub>y</sub> (C <sub>1</sub> )	-0,331	-0,277	-0,267	-0,185	-0,150	0,000	0,000
p <sub>z</sub> (C <sub>1</sub> )	0,000	0,079	0,149	0,222	0,232	0,238	0,203
s (C <sub>2</sub> )	-0,150	-0,162	-0,170	-0,141	-0,044	-0,000	0,000
p <sub>x</sub> (C <sub>2</sub> )	0,272	0,213	0,207	0,182	0,223	0,001	0,000
p <sub>y</sub> (C <sub>2</sub> )	-0,301	-0,252	-0,238	-0,173	-0,127	0,000	0,000
p <sub>z</sub> (C <sub>2</sub> )	0,000	0,287	0,312	0,353	0,293	0,346	0,343
s (C <sub>3</sub> )	0,001	0,000	-0,003	-0,012	-0,021	0,000	0,000
p <sub>x</sub> (C <sub>3</sub> )	0,433	0,395	0,372	0,319	0,341	0,000	0,000
p <sub>y</sub> (C <sub>3</sub> )	0,064	0,031	0,085	0,051	-0,068	0,000	0,000
p <sub>z</sub> (C <sub>3</sub> )	0,000	0,310	0,345	0,452	0,483	0,642	0,649
s (H <sub>11</sub> )	0,347	0,269	0,241	0,131	0,101	0,000	0,000
s (H <sub>21</sub> )	0,164	0,314	0,304	0,287	0,135	0,001	0,000
s (H <sub>22</sub> )	0,164	-0,009	0,050	0,092	0,116	0,001	0,000
s (H <sub>31</sub> )	-0,038	-0,271	-0,288	-0,367	-0,459	-0,453	-0,458
s (H <sub>32</sub> )	-0,426	0,347	0,324	0,269	0,236	0,000	0,000
s (H <sub>33</sub> )	-0,038	0,152	0,134	0,256	0,220	0,453	0,458

TABLA 12 (continuación)

MO 6

		Etil-					Propileno	
		carbena	I	II	III	IV	V	
Energía	AO	(eV)						
		-12,3	-12,4	-12,4	-12,4	-12,4	-12,3	-13,2
s (C <sub>1</sub> )		-0,184	-0,177	-0,192	-0,183	-0,085	-0,070	-0,020
p <sub>x</sub> (C <sub>1</sub> )		0,024	0,039	0,061	0,058	0,093	0,178	0,214
p <sub>y</sub> (C <sub>1</sub> )		0,000	-0,196	-0,198	-0,201	-0,228	-0,279	-0,405
p <sub>z</sub> (C <sub>1</sub> )		0,051	0,007	0,023	-0,006	-0,161	0,000	0,000
s (C <sub>2</sub> )		-0,055	-0,069	-0,061	-0,023	0,039	0,010	-0,016
p <sub>x</sub> (C <sub>2</sub> )		0,006	0,024	0,033	0,189	0,060	-0,144	-0,254
p <sub>y</sub> (C <sub>2</sub> )		-0,442	-0,420	-0,422	-0,406	-0,293	-0,363	-0,142
p <sub>z</sub> (C <sub>2</sub> )		0,000	0,011	0,022	-0,033	-0,102	0,000	0,000
s (C <sub>3</sub> )		-0,078	-0,075	-0,076	-0,071	-0,032	-0,020	0,016
p <sub>x</sub> (C <sub>3</sub> )		-0,306	-0,327	-0,320	-0,361	-0,379	-0,360	-0,253
p <sub>y</sub> (C <sub>3</sub> )		0,509	0,499	0,490	0,450	0,342	0,497	0,455
p <sub>z</sub> (C <sub>3</sub> )		0,000	-0,033	-0,084	0,032	0,301	0,000	0,000
s (H <sup>11</sup> )		0,051	0,046	0,035	0,055	0,039	0,007	0,183
s (H <sup>21</sup> )		0,208	0,220	0,196	0,049	-0,191	-0,192	-0,396
s (H <sup>22</sup> )		0,208	0,207	0,237	0,322	0,234	0,158	0,002
s (H <sup>31</sup> )		0,313	0,337	0,366	0,273	0,040	0,319	0,269
s (H <sup>32</sup> )		-0,286	-0,303	-0,297	-0,333	-0,341	-0,319	-0,313
s (H <sup>33</sup> )		0,313	0,290	0,249	0,332	0,485	0,319	0,269

MO 7

		Etil-					Propileno	
		carbena	I	II	III	IV	V	
Energía	AO	(eV)						
		-11,7	-11,7	-11,7	-11,9	-11,5	-11,6	-11,3
s (C <sub>1</sub> )		0,000	-0,041	0,020	0,123	0,040	-0,131	-0,159
p <sub>x</sub> (C <sub>1</sub> )		0,000	-0,093	-0,113	-0,157	-0,380	-0,472	-0,448
p <sub>y</sub> (C <sub>1</sub> )		0,000	-0,046	-0,058	-0,055	-0,090	0,218	0,073
p <sub>z</sub> (C <sub>1</sub> )		-0,171	-0,208	-0,223	-0,315	-0,164	0,001	0,000
s (C <sub>2</sub> )		0,000	0,028	0,045	0,075	0,027	-0,052	-0,021
p <sub>x</sub> (C <sub>2</sub> )		0,000	0,129	0,157	0,133	0,267	0,526	0,486
p <sub>y</sub> (C <sub>2</sub> )		0,000	0,033	0,052	0,181	0,475	-0,052	-0,128
p <sub>z</sub> (C <sub>2</sub> )		-0,420	-0,427	-0,399	-0,340	-0,115	0,001	0,000
s (C <sub>3</sub> )		0,000	0,026	0,027	0,063	0,133	-0,060	-0,005
p <sub>x</sub> (C <sub>3</sub> )		0,000	-0,147	-0,199	-0,179	-0,256	-0,246	-0,372
p <sub>y</sub> (C <sub>3</sub> )		0,000	-0,078	-0,056	-0,135	-0,439	-0,046	0,069
p <sub>z</sub> (C <sub>3</sub> )		0,514	0,461	0,452	0,424	0,140	-0,002	0,000
s (H <sup>11</sup> )		0,000	0,105	0,112	0,167	0,306	0,139	0,127
s (H <sup>21</sup> )		-0,326	-0,330	-0,361	-0,413	-0,154	-0,334	0,262
s (H <sup>22</sup> )		0,326	0,313	0,270	0,038	-0,057	0,399	0,347
s (H <sup>31</sup> )		-0,393	-0,342	-0,306	-0,337	-0,196	-0,073	0,124
s (H <sup>32</sup> )		0,000	-0,136	-0,180	-0,156	-0,228	-0,248	-0,367
s (H <sup>33</sup> )		0,398	0,377	0,392	0,301	0,008	0,071	0,124

TABLA 12 (continuaciòn)

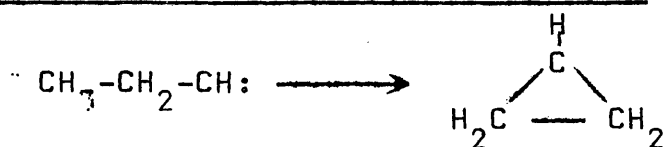
MO 8

	Etil-						Propileno
	carbeno	I	II	III	IV	V	
Energia AO (eV)	-11,0	-11,1	-11,1	-11,1	-11,2	-10,6	-10,9
s (C <sub>1</sub> )	-0,077	-0,069	-0,083	-0,088	-0,195	-0,073	-0,003
p <sub>x</sub> (C <sub>1</sub> )	-0,483	-0,456	-0,433	-0,397	-0,216	-0,107	-0,136
p <sub>y</sub> (C <sub>1</sub> )	-0,060	-0,111	-0,135	-0,179	-0,136	-0,382	-0,344
p <sub>z</sub> (C <sub>1</sub> )	0,000	0,047	0,140	0,218	0,449	-0,003	0,000
s (C <sub>2</sub> )	-0,002	-0,006	-0,014	-0,045	-0,045	0,099	0,057
p <sub>x</sub> (C <sub>2</sub> )	0,497	0,437	0,421	0,407	0,365	0,112	-0,182
p <sub>y</sub> (C <sub>2</sub> )	0,273	0,239	0,302	0,303	0,071	0,396	0,453
p <sub>z</sub> (C <sub>2</sub> )	0,000	0,174	0,196	0,241	0,293	-0,002	0,000
s (C <sub>3</sub> )	0,099	0,099	0,098	0,093	-0,032	0,213	0,152
p <sub>x</sub> (C <sub>3</sub> )	-0,357	-0,327	-0,313	-0,282	-0,213	-0,328	-0,251
p <sub>y</sub> (C <sub>3</sub> )	-0,288	-0,297	-0,303	-0,296	0,032	-0,334	-0,415
p <sub>z</sub> (C <sub>3</sub> )	0,000	-0,122	-0,142	-0,167	-0,284	0,002	0,000
s (H <sub>11</sub> )	0,324	0,316	0,140	0,310	0,449	0,345	0,370
s (H <sub>21</sub> )	0,052	0,154	0,136	0,162	0,344	0,353	-0,256
s (H <sub>22</sub> )	0,052	-0,055	-0,019	0,010	0,215	-0,239	-0,342
s (H <sub>31</sub> )	0,016	0,100	0,106	0,117	0,309	-0,225	-0,144
s (H <sub>32</sub> )	-0,346	-0,313	-0,300	-0,269	-0,217	-0,300	-0,106
s (H <sub>33</sub> )	0,016	-0,100	-0,122	-0,148	-0,115	-0,019	0,144

MO 9

Energia AO (eV)	-9,8	-8,8	-9,6	-8,5	-8,9	-10,0	-9,8
s (C <sub>1</sub> )	-0,329	-0,324	-0,323	-0,343	-0,201	0,000	0,000
p <sub>x</sub> (C <sub>1</sub> )	0,367	0,423	0,429	0,459	0,423	0,000	0,000
p <sub>y</sub> (C <sub>1</sub> )	-0,711	-0,660	-0,661	-0,629	-0,569	-0,002	0,000
p <sub>z</sub> (C <sub>1</sub> )	0,000	-0,190	-0,173	-0,133	0,052	0,654	0,690
s (C <sub>2</sub> )	0,118	0,126	0,125	0,130	0,178	0,000	0,000
p <sub>x</sub> (C <sub>2</sub> )	-0,175	-0,177	-0,175	-0,183	-0,154	-0,000	0,000
p <sub>y</sub> (C <sub>2</sub> )	0,136	0,097	0,090	0,054	0,030	0,002	0,000
p <sub>z</sub> (C <sub>2</sub> )	0,000	0,042	-0,003	-0,035	0,349	0,611	0,612
s (C <sub>3</sub> )	0,131	0,113	0,114	0,103	0,123	0,001	0,000
p <sub>x</sub> (C <sub>3</sub> )	-0,062	-0,037	-0,033	-0,016	-0,028	-0,001	0,000
p <sub>y</sub> (C <sub>3</sub> )	-0,146	-0,130	-0,134	-0,115	-0,127	-0,001	0,000
p <sub>z</sub> (C <sub>3</sub> )	0,000	-0,006	-0,004	-0,003	-0,049	-0,256	-0,235
s (H <sub>11</sub> )	0,251	0,241	0,238	0,248	0,206	0,001	0,000
s (H <sub>21</sub> )	-0,192	-0,111	-0,076	-0,031	-0,204	-0,002	-0,000
s (H <sub>22</sub> )	-0,192	-0,274	-0,298	-0,329	-0,374	-0,001	0,000
s (H <sub>31</sub> )	-0,044	-0,034	-0,047	-0,037	0,025	0,227	0,215
s (H <sub>32</sub> )	-0,053	-0,029	0,027	-0,014	-0,024	-0,000	0,000
s (H <sub>33</sub> )	0,044	-0,057	-0,047	-0,053	-0,119	-0,228	-0,215

4.3. REACCION ETILCARBENO → CICLOPROPANO



4.3.1. Coordenada de reacciòn

La reordenaciòn a ciclopropano del etilcarbena, implica movimientos de los àtomos mäs complicados que para la isomerizaciòn a propileno ya considerada. Por una parte, debe producirse la migraciòn de uno de los hidrògenos unidos al carbono  $\gamma$  ( $C_3$ ) hacia el carbono divalente ( $C_1$ ) (Fig 21); por otra, el àngulo de enlace entre los tres carbonos  $C_1-C_2-C_3$ , debe modificarse desde el valor tetraèdrico del etilcarbena, (ver apartado 4.2.1.), hasta el de  $60^\circ$  del ciclopropano. Podrìa esperarse que cerrando este àngulo de enlace serìa suficiente para que el proceso de minimizaciòn llevara a los restantes àtomos en el sentido de la reacciòn. Un càlculo previo con el àngulo  $C_1-C_2-C_3$  como coordenada de reacciòn y permitiendo completa libertad al grupo metilo, determinò una serie de puntos sobre la superficie de potencial que no conducian al ciclopropano. Los resultados por el contrario llevaban a una distorsiòn del grupo metilo del etilcarbena que tendìa a alejar ligeramente los hidrògenos del mismo abriendo los àngulos  $H_{31}-C_3-C_2$ ,  $H_{32}-C_3-C_2$ ,  $H_{33}-C_3-C_2$ , lo cual alejaba a todos los àtomos de hidrògeno del carbono divalente.

Este resultado, nos indicò que el àngulo de enlace  $C_1-C_2-C_3$  no basta para definir la coordenada de reacciòn

y por lo tanto es necesario buscar una segunda componente de la misma. Puesto que otro movimiento característico de los átomos en el sentido de la reacción es la migración de uno de los hidrógenos unidos al  $C_3$ , puede elegirse esta segunda componente entre las coordenadas de esos hidrógenos.

Por analogía con las dos reacciones anteriormente estudiadas, es de esperar que entre los hidrógenos del grupo metilo, el que migre sea uno de los dos que se encuentran fuera del plano de simetría molecular. Según se expuso en los apartados 4.1.4. y 4.2.4., estos hidrógenos, fuera del plano de simetría, están en posición más favorable para interactuar con el orbital  $p_\pi$  del carbono divalente.

Los dos hidrógenos fuera del plano los hemos denominado  $H_{31}$  y  $H_{33}$ . Se toma como segunda componente de la coordenada de reacción el ángulo  $H_{33}-C_3-C_2$ ; este ángulo es tetraédrico en el etilcarbeno y a medida que el hidrógeno se mueve hacia el carbono divalente debe decrecer hasta su valor de aproximadamente  $70^\circ$  en el propileno.

A diferencia de la situación encontrada en las isomerizaciones a olefina en las que la coordenada de reacción estaba definida por una sola variable, en este caso tiene dos componentes. La coordenada de reacción estará caracterizada por pares de valores de esas componentes que es preciso determinar.

Para este propósito, a la componente  $C_1-C_2-C_3$  se le dan valores entre  $110^\circ$  y  $60^\circ$  a intervalos de cinco grados.

La componente  $H_{33}-C_3-C_2$  se varia tambien con el mismo incremento desde  $115^\circ$  a  $70^\circ$  y se calculan los puntos de la superficie para todos los pares posibles de valores de ambas componentes; entre los puntos calculados están incluidos el reactante y el producto. Si las componentes están bien elegidas, varios de los puntos así calculados definirán el camino de reacción.

Con estas condiciones se calcula la superficie de potencial que se representa en la figura 22. Uniendo los puntos de la misma energía se obtiene una serie de curvas equipotenciales que permiten trazar una línea desde el etilcarbano al ciclopropano que representa el camino de reacción. Esta línea selecciona los pares de valores de las variables  $C_3-C_2-C_1$  y  $H_{33}-C_3-C_2$  a lo largo de la coordenada de reacción.

Las características de la superficie de potencial nos permiten dar una explicación de las dificultades que comentamos anteriormente cuando se elegía la variable  $C_3-C_2-C_1$  como única componente de la coordenada de reacción. En los puntos que rodean a la configuración nuclear del etilcarbano, la superficie de potencial es muy plana y se eleva ligeramente cuando se intenta cerrar el ángulo  $H_{33}-C_3-C_2$  desde su valor tetraédrico inicial. Por esto si sólo se elige como coordenada de reacción el ángulo  $C_3-C_2-C_1$ , el proceso tiende a buscar el mínimo abriendo el ángulo  $H_{33}-C_3-C_2$ ; desde esa posición distorsionada del ángulo, el camino de reacción que se determina no encuentra la entrada del valle que rodea al ciclopropano

En todo este cálculo la minimización de la energía se ha hecho, como hemos indicado repetidas veces, respecto a las variables "activas". A continuación se especifican estas variables y se discute la libertad del sistema reaccionante.

Las únicas restricciones que se han impuesto a los grados de libertad del sistema son:

Los dos hidrógenos unidos al  $C_2$  denominados  $H_{21}$  y  $H_{22}$  se mantienen totalmente fijos. Se justifica porque las distancias y ángulos de enlace de este grupo en el etilcarbano son muy próximas a las que se encuentran en los grupos  $CH_2$  del ciclopropano minimizado.

Las distancias de enlace  $C_1-H_{11}$  y  $C_3-H_{32}$  no modifican sus valores iniciales a lo largo de la reacción.  $H_{11}$  es el hidrógeno unido al carbono divalente y debe mantenerse formando enlace con él durante todo el proceso.  $H_{32}$  es el hidrógeno del metilo situado sobre el plano de simetría; como hemos admitido que la inserción del carbono divalente debe producirse en uno de los enlaces C-H del metilo situado fuera del plano, es razonable considerar fija la distancia  $C_3-H_{32}$ .

La distancia de enlace  $C_2-C_3$  se toma a  $1,54 \text{ \AA}$  muy próximo al valor experimental del enlace C-C en el ciclopropano.

Las demás coordenadas, dadas en la tabla 13 son consideradas como variables "activas".

TABLA 13

Variables "activas" y coordenada de reacción para la isomerización etilcarbano  $\rightarrow$  ciclopropano (a).

VARIABLES ACTIVAS			COORDENADA DE REACCIÓN
Distancias de enlace	Angulos de enlace	Diedros	Angulos de enlace
$C_1 C_2$	$H_{11} C_1 C_2$	$H_{11} C_1 C_2 C_3$	$C_1 C_2 C_3$
$H_{31} C_3$	$H_{32} C_3 C_2$	$H_{31} C_3 C_2 C_1$	$H_{33} C_3 C_2$
$H_{33} C_3$	$H_{31} C_3 C_2$	$H_{32} C_3 C_2 C_1$	
		$H_{33} C_3 C_2 C_1$	

(a) La numeración de los átomos es la que se indica en la figura 21.

#### 4.3.2. Camino de reacción

Los pares de valores de las componentes de la coordenada de reacción han sido obtenidos según se indicó en el apartado anterior.

Entre etilcarbano y ciclopropano se toman ocho puntos representativos que definen el camino de reacción; para ellos los valores de sus componentes y el calor de formación en

cada punto se presentan en la tabla 14.

TABLA 14

Valores de la coordenada de reacción y calores de formación de las estructuras consideradas en el camino de reacción etilcarbena  $\rightarrow$  ciclopropano.

	Coordenada de reacción		Calor de formación (kcal/mol)
	Angulo $C_1 C_2 C_3$ (grados)	Angulo $H_{33} C_3 C_2$ (grados)	
Etilcarbena	109,5	109,5	61,3
I	100,0	109,5	62,7
II	90,0	109,5	57,2
III	80,0	109,5	50,5
IV	70,0	100,0	43,8
V	60,0	95,0	24,1
VI	60,0	90,0	15,0
VII	60,0	85,0	7,5
VIII	60,0	80,0	1,9
Ciclopropano	60,0	70,5	-9,6

Los datos de la tabla 14 ponen de manifiesto que ninguna de las dos componentes por separado cumple las condiciones, reseñadas en el apartado 3.1.1., para caracterizar la coordenada de reacción y no es por lo tanto suficiente para definirla. Como se observa, en los primeros puntos del camino de reacción, el cierre del ángulo  $C_1-C_2-C_3$  es el que marca el curso de la reacción; sin embargo cuando alcanza el valor de -

60°, la otra componente pasa a jugar este papel existiendo - unos puntos intermedios en los que hay una variación simultánea de ambas. Una combinación lineal de las dos variables refleja apropiadamente esta situación y la coordenada de reacción necesita dos componentes para ser definida.

Los calores de formación de cada punto de la - coordenada de reacción definen el camino de reacción. Se encuentra para el mismo una pequeña barrera de energía de 1,4 kcal/mol. Aunque como se ha señalado en el apartado 3.2.1., MINDO/2 subestima el calor de formación de ciclos pequeños, esto no debe alterar el resultado obtenido para la energía de activación, según comentamos a continuación. La barrera de - energía se localiza en un punto muy próximo al inicial y su geometría es mucho más semejante a la del etilcarbeno que a la del ciclopropano. A partir del máximo los valores del calor de formación descienden muy rápidamente a lo largo de la coordenada y aunque vaya siendo cada vez mayor el error en - la estimación de dichos valores, conforme se cierra el ciclo, los resultados obtenidos acerca de la existencia de una única barrera en la fase inicial y de la altura de la misma no deben verse afectados por ello.

Los calores de formación de cada punto se han - representado frente a la coordenada de reacción; el perfil obtenido se encuentra en la figura 23. Esta curva presenta - un máximo cuya geometría molecular está definida por las coordenadas internas y cartesianas que se dan en la tabla 15. Puede

de verse (Fig. 21), como ya se indicó, que la geometría correspondiente a la configuración nuclear del máximo, especialmente el valor del ángulo  $C_1-C_2-C_3$ , es bastante próxima a la del etil carbeno inicial y muy alejada todavía de la estructura de un ciclo de tres eslabones.

#### 4.3.3. Estereoquímica de la reacción

Se describen brevemente las modificaciones de la geometría molecular a lo largo de la reacción. En los primeros puntos de la coordenada el cambio más importante es el giro del átomo de hidrógeno  $H_{11}$  unido al carbono divalente, alrededor del enlace  $C_1-C_2$ . Este giro saca al hidrógeno  $H_{11}$  del plano de los tres carbonos y rompe la simetría molecular. Los efectos de este movimiento sobre la distribución electrónica atómica del carbono divalente se exponen en el apartado 4.3.5.

En los siguientes puntos se produce una rotación de todo el grupo metilo alrededor del eje  $C_2-C_3$ , que tiende a situar el  $H_{33}$  en el plano de los tres átomos de carbono.

Durante este proceso el calor de formación va aumentando hasta alcanzar un máximo. A partir de este punto la energía empieza a decrecer mientras el grupo metilo sigue girando hasta situar al  $H_{33}$  prácticamente en el plano de  $C_1, C_2$  y  $C_3$ . Desde esta posición del  $H_{33}$  resulta que la disminución de los ángulos de enlace  $C_1-C_2-C_3$  y  $H_{33}-C_3-C_1$  conduce a geometrías más estables como resultado de la formación de los nuevos enlaces  $C_1-H_{33}$  y  $C_1-C_3$ .

Entre los puntos III al V de la coordenada de reacción (Fig 21) los átomos  $C_1$ ,  $H_{33}$  y  $C_3$ , conforman una geometría muy próxima al enlace de tres centros, situación que también observamos en las isomerizaciones anteriormente discutidas.

Por último, en los puntos finales de la coordenada de la distancia  $H_{33}-C_1$  se va aproximando a la de enlace, pero el átomo de hidrógeno se aleja del plano de los tres carbonos buscando la geometría del ciclopropano.

Las estructuras moleculares a lo largo de la coordenada de reacción se representan en la figura 21 y sus coordenadas internas y cartesianas se resumen en la tabla 15.

#### 4.3.4. Análisis de las poblaciones de recubrimiento

Se han calculado las poblaciones de recubrimiento totales entre los pares de átomos  $H_{33}$  y  $C_3$ ,  $H_{33}$  y  $C_1$  y  $C_2$ . Su variación a lo largo de la coordenada de reacción se ha representado en la figura 24.

Mientras que la población entre  $H_{33}$  y  $C_3$  disminuye constantemente a lo largo de la reacción reflejando la ruptura de ese enlace, las dos últimas crecen de acuerdo con la formación de los dos nuevos enlaces  $H_{33}-C_1$  y  $C_1-C_2$ .

Las gráficas de la figura 24 presentan un aspecto importante común a las tres curvas que merece destacarse. En los primeros puntos de la coordenada la pendiente de las tres es muy pequeña para aumentar a continuación muy rápida-

TABLA 15

Coordenadas cartesianas e internas de las estructuras consideradas en el camino de reacción etilcarbeno  $\rightarrow$  ciclopropano (a)

Coordenadas cartesianas

		C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	H <sub>11</sub>	H <sub>21</sub>	H <sub>22</sub>	H <sub>31</sub>	H <sub>32</sub>	H <sub>33</sub>
Etilcarbeno	x	-0,48	0	1,54	-1,65	-0,40	-0,40	1,94	1,94	1,94
	y	1,35	0	0	1,61	-0,56	-0,56	0,56	-1,13	0,56
	z	0	0	0	0	0,98	-0,98	0,98	0	-0,98
I	x	-0,24	0	1,54	-0,54	-0,40	-0,40	2,07	2,02	1,95
	y	1,39	0	0	2,00	-0,56	-0,56	-0,01	-0,88	1,00
	z	0	0	0	0,98	0,98	-0,98	1,06	-0,66	-0,53
II	x	0	0	1,54	-0,18	-0,40	-0,40	2,09	2,08	1,95
	y	1,40	0	0	2,07	-0,56	-0,56	-0,55	-0,35	1,17
	z	0	0	0	0,97	0,98	-0,98	0,91	-1,01	0,08
III	x	0,24	0	1,54	0,17	-0,40	-0,40	2,09	2,07	1,96
	y	1,39	0	0	2,03	-0,56	-0,56	-0,51	-0,35	1,20
	z	0	0	0	1,00	0,98	-0,98	0,93	-1,01	-0,03
IV	x	0,50	0	1,54	0,44	-0,40	-0,40	2,14	2,14	1,79
	y	1,34	0	0	2,03	-0,56	-0,56	-0,37	-0,34	1,35
	z	0	0	0	0,97	0,98	-0,98	0,97	-0,98	-0,37
V	x	0,75	0	1,54	0,58	-0,40	-0,40	2,15	2,14	1,71
	y	1,29	0	0	1,97	-0,56	-0,56	-0,44	-0,27	1,82
	z	0	0	0	0,97	0,98	-0,98	0,93	-1,00	-0,65
VI	x	0,75	0	1,54	0,61	-0,40	-0,40	2,15	2,15	1,54
	y	1,29	0	0	2,01	-0,56	-0,56	-0,44	-0,27	1,89
	z	0	0	0	0,95	0,98	-0,98	0,93	-1,00	-0,75
VII	x	0,74	0	1,54	0,58	-0,40	-0,40	2,17	2,18	1,35
	y	1,29	0	0	1,98	-0,56	-0,56	-0,37	-0,27	1,98
	z	0	0	0	0,96	0,98	-0,98	0,95	-0,98	-0,80
VIII	x	0,73	0	1,54	0,64	-0,40	-0,40	2,14	2,19	1,16
	y	1,27	0	0	2,05	-0,56	-0,56	-0,38	-0,29	1,91
	z	0	0	0	0,89	0,98	-0,98	0,97	-0,96	-0,94
Ciclopropano	x	0,76	0	1,52	0,76	-0,51	-0,51	2,03	2,03	0,76
	y	1,32	0	0	1,90	-0,29	-0,29	-0,29	-0,29	1,90
	z	0	0	0	1,01	1,01	-1,01	1,01	-1,01	-1,01

(a) La numeración de los átomos es la que se indica en la figura 21

TABLA 15 (continuación)

Coordenadas internas

	Distancias (Å)				
	C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>31</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>33</sub>	Restantes C-H
Etilcarbeno	1,43	1,54	1,10	1,10	1,10
I	1,41	1,54	1,10	1,13	1,10
II	1,40	1,54	1,10	1,14	1,10
III	1,41	1,54	1,10	1,17	1,10
IV	1,43	1,54	1,10	1,32	1,10
V	1,50	1,54	1,10	1,83	1,10
VI	1,49	1,54	1,10	1,93	1,10
VII	1,49	1,54	1,10	2,05	1,10
VIII	1,46	1,54	1,10	2,06	1,10
Ciclopropano	1,52	1,52	1,07	2,23	1,07

	Ángulos (grados)					
	C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	H <sub>11</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	H <sub>31</sub> C <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	H <sub>32</sub> C <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	H <sub>33</sub> C <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	H <sub>21</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> y H <sub>22</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub>
Etilcarbeno	109,5	122,2	109,5	109,5	109,5	109,5
I	100,0	123,2	116,8	113,8	109,5	109,5
II	90,0	124,0	117,2	116,8	109,5	109,5
III	80,0	121,3	117,7	116,7	109,5	109,5
IV	70,0	122,2	120,1	119,9	100,0	109,5
V	60,0	114,8	120,9	119,9	95,0	109,5
VI	60,0	117,4	120,9	120,4	90,0	109,5
VII	60,0	115,8	121,9	122,2	85,0	109,5
VIII	60,0	122,4	120,2	122,8	80,0	109,5
Ciclopropano	60,1	115,6	115,9	115,9	70,5	115,7

	Diedros (grados) (*)					
	A	B	C	D	E	F
Etilcarbeno	180,0	180,0	120,0	60,0	120,0	-120,0
I	100,4	143,2	126,1	30,0	120,0	-120,0
II	100,4	119,3	129,4	-4,0	120,0	-120,0
III	100,4	119,3	131,9	1,4	120,0	-120,0
IV	106,1	119,3	140,0	15,2	120,0	-120,0
V	116,5	105,1	139,8	19,6	120,0	-120,0
VI	116,5	105,1	139,8	21,6	120,0	-120,0
VII	116,8	105,1	143,0	22,1	120,0	-120,0
VIII	117,8	106,1	142,0	26,2	120,0	-120,0
Ciclopropano	106,0	106,0	147,6	29,0	106,4	-106,4

(\*) A: H<sub>11</sub>C<sub>1</sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub>    B: H<sub>32</sub>C<sub>3</sub>C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>    C: H<sub>31</sub>C<sub>3</sub>C<sub>2</sub>H<sub>32</sub>

D: H<sub>33</sub>C<sub>3</sub>C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>    E: H<sub>21</sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub>C<sub>1</sub>    F: H<sub>22</sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub>C<sub>1</sub>

mente; esta situación refleja la estereoquímica de la reacción, pues el crecimiento de la pendiente de las curvas comienza cuando el  $H_{33}$  llega al plano de los tres carbonos.

Como en los dos casos anteriormente estudiados, la suma de las poblaciones entre  $H_{33}$  y  $C_3$  y entre  $H_{33}$  y  $C_1$ , se mantiene constante a lo largo de la coordenada de reacción excepto entre los puntos III al V en los que pasa por un máximo. El paralelismo de este resultado con el expuesto en la reordenación de metilcarbeno a etileno y de etilcarbeno a propileno, es completo; también aquí puede considerarse que la ruptura y formación de los enlaces  $C_3-H_{33}$  y  $C_1-H_{33}$  respectivamente, transcurren simultáneamente.

Los resultados de la tabla 16 permiten hacer un análisis de la población de recubrimiento total en términos de las contribuciones de las poblaciones parciales. Se pone de manifiesto que en el aumento de la población total entre  $H_{33}$  y  $C_1$ , la contribución más importante en los primeros puntos de la coordenada procede del término correspondiente al orbital atómico del carbono divalente  $p_x$ , definido según el triedro cartesiano de la figura 21. El predominio de este término se mantiene hasta que el  $H_{33}$  empieza a alejarse del plano de los tres carbonos,  $xy$ , y va disminuyendo su importancia en la población total entre  $H_{33}$  y  $C_1$  hasta anularse completamente en el ciclopropano por efecto de la simetría molecular.

Exactamente al mismo resultado se llega estudiando

TABLA 16

Poblaciones parciales de recubrimiento entre los pares de átomos  $C_1-H_{33}$  y  $C_1-C_3$  de las estructuras consideradas en el camino de reacción etilcarbano  $\rightarrow$  ciclopropano (a)

Átomos  $H_{33}$  y  $C_1$

	Orbitales atómicos			
	$s(H)s(C)$	$s(H)p_x(C)$	$s(H)p_y(C)$	$s(H)p_z(C)$
Etilcarbano	-0,007	0,004	-0,001	0,000
I	0,002	0,028	-0,003	0,002
II	0,012	0,104	-0,003	0,000
III	0,049	0,205	-0,002	0,000
IV	0,306	0,420	0,003	0,060
V	0,501	0,252	0,137	0,250
VI	0,515	0,177	0,171	0,326
VII	0,526	0,104	0,223	0,368
VIII	0,506	0,052	0,194	0,477
Ciclopropano	0,571	0,000	0,194	0,544

Átomos  $C_1$  y  $C_3$

	Orbitales atómicos			
	$s(1)s(2)$	$s(1)p_x(2)$	$s(1)p_y(2)$	$s(1)p_z(2)$
Etilcarbano	-0,011	-0,006	-0,002	0,000
I	-0,009	0,004	-0,004	0,000
II	-0,011	0,016	-0,005	0,000
III	-0,011	0,037	-0,005	0,000
IV	-0,008	0,065	-0,004	0,000
V	0,033	0,056	0,173	0,000
VI	0,095	0,051	0,199	0,000
VII	0,106	0,049	0,226	0,000
VIII	0,116	0,050	0,241	0,000
Ciclopropano	0,109	0,044	0,255	0,000

(a) La numeración de los átomos es la que se indica en la figura 21

TABLA 16 (continuación)

Orbitales atómicos

	$p_x(1)s(2)$	$p_x(1)p_x(2)$	$p_x(1)p_y(2)$	$p_x(1)p_z(2)$
Etilcarbeno	-0,009	0,001	0,006	0,000
I	0,039	0,044	0,030	0,000
II	0,055	0,044	0,068	0,000
III	0,069	0,032	0,109	0,000
IV	0,080	0,007	0,183	0,030
V	0,104	0,002	0,269	0,000
VI	0,110	0,002	0,280	0,000
VII	0,113	0,002	0,293	0,000
VIII	0,122	0,001	0,306	0,000
Ciclopropano	0,106	0,003	0,289	0,000

Orbitales atómicos

	$p_y(1)s(2)$	$p_y(1)p_x(2)$	$p_y(1)p_y(2)$	$p_y(1)p_z(2)$
Etilcarbeno	0,004	-0,006	-0,000	0,000
I	0,001	-0,010	0,002	0,000
II	0,020	0,006	0,012	0,030
III	0,058	0,028	0,039	0,000
IV	0,133	0,044	0,110	0,000
V	0,226	0,057	0,180	0,000
VI	0,217	0,060	0,171	0,000
VII	0,204	0,054	0,161	0,000
VIII	0,198	0,059	0,142	0,000
Ciclopropano	0,194	0,053	0,162	0,000

Orbitales atómicos

	$p_z(1)s(2)$	$p_z(1)p_x(2)$	$p_z(1)p_y(2)$	$p_z(1)p_z(2)$
Etilcarbeno	0,000	0,000	0,000	0,000
I	0,000	0,000	0,000	-0,001
II	0,000	0,000	0,000	0,004
III	0,000	0,000	0,000	0,011
IV	0,000	0,000	0,000	0,018
V	0,000	0,000	0,000	0,039
VI	0,000	0,030	0,000	0,038
VII	0,000	0,000	0,000	0,037
VIII	0,000	0,030	0,000	0,036
Ciclopropano	0,000	0,000	0,000	0,028

do la población total entre  $C_1$  y  $C_3$ , donde también la contribución del AO  $p_x$  resulta decisiva en los primeros puntos de la coordenada para la formación del enlace entre los dos carbonos.

#### 4.3.5. Distribución de la población electrónica atómica

El análisis de la población electrónica atómica sobre el carbono divalente pone de manifiesto ciertas diferencias existentes entre la ciclación del etilcarbano y las dos reacciones de carbenos anteriormente descritas, que conducen a olefinas.

Los resultados obtenidos, representados en la figura 25, pueden resumirse como sigue:

La densidad electrónica sobre el orbital  $p_\pi$  que es muy próxima a cero en el etilcarbano, aumenta muy rápidamente hasta llegar a un valor próximo a la unidad. Simultáneamente se produce un descenso brusco en la carga sobre el AO  $p_x$ .

Esta reordenación de la densidad electrónica sobre el carbono divalente se relaciona con el giro que saca al  $H_{11}$  fuera del plano de simetría molecular (ver la descripción de la estereoquímica, apartado 4.3.3.). A medida que se produce dicho movimiento del  $H_{11}$  se observa (ver tabla 17) que en el HOMO aumenta considerablemente la participación del AO  $p_\pi$  del carbono divalente que en el etilcarbano no formaba parte de la combinación lineal de AO en dicho MO a causa de la simetría molecular. Por el contrario, la participación del AO  $p_x$  experimenta una notable disminución lo cual se refleja en las varia-

ciones descritas en las cargas sobre los AO  $p_\pi$  y  $p_x$ .

Como consecuencia de esta redistribución de carga en los primeros puntos de la coordenada queda, como ya indicamos, prácticamente vacante el AO  $p_x$  del carbono divalente que está en posición más favorable que el AO  $p_\pi$  para atacar el enlace  $C_3-H_{33}$  y formar el nuevo enlace  $C_1-C_3$ .

En los siguientes puntos de la coordenada, a medida que la reacción va avanzando, el AO  $p_x$  se va ocupando paralelamente a la formación de los enlaces C-H y C-C, hasta que en el ciclopropano la densidad electrónica sobre el mismo llega a valer la unidad. Sobre los AO restantes  $s$  y  $p_y$ , la densidad electrónica disminuye en una unidad de forma gradual frente a la coordenada de reacción.

La suma de todas las contribuciones se equilibra de forma que la densidad electrónica total sobre el carbono divalente es constante a lo largo de la reacción (Fig 25), salvo entre los puntos III a V en que pasa por un ligero máximo. La aportación de carga al carbono divalente no procede, como sucedía en las reacciones que llevan a la formación de un doble enlace, de los otros átomos de carbono, puesto que la densidad electrónica total sobre los mismos es prácticamente constante frente a la coordenada de reacción (Fig 26). El análisis de los datos de la distribución electrónica señala que es únicamente el hidrógeno que migra  $H_{33}$ , el átomo donador de carga. La densidad electrónica sobre el  $H_{33}$  se presenta en la figura 26, observándose la presencia de un pequeño mínimo en la zona

de máxima densidad electrónica sobre el carbono divalente.

#### 4.3.6. Simetría y correlación de los orbitales moleculares

Las configuraciones nucleares de los puntos inicial y final de la coordenada de reacción tienen como elemento de simetría común el plano de los tres carbonos. En los puntos intermedios de la coordenada los resultados expuestos en el apartado 4.3.3. sobre la estereoquímica de la ciclación, muestran que no se conserva dicho elemento de simetría, por lo cual no podemos construir diagramas de correlación basados en la conservación de la simetría orbital.

Como en las reacciones ya reseñadas, construimos un diagrama de correlación de MO siguiendo los coeficientes de cada AO a lo largo de la reacción (tabla 17). Se obtiene que si se numeran los MO por orden creciente de energía, la correlación se establece entre los MO del mismo índice.

La figura 27 da la forma de los MO en varios puntos, mostrando gráficamente la manera en que varían los coeficientes de los AO.

Por otra parte, representando la energía de cada MO frente a la coordenada de reacción (Fig 28), se encuentra que uniendo punto a punto las energías de los MO del mismo índice se obtienen curvas de pendiente muy suave, lo cual apoya la correlación establecida.

Por lo tanto se concluye del diagrama de correlación de MO que la reacción es permitida térmicamente, resulta-

Variación de los coeficientes de los AO en los MO ocupados a lo largo del camino de reacción (a)

MO 1

Etil- carbano	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	Ciclopropano
Energía AO (eV)	-35,5	-35,8	-36,9	-37,6	-37,3	-37,2	-37,3	-37,4	-37,7
s (C <sub>1</sub> )	0,356	0,368	0,411	0,452	0,484	0,488	0,491	0,495	0,485
P <sub>x</sub> (C <sub>1</sub> )	0,039	0,048	0,042	0,049	0,023	0,020	0,014	0,012	0,000
P <sub>y</sub> (C <sub>1</sub> )	-0,132	-0,130	-0,139	-0,137	-0,134	-0,131	-0,129	-0,129	-0,128
P <sub>z</sub> (C <sub>1</sub> )	0,000	0,026	0,030	0,019	0,008	0,005	0,004	0,002	-0,000
s (C <sub>2</sub> )	0,566	0,551	0,512	0,485	0,483	0,485	0,488	0,489	0,048
P <sub>x</sub> (C <sub>2</sub> )	0,050	0,068	0,099	0,113	0,122	0,121	0,120	0,121	0,111
P <sub>y</sub> (C <sub>2</sub> )	0,035	0,045	0,056	0,059	0,052	0,052	0,053	0,055	0,064
P <sub>z</sub> (C <sub>2</sub> )	0,000	0,003	0,004	0,002	0,002	0,001	0,001	0,000	0,000
s (C <sub>3</sub> )	0,486	0,496	0,499	0,496	0,497	0,494	0,491	0,487	0,485
P <sub>x</sub> (C <sub>3</sub> )	-0,089	-0,086	-0,087	-0,095	-0,106	-0,108	-0,109	-0,112	-0,111
P <sub>y</sub> (C <sub>3</sub> )	0,008	0,018	0,033	0,063	0,064	0,063	0,064	0,063	0,064
P <sub>z</sub> (C <sub>3</sub> )	0,000	-0,003	0,001	-0,006	-0,004	-0,004	-0,002	-0,002	0,000
s (H <sub>11</sub> )	0,131	0,143	0,153	0,177	0,191	0,190	0,194	0,189	0,201
s (H <sub>21</sub> )	0,250	0,238	0,226	0,197	0,196	0,197	0,198	0,197	0,201
s (H <sub>22</sub> )	0,250	0,236	0,222	0,195	0,193	0,194	0,195	0,196	0,201
s (H <sub>31</sub> )	0,220	0,218	0,211	0,198	0,193	0,191	0,190	0,190	0,201
s (H <sub>32</sub> )	0,214	0,215	0,213	0,207	0,203	0,201	0,196	0,193	0,201
s (H <sub>33</sub> )	0,220	0,230	0,244	0,267	0,205	0,202	0,195	0,199	0,201

(a) La numeración de los átomos es la indicada en la figura 21.  
Para la definición de los ejes cartesianos véase la figura 27.



TABLA 17 (continuación)

MO 3

Etil carbeno	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	Ciclopropano	
	-19,3	-20,1	-20,6	-21,1	-21,5	-21,5	-21,7	-21,8	-21,9	-22,1
Energía AO (eV)										
s (C <sub>1</sub> )	0,522	0,515	0,523	0,547	0,587	0,450	0,368	0,340	0,292	-0,001
p <sub>x</sub> (C <sub>1</sub> )	-0,128	0,000	0,038	0,061	0,028	-0,130	-0,156	-0,176	-0,194	-0,220
p <sub>y</sub> (C <sub>1</sub> )	0,156	0,179	0,170	0,149	0,141	0,144	0,131	0,123	0,107	-0,001
p <sub>z</sub> (C <sub>1</sub> )	0,000	0,141	0,137	0,135	0,110	0,070	0,052	0,039	0,021	0,000
s (C <sub>2</sub> )	0,388	-0,381	-0,377	-0,353	-0,206	0,138	0,214	0,253	0,299	0,491
p <sub>x</sub> (C <sub>2</sub> )	0,028	0,062	0,070	0,066	0,001	-0,118	-0,143	-0,157	-0,169	-0,213
p <sub>y</sub> (C <sub>2</sub> )	0,317	0,320	0,320	0,318	0,295	0,179	0,144	0,121	0,101	-0,007
p <sub>z</sub> (C <sub>2</sub> )	0,000	0,065	0,061	0,056	0,039	0,031	0,023	0,018	0,008	0,000
s (C <sub>3</sub> )	0,158	0,100	0,033	-0,057	-0,291	-0,510	-0,536	-0,550	-0,557	-0,489
p <sub>x</sub> (C <sub>3</sub> )	0,206	0,165	0,129	0,080	-0,043	-0,187	-0,208	-0,221	-0,229	-0,231
p <sub>y</sub> (C <sub>3</sub> )	0,134	0,157	0,194	0,230	0,253	0,197	0,167	0,139	0,120	0,006
p <sub>z</sub> (C <sub>3</sub> )	0,000	0,026	0,031	0,030	0,019	0,025	0,019	0,015	0,006	0,000
s (H <sub>11</sub> )	0,349	0,371	0,370	0,371	0,379	0,315	0,273	0,243	0,204	0,000
p <sub>x</sub> (H <sub>21</sub> )	-0,287	-0,253	-0,259	-0,252	-0,128	0,051	0,099	0,125	0,149	0,302
s (H <sub>22</sub> )	-0,287	-0,337	-0,335	-0,319	-0,218	0,013	0,070	0,103	0,139	0,302
s (H <sub>31</sub> )	0,175	0,116	0,009	-0,056	-0,197	-0,340	-0,354	-0,356	-0,359	-0,301
s (H <sub>32</sub> )	0,033	0,002	-0,005	-0,071	-0,214	-0,347	-0,359	-0,366	-0,367	-0,301
s (H <sub>33</sub> )	0,175	0,188	0,226	0,219	0,189	0,130	0,119	0,125	0,110	0,000

TABLA 17 (continuación)

MO 4

Etil carbano	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	ciclopropano
Energía AO (eV)	-15,5	-15,8	-15,9	-16,1	-16,3	-16,3	-16,5	-16,5	-17,3
s (C <sub>1</sub> )	0,000	-0,125	-0,108	-0,052	-0,036	-0,019	-0,020	0,008	0,000
p <sub>x</sub> (C <sub>1</sub> )	0,000	-0,073	-0,058	-0,055	-0,064	-0,060	-0,054	-0,038	0,000
p <sub>y</sub> (C <sub>1</sub> )	0,000	0,066	0,085	0,072	0,028	-0,031	0,009	0,014	0,000
p <sub>z</sub> (C <sub>1</sub> )	0,195	0,274	0,275	0,329	0,388	0,402	0,415	0,428	0,422
s (C <sub>2</sub> )	0,000	-0,003	-0,009	-0,030	-0,041	-0,037	-0,031	-0,023	0,000
p <sub>x</sub> (C <sub>2</sub> )	0,000	-0,036	-0,050	-0,020	0,012	0,015	0,012	0,013	0,000
p <sub>y</sub> (C <sub>2</sub> )	0,000	-0,161	-0,14	-0,059	-0,007	0,005	0,009	0,016	0,000
p <sub>z</sub> (C <sub>2</sub> )	0,538	0,496	0,491	0,458	0,445	0,446	0,448	0,445	0,422
s (C <sub>3</sub> )	0,000	0,015	0,006	0,065	0,068	0,067	0,042	0,030	0,000
p <sub>x</sub> (C <sub>3</sub> )	0,000	0,043	0,050	0,069	0,047	0,036	0,029	0,015	0,000
p <sub>y</sub> (C <sub>3</sub> )	0,000	-0,131	-0,143	-0,121	-0,085	-0,076	-0,047	-0,027	0,000
p <sub>z</sub> (C <sub>3</sub> )	0,469	0,427	0,432	0,451	0,437	0,434	0,428	0,426	0,422
s (H <sub>11</sub> )	0,000	0,157	0,166	0,213	0,246	0,251	0,257	0,254	0,278
s (H <sub>21</sub> )	0,356	0,405	0,399	0,319	0,271	0,266	0,267	0,263	0,278
s (H <sub>22</sub> )	-0,356	-0,248	-0,250	-0,277	-0,302	-0,305	-0,300	-0,300	-0,278
s (H <sub>31</sub> )	0,315	0,336	0,345	0,380	0,337	0,319	0,303	0,288	0,278
s (H <sub>32</sub> )	0,000	-0,090	-0,233	-0,204	-0,224	-0,229	-0,229	-0,239	-0,278
s (H <sub>33</sub> )	-0,315	-0,231	-0,060	-0,168	-0,222	-0,236	-0,245	-0,261	-0,278



TABLA 17 (continuación)

MO 6

Etil		carbeno		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	Ciclopropano
Energía	AC	-12,3	-12,3	-12,3	-12,1	-12,1	-11,9	-12,0	-11,9	-11,9	-11,7	-11,8
(eV)												
s (C <sub>1</sub> )	0,184	-0,008	0,122	0,103	0,159	0,047	0,039	0,021	0,023	0,023	0,023	0,000
p <sub>x</sub> (C <sub>1</sub> )	0,182	0,184	-0,006	-0,229	-0,443	-0,453	-0,426	-0,403	-0,346	-0,346	0,000	0,000
p <sub>y</sub> (C <sub>1</sub> )	0,091	0,081	0,002	-0,053	-0,033	0,065	0,047	0,021	0,009	0,009	0,000	0,000
p <sub>z</sub> (C <sub>1</sub> )	0,000	0,138	0,041	0,019	0,096	0,257	0,299	0,347	0,369	0,369	0,538	0,538
s (C <sub>2</sub> )	0,054	0,057	0,011	-0,014	0,010	-0,002	0,006	0,011	0,025	0,025	0,000	0,000
p <sub>x</sub> (C <sub>2</sub> )	0,415	0,518	0,428	0,226	0,031	-0,018	-0,025	-0,043	-0,024	-0,024	0,000	0,000
p <sub>y</sub> (C <sub>2</sub> )	0,152	0,011	0,083	0,198	0,306	0,230	0,226	0,228	-0,213	-0,213	0,000	0,000
p <sub>z</sub> (C <sub>2</sub> )	0,000	0,143	-0,030	-0,156	-0,303	-0,363	-0,379	-0,369	-0,402	-0,402	-0,260	-0,260
s (C <sub>3</sub> )	0,030	0,134	0,143	0,101	0,062	0,019	0,012	0,001	0,005	0,005	0,000	0,000
p <sub>x</sub> (C <sub>3</sub> )	-0,378	-0,488	-0,378	-0,167	-0,075	0,102	0,100	0,112	0,092	0,092	0,000	0,000
p <sub>y</sub> (C <sub>3</sub> )	-0,458	-0,274	-0,509	-0,555	-0,391	-0,262	-0,230	-0,195	-0,171	-0,171	0,000	0,000
p <sub>z</sub> (C <sub>3</sub> )	0,000	-0,203	-0,037	0,056	0,075	-0,027	-0,022	-0,050	-0,001	-0,001	-0,278	-0,278
s (H <sub>11</sub> )	-0,050	0,093	0,065	0,061	0,141	0,319	0,323	0,342	0,316	0,316	0,434	0,434
s (H <sub>21</sub> )	-0,207	-0,063	-0,223	-0,306	-0,303	-0,374	-0,383	-0,370	-0,406	-0,406	-0,209	-0,209
s (H <sub>22</sub> )	-0,207	-0,201	-0,179	-0,069	0,092	0,193	0,219	0,223	0,253	0,253	0,210	0,210
s (H <sub>31</sub> )	-0,313	-0,344	-0,074	0,229	0,231	0,140	0,126	0,089	0,098	0,098	-0,224	-0,224
s (H <sub>32</sub> )	0,287	0,140	0,050	0,071	0,091	0,134	0,121	0,144	0,099	0,099	0,224	0,224
s (H <sub>33</sub> )	-0,313	-0,239	-0,523	-0,534	-0,432	-0,372	-0,370	-0,375	-0,379	-0,379	-0,434	-0,434

Etil		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	Ciclopropano
Energía	carbeno									
AO	(eV)	-11,7	-11,9	-11,9	-11,6	-11,3	-11,3	-11,3	-11,3	-11,8
s (C <sub>1</sub> )	00,000	0,177	0,172	0,076	0,050	0,016	0,013	0,013	0,013	0,004
p <sub>x</sub> (C <sub>1</sub> )	0,000	-0,002	-0,098	-0,141	0,169	0,222	0,220	0,178	0,203	0,000
p <sub>y</sub> (C <sub>1</sub> )	0,000	-0,054	-0,071	0,000	0,057	0,014	0,019	0,023	0,030	0,000
p <sub>z</sub> (C <sub>1</sub> )	-0,171	-0,199	-0,235	-0,208	-0,175	-0,085	-0,107	-0,106	-0,162	0,010
s (C <sub>2</sub> )	0,000	0,002	-0,022	-0,010	-0,019	-0,020	-0,023	-0,020	-0,031	0,000
p <sub>x</sub> (C <sub>2</sub> )	0,000	0,107	-0,165	-0,229	-0,114	0,028	0,042	0,037	0,041	0,000
p <sub>y</sub> (C <sub>2</sub> )	0,000	0,151	0,146	0,069	-0,097	-0,145	-0,152	-0,128	-0,155	0,000
p <sub>z</sub> (C <sub>2</sub> )	-0,420	-0,311	-0,358	-0,373	-0,352	-0,366	-0,353	-0,363	-0,323	-0,471
s (C <sub>3</sub> )	0,000	0,044	-0,039	-0,068	-0,046	0,003	0,007	0,007	0,005	0,000
p <sub>x</sub> (C <sub>3</sub> )	0,000	-0,077	0,173	0,226	0,085	-0,058	0,071	-0,062	-0,073	0,000
p <sub>y</sub> (C <sub>3</sub> )	0,000	-0,341	-0,133	0,101	0,194	0,081	0,067	0,052	0,060	0,000
p <sub>z</sub> (C <sub>3</sub> )	0,514	0,428	0,470	0,472	0,485	0,506	0,511	0,519	0,521	0,461
s (H <sub>11</sub> )	0,000	-0,097	-0,123	-0,103	-0,088	-0,091	-0,098	-0,094	-0,116	0,008
s (H <sub>21</sub> )	-0,326	-0,351	-0,277	-0,218	-0,180	-0,245	-0,236	-0,250	-0,206	-0,380
s (H <sub>22</sub> )	0,326	0,120	0,247	0,336	0,357	0,330	0,315	0,315	0,289	0,380
s (H <sub>31</sub> )	0,398	0,345	0,473	0,403	0,360	0,328	0,332	0,358	0,359	0,372
s (H <sub>32</sub> )	0,000	-0,001	-0,282	-0,337	-0,422	-0,468	-0,473	-0,465	-0,473	-0,372
s (H <sub>33</sub> )	-0,398	-0,470	-0,056	0,134	0,182	0,132	0,142	0,124	0,170	-0,008

TABLA 17 (continuación)

MO 8

Etil		carbeno		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	Ciclopropano
Energía		AD		(eV)								
s (C <sub>1</sub> )	-0,077	-0,080	-0,072	-0,052	-0,053	-0,101	-0,099	-0,083	-0,061	-0,003		
p <sub>x</sub> (C <sub>1</sub> )	-0,219	0,036	0,213	0,303	0,228	0,268	0,316	0,370	0,455	0,714		
p <sub>y</sub> (C <sub>1</sub> )	0,435	0,472	0,448	0,369	0,245	0,133	0,112	0,109	0,084	0,017		
p <sub>z</sub> (C <sub>1</sub> )	0,000	0,033	0,076	0,127	0,247	0,354	0,367	0,363	0,345	0,000		
s (C <sub>2</sub> )	-0,003	-0,042	-0,052	-0,069	-0,074	-0,087	-0,087	-0,097	-0,092	-0,047		
p <sub>x</sub> (C <sub>2</sub> )	0,418	0,246	0,232	0,363	0,426	0,391	0,362	0,328	0,264	-0,029		
p <sub>y</sub> (C <sub>2</sub> )	-0,360	-0,409	-0,442	-0,464	-0,439	-0,495	-0,483	-0,493	-0,485	-0,468		
p <sub>z</sub> (C <sub>2</sub> )	-0,000	-0,244	-0,235	-0,209	-0,175	-0,065	-0,066	-0,076	-0,075	-0,000		
s (C <sub>3</sub> )	0,100	0,052	0,048	0,073	0,106	0,097	0,099	0,093	0,094	0,050		
p <sub>x</sub> (C <sub>3</sub> )	-0,390	-0,225	-0,281	-0,372	-0,427	-0,372	-0,351	-0,328	-0,285	-0,078		
p <sub>y</sub> (C <sub>3</sub> )	0,243	0,250	0,147	-0,013	-0,205	-0,107	-0,047	-0,001	0,108	0,418		
p <sub>z</sub> (C <sub>3</sub> )	0,000	0,162	0,157	0,098	-0,016	-0,148	-0,156	-0,147	-0,155	-0,000		
s (H <sub>11</sub> )	0,324	0,299	0,276	0,281	0,315	0,313	0,312	0,314	0,282	0,009		
s (H <sub>21</sub> )	0,052	-0,068	-0,081	-0,110	-0,143	-0,061	-0,050	-0,040	-0,012	0,140		
s (H <sub>22</sub> )	0,052	0,314	0,294	0,233	0,140	0,095	0,109	0,134	0,159	0,140		
s (H <sub>31</sub> )	0,016	0,074	-0,064	-0,075	-0,143	-0,278	-0,294	-0,283	-0,305	-0,149		
s (H <sub>32</sub> )	-0,347	-0,351	-0,239	-0,229	-0,118	-0,016	-0,014	-0,030	-0,036	-0,149		
s (H <sub>33</sub> )	0,016	0,097	0,155	0,021	-0,095	-0,067	-0,030	-0,099	-0,131	0,009		



do concordante con el cálculo del camino de reacción que hemos expuesto en el apartado 4.3.2.

#### 4.3.7. Estudio de la reacción imponiendo restricciones de simetría

La isomerización de etilcarbeno a ciclopropano puede estudiarse conservando el plano de simetría molecular a lo largo de la reacción y comparar los resultados con el camino de reacción hallado prescindiendo de consideraciones de simetría.

Para que la reacción transcurra bajo esta restricción debe suponerse que es el hidrógeno  $H_{32}$ , situado sobre el plano de simetría, el que se mueve sobre dicho plano desde el  $C_3$  hasta el  $C_1$ . Ese movimiento conduce a la geometría molecular de trimetileno en la conformación (0,90) (155), también denominada "edge-to-face" (EF) (156). La presencia de trimetileno, con esa geometría, como intermedio de la reacción de isomerización cis-trans del ciclopropano sustituido, ha sido puesta de manifiesto en un gran número de estudios teóricos y experimentales (156) (157) (158) (159).

El trimetileno (0,90) (parte inferior de la figura 29) pertenece a un tipo de especies moleculares que Salem ha denominado dirradicales heterosimétricos (154), caracterizados por encontrarse los dos electrones impares del dirradical sobre MO pertenecientes a distintas representaciones de simetría del grupo puntual de la molécula.

La conservación del plano de simetría a lo largo de la transformación etilcarbano  $\rightarrow$  trimetileno (0,90)  $\rightarrow$  ciclopropano, permite estudiar dicha reacción, como se hizo para la isomerización de metilcarbano (apartado 4.1.8), construyendo un diagrama de correlación entre estados electrónicos.

Un aspecto común a las dos especies, etilcarbano y trimetileno (0,90), es poseer dos estados electrónicos de baja energía muy separados de los siguientes (con carácter "zwitterionico" en el trimetileno); esto impone las características del diagrama de correlación prescindiendo de la situación energética relativa entre los estados de una y otra especie.

La secuencia de estados electrónicos de la figura 29, a falta de otros datos, ha sido obtenida para el etilcarbano, atendiendo a las reglas generales de la construcción de los mismos para los carbenos (41), y para el trimetileno teniendo en cuenta las características de los dirradicales (154). Los estados electrónicos del ciclopropano se han tomado de la bibliografía (160).

La correlación tal como se entiende en este método, sólo se establece entre el etilcarbano y trimetileno, mientras que entre trimetileno y ciclopropano, la correlación se hace entre los estados de la misma multiplicidad pues la isomerización de trimetileno a ciclopropano no conserva nin-

gùn plano de simetrìa.

La característica màs importante del diagrama entre etilcarbena y trimetileno es la correlaciòn de un estado de baja energìa del etilcarbena con otro de alta energìa del trimetileno. Al mismo tiempo, un estado de alta energìa del primero correlaciona con otro de baja en el segundo. Esta situaciòn conduce a un cruce de estados que serà evitado si la reacciòn transcurre sin conservaciòn estricta del plano de simetrìa. Como consecuencia, desde el estado  $S_0$  del etilcarbena no serà posible el paso al singlete fundamental del ciclopropano, sin una alta barrera de energìa.

Los resultados presentados anteriormente prescindiendo de restricciones de simetrìa, dan un camino de reacciòn con una barrera muy baja. De esta exposiciòn puede deducirse que el modelo del movimiento "coplanar" no es adecuado para esta reacciòn.

4.4. RESUMEN COMPARATIVO DE ALGUNOS RESULTADOS OBTENIDOS

4.4.1. Comparación entre algunas propiedades de metileno, metilcarbano y etilcarbano

En este apartado resumimos la geometría y algunas propiedades del metil y etilcarbano y se comparan con las del metileno.

Las características más importantes de la geometría de dichos carbano en el estado electrónico correspondiente al singlete más bajo se dan en la tabla 18.

TABLA 18

Algunas características de la geometría de metileno, metilcarbano y etilcarbano, y calores de formación correspondientes

	Metileno	Metilcarbano	Etilcarbano
Distancia de enlace C <sub>div</sub> -C (Å)		1,41	1,43
Angulo de enlace H-C <sub>div</sub> -R (*) (grados)		120,0	122,2
Calor de formación (kcal/mol)	95,7	67,2	61,3

(\*) R es H en el metileno;  
R es C<sub>β</sub> en el metilcarbano y etilcarbano

Los datos de la tabla 18 para el metileno se han determinado por el mismo procedimiento de minimización - seguido a lo largo de todo este trabajo.

Las distancias de enlace carbono divalente-carbono en el metil y etilcarbano, son practicamente iguales. Lo mismo puede decirse de los ángulos de enlace hidrógeno-carbono divalente-carbono  $\beta$ . Es decir la geometría del que podríamos llamar grupo funcional (el entorno molecular del carbono divalente) no experimenta cambios importantes del metilcarbano al etilcarbano.

Sin embargo se observa una estabilización muy importante al pasar de metileno a metilcarbano y de metilcarbano a etilcarbano, si bien esta última es menor que la primera.

El paso de uno a otro término implica solamente la introducción de un grupo metilo. Si se hace una estimación del efecto de estabilización del metilo se encuentra:

$$H_f^0 \text{ (metileno)} - H_f^0 \text{ (metilcarbano)} = 28,5 \text{ kcal/mol}$$

$$H_f^0 \text{ (metilcarbano)} - H_f^0 \text{ (etilcarbano)} = 5,9 \text{ kcal/mol}$$

Este último es del orden de los valores predichos por las reglas de aditividad de grupos  $CH_2$  en hidrocarburos (161), pero el primero es notablemente superior y su causa no puede ser atribuida como hemos visto a cambios en la estructura geométrica.

Para intentar dar una explicación consideramos

el efecto de la introducción del grupo metilo sobre la población electrónica atómica. Los valores correspondientes se dan en la tabla 19.

TABLA 19

Efecto de la introducción de un grupo metilo sobre la densidad electrónica atómica del carbono divalente

	Metileno	Metilcarbano	Etilcarbano
Densidad electrónica sobre el carbono divalente	3,980	4,090	4,100
Densidad electrónica sobre el AO $p_{\pi}$ del carbono divalente	0,000	0,129	0,129
Carga cedida por el carbono del grupo metilo	---	0,107	-0,017

En el metilcarbano se observa un aumento respecto al metileno, de la densidad electrónica total sobre el carbono divalente, debido a la aparición de una cierta población sobre el AO  $p_{\pi}$  del mismo, que está vacante en el metileno. Este efecto puede ser atribuido a la cesión de carga del grupo metilo a través del sistema  $\pi$  (efecto hiperconjugativo). La cesión de carga permitiría un cierto carácter de doble enla-

ce al enlace C-C del metilcarbeno, de acuerdo con la distancia de enlace intermedia de un enlace sencillo y doble, que sería responsable de la importante estabilización observada.

El alargamiento de la cadena al pasar al etilcarbeno, no introduce ningún efecto de este tipo; no se observa una nueva cesión de carga desde el grupo metilo y por esta razón la estabilización de la molécula es comparable a la obtenida por las reglas de aditividad de hidrocarburos.

#### 4.4.2. Características generales de la reordenación intramolecular de los alquilcarbenos en estado singlete

De los resultados expuestos en los apartados anteriores sobre la inserción intramolecular del carbono divalente del metil y etilcarbeno en un enlace C - H, pueden deducirse una serie de características comunes a las tres reacciones estudiadas.

1) El carbono divalente del carbeno posee un AO  $p_{\pi}$ , prácticamente vacante al comienzo de la reacción, que juega un papel fundamental en la misma. Se encuentra a partir del análisis de poblaciones de recubrimiento, que dicho AO es el que ataca inicialmente al enlace C - H y propociona el puente para el "salto" del hidrógeno desde un carbono en  $\beta$  o  $\gamma$  hasta el carbono divalente.

La intervención del AO  $p_{\pi}$  se manifiesta de forma diferente en la reordenación a ciclopropano, donde se encuentra que la orientación espacial del AO  $p_{\pi}$ , inicialmen-

te vacante en el efilcarbeno, no es favorable para el ataque al enlace C - H. En este caso se produce una redistribución de la densidad electrónica sobre los AO del carbono divalente de forma que queda vacante un orbital  $p_z$  orientado en una dirección más apropiada y es este AO el que determina el curso de la reacción.

2) Atendiendo a la estereoquímica y las poblaciones de recubrimiento se pueden hacer algunas observaciones acerca del mecanismo de la inserción intramolecular de los carbenos, cuestión que hemos discutido brevemente en la introducción de esta Memoria.

En una zona intermedia de la coordenada de reacción, la estereoquímica de las tres reacciones revela la existencia de una configuración nuclear de los átomos hidrógeno que migra, carbono divalente y carbono en  $\beta$  o en  $\gamma$ , muy próxima a una geometría de tres centros.

En la región correspondiente a la geometría de tres centros indicada, se observa un débil máximo en la curva que representa la suma de las poblaciones de recubrimiento del enlace C - H que se rompe y del enlace C - H que se forma. Salvo en esa zona, la curva es prácticamente plana, lo que indica que la ruptura y formación de los enlaces C - H se produce simultáneamente aunque en la región correspondiente al máximo puede admitirse que la ruptura del enlace tiene lugar más lentamente que la formación del nuevo enlace.

Teniendo en cuenta que para el caso de la inserción intramolecular ambos mecanismos, el que implica un estado de tres centros (1) (54) (55) (56) y el semejante a la sustracción (57) no se diferencian significativamente ni en cuanto a la estereoquímica ni en cuanto a las características de la formación y ruptura de los enlaces, podemos concluir que los resultados son compatibles con ambas interpretaciones del mecanismo de la inserción.

3) Las tres reacciones se dan o bien sin energía de activación o con un valor muy pequeño de la barrera de energía. De aquí se deduce que la reordenación intramolecular será preferida a cualquier otra reacción bimolecular posible de los carbenos.

De la no existencia o bajo valor de la barrera de energía se concluye, por otra parte, que los productos de la isomerización de los alquilcarbenos en estado singlete, deben encontrarse vibracionalmente excitados, ya que a la energía que posee el carbeno se sumará la debida a la exotermicidad de la reacción. Las observaciones experimentales confirman este resultado.

#### 4.4.3. Inserción en $\beta$ y en $\gamma$ en el etilcarbeno. Comparación cualitativa entre los cálculos teóricos y los datos experimentales

A partir de los resultados obtenidos para los caminos de reacción de las reordenaciones intramoleculares del

etilcarbena a propileno y ciclopropano, es posible dar una interpretación cualitativa de los datos experimentales acerca de la proporción relativa en que se forman propileno y ciclopropano en la fotólisis de diazo-n-propano (17). A presiones del orden de 20 milímetros la relación es de 1/50.

Si identificamos la altura de la barrera de energía del camino de reacción con la energía de activación, encontramos que la reordenación de etilcarbena a ciclopropano presenta una energía de activación de 1,4 kcal/mol; por el contrario la formación de olefina es un proceso que transcurre sin energía de activación.

Por otra parte, la isomerización del carbena a ciclopropano implica movimientos de los átomos más complicados que para el paso a olefina.

La influencia de estos dos efectos sobre las constantes de velocidad de ambos procesos, dentro de las teorías estadísticas, corresponden en el factor exponencial a una reducción de 1/10 para la conversión a ciclopropano respecto a la de propileno debida a la diferencia entre las energías de activación. Además la mayor complejidad en los movimientos de los átomos conducirá a una disminución en el factor preexponencial de la constante de velocidad de la reacción de ciclación. Por consiguiente los cálculos teóricos conducen a conclusiones en concordancia con los datos experimentales.

## VI. CONCLUSIONES

1.- El calor de formación standard de la configuración nuclear más estable del metilcarbeno singlete es de 67,2 kcal/mol.

La estructura está caracterizada por los siguientes parámetros geométricos:

Distancia de enlace carbono-carbono: 1,41 Å.

Distancia de enlace hidrógeno-carbono divalente-carbono: 120°.

Uno de los hidrógenos del grupo metilo se encuentra en el plano determinado por los dos carbonos y el átomo de hidrógeno unido al carbono divalente.

La barrera de rotación interna del grupo metilo se estima en 0,9 kcal/mol.

2.- La reacción de isomerización de metilcarbeno singlete a etileno transcurre sin barrera de energía.

La correlación de MO a lo largo de la reacción muestra que esta isomerización de metilcarbeno se establece entre orbitales igualmente ocupados, como es característico de las reacciones termicamente permitidas.

3.- De acuerdo con la estereoquímica de la reacción no se conserva el plano de simetría presente en el metilcarbeno. En una etapa intermedia de la isomerización de metilcarbeno a etileno, se pone de manifiesto la existencia de una configuración nuclear adecuada para un enlace de tres centros entre los átomos de carbono y el hidrógeno que migra.

4.- El anàlisis de poblaciones de Mulliken indica que la formación y ruptura de los enlaces carbono-hidrógeno, se produce simultaneamente, aunque en la situación próxima a la geometría de tres centros, es ligeramente más rápida la formación que la ruptura de los enlaces.

La aparición del doble enlace entre los átomos de carbono sucede en la etapa final de la reacción.

En la formación del enlace carbono-hidrógeno, la contribución más importante, en los pasos iniciales de la isomerización, procede de la interacción entre el AO  $s$  del hidrógeno y el AO  $p_{\pi}$  del átomo de carbono divalente, que se encuentra vacante en el metilcarbeno.

5.- Si se impone la conservación de un plano de simetría a lo largo de la reacción, aparece una alta barrera de energía para el proceso de isomerización.

6.- El calor de formación standard del etilcarbeno en su configuración nuclear más estable es de 61,3 kcal/mol.

Su estructura geométrica está determinada por los siguientes parámetros:

Distancia de enlace carbono divalente-carbono  $\beta$ :  
1,43 Å.

Distancia de enlace carbono divalente-hidrógeno:  
1,10 Å.

Angulo de enlace hidrógeno-carbono divalente-carbono  $\beta$  : 122,2°.

El àtomo de hidrògeno unido al carbono divalente, se encuentra sobre el plano definido por los tres carbonos; los restantes àtomos de hidrògeno estàn en posiciòn alternada.

La barrera de rotaciòn interna del grupo metilo se evalúa en 1,2 kcal/mol.

- 7.- La inserciòn del carbono divalente del etilcarbeno en un enlace C - H en posiciòn  $\beta$ , que conduce a la formaciòn de propileno, no presenta barrera de energìa.

De la correlaciòn de MO se establece que la reacciòn transcurre con conservaciòn de la configuraciòn electrònica.

- 8.- El camino de reacciòn establecido no conserva el plano de simetrìa molecular.

En una etapa intermedia de la isomerizaciòn de etilcarbeno a propileno, los àtomos carbono divalente, carbono  $\beta$  e hidrògeno que migra, adoptan una configuraciòn pròxima a una geometrìa de tres centros.

- 9.- La reacciòn puede considerarse como concertada en el sentido de que la formaciòn y ruptura de enlaces C - H se produce simultaneamente. Esta caracterìstica conduce a una situaciòn tìpica de un enlace de tres centros.

El doble enlace entre el carbono divalente y el carbono  $\beta$  se forma en la fase final de la reacciòn.

El AO  $p_{\pi}$ , cuya densidad electrònica es practica-

mente nula en el etilcarbano, juega un papel fundamental en la formaci3n del nuevo enlace carbono-hidr3geno.

- 10.- La isomerizaci3n de etilcarbano a ciclopropano, por inserci3n del carbono divalente en un enlace C - H en posici3n  $\gamma$ , presenta una barrera de energa estimada en 1,4 kcal/mol. El m3ximo de energa se localiza al principio de la reacci3n

La correlaci3n de MO se establece entre orbitales de la misma ocupaci3n en el etilcarbano y ciclopropano.

- 11.- Como en la isomerizaci3n a propileno, la reacci3n transcurre sin conservaci3n del plano de simetría molecular, pasando tambien por una configuraci3n nuclear característica de un enlace de tres centros.

- 12.- La ruptura y formaci3n de los enlaces carbono-hidr3geno y el cierre del ciclo, se producen simultaneamente segun se deduce de un an3lisis de poblaciones de recubrimiento.

Un AO  $p_{\sigma}$  del átomo de carbono divalente tiene un papel relevante en la reacci3n de inserci3n. Los movimientos de los átomos en los pasos iniciales de la reacci3n, conducen a una redistribuci3n de la densidad electr3nica entre los AO del carbono divalente. Como resultado de esta redistribuci3n dicho AO  $p_{\sigma}$  queda vacante.

- 13.- La conservaci3n de un plano de simetría en la isomerizaci3n de etilcarbano a ciclopropano, lleva consigo la aparici3n de una alta barrera de energa.

14.- La no existencia de barrera o el bajo valor de la misma, supone que las reacciones de inserción intramolecular del metilcarbeno y etilcarbeno en estado singlete, serán preferidas a cualquier proceso bimolecular. La energía liberada en estas reacciones se depositará sobre los productos dando lugar a especies vibracionalmente excitadas.

La presencia de una barrera de energía y los movimientos más complicados de los átomos para la isomerización a olefina, hacen que esta última reacción se vea favorecida como confirman los datos experimentales.

*Margarita María Muñoz*

VI. APENDICES

## APENDICE I. Campo autoconsistente de Hartree-Fock para capas cerradas

Se resume brevemente la aproximación de Hartree-Fock a fin de definir la notación empleada en el texto y apéndices siguientes.

Se denominan sistemas de capas cerradas los sistemas N-electrónicos en los que pueden suponerse compensados todos los momentos de spin de forma que el momento de spin resultante y su proyección son nulos.

La función de onda total del sistema se construye como un producto antisimetrizado de funciones  $\phi_i^k$  denominadas spin-orbitales, que son el conjunto de funciones propias de un operador  $F_i$ .

$F_i$  se define como suma de operadores monoeléctricos:

$$F_i = \sum_i (H_i^0 + G_i) \quad (I.1)$$

donde

$$H_i^0 = -\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (I.2)$$

incluye la energía cinética de los electrones y la atracción de cada electrón por los núcleos.

$G_i$  es un operador que promedia la repulsión de un electrón en el campo de todos los demás electrones.

Para sistemas de capas cerradas, a cada spin-orbital se la asocian dos electrones de spines opuestos. La fun

ción de onda electrónica total, incluyendo las funciones de spin es:

$$\psi = \mathcal{A}[\phi_{(1)}^1 \alpha \phi_{(2)}^1 \beta \phi_{(3)}^2 \alpha \phi_{(4)}^2 \beta \dots] = \mathcal{A}[\phi_{(1)}^1 \bar{\phi}_{(2)}^1 \phi_{(3)}^2 \dots] \quad (I.3)$$

La energía asociada a cada electrón viene dada por la ecuación de valores propios:

$$F_i \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (I.4)$$

La expresión para la energía total es:

$$E = \sum_P [2 \langle \phi_i^P | H_i^O | \phi_i^P \rangle + \sum_q \langle \phi_i^P | (2J_i^q - K_i^q) | \phi_i^P \rangle] \quad (I.5)$$

$J_i^q$  es un operador dado por

$K_i^q$  es un operador dado por

$r_{ij}$  es la distancia entre los electrones  $i$  y  $j$ ; los índices  $p$  y  $q$  van de 1 a  $N/2$ , siendo  $N$  el número de electrones.

### Método de Roothaan

Las ecuaciones de Hartree-Fock (I.4), pueden resolverse de forma analítica desarrollando los spin-orbitales en términos de una base conocida:

$$\phi_i^P = \sum_q c_{qp} \psi_i^q \quad (I.8)$$

Los coeficientes de esta combinación lineal se determinan por el método variacional imponiendo que hagan mínima la energía total del sistema. Se obtienen a partir de la siguiente ecuación matricial:

$$FC_p - \epsilon SC_q = 0 \quad (I.9)$$

los elementos de  $\mathbb{F}$  son:

$$F_{kl} = \langle v_i^k | F_i | v_i^l \rangle \quad (\text{I.10})$$

donde  $v_k$  y  $v_l$  pertenecen al sistema de base elegido.

$S$  es la matriz de recubrimiento entre los orbitales de base. Cada elemento viene dado por:

$$S_{kl} = \langle v_i^k | v_i^l \rangle \quad (\text{I.11})$$

$C_p$  es un vector columna cuyos elementos son los coeficientes de la combinación lineal de orbitales de base.

(I.9) puede escribirse en forma de ecuación secular:

$$[F - \epsilon S] C_q = 0 \quad (\text{I.12})$$

La resolución de las ecuaciones de Roothaan - (I.12) se hace por un procedimiento iterativo: Se parte de unos coeficientes de prueba con los que se determinan los elementos de la matriz  $F$ . Con dicha matriz se resuelve la ecuación secular obteniéndose unos nuevos coeficientes y repitiéndose el proceso hasta la autoconsistencia.

En términos de las funciones que sirven de base para el desarrollo de los spin-orbitales, la energía electrónica total responde a la expresión:

$$E_{\text{total}} = \sum_i \sum_j c_{\mu i} c_{\nu j} \left\{ H_{ij}^0 + \sum_k \sum_l P_{kl} \left[ (ij,kl) - \frac{1}{2}(ik,jl) \right] \right\} \quad (\text{I.13})$$

$i, j, k, l$  es una forma abreviada de escribir las funciones de base  $v_i^1, v_j^j, v_k^k, v_l^l$  respectivamente.

Los índices  $i, j, k, l$  varían desde 1 a  $m$  siendo  $m$  el número de funciones de base.

$c_{\mu i}$  es el coeficiente de  $v_i$  en el orbital  $\phi^\mu$ .

$$P_{kl} = 2 \sum_{\mu=1}^{N/2} c_{\mu k} c_{\mu l} \quad (\text{I.14})$$

siendo  $N/2$  el número de orbitales ocupados.

$$(ij, kl) = \langle v_{\mu}^i v_{\mu}^j | \frac{1}{r_{\mu X}} | v_X^k v_X^l \rangle \quad (\text{I.15})$$

$$(ik, jl) = \langle v_{\mu}^i v_{\mu}^k | \frac{1}{r_{\mu X}} | v_X^j v_X^l \rangle \quad (\text{I.16})$$

APENDICE II. Càlculo del gradiente de la energía potencial por un método analítico

En el desarrollo que sigue se considera un Hamiltoniano construido dentro de la aproximación Born-Oppenheimer.

El gradiente de la energía potencial viene dado por:

$$\frac{\delta E}{\delta Q_i} = \frac{\delta}{\delta Q_i} \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (\text{II.1})$$

donde  $Q_i$  son las coordenadas nucleares.

Si  $\Psi$  es la función de onda exacta del sistema, según el teorema de Hellman-Feynman:

$$\frac{\delta}{\delta Q_i} \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \langle \Psi | \frac{\delta H}{\delta Q_i} | \Psi \rangle \quad (\text{II.2})$$

Teniendo en cuenta que el Hamiltoniano es la suma de un término electrónico,  $H_{\text{elec}}$ , y otro correspondiente a la repulsión coulombiana internuclear  $V(Q)$ , la ecuación (I.2) puede escribirse:

$$\frac{\delta E}{\delta Q_i} = \langle \Psi | \frac{\delta H_{\text{elec}}}{\delta Q_i} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \frac{\delta V(Q)}{\delta Q_i} | \Psi \rangle \quad (\text{II.3})$$

Si la función de onda es una solución aproximada de la ecuación de Schrödinger, el teorema de Hellman-Feynman ya no es aplicable en general; puede demostrarse, sin embargo, que la función de onda aproximada de Hartree-Fock  $\Psi_{\text{HF}}$ , verifica dicho teorema y puede ser utilizada en el cál-

culo del gradiente evaluando cada uno de los términos de la ecuación (II.3).

$\frac{\delta V(Q)}{\delta Q_i}$  se obtiene analíticamente

$$\langle \psi_{HF} | \frac{\delta V(Q)}{\delta Q_i} | \psi_{HF} \rangle = \sum_J^N \sum_{K \neq J}^N Z_J Z_K \frac{\delta}{\delta Q_i} (R_{JK}^{-1}) \quad (II.4)$$

donde  $R_{JK}$  depende de las coordenadas nucleares.

La situación es diferente para el primer término porque no puede darse una expresión analítica de  $\frac{\delta H_{elec}}{\delta Q_i}$  y el cálculo de

$$\frac{\delta}{\delta Q_i} \langle \psi_{HF} | H_{elec} | \psi_{HF} \rangle$$

se realiza considerando que cada uno de los pequeños desplazamientos de los núcleos de sus posiciones iniciales pueden ser tratados como una perturbación caracterizada por un parámetro  $\lambda$  (93).

Las ecuaciones de Roothaan se escriben poniendo de manifiesto explícitamente la dependencia de todos sus términos con el parámetro  $\lambda$  :

$$F_i(\lambda) C_i(\lambda) = \epsilon_i(\lambda) S(\lambda) C_i(\lambda) \quad (II.5)$$

La energía electrónica total es:

$$E_{electrónica} = \sum_i H_{ii}(\lambda) + \sum_i \epsilon_i(\lambda) \quad (II.6)$$

siendo  $H_{i\bar{i}}$  los elementos de matriz correspondientes al operador monoeléctrico:

$$H_{ii}(\lambda) = C_i^\dagger H^0 C_i \quad (II.7)$$

La derivada respecto a  $\lambda$ :

$$\frac{\delta E}{\delta \lambda} = \sum_i \frac{\delta}{\delta \lambda} H_{ii}(\lambda) + \sum_i \frac{\delta}{\delta \lambda} \epsilon_i(\lambda) \quad (\text{II.8})$$

Para obtener estos términos se desarrollan  $\epsilon_i(\lambda)$  y  $H_{ii}(\lambda)$  de la forma siguiente:

$$\epsilon_i(\lambda) = \epsilon_i^0 + \lambda \epsilon_i^{(1)} + \lambda^2 \epsilon_i^{(2)} + \dots \quad (\text{II.9})$$

$$H_{ii}(\lambda) = H_{ii}^0 + \lambda H_{ii}^{(1)} + \lambda^2 H_{ii}^{(2)} + \dots \quad (\text{II.10})$$

Identificando cada término con los de un desarrollo de Taylor se obtiene que:

$$\epsilon_i^{(1)} = \frac{\delta \epsilon_i(\lambda)}{\delta \lambda}$$

De la misma forma se desarrolla  $F(\lambda)$ ,  $C_i(\lambda)$  y  $S(\lambda)$ . Sustituyendo en las ecuaciones de Roothaan e igualando entre sí los términos de orden cero en  $\lambda$  por una parte y los de primer orden por otra, se obtiene operando, la expresión matricial de  $\epsilon_i$  siguiente:

$$\epsilon_i^{(1)} = C_i^\dagger \left[ \frac{\delta H}{\delta \lambda} - 2\epsilon_i^0 \frac{\delta S}{\delta \lambda} \right] C_i + \sum_{i=1}^{n/2} C_i^\dagger G^{(1)} C_i \quad (\text{II.11})$$

donde todos los términos de la igualdad han sido ya definidos.

Identificando explícitamente la perturbación  $\lambda$  con cada uno de los desplazamientos de los núcleos, se tiene para el gradiente de la energía potencial:

$$\frac{\delta E}{\delta Q_R} = \sum_{i=1}^{n/2} C_i^\dagger \left[ 2 \frac{\delta H}{\delta Q_R} - 2\epsilon_i^0 \frac{\delta S}{\delta Q_R} + \sum_{j=1}^{n/2} \frac{\delta G}{\delta Q_R} \right] C_i + \sum_{J=1}^N \sum_{K \neq J} Z_J Z_K \frac{\delta}{\delta Q_R} (R_{JK}^{-1}) \quad (\text{II.12})$$

que permite obtener el gradiente en términos de expresiones calculadas por métodos ab initio o semiempíricos.

APENDICE III. Cálculo de las constantes de fuerza por un método analítico

La energía total del sistema según se indicó en el apéndice II :

$$E_{\text{Total}} = E_{\text{electronica}} + \sum_J \sum_K Z_J Z_K R_{JK}^{-1} \quad (\text{III.1})$$

Derivando dos veces respecto a las coordenadas nucleares se obtiene:

$$\frac{\delta^2 E_{\text{total}}}{\delta Q_K \delta Q_J} = \frac{\delta^2 E_{\text{elec}}}{\delta Q_K \delta Q_J} + \sum_J \sum_K Z_J Z_K \frac{\delta^2}{\delta Q_K \delta Q_J} (R_{JK}^{-1}) \quad (\text{III.2})$$

Como en el cálculo del gradiente se trata de encontrar expresiones para las derivadas de la energía electrónica. Procediendo de una forma análoga, se tratan las pequeñas variaciones en las coordenadas nucleares  $Q_i$  como una perturbación sobre el sistema, caracterizada por  $\lambda$  (93). En función de esta perturbación las ecuaciones de Roothaan se escriben:

$$F(\lambda) C_i(\lambda) = \epsilon_i(\lambda) S(\lambda) C_i(\lambda) \quad (\text{III.3})$$

sometidas a la condición:

$$C_i^\dagger(\lambda) S(\lambda) C_j(\lambda) = \delta_{ij} \quad (\text{III.4})$$

deducida de la ortogonalidad de los spin-orbitales  $\phi_i$ .

Conviene recordar que  $C_i(\lambda)$  es un vector columna de  $m$  filas, siendo  $m$  el número de orbitales de base. Si  $n$  es el número total de electrones del sistema, el conjunto de los  $n$  vectores columna  $C_i(\lambda)$  definen la matriz  $C$  de dimensiones  $m \times n$ .

Para simplificar las expresiones se hace un cambio de base de forma que los MO  $\phi_i$  que inicialmente están desarrollados como combinación lineal de orbitales atómicos, se escriben ahora como combinación lineal de los propios MO tomados en la configuración nuclear sin perturbar.

$$\phi_i(\lambda) = \Phi(\lambda_0) u_i \quad (\text{III.5})$$

$\Phi(\lambda_0)$  es el vector fila de los n MO sin perturbar.

Este cambio de base es una transformación unitaria por lo cual la energía de los MO  $\epsilon_i(\lambda)$  permanece invariante, mientras que las ecuaciones de Roothaan toman la forma:

$$F(\lambda) u_i(\lambda) = \epsilon_i(\lambda) O(\lambda) u_i(\lambda) \quad (\text{III.6})$$

Cada una de estas matrices están relacionadas con las obtenidas en la base original mediante las siguientes relaciones de transformación:

$$F(\lambda) = C^T F(\lambda) C \quad (\text{III.7})$$

$$O(\lambda) = C^T S(\lambda) C \quad (\text{III.8})$$

$$u_i(\lambda) = [C^{-1}] G_i(\lambda) \quad (\text{III.9})$$

Cuando la perturbación es cero, las ecuaciones de Roothaan se reducen a:

$$F^0 u_i^0 = \epsilon_i^0 I u_i^0 \quad (\text{III.10})$$

donde  $I$  es la matriz identidad y  $u_i^0$  es un vector columna cuyos elementos son todos nulos excepto el de lugar  $i$  que es la unidad. De acuerdo con la igualdad (III.10), la nueva base es

tal que la representación del operador de Fock es diagonal.

Para obtener las segundas derivadas de las energías  $\epsilon_i$  de los MO ocupados, se escriben en serie de potencias de  $\lambda$  :

$$\epsilon_i(\lambda) = \epsilon_i^0 + \lambda \epsilon_i^{(1)} + \lambda^2 \epsilon_i^{(2)} + \dots \quad (\text{III.11})$$

y se identifica  $\epsilon_i^{(2)}$  con  $\frac{\delta^2 \epsilon_i(\lambda)}{\delta \lambda^2}$ .

Desarrollando igualmente las matrices de las ecuaciones de Roothaan:

$$\mathbf{O}(\lambda) = \mathbf{I} + \lambda \mathbf{O}^{(1)} + \lambda^2 \mathbf{O}^{(2)} + \dots \quad (\text{III.12})$$

$$\mathbf{U}_i(\lambda) = \mathbf{U}_i^0 + \lambda \mathbf{U}_i^{(1)} + \lambda^2 \mathbf{U}_i^{(2)} + \dots \quad (\text{III.13})$$

$$\mathbf{F}(\lambda) = \mathbf{F}^0 + \lambda \mathbf{F}^{(1)} + \lambda^2 \mathbf{F}^{(2)} + \dots \quad (\text{III.14})$$

De acuerdo con la teoría de perturbaciones se substituyen las expresiones anteriores en las ecuaciones de Roothaan y se igualan entre sí los términos de las potencias de  $\lambda$  correspondientes.  $\epsilon_i^{(2)}$  se obtienen a partir de los términos de segundo orden en  $\lambda$ . La ecuación matricial que resulta es:

$$\begin{aligned} (\mathbf{F}^{(0)} - \epsilon_i^{(0)} \mathbf{I}) \mathbf{U}_i^{(2)} = & (\epsilon_i^0 \mathbf{O}^{(2)} + \epsilon_i^{(1)} \mathbf{O}^{(1)} + \epsilon_i^{(2)} \mathbf{I} - \mathbf{F}^{(2)}) \mathbf{U}_i^{(0)} + \\ & + (\epsilon_i^0 \mathbf{O}^{(1)} + \epsilon_i^{(1)} \mathbf{I} - \mathbf{F}^{(1)}) \mathbf{U}_i^{(1)} \end{aligned} \quad (\text{III.15})$$

De esta ecuación multiplicando a la izquierda por el vector transpuesto de  $\mathbf{U}_i^0$  se obtiene operando:

$$\begin{aligned} \epsilon_i^{(2)} = & \mathbf{U}_i^{0t} \mathbf{F}^{(2)} \mathbf{U}_i^0 - \epsilon_i^0 \mathbf{U}_i^{0t} \mathbf{O}^{(2)} \mathbf{U}_i^0 - \epsilon_i^{(1)} \mathbf{U}_i^{0t} \mathbf{O}^{(1)} \mathbf{U}_i^0 = \\ = & \mathbf{F}_{ii}^{(2)} - \epsilon_i^0 \mathbf{O}_{ii}^{(2)} - \epsilon_i^{(1)} \mathbf{O}_{ii}^{(1)} \end{aligned} \quad (\text{III.16})$$

La segunda derivada de la energía total electrónica toma la forma:

$$\frac{\delta^2 E_{elec}}{\delta \lambda^2} = \sum_i^{n/2} \frac{\delta^2 H_{ii}}{\delta \lambda^2} + \sum_i^{n/2} \frac{\delta^2 \epsilon_i}{\delta \lambda^2} = \sum_i^{n/2} H_{ii}^{(2)} + \sum_i^{n/2} (F_{ii}^{(2)} - \epsilon_i^0 O_{ii}^{(2)} - \epsilon_i^{(1)} O_{ii}^{(1)}) \quad (III.17)$$

donde la sumatoria se extiende sobre todos los MO ocupados.

Los términos de la última igualdad son primeras y segundas derivadas de los elementos de matriz correspondientes al operador  $F$  y de las integrales de recubrimiento, y su cálculo puede hacerse o bien por un procedimiento ab initio o bien sustituyendo dichos elementos de matriz por expresiones semiempíricas y derivando tales expresiones.

Si se intentan aplicar las expresiones anteriores eligiendo un sistema de base formado por orbitales de Slater, al calcular los elementos de la matriz aparecen integrales del tipo

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \chi_A(n, l, m, k) \chi_B(n', l', m', k',) d\tau$$

Para ciertos valores de los números cuánticos que definen al orbital, el integrando tiene polos y la integral diverge.

Este resultado nos indica que los orbitales de Slater, utilizados habitualmente en los métodos semiempíricos, no son adecuados para esta formulación.

BIBLIOGRAFIA

1. Kirmse, W.: "Carbene Chemistry" 2ª ed., Academic Press, Nueva York, 1971
2. Gilchrist, T. L. y Rees, C.W.: "Carbenes, nitrenes y arynes", Nelson, Londres, 1973
3. Norrish, R.G.W., Crone, H.G. y Saltmarsh, O.: J. Chem. Soc., 1533 (1933)
4. Norrish, R.G.W. y Kinkbride, F.W.: J. Chem. Soc., 119 (1933)
5. Herzberg, G. y Shoosmith, J.: Nature (London), 183, 1801 (1959)
6. Gibbons, W.A. y Trozzolo, A.M.: J. Amer. Chem. Soc., 88, 172 (1966)
7. Trozzolo, A.M. y Gibbons, W.A.: J. Amer. Chem. Soc., 89, 239 (1967)
8. Merem, A.J. y Travis, D.N.: Can. J. Phys., 44, 1541 (1966)
9. Venkateswarlu, P.: Phys. Rev., 77, 79 (1950)
10. Andrews, F.B. y Barrow, R.F.: Nature (London), 165, 890 (1950)
11. Strachan, A.N. y Thornton, D.E.: J. Phys. Chem., 70, 952 (1966)
12. Haller, T. y Srinivasan, R.: J. Amer. Chem. Soc., 87, 1144 (1965)

13. Moore, C.B. y Pimentel, G.C.: J. Chem. Phys., 41, 3504 (1964)
14. Atkinson, B. y McKeagan, D.: Chem. Comm., 189 (1966)
15. en W. Kirmse, op. cit.
16. Pomarantz, M. y Witherup, T.H.: J. Amer. Chem. Soc., 95, 5977 (1974)
17. Figuera, J.M., Fernández, E. y Avila, M.J.: J. Phys. Chem., 78, 1348 (1974)
18. Kibby, C.L. y Kistiakowsky, G.B.: J. Phys. Chem., 70, 126 (1966)
19. Frey, H.M.: J. Chem. Soc. 2293 (1962)
20. Figuera, J.M., Pérez, J.M. y Wolff, A.P.: J. Chem. Soc. Faraday I, en prensa.
21. Herzberg, G.: Proc. Roy. Soc., A262, 291 (1961)
22. Herzberg, G. y Johns, J.W.C.: Proc. Roy. Soc., A295, 107 (1966)
23. Walsh, A.D.: J. Chem. Soc., 2260 (1953)
24. Foster, J.M. y Boys, S.F.: Rev. Mod. Phys., 32, 305 (1960)
25. Harrison, J.F. y Allen, L.C.: J. Amer. Chem. Soc., 91, 807 (1969)
26. Bender, R.A. y Schaeffer III, H.F.: J. Amer. Chem. Soc., 92, 4984 (1970)

27. Bernheim, R.A., Bernard, H.W., Wang, P.S., Wood, L.S. y Skell, P.S.: J. Chem. Phys., 53, 1280 (1970)
28. Wasserman, E., Yager, W.A. y Kuck, V.J.: Chem. Phys. Letters, 7, 409 (1970)
29. Wasserman, E., Kuck, V.J., Hutton, R.S. y Yager, W.A.: J. Amer. Chem. Soc., 92, 7491 (1970)
30. Herzberg, G. y Johns, J.W.C.: J. Chem. Phys., 54, 2276 (1971)
31. Bender, C.F., Schaefer III, H.F., Franceschetti, D.R. y Allen, L.C.: J. Amer. Chem. Soc., 94, 6888 (1972)
32. Merer, A.J. y Travis, D.N.: Can. J. Phys., 44, 525 (1966)
33. Mathews, C.W.: J. Chem. Phys., 45, 1068 (1966)
34. Mathews, C.W.: Can. J. Phys., 45, 2355 (1967)
35. Powell, F.X. y Lide, D.R.: J. Chem. Phys., 45, 1067 (1966)
36. Sachs, L.M., Geller, M. y Kaufman, J.J.: J. Chem. Phys., 51, 2771 (1969)
37. Harrison, J.F.: J. Amer. Chem. Soc., 93, 4112 (1971)
38. Menéndez, V. y Figueroa, J.M.: An. Quim., 69, 1 (1973)
39. Hoffmann, R., Weiss, G.D. y Van Dine, G.W.: J. Amer. Chem. Soc., 90, 1485 (1968)
40. Csizmadia, I.G., Gunning, H.E., Gasavi, R.K. y Strausz, O.P.: J. Amer. Chem. Soc., 95, 133 (1973)

41. Harrison, J.F., en "Carbene Chemistry" 2ª ed., Academic Press, Nueva York, 1971
42. Frey, H.M.: Progr. React. Kinet., 2, 131 (1964)
43. Bell, J.A.: Progr. Phys. Org. Chem., 2, 1 (1964))
44. Maitland Jones y Moss, R.A.: "Carbenes", Wiley y Sons, Nueva York, 1973
45. Gesser, H. y Steaci, E.W.R.: Can. J. Chem., 34, 113 (1956)
46. Chanmugann, J. y Burbon, M.: J. Amer. Chem. Soc., 78, 509 (1956)
47. von E. Doering, W., Buttery, R.G., Langulin, R.G. y Chandhuri, N.: J. Amer. Chem. Soc., 78, 3224 (1956)
48. Frey, H.M. y Kistiakowsky, G.B.: J. Amer. Chem. Soc., 79, 6373 (1957)
49. Bell, J.A. y Kistiakowsky, G.B.: J. Amer. Chem. Soc., 84, 3417 (1962)
50. Duncan, F.J. y Cvetanovic, R.J.: J. Amer. Chem. Soc., 84, 3593 (1962)
51. Norrish, W. y Porter, G.: Disc. Faraday Soc., 2, 97 (1947)
52. Etter, R.M., Skovronek, H.S. y Skell, P.S.: J. Amer. Chem. Soc., 81, 1008 (1959)
53. Richardson, D.B., Simmons, M.C. y Dvorétsky, I.: J. Amer. Chem. Soc., 82, 5001 (1960)
54. Skell, P.S. y Woodworth, R.C.: J. Amer. Chem. Soc., 78, 4496 (1956)

55. Woodorth, R.C. y Skell, P.S.: J. Amer. Chem. Soc., 81, 3383 (1959)
56. Kollmar, H.: J. Amer. Chem. Soc., 95, 966 (1973)
57. Benson, S.W.: Advances in Photochem., 2, 1 (1964)
58. De More, W.B y Benson, S.W.: Advances in Photochem., 2, 219 (1964)
59. Dobson, R.C., Hayes, D.M y Hbfffmann, R.: J. Amer. Chem. Soc., 93, 6188 (1971)
60. Bodor, N., Dewar, M.J.S. y Wasson, J.S.: J. Amer. Chem. Soc., 94, 9095 (1972)
61. Coulson, C.A.: Disc. Faraday Soc., 2, 9 (1947)
62. Fukui, K., Yonezawa, T. y Shingu, H.: J. Chem. Phys., 20, 722 (1952)
63. Fukui, K., Yonezawa, T., Nagata, C. y Shingu, H.: J. Chem. Phys., 22, 1433 (1954)
64. Laidler, K.J.: "Theories of Chemical Reaction Rates", McGraw-Hill book Co., Nueva York, 1971
65. Krauss, M.: Ann. Rev. Phys. Chem., 21, 39 (1970)
66. Heitler, H. y London, F.: Z. Physik, 44, 455 (1927)
67. Hirschfelder, J.O., Eyring, H. y Rosen, N.: J. Chem. Phys., 4, 121 (1936)
68. Glasstone, S., Laidler, K.J. y Eyring, H.: "The theory off

- Rate Processes", McGraw-Hill book Co., Nueva York, 1941
69. Hehre, J., Stewart, R.F. y Pople, J.A.: J. Chem. Phys., 51, 2657 (1969)
70. Salem, L.: J. Amer. Chem. Soc., 96, 3486 (1974)
71. Nesbet, R. K.: Rev. Mod. Phys., 35, 552 (1963)
72. Fink, W.H.: J. Amer. Chem. Soc., 94, 1073, 1078 (1972)
73. Hsu, K., Buenker, R.J. y Peyerimhoff, S.D.: J. Amer. Chem. Soc., 94, 5639 (1972)
74. Shih, S., Buenker, R.J., Peyerimhoff, S.D. y Michejda, Ch. J.: J. Amer. Chem. Soc., 94, 7620 (1972)
75. McWeeny, R.: Proc. Roy. Soc., A227, 288 (1955)
76. van der Lugt, W.Th.A.M. y Gosterhoff, L.J.: J. Amer. Chem. Soc., 91, 6042 (1969)
77. Ladner, R.C. y Goddard III, W.A.: J. Chem. Phys., 51, 1073 (1969)
78. Born, M. y Kuang, K.: "Dynamical Theory of Crystal Lattice", Oxford University Press, 1954
79. Teller, E.: J. Phys. Chem., 41, 109 (1937)
80. Morokuma, K. y George, J.F.: J. Chem. Phys., 59, 1959 (1973)
81. Michl, J.: Fortschr. Chem. orsch., 46, 1 (1974)
82. Herzberg, G. y Longuet-Higgins, H.C.: Disc. Faraday Soc., 35, 77 (1963)

83. Jortner, J., Rice, S.A. y Hochstrasser. R. M.: Advances in Photochem., 7, 149 (1969)
84. George, T.F., Morokuma, K. y Liu, Y.W.: Chem. Phys. Letters, 30, 54 (1974)
85. Dewar, M.J.S.: J. Amer. Chem. Soc., 74, 3341 (1952)
86. Dewar, M.J.S.: "The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry", McGraw-Hill book Co., Nueva York, 1969
87. Hudson, R.F. y Klopman, G.: Theoret. Chim. Acta, 8, 165 (1967)
88. Hudson, R.F.: Angew. Chem. Intern. Ed., 12, 36 (1973)
89. Fukui, K.: Fortsch. Chem. Forsch., 15, 1 (1970)
90. Murrell, I.N. y Laidler, K.J.: Trans. Faraday Soc., 64, 371 (1968)
91. McIver, J.W. y Komornicki, A.: Chem. Phys. Letters, 10, 303 (1971)
92. McIver, J.W. y Komornicki, A.: J. Amer. Chem. Soc., 94, 2625 (1972)
93. Gernatt, J. y Mills, I.M.: J. Chem. Phys., 49, 1719 (1968)
94. Komornicki, A. y McIver, J.W.: J. Amer. Chem. Soc., 95, 4512 (1973)
95. Komornicki, A. y McIver, J.W.: J. Amer. Chem. Soc., 96, 5798 (1974)
96. Simonetta, M.: Fortsch. Chem. Forsch., 42, 1 (1973)
97. McIver, J.W.: Accounts Chem. Res., 7, 72 (1974)

98. Baskin, C., Bender, Ch.F., Bauschlicher, C.W. y Schaefer III H.F.: J. Amer. Chem. Soc., 96, 2709 (1974)
99. Salem, L.: J. Amer. Chem. Soc., 90, 543 (1968)
100. Salem, L.: J. Amer. Chem. Soc., 90, 553 (1968)
101. Devaquet, A. y Salem, L.: J. Amer. Chem. Soc., 91, 3793 (1969)
102. Messiah, A.: "Mecànica Cuàntica", Vol. 2, Tecnos, Madrid, 1964, pàg. 715
103. Emedocles, P.: Theoret. Chim. Acta, 13, 139 (1969)
104. Emedocles, P.: Int. J. Quantum Chem., 2S, 47 (1969)
105. Menéndez, V. y Figuera, J.M.: Chem. Phys. Letters, 18, 426 (1973)
106. Bodor, N. y Dewar, M.J.S.: J. Amer. Chem. Soc., 94, 9103 (1972)
107. Bodor, N., Dewar, M.J.S. y Maksic, Z.B.: J. Amer. Chem. Soc., 95, 5245 (1973)
108. Murrell, J.N., Brian Pedley, J. y Suloyman Durmaz: J. Chem. Soc. Faraday II, 69, 1370 (1973)
109. van der Meer, K. y Mulder, J.J.C.: Theoret. Chim. Acta, 37, 159 (1975)
110. Wigner, Z. y Witmer, E.E.: Z. Physik, 51, 859 (1928)
111. Woodward, R.B. y Hoffmann, R.: J. Amer. Chem. Soc., 87, 395 (1965)
112. Woodward, R.B. y Hoffmann, R.: J. Amer. Chem. Soc., 87, 2046 (1965)

113. Woodward, R.B. y Hoffmann, R.: J. Amer. Chem. Soc., 87, 2511 (1965)
114. Woodward, R.B. y Hoffmann, R.: Angew. Chem. Intern. Ed., 8, 781 (1969)
115. Roothaan, C.C.: Rev. Mod. Phys., 23, 69 (1951)
116. Silver, D.M.: J. Amer. Chem. Soc., 96, 5959 (1974)
117. Cotton, F.A.: "Chemical Applications of Group Theory", Interscience, Nueva York, 1963
118. Cusachs, L.C., Krieger, M. y McCurdy, C.W.: Int. J. Quantum Chem., 3S, 67 (1969)
119. Polanyi, J.C. y Rosner, S.D.: J. Chem. Phys., 38, 1028 (1963)
120. Wall, F.T. y Porter, R.N.: J. Chem. Phys., 39, 3112 (1963)
121. Porter, R.N. y Karplus, M.: J. Chem. Phys., 40, 1105 (1964)
122. Levine, R.D.: "Quantum Mechanics of Molecular Rate Processes", Oxford, Clarendon Press, 1969
123. Jean, Y. y Chapuissat, X.: J. Amer. Chem. Soc., 96, 6911 (1974)
124. Raff, L.M., Stivers, L., Porter, R.N., Tompson, D.L. y Sims, L.B.: J. Chem. Phys., 52, 3449 (1970)
125. Porter, R.N., Tompson, D.L. y Sims, L.B.: J. Amer. Chem. Soc., 92, 3208 (1970)
126. Sullivan, J.H.: J. Chem. Phys., 46, 73 (1967)
127. Hoffmann, R.: J. Chem. Phys., 49, 3739 (1968)

128. Cusachs, L.C., Krieger, M. y McCurdy, C.W.: J. Chem. Phys., 49, 3740 (1968)
129. Dewar, M.J.S., Kirschner, S., Kollmar, H.W. y Wade, L.E.: J. Amer. Chem. Soc., 96, 5244 (1974)
130. Kutzelnigg, W.: Fortschm. Chem. Forsch., 41, 31 (1973)
131. Freed, K.F.: J. Chem. Phys., 60, 1765 (1974)
132. Sinanouđlu, O. y Pamuk, H.Ö.: J. Amer. Chem. Soc., 95, 5435 (1973)
133. Alper, J.S.: J. Chem. Phys., 59, 1726 (1973)
134. Dewar, M.J.S.: Fortschr. Chem. Forsch., 23, 1 (1971)
135. Klopman, G. y O Leary, B.: Fortschr. Chem. Forsch., 15, 445 (1970)
136. Westhaus, P., Bradford, E.G. y Hall, D.: J. Chem. Phys., 62, 1607 (1975)
137. Pople, J.A., Santry, D.P. y Segal, G.A.: J. Chem. Phys., 43, 5129 (1965)
138. Baird, N. y Dewar, M.J.S.: J. Chem. Phys., 50, 1262 (1969)
139. Pople, J.A., Beveridge, D.L. y Dobosh, P.A.: J. Chem. Phys., 47, 2026 (1967)
140. Box, M.J., Davis, D. y Swan, W.H.: "Non-Linear Optimization Techniques", I.C.I. Monograph no. 5, Oliver y Boyd Ltd., Edimburgo y Londres, 1969
141. Powell, M.J.D.: SIAM Review, 12, 79 (1970)
142. Garton, D. y Sutcliffe, B.T.: "Direct Minimization Methods

in Quantum Chemistry" en Theoretical Chemistry Volume I en Specialist Chemical Report (1974)

143. Dewar, M.J.S. y Haselbach, E.: J. Amer. Chem. Soc., 92,
144. Bodor, N., Dewar, M.J.S. y Haselbach, E.: J. Amer. Chem. Soc., 92, 3854 (1972)
145. Chung, A.L.H. y Dewar, M.J.S.: J. Chem. Phys., 42, 756 (1965)
146. Mulliken, R.S., Rieke, C.A., Orloff, D. y Orloff, H.: J. Chem. Phys., 17, 1248 (1949)
147. Bingham, R.C., Dewar, M.J.S. y Lo, D.H.: J. Amer. Chem. Soc., 97, 1285 (1975)
148. Nelder, J.A. y Mead, R.: The Computer Journal, 7, 308
149. Chandler, J.P.: Programa QCPE 66, "Quantum Chemistry Program Exchange"
150. Altman, J.A., Csizmadia, I.G. y Yates, K.: J. Amer. Chem. Soc., 96, 4196 (1974)
151. Hammond, G.S.: J. Amer. Chem. Soc., 77, 334 (1955)
152. Mulliken, R.S.: J. Chem. Phys., 23, 1833 (1955)
153. Kaldor, U. y Shavitt, I.: J. Chem. Phys., 48, 191 (1968)
154. Salem, L. y Rowland, C.: Angew. Chem. Intern. Ed., 11, 92 (1972)
155. Horsley, J.A., Jean, Y., Moser, C., Salem, L., Stevens, R. M. y Wright, J.S.: J. Amer. Chem. Soc., 94, 279 (1972)
156. Hoffmann, R.: J. Amer. Chem. Soc., 90, 1475 (1968)

157. Rabinovitch, B.S., Schlag, E.W. y Wiberg, K.B.: J. Chem. Phys., 28, 504 (1958)
158. Benson, S.W.: J. Chem. Phys., 34, 521 (1961)
159. Salem, L.: Bull. Soc. Chim. France, 3161 (1970)
160. Buenker, R.J. y Peyerimhoff, S.D.: J. Phys. Chem., 73, 1299 (1969)
161. "Handbook of Chemistry and Physics" 46<sup>a</sup> ed., The Chemical Rubber Co., 1965, pàg. 51

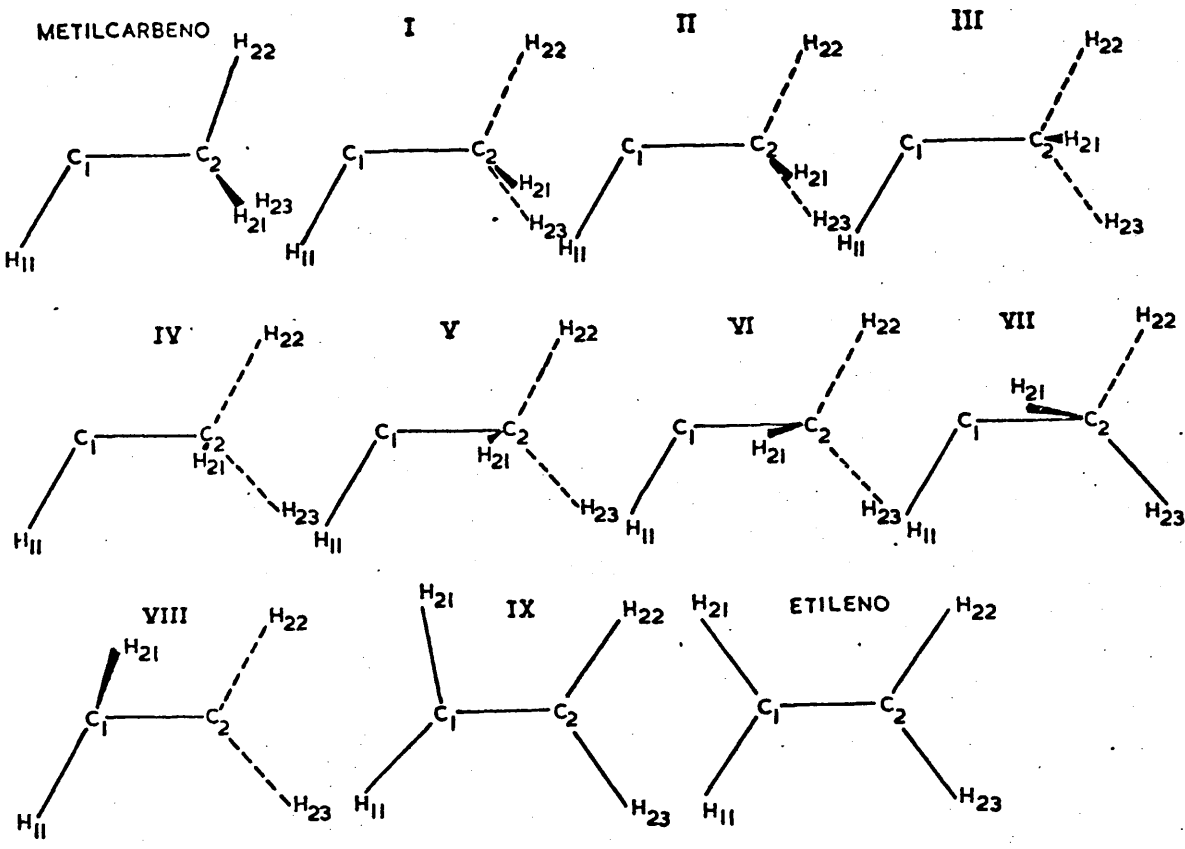


FIGURA 4. Geometrías moleculares de las estructuras consideradas en el camino de reacción metilcarbena---etileno.

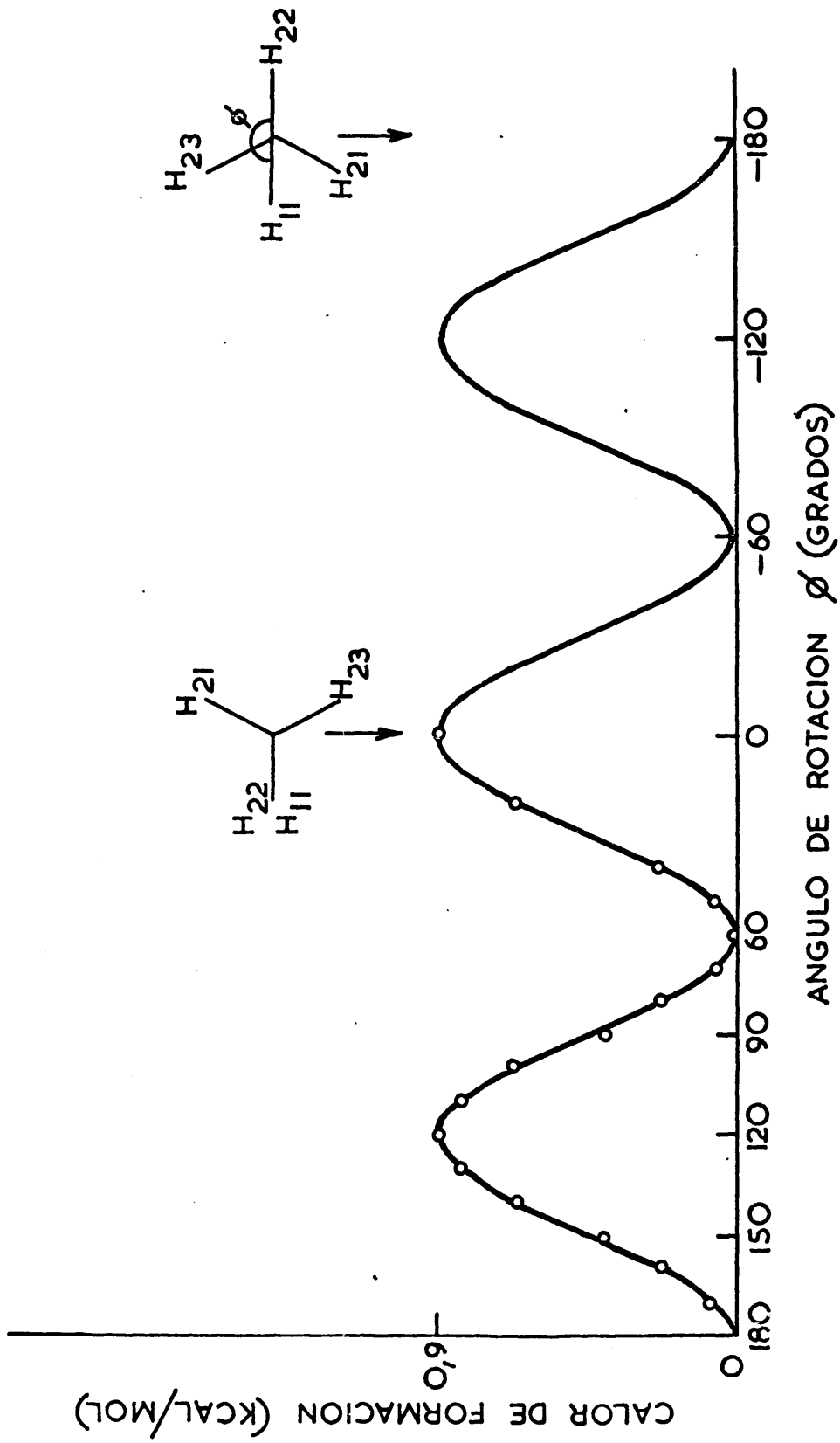


FIGURA 5. Rotación interna del grupo metilo en el metilcarbeno. El cero del calor de formación se sitúa en 66,9 kcal/mol. La numeración de los átomos es la que se indica en la figura 4.

60  
50  
40  
30  
20  
10

CALOR DE FORMACION (KCAL/MOL)

0 I II III  
METILCARBENO

IV V VI VII VIII IX  
COORDENADA DE REACCION

ETILENO

FIGURA 6. Camino de reacción calculado para la isomerización metilcarbeno  $\rightarrow$  etileno.

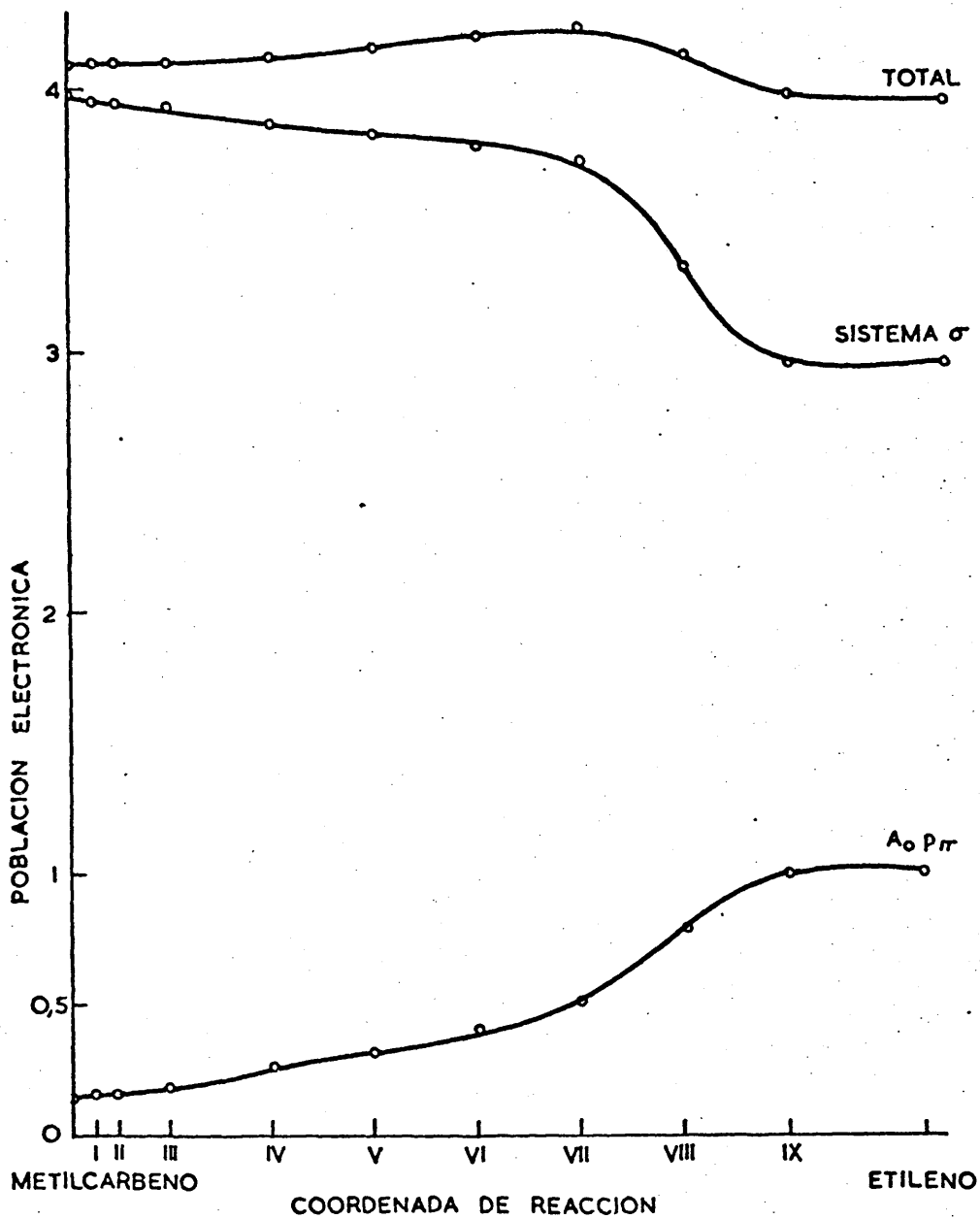


FIGURA 8. Población electrónica sobre el AO  $p_{\pi}$ , sistema  $\sigma$  ( $s, p_x, p_y$ ) y total del carbono divalente.

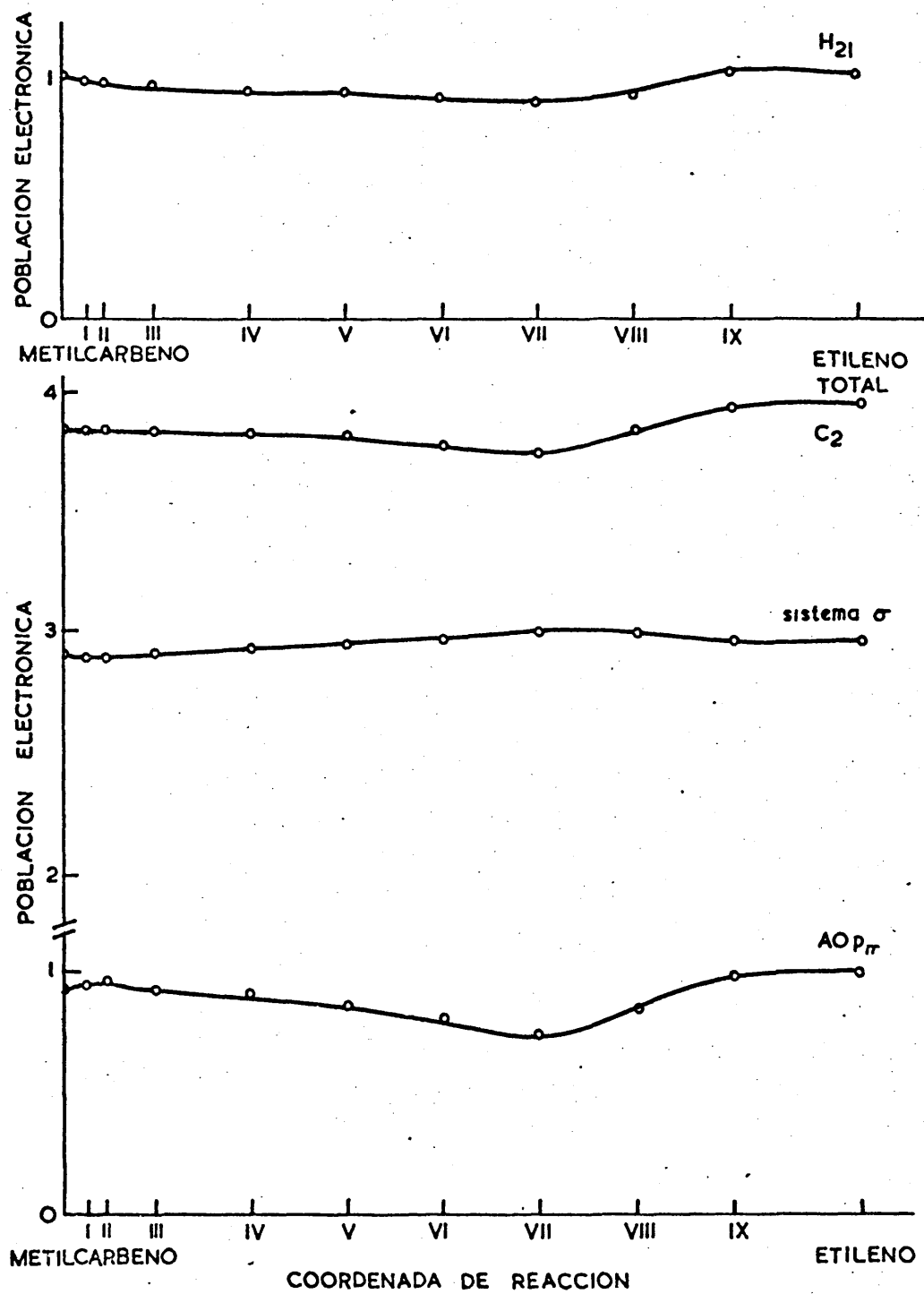


FIGURA 9. Poblaciones electrónicas sobre el átomo H<sub>21</sub> y sobre el AO p<sub>π</sub>, sistema  $\sigma$  y total del átomo C<sub>2</sub>. La numeración de los átomos es la indicada en la figura 4.

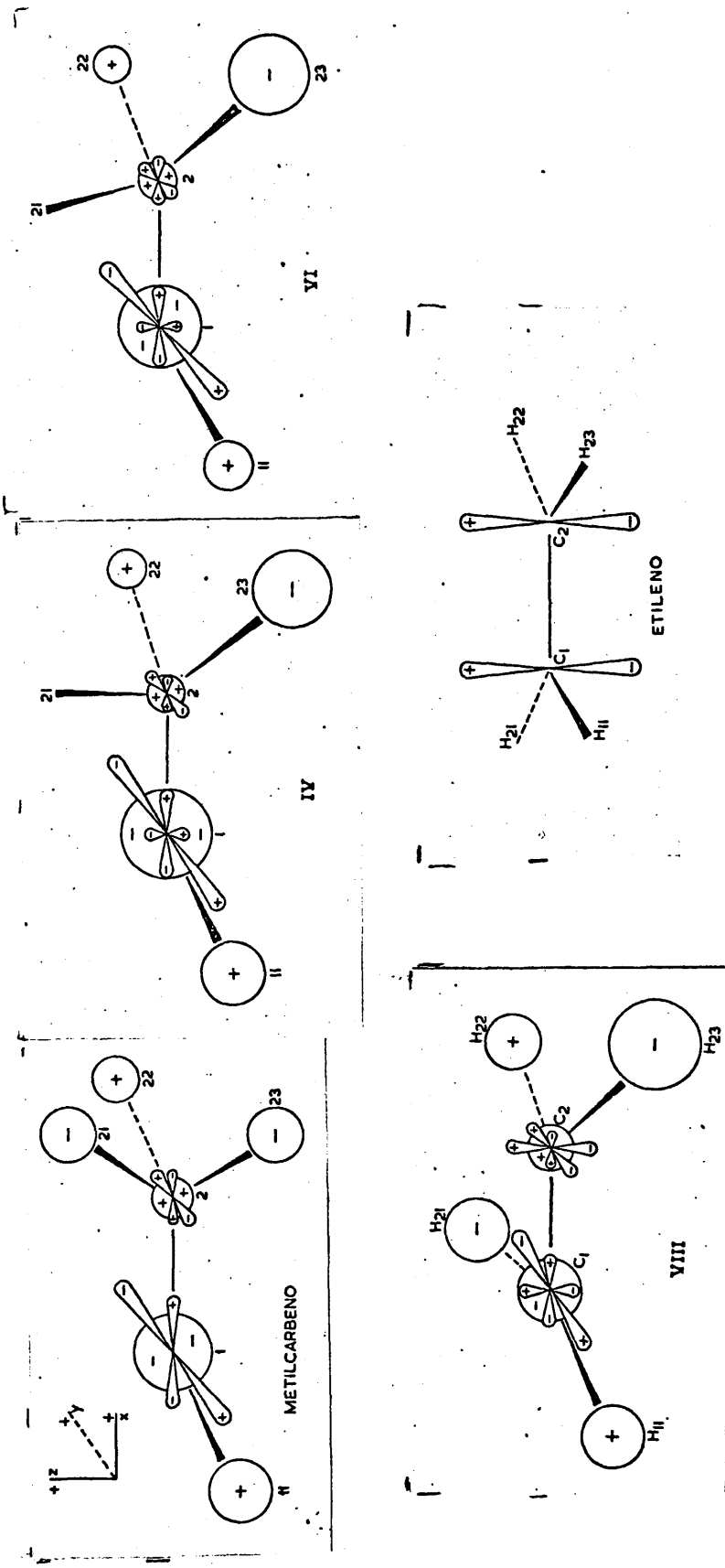


FIGURA 10. Representación del HOMO a lo largo del camino de reacción.

Los lóbulos son aproximadamente proporcionales a los valores de los coeficientes de los AO.

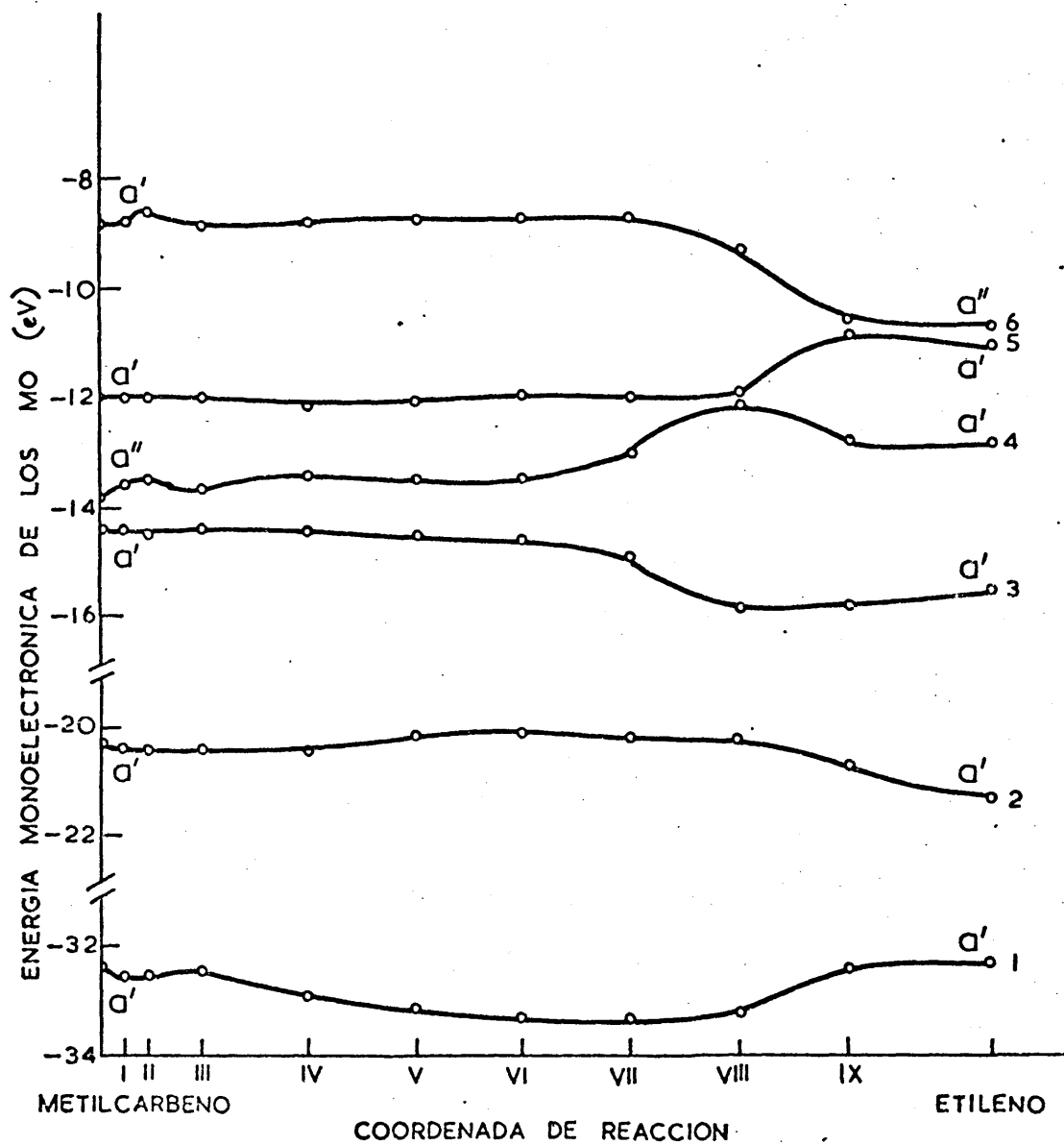


FIGURA 11. Variación de la energía de los MO ocupados a lo largo de la reacción. Los MO en reactante y producto se clasifican con respecto a la reflexión sobre el plano definido por los dos átomos de carbono y el hidrógeno unido al carbono divalente.

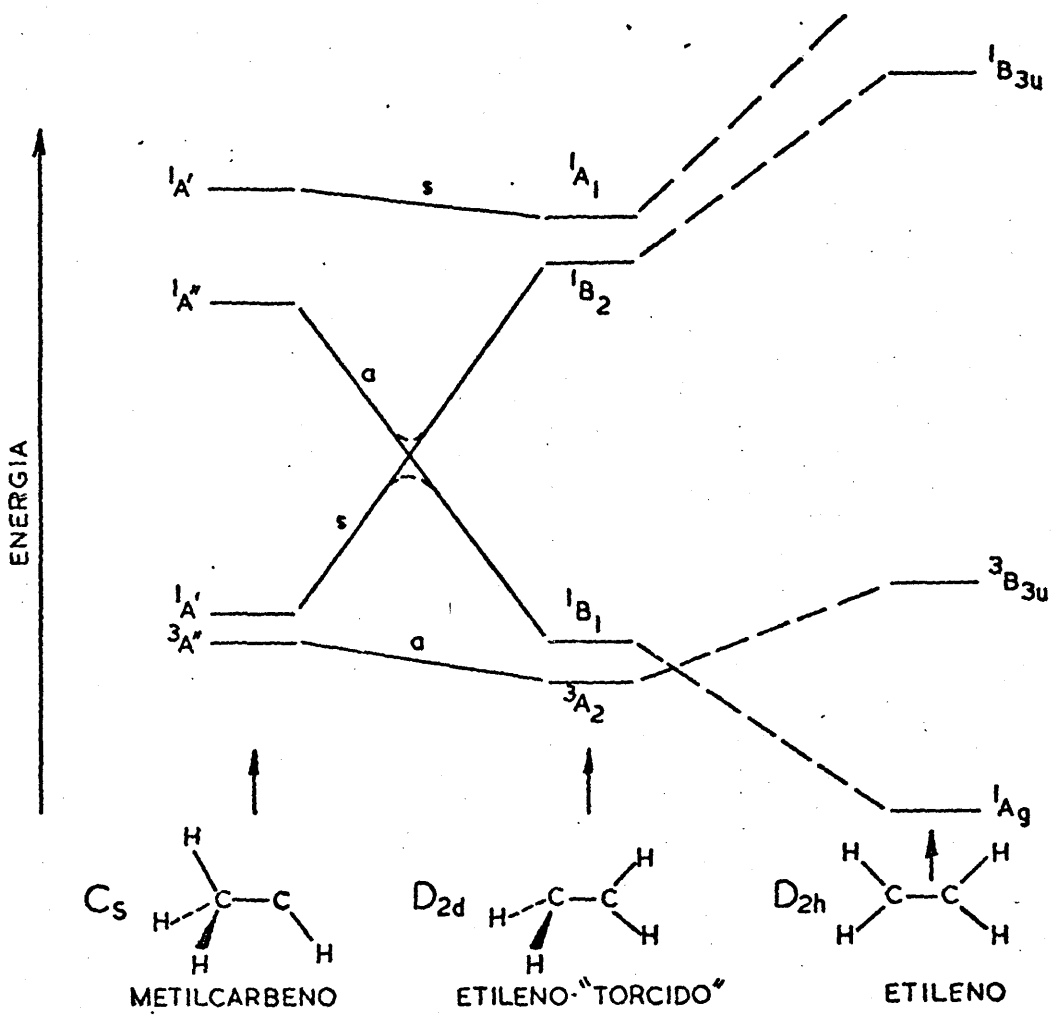


FIGURA 12. Correlación de estados electrónicos conservando un plano de simetría en la reacción metilcarbeno  $\rightarrow$  etileno.

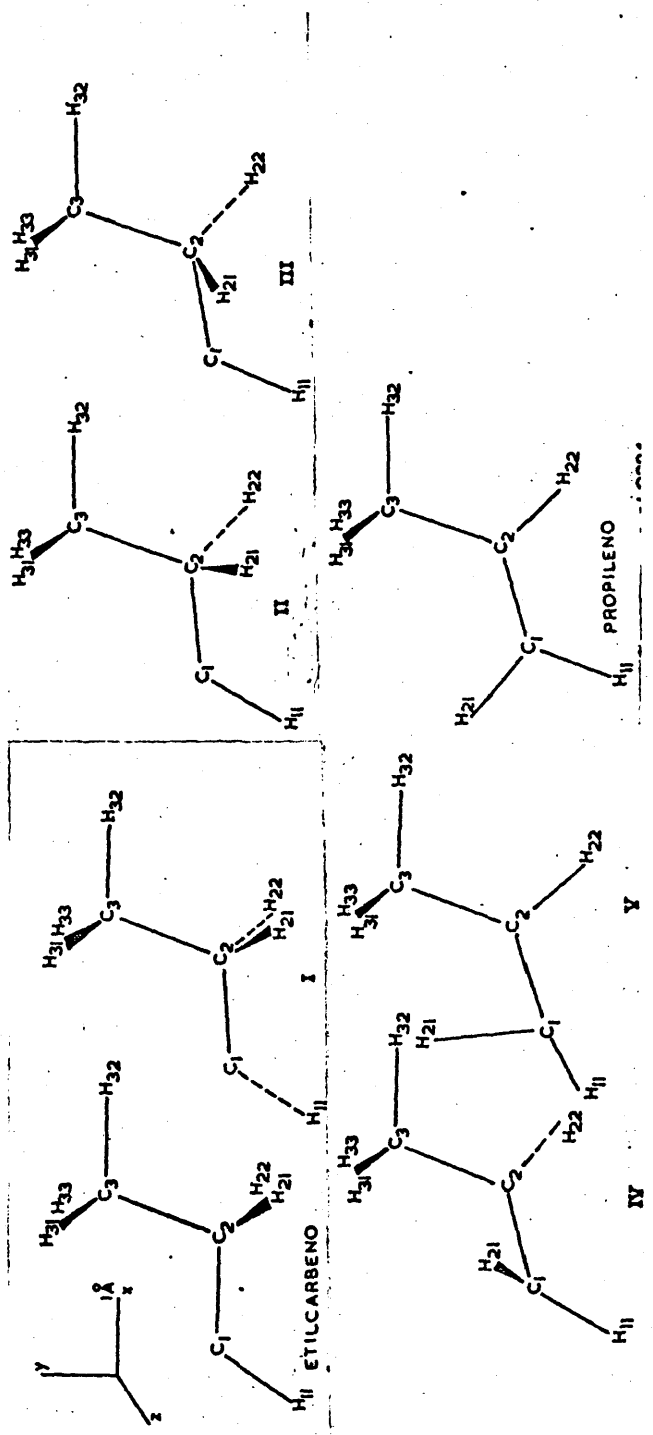


FIGURA 13. Geometrías moleculares de las estructuras consideradas en el camino de  
 reacción etilcarbena-propileno.

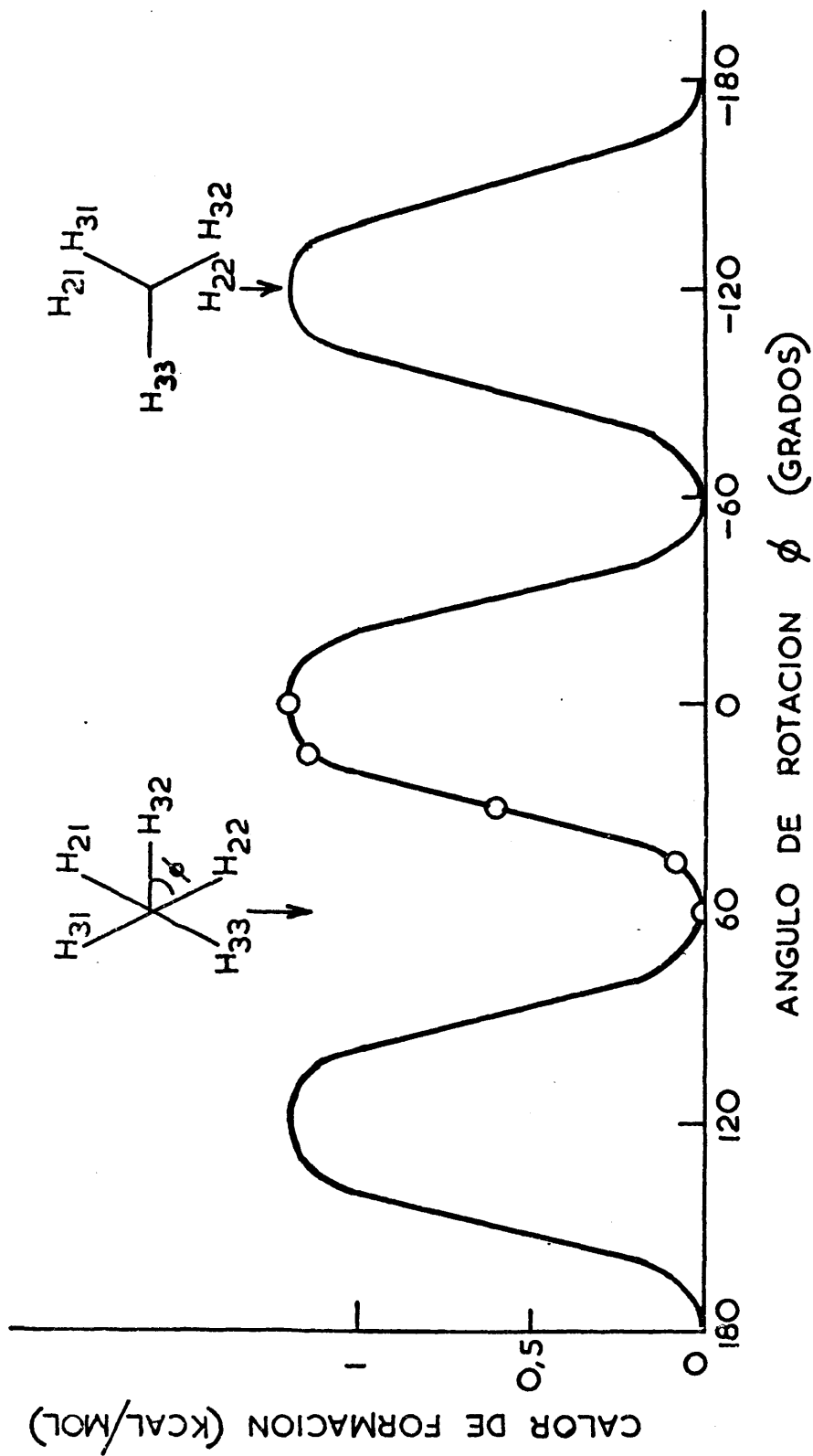


FIGURA 14. Rotación interna del grupo metilo en el etilcarbeno. El cero del calor de formación se sitúa en 61,3 kcal/mol. La numeración de los átomos es la que se indica en la figura 13.

60  
50  
40  
30  
20  
10  
0

CALOR DE FORMACION (KCAL/MOL)

ETILCARBENO      I      II      III      IV      V      PROPILENO

COORDENADA DE REACCION

FIGURA 15. Camino de reaccion calculado para la isomerizacion etilcarbeno  $\rightarrow$  propileno.

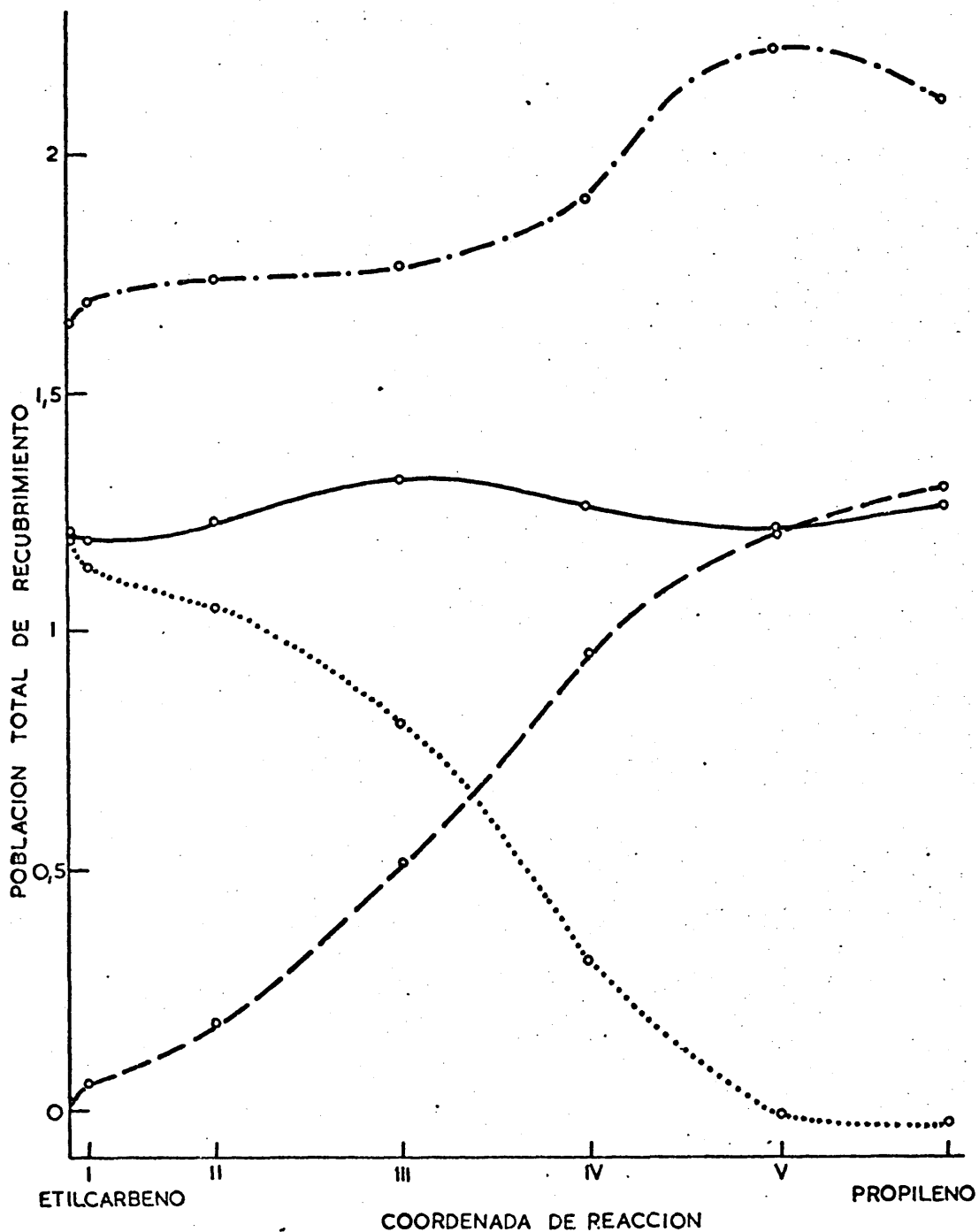


FIGURA 16. Poblaciones totales de recubrimiento

- - - C<sub>1</sub> y H<sub>21</sub>      ..... C<sub>2</sub> y H<sub>21</sub>  
 - - - - C<sub>1</sub> y C<sub>2</sub>      — Suma de C<sub>1</sub>-H<sub>21</sub> y C<sub>2</sub>-H<sub>21</sub>

La numeración de los átomos es la indicada en la figura 13.

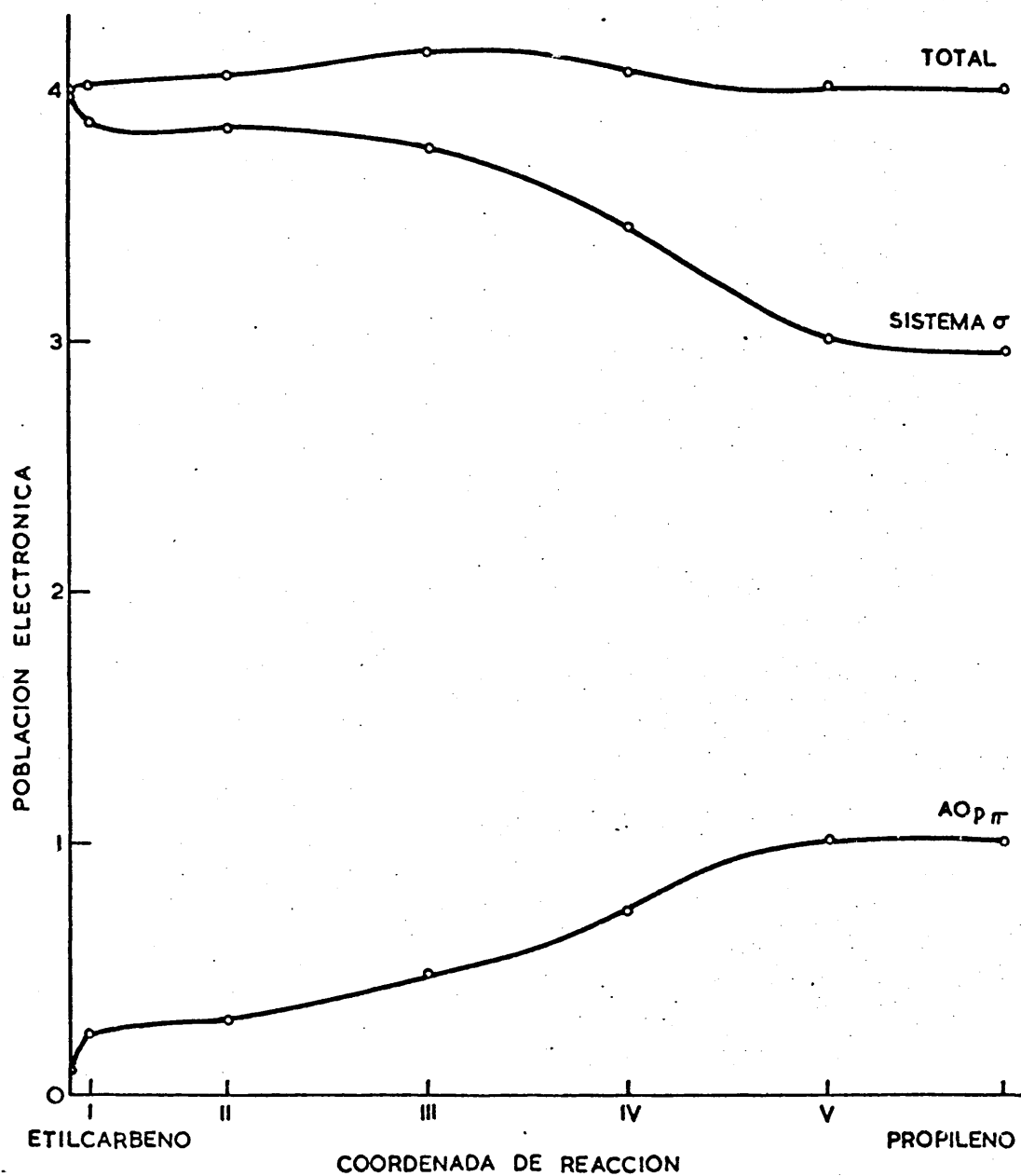


FIGURA 17. Población electrónica sobre el AO  $p_{\pi}$ , sistema  $\sigma$  ( $s, p_x, p_y$ ) y total del carbono divalente.

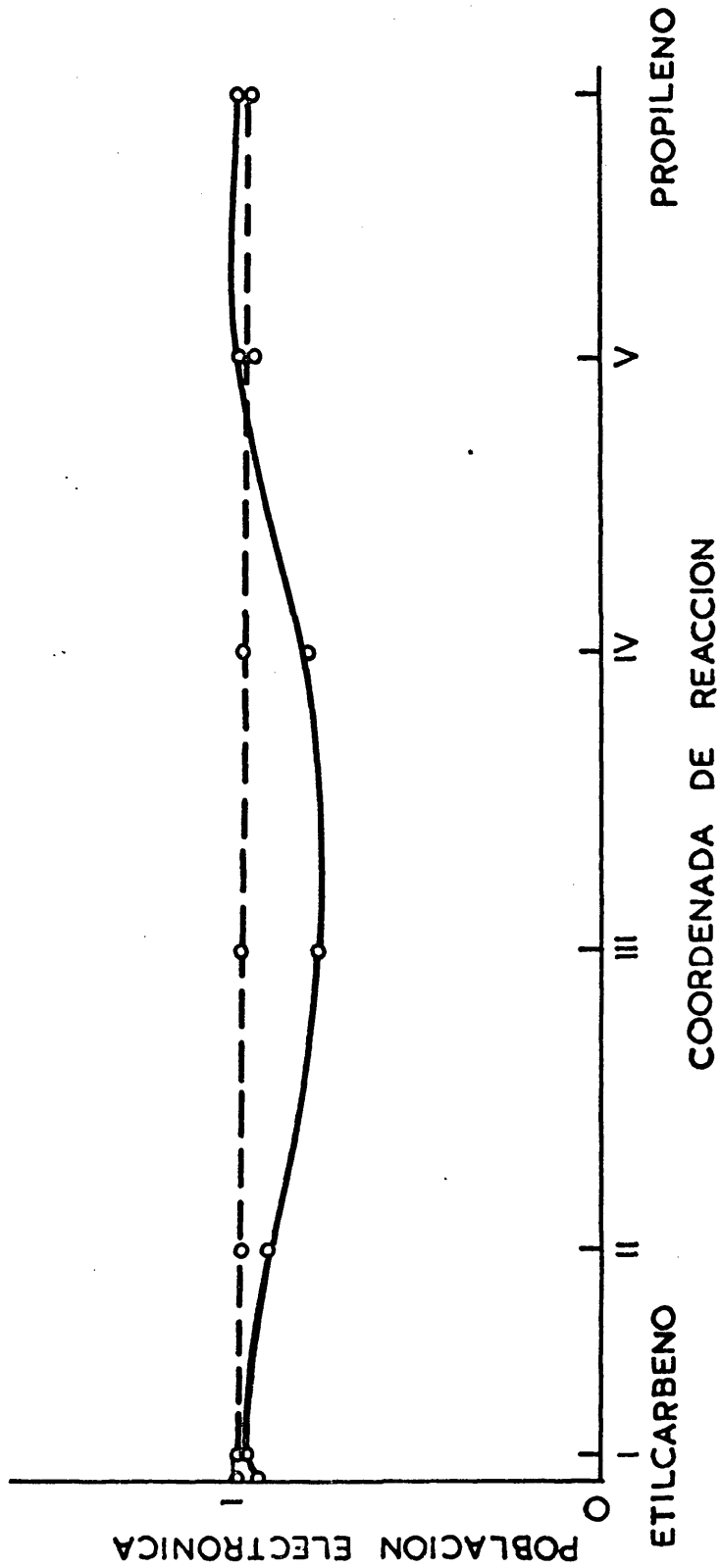


FIGURA 18. Poblaciones electrónicas sobre los AO  $P_z$  de los átomos  $C_2$  y  $C_3$ .  
 La numeración de los átomos es la indicada en la figura 13.

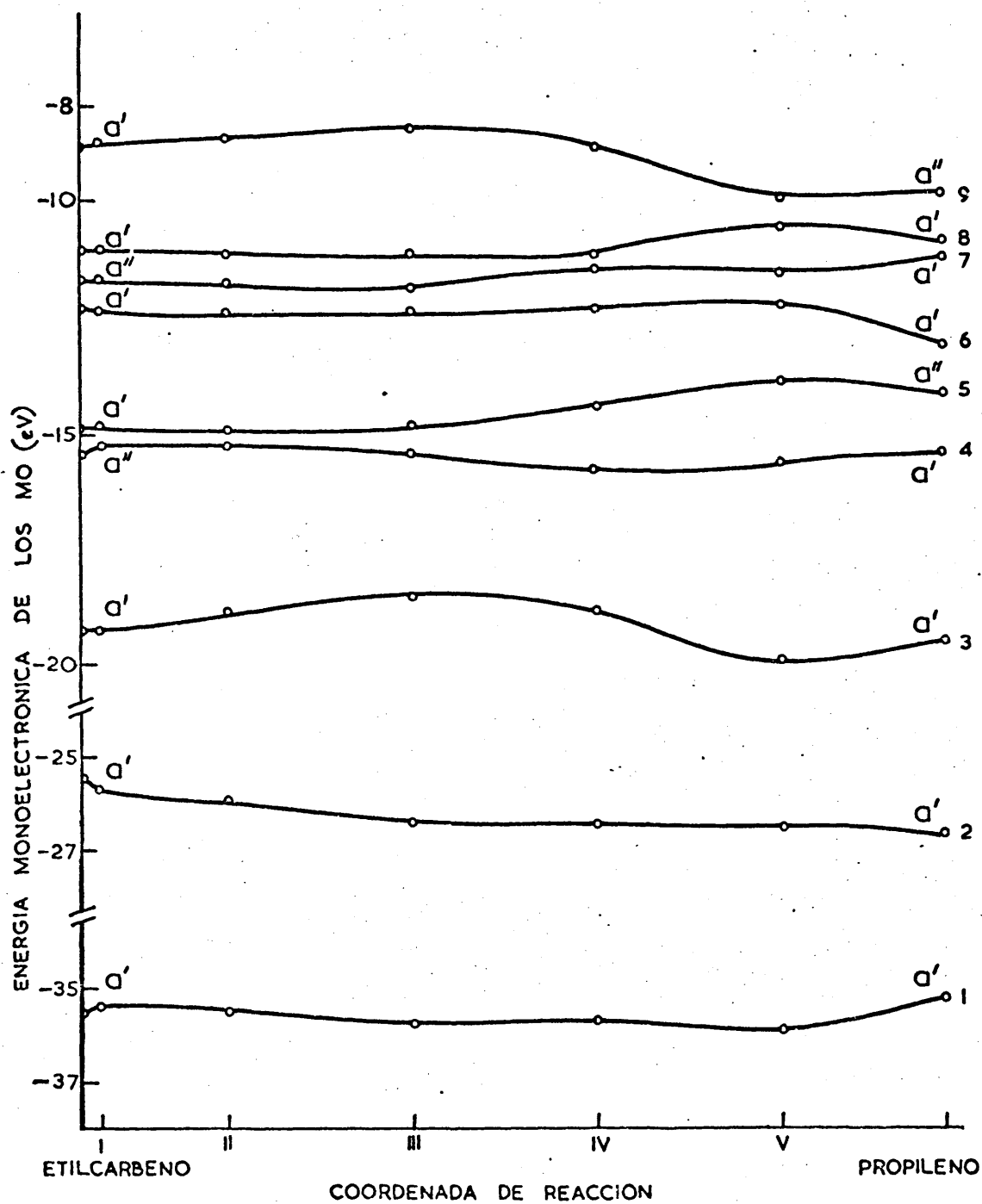


FIGURA 19. Variación de la energía de los MO ocupados a lo largo de la reacción. La clasificación de simetría sólo es válida en el reactante y en el producto.

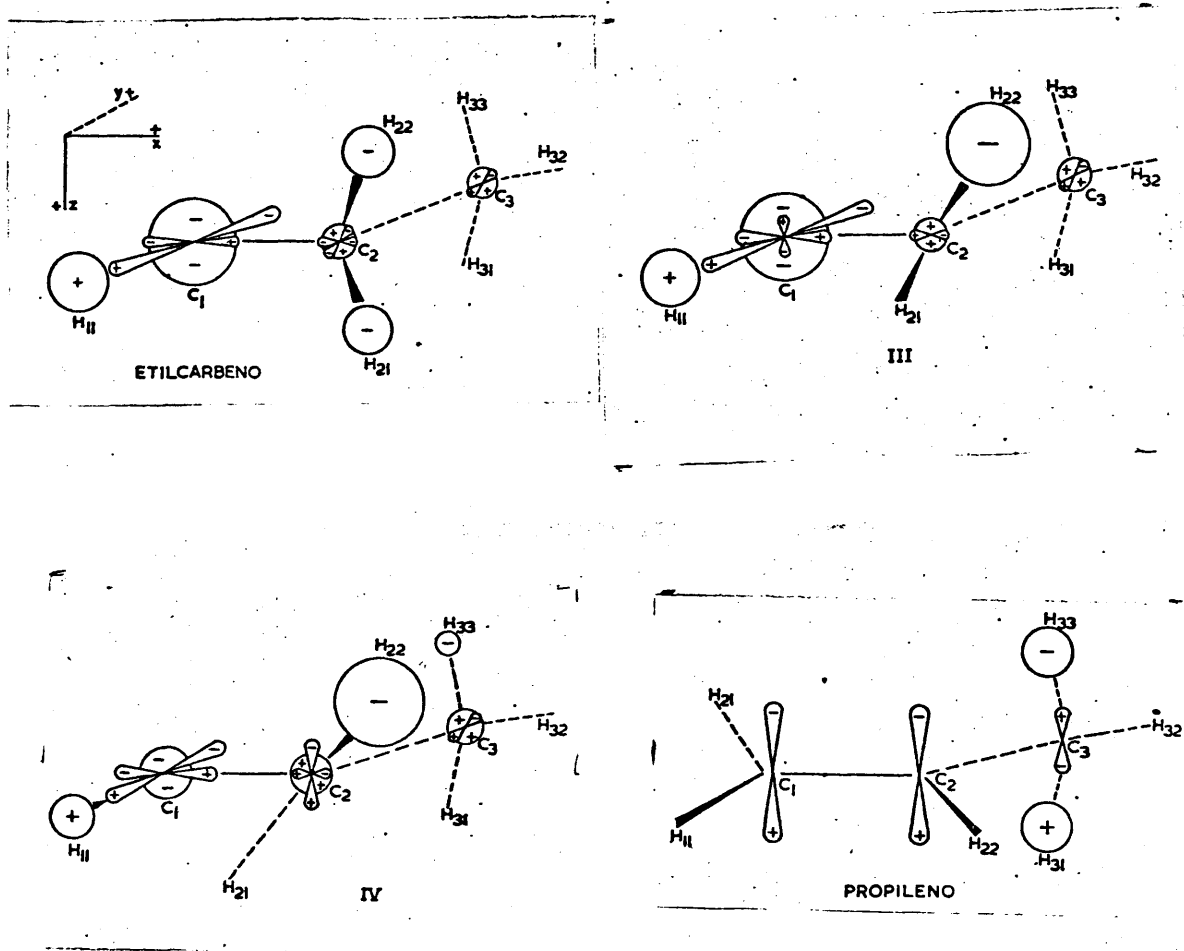


FIGURA 20. Representación del HOMO a lo largo del camino de reacción.

Los lóbulos son aproximadamente proporcionales a los valores de los coeficientes de los AO.

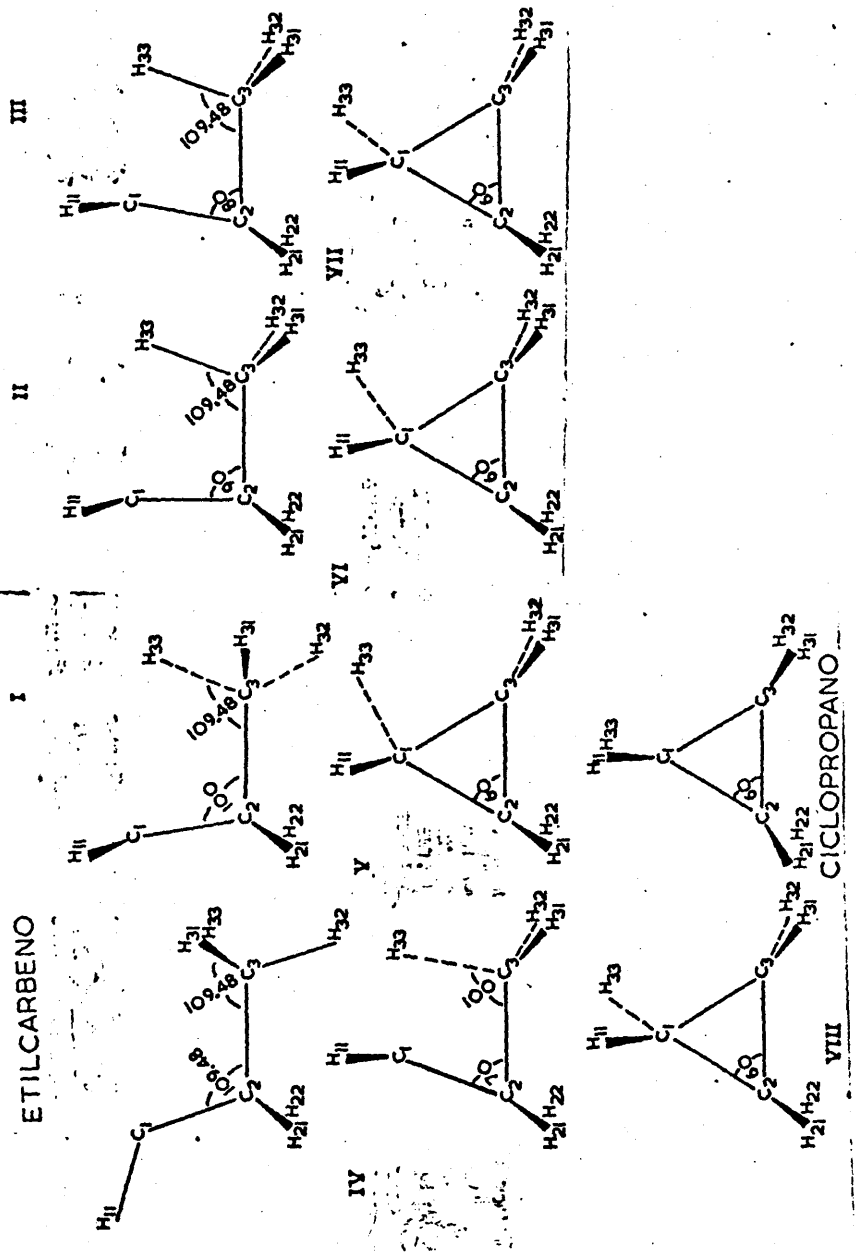
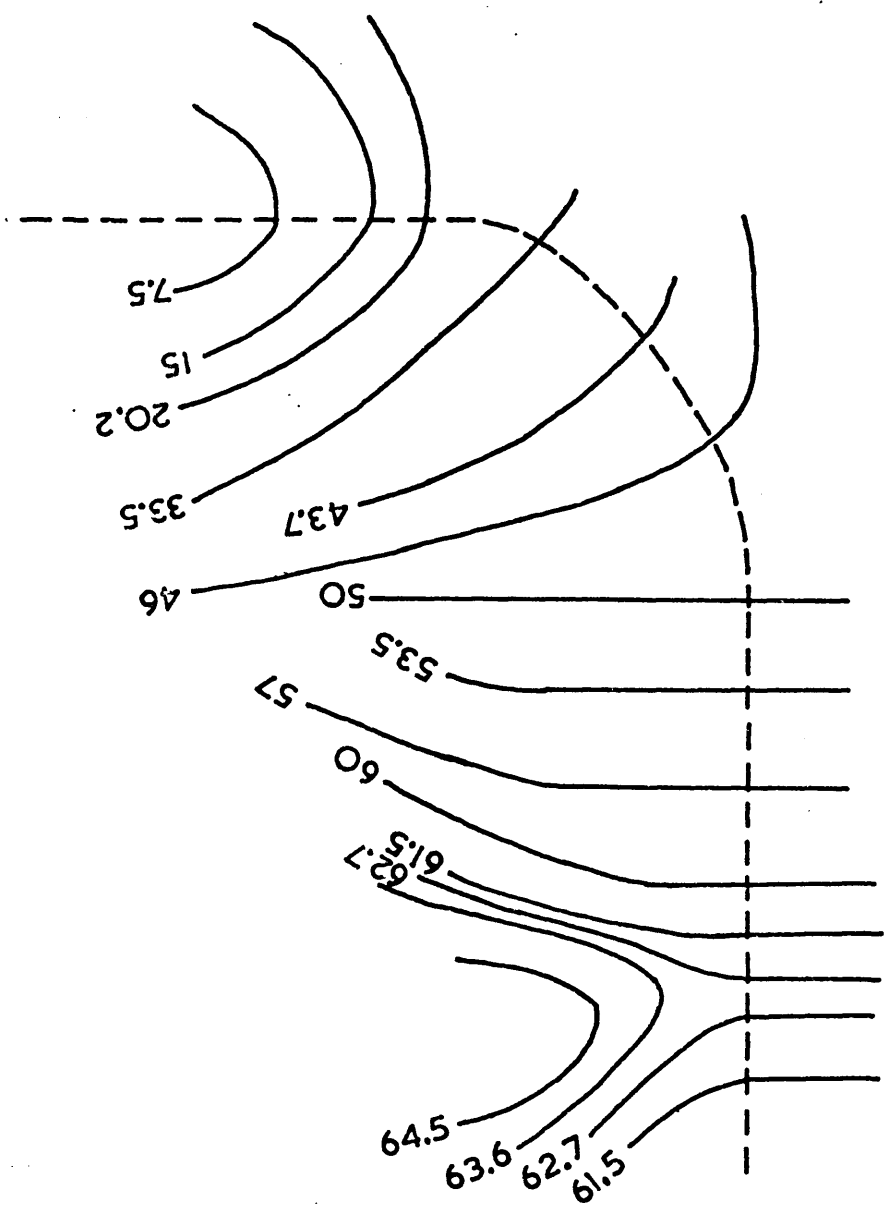


FIGURA 21. Geometrías moleculares de las estructuras consideradas en el camino de reacción etilcarbena-ciclopropano.

75  
80  
85  
90  
95  
100  
105  
110  
115



110 105 100 95 90 85 80 75 70 65 60 55 50

FIGURA 22. Reacción etilcarbena → ciclopropano. Energía potencial (en kcal/mol) minimizada respecto a las variables "activas", en función de las dos componentes de la coordenada de reacción. La numeración de los átomos es la indicada en la figura 21. La línea de puntos representa el camino de mínima energía.

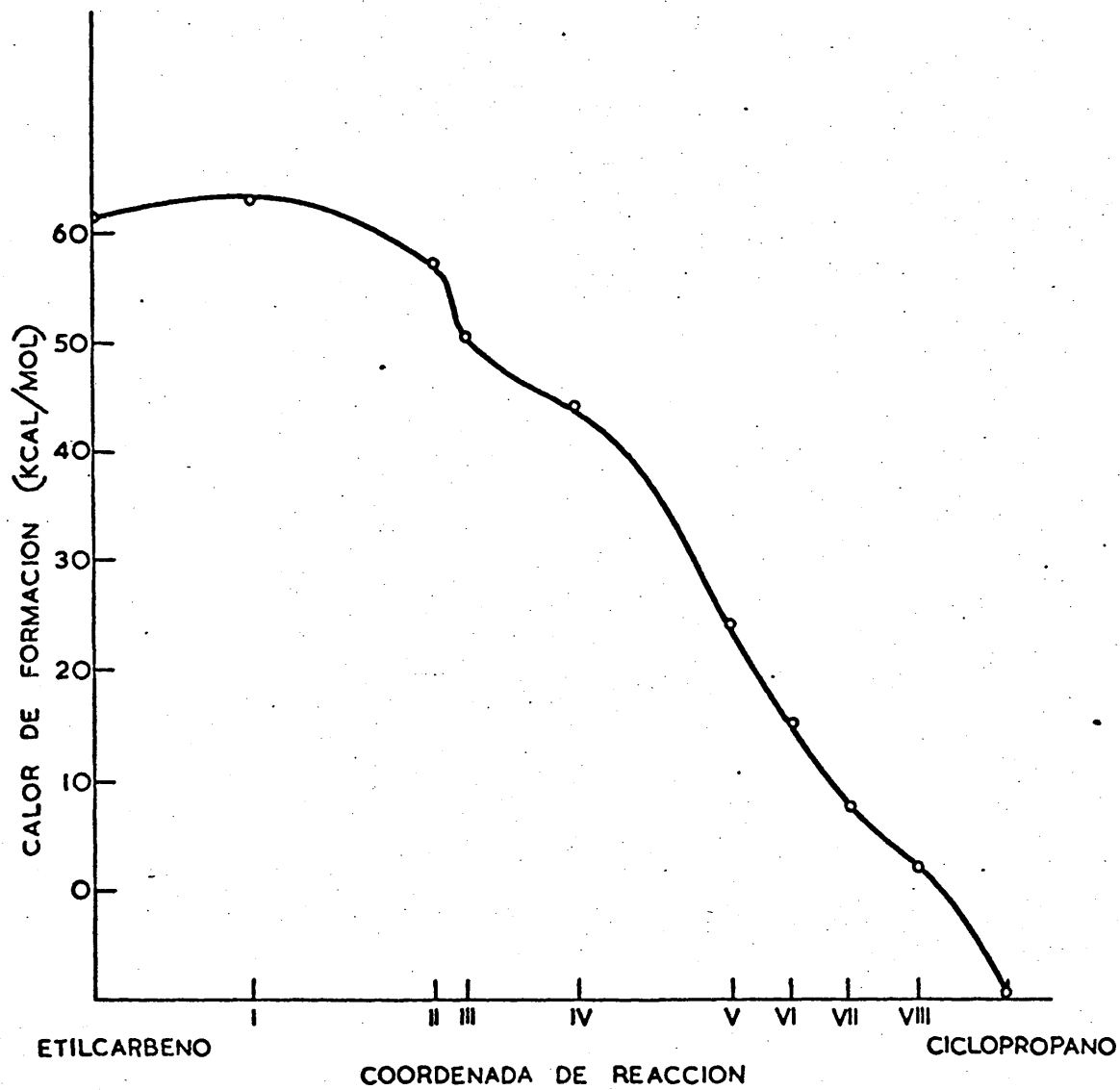


FIGURA 23. Camino de reacción calculado para la isomerización etilcarbena  $\rightarrow$  ciclopropano.

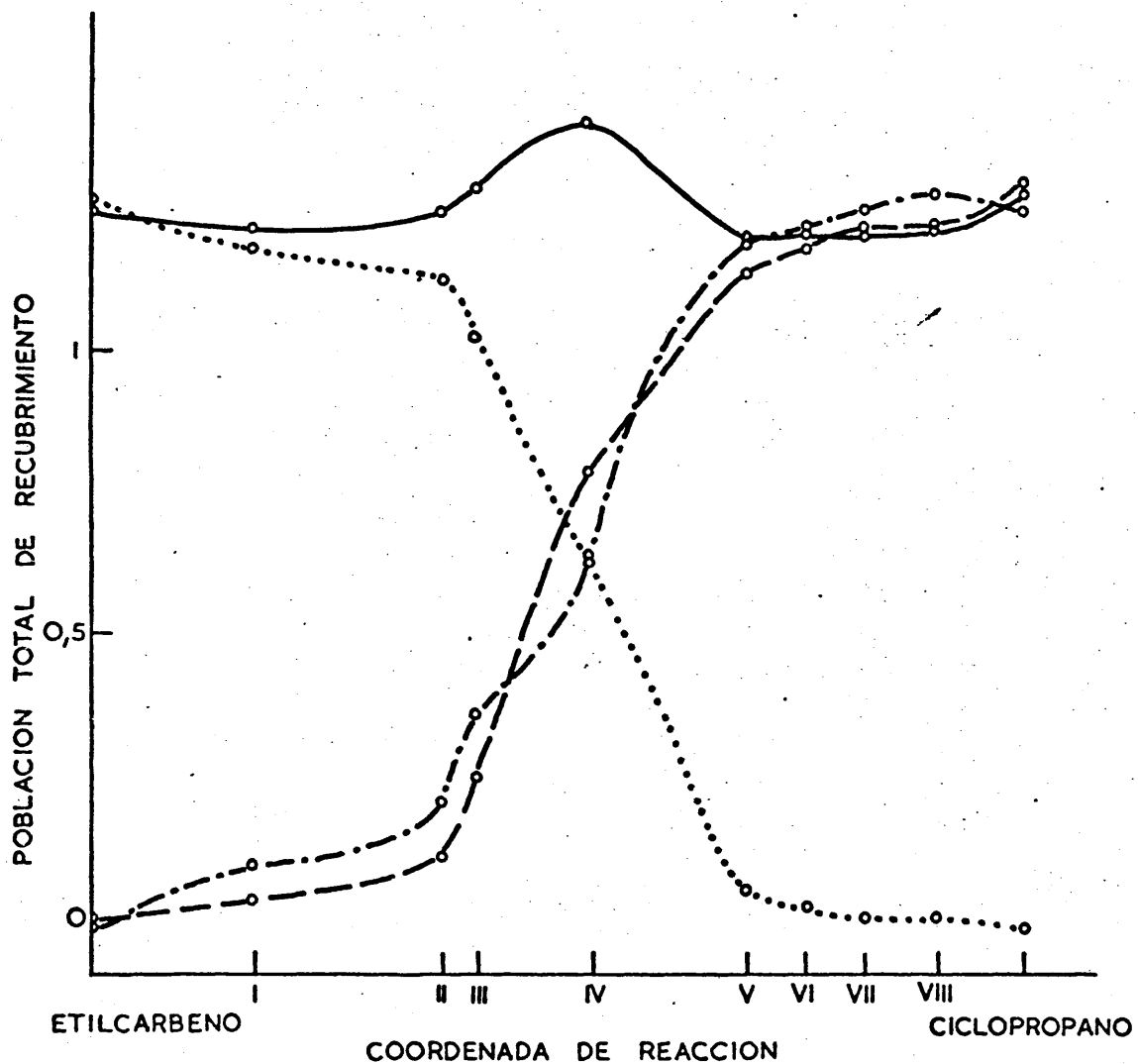


FIGURA 24. Poblaciones totales de recubrimiento

- - -  $C_1$  y  $H_{33}$       .....  $C_3$  y  $H_{33}$   
 - · - · -  $C_1$  y  $C_3$       — Suma de  $C_1-H_{33}$  y  $C_3-H_{33}$

La numeración de los átomos es la indicada en la figura 21.

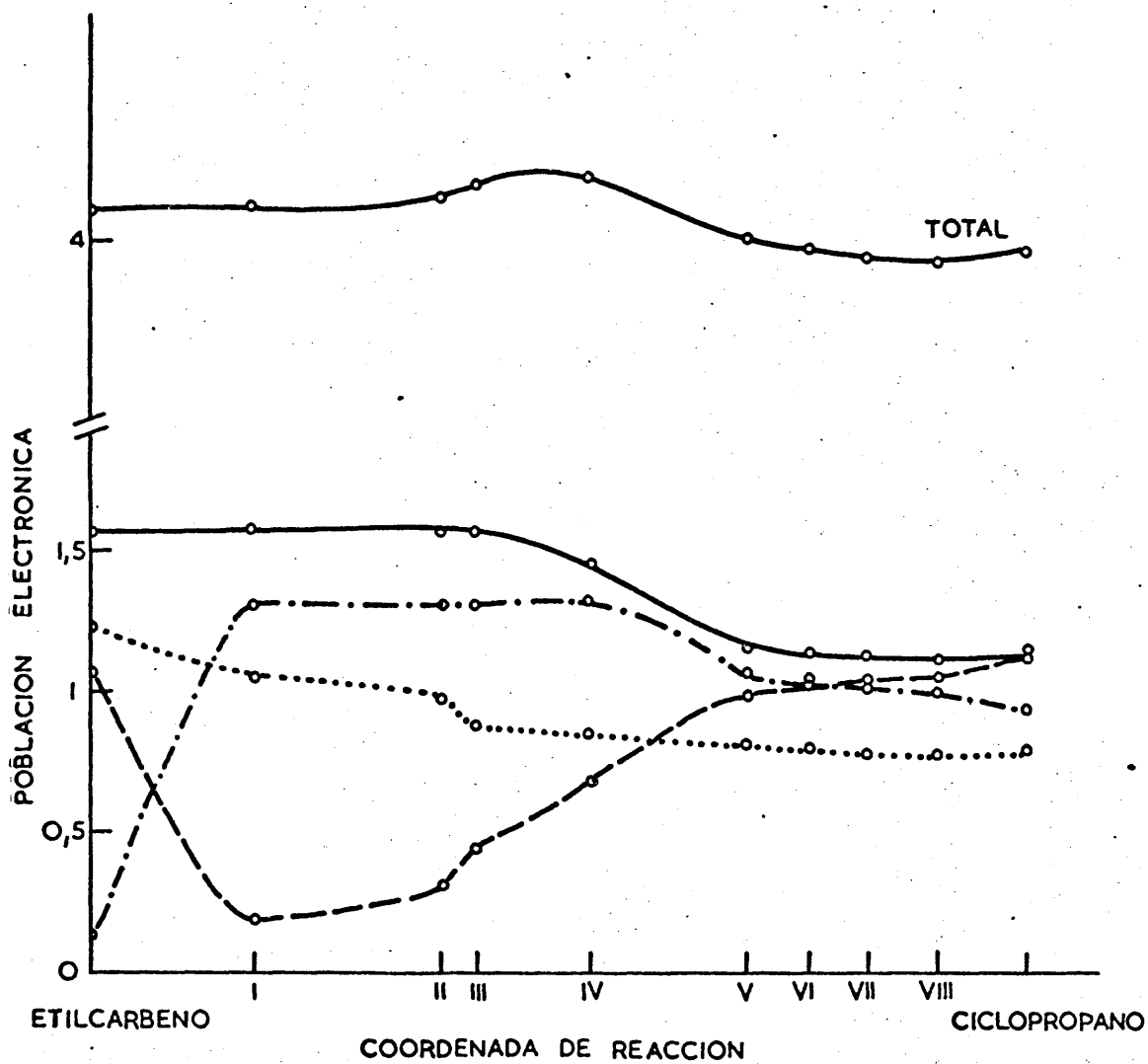


FIGURA 25. Población electrónica sobre los A0 del carbono divalente.

— s                    - - - p<sub>x</sub>  
 ..... p<sub>y</sub>                - · - · - p<sub>z</sub>

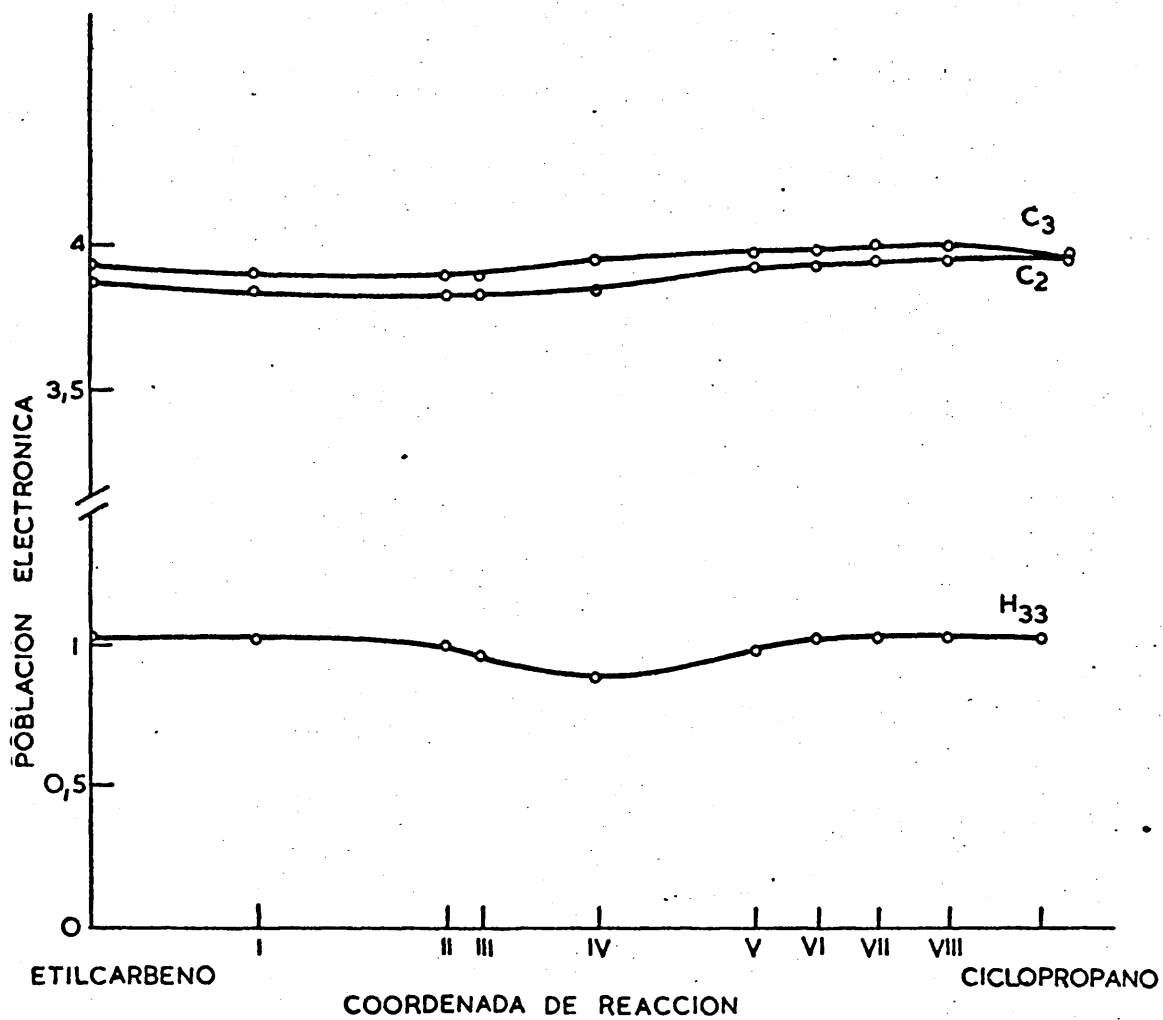


FIGURA 26. Poblaciones electrónicas sobre los átomos H<sub>33</sub>, C<sub>2</sub> y C<sub>3</sub>. La numeración de los átomos es la indicada en la figura 21.

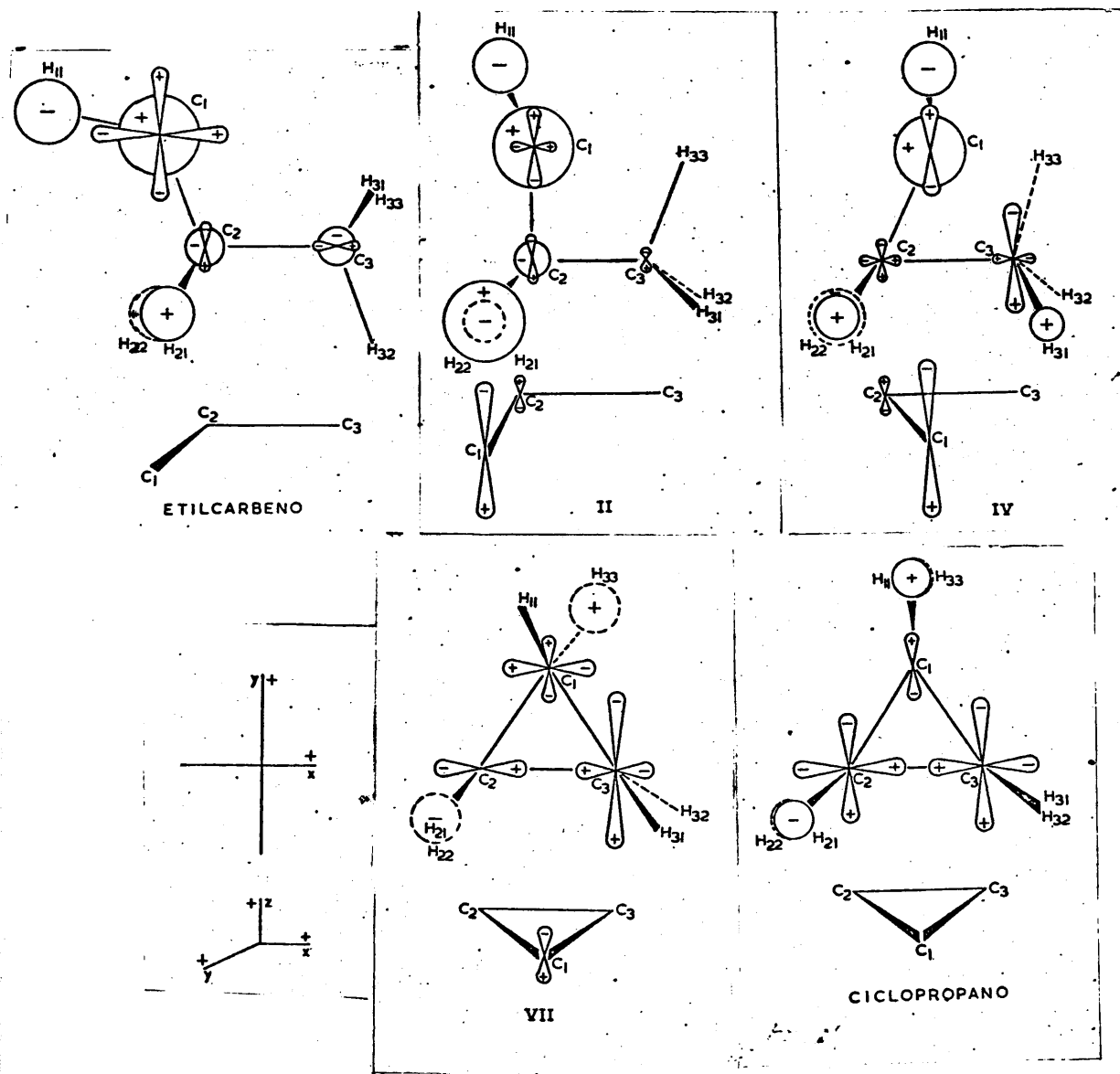


FIGURA 27. Representación del HOMO a lo largo del camino de reacción. Los lóbulos son aproximadamente proporcionales a los valores de los coeficientes. En el ciclopropano sólo se representa uno de los MO de la combinación lineal de MO degenerados que forman el HOMO. La numeración de los átomos es la que se indica en la Figura 21.

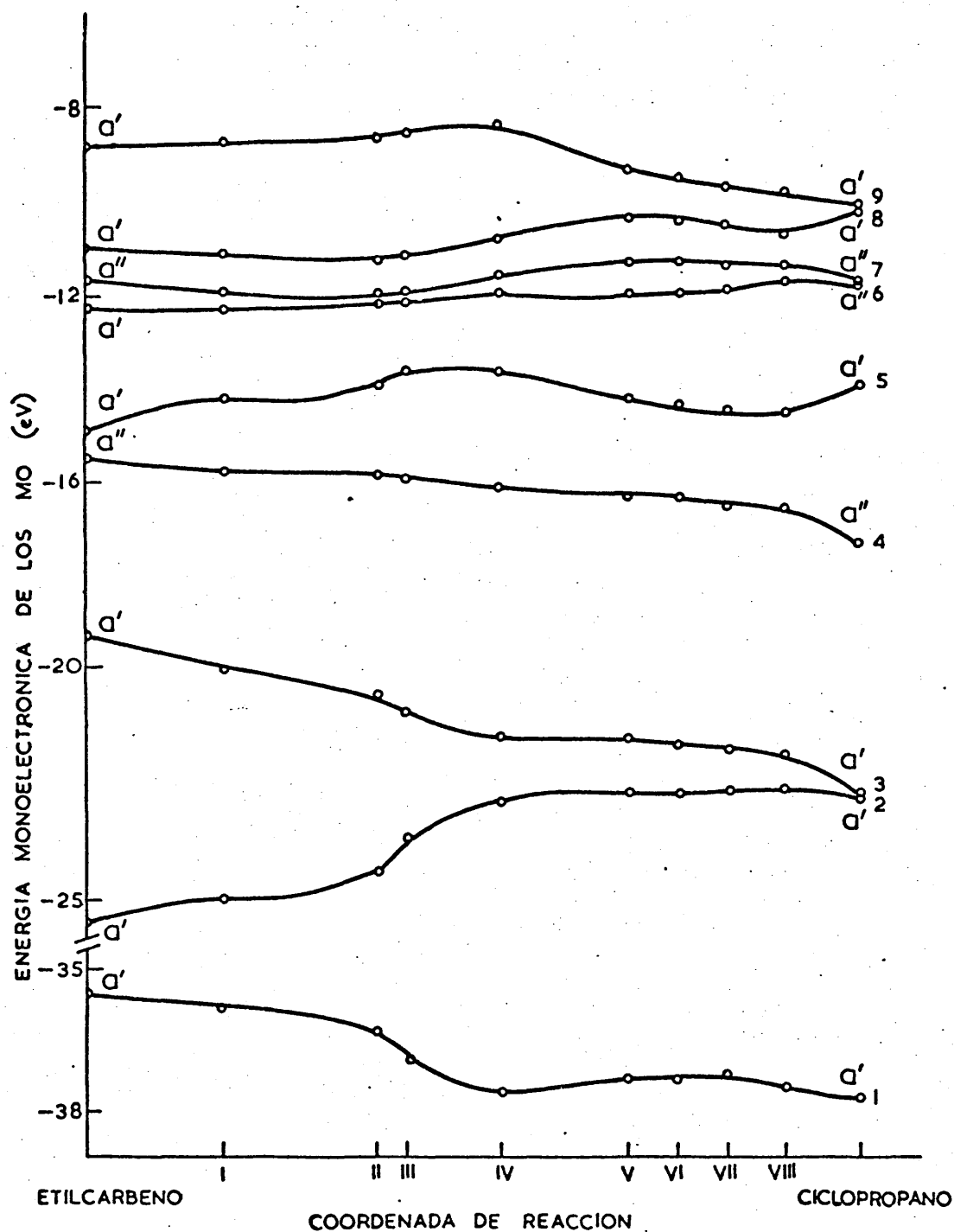


FIGURA 28. Variación de la energía de los MO ocupados a lo largo de la reacción. Los MO en reactante y producto se clasifican con respecto a la reflexión sobre el plano definido por los tres átomos de carbono.

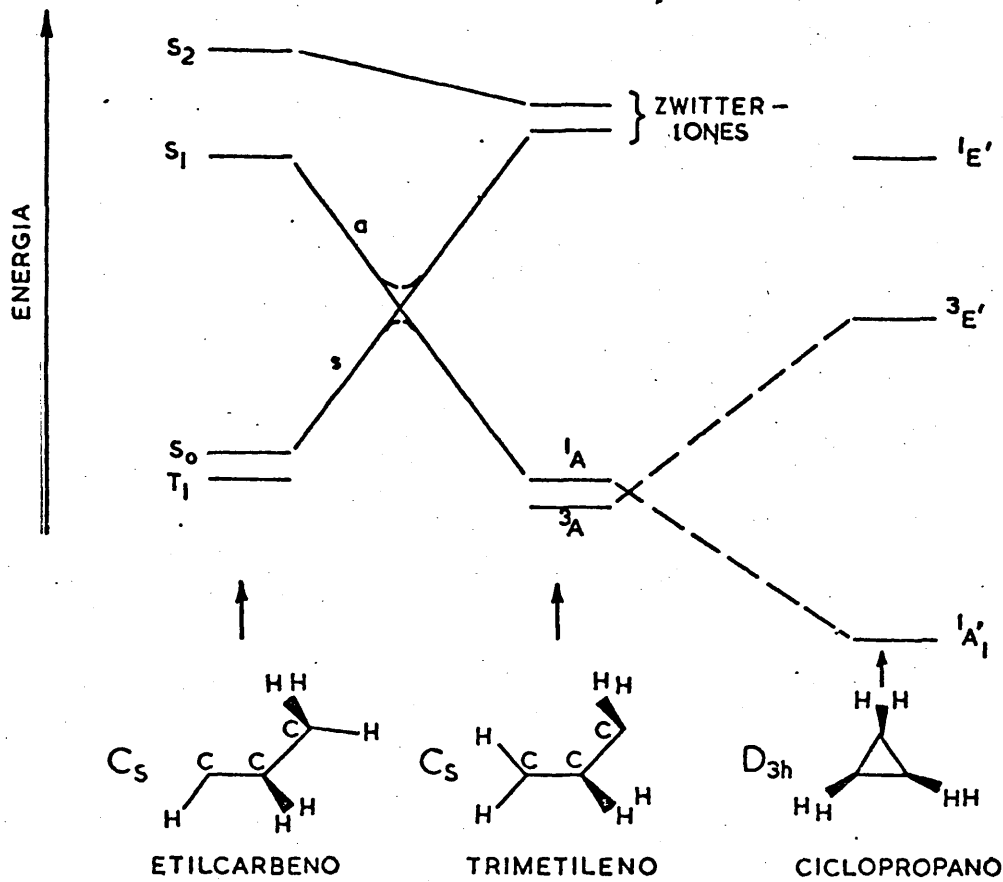


FIGURA 29. Correlación de estados electrónicos conservando un plano de simetría en la reacción etilcarbano  $\rightarrow$  ciclopropano.

Errata.

El último párrafo de la página 151 debe sustituirse por:

La presencia de una barrera de energía y los movimientos más complicados de los átomos para la isomerización del etilcarbeno a ciclopropano, frente a la isomerización a olefina, hacen que esta última reacción se vea favorecida como confirman los datos experimentales.

## INDICE

	<u>Pàg.</u>
II. INTRODUCCION .....	1
1.1. <u>ESTADOS ELECTRONICOS DE LOS CARBENOS</u> .....	7
1.2. <u>REACCIONES DE LOS CARBENOS FRENTE A LOS</u> <u>ENLACES C-H Y C-C</u> .....	9
III. METODOS TEORICOS PARA EL ESTUDIO DE REACCIONES QUIMICAS .....	15
2.1. <u>SUPERFICIES DE POTENCIAL. APROXIMACION</u> <u>BORN-OPPENHEIMER</u> .....	16
2.2. <u>METODOS ORIENTADOS A LA OBTENCION DE RE-</u> <u>SULTADOS DE TIPO CUANTITATIVO</u> .....	24
2.2.1. <u>Càlculo de energías de activación</u> <u>por efectos "frontera"</u> .....	24
2.2.2. <u>Localización de puntos "signifi-</u> <u>cativos" sobre la superficie de</u> <u>potencial</u> .....	36
2.2.2.1. Características del es- tado de transición .....	36
2.2.3. <u>Càlculo de caminos de reacción</u> .....	40
2.2.3.1. Determinación del vector de transición .....	40
2.2.3.2. Aplicación del método de perturbaciones .....	41
2.2.3.3. Minimización de la energía potencial .....	44

	<u>Pàg.</u>
2.3. <u>MÉTODOS BASADOS EN CONSIDERACIONES DE SIMETRÍA</u> .....	49
2.3.1. <u>Conservación de la simetría en una reacción química. Reglas de Wigner-Witmer y de Woodward y Hoffmann</u> .....	49
2.3.2. <u>Generalización de las reglas a sistemas de baja simetría</u> .....	55
2.3.3. <u>Aplicación a reacciones fotoquímicas</u> .....	56
2.4. <u>CONSIDERACIONES SOBRE LA INFLUENCIA DE LA DINÁMICA MOLECULAR</u> .....	58
III. <u>MÉTODO DE CÁLCULO</u> .....	61
3.1. <u>CONSIDERACIONES GENERALES</u> .....	61
3.1.1. <u>Coordenada de reacción</u> .....	61
3.1.2. <u>Camino de reacción</u> .....	63
3.1.3. <u>Observaciones sobre la utilización práctica del método</u> .....	64
3.1.4. <u>Cálculo de la energía potencial</u> ...	67
3.1.4.1. <u>Cálculos ab initio. Energía de correlación</u> .....	67
3.1.4.2. <u>Métodos semiempíricos</u> ....	70
3.1.5. <u>Métodos de minimización</u> .....	75
3.2. <u>DESCRIPCIÓN DETALLADA</u> .....	77
3.2.1. <u>Método MINDO/2</u> .....	77
3.2.1.1. <u>Cálculo de los térmi-</u>	

	<u>Pàg.</u>
nos no nulos de la ma-	
triz de Hartree-Fock .....	78
3.2.1.2. Repulsiòn internuclear ...	82
3.2.1.3. Procedimiento de parame-	
trización .....	83
3.2.1.4. Limitaciones del método	
MINDO/2 .....	84
3.2.2. <u>Método Simplex</u> .....	85
3.2.3. <u>Sistemas de coordenadas</u> .....	88
3.3. <u>PROGRAMA DE CALCULO</u> .....	89
IV. RESULTADOS Y DISCUSION .....	94
4.1. REORDENACION METILCARBENO --> ETILENO ....	95
4.1.1. <u>Geometría del metilcarbano</u> .....	95
4.1.2. <u>Coordenada de reacción</u> .....	97
4.1.3. <u>Camino de reacción</u> .....	98
4.1.4. <u>Estereoquímica de la reacción</u> .....	100
4.1.5. <u>Análisis de poblaciones de recu-</u>	
<u>brimiento</u> .....	102
4.1.6. <u>Distribución de la población elec-</u>	
<u>trónica atómica</u> .....	106
4.1.7. <u>Simetría y correlación de los orbi-</u>	
<u>tales moleculares</u> .....	107
4.1.8. <u>Estudio de la reacción imponiendo</u>	
<u>restricciones de simetría</u> .....	108

	<u>Pàg.</u>
4.4. <u>RESUMEN COMPARATIVO DE ALGUNOS RESULTADOS</u>	
<u>OBTENIDOS</u> .....	140
4.4.1. <u>Comparación entre algunas propiedades</u> <u>de metileno, metilcarbeno y etil-</u> <u>carbeno</u> .....	140
4.4.2. <u>Características generales de la</u> <u>reordenación intramolecular de los</u> <u>alquilcarbenos en estado singlete</u> ...	143
4.4.3. <u>Inserción en <math>\beta</math> y en <math>\gamma</math> en el etil-</u> <u>carbeno. Comparación cualitativa</u> <u>entre los cálculos teóricos y los</u> <u>datos experimentales</u> .....	145
V. <u>CONCLUSIONES</u> .....	147
VI. <u>APENDICES</u> .....	154
<u>APENDICE II</u> .....	154
<u>Campo autoconsistente de Hartree-Fock para capas</u> <u>cerradas</u> .....	154
<u>APENDICE III</u> .....	156
<u>Cálculo del gradiente de la energía potencial por</u> <u>un método analítico</u> .....	156
<u>APENDICE III</u> .....	159
<u>Cálculo de las constantes de fuerza por un méto-</u> <u>do analítico</u> .....	159
<u>BIBLIOGRAFIA</u> .....	163