



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

ESTUDIO TEÓRICO DEL EFECTO DEL SUSTITUYENTE EN LA REACCIÓN
DE BAEYER-VILLIGER DE ALQUIL FENIL CETONAS

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

CELESTINO DÍAZ SÁNCHEZ



MÉXICO D.F

2010



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado.

PRESIDENTE	Profesor: Lucio Antonio Reyes Chumacero
VOCAL	Profesor: Rafael Castillo Bocanegra
SECRETARIO	Profesor: Lino Joel Reyes Trejo
1er SUPLENTE	Profesor: María Alicia Hernández Campos
2do SUPLENTE	Profesor: Carlos Cosío Castañeda

Sitio donde se desarrollo el tema:

Laboratorio 208, Departamento de Química Orgánica
División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química
Universidad Nacional Autónoma De México

Asesor del tema

Dr. Lino Joel Reyes Trejo

Sustentante

Celestino Díaz Sánchez

AGRADECIMIENTOS

A Maguito:

Gracias por amarme tanto; sin tu apoyo y aliento no hubiera terminado este proyecto.

Eres muy importante para mí, te amo y quisiera que supieras que desde que llegaste a mi vida todo cambió.

A mi familia,

Gracias por su aliento y ayuda cuando más los necesitaba.

Al Doctor Lino Joel Reyes Trejo,

Sin su dirección, apoyo y orientación, este trabajo no hubiera llegado a buen puerto.

Gracias por su aliento y la amistad que me brindó.

A todos los amigos,

Gracias por su amistad. Con ustedes pasé algunos de los momentos más memorables de mi vida.

Índice

	Pág.
Introducción	2
Capítulo 1. Antecedentes	4
1.1. Mecanismo de la reacción de BV	4
1.1.1. Estudios experimentales	5
1.1.2. Estudios teóricos	18
Capítulo 2. Fundamentos Teóricos	27
2.1. Consideraciones Teóricas	27
2.1.1. Mecánica cuántica	27
2.2. Métodos <i>ab initio</i>	29
2.2.1. La aproximación de Hartree-Fock	30
2.3. Métodos semiempíricos	37
2.4. Teoría de Funcionales de la Densidad	38
2.5. Funciones de base	41
Capítulo 3. Objetivos y metodología	45
3.1. Objetivos	45
3.2. Métodos computacionales	46
Capítulo 4. Resultados y discusión	48
5.1. Resultados y discusión	48
5.2. Conclusiones	61
Bibliografía	63
Apéndices	66

INTRODUCCIÓN

El estudio del mecanismo de una reacción orgánica proporciona al investigador una valiosa información de ésta, ya que conociendo el mecanismo, pueden encontrarse las mejores condiciones para alcanzar el rendimiento óptimo de la reacción.

Por otro lado, la determinación del curso detallado de las reacciones químicas a nivel molecular, constituye uno de los aspectos más importantes de la Química en su desarrollo como ciencia.

Debido a que resulta imposible hasta ahora registrar directamente los cambios que ocurren cuando los reactivos pasan a productos, el mecanismo de una reacción se establece con base en evidencias indirectas. Una de estas evidencias es la rapidez de la reacción. Mediante este estudio es posible conocer aspectos muy importantes del mecanismo como son: el paso determinante de la rapidez de la reacción, la naturaleza del estado de transición, el orden en que los enlaces se forman o rompen en este último y la energía necesaria para que se efectúe la reacción.

Si bien las evidencias indirectas pueden apoyar un mecanismo determinado, nuevas evidencias pueden descartarlo. Los mecanismos de reacción son modelos propuestos, los cuales se van modificando a través del tiempo con la nueva información obtenida. El caso particular del mecanismo de la reacción de Baeyer-Villiger (BV) es un ejemplo de lo expuesto anteriormente. Aunque los

estudios realizados han proporcionado bastante información de éste, persiste la controversia sobre varios aspectos del mecanismo y en particular sobre cuál es el paso determinante de la reacción.

Considerando la importancia de la reacción de BV de cetonas en la obtención de intermediarios para síntesis orgánicas, y el interés mostrado en años recientes por el estudio de la aptitud migratoria de los grupos alquilo, se decidió investigar la oxidación de varias alquil fenil cetonas empleando algunos perácidos.

El presente trabajo tiene como principal objetivo determinar los efectos del grupo alquilo en los pasos adición y migración de la oxidación de BV de algunas alquil fenil cetonas, con el propósito de obtener una mayor comprensión de este efecto, así como del mecanismo de la reacción en este tipo de sistemas.

La oxidación de cetonas o aldehídos con perácidos para obtener ésteres o lactonas, reacción llamada de Baeyer-Villiger¹ (Figura 1), ha sido ampliamente utilizada en la síntesis y degradación de compuestos orgánicos.²⁻⁴

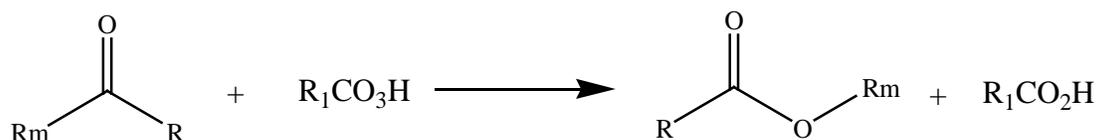


Figura 1. Esquema general de la reacción de oxidación de Baeyer-Villiger.

Dada su importancia se ha realizado una gran cantidad de trabajo con el objetivo de elucidar su mecanismo. Se ha establecido que la reacción ocurre mediante un mecanismo de dos etapas, en la primera ocurre la adición de un perácido a la cetona o al aldehído para producir un aducto tetraédrico llamado el intermediario de Criegee (Figura 2), del cual no existen evidencias experimentales concluyentes de su formación.^{5,6}

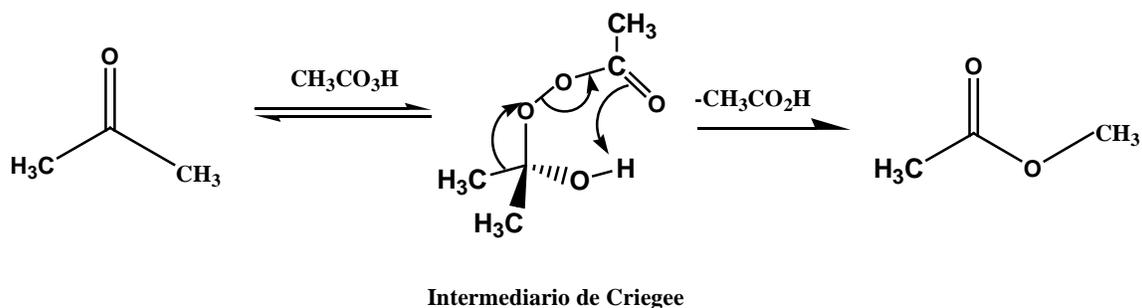


Figura 2. Posible mecanismo de la reacción de oxidación de VB.

Una evidencia importante que apoya al mecanismo anterior la constituye el experimento realizado por Doering y Dorfman,⁷ quienes demostraron que el oxígeno del carbonilo del éster tiene su origen en el oxígeno del carbonilo de la cetona.

Para lograr su objetivo oxidaron benzofenona marcada en el carbonilo con el isótopo 18 del oxígeno, resultando benzoato de fenilo marcado con el isótopo 18 del oxígeno en el oxígeno del carbonilo (Figura 3).

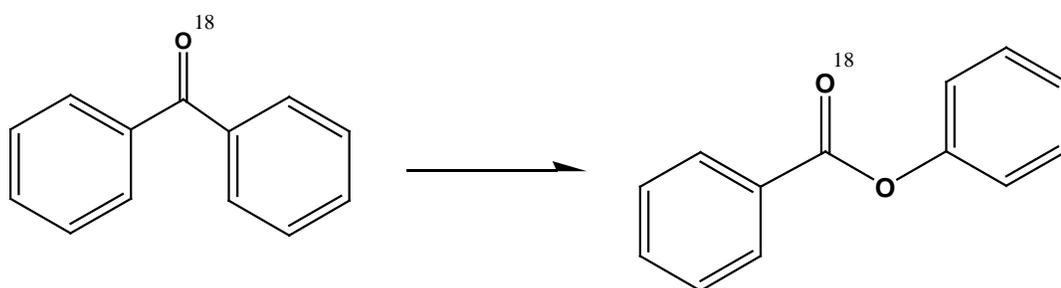


Figura 3. Reacción usada por Doering y Dorfman para establecer el mecanismo vía el intermediario de Criegee.

Esta observación descarta por completo a intermediarios con estructuras simétricas como **1**, el cual al tener dos oxígenos equivalentes daría lugar a la mezcla de compuestos con estructuras **2** y **3**. (Figura 4).

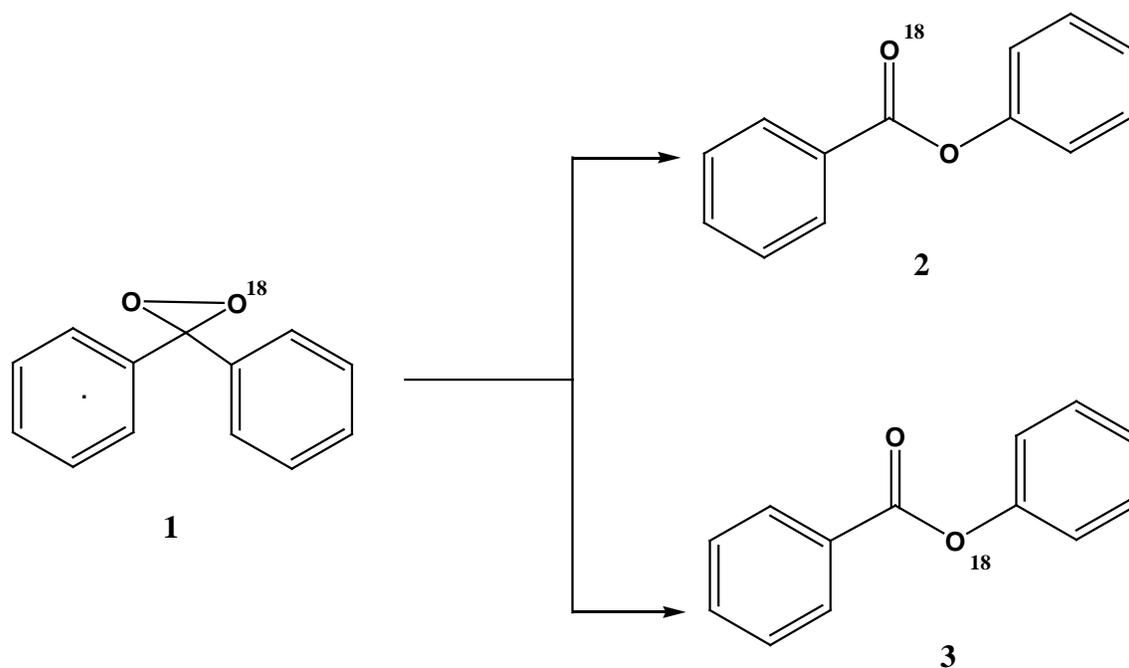


Figura 4. Posición del átomo de oxígeno de la benzofenona después de la oxidación de BV de acuerdo al mecanismo de reacción que involucra a un dioxirano y vía el intermediario de Criegee.

Otro estudio a favor del mecanismo de Criegee fue realizado por Mislow y Brenner⁸ al efectuar la reacción de la 3-fenil-2-butanona ópticamente activa con ácido perbenzoico, encontrando retención completa de la configuración en el éster obtenido (Figura 5).

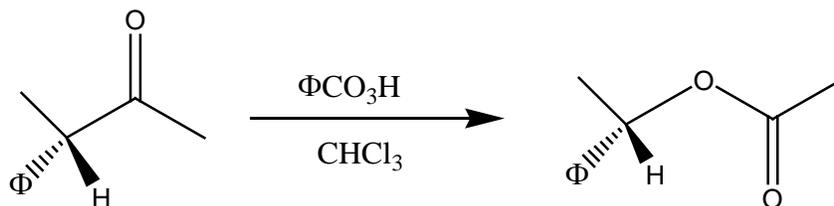
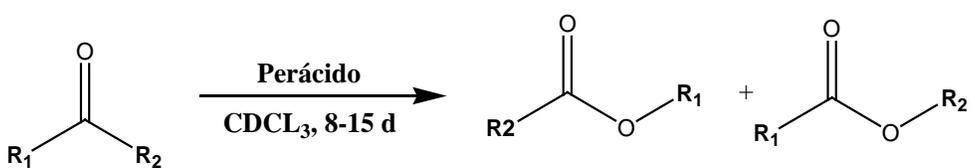


Figura 5. Reacción de BV de la 3-fenil-2-butanona con ácido perbenzoico.

Demostrando con esto que en el paso de migración se conserva la configuración del grupo que migra, lo que implica que este proceso es intramolecular y elimina la posibilidad de formación de un carbocatión durante la reacción. Estudios más recientes corroboran los resultados anteriores.³

Cuando la reacción se efectúa en cetonas no simétricas la estructura del producto depende de cuál es el grupo que migra.³ Se ha estudiado ampliamente la aptitud migratoria de varios grupos importantes encontrándose el orden siguiente: alquilo terciario > ciclohexilo > alquilo secundario > bencilo > fenilo > alquilo primario > ciclopentilo > metilo.²

Tabla 1. Efectos electrónicos en la reacción de BV de acetofenonas p-sustituidas y ácido perbenzoico



	R1	Sustrato R ₁	t.r. ^(a) (d)	Cnv. ^(b) (%)	Rend. ^(c) (%)	Dist. Prod. ^(d) R ₁ /R ₂	
1	1a	p-MeO-Ar	Fenilo	8	100	86	100:0
2	1b	p-Me-Ar	Fenilo	8	61	47	100:0
3	1c	Fenilo	Fenilo	8	54	45	-
4	1d	p-Cl-Ar	Fenilo	8	26	22	99:9
5	1e	p-Br-Ar	Fenilo	8	6	3	(e)
6	1f	p-O ₂ -N-Ar	Fenilo	15	100	29	0:100
7	1g	Metilo	Fenilo	8	8	7	100:0

^(a) Tiempo de reacción en días. ^(b) Conversión basada en la cetona recuperada. ^(c) Producción del éster aislado o de la saponificación de productos. ^(d) Distribución normalizada de producto al 100%. ^(e) Migración a favor del grupo R₁, pero la baja conversión no permitió la determinación de la proporción precisa.

En el caso particular de las benzofenonas sustituidas se ha encontrado que la migración de los sustituyentes con grupos electrodonadores predomina sobre la del fenilo, mientras que los grupos electroatrayentes ejercen un efecto contrario⁹ (Tabla 1). Lo que indica que los grupos que atraen electrones retardan la migración del fenilo, mientras que los electrodonadores la facilitan. Este comportamiento está de acuerdo con una transposición concertada y coincide con el orden observado para otros tipos de migraciones a átomos deficientes de electrones.

En general, el grupo con más capacidad para estabilizar una carga positiva migrará más fácilmente. Si bien, éste no es el único factor que influye en su aptitud migratoria.¹⁰⁻¹³

Hawthorne y Emmons²² han encontrado efectos estéricos y electrónicos en la reacción de BV de alquil fenil cetonas con ácido trifluoroperacético (Tabla 2).

Tabla 2. Relación de aptitud migratoria alquilo/fenilo para la reacción de BV de RCOCH ₃				
R	%RCO ₂ C ₆ H ₅	%C ₆ H ₅ CO ₂ R	%Rendimiento	Relación R/C ₆ H ₅
-CH ₃	90	Indetect.	90	Pequeña
-C ₂ H ₅	87	6	93	0.07
-n-C ₃ H ₇	85	6	91	0.07
i-C ₃ H ₇	33	63	96	1.9
-C ₆ H ₁₁	25	75	100	3.0
-C ₅ H ₁₁	44	48	92	1.1
-C ₆ H ₁₂	39	51	90	1.3
-	84	9	97	0.11
C(C ₄ H ₁₂)CH ₃				
-C(CH ₃) ₃	2	77	90	39

El estudio de Winnik y Stoute¹³ sugiere efectos estéricos en la reacción de BV de alquil metil cetonas con ácido trifluoroperacético (ATPA) y permaleico (APM).

Tabla 3. Relación de aptitud migratoria alquilo/metilo para la reacción de BV de RCOCH ₃				
R	ATPA	R/CH ₃ (ATPA)	APM	R/CH ₃
Etilo	1.38 ^(a)	72 ^(b)	0.37	270 ^(b)
Propilo	0.69	150	0.22	450
Butilo	0.78	130	0.25	400
Pentilo	0.51	200	0.15	670
Nonilo	0.65	150	^(c)	^(c)
Terbutilo	0.32	310	0.13	770
Neopentilo	0.12	830	0.10	1000
Bencilo	<0.05	>2000	<0.05	2000

(a) Porcentaje de migración de metilo. (b) Relación de aptitud migratoria alquilo/metilo.
(c) No pudo medirse debido a un intercambio parcial de éster.

En las tablas 2 y 3 puede observarse que la aptitud migratoria del grupo alquilo se incrementa paralelamente con su tamaño. Esto se explicó con base en efectos estéricos, considerando que la migración es antiperiplanar al grupo carboxilato saliente. De acuerdo con lo anterior, pueden escribirse dos fórmulas de proyección de Newman para el intermediario de Criegee (Figura 6), siendo la estructura **4** más favorecida que la **5**. Si se considera al estado de transición con requerimientos estéricos similares al intermediario de Criegee, se debe favorecer la migración del grupo más voluminoso (**L**).

Otro aspecto importante que se observó en la Tabla 3, es la mayor selectividad del ácido permaleico con respecto al trifluoroperacético en la

oxidación de las metilcetonas. Sin embargo, la selectividad del primero disminuye notablemente a medida que aumenta el volumen del grupo alquilo, lo que sugiere que el ácido trifluoroperacético es más sensible a los efectos estéricos. Los autores explican esto último considerando que en la oxidación con ácido permaleico, la migración involucra un estado de transición que se parece más a los productos que a los reactivos, aumentando así la distancia entre el grupo que migra y el grupo saliente, disminuyéndose de esta manera la interacción estérica. Lo anterior pone de manifiesto que la naturaleza del grupo saliente puede tener influencia en la aptitud migratoria.¹³

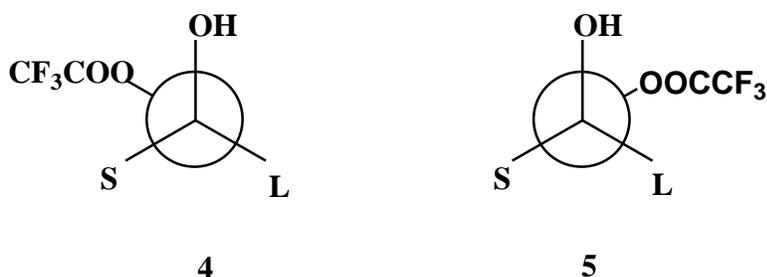


Figura 6. Principales conformaciones para el intermediario de Criegee.

Los componentes estereoelectrónicos de la reacción de BV se han discutido en algunas publicaciones.² El correcto alineamiento antiperiplanar del sustituyente

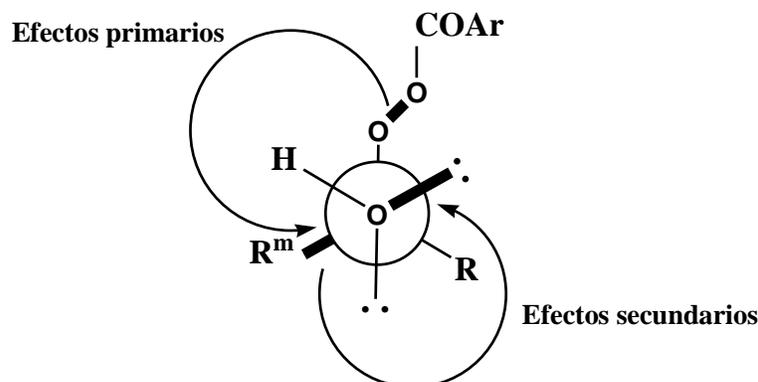


Figura 7. Efectos estereoelectrónicos primario y secundario en la reacción de Baeyer-Villiger.

migrante (R^m) y la unión O-O del grupo saliente se denomina efecto estereoelectrónico primario, mientras que al alineamiento antiperiplanar del par de electrones no compartidos del oxígeno del OH con el grupo migrante, se le denomina efecto estereoelectrónico secundario, ver Figura 7.^{14, 15}

Con respecto al efecto estereoelectrónico primario, Chandrasekhar y Roy^{16,17} realizaron la reacción de BV intramolecular del ácido 2-oxociclohexanoperacético (**6**) (Figura 8), proponiendo que el ataque intramolecular de este perácido sobre la cetona genera un intermediario bicíclico **7**, en el cual solo el enlace "a" del anillo se encuentra correctamente alineado para la migración. El producto obtenido se derivó de la migración del enlace referido, con lo cual se concluyó que el efecto estereoelectrónico primario fue más importante que las capacidades migratorias.

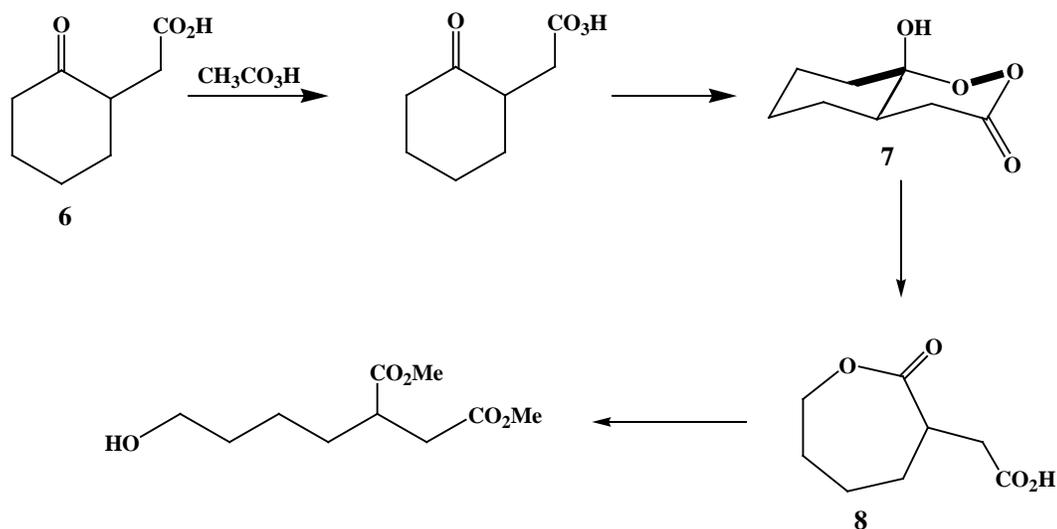


Figura 8. Modelo de Chandrasekhar para el efecto estereoelectrónico primario.

Si bien el trabajo anterior parece aportar evidencia experimental sólida con respecto a la presencia del efecto estereoelectrónico primario, algunos autores^{18,19} consideran lo contrario tomando en cuenta que no se aislaron los intermediarios **7** y **8** (producto inmediato de la reacción de BV).

Sin embargo, años más tarde Crudden y colaboradores¹⁸ lograron confirmar la existencia de este efecto al realizar la oxidación directa de BV de *trans* y *cis*-4-*ter*-butil-2-fluorociclohexanona (Figura 9).

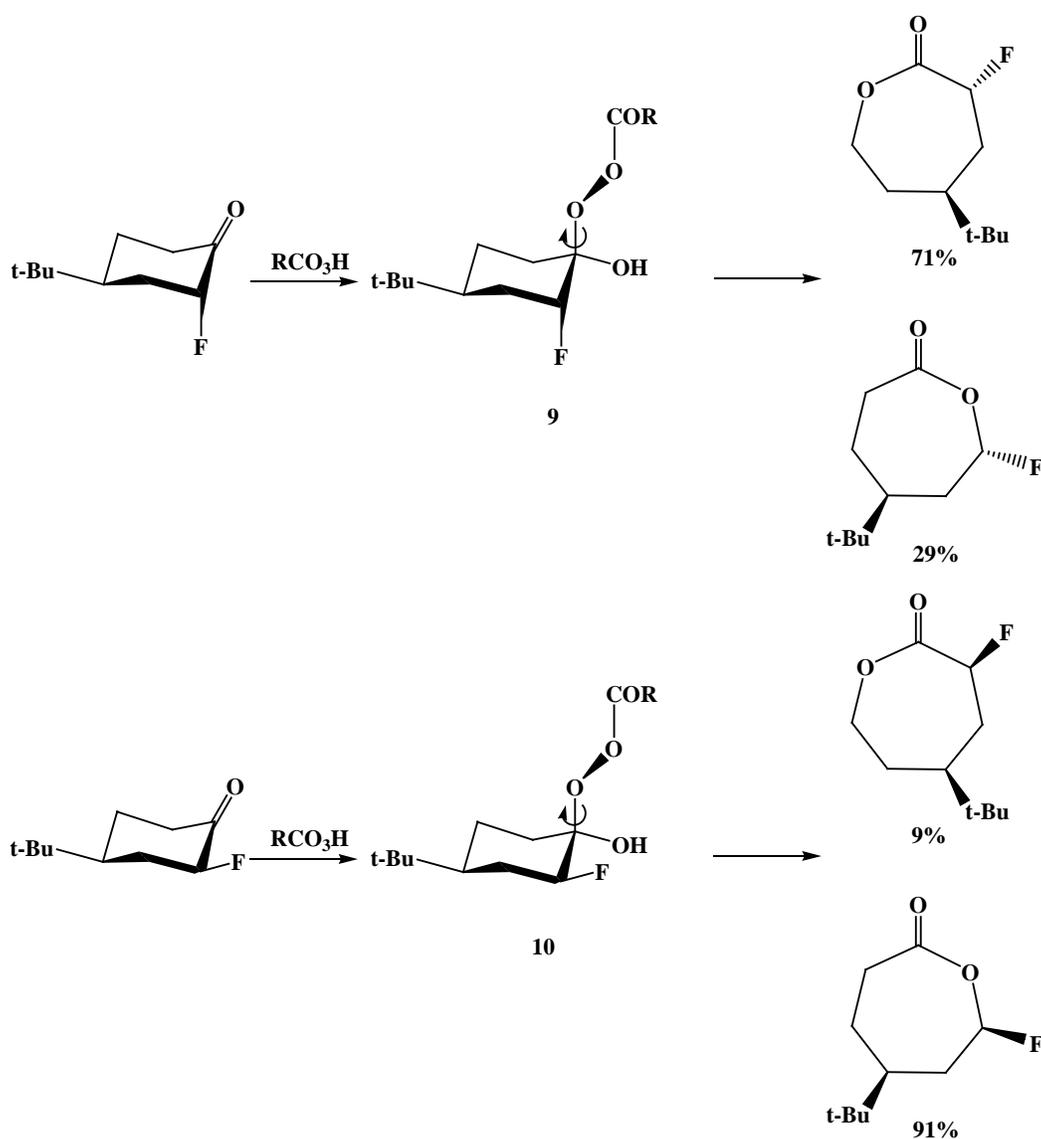


Figura 9. Modelo de Crudden para el efecto estereoelectrónico primario.

Cuando el átomo de flúor de la 4-*ter*-butil-2-fluorociclohexanona se encuentra en posición axial, la diferencia de energía entre el intermediario de Criegee **(9)** y su conformero, es pequeña. En este caso, se observa una distribución normal de productos y el grupo CH₂ migra preferentemente. Sin embargo, cuando el átomo de flúor está en posición ecuatorial, la conformación que contiene a CH₂ anti-periplanar al enlace O-O presenta una interacción de dipolos desfavorable del peréster con el grupo CHF. En este caso, el conformero **(10)** es el favorecido energéticamente y el grupo CHF es “forzado” a migrar por encontrarse en el alineamiento requerido. Por lo tanto, al menos en este sistema, el efecto estereoelectrónico primario es más importante que la aptitud migratoria.^{19, 20}

En 1980, Noyori^{14, 15} describió la oxidación de un sustrato bicíclico rígido que es la única demostración clara del efecto estereoelectrónico secundario (figura 10). En este sistema, las

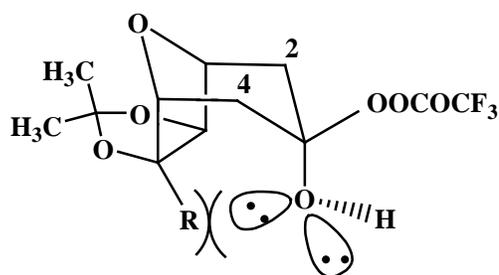


Figura 10. Modelo de Noyori para demostrar el efecto estereoelectrónico secundario.

interacciones estéricas desfavorables entre el protón del hidroxilo y el sustrato bicíclico fueron las responsables de la rotación restringida alrededor de la unión C-O que conduce a la migración de C₄. Por otra parte, observó que el C₂ migra en forma preferente por encontrarse en posición antiperiplanar a uno de los pares de electrones no compartidos del oxígeno que pertenece al hidroxilo.

En general, los estudios cinéticos de la reacción de BV están de acuerdo con el mecanismo propuesto por Criegee, considerando el paso de migración como el determinante de la rapidez de reacción.³ Sin embargo, algunos resultados han demostrado ambigüedad con respecto a cuál de los dos pasos mencionados es el PDR.²¹⁻²⁶

Por ejemplo, a partir de los datos cinéticos obtenidos de la reacción de acetofenonas sustituidas y ácido perbenzoico, Friess y Soloway²¹ propusieron la formación del intermediario de Criegee como el PDR.

Contrariamente, Hawthorne y Emmons²² al estudiar la rapidez de oxidación con ATFPA de algunas de estas acetofenonas, observaron un aumento en la rapidez de reacción con grupos donadores de electrones, y al trazar la gráfica de logaritmo de k ante los parámetros electrónicos de cada sustituyente (σ), encontraron que $\rho = -1.45$ (Figura 11); el valor negativo de ρ es consistente con un estado de transición deficiente de electrones en el grupo migrante durante el paso determinante de la reacción. Cabe mencionar que en reacciones de adición al carbonilo, normalmente se observan valores de ρ positivos.²

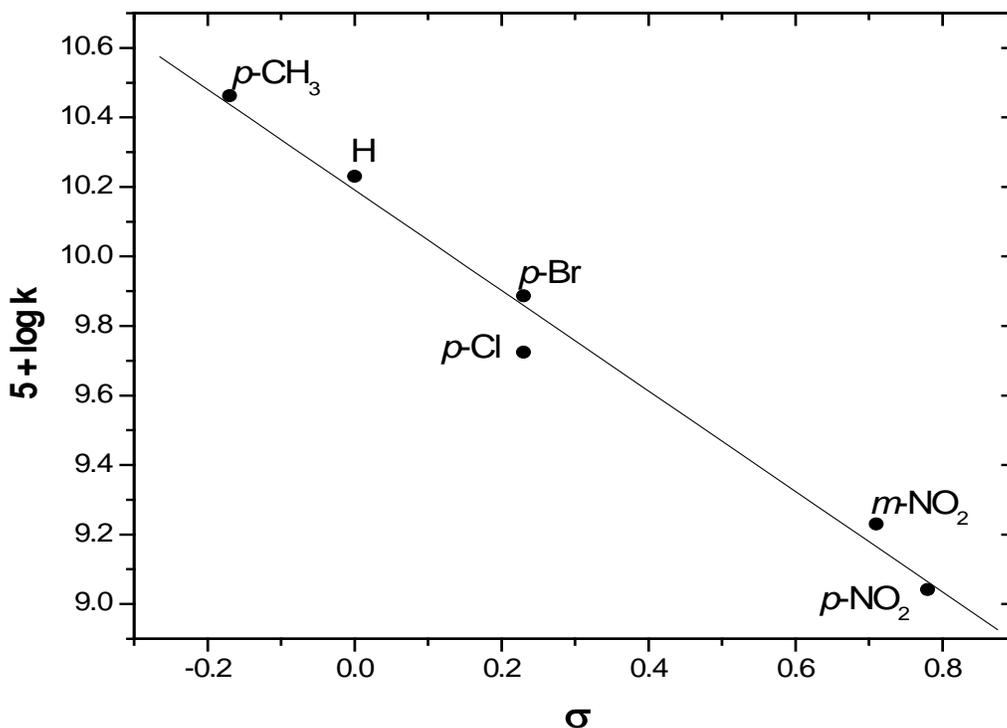


Figura 11. Gráfica de $\log k$ vs σ para la oxidación de Baeyer-Villiger de acetofenonas sustituidas con $\text{CF}_3\text{CO}_3\text{H}$ en acetonitrilo a 29.8 °C.

Por su parte, Palmer y Fry²⁴ también consideraron a la migración como el paso lento y concertado de la reacción de BV realizada con varias acetofenonas p -sustituidas y ácido m -cloroperbenzoico ($m\text{-CPBA}$) en cloroformo (Tabla 3). Lo anterior considerando el efecto isotópico observado del ^{14}C y el valor negativo de ρ obtenido al relacionar los logaritmos de rapidez de oxidación relativa con los parámetros electrónicos de Hammett de los sustituyentes (ver figura 11). Sin embargo, no se observó efecto isotópico en el caso de la p -metoxiacetofenona. Este hecho fue justificado tomando en cuenta la gran capacidad electrodonadora del grupo p -metoxi.

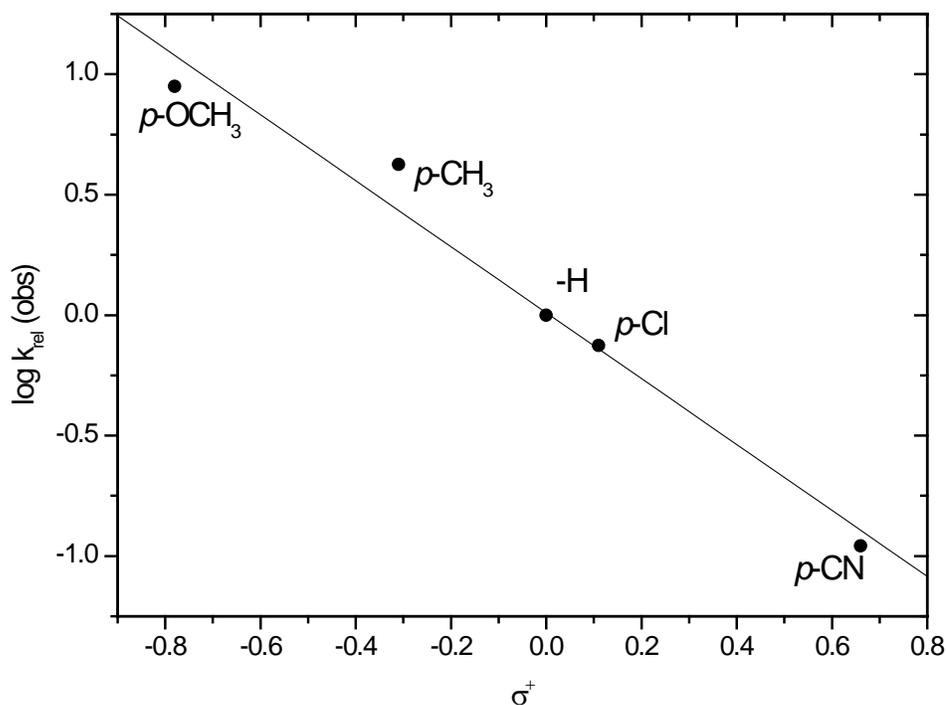


Figura 12. Efecto del sustituyente sobre la rapidez de oxidación de acetofenonas *p*-sustituidas con *m*-CPBA en cloroformo a 32 °C.

Otra evidencia a favor del mecanismo propuesto por Criegee con la migración como paso lento, es el estudio realizado por Hawthorne y Emmons,²² quienes también encontraron un marcado efecto del sustituyente en la rapidez de oxidación de acetofenonas *para* y *meta* sustituidas con ácido trifluoroperacético (Tabla 3), y al trazar la gráfica de logaritmo de k ante el valor de cada sustituyente (Figura 12), se encontró que $\rho = -1.45$, el valor negativo de ρ es consistente con un complejo activado deficiente de electrones en el grupo migrante durante el paso determinante de la reacción, indicando que la rapidez de reacción se incrementa con grupos donadores de electrones y que durante la

formación del estado de transición se desarrolla una carga parcial positiva en el centro de reacción.

1.1.2 Estudio teórico de la reacción de BV

Se han realizado varios estudios teóricos relacionados con la reacción de Baeyer-Villiger, considerando que esta reacción es una herramienta poderosa en síntesis orgánica.^{20,27-36} Los primeros trabajos fueron realizados por Stoute²⁷ y Rubio,^{28,29} empleando cálculos *ab initio* con bases pequeñas y métodos semiempíricos (CND/2 y MINDO/3) respectivamente.

La mayor parte de los trabajos están orientados al estudio del mecanismo de la oxidación de aldehídos o cetonas con perácidos empleando diferentes métodos de cálculo.^{20, 27-34} También se han realizado estudios teóricos sobre el efecto del sustituyente en cetonas aromáticas y alifáticas.^{30, 32-34} En estudios más recientes se ha investigado la oxidación de la acetona con H₂O₂ catalizada con BF₃³⁵ o con estaño,³⁶ utilizando métodos *ab initio*³⁷ y teoría de funcionales de la densidad(DFT).^{38,39}

Lehtinen³⁴ realizó un estudio teórico-experimental sobre la reacción de aldehídos con m-CPBA, en el cual analizó los factores estructurales que llevan a la síntesis del formiato (por migración del grupo alquilo) cuando se oxidan aldehídos α -ramificados, o bien, la obtención del correspondiente ácido carboxílico en caso de usarse aldehídos lineales.

En 1998 Hannachi et al estudiaron la oxidación con ácido peroxisuccínico de algunos benzaldehídos polimetoxilados utilizando cálculos semiempíricos

(PM3).³³ Mediante un análisis de evolución del orden de enlace en el paso de migración, estos investigadores propusieron que la transposición del grupo fenilo y la ruptura del enlace O-O son procesos concertados. Por su parte, Cárdenas et al³¹ analizaron el estado de transición del paso de migración de la reacción de acetona con ácido perfórmico (APF), usando métodos *ab initio* y semiempíricos. En este estudio se propuso un modelo del paso de migración de la reacción mencionada. En concordancia con estudios mecanísticos previos,⁹ encontraron que la ruptura de la unión oxígeno-oxígeno ocurre simultáneamente con la migración del grupo metilo, mientras que la pérdida del protón es retardada con respecto al mismo grupo. La representación del proceso se realizó en términos de coordenadas elípticas, cambios en el orden de enlace y en la distribución electrónica de los puntos estacionarios, demostrando que, independientemente del método de cálculo empleado, la geometría de estado de transición (TS) asociada a la transposición de BV y la orientación de los vectores de transición casi no varían. En un estudio más reciente,³² se usó esta conclusión para analizar el paso de la migración de la reacción de BV de acetona con varios alquil y aril perácidos. La posibilidad de emplear los métodos semiempíricos, AM1 y PM3 permitió trabajar con moléculas de varios átomos de carbono al estudiar el efecto de los diferentes sustituyentes en esta reacción, asimismo calcular la estructura del estado de transición y del intermediario de Criegee para la migración en la reacción de acetona con varios perácidos.

Por otro lado, Okuno³⁰ estudió el mecanismo de la reacción catalizada y no catalizada de la oxidación con perácidos de *p*-metoxibenzaldehído y benzaldehído

a nivel MP2/6-31G**//HF/3-21G. El análisis de los cambios de energía libre de estos sistemas indicó lo siguiente: a) En la reacción no catalizada, la adición a carbonilo es el paso determinante de la rapidez de reacción b) El ácido acético cataliza únicamente al paso de adición, en consecuencia el paso de migración es el RLS c) En el caso del ácido trifluoroacético, se observó la catálisis tanto del paso de migración como del de adición, encontrándose que este último paso es el RLS d) La aptitud migratoria de un grupo, está influenciada por el efecto del catalizador.

Tomando en cuenta estas observaciones, Okuno propuso que el paso determinante de la reacción de BV puede cambiar por efecto de la catálisis o del sustituyente. Esta conclusión está de acuerdo con la interpretación sugerida por Ogata y Sawaki, en la cual el grupo *p*-metoxi produce un cambio en el mecanismo de esta oxidación, como se mencionó previamente.²⁵

El estudio realizado por Crudden et al en 2006,³⁹ es el primero que incluye un tratamiento teórico completo de ambos pasos de la oxidación de BV de una cetona con perácido, el cual es el método más empleado en síntesis orgánica. En este trabajo se describe el estudio *ab initio* y DFT de la oxidación con APF de acetona y 3-pentanona, incluyendo sus derivados fluorados y clorados. Sin embargo, después de una considerable mejora en el nivel de cálculo, pero modelando esencialmente los mismos estados de transición del trabajo de Okuno, (Figura 11) los resultados no concuerdan con la evidencia experimental. La más importante contradicción la constituyen los valores de ΔG^\ddagger , los cuales llegan a ser tan grandes como 45 kcal/mol para el paso de adición catalizada. Estos valores de

ΔG^\ddagger son demasiado altos como para esperar coeficientes de rapidez apreciables a las temperaturas normales de reacción. También obtuvieron una diferencia muy grande entre las barreras de energía entre los pasos de adición y migración, concluyendo que el primer paso es el determinante de la reacción, al menos para los sustratos modelados. Sin embargo, una diferencia de más de 15 ó 25 kcal/mol

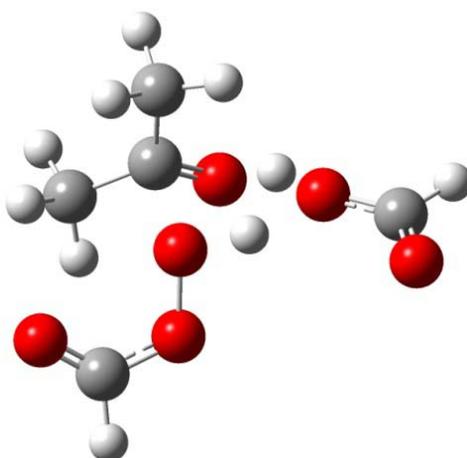


Figura 11. Estructura calculada por Crudden para el TS1 de la oxidación de acetona con ácido perfoómico catalizada con ácido fórmico.

entre ambas barreras de energía parece ser concluyente para cualquier sustrato. Esta conclusión está en contradicción con la evidencia previa.²¹⁻²⁶ Estos hechos apuntan a una sobreestimación de la ΔG^\ddagger del primer paso de la reacción.

En el ese mismo año, Álvarez et al⁴¹⁻⁴³ propusieron un nuevo estado de transición para el paso de adición de la reacción de BV. La principal diferencia con el TS previamente propuesto por Crudden (Figura 12b), es la inclusión del oxígeno del carbonilo del ácido como uno de los aceptores de protones (Figura14b), esta

diferencia conduce a una disminución de 12.7 kcal/mol en ΔG^\ddagger del paso de adición.

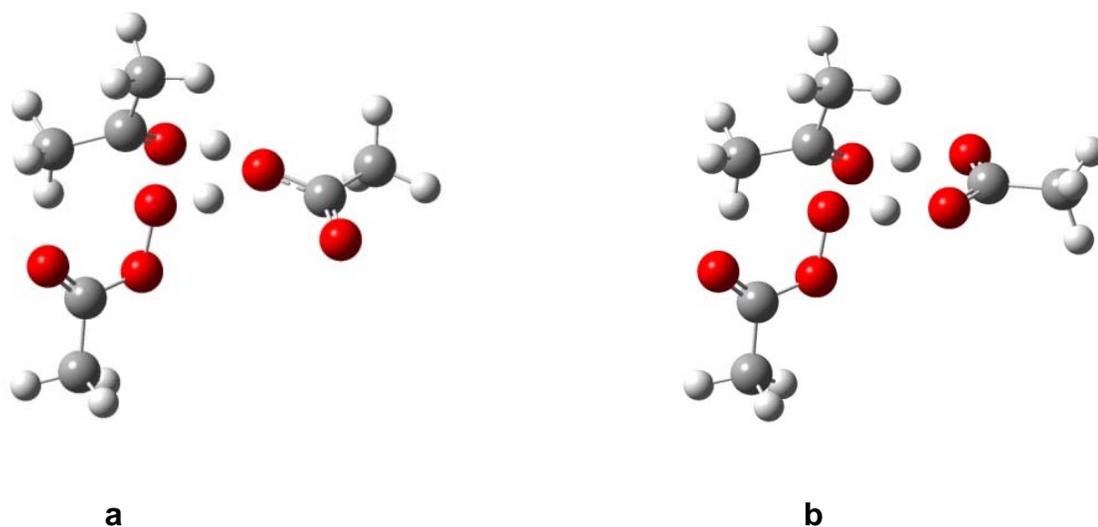


Figura 12. Estructuras propuestas para el TS1 por Grein et al. **(a)** y por Alvarez-Idaboy et al. **(b)** para la reacción de oxidación de acetona con peracético catalizada con acético.

En un estudio posterior, el grupo de Álvarez et al⁴² modeló el mecanismo de la reacción de propanona con ATFFPA catalizado con ácido trifluoroacético (ATFA) en diclorometano usando los métodos de TFD (B3LYP, BH&HLYP y MPWB1K) y MP2. Los resultados se usaron para calcular las constantes de rapidez de la reacción. La excelente correspondencia entre los coeficientes de rapidez calculados ($1.00 \times 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) y el experimental ($1.8 \times 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) con el nivel MPWB1K sustenta convenientemente el mecanismo propuesto por su grupo. Este método también se usó para estudiar el mecanismo para un sistema más grande: ciclohexanona + ácido trifluoroperacético, encontrándose también una

buena coincidencia entre el coeficiente de rapidez calculado y el experimental (1.37 y 0.32 L mol⁻¹ s⁻¹ respectivamente). Se concluyó que el mecanismo modelado no es iónico sino neutro y consiste de dos pasos concertados. El primero es fuertemente catalizado mientras que el segundo, el paso de migración, parece no estar catalizado para los sistemas en estudio.

La tabla 4 muestra las entalpías relativas y las energías libres de Gibbs de los puntos estacionarios con relación a los complejos reactivos para las dos reacciones.

Tabla 4. Entalpías y energías libres de Gibbs (en kcal/mol a 298 K) de los puntos estacionarios relativos a los complejos reactivos (entre la cetona y el ATFPA) para las reacciones de propanona y ciclohexanona con ATFPA usando ATFA como catalizador^(a)

	Reacción de propanona		Reacción de ciclohexanona	
	ΔH	ΔG	ΔH	ΔG
Reactivos aislados	6.49	1.75	6.20	2.59
Complejo prereactivo + ATFPA	0	0	0	0
TS1	5.74	14.30	5.12	14.62
Criegree + ATFPA	-2.08	0.54	-2.54	0.21
TS2 + ATFPA	21.11 ^b	22.94 ^b	15.23 ^b	18.11 ^b
TS2	15.44	23.76	9.33	18.74
Éster o lactona + 2 ATFA	-69.96	-76.69	-67.24	-72.29

^(a)Nivel de teoría: MPWB1K/6-311++G(d,p)-IEF-PCM//MPWB1K/6-311G(d,p)-Onsager. ^(b) valores no catalizados del segundo paso

La comparación de los pasos de adición de ambas cetonas muestra que el ΔG^\ddagger es casi el mismo (cerca de 14 kcal/mol) y que la diferencia en la reactividad es una consecuencia de la diferencia de ΔG^\ddagger para el segundo paso (de cerca de 5

kcal/mol). La Figura 15 muestra el perfil de reacción más probable para las dos reacciones de BV.

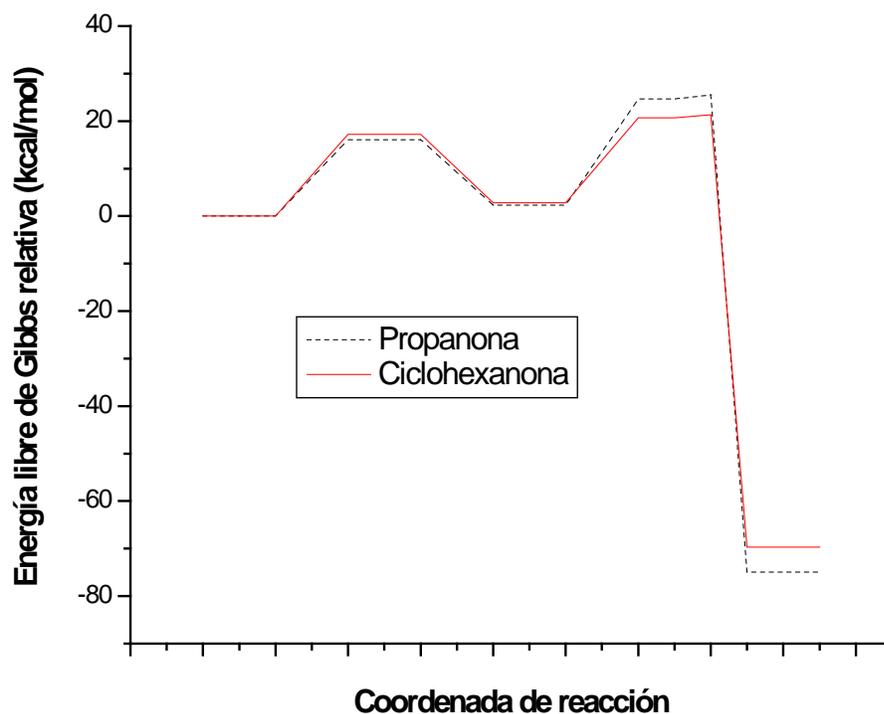


Figura 13. Perfil de reacción de las reacciones de BV a 298.15 K calculadas con el nivel de teoría MPWB1K/6-311++G(d,p)-IEF-PCM//MPWB1K/6-311(d,p) para la acetofenona y la ciclohexanona relativos al reactivo acomplejado.

En un estudio posterior, Reyes et al⁴³ empleando el modelo anterior, analizaron los efectos de los grupos electrodonadores ($-\text{OCH}_3$ y $-\text{CH}_3$) y electroatrayentes ($-\text{NO}_2$ y $-\text{CN}$) en la reacción de acetofenonas *p*-sustituidas con APF y ATFPA. La habilidad electrodonadora del sustituyente tiene dos efectos opuestos en la cinética del paso de adición. Por una parte, disminuye la electrofilia del carbono carbonilo (haciendo más lenta la reacción) y por la otra, incrementa la

Tabla 5. Cambios en la entalpía y la energía libre de Gibbs (en kcal/mol, a 298.15 K) de los puntos estacionarios modelados, basados en los reactivos aislados para la reacción de BV de acetofenonas *p*-sustituidas con APF usando AF como catalizador.^(a)

Sistema	-NO ₂		-CN		-H		-CH ₃		-OCH ₃	
	ΔH	ΔG	ΔH	ΔG	ΔH	ΔG	ΔH	ΔG	ΔH	ΔG
Reactivos	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Complejos	-3.14	1.24	-3.351	0.99	-4.23	1.33	-4.01	0.31	-4.32	0.16
TS1	7.30	23.21	7.12	22.97	6.30	22.00	6.14	21.78	6.10	21.80
Criegee	-4.87	3.84	-5.02	3.38	-4.07	4.60	-3.59	4.51	-2.94	5.65
TS2	20.27	28.51	19.50	28.01	16.68	25.06	15.56	24.30	13.80	22.31
TS2-cat	14.97	30.03	15.32	29.45	12.82	26.35	11.46	25.47	101.10	24.51
Productos	-61.44	-68.16	-60.32	-66.13	-59.56	-66.90	-58.68	-66.04	-57.40	-64.68

^(a) Nivel de teoría: MPWB1K/6-311G++(d,p)-IEF-PCM// MPWB1K/6-311G(d,p)

basicidad del oxígeno del carbonilo, el cual una vez protonado, incrementa la electrofilia del carbono del carbonilo y facilita la adición del perácido. Este último efecto prevalece ligeramente y ésta es la razón por la cual hay una pequeña disminución en la energía libre de Gibbs de activación del paso de adición conforme la habilidad electrodonadora del sustituyente en la cetona se va incrementando. Los sustituyentes electrodonadores también facilitan el paso de migración debido a la estabilización de la carga parcial positiva en el grupo migrante. Los efectos del sustituyente son más pronunciados en la barrera de energía libre de Gibbs de la migración, haciendo posible un cambio en el PDR como se observa en la oxidación con ATFFPA de la *p*-metoxiacetofenona.

Recientemente se han realizado estudios teóricos sobre el efecto del disolvente en la reacción de BV de la propanona con ácido per fórmico, catalizada con ácido fórmico.⁴⁴ En este trabajo se estudió el efecto del disolvente

Tabla 6. Cambios en la entalpía y la energía libre de Gibbs (en kcal/mol, a 298.15 K) de los puntos estacionarios modelados, basados en los reactivos aislados para la reacción de BV de acetofenonas *p*-sustituidas con ATFA usando ATFA como catalizador ^(a)

Sistema	-NO ₂		-CN		-H		-CH ₃		-OCH ₃	
	ΔH	ΔG	ΔH	ΔG	ΔH	ΔG	ΔH	ΔG	ΔH	ΔG
Reactivos	5.12	0.89	5.38	0.94	6.16	1.03	6.32	1.57	6.49	1.42
Complejos	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
TS1	8.72	19.03	8.19	18.22	7.64	17.19	7.41	16.62	7.18	16.78
Criegee	-1.38	2.42	-0.29	2.37	0.93	2.80	1.61	3.79	2.31	4.14
TS2	18.92	21.30	18.27	20.62	16.19	18.16	15.00	17.31	14.23	16.17
TS2-cat	13.81	24.68	13.03	23.45	10.14	20.37	8.79	19.33	7.38	17.33
Productos	-71.36	-82.84	-70.57	-80.77	-69.02	-81.44	-67.99	-80.05	-66.55	-78.84

^(a) Nivel de teoría: MPWB1K/6-311G++(d,p)-IEF-PCM// MPWB1K/6-311G(d,p)

en dos tipos de mecanismos de reacción, el concertado no iónico y el iónico en pasos. Los resultados mostraron que la vía concertada no iónica, la cual es la menos energética en disolventes no polares, es más energético entre más polar sea el disolvente. Después de investigar una variedad de vías iónicas y no iónicas en agua, se encontró que el paso de adición parece ser iónico pero el paso de migración, el cual es el determinante de la rapidez, es no catalizado, no iónico y totalmente concertado.

2.1 CONSIDERACIONES TEÓRICAS

2.1.1 Mecánica cuántica³⁷

La mecánica cuántica (MC) es la correcta descripción matemática del comportamiento de núcleos y electrones, considerados como partículas puntuales con carga y masa definidas. En la práctica, las ecuaciones de la MC pueden ser resueltas exactamente para sistemas de un electrón. Se ha desarrollado una colección muy numerosa de métodos para aproximar las soluciones para sistemas de múltiples electrones. Dos formulaciones equivalentes de la MC fueron desarrolladas por Schrödinger y Heisenberg. La ecuación de Schrödinger es la base de casi todos los métodos de química computacional:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Donde \hat{H} es el operador Hamiltoniano, Ψ es una función de la posición nuclear y del electrón. Esta función es una descripción probabilística del comportamiento de un electrón y puede describir la probabilidad de los electrones de estar en cierto lugar, pero no puede predecir exactamente donde se localizan. Esta función de onda también es considerada una amplitud de probabilidad ya que el cuadrado de esta función proporciona la probabilidad de encontrar a una partícula en un punto y en un momento determinado. Con el fin de obtener una solución físicamente relevante de la ecuación de Schrödinger, la función de onda debe ser continua,

con un valor único, normalizable y antisimétrica con respecto al intercambio de electrones.

El operador Hamiltoniano \hat{H} es, en general:

$$\hat{H} = - \sum_i^{\text{partículas}} \frac{\nabla_i^2}{2m_i} + \sum_{i < j}^{\text{partículas}} \sum \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$$

Donde ∇_i^2 es el operador laplaciano actuando en la partícula i . Las partículas pueden ser electrones o núcleos. Los símbolos m_i y q_i son la masa y la carga de la partícula i , y r_{ij} es la distancia entre partículas. El primer término proporciona la energía cinética de la partícula, mientras que el segundo está relacionado con la energía debido a la atracción o repulsión coulombica de la partícula. Esta formulación de la ecuación Schrödinger es independiente del tiempo. Pueden aparecer términos adicionales en el Hamiltoniano cuando se tome en cuenta la relatividad, interacciones con radiaciones o campos electromagnéticos.

La resolución del Hamiltoniano de una molécula es muy complicada; sin embargo, es posible obtener soluciones mediante simplificaciones. Una de ellas es la llamada aproximación de Born-Oppenheimer,³⁸ la cual consiste en separar los movimientos nucleares y electrónicos considerando que los núcleos son mucho más pesados que los electrones. Por lo tanto, los electrones se mueven más rápido con respecto a los núcleos y puede considerarse que estos últimos se encuentran fijos con respecto a los electrones.

$$\hat{H} = \sum_i^{\text{electrones}} \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_i^{\text{núcleos}} \sum_j^{\text{electrones}} \frac{z_i}{r_{ij}} + \sum_{i < j}^{\text{electrones}} \sum \frac{1}{r_{ij}}$$

Aquí, el primer término es la energía cinética de los electrones solamente. El segundo término es la atracción de los electrones por el núcleo. El tercer término es la repulsión entre electrones. La repulsión entre los núcleos se adiciona a la energía final calculada.

Una vez que la función de onda ha sido determinada, es posible calcular las propiedades de la molécula individual. Esto se hace considerando el valor esperado del operador para esa propiedad, indicado entre corchetes angulares $\langle \dots \rangle$. Por ejemplo, la energía es el valor esperado del operador Hamiltoniano dado por:

$$\langle \hat{H} \rangle = \int \hat{H}^* \hat{H} \Psi$$

Para una solución exacta, esto es lo mismo que la energía predicha por la ecuación de Schrödinger. Para una función de onda aproximada, esto proporciona una aproximación de la energía, lo cual es la base de varias técnicas descritas más adelante. Sustituyendo diferentes operadores, es posible obtener diferentes propiedades observables, como el momento dipolar o la densidad electrónica.

2.2 MÉTODOS *AB INITIO*

El término *ab initio* proviene del latín y significa “desde el principio”. Se da este nombre a los métodos computacionales que no incluyen ningún parámetro empírico o semi-empírico en sus ecuaciones, Esto significa que una aproximación

está rigurosamente definida con base en los “primeros principios” (teoría cuántica) y su resolución se realiza con un margen de error que es cualitativamente conocido de antemano. Es importante mencionar que estos métodos incluyen todos los electrones en el operador Hamiltoniano.

2.2.1 La aproximación de Hartree-Fock

El tipo más común de cálculos *ab initio* es el llamado método de Hartree-Fock³⁷ (abreviado HF). Este método realiza el cálculo del potencial coulombico considerando que los electrones mantienen una interacción promedio con todos los otros electrones del sistema, de tal forma que es posible escribir un conjunto de ecuaciones independientes para cada electrón. Esto es un cálculo variacional, lo que significa que las energías aproximadas calculadas son iguales o mayores que las energías exactas. Las energías de los cálculos HF son siempre más grandes que la energía exacta y tienden a un valor límite llamado el límite Hartree-Fock.

Una de las ventajas de este método es que fragmenta la ecuación de Schrödinger de varios electrones en varias ecuaciones simples de un electrón. Cada ecuación mono electrónica se resuelve para producir una función de onda de un solo electrón, llamado orbital, y una energía, llamada energía de orbital. El orbital describe el comportamiento de un electrón en el campo de todos los demás electrones.

La segunda aproximación del método HF considera a la función de onda como descrita por varias funciones matemáticas, las cuales se conocen con

exactitud para algunos pocos sistemas de un solo electrón. Las funciones usadas más frecuentemente son combinaciones lineales de orbitales tipo Gaussiano (abreviado GTO). La función de onda se forma a partir de combinaciones lineales de orbitales atómicos o, más correctamente, a partir de combinaciones lineales de funciones de base. A causa de esta aproximación, muchos cálculos HF dan una energía calculada más grande que el límite Hartree-Fock. Las funciones de base usadas más frecuentemente se especifican mediante abreviaturas, tales como STO-3G o 6-311++G**.

Las funciones gaussianas se multiplican por una función angular a fin de dar el orbital de simetría s, p, d y así subsecuentemente. Un término constante angular produce simetría s. Los términos angulares de x, y, z, dan la simetría p. Los términos angulares de xy, xz, yz, x^2-y^2 , $4z^2-2x^2-2y^2$ producen simetría d. Este patrón puede continuarse con los otros orbitales.

Estos orbitales son posteriormente combinados en un determinante. Esto se hace para satisfacer dos requerimientos de la mecánica cuántica, uno es que los electrones deben ser indistinguibles. Teniendo una combinación lineal de orbitales en el cual cada electrón aparece en cada uno, solamente es posible decir que un electrón fue colocado en un orbital particular pero cual electrón. El segundo requerimiento requiere que la función de onda para los fermiones (un electrón es un fermión) debe ser antisimétrica con respecto al intercambio de dos partículas. Así, si el electrón 1 y el electrón 2 son intercambiados, el signo de la función total de onda debe cambiar y sólo éste. Esto se satisface empleando un determinante,

debido a que el intercambio de dos electrones es equivalente a intercambiar dos columnas del determinante, lo cual cambia su signo.

Las funciones colocadas en el determinante no necesitan ser funciones individuales (funciones gaussianas primitivas), éstas pueden resultar de una combinación lineal de funciones de base en el mismo átomo o en átomos diferentes (funciones gaussianas contraídas). La combinación lineal de funciones en el mismo átomo se usa frecuentemente para hacer que el cálculo se realice más rápido, mientras que en varios átomos se usa para dar una simetría particular al orbital. Los orbitales resultantes que usan funciones a partir de átomos múltiples se llaman orbitales moleculares.

Los pasos en un cálculo Hartree-Fock comienzan con la estimación inicial de los coeficientes de los orbitales, empleando usualmente un método semiempírico. Esta función es usada para calcular una energía y una nueva serie de coeficientes. Este procedimiento continúa iterativamente hasta que los coeficientes de los orbitales y las energías permanezcan constantes de una iteración a la siguiente. Este procedimiento iterativo es llamado método del campo auto consistente (*SCF*).

Una variación del proceso de HF en la cual los orbitales son construidos tanto para electrones apareados como desapareados, consiste en que si una molécula tiene un solo espín, entonces la misma función espacial orbital puede ser usada para el espín tanto del electrón α como del β en cada par. A esto se le llama el método restringido Hartree-Fock (RHF).

Existen dos técnicas para construir las funciones de onda HF de moléculas con electrones desapareados. Una técnica es usar dos series de orbitales completamente separadas para los electrones α y β (UHF). Esto significa que los electrones apareados no tendrán la misma distribución espacial. Esto produce un error en el cálculo, llamado contaminación de espín, la cual puede provocar un error despreciable o el error puede ser lo suficientemente grande como para hacer que los resultados dependan inusualmente del sistema químico involucrado. Los cálculos UHF son populares porque son fáciles de implementar y se realizan en forma bastante eficiente.

Una de las principales fuentes de error de los cálculos electrónicos moleculares *ab initio* es el tratamiento incompleto de la correlación electrónica. Como ya se mencionó anteriormente, en el cálculo de energía empleando el método Hartree-Fock se asume que los electrones se mueven en un potencial promedio generado por los demás electrones. De esta manera, la posición de un electrón determinado no está influenciada por la presencia de un electrón cercano. En realidad los movimientos de los electrones están correlacionados y tienden a evitarse unos con otros de forma más pronunciada de la que sugiere la teoría de Hartree-Fock. Esto origina un aumento en la energía calculada, llamada energía de correlación, definida como la diferencia entre la energía real del sistema y la obtenida mediante el cálculo HF.

La inclusión de la interacción de configuraciones (CI) es una forma de incorporar los efectos de correlación. Dicho método se funda en la combinación lineal de algunos determinantes de Slater, que constituyen las probables

configuraciones electrónicas y excitaciones que un sistema puede manifestar. La función de onda resultante de la combinación lineal de todas las posibles configuraciones se representa como:⁴⁵

$$\psi_{CI} = a_0 \Phi_{SCF} + \sum_S a_S \Phi_S + \sum_D a_D \Phi_D + \sum_T a_T \Phi_T \dots = \sum_{i=0} a_i \Phi_i$$

donde los subíndices S , D , T , indican el grado de excitación (S = simple, D = doble, T = triple) con respecto a la configuración Hartree-Fock.

Los cálculos que incluyen las probables configuraciones electrónicas únicamente pueden ejecutarse para moléculas y funciones de base muy pequeñas, ya que en sistemas más grandes se obtiene una cantidad elevada de términos en las combinaciones lineales, excediendo frecuentemente los recursos de cómputo aprovechables.

Para que este procedimiento se pueda aplicar a moléculas más grandes, es necesario tener en cuenta que las configuraciones excitadas son las que más aportan a la función de onda.³⁷ Aunque la corrección más sobresaliente a la función de onda de Hartree-Fock se origina en las interacciones de configuración doblemente excitadas, es costumbre añadir las interacciones de configuraciones simples y dobles (CISD).

Una opción para solucionar el problema de la correlación electrónica fue propuesta por Møller y Plesset.⁴⁶ El método se fundamenta en la teoría de las perturbaciones, que consiste en expresar al operador Hamiltoniano exacto como la

suma de un Hamiltoniano de orden cero más una perturbación λV , donde λ es un parámetro que determina la dimensión de la perturbación:

$$H = H_0 + \lambda V$$

donde H_0 es el Hamiltoniano del sistema sin perturbar cuya energía y función de onda se obtienen empleando el método Hartree-Fock. Cuando λ es cero se tiene al sistema sin perturbar, a medida que aumenta la perturbación la energía y función de onda deben cambiar también de manera constante. Dicho cambio puede enunciarse en términos de una serie de potencias del parámetro λ . Tomando como punto de referencia los valores conseguidos mediante el cálculo Hartree-Fock, se toma a la serie remanente como la perturbación.

$$\psi = \psi^{(0)} + \lambda \psi^{(1)} + \lambda^2 \psi^{(2)} + \lambda^3 \psi^{(3)} + \dots \quad (52)$$

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \lambda^3 E^{(3)} + \dots \quad (53)$$

donde $E^{(1)}$ es la corrección de primer orden a la energía, $E^{(2)}$ es la corrección de segundo orden, y así sucesivamente.

Cuando la serie de potencias es de segundo orden, se le llama MP2 (Møller-Plesset perturbation theory second order), si esta serie es de orden cuatro, se denomina MP4, etc. En contraste con el método de interacción de configuraciones, el de perturbaciones no requiere truncamiento de la serie de potencias.⁴⁶

Otra forma de calcular la correlación electrónica consiste en partir la función de onda de HF y aplicarle un operador que origine excitaciones simples, dobles,

triples, etc. Este procedimiento se denomina método de Cúmulos Acoplados⁴⁷ y dependiendo del orden en que se aplique en el operador se obtendrán los métodos CC, CCSD, CCSD(T). Este método tiene el inconveniente de tener un alto costo computacional, y sólo se puede emplear en sistemas con un pequeño número de átomos.

En general, los cálculos *ab initio* proporcionan resultados cualitativos bastante buenos los cuales pueden mejorarse conforme el tamaño de las moléculas estudiadas sean más pequeñas. La ventaja de los métodos *ab initio* es que eventualmente convergen en una solución exacta una vez que todas las aproximaciones se han hecho lo suficientemente pequeñas en magnitud. En general, la exactitud relativa de los métodos *ab initio* es la siguiente: $HF \ll MP2 < CISD \approx MP4 \approx CCSD < CCSD(T) < CCSDT < FULL$. Existen cuatro fuentes de error en los cálculos *ab initio*:

1. La aproximación Born-Oppenheimer.
2. El uso de una base incompleta.
3. Una correlación incompleta.
4. La omisión de efectos relativistas.

La desventaja de los métodos *ab initio* es que son caros y frecuentemente ocupan cantidades enormes de tiempo de CPU, memoria y espacio en disco. Por ejemplo, el método HF escala a N^4 , donde N es el número de funciones de base. El método MP2 escala a N^5 y el QCISD(T) a N^8 . En la práctica, las soluciones

extremadamente exactas se pueden obtener solamente cuando las moléculas contienen una docena de electrones o menos. Sin embargo, los resultados con una exactitud que rivalizan con varias técnicas experimentales se pueden obtener para moléculas orgánicas de tamaño mediano.

2.2 MÉTODOS SEMIEMPÍRICOS

Los métodos semiempíricos reducen el tiempo de procesamiento al disminuir el número de integrales que deben ser evaluadas para resolver la ecuación de Schrödinger usando el método del campo autoconsistente. Esto se logra en parte al tomar en cuenta únicamente a los electrones de valencia y empleando conjuntos de base con el número mínimo de funciones necesarias para acomodar a los electrones en el átomo neutro. Con el fin de corregir los errores producidos al omitir varios cálculos, se introducen parámetros para estimar los valores omitidos, acoplando los resultados a los datos experimentales o a cálculos *ab initio*.

La desventaja de estos cálculos es que pueden ser erráticos si el sistema difiere mucho del conjunto de moléculas usado en el proceso de parametrización.

Los cálculos semiempíricos han sido muy exitosos en la descripción de la química orgánica en moléculas de tamaño mediano, donde solamente se emplean algunos elementos. Algunos métodos semiempíricos han sido ideados específicamente para la descripción de la química inorgánica con resultados excelentes.

Un método semiempírico en particular se define en función de las integrales ignoradas y de la parametrización realizada. Todos estos métodos utilizan en mayor o menor grado la aproximación ZDO (traslape diferencial cero). En esta aproximación se asume que la sobreposición entre pares de orbitales diferente es igual a cero.³⁸

Uno de los métodos semiempíricos más empleados en la actualidad, es el AM1 (Austin Model 1) el cual trata de mejorar los métodos previos mediante un cambio de diseño, usando funciones gaussianas para calcular las integrales pero requiere un mayor número de parámetros.⁴⁸

Otro método muy parecido al AM1, es el PM3, con una parametrización independiente, el cual es la tercera parametrización del método MNDO; el método PM3 frecuentemente da buenos resultados, aunque falla sin razón en algunos casos particulares.⁴⁹

2.4 TEORÍA DE FUNCIONALES DE LA DENSIDAD (TFD)

La teoría de funcionales de la densidad (TFD) es un procedimiento alternativo a la solución de la [ecuación de Schrödinger](#), en el cual el parámetro a optimizar es el [funcional](#) que relaciona la distribución de [densidad electrónica](#) con la energía del sistema. Es uno de los métodos más utilizados en los cálculos cuánticos de la estructura electrónica de la materia. Una ventaja es que la densidad es una magnitud mucho más simple que la función de onda y por lo tanto más fácil de calcular y en la práctica son accesibles sistemas mucho más complejos: la función de ondas de un sistema de N electrones depende de 3N [variables](#), mientras que la densidad electrónica sólo depende de 3 variables.

La premisa detrás de la TFD de que la energía de una molécula puede ser determinada a partir de la densidad electrónica, es posible a partir de una teoría establecida por Hohenberg y Khon.⁵⁰ El teorema original solamente buscaba encontrar la energía electrónica del estado fundamental de una molécula. Khon y Sham desarrollaron una aplicación práctica de esta teoría y formularon un método similar en estructura al método Hartree-Fock. De esta manera, la densidad

electrónica se describe como una combinación lineal de funciones de base similares matemáticamente a los orbitales HF, llamados orbitales de Khon-Sham. Ha habido algunos debates acerca de la interpretación de estos orbitales. Es cierto que no son matemáticamente equivalentes a los orbitales HF. Sin embargo, los orbitales Khon-Sham describen el comportamiento de los electrones en una molécula, así como lo hacen los otros orbitales mencionados.

Un funcional de densidad se usa además para obtener la energía de la densidad electrónica. Un funcional es una función de una función, en este caso, la densidad electrónica. El funcional de densidad exacto se desconoce, por lo tanto, hay una lista completa de diferentes funcionales cada uno con sus ventajas y desventajas. Algunos de estos funcionales fueron desarrollados a partir de mecánica cuántica fundamental y algunos con funciones parametrizadas para reproducir mejor los resultados experimentales. Por lo tanto, en esencia existen versiones de TFD *ab initio* y semiempíricas.

La ventaja de usar la densidad electrónica es que las integrales para la repulsión coulombica solamente necesitan ser hechas para la densidad electrónica, la cual es una función tridimensional, escalándola así a N^3 . Posteriormente, se puede incluir al menos una correlación electrónica en el cálculo. Esto origina cálculos más rápidos que los realizados con el método HF (los cuales se escalan a N^4).

Los métodos de TFD llamados LDA y LSDA se basan en el modelo del gas uniforme de electrones, el cual es apropiado para un sistema donde ρ varía

lentamente con la posición. Estos funcionales pueden mejorarse si se corrigen, permitiendo variar la densidad electrónica con la posición. Una serie más compleja de funcionales usa la densidad electrónica y su gradiente. Estos métodos son llamados de corrección de gradiente. También hay métodos híbridos que combinan los funcionales obtenidos con otros métodos con partes de cálculos HF, usualmente las integrales de intercambio.³⁹

Se han desarrollado varios funcionales de intercambio y correlación corregidos por el gradiente utilizando algunas consideraciones teóricas e inclusive añadiendo algunos parámetros empíricos.³⁸

Un funcional de intercambio y uno de correlación pueden combinarse para dar lugar a los llamados funcionales híbridos de intercambio y correlación. Un funcional híbrido mezcla los funcionales de intercambio y correlación corregidos por el gradiente con otro tipo de términos. Por ejemplo, el funcional híbrido B3LYP se define de la siguiente manera:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x) E_x^{LSDA} + a_0 E_x^{HF} + a_x E_x^{B88} + (1 - a_c) E_c^{VWN} + a_c E_c^{LYP}$$

donde E_x^{HF} es la energía de intercambio Hartree-Fock y los parámetros a_0 , a_x y a_c , se eligieron de tal forma que los cálculos concordaran con las energías de atomización molecular experimental.

La exactitud de los cálculos realizados con TFD han sido desde muy pobres hasta demasiado buenos, dependiendo de la elección de la base y del funcional de densidad. La elección del funcional de densidad se hace más difícil porque aún continúa la creación de nuevos funcionales. El funcional B3LYP es uno de los más usados para cálculos moleculares por un amplio margen. Esto es debido a la exactitud de los resultados obtenidos con éste funcional para un amplio intervalo de compuestos, particularmente moléculas orgánicas.

2.5 FUNCIONES DE BASE³⁸

La elección de las funciones de base χ_s , las cuales se usan para describir la forma de los orbitales atómicos, es el paso inicial en la mayoría de los métodos de cálculo. Estas funciones se expresan con la siguiente ecuación:

$$\phi_i = \sum_{s=1}^b c_{si} \chi_s$$

Un requisito básico para el éxito del cálculo se basa en la adecuada elección de estas bases. Para esto debe tomarse en cuenta el tamaño de la expansión (b) y el tipo de funciones χ_s para obtener mayor precisión y eficiencia. Ya que en párrafos anteriores se ha mencionado que el costo computacional de los cálculos *ab initio* son proporcionales a N^4 (donde N = número de funciones de base) es necesario emplear el conjunto de bases más pequeño posible pero sin afectar la precisión del cálculo.

Las dos clases de funciones de base más usados, a los cuales también se les llama orbitales atómicos (no obstante no sean soluciones a la ecuaciones de Schrödinger de un átomo), son los orbitales de tipo Slater (STO) y los de tipo gaussiano (GTO).⁵¹ Generalmente se prefiere emplear funciones gaussianas debido a su menor costo computacional.

Para obtener mejores funciones de base se emplean combinaciones lineales de funciones gaussianas, llamadas funciones primitivas. Esto permite obtener funciones conocidas como gaussianas contraídas.

La familia de bases creadas por Pople y colaboradores⁵² se define en términos de k-mIIG. El término k determina el número de funciones gaussianas

primitivas empleadas para representar a los orbitales internos (de *core*), en tanto que los números $n\ell m$ indican el número de funciones en que se dividieron los orbitales de valencia y la cantidad de funciones gaussianas primitivas usadas en su representación. La representación en términos de las funciones primitivas y contraídas que originan una función de base, sigue la notación: $(nsnpnd / nsnp) \rightarrow [nsnpnd / nsnp]$. La base entre paréntesis y antes de la diagonal indica el número (n) y tipo de funciones primitivas (s,p,d, etc) empleadas para representar a los átomos pesados. Los átomos ligeros son descritos con el término que está entre paréntesis después de la diagonal. La base en el corchete representa al número y tipo de funciones que resultan de la contracción para los átomos pesados y los hidrógenos, respectivamente. Las funciones de polarización se indican después de G, indicando si corresponden a átomos pesados o a hidrógeno.

Para ejemplificar lo anterior, la base 3-21G es una base de valencia dividida, donde los orbitales de *core* involucran el producto de la contracción de tres gaussianas primitivas, y cada orbital de valencia se representa mediante funciones de base de dos tamaños diferentes respectivamente. La primera parte de los orbitales de valencia es el producto de la contracción de dos gaussianas primitivas, mientras que la segunda se representa mediante la contracción de solo una.⁵² La asignación de carbono/hidrógeno en esta base es: $6s\ 3p/3s \rightarrow [3s\ 2p/2s]$. La base 6-31G también es de valencia dividida, donde los orbitales internos están representados por el producto de la contracción de seis funciones primitivas. La zona de valencia está dividida, siendo el producto de tres

gaussianas primitivas por una parte y de una por la otra. La designación de carbono/hidrógeno con esta base es $10s\ 4p/4s \rightarrow [3s\ 2p/2s]$

Las bases de valencia dividida admiten el cambio del tamaño de los orbitales pero no su forma, esto se consigue empleando bases con polarización, las cuales tienen orbitales con mayor momento angular respecto al necesitado para la simulación del estado basal de cada átomo. Con lo anterior se permite la polarización de la densidad electrónica hacia las zonas del enlace en la molécula, y poseen momento angular superior en uno a la de la última función de la capa de valencia (funciones 2p para el hidrógeno, 3d para elementos de la primera fila, etc).

Las bases con funciones difusas están estructuradas como las bases normales, pero tienen funciones con el mismo número angular que las ocupadas, aunque con exponentes varias veces menor que lo indispensable para representar al átomo neutro. Estas bases son adecuadas para representar la densidad electrónica en aniones, complejos débiles y estados excitados de moléculas.

3.1 Objetivos

El objetivo general del presente estudio fue el siguiente:

Realizar un estudio teórico de los efectos del sustituyente en los pasos de adición y migración de la oxidación de Baeyer-Villiger de algunas alquil fenil cetonas con el propósito de explicar y cuantificar la influencia de estos efectos.

Para realizar lo anterior se plantearon los siguientes objetivos particulares:

- Evaluar el efecto del grupo alquilo en los cambios geométricos de los intermediarios de Criegee y de los estados de transición de los pasos de adición y migración en las reacciones de oxidación con los ácidos PF y ATFPA de alquilfenilcetonas donde R=etilo, propilo, butilo, isopropilo, terbutilo y ciclohexilo, utilizando cálculos basados en la teoría de funcionales de la densidad.
- Cuantificar la influencia del grupo alquilo en la reactividad y en la aptitud migratoria de las cetonas alifáticas estudiadas mediante la estimación de las barreras de energía de la adición y migración del grupo alquilo empleando la metodología aplicada en el objetivo anterior.
- Analizar el efecto del sustituyente sobre los cambios que ocurren en la distribución electrónica durante los procesos de adición y transposición de la reacción de BV de las alquilfenilcetonas, utilizando el método de análisis de población natural (NPA).

3.2 Métodos computacionales

Los cálculos se realizaron en fase gaseosa empleando el paquete Gaussian 03,⁵³ el funcional MPWB1K recientemente desarrollado⁴⁷ por Truhlar y las bases 6-311G(d.p) y 6-311++G(d.p). También se realizaron cálculos de energía en un solo punto a nivel MPWB1K / 6-311++G(d.p) de las geometrías optimizadas con MPWB1K / 6-311G(d.p), incluyendo los efectos del disolvente empleando el modelo continuo IEF-PCM en diclorometano como disolvente y los radios UFF.

Se calcularon los valores de energía libre de Gibbs sumando a la energía total en disolvente la corrección térmica en fase gaseosa para la energía libre de Gibbs a 298.15K. El estado estándar de los valores calculados de ΔG se obtuvo a 1 atm y 1M. También se aplicó la corrección termodinámica a los valores de ΔG en fase gaseosa para simular el efecto de la fase líquida, de acuerdo a la propuesta de Benson.⁵⁴ Esta corrección ha sido empleada por Okuno en la reacción de BV³⁰ y posteriormente por nuestro grupo de trabajo y otros investigadores.^{41,42,55,56}

De manera simplificada, el mecanismo complejo de la reacción de BV puede ser concebido como un paso inicial reversible, en el cual se forma el intermediario de Criegee (una especie química de vida corta), seguido por un segundo paso que conduce a la formación del éster correspondiente. El último paso es exergónico ($\Delta G < 0$), lo suficiente como para ser irreversible. Inicialmente, la cetona y el catalizador ácido pueden formar un complejo reactivo. Cuando este complejo es más estable que los reactivos aislados (lo cual ha sido empíricamente probado en el caso de la acetofenona con el ATFPA²²) el cálculo de la energía libre de Gibbs relativa se realiza en respecto a la energía de los complejos

reactivos; de otra manera, los cálculos se hacen en relación con los reactivos aislados (como en el caso de la reacción con APF).

1. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Se estudiaron los efectos de varios grupo alquilo (-CH₃; -CH₂CH₃; -CH₂CH₂CH₃; -CH(CH₃)₂; -C(CH₃)₃; -C₆H₁₁) en la oxidación de alquil fenil cetonas con APF y ATFPA en presencia de AF y ATFA respectivamente. Los efectos del sustituyente en las geometrías de los TS y las distribuciones de carga, así como los cambios en la entalpía y energía libre de Gibbs de las dos reacciones de BV, se discuten a continuación. Los dos pasos de la reacción de BV de los sistemas estudiados se muestran en la Figura 16.

Se ha demostrado previamente que la adición sin catalizar no es energéticamente posible,^{44,55} así que se han considerado únicamente los resultados obtenidos de la adición catalizada (TS1).⁵⁵ Para el paso de la migración inicialmente se consideró tanto el paso catalizado como el no catalizado.

En el primer paso de la reacción de BV, el perácido (2a-b) actúa como nucleófilo adicionándose al carbono del carbonilo de la alquilfenilcetona (1a-f) para formar el correspondiente intermediario de Criegee (**4a-j**). Este es catalizado con ácido (**8a-b**), a través de un TS concertado (**TS1; 3a-j**), en el cual, de manera simultánea, la cetona es protonada, se forma el enlace C-OO y el perácido se desprotona.

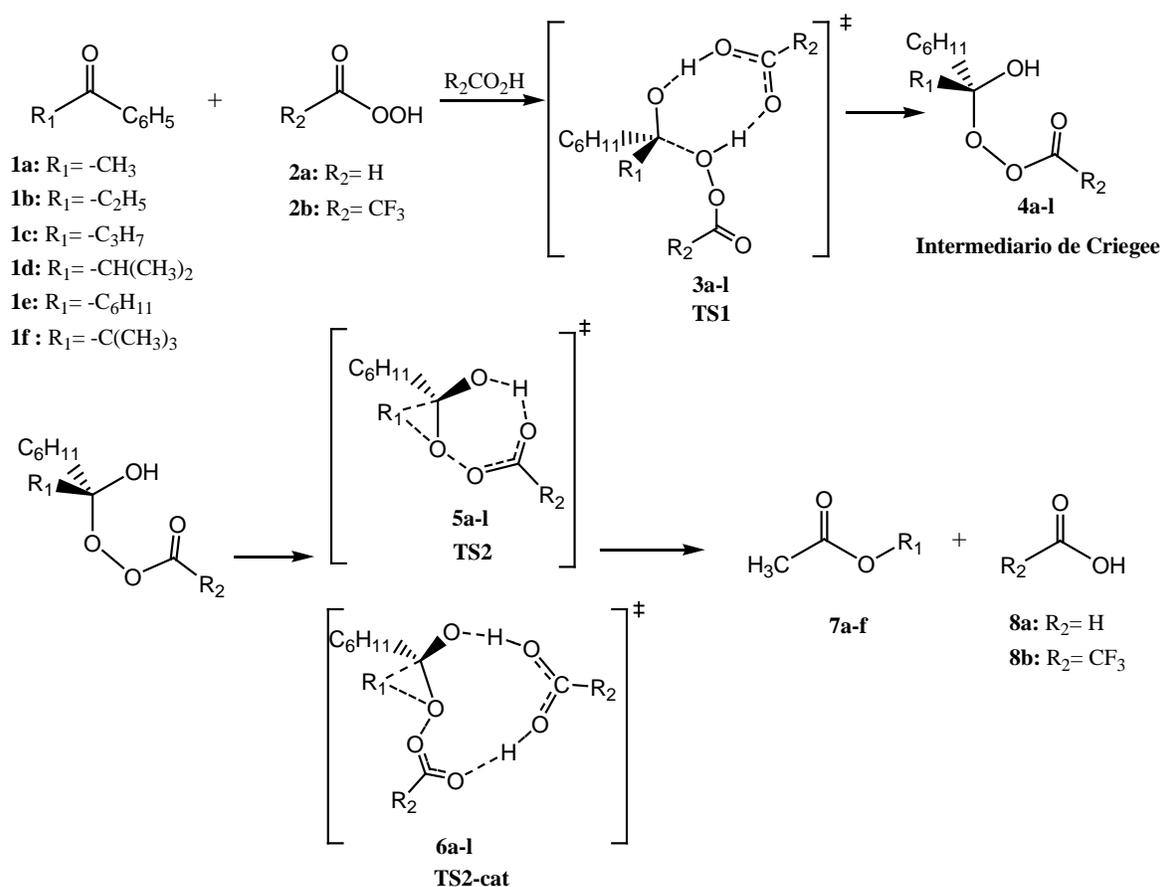


FIGURA 16. Reacción de Baeyer-Villiger de Alquil fenil cetonas (**1a-f**) con un perácido (**2a-b**)

En el segundo paso, la migración del grupo alquilo y la ruptura del enlace O-O ocurren simultáneamente con la transferencia del protón del oxígeno del carbonilo en formación al oxígeno del ácido saliente.^{30,44} En estudios previos, se ha demostrado que los estados de transición para la migración no catalizada (**TS2**, **5a-j**) y catalizada (**TS2-cat**, **6a-j**) son neutros y concertados.^{43,44,55} (Ver Figura 16).

En todos los casos estudiados, el cambio de energía libre de activación es menor para la migración no catalizada con respecto a la catalizada, como se

observó en estudios anteriores;^{42,43} esto significa que la pérdida de entropía es más grande que la ganancia de entalpía. Considerando lo anterior, la discusión únicamente hará referencia a la migración no catalizada.

Tabla. 7. Cambios en la energía libre de Gibbs (en Kcal/mol, a 298.15K) de los puntos estacionarios modelados para la reacción de BV de acetofenona, etilfenilcetona, n-propilfenilcetona, isopropilfenilcetona, terbutilfenilcetona y ciclohexilfenilcetona con APF usando AF como catalizador[†]

Sistema	<u>-CH₃</u>		<u>-C₂H₅</u>		<u>-C₃H₇</u>		<u>-CH(CH₃)₂</u>		<u>-C₆H₁₁</u>		<u>-C(CH₃)₃</u>	
	ΔH	ΔG	ΔH	ΔG	ΔH	ΔG	ΔH	ΔG	ΔH	ΔG	ΔH	ΔG
Reactivos	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Complejos	-4.07	0.25	-2.45	2.00	-2.78	2.98	-3.78	0.97	-3.44	2.61	-4.93	3.91
TS1	10.29	21.50	6.59	22.19	6.18	20.94	7.10	23.32	6.63	21.48	6.26	23.50
Criegree	-0.22	3.95	-4.38	4.02	-4.51	3.69	-5.39	2.97	-5.06	3.46	-8.79	1.41
TS2	26.88	30.73	20.48	28.58	20.19	28.19	17.13	25.72	17.16	25.22	11.73	21.34
Productos	-68.01	-77.76	-72.28	-77.77	-72.47	-78.08	-78.60	-84.17	-72.38	-78.93	-83.30	-86.78

Nivel de teoría: MPWB1K/6-311G++(d,p)-IEF-PCM//MPWB1K/6-311G(d,p)

† Energías calculadas con respecto a la energía de los reactivos aislados por ser más estables.

Tabla. 8. Cambios en la energía libre de Gibbs (en Kcal/mol, a 298.15K) de los puntos estacionarios modelados para la reacción de BV para acetofenona, etilfenilcetona, n-propilfenilcetona, isopropilfenilcetona, terbutilfenilcetona y ciclohexilfenilcetona con ATFPA usando ATFA como catalizador[†]

	<u>-CH₃</u>		<u>-C₂H₅</u>		<u>-C₃H₇</u>		<u>-CH(CH₃)₂</u>		<u>-C₆H₁₁</u>		<u>-C(CH₃)₃</u>	
Sistema	ΔH	ΔG	ΔH	ΔG	ΔH	ΔG	ΔH	ΔG	ΔH	ΔG	ΔH	ΔG
Reactivos	6.10	1.55	5.76	0.37	5.87	0.61	5.91	1.00	6.09	0.83	0.00	0.00
Complejos	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-5.79	0.69
TS1	5.65	17.12	7.60	16.81	5.72	16.36	7.13	17.79	7.38	16.95	-0.31	15.58
Criegree	0.42	1.53	-0.40	2.87	0.09	1.33	-0.33	1.81	-0.20	1.08	-10.06	2.29
TS2	22.57	24.47	19.93	21.25	19.71	20.63	17.29	19.12	17.32	18.65	6.36	14.30
Productos	-69.19	-81.09	-69.65	-82.20	-69.72	-82.27	-75.85	-87.98	-69.41	-82.90	-86.42	-91.58

Nivel de teoría: MPWB1K/6-311G++(d,p)-IEF-PCM//MPWB1K/6-311G(d,p)

† Energías calculadas con respecto a la energía del complejo prereactivo, con excepción de la terbutilfenilcetona, cuya energía fue calculada con respecto a la energía de los reactivos, por ser más estables.

Los reactivos complejos entre la cetona y el ATFPA son más estables en términos de su energía libre de Gibbs que los reactivos aislados (de -0.69 a 1.55 kcal/mol), mientras que los correspondientes complejos con APF son menos estables que los reactivos aislados (de 0.25 a 3.91 kcal/mol). Por lo tanto, las energías libres de Gibbs y las entalpías reportadas para los puntos estacionarios modelados para la oxidación con APF son relativas a los reactivos aislados, mientras que en el caso de la reacción con ATFPA estos valores se reportan con relación a los reactivos complejos. Los valores obtenidos para los diferentes puntos estacionarios involucrados en el mecanismo de la oxidación de BV de las cetonas estudiadas con APF y ATFPA, se calcularon nivel de teoría MPWB1K/6-311G**(d,p)-IEF-PCM//MPWB1K/6-311G(d,p), (ver Tablas 7 y 8).

Los principales parámetros geométricos de TS1, intermediario de Criegee y TS2 calculados para la oxidación de las seis alquil fenil cetonas con APF y ATFPA empleando el funcional MPWB1K/6-311G(d,p), se presentan en las tablas 9 y 10. Los efectos del sustituyente en las estructuras de los TS's y en sus distribuciones de carga NPA (ver Figuras A1-A6 y B1-B6) en ambos pasos de las reacciones estudiadas, están de acuerdo con estudios previos.^{39, 43}

En ambas reacciones de BV los cambios en la distancia C₂-O₃ en el TS1 no muestran tendencia alguna, lo cual parece estar de acuerdo con la ausencia de tendencia en la energía libre de activación (ΔG^\ddagger) del paso de adición de ambos perácidos, para el caso del APF, esta oscila entre 23.50 y 20.94 kcal/mol. Es posible que el efecto electrónico del

grupo alquilo se combine con su efecto estérico, dando como resultado el comportamiento mencionado arriba. Los valores de frecuencia imaginaria para el caso de la oxidación con APF se encuentran en el intervalo de 763.50-666.67*i* (ver apéndice C), la animación de

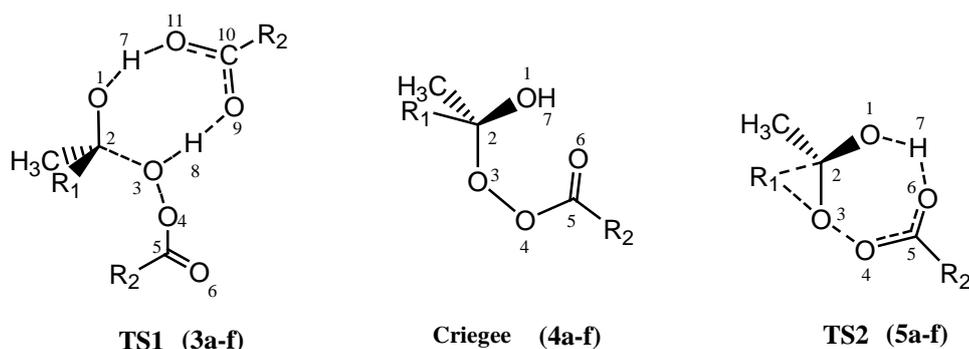


TABLA 9. Longitudes de unión seleccionadas (Å) de los intermediarios de Criegee y TS's de las alquilfenilcetonas de la reacción de BV con APF usando AF como catalizador

Estructura	R ₁	C ₂ -R ₁	R ₁ -O ₃	C ₂ -O ₁	C ₂ -O ₃	O ₁ -H ₇	O ₆ -H ₇	O ₃ -O ₄	O ₁₁ -H ₇	O ₃ -H ₈	O ₉ -H ₈	C ₁₀ -O ₉	C ₁₀ -
TS1(3a)	-CH ₃	1.488	-	1.266	1.992	1.061	-	1.390	1.373	1.148	1.242	1.249	1.238
TS1(3b)	C ₂ H ₅	1.495	-	1.267	1.975	1.063	-	1.390	1.367	1.138	1.255	1.249	1.238
TS1(3c)	C ₃ H ₇	1.493	-	1.268	1.977	1.061	-	1.390	1.371	1.138	1.257	1.249	1.238
TS1(3d)	CH(CH ₃)	1.499	-	1.262	2.030	1.090	-	1.393	1.320	1.152	1.238	1.247	1.239
TS1(3e)	C ₆ H ₁₁	1.503	-	1.268	1.991	1.062	-	1.391	1.372	1.132	1.265	1.248	1.238
TS1(3f)	C(CH ₃) ₃	1.506	-	1.268	1.991	1.062	-	1.391	1.372	1.132	1.265	1.248	1.238
Criegee(4a)	-CH ₃	1.511	2.280	1.375	1.425	0.956	2.282	1.400	-	-	-	-	-
Criegee(4b)	C ₂ H ₅	1.520	2.282	1.376	1.424	0.956	2.258	1.401	-	-	-	-	-
Criegee(4c)	C ₃ H ₇	1.520	2.280	1.377	1.424	0.957	2.253	1.401	-	-	-	-	-
Criegee(4d)	CH(CH ₃)	1.533	2.298	1.375	1.428	0.956	2.274	1.399	-	-	-	-	-
Criegee(4e)	C ₆ H ₁₁	1.531	2.296	1.375	1.427	0.956	2.272	1.400	-	-	-	-	-
Criegee(4f)	C(CH ₃) ₃	1.550	2.321	1.378	1.426	0.956	2.283	1.399	-	-	-	-	-
TS2(5a)	-CH ₃	1.770	1.931	1.307	1.296	1.027	1.477	1.904	-	-	-	-	-
TS2(5b)	C ₂ H ₅	1.824	2.006	1.312	1.287	1.020	1.500	1.905	-	-	-	-	-
TS2(5c)	C ₃ H ₇	1.809	1.994	1.312	1.289	1.021	1.495	1.907	-	-	-	-	-
TS2(5d)	CH(CH ₃)	1.820	2.075	1.326	1.286	1.000	1.578	1.854	-	-	-	-	-
TS2(5e)	C ₆ H ₁₁	1.846	2.071	1.323	1.282	1.007	1.549	1.891	-	-	-	-	-
TS2(5f)	C(CH ₃) ₃	1.891	2.160	1.332	1.283	0.095	1.606	1.839	-	-	-	-	-

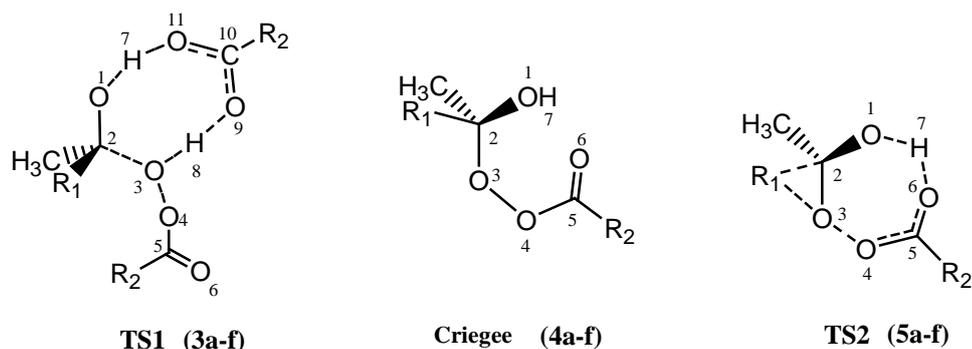


TABLA 10. Longitudes de unión seleccionadas (in Å) de los intermediarios de Criegee y TS's de las alquilfenilcetonas de la reacción de BV con ATFFA usando ATFA como catalizador

Estructura	R ₁	C ₂ -R ₁	R ₁ -O ₃	C ₂ -O ₁	C ₂ -O ₃	O ₁ -H ₇	O ₆ -H ₇	O ₃ -O ₄	O ₁₁ -H ₇	O ₃ -H ₈	O ₉ -H ₈	C ₁₀ -O ₉	C ₁₀ ⁺
TS1(3a)	-CH ₃	1.483	-	1.274	2.065	1.008	-	1.389	1.523	1.211	1.175	1.252	1.222
TS1(3b)	C ₂ H ₅	1.490	-	1.273	2.017	1.017	-	1.389	1.491	1.169	1.216	1.249	1.224
TS1(3c)	C ₃ H ₇	1.487	-	1.276	2.045	1.009	-	1.389	1.522	1.203	1.183	1.252	1.222
TS1(3d)	CH(CH ₃)	1.494	-	1.269	2.056	1.031	-	1.391	1.448	1.158	1.229	1.246	1.226
TS1(3e)	C ₆ H ₁₁	1.483	-	1.269	2.110	1.009	-	1.395	1.517	1.275	1.123	1.256	1.218
TS1(3f)	C(CH ₃) ₃	1.504	-	1.269	2.089	1.022	-	1.394	1.475	1.211	1.175	1.251	1.222
Criegee(4a)	-CH ₃	1.510	2.281	1.373	1.432	0.955	2.367	1.399	-	-	-	-	-
Criegee(4b)	C ₂ H ₅	1.519	2.284	1.374	1.430	0.956	2.352	1.400	-	-	-	-	-
Criegee(4c)	C ₃ H ₇	1.518	2.283	1.374	1.431	0.956	2.353	1.400	-	-	-	-	-
Criegee(4d)	CH(CH ₃)	1.532	2.300	1.373	1.434	0.956	2.350	1.398	-	-	-	-	-
Criegee(4e)	C ₆ H ₁₁	1.530	2.297	1.373	1.434	0.956	2.360	1.398	-	-	-	-	-
Criegee(4f)	C(CH ₃) ₃	1.550	2.322	1.375	1.432	0.956	2.385	1.398	-	-	-	-	-
TS2(5a)	-CH ₃	1.747	1.948	1.318	1.296	0.996	1.605	1.878	-	-	-	-	-
TS2(5b)	C ₂ H ₅	1.793	2.020	1.323	1.288	0.993	1.619	1.874	-	-	-	-	-
TS2(5c)	C ₃ H ₇	1.780	2.009	1.323	1.289	0.993	1.619	1.878	-	-	-	-	-
TS2(5d)	CH(CH ₃)	1.782	2.094	1.336	1.291	0.981	1.697	1.808	-	-	-	-	-
TS2(5e)	C ₆ H ₁₁	1.803	2.087	1.334	1.287	0.985	1.670	1.844	-	-	-	-	-
TS2(5f)	C(CH ₃) ₃	1.841	2.164	1.340	1.289	0.978	1.717	1.795	-	-	-	-	-

estas frecuencias claramente confirman que el proceso de adición catalizado es un proceso concertado. En este paso, mientras los enlaces C₂-O₃, O₁-H₇ y O₉-H₈ se están formando, simultáneamente los enlaces O₃-H₈ y O₁₁-H₇ se están rompiendo y la distancia de enlace C₂-O₁ se está incrementando. Los cambios estructurales encontrados en TS1 indican que los procesos de transferencia de protón, y en particular la protonación de la cetona, son los

procesos determinantes del paso de adición, como se puede observar en la animación del vector de transición.

La distribución de cargas obtenidas empleando el método de análisis natural de orbitales atómicos (NBO, ver apéndices A y B) para el paso de adición de ambos perácidos, muestra que la protonación de la cetona incrementa la carga positiva del carbono del carbonilo en el TS1 (por ejemplo, en la oxidación con APF va de 0.691 a 0.744), lo que aumenta la electrofilia de este átomo, facilitando el proceso de adición. Cuando la protonación de la cetona se realiza con ATFPA, el cual es un ácido más fuerte que el APF, tanto la carga del carbono del carbonilo como su electrofilia se incrementan aún más (TS1 en figuras B1-B6), facilitando en mayor proporción la adición del ATFPA, el cual es mucho menos nucleofílico que el APF. En todos los casos, la adición del APF involucra una mayor energía libre de activación con respecto a la obtenida con ATFPA.

Contrariamente a lo esperado, las barreras de energía libre calculadas para el paso de adición, no presentan tendencia alguna con respecto al tamaño del grupo alquilo. Esto puede explicarse considerando que la adición está fuertemente catalizada por el ácido correspondiente, minimizando el efecto estérico de los grupos alquilo. La protonación del oxígeno del carbonilo de la cetona incrementa la electrofilia del carbono del carbonilo y facilita la adición del perácido. Aparentemente, este último efecto prevalece y puede ser la causa de que prácticamente no se observe el efecto estérico de las cetonas más voluminosas (**1d-f**).

La comparación de los resultados usando ambos perácidos refuerza el razonamiento previo. El ATFA es un ácido más fuerte que el AF y el ATFPA es un nucleófilo más débil que el APF. Considerando que la energía de activación del paso de adición es más grande para la reacción de BV con APF que para la correspondiente con ATFPA (Tablas 7 y 8), la fuerza del ácido debe ser más importante que la nucleofilia del perácido. Esta es la causa del mayor efecto catalítico del ATFA, el cual produce barreras de activación más bajas cuando reacciona el ATFPA.

Por otro lado, en la migración no catalizada, los cambios observados en las longitudes de enlace de C_2-R_1 , O_3-O_4 , R_1-O_3 y C_2-O_1 , al ir del intermediario de Criegee al TS2, indican que la migración del grupo alquilo y el rompimiento del enlace O_3-O_4 son concertados (tablas 9 y 10) como se mostró previamente.^{31,42,57} En el caso de la reacción con APF, al pasar del intermediario de Criegee al TS2, las longitudes de enlace C_2-R_1 y O_3-O_4 se incrementan con valores promedio de 0.299 y 0.483 Å, respectivamente. En tanto, las distancias de los enlaces C_2-O_1 y R_1-O_3 se acortan en promedio 0.0573 y 0.253 Å, respectivamente. El vector de transición indica que los desplazamientos atómicos más grandes corresponden a estos procesos, mientras que la protonación del ácido saliente tiene un componente relativamente pequeño.

Los cambios en la distribución de cargas NPA desde el intermediario de Criegee al TS2 (figuras A1-A6, en apéndice A) proporcionan pistas importantes para entender los efectos del grupo alquilo en el proceso de migración. Considerando las estructuras divididas en dos partes, el fragmento del ácido y el del éster, es posible observar que en todas las estructuras hay una carga parcial negativa en el fragmento ácido y una carga parcial positiva en la parte

del éster. En general, en el TS2 de la reacción con APF, la separación de la carga entre estos dos fragmentos disminuye a medida que se incrementa la aptitud migratoria del grupo alquilo. Como se esperaba, estos grupos ayudan a

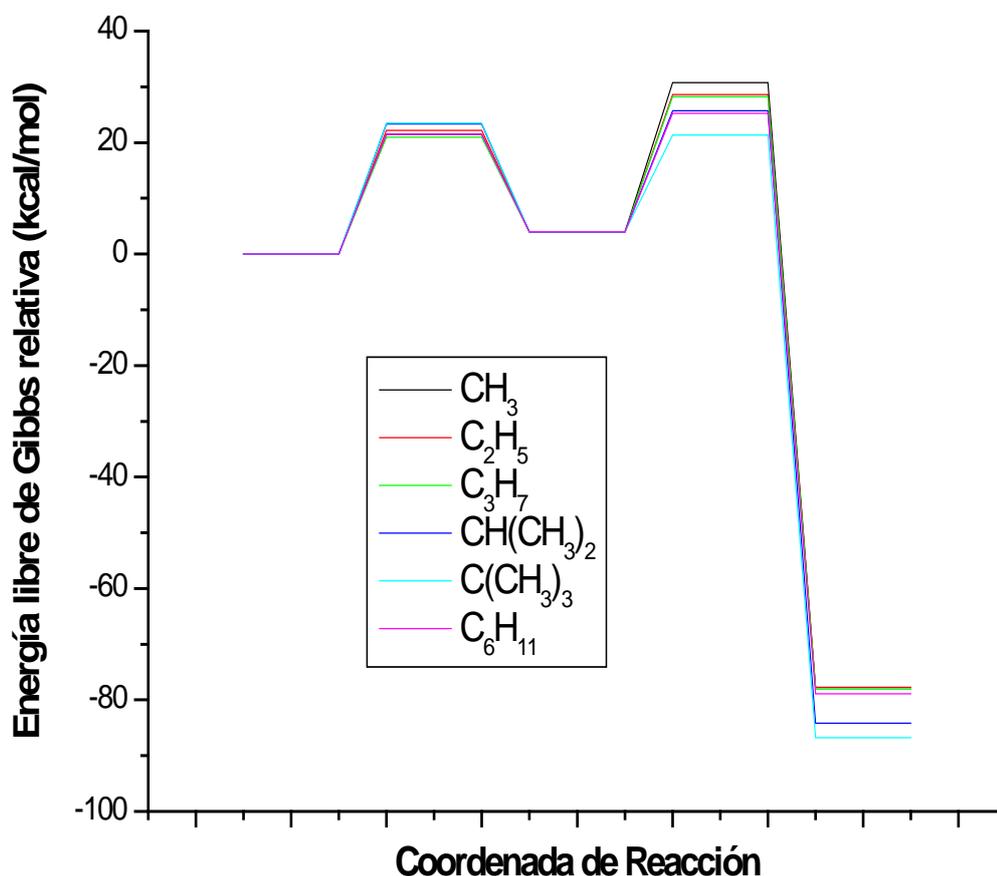


Figura 17. Perfil de las reacciones de BV a 298.15 K calculadas con el nivel de teoría MPWB1K/6-311++G(d,p)-IEF-PCM//MPWB1K/6-311(d,p) para la acetofenona, etilfenilcetona, propilfenilcetona, isopropilfenilcetona, terbutilfenilcetona y ciclohexanona con APF relativos al reactivo acomplejado.

estabilizar la carga positiva en el fragmento éster del TS2. Los cálculos de energía libre de activación para la reacción de BV de las cetonas estudiadas, están de acuerdo con los resultados experimentales obtenidos por Hawthorne y Emmons,²² los cuales indican que estas energías disminuyen conforme aumenta la habilidad migratoria del grupo alquilo, de acuerdo al orden siguiente: $-\text{CH}_3 < -$

$C_2H_5 \approx -C_3H_7 < -CH(CH_3)_2 < -C_6H_{11} < -C(CH_3)_3$. Lo anterior puede explicarse considerando que la carga positiva incipiente del carbono migrante se estabiliza mejor por el efecto de hiperconjugación de los grupos alquilo unidos a él, volviéndose más estable el TS2.³

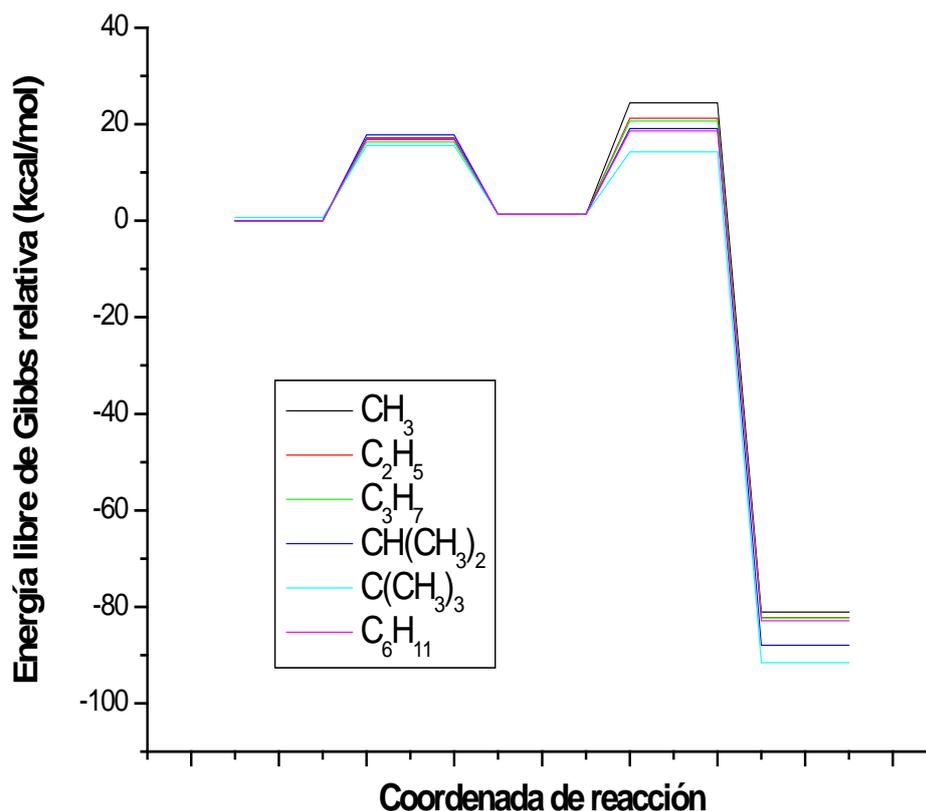


Figura 18. Perfil de las reacciones de BV a 298.15 K calculadas con el nivel de teoría MPWB1K/6-311++G(d,p)-IEF-PCM//MPWB1K/6-311(d,p) para la acetofenona, etilfenilcetona, propilfenilcetona, isopropilfenilcetona, terbutilfenilcetona y ciclohexanona con ATFPA relativos al reactivo acomplejado.

Los efectos de los grupos alquilo en la cetona (para las reacciones con ambos perácidos) son menos pronunciados en el paso de adición ($\Delta\Delta G = 2.56$ kcal/mol para el APF y $\Delta\Delta G = 2.21$ kcal/mol para el ATFPA) que en el proceso

de migración ($\Delta\Delta G= 9.39$ kcal/mol para el APF y $\Delta\Delta G= 10.17$ kcal/mol para el ATFPA), el cual sigue siendo el paso determinante de la reacción (PDR), con excepción de la oxidación con ambos perácidos de la *terbutil fenil cetona* (Figuras 17 y 18). Este hecho es una clave importante que permite entender cómo la estructura de la cetona, la naturaleza del perácido y del catalizador, pueden inducir el cambio del PDR en la reacción de BV.³

CONCLUSIONES

Se estudiaron los efectos del grupo alquilo en la reacción de BV de varias alquil fenil cetonas con APF y ATFPA.

- Los cambios observados en la entalpía, barreras de energía libre de Gibbs, parámetros geométricos de los estados de transición y distribución de carga en los pasos de adición y migración, clarifican los efectos del grupo alquilo en estas reacciones.
- Se empleó el funcional MPWB1K / 6-311++G(d,p) de las geometrías optimizadas con MPWB1K / 6-311G(d,p), incluyendo los efectos del disolvente empleando el modelo continuo IEF-PCM en diclorometano como disolvente y los radios UFF.
- Se encontró que los dos pasos de la reacción de BV son concertados y que el paso de adición está fuertemente catalizado mientras que el de migración no.
- El grupo alquilo tiene dos efectos opuestos en la cinética del paso de adición. Por un lado, su efecto electro-donador hace decrecer la electrofilia del carbono del grupo carbonilo, por otra parte, incrementa la basicidad del oxígeno de este grupo, el cual, una vez protonado, aumenta la electrofilia del átomo del carbono del carbonilo, facilitando la adición del perácido. Este último efecto prevalece ligeramente y puede ser la causa por la cual no se observa un incremento apreciable en la energía libre de Gibbs del paso de adición, conforme aumenta el efecto estérico del grupo alquilo en la cetona.

- La comparación de las reacciones de BV usando diferentes pares ácido-perácido, muestra que el paso de adición es mucho menos sensible a su naturaleza que el paso de migración.
- Estas observaciones son importantes para entender el efecto de la estructura del sustrato, el perácido y el catalizador sobre el cambio del PDR de la reacción de BV en disolventes de baja polaridad.

BIBLIOGRAFÍA

1. Baeyer, A. y Villiger, V, *Ber.* 32, 3625, **1899**.
2. Krow, G. R. *Org. React.* **1993**, 43, 251.
3. Renz, M.; Meunier, B. *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 4, 737-750.
4. ten Brink, G.-J.; Arends, I. W. C. E.; Sheldon; R. A. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4105.
5. Criegee, R. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1948**, 560, 127.
6. Ganeshpure, P. A.; Adam, W. *Synthesis.* **1996**, 179.
7. Doering, W. E.; Dorfman, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 5595.
8. Mislaw, K.; Brenner, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 2318.
9. Doering, W. V. E.; Speers, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 5515.
10. M. Renz, B. Meunier, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 4, 737-750.
11. Ogata, Y.; Sawaki, Y. *J. Org. Chem.* **1972**, 94, 4189-4196.
12. Ogata, Y.; Sawaki, Y. *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 2953-2957.
13. Winnik, M. A.; Stoute, V. *Can. J. Chem.* **1973**, 51, 2788.
14. Noyori, R.; Kobayashi, H.; Sato, T. *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 2573.
15. Noyori, R.; Sato, T.; Kobayashi, H. *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 2569.
16. Chandrasekhar, S.; Roy C. D. *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 6371.
17. Chandrasekhar, S.; Roy C. D. *J. Chem. Soc., Perkin. Trans. 2*, **1994**, 2141.
18. Crudden, C. M.; Chen, A. C.; Calhoun, L. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2851.
19. Goodman, R. M.; Kishi, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9392.
20. Snowden, M.; Bermúdez, A.; Kelly, D. R.; Radkiewicz-Poutsma, J. L. *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 7148.
21. Friess, S. L.; Soloway, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 3968.
22. Hawthorne, M. F.; Emmonds, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 6398-6404.
23. Mitsuhashi, T.; Miyadera, H.; Simamura, O. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 1301.
24. Palmer, B. W.; Fry, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 2580-2581.
25. Ogata, Y.; Sawaki, Y. *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 4189.
26. Ogata, Y.; Sawaki, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 4189.
27. Stoute, V. A.; Winnik, M. A.; Csizmadia, I. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 6388.
28. Rubio, M.; Cetina, R.; Bejarano, A. *Afinidad* **1983**, 40, 176.
29. Rubio, M.; Reyes, L.; Cetina, R.; Pozas, R. *Afinidad* **1989**, 46, 341.
30. Okuno, Y. *Chem. Eur. J.*, **1997**, 3, 212-218.
31. Cárdenas, R.; Cetina, R.; Lagunez-Otero J.; Reyes L. *J. Phys. Chem.* **1997**, 101, 192-200.
32. Cárdenas, R.; Reyes L.; Lagunez-Otero J.; Cetina, R. *THEOCHEM* **2000**, 497, 211.
33. Hannachi, H.; Anoune, N.; Arnaud, C.; Lantéri, P.; Longera, R.; Chermette, H. *THEOCHEM* **1998**, 434, 183.
34. Lehtinen, C.; Nevalainen, V.; Brunow, G., *Tetrahedron Lett.* **2000**, 56, 9375.
35. Carlqvist, P.; Eklund, R.; Brinck, T. *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 1193.

36. Sever, R. R.; Root, T. W. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 10848.
37. Levine, I. N. *Quantum Chemistry*; Prentice Hall, 2001.
38. Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*; Wiley N.Y.: **1999**.
39. Koch, W.; Holthausen, M. A chemist's guide to density functional theory. Wiley-VCH. **2001**.
40. Grein F.; Chen A. C.; Edwards, D.; Crudden, C. M. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 861.
41. Alvarez-Idaboy, J. R., L. Reyes, J. Cruz, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1763–1765.
42. Alvarez-Idaboy, J. R., Lino, R., Mora-Diez, N., *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 3682-3689.
43. Reyes, L., Alvarez-Idaboy J.R., y Mora-Diez, N., *J. Phys. Org. Chem.* **2009**, *22* 643–649.
44. Mora-Diez, N., Keller, S., y Alvarez-Idaboy J.R., *Org. Biomol. Chem.*, **2009**, *7*, 3682–3690
45. Davidson, E. R.; Feller, D. *Chem Rev.* **1986**, *86*, 681.
46. Møller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.
47. Zhao, Y., Truhlar, D. G., *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 6908-6918.
48. Dewar, M. J. S.; Zoebisch, E. G.; Healy, E. F.; Stewart, J. J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902.
49. Stewart, J. J. P. *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 209.
50. Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys Rev. B* **1964**, *136*, 864
51. Boys, S. F. *Proc. R. Soc. London, A*, **1950**, *200*, 542.
52. Pople, J. A.; Beveridge, D. L.; Dobosh, P. A. *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 2026.
53. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr. T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 03*, revision D.01, Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, **2004**.
54. Benson, S. W., *The Foundations of Chemicals Kinetics*, Krieger, Florida, **1982**.
55. Galano, A., *J. Phys. Chem, A* **2007**, *111*, 1677-1682.
56. Ardura, D., López, R., Sordo, T. L., *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 23618-23623.
57. Reyes, L.; Castro, M.; Cruz, j.; Rubio, M. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 3383

APENDICE A

Figura **A1**. Distribución de cargas NPA en los reactivos, TS1, intermediario de Criegee y TS2 en la reacción de BV para la 2-acetofenona con APF catalizada con AF, a nivel MPWB1K/6-311G**(d,p)-IEF-PCM//MPWB1K/6-311G(d,p).

Figura **A2**. Distribución de cargas NPA en los reactivos, TS1, intermediario de Criegee y TS2 en la reacción de BV para la etilfenilcetona con APF catalizada con AF, a nivel MPWB1K/6-311G**(d,p)-IEF-PCM//MPWB1K/6-311G(d,p).

Figura **A3**. Distribución de cargas NPA en los reactivos, TS1, intermediario de Criegee y TS2 en la reacción de BV para la propilfenilcetona con APF catalizada con AF, a nivel MPWB1K/6-311G**(d,p)-IEF-PCM//MPWB1K/6-311G(d,p).

Figura **A4**. Distribución de cargas NPA en los reactivos, TS1, intermediario de Criegee y TS2 en la reacción de BV para la isopropilfenilcetona con APF catalizada con AF, a nivel MPWB1K/6-311G**(d,p)-IEF-PCM//MPWB1K/6-311G(d,p).

Figura **A5**. Distribución de cargas NPA en los reactivos, TS1, intermediario de Criegee y TS2 en la reacción de BV para la ciclohexilfenilcetona con APF catalizada con AF, a nivel MPWB1K/6-311G**(d,p)-IEF-PCM//MPWB1K/6-311G(d,p).

Figura **A6**. Distribución de cargas NPA en los reactivos, TS1, intermediario de Criegee y TS2 en la reacción de BV para la terbutilfenilcetona con APF catalizada con AF, a nivel MPWB1K/6-311G**(d,p)-IEF-PCM//MPWB1K/6-311G(d,p).

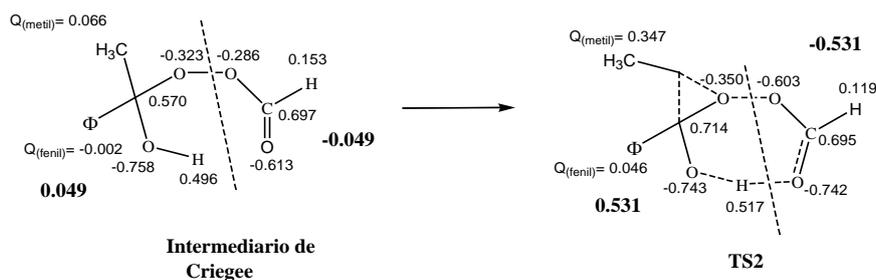
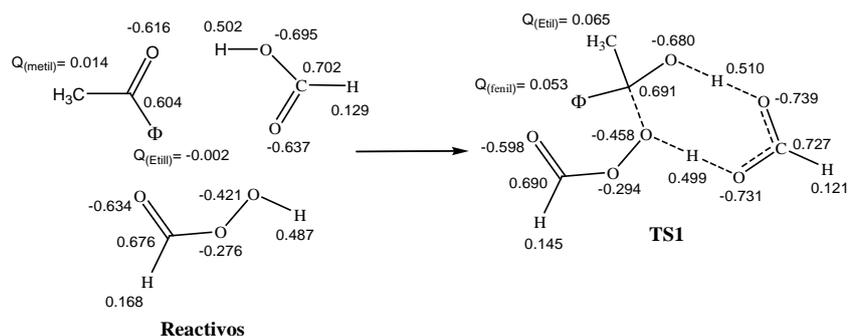


Figura A1. Distribución de carga obtenida mediante el análisis NPA de los reactivos, TS1, intermediario de Criegee y TS2 en la reacción de BV de acetofenona con APF catalizada con AF, a nivel MPWB1K/6-311G**(d,p)-IEF-PCM//MPWB1K/6-311G(d,p).

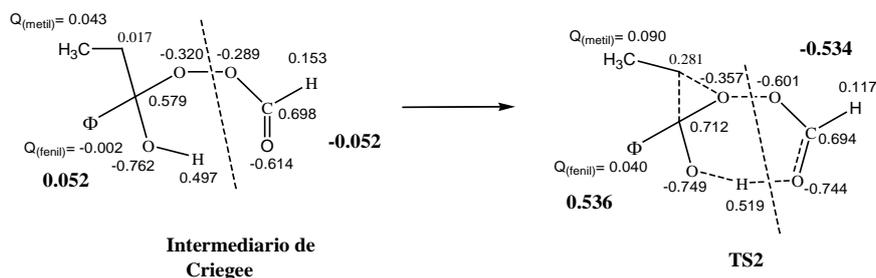
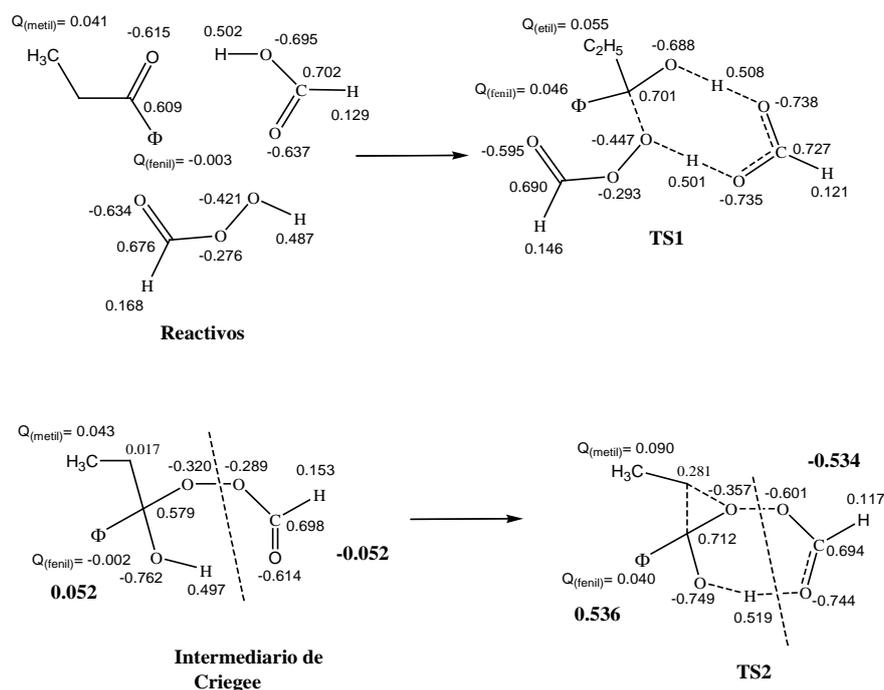


Figura A2. Distribución de carga obtenida mediante el análisis NPA de los reactivos, TS1, intermediario de Criegee y TS2 en la reacción de BV de etilfenilcetona con APF catalizada con AF, a nivel MPWB1K/6-311G**(d,p)-IEF-PCM//MPWB1K/6-311G(d,p).

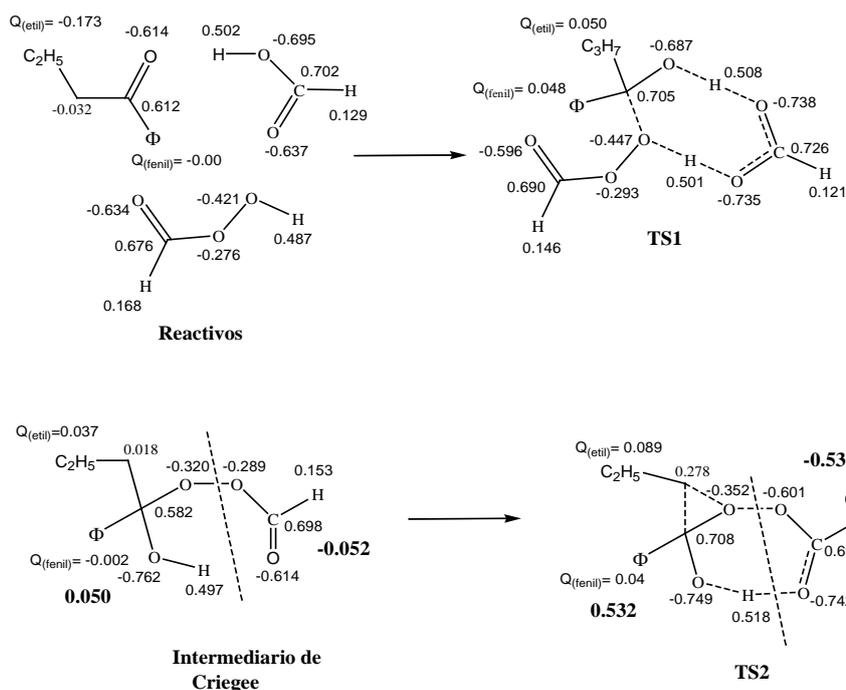


Figura A3. Distribución de carga obtenida mediante el análisis NPA de los reactivos, TS1, intermediario de Criegee y TS2 en la reacción de BV de propilfenilcetona con APF catalizada con AF, a nivel MPWB1K/6-311G**(d,p)-IEF-PCM//MPWB1K/6-311G(d,p).

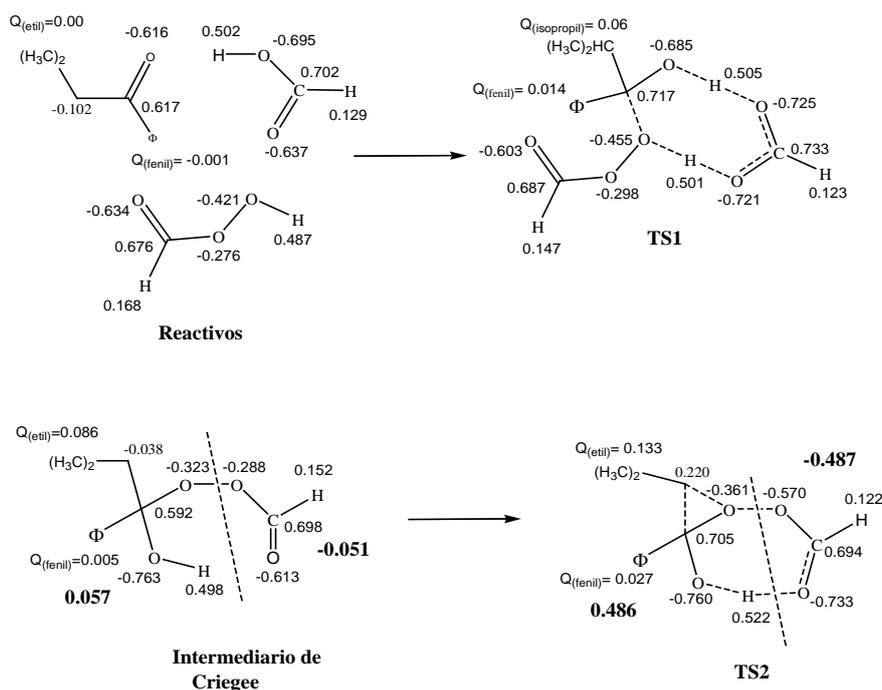


Figura A4. Distribución de carga obtenida mediante el análisis NPA de los reactivos, TS1, intermediario de Criegee y TS2 en la reacción de BV de isopropilfenilcetona con APF catalizada con AF, a nivel MPWB1K/6-311G**(d,p)-IEF-PCM//MPWB1K/6-311G(d,p).

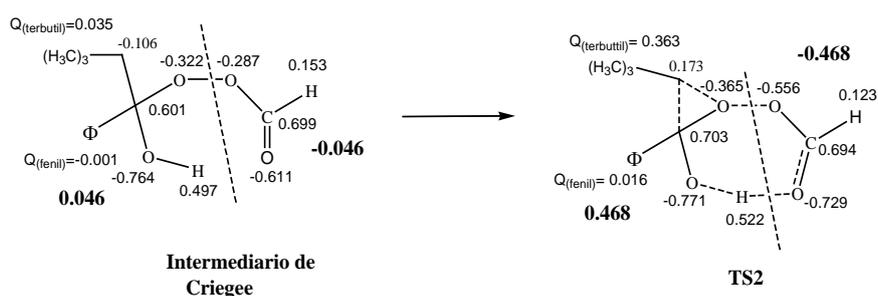
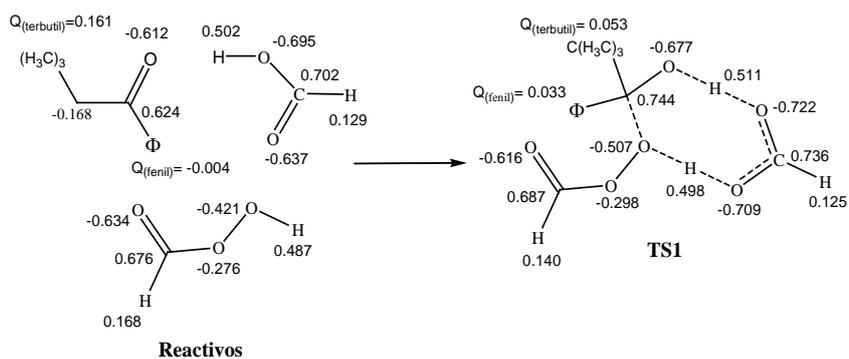


Figura A5. Distribución de carga obtenida mediante el análisis NPA de los reactivos, TS1, intermediario de Criegee y TS2 en la reacción de BV de ciclohexilfenilcetona con APF catalizada con AF, a nivel MPWB1K/6-311G**(d,p)-IEF-PCM//MPWB1K/6-311G(d,p).

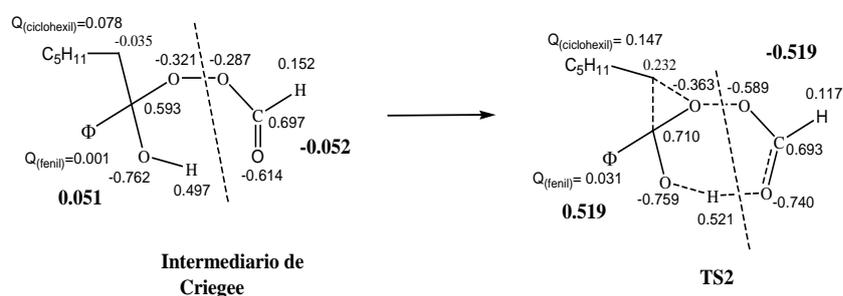
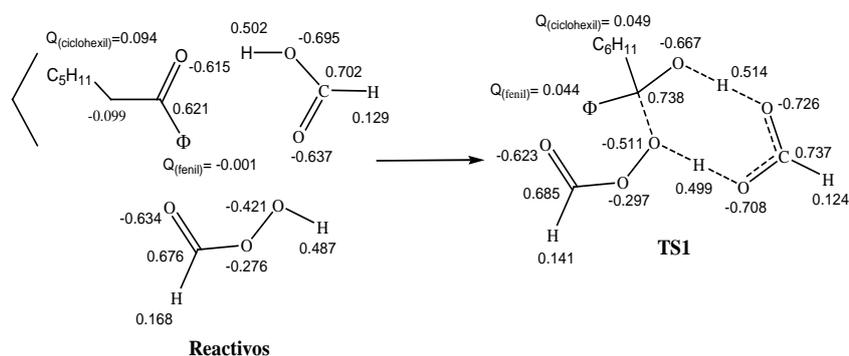


Figura A6. Distribución de carga obtenida mediante el análisis NPA de los reactivos, TS1, intermediario de Criegee y TS2 en la reacción de BV de tertbutilfenilcetona con APF catalizada con AF, a nivel MPWB1K/6-311G**(d,p)-IEF-PCM//MPWB1K/6-311G(d,p).

APENDICE B

Figura **B1**. Distribución de cargas NPA en los reactivos, TS1, intermediario de Criegee y TS2 en la reacción de BV para la 2-metilfenilcetona con ATFPA catalizada con ATFA, a nivel MPWB1K/6-311G**(d,p)-IEF-PCM//MPWB1K/6-311G(d,p).

Figura **B2**. Distribución de cargas NPA en los reactivos, TS1, intermediario de Criegee y TS2 en la reacción de BV para la etilfenilcetona con ATFPA catalizada con ATFA, a nivel MPWB1K/6-311G**(d,p)-IEF-PCM//MPWB1K/6-311G(d,p).

Figura **B3**. Distribución de cargas NPA en los reactivos, TS1, intermediario de Criegee y TS2 en la reacción de BV para la propilfenilcetona con ATFPA catalizada con ATFA, a nivel MPWB1K/6-311G**(d,p)-IEF-PCM//MPWB1K/6-311G(d,p).

Figura **B4**. Distribución de cargas NPA en los reactivos, TS1, intermediario de Criegee y TS2 en la reacción de BV para la isopropilfenilcetona con ATFPA catalizada con ATFA, a nivel MPWB1K/6-311G**(d,p)-IEF-PCM//MPWB1K/6-311G(d,p).

Figura **B5**. Distribución de cargas NPA en los reactivos, TS1, intermediario de Criegee y TS2 en la reacción de BV para la ciclohexilfenilcetona con ATFPA catalizada con ATFA, a nivel MPWB1K/6-311G**(d,p)-IEF-PCM//MPWB1K/6-311G(d,p).

Figura **B6**. Distribución de cargas NPA en los reactivos, TS1, intermediario de Criegee y TS2 en la reacción de BV para la terbutililfenilcetona con ATFPA catalizada con ATFA, a nivel MPWB1K/6-311G**(d,p)-IEF-PCM//MPWB1K/6-311G(d,p).

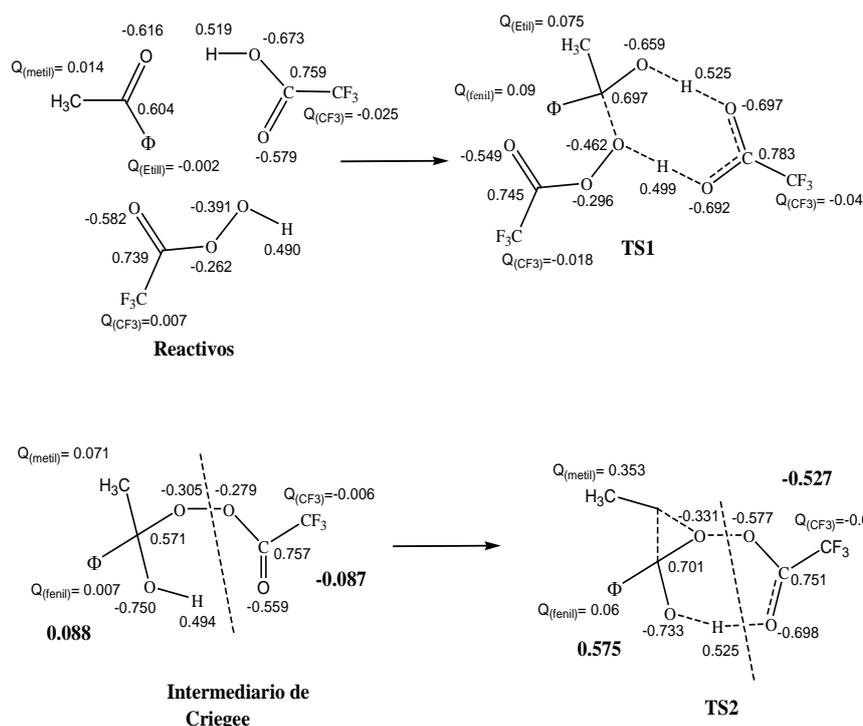


Figura A1. Distribución de carga obtenida mediante el análisis NPA de los reactivos, TS1, intermediario de Criegee y TS2 en la reacción de BV de acetofenona con ATFFPA catalizada con ATFA, a nivel MPWB1K/6-311G***(d,p)-IEF-PCM//MPWB1K/6-311G(d,p).

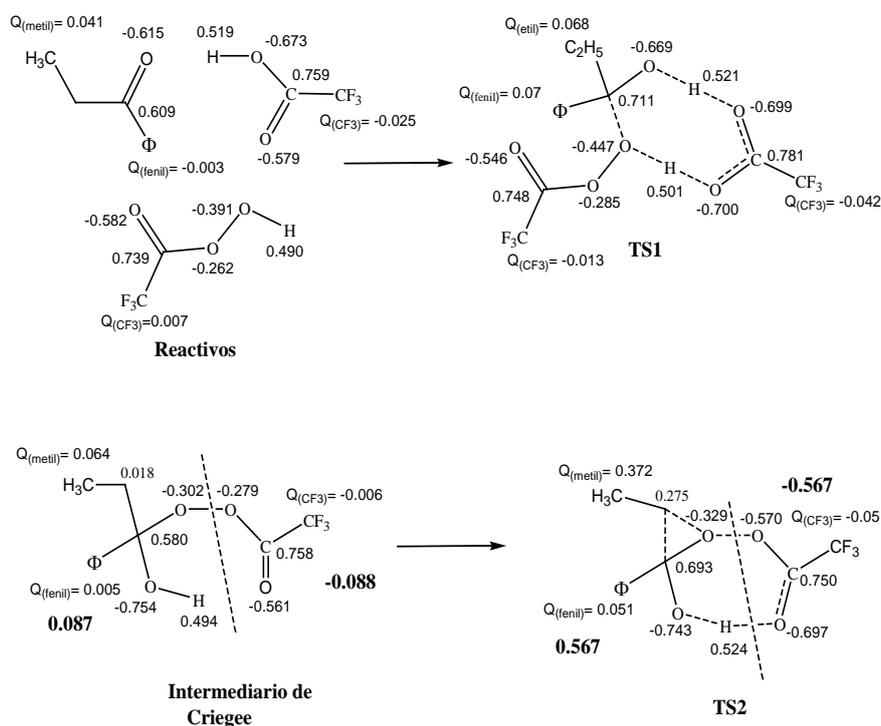


Figura A2. Distribución de carga obtenida mediante el análisis NPA de los reactivos, TS1, intermediario de Criegee y TS2 en la reacción de BV de etilfenilcetona con ATFFPA catalizada con ATFA, a nivel MPWB1K/6-311G***(d,p)-IEF-PCM//MPWB1K/6-311G(d,p).

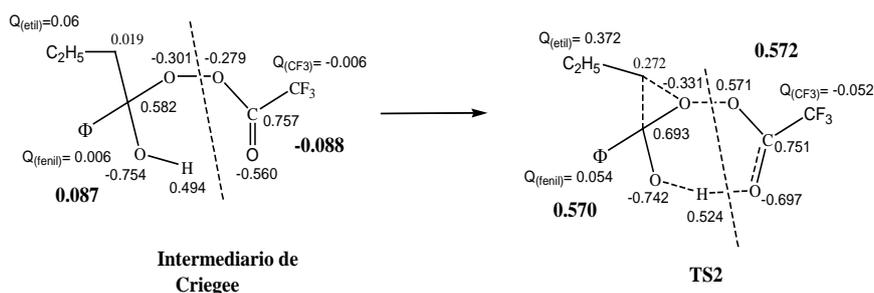
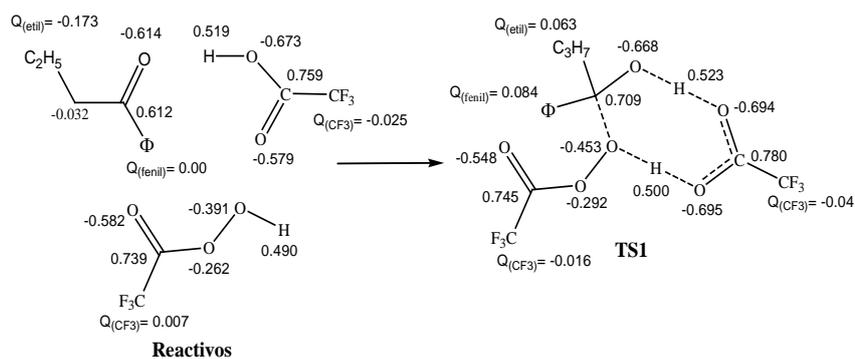


Figura A3. Distribución de carga obtenida mediante el análisis NPA de los reactivos, TS1, intermediario de Criegee y TS2 en la reacción de BV de propilfenilcetona con ATFA catalizada con ATFA, a nivel MPWB1K/6-311G***(d,p)-IEF-PCM//MPWB1K/6-311G(d,p).

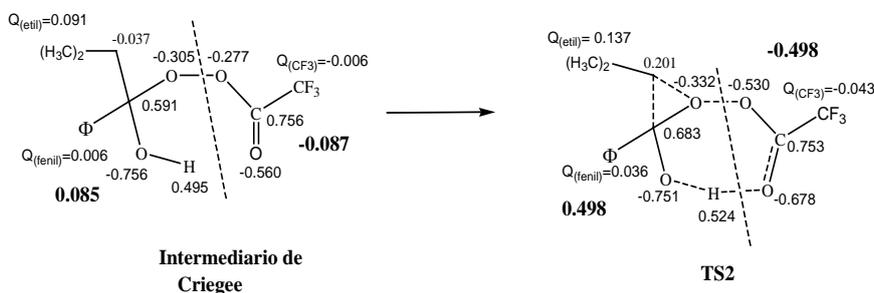
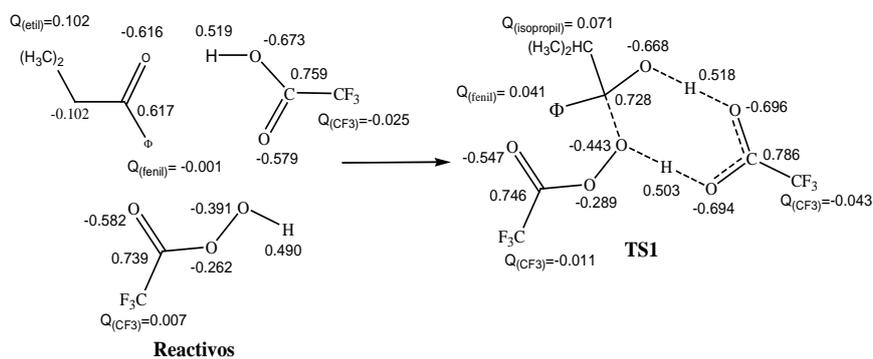


Figura A4. Distribución de carga obtenida mediante el análisis NPA de los reactivos, TS1, intermediario de Criegee y TS2 en la reacción de BV de isopropilfenilcetona con ATFA catalizada con ATFA, a nivel MPWB1K/6-311G***(d,p)-IEF-PCM//MPWB1K/6-311G(d,p).

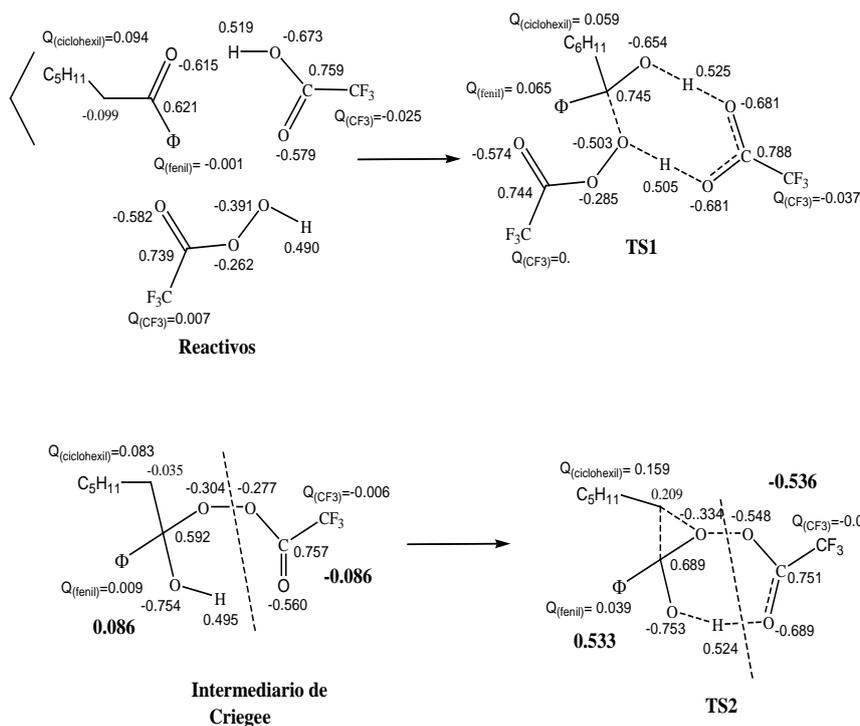


Figura A5. Distribución de carga obtenida mediante el análisis NPA de los reactivos, TS1, intermediario de Criegee y TS2 en la reacción de BV de ciclohexilfenilcetona con ATFPA catalizada con ATFA, a nivel MPWB1K/6-311G***(d,p)-IEF-PCM//MPWB1K/6-311G(d,p).

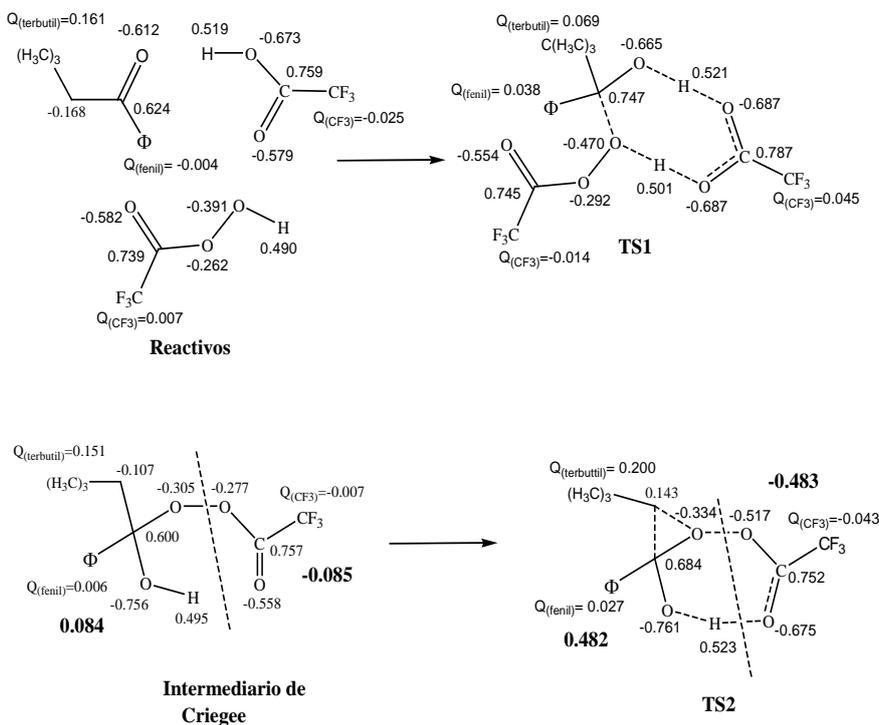


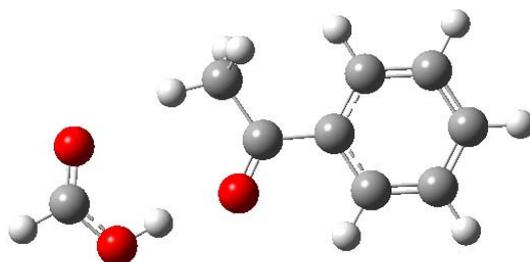
Figura A6. Distribución de carga obtenida mediante el análisis NPA de los reactivos, TS1, intermediario de Criegee y TS2 en la reacción de BV de terbutilfenilcetona con ATFPA catalizada con ATFA, a nivel MPWB1K/6-311G***(d,p)-IEF-PCM//MPWB1K/6-311G(d,p).

APENDICE C

1. Coordenadas cartesianas de los puntos estacionarios optimizados de la reacción de acetofenona con APF en el nivel de teoría MPWB1K/6-311G++(d,p)-IEF-PCM//MPWB1K/6-311G(d,p)
2. Coordenadas cartesianas de los puntos estacionarios optimizados de la reacción de etifenilcetona con APF en el nivel de teoría MPWB1K/6-311G++(d,p)-IEF-PCM//MPWB1K/6-311G(d,p)
3. Coordenadas cartesianas de los puntos estacionarios optimizados de la reacción de propilfenilcetona con APF en el nivel de teoría MPWB1K/6-311G++(d,p)-IEF-PCM//MPWB1K/6-311G(d,p)
4. Coordenadas cartesianas de los puntos estacionarios optimizados de la reacción de isopropilfenilcetona con APF en el nivel de teoría MPWB1K/6-311G++(d,p)-IEF-PCM//MPWB1K/6-311G(d,p)
5. Coordenadas cartesianas de los puntos estacionarios optimizados de la reacción de ciclohexilfenilcetona con APF en el nivel de teoría MPWB1K/6-311G++(d,p)-IEF-PCM//MPWB1K/6-311G(d,p)
6. Coordenadas cartesianas de los puntos estacionarios optimizados de la reacción de terbutilfenilcetona con APF en el nivel de teoría MPWB1K/6-311G++(d,p)-IEF-PCM//MPWB1K/6-311G(d,p)

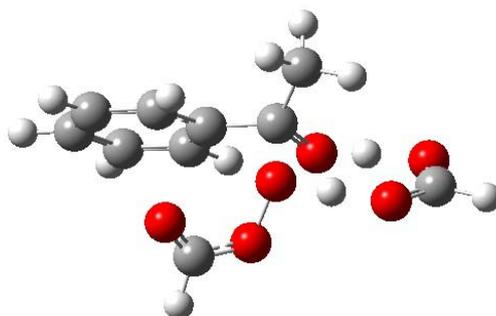
1. Coordenadas cartesianas de los puntos estacionarios optimizados de la reacción de acetofenona con APF en el nivel de teoría MPWB1K/6-311G++(d,p)-IEF-PCM//MPWB1K/6-311G(d,p)

a) Reactivo complejo (acetofenona + APF)



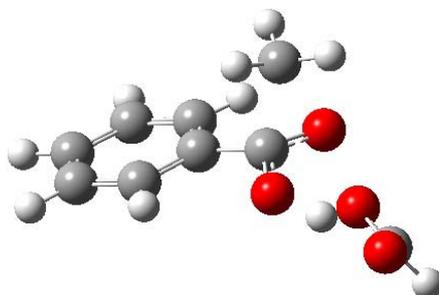
H	-1.56709300	-1.31238600	-1.48782200
C	-1.90684600	-3.16029300	-1.35323200
O	-2.53703900	-3.12263300	-0.34038200
O	-1.37672600	-2.13796600	-1.97231300
C	-2.32476700	0.73813500	0.18324000
O	-1.77580900	0.29753900	-0.80107600
C	-3.04486900	-0.15410300	1.13839100
H	-2.61575900	-0.05812400	2.13262700
C	-2.28139800	2.19577000	0.44713700
C	-2.89010900	2.76313600	1.55632600
C	-1.60530200	3.00865200	-0.45171500
C	-2.82272700	4.12536200	1.76410800
H	-3.41905400	2.14577200	2.26303000
C	-1.53835400	4.36761500	-0.24387200
H	-1.14008400	2.54707500	-1.30627600
C	-2.14737100	4.92693700	0.86509100
H	-3.29699300	4.56170900	2.62739100
H	-1.01191200	4.99456200	-0.94429900
H	-2.09500600	5.99105900	1.02833200
H	-2.97503500	-1.18084000	0.80384000
H	-1.69611200	-4.08651500	-1.89367100
H	-4.08872000	0.14183600	1.20777600

b) TS1 (catalizado) ($v = -763.50i$)



H	0.31729300	-0.33599100	0.64420000
C	2.20460200	-0.87695500	-0.29216200
O	2.26846400	0.04400700	-1.11704600
O	1.31109600	-1.07742000	0.55799700
H	1.18880000	0.87195500	-1.30432500
C	-2.73216800	-0.33202700	0.88467300
O	-2.89497000	0.17467300	1.93684400
O	-1.61914900	-0.32757400	0.14519900
O	-0.58633900	0.36164000	0.77180600
C	-0.10576100	1.94686700	-0.33513500
O	0.28869900	1.42206100	-1.41826900
C	0.89542800	2.37870600	0.67820900
H	1.72064800	1.67941400	0.73025400
H	0.44818200	2.49864800	1.65475600
H	-3.47159100	-0.90238400	0.31606500
H	3.02559700	-1.59881000	-0.28859300
C	-1.41902200	2.60743400	-0.38829400
C	-2.09562600	2.95068300	0.77174400
C	-1.97209200	2.89376300	-1.62636200
C	-3.31464200	3.58701900	0.69028700
H	-1.70315200	2.65396100	1.72954500
C	-3.18459600	3.54545100	-1.70231500
H	-1.43824600	2.60595900	-2.51555200
C	-3.85402700	3.89368200	-0.54492100
H	-3.85060600	3.83164000	1.59168800
H	-3.60978200	3.77731900	-2.66462300
H	-4.80544000	4.39659700	-0.60517500
H	1.28170400	3.34109300	0.34941800

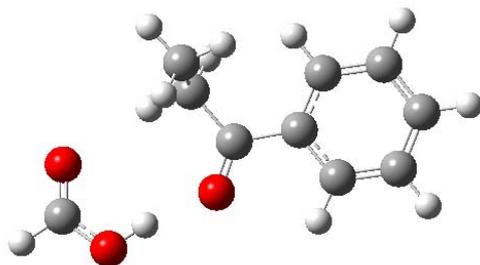
c) TS2 (no catalizado) ($v = -679.16i$)



O	-1.14005900	-0.30716500	-1.29972800
C	-1.82000800	0.29920700	-0.36226900
O	0.15933400	0.85368900	1.26138300
O	-1.52211500	0.04774100	0.87467600
H	-0.27909800	-0.64714800	-0.85478600
C	1.05747100	0.10507800	0.80641700
O	0.96554200	-0.75540900	-0.06594600
C	-3.16150400	-0.71426200	0.19334000
H	-2.82444900	-1.68080400	0.52996900
H	-3.80162900	-0.18951700	0.88200200
H	2.04312300	0.27299900	1.26335100
H	-3.57606400	-0.76215500	-0.80748200
C	-2.39336400	1.62380800	-0.71206700
C	-2.79399000	2.48132700	0.29709400
C	-2.50701100	1.99789700	-2.03819800
C	-3.31650200	3.71570600	-0.02435400
H	-2.66201100	2.18404600	1.32441600
C	-3.03812500	3.23140600	-2.35416700
H	-2.16178900	1.32550400	-2.80519300
C	-3.44411100	4.08847300	-1.34910100
H	-3.61687300	4.39218300	0.75846800
H	-3.12643600	3.52830800	-3.38609300
H	-3.85291400	5.05375800	-1.59922500

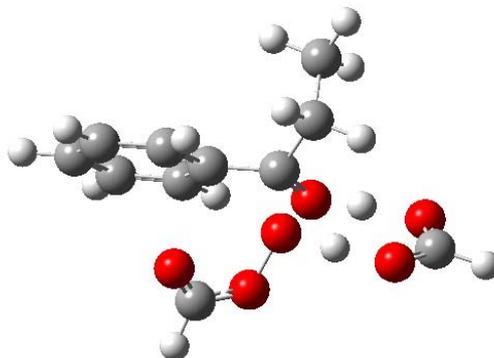
2. Coordenadas cartesianas de los puntos estacionarios optimizados de la reacción de etifenilcetona con APF en el nivel de teoría MPWB1K/6-311G++(d,p)-IEF-PCM//MPWB1K/6-311G(d,p)

a) Reactivo complejo (etilmetilcetona + APF)



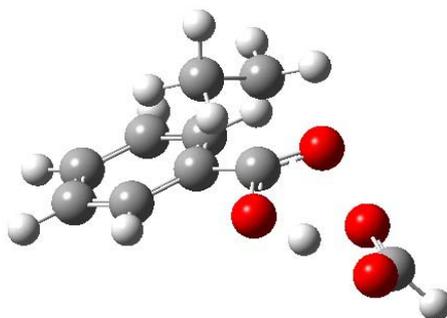
H	2.57848600	-0.94227500	-0.16247100
C	4.30760400	-0.20673600	-0.00113700
O	3.97345400	0.91587300	0.22839500
O	3.51255700	-1.22173100	-0.21771900
C	0.12801900	0.27559800	-0.01265400
O	0.83485800	-0.70440600	-0.09963800
C	0.71849400	1.65117500	-0.00972300
H	0.21774300	2.27284100	0.72734800
H	1.76090300	1.55694000	0.27140600
C	-1.34369600	0.10313900	0.04082900
C	-1.85901500	-1.18278100	-0.05032400
C	-2.21271600	1.17590700	0.17621800
C	-3.21875300	-1.39201300	-0.00754400
H	-1.16784900	-2.00213800	-0.15399900
C	-3.57558000	0.96570500	0.21830700
H	-1.83216900	2.18077000	0.24951100
C	-4.07864100	-0.31683300	0.12631600
H	-3.61212700	-2.39257000	-0.07842900
H	-4.24542700	1.80281100	0.32375000
H	-5.14352100	-0.48016800	0.15977400
H	5.35298900	-0.52051000	-0.05833700
C	0.61467200	2.28264000	-1.39226800
H	-0.41605100	2.38541200	-1.71946900
H	1.07025000	3.26701800	-1.38619600
H	1.14070100	1.67854600	-2.12482300

b) TS1 (catalizado) ($v = -719.96i$)



H	0.31445700	-0.31240600	0.64178600
C	2.21805200	-0.85497900	-0.30648600
O	2.27540300	0.05565100	-1.14386500
O	1.32986700	-1.04564000	0.55082800
H	1.19186600	0.87350100	-1.30912200
C	-2.73450500	-0.33488300	0.87142700
O	-2.90693100	0.17044700	1.92221500
O	-1.61477700	-0.32825300	0.14035000
O	-0.58967900	0.36741500	0.77286400
C	-0.11039000	1.93764200	-0.32627300
O	0.28541700	1.42035900	-1.41406700
C	0.89872400	2.37805800	0.68532700
H	1.65521000	1.60645300	0.78510800
H	0.41673900	2.49844200	1.64763800
H	-3.46690400	-0.90683900	0.29526900
H	3.04118700	-1.57459700	-0.29945800
C	-1.42217900	2.60406900	-0.38278500
C	-2.09017400	2.96884700	0.77545200
C	-1.98237600	2.87401000	-1.62125400
C	-3.30714300	3.60924100	0.69226400
H	-1.68933800	2.69257600	1.73555900
C	-3.19364600	3.52769200	-1.69983200
H	-1.45420000	2.57125300	-2.50877100
C	-3.85432600	3.89715300	-0.54413500
H	-3.83536100	3.87166900	1.59327700
H	-3.62414200	3.74624300	-2.66291000
H	-4.80426800	4.40266000	-0.60603000
C	1.53525800	3.68178200	0.23095500
H	0.79188000	4.46686800	0.13023500
H	2.27330200	4.00470300	0.95697600
H	2.03313900	3.55626400	-0.72502600

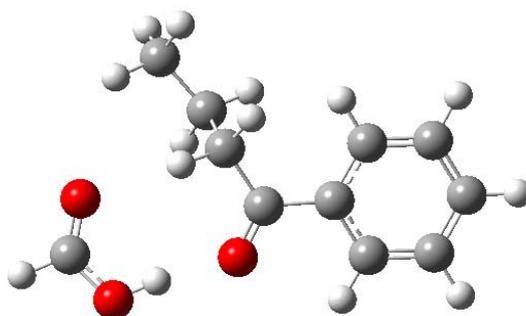
c) TS2 (no catalizado) ($v = -583.88i$)



O	0.84115100	-1.08573300	-0.96176200
C	0.89551400	-0.32179900	0.10379600
O	3.49847800	-0.11330500	0.31832900
O	1.78197700	-0.58340400	0.99988500
H	1.73381300	-1.57808000	-1.00050900
C	3.87633100	-1.04454100	-0.43457900
O	3.19866700	-1.90458300	-0.98883900
C	-0.12696700	-1.00751600	1.45030100
H	0.34118700	-1.88457600	1.87025700
H	-0.20754600	-0.20318000	2.16448700
H	4.96331800	-1.05341500	-0.60308900
C	0.42785900	1.07591400	-0.07730700
C	0.77005100	2.04021500	0.85462000
C	-0.33205500	1.40985800	-1.18360800
C	0.34116900	3.33898700	0.68244300
H	1.39427600	1.76626300	1.68944000
C	-0.76642000	2.70959500	-1.34628600
H	-0.55855500	0.64992200	-1.91210000
C	-0.43308200	3.67231600	-0.41340300
H	0.61705500	4.09456900	1.39923900
H	-1.35745000	2.97405400	-2.20744300
H	-0.76850300	4.68804000	-0.54501200
C	-1.39131000	-1.32494300	0.70835900
H	-1.84279400	-0.43967600	0.27530600
H	-1.21805600	-2.05824400	-0.06876400
H	-2.08412500	-1.74634000	1.43631600

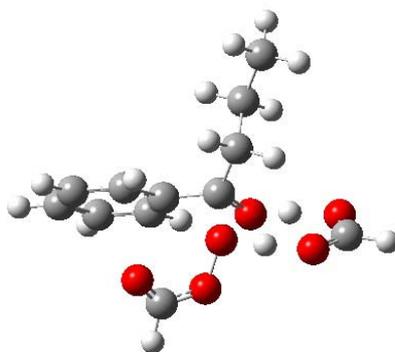
3. Coordenadas cartesianas de los puntos estacionarios optimizados de la reacción de propilfenilcetona con APF en el nivel de teoría MPWB1K/6-311G++(d,p)-IEF-PCM//MPWB1K/6-311G(d,p)

a) Reactivo catalizado (propilfenilcetona + APF)



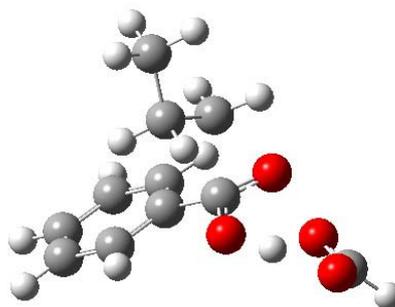
H	-1.07427100	-1.41273300	-0.71393400
C	-1.88560600	-2.96607700	-1.40186000
O	-3.01712000	-2.60286700	-1.28232200
O	-0.82004900	-2.28743600	-1.06890300
C	-2.31566800	0.81552500	0.23859000
O	-1.32934400	0.22254300	-0.14224900
C	-3.62611500	0.11031300	0.37934400
H	-4.16884300	0.46919800	1.25011000
C	-2.21938200	2.26731500	0.51980600
C	-0.98306800	2.88190900	0.37325800
C	-3.31326700	3.02387300	0.91334800
C	-0.84178100	4.22821600	0.62069100
H	-0.14801100	2.27620500	0.06404900
C	-3.17242200	4.37476200	1.15550300
H	-4.28052400	2.56502900	1.02977500
C	-1.93788300	4.97631900	1.01151000
H	0.12100300	4.69874600	0.50886100
H	-4.02587700	4.95816300	1.45857800
H	-1.82851000	6.03115400	1.20425500
H	-3.41871500	-0.94493400	0.51211000
C	-4.47548600	0.27585900	-0.87808500
H	-3.87671700	-0.01602700	-1.73665000
C	-5.71427000	-0.58905500	-0.81728500
H	-6.32599600	-0.34535300	0.04873100
H	-6.32645000	-0.45751900	-1.70453200
H	-5.43033800	-1.63511600	-0.75572200
H	-4.74177600	1.32285900	-1.01538800
H	-1.60823300	-3.93898900	-1.81542100

b) TS1 (catalizado) ($v = -714.75i$)



H	0.31649400	-0.34152300	0.63364400
C	2.19634000	-0.90636500	-0.34994600
O	2.24039000	-0.00447700	-1.19730100
O	1.32588600	-1.08359200	0.52846400
H	1.15197000	0.81635400	-1.34991000
C	-2.72756700	-0.35605300	0.88014900
O	-2.89308300	0.14509200	1.93411600
O	-1.61147400	-0.34846400	0.14384500
O	-0.58240100	0.34200100	0.77531700
C	-0.10930800	1.90184300	-0.34454900
O	0.24795000	1.36618900	-1.43717900
C	0.93318900	2.33864400	0.63160900
H	1.64763800	1.53422500	0.77961000
H	0.47021000	2.55445500	1.58787700
H	-3.46462000	-0.92374000	0.30589300
H	3.01532100	-1.63089100	-0.35331700
C	-1.41003900	2.59250100	-0.37444100
C	-2.06514400	2.94298900	0.79617300
C	-1.96944600	2.90554800	-1.60301100
C	-3.26749500	3.61277700	0.73356100
H	-1.66936700	2.62873800	1.74713000
C	-3.16496600	3.59001500	-1.66003100
H	-1.45410600	2.61311000	-2.50134800
C	-3.81199300	3.94578700	-0.49262300
H	-3.78652600	3.86370700	1.64320300
H	-3.59391800	3.84242500	-2.61547900
H	-4.74973300	4.47534700	-0.53721200
C	1.65262200	3.56955700	0.09472800
H	0.92803500	4.36192600	-0.08288200
H	2.09450500	3.32520400	-0.86843900
C	2.72387200	4.04819600	1.04914500
H	3.46827300	3.27479500	1.21869500
H	3.23526000	4.92044500	0.65417100
H	2.30011100	4.31906500	2.01271000

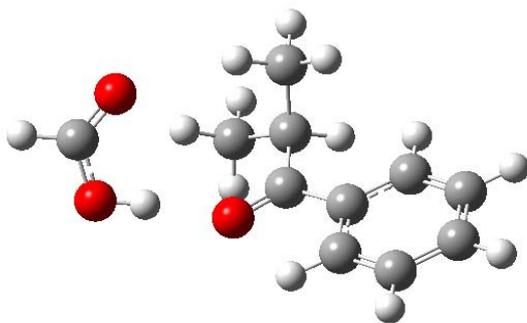
c) TS2 (no catalizado) ($v = -593.46i$)



O	0.80189900	-1.07924800	-0.96685700
C	0.85833600	-0.32129800	0.10332500
O	3.46503900	-0.12125400	0.31663600
O	1.74603300	-0.59081700	0.99836900
H	1.69803700	-1.56785600	-1.01406000
C	3.83891400	-1.04519800	-0.44584300
O	3.15707700	-1.89596800	-1.01029100
C	-0.15596000	-0.99282900	1.44238800
H	0.30042700	-1.86673900	1.88403000
H	-0.24861400	-0.18154200	2.14886200
H	4.92581700	-1.05850000	-0.61446700
C	0.41165300	1.08486800	-0.07707100
C	0.75383300	2.03693300	0.86690600
C	-0.31691800	1.44125700	-1.19789400
C	0.35813900	3.34539100	0.69242900
H	1.35490700	1.74827200	1.71340500
C	-0.71727300	2.75147600	-1.36400900
H	-0.54265400	0.68885200	-1.93461800
C	-0.38254100	3.70213200	-0.41941300
H	0.63494900	4.09152600	1.41868300
H	-1.28216500	3.03271000	-2.23738100
H	-0.69054800	4.72603900	-0.55456900
C	-1.42984800	-1.33073200	0.71168900
H	-1.81929500	-0.44920700	0.21092800
H	-1.22309600	-2.07637900	-0.04730700
C	-2.44018500	-1.85465300	1.71808800
H	-3.36361000	-2.11827600	1.21109000
H	-2.07263600	-2.74329400	2.22351700
H	-2.67635800	-1.11011100	2.47298500

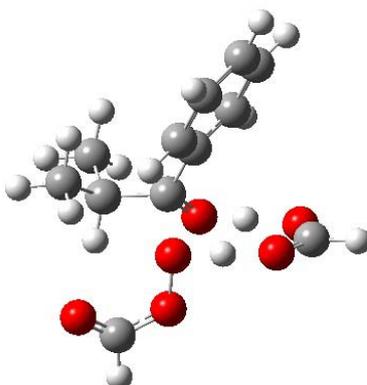
4. Coordenadas cartesianas de los puntos estacionarios optimizados de la reacción de isopropilfenilcetona con APF en el nivel de teoría MPWB1K/6-311G++(d,p)-IEF-PCM//MPWB1K/6-311G(d,p)

a) Reactivo catalizado (isopropilfenilcetona + APF)



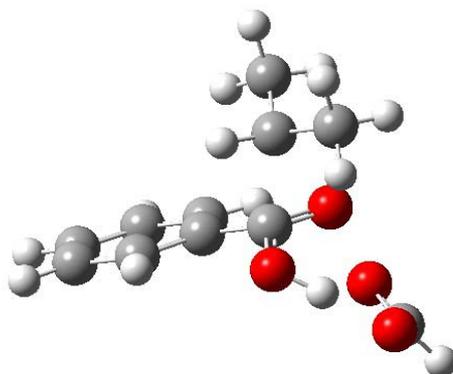
H	-1.31572400	-1.20504600	-1.47478600
C	-1.05676400	-2.93572300	-0.78653000
O	-1.59520900	-2.75483200	0.26231100
O	-0.93721600	-2.05982100	-1.75331700
C	-2.59314600	0.93258600	-0.25062900
O	-1.73813900	0.40944500	-0.92838600
H	-0.59400500	-3.88412400	-1.07109100
C	-2.30301400	2.23453700	0.40029100
C	-1.03510700	2.77628500	0.23614200
C	-3.24090700	2.92185300	1.15735600
C	-0.71119000	3.98139200	0.81690400
H	-0.32059400	2.22828500	-0.35445400
C	-2.91563500	4.12910300	1.73993600
H	-4.22912100	2.51971400	1.30222300
C	-1.65210700	4.65957400	1.57011600
H	0.27490400	4.39488700	0.68446600
H	-3.64885200	4.65648900	2.32715100
H	-1.39926700	5.60329900	2.02529500
C	-3.92816000	0.27466900	-0.03219400
C	-3.91807900	-0.38594900	1.34485400
H	-3.16537100	-1.16807700	1.36541200
H	-3.70535600	0.32378700	2.13880000
H	-4.88607400	-0.83741900	1.54159200
C	-4.23168300	-0.73516000	-1.11681100
H	-5.23738300	-1.12378700	-0.98732000
H	-4.15866600	-0.29566900	-2.10678100
H	-3.54331700	-1.57040300	-1.06034900
H	-4.68949500	1.05237600	-0.04759800

b) TS1 (catalizado) ($v = -873.48i$)



H	-0.78827300	0.65073700	-1.20354700
C	0.45942500	2.41685500	-1.21983300
O	0.55672300	2.58078800	0.00521200
O	-0.14481600	1.50825900	-1.82391200
H	0.01484500	1.71465400	0.84147600
C	-3.63870800	-0.21332900	-0.33810200
O	-3.68224300	-1.38368100	-0.48530700
O	-2.55798200	0.56507500	-0.35408900
O	-1.39521900	-0.14902300	-0.63862500
C	-0.31493000	-0.20193400	1.07986300
O	-0.47217100	0.98293800	1.48661700
C	-1.11077600	-1.22637600	1.83102300
C	0.95508200	-0.55627400	0.40130400
C	2.10997700	0.05414400	0.86875500
C	1.03437200	-1.47711400	-0.63385300
C	3.33426300	-0.26802100	0.32180900
H	2.04275900	0.77995300	1.66183600
C	2.25842700	-1.77895700	-1.19002000
H	0.13452100	-1.92028600	-1.02220300
C	3.40893100	-1.18344100	-0.70823600
H	4.22769400	0.20403700	0.69505900
H	2.31367000	-2.47931200	-2.00656100
H	-4.48941600	0.44720600	-0.14922000
H	0.96201800	3.15122200	-1.85362700
H	4.36408600	-1.42900300	-1.14278400
C	-0.49747800	-1.30166600	3.22736100
H	-1.08074400	-1.98220900	3.83947600
H	0.51996000	-1.68322600	3.18065600
H	-0.48383300	-0.32848600	3.70544800
C	-1.20226300	-2.59624400	1.20048500
H	-1.65059200	-2.54713800	0.21558700
H	-0.22656100	-3.07087000	1.14085800
H	-1.83563100	-3.22264500	1.82171700
H	-2.10642400	-0.79671500	1.92361000

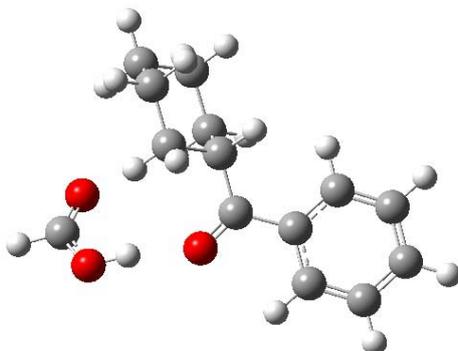
c) TS2 (no catalizado) ($\nu = -572.40i$)



O	-1.57106400	-0.67496800	-1.03511400
C	-1.78635200	0.27183500	-0.13194400
O	0.65514800	0.91280700	0.50421300
O	-1.04364400	0.29636100	0.91832400
H	-0.65046300	-1.02321700	-0.85480700
C	1.30684700	-0.04277800	-0.00371800
O	0.88593600	-1.07593400	-0.49797800
C	-2.99824000	-0.38834400	1.05584400
C	-2.59629600	-1.75714400	1.49764800
H	-2.16358300	-2.31717200	0.67719700
H	-1.88850000	-1.71629900	2.31693800
H	-3.48652900	-2.28661700	1.83305400
C	-3.40377500	0.56781300	2.12702700
H	-2.65288100	0.62160400	2.90677700
H	-3.58230500	1.56195300	1.73337400
H	-4.33426800	0.21481000	2.56904100
H	2.39239900	0.13373800	0.01964200
C	-2.31175700	1.54776900	-0.67918100
C	-2.01570000	2.74098600	-0.04516200
C	-3.07232700	1.54002700	-1.83535500
C	-2.49647700	3.92663300	-0.56297300
H	-1.38703800	2.72820700	0.82965800
C	-3.56071700	2.72619400	-2.34112900
H	-3.25844100	0.60500800	-2.33728100
C	-3.27530400	3.91929500	-1.70400400
H	-2.25665900	4.85886700	-0.07879500
H	-4.15527500	2.72248900	-3.23974300
H	-3.65141800	4.84641200	-2.10471000
H	-3.72328800	-0.42689700	0.24543800

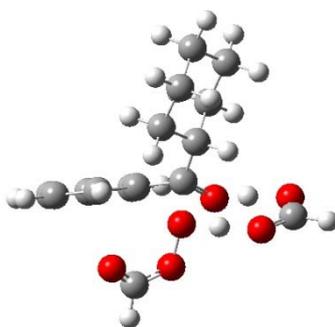
5. Coordenadas cartesianas de los puntos estacionarios optimizados de la reacción de ciclohexilfenilcetona con APF en el nivel de teoría MPWB1K/6-311G++(d,p)-IEF-PCM//MPWB1K/6-311G(d,p)

a) Reactivo catalizado (ciclohexilfenilcetona + APF)



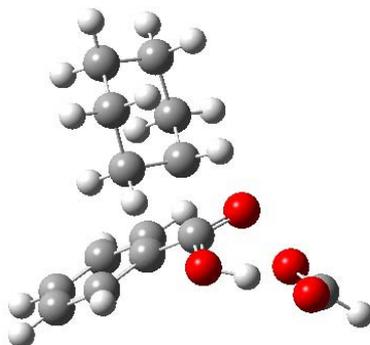
H	-1.03161900	-1.56597100	-0.64129400
C	-1.48140900	-2.99493200	-1.78973900
O	-2.54815600	-2.58307200	-2.13134700
O	-0.66411300	-2.41711800	-0.94667300
C	-2.41140100	0.68908400	0.26673600
O	-1.43925600	0.04234200	-0.05563500
C	-2.27046100	2.15135200	0.46275600
C	-0.99030600	2.68728700	0.50642800
C	-3.36513700	2.99202800	0.59942000
C	-0.80817900	4.03731900	0.70385100
H	-0.15349900	2.01932300	0.39027700
C	-3.18206200	4.34743700	0.77919500
H	-4.36565200	2.59586200	0.55388400
C	-1.90496200	4.86903800	0.83988500
H	0.18819500	4.44464200	0.75186900
H	-4.03605800	4.99679800	0.87669200
H	-1.76239400	5.92637700	0.99297300
C	-3.74782600	0.03408800	0.46197200
C	-4.48093500	-0.02245200	-0.88124300
C	-3.59609500	-1.36024400	1.04576300
H	-4.33858000	0.63172700	1.15516500
C	-5.82482000	-0.70871300	-0.73010100
H	-3.86394900	-0.58690000	-1.57671700
H	-4.60391800	0.98058400	-1.28688400
C	-4.94741200	-2.02810000	1.19571300
H	-2.97848700	-1.95421700	0.37862600
H	-3.08077300	-1.30807100	2.00246600
C	-5.66112700	-2.09569200	-0.14003600
H	-6.31501100	-0.76225800	-1.69918400
H	-6.47047100	-0.11196500	-0.08260500
H	-4.82299800	-3.02484100	1.61182600
H	-5.55712700	-1.46596700	1.90574900
H	-6.63006100	-2.57765200	-0.03242300
H	-5.07094600	-2.70186100	-0.82724600
H	-1.05621800	-3.93510700	-2.14990900

b) TS1 (catalizado) ($v = -666.67i$)



H	1.39515900	-1.82059800	-0.09648500
C	2.97285700	-1.35570000	-1.56787600
O	2.44088800	-0.37671100	-2.10913900
O	2.52663400	-2.03590400	-0.62017300
H	1.14278800	-0.07693200	-1.77954200
C	-1.09492300	-3.30321500	0.69918500
O	-1.02165900	-3.23936000	1.87447500
O	-0.44462400	-2.55420000	-0.19637900
O	0.40130400	-1.63381100	0.41401900
C	-0.06705400	0.17689600	-0.27099900
O	0.11969300	0.03995700	-1.51804700
H	-1.71649600	-3.99293900	0.12223800
H	3.95203600	-1.66094900	-1.94726200
C	1.01796700	0.84188400	0.52915300
C	1.08992200	2.29944100	0.06420500
C	0.89806700	0.77656900	2.03943400
H	1.95426900	0.36708900	0.23651500
C	2.25577700	3.00769100	0.72531600
H	0.15626400	2.80034600	0.32428600
H	1.18991900	2.33634000	-1.01697700
C	2.08097800	1.47421100	2.68437500
H	-0.02167500	1.27144700	2.35009000
H	0.84160400	-0.25779000	2.36473000
C	2.17790500	2.91863200	2.23582700
H	2.28118500	4.04575400	0.40303000
H	3.18438700	2.54995900	0.38299800
H	1.99513700	1.41525200	3.76622300
H	2.99774600	0.94825900	2.41461400
H	3.04111000	3.40139000	2.68737200
H	1.29710200	3.46060100	2.58328400
C	-1.48903200	0.25897500	0.12016000
C	-1.96900900	-0.20055500	1.33729900
C	-2.36033400	0.83568600	-0.79189300
C	-3.30855200	-0.06987600	1.63703300
H	-1.30732100	-0.70747600	2.01691700
C	-3.69431200	0.98381100	-0.47646400
H	-1.97897000	1.16494400	-1.74311900
C	-4.16919700	0.53212800	0.73881100
H	-3.68127300	-0.44818000	2.57429500
H	-4.36432900	1.44338100	-1.18393900
H	-5.21364700	0.63818300	0.98281600

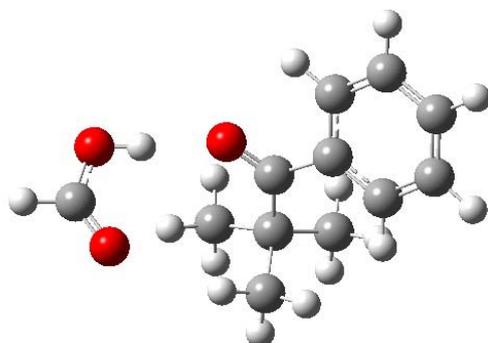
c) TS2 (no catalizado) ($\nu = -530.53i$)



O	-0.29316500	1.25381100	1.33640400
C	-0.08327800	0.48673800	0.27894800
O	0.94738900	2.24011000	-1.37464200
O	-0.35722400	0.96338700	-0.87944300
H	-0.34223200	2.19706900	0.98483400
C	0.66829200	3.31749200	-0.78696100
O	-0.03823000	3.49517300	0.19603900
H	1.15339100	4.19107700	-1.24867000
C	-1.66196800	-0.41367800	-0.04729000
C	-1.65671000	-1.33713700	-1.22299500
C	-1.84096300	-1.13767300	1.26378800
H	-2.36025200	0.40822800	-0.14192900
C	-2.98444900	-2.08823100	-1.26151200
H	-0.84097000	-2.05051400	-1.11337100
H	-1.50256300	-0.78843800	-2.14450000
C	-3.18953800	-1.85038500	1.21057300
H	-1.05150200	-1.87573900	1.38656700
H	-1.79448100	-0.44032300	2.09230200
C	-3.24966300	-2.81247300	0.04220200
H	-2.97718500	-2.78364400	-2.09661600
H	-3.79014200	-1.37888200	-1.45155500
H	-3.34439700	-2.37077700	2.15276000
H	-3.98806200	-1.11379500	1.12262500
H	-4.21648200	-3.30846500	0.00938200
H	-2.49944300	-3.59148300	0.18154800
C	1.01780600	-0.49813400	0.41522300
C	1.62393900	-1.01283200	-0.71748200
C	1.46104700	-0.86962500	1.67283300
C	2.66101200	-1.91384400	-0.58903800
H	1.29536900	-0.67514000	-1.68630800
C	2.49254000	-1.77655500	1.79587000
H	1.00060300	-0.42978100	2.54126400
C	3.08991800	-2.30204600	0.66567900
H	3.14246900	-2.30579400	-1.46975100
H	2.83925100	-2.06616300	2.77410000
H	3.90054800	-3.00568100	0.76291800

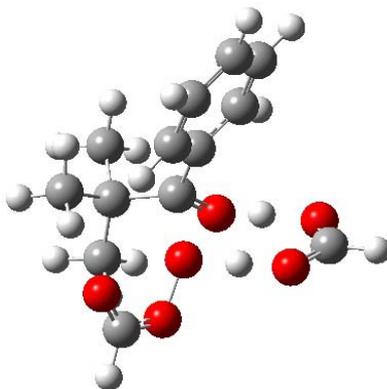
6. Coordenadas cartesianas de los puntos estacionarios optimizados de la reacción de terbutilfenilcetona con APF en el nivel de teoría MPWB1K/6-311G++(d,p)-IEF-PCM//MPWB1K/6-311G(d,p)

a) Reactivo catalizado (terbutilfenilcetona + APF)



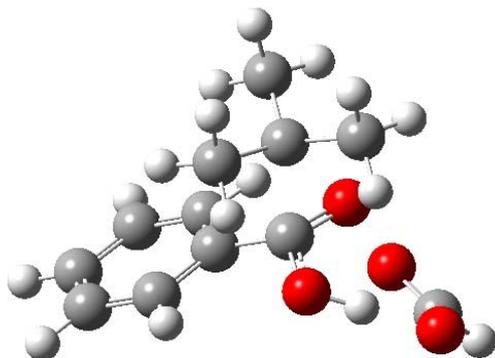
H	-0.95260000	-1.55830200	-0.45137600
C	-1.29999400	-2.59286600	-1.98001700
O	-2.30419200	-2.03660600	-2.30338400
O	-0.57608700	-2.32427600	-0.92101400
C	-2.46896900	0.62253400	0.44192100
O	-1.46869500	-0.02725800	0.23969600
C	-2.32555300	2.10679400	0.44344500
C	-1.04309900	2.59984800	0.65148600
C	-3.35738500	3.00726500	0.21790400
C	-0.80060900	3.95494500	0.65852200
H	-0.24505600	1.89420300	0.80636800
C	-3.11032000	4.36488200	0.20348300
H	-4.35758200	2.66307000	0.03079400
C	-1.83567200	4.84197500	0.43228300
H	0.19740000	4.32077200	0.83469300
H	-3.91861900	5.05128600	0.01300200
H	-1.64856100	5.90338900	0.43024700
C	-3.79018000	-0.07928800	0.71584800
H	-0.85939800	-3.41924100	-2.54346800
C	-4.51368500	0.53592400	1.90843700
H	-4.80915000	1.56577200	1.75358500
H	-5.41229200	-0.04172500	2.10903100
H	-3.89239300	0.49937300	2.80000900
C	-4.64505900	-0.03912600	-0.55155500
H	-5.54595700	-0.62365800	-0.38127100
H	-4.95018500	0.96128900	-0.83671000
H	-4.10266800	-0.48644200	-1.37864500
C	-3.50169800	-1.53886300	1.03310400
H	-4.43090100	-2.03378400	1.30223400
H	-3.08653500	-2.05119000	0.17381000
H	-2.80799100	-1.63534700	1.86321700

b) TS1 (catalizado) ($v = -743.23i$)



H	-0.86485600	1.03921400	-1.02044400
C	0.39054600	2.70017100	-1.00927800
O	0.70413500	2.68578600	0.18286700
O	-0.37493400	1.91059200	-1.61270300
H	0.18457000	1.77470100	1.06952900
C	-3.30828700	-0.73075300	-1.26662700
O	-2.77602200	-1.70609100	-1.67482900
O	-2.75276900	0.26752600	-0.58863200
O	-1.37736300	0.08280400	-0.44632600
C	-0.27785900	-0.09985900	1.30719700
O	-0.29023400	1.09190200	1.72611100
C	-1.07993900	-1.06383500	2.14132200
C	0.87668000	-0.54359100	0.49072100
C	2.11389300	-0.00184600	0.81649900
C	0.78432100	-1.48373900	-0.52990000
C	3.24962800	-0.41091000	0.15033500
H	2.18358200	0.73515800	1.59911700
C	1.92316200	-1.87343500	-1.20105700
H	-0.17994500	-1.85474000	-0.82908900
C	3.15439600	-1.34725400	-0.85906200
H	4.20552500	0.00818400	0.41670800
H	1.84494900	-2.58659200	-2.00452500
H	-4.37010200	-0.49066400	-1.37314900
H	0.82129000	3.48510500	-1.63440400
H	4.04010800	-1.66140600	-1.38685500
C	-0.19028600	-1.31691700	3.36531500
H	-0.70387400	-2.00808600	4.02767400
H	0.75931400	-1.76253600	3.08083100
H	0.00000900	-0.39558200	3.90723600
C	-1.36142900	-2.38836100	1.46010400
H	-1.88574000	-2.25884800	0.52005600
H	-0.45005700	-2.94770700	1.27369900
H	-1.98183100	-2.98636100	2.12214900
C	-2.37509800	-0.40809200	2.59056800
H	-3.00636700	-0.17685800	1.74063800
H	-2.90877800	-1.09080200	3.24586400
H	-2.18320100	0.51081000	3.13194800

c) TS2 (no catalizado) ($\nu = -529.78i$)



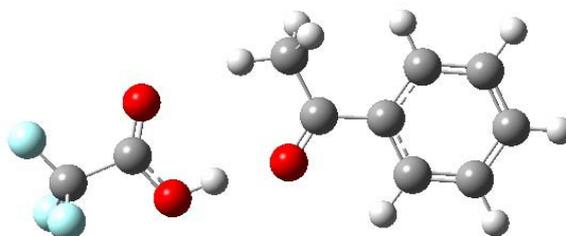
O	-1.64184600	-0.69570600	-1.04815100
C	-1.84393900	0.26107400	-0.14347900
O	0.59673900	0.91441100	0.44495900
O	-1.07783200	0.29235100	0.88533300
H	-0.72667300	-1.04623600	-0.87570100
C	1.25333500	-0.04221800	-0.05997700
O	0.84094200	-1.08841800	-0.52745300
C	-3.10114400	-0.43811900	1.08417800
C	-2.54358100	-1.74895000	1.55042800
H	-2.16197300	-2.31915400	0.71039900
H	-1.75411100	-1.61554600	2.27851500
H	-3.35100700	-2.32166200	2.00483000
C	-3.39306700	0.54918600	2.16900200
H	-2.55481600	0.66424200	2.84472700
H	-3.66366700	1.51764400	1.76071800
H	-4.24905900	0.18347300	2.73582200
C	-4.25184800	-0.61822000	0.13002200
H	-4.66683600	0.32818900	-0.19571300
H	-3.96447600	-1.21169300	-0.73044100
H	-5.02583600	-1.15953800	0.67481300
H	2.33547100	0.15770500	-0.05787500
C	-2.34049100	1.54514100	-0.69742900
C	-2.11327400	2.71981600	-0.00174600
C	-2.98014300	1.57896600	-1.92521200
C	-2.54915100	3.92142000	-0.52154100
H	-1.56654900	2.68056100	0.92556600
C	-3.42130600	2.78095800	-2.43711900
H	-3.11208000	0.66153400	-2.47354700
C	-3.21086900	3.95219600	-1.73385100
H	-2.36229800	4.83681600	0.01528400
H	-3.92027500	2.80645000	-3.39187000
H	-3.55040700	4.89161300	-2.13862800

APENDICE D

7. Coordenadas cartesianas de los puntos estacionarios optimizados de la reacción de acetofenona con APF en el nivel de teoría MPWB1K/6-311G++(d,p)-IEF-PCM//MPWB1K/6-311G(d,p)
8. Coordenadas cartesianas de los puntos estacionarios optimizados de la reacción de etilfenilcetona con APF en el nivel de teoría MPWB1K/6-311G++(d,p)-IEF-PCM//MPWB1K/6-311G(d,p)
9. Coordenadas cartesianas de los puntos estacionarios optimizados de la reacción de propilfenilcetona con APF en el nivel de teoría MPWB1K/6-311G++(d,p)-IEF-PCM//MPWB1K/6-311G(d,p)
10. Coordenadas cartesianas de los puntos estacionarios optimizados de la reacción de isopropilfenilcetona con APF en el nivel de teoría MPWB1K/6-311G++(d,p)-IEF-PCM//MPWB1K/6-311G(d,p)
11. Coordenadas cartesianas de los puntos estacionarios optimizados de la reacción de ciclohexilfenilcetona con APF en el nivel de teoría MPWB1K/6-311G++(d,p)-IEF-PCM//MPWB1K/6-311G(d,p)
12. Coordenadas cartesianas de los puntos estacionarios optimizados de la reacción de terbutilfenilcetona con APF en el nivel de teoría MPWB1K/6-311G++(d,p)-IEF-PCM//MPWB1K/6-311G(d,p)

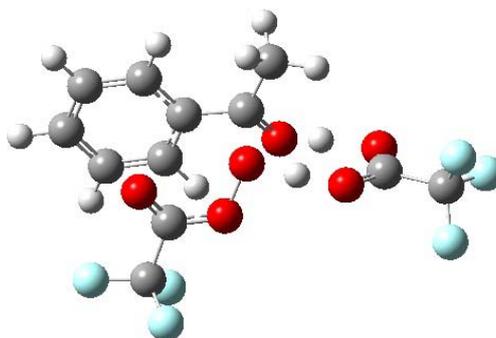
1. Coordenadas cartesianas de los puntos estacionarios optimizados de la reacción de acetofenona con ATFPA en el nivel de teoría MPWB1K/6-311G++(d,p)-IEF-PCM//MPWB1K/6-311G(d,p)

a) Reactivo catalizado (acetofenona + ATFPA)



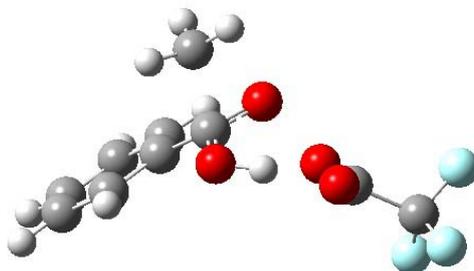
H	-1.05280100	-1.44890300	-0.73215700
C	-1.67634000	-3.21408100	-0.98261000
O	-2.80934000	-3.06077200	-0.65310400
O	-0.72802300	-2.32985500	-1.02282200
C	-2.35565100	0.73882900	0.12591400
O	-1.38712700	0.13404500	-0.28062800
C	-3.66335000	0.05562700	0.34476100
H	-3.96665500	0.15962100	1.38340800
H	-4.43310400	0.52238600	-0.26442500
C	-2.23862800	2.18486500	0.41190200
C	-1.01192600	2.80211400	0.20955400
C	-3.31347800	2.93115500	0.87148900
C	-0.86304500	4.14643800	0.46350500
H	-0.19168900	2.20297800	-0.14827700
C	-3.16350000	4.27839900	1.12492300
H	-4.27060000	2.46387200	1.03295700
C	-1.93946000	4.88517800	0.92121800
H	0.09038700	4.62249700	0.30564400
H	-4.00024000	4.85541300	1.48166500
H	-1.82305100	5.93810900	1.11982500
H	-3.57920800	-0.99182000	0.08851900
C	-1.14904700	-4.57739200	-1.43106000
F	-2.11241300	-5.46976000	-1.42921200
F	-0.19186900	-4.99165500	-0.61672600
F	-0.64610600	-4.50453700	-2.65204100

b) TS1 (catalizado) ($\nu = -672.59i$)



H	1.31521400	0.17924000	-0.83252200
C	3.16649300	-0.12534100	0.06376900
O	2.84420400	-0.96585200	0.89065800
O	2.45884900	0.44935100	-0.79525300
H	1.39913900	-1.32413400	1.21530300
C	-1.67086700	1.19211000	-0.74035200
O	-2.18900100	0.72766600	-1.69018200
O	-0.48651500	0.90760100	-0.21870500
O	0.14428700	-0.12059300	-0.90749500
C	-0.16658300	-1.79840200	0.25570900
O	0.40189200	-1.42218900	1.33232500
C	4.63486500	0.30621800	0.01197500
C	-2.31026700	2.29101500	0.11457700
F	-1.79273900	3.46712100	-0.18850300
F	-3.60265900	2.32735100	-0.11550800
F	-2.12172100	2.07857300	1.40700500
F	4.73485300	1.61385800	0.17184800
F	5.15418100	-0.00622500	-1.16501400
F	5.34652600	-0.28300500	0.94712600
C	0.57429900	-2.64836000	-0.70864800
H	0.26058200	-2.44654400	-1.72372100
H	1.64079900	-2.49115100	-0.61088500
C	-1.62206800	-1.74388000	0.26236000
C	-2.36791500	-2.33294800	-0.74822000
C	-2.25836800	-1.02006500	1.26373400
C	-3.73708200	-2.19703300	-0.75899000
H	-1.88253700	-2.88200400	-1.53635200
C	-3.62781500	-0.87383600	1.23902900
H	-1.66634800	-0.54730600	2.02800900
C	-4.36501900	-1.46066300	0.22763100
H	-4.31507400	-2.64725600	-1.54782000
H	-4.11943500	-0.29524600	2.00278900
H	-5.43518700	-1.33752700	0.20430200
H	0.35744000	-3.68736900	-0.46861200

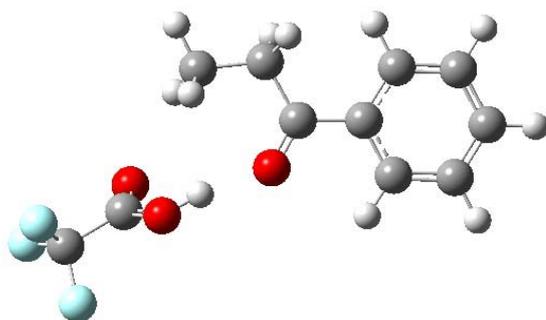
c) TS2 (no catalizado) ($v = -604.21i$)



O	0.81258800	-1.08663100	-0.96230700
C	0.88334200	-0.31402000	0.10356400
O	3.47381300	-0.08146900	0.27779500
O	1.80171100	-0.56750300	0.98223000
H	1.65788600	-1.61344000	-0.99415300
C	3.86874400	-1.04434200	-0.42401300
O	3.22991300	-1.93820300	-0.94777000
C	-0.04727700	-1.00516600	1.41169100
H	0.27463900	-2.00707700	1.64534000
H	-0.10262100	-0.33897900	2.25575200
C	0.41887100	1.08304700	-0.08289700
C	0.84966500	2.07053300	0.78488700
C	-0.43422400	1.38548900	-1.12846300
C	0.41695000	3.36760900	0.60563200
H	1.54282400	1.81836800	1.57050000
C	-0.87161500	2.68245500	-1.29510400
H	-0.73189500	0.60658600	-1.80998900
C	-0.44833400	3.67187000	-0.42802900
H	0.76113700	4.14335300	1.26914200
H	-1.53479200	2.92505500	-2.10861100
H	-0.78575800	4.68625500	-0.56388000
H	-0.95760300	-1.00718300	0.82191200
C	5.39692100	-1.05292100	-0.59377700
F	5.84507500	0.14264400	-0.93516100
F	5.96814200	-1.39234600	0.55278900
F	5.77637600	-1.91367300	-1.51287600

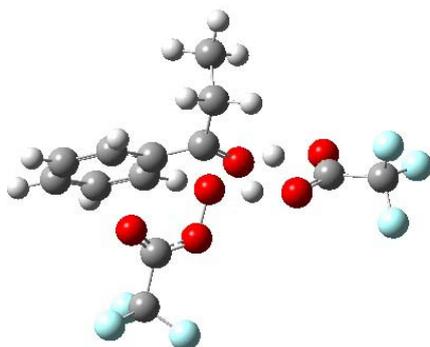
2. Coordenadas cartesianas de los puntos estacionarios optimizados de la reacción de etilfenilcetona con ATFPa en el nivel de teoría MPWB1K/6-311G++(d,p)-IEF-PCM//MPWB1K/6-311G(d,p)

a) Reactivo catalizado (etilfenilcetona + ATFPa)



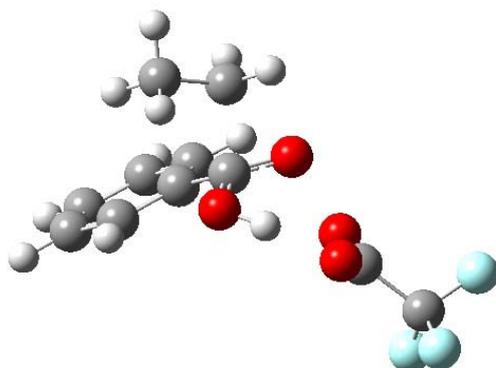
H	-0.54685400	-0.70765700	-1.00571300
C	1.28414100	-0.62823300	-0.55571100
O	1.19941400	-0.00473600	0.45189200
O	0.32439100	-0.99085600	-1.35580200
C	-2.90720700	0.43489800	-0.23907500
O	-2.13221200	-0.46924300	-0.45651600
C	2.62926200	-1.11405500	-1.09525300
F	2.86773000	-0.58238700	-2.28429300
F	2.63414600	-2.43014000	-1.22719500
F	3.60398300	-0.77233900	-0.28440400
C	-4.22858400	0.13361300	0.35446300
C	-4.53026500	-1.18996700	0.64293200
C	-5.16281500	1.12249100	0.62648100
C	-5.74736000	-1.51976800	1.19461100
H	-3.79120800	-1.94205100	0.42468100
C	-6.38204600	0.79080500	1.17946100
H	-4.94474200	2.15486300	0.40955800
C	-6.67419600	-0.52892500	1.46316900
H	-5.97685100	-2.54855900	1.41709700
H	-7.10448300	1.56170000	1.38967100
H	-7.62722800	-0.78656300	1.89555300
C	-2.55752600	1.85463700	-0.56812200
H	-2.66358400	2.44250000	0.34291400
H	-3.32150500	2.22995600	-1.24892600
C	-1.17518200	2.00738000	-1.15197700
H	-0.98191800	3.04468200	-1.40308800
H	-0.42052500	1.68254000	-0.44354700
H	-1.06562600	1.41554800	-2.05549100

b) TS1 (catalizado) ($\nu = -658.58i$)



H	0.34820600	-0.45913800	0.63420000
C	2.21074100	-1.04595300	-0.22522400
O	2.35380500	-0.13789200	-1.03479800
O	1.28214200	-1.23800800	0.58822900
H	1.24642600	0.81412900	-1.33820200
C	-2.66875000	-0.32905500	0.97163000
O	-2.76588000	0.18496300	2.02628500
O	-1.61477900	-0.36571000	0.16680000
O	-0.53312100	0.30429900	0.72474500
C	-0.02577200	1.89242200	-0.41053100
O	0.38736600	1.34011500	-1.48094400
C	3.32238000	-2.09522500	-0.13452100
C	-3.81692400	-1.07633700	0.28568000
F	-3.42220800	-2.24599200	-0.17694800
F	-4.78897000	-1.26559100	1.14541300
F	-4.28337400	-0.36511500	-0.72698100
F	2.81737600	-3.31444900	-0.13226500
F	3.99657600	-1.92616300	0.99458000
F	4.16798900	-1.99618400	-1.13687100
C	0.96407300	2.32275300	0.61789700
H	0.46915500	2.43085700	1.57460700
H	1.72551900	1.55593900	0.71758700
C	1.59997600	3.63593400	0.18392300
H	2.33254900	3.94641700	0.92039000
H	2.10554400	3.52777600	-0.77015700
H	0.85575500	4.42065000	0.09164300
C	-1.32741800	2.55696000	-0.51381500
C	-2.02416600	2.94125100	0.62310800
C	-1.85596900	2.80467100	-1.77191200
C	-3.24288400	3.56989100	0.49690200
H	-1.64641600	2.68898200	1.59953800
C	-3.06495000	3.45436900	-1.89165300
H	-1.30738500	2.48874700	-2.64210900
C	-3.75837500	3.83429900	-0.75869200
H	-3.79593300	3.84511300	1.37885900
H	-3.47160400	3.65574900	-2.86836100
H	-4.70991000	4.33128900	-0.85308600

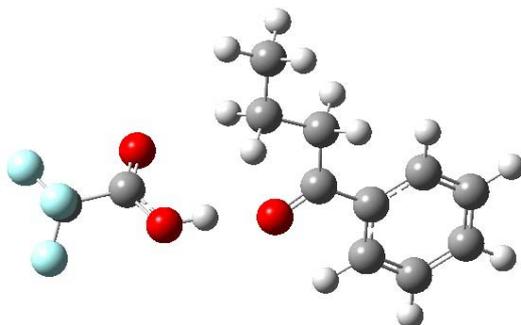
c) TS2 (no catalizado) ($\nu = -526.26i$)



O	0.82426800	-1.11070800	-0.95987800
C	0.89922900	-0.33446600	0.10886500
O	3.48568100	-0.06750300	0.25059500
O	1.82992800	-0.57444100	0.96763300
H	1.67256300	-1.62688500	-0.99924600
C	3.88887800	-1.02334500	-0.45726200
O	3.26307300	-1.93050500	-0.97108100
C	-0.08227000	-1.02395000	1.44217600
H	0.37692700	-1.94103200	1.77942000
H	-0.10176100	-0.27011300	2.21379000
C	0.42666600	1.05936300	-0.08609500
C	0.74000900	2.02475900	0.85484600
C	-0.30865400	1.38774400	-1.21048500
C	0.30712100	3.32046200	0.67255200
H	1.34556200	1.75709200	1.70544100
C	-0.74402600	2.68553500	-1.38460900
H	-0.51509300	0.62622200	-1.94304700
C	-0.43986100	3.64962800	-0.44330900
H	0.56008400	4.07730300	1.39622500
H	-1.31364600	2.94674100	-2.26093500
H	-0.77681700	4.66354500	-0.58382700
C	5.41428900	-0.99184900	-0.65460900
F	6.01899400	-1.25816000	0.49354000
F	5.81549400	0.20056000	-1.06099000
F	5.80414100	-1.88178300	-1.54102500
C	-1.40095400	-1.25344900	0.76079200
H	-1.85162300	-0.32662700	0.42604800
H	-1.29810600	-1.93072700	-0.07751400
H	-2.05660300	-1.71207000	1.50003200

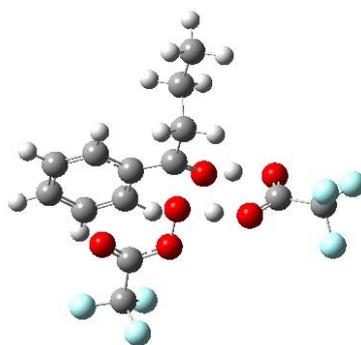
3. Coordenadas cartesianas de los puntos estacionarios optimizados de la reacción de propilfenilcetona con ATFPA en el nivel de teoría MPWB1K/6-311G++(d,p)-IEF-PCM//MPWB1K/6-311G(d,p)

a) Reactivo catalizado (Propilfenilcetona + ATFPA)



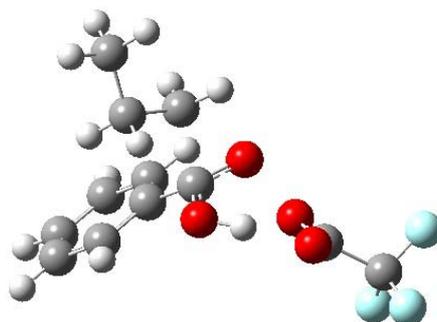
H	0.99825700	-0.39853500	-0.62270000
C	2.64601700	-0.38292700	0.29761700
O	2.25727000	-0.04598100	1.36834400
O	1.95338000	-0.54355600	-0.79194900
C	-1.59918400	0.34087100	-0.20872300
O	-0.68132400	-0.41313800	-0.44317600
C	4.11913200	-0.69391200	0.03295100
F	4.26722800	-1.95359700	-0.34401300
F	4.83619300	-0.49583700	1.11517200
F	4.59218100	0.08003800	-0.93100800
C	-1.37699800	1.81508300	-0.06557200
H	-1.77602100	2.12246300	0.90165400
H	-1.99616700	2.31951500	-0.80909500
C	0.07062600	2.22569500	-0.19867500
H	0.65434700	1.70641000	0.55712900
H	0.45026100	1.89381700	-1.16290800
C	0.25390100	3.72114300	-0.06104400
H	-0.08968300	4.07277600	0.90881300
H	1.29931500	3.99608600	-0.15769700
H	-0.30170300	4.26086900	-0.82456100
C	-2.96610000	-0.20784700	-0.06412100
C	-3.12689900	-1.58229500	-0.16525600
C	-4.07364500	0.59542900	0.16512700
C	-4.37562500	-2.14680800	-0.03800600
H	-2.25344500	-2.18630600	-0.34277600
C	-5.32531500	0.02860900	0.28973500
H	-3.96573000	1.66423900	0.24693800
C	-5.47612800	-1.34057600	0.18900300
H	-4.49486500	-3.21467000	-0.11506900
H	-6.18344000	0.65536500	0.46645200
H	-6.45483300	-1.78086900	0.28848700

b) TS1 (catalizado) ($\nu = -701.14i$)



H	-1.18805700	-0.55730300	-0.75168300
C	-3.04030800	-0.52487800	0.22401300
O	-2.77766000	0.26176700	1.12151000
O	-2.30927000	-0.93218300	-0.70822000
H	-1.36158600	0.74681000	1.40201900
C	1.86230600	-1.33007600	-0.84987700
O	2.31008300	-0.72745500	-1.75666700
O	0.68081300	-1.19066900	-0.26544500
O	-0.05488600	-0.16041500	-0.83786000
C	0.12361300	1.43295400	0.43270100
O	-0.37483200	0.93477300	1.49728900
C	-0.72962500	2.27741300	-0.44566300
H	-1.72780600	1.85073400	-0.46839600
H	-0.34051900	2.25811400	-1.45727600
C	1.57912200	1.52345100	0.41198700
C	2.24547400	2.23748600	-0.57377800
C	2.30217500	0.79925800	1.35196800
C	3.62037100	2.22084500	-0.62308900
H	1.69492600	2.78734000	-1.31722800
C	3.67768300	0.77008000	1.28642500
H	1.77056600	0.24067500	2.10252400
C	4.33488600	1.47795600	0.29753800
H	4.13650300	2.76696800	-1.39410400
H	4.23699500	0.18873200	2.00000200
H	5.41040300	1.44603300	0.24060600
C	-0.80445500	3.70456800	0.08863600
H	0.19470600	4.13341600	0.12597400
H	-1.17074200	3.68202400	1.11231700
C	-1.70947700	4.56359400	-0.76689900
H	-2.72062400	4.16648200	-0.78725900
H	-1.75819500	5.57748500	-0.38306300
H	-1.35132100	4.61254200	-1.79197900
C	-4.45254200	-1.11497100	0.17648900
F	-4.40142500	-2.42832300	0.32029500
F	-5.01810500	-0.84994200	-0.98980900
F	-5.21572100	-0.62264800	1.12739400
C	2.60907600	-2.47467000	-0.15815100
F	3.89990000	-2.33748100	-0.36165500
F	2.22392500	-3.63339700	-0.66130800
F	2.39115800	-2.49809800	1.14488800

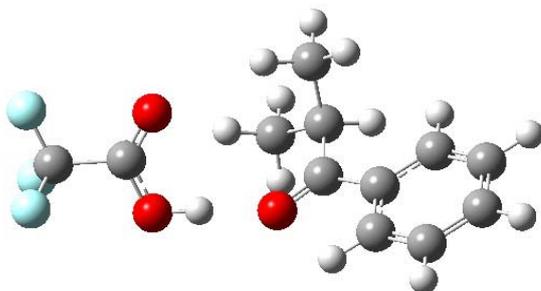
c) TS2 (no catalizado) ($v = -526.30i$)



O	0.77561900	-1.10351200	-0.97569700
C	0.85186900	-0.33600800	0.10012900
O	3.44479300	-0.09758900	0.25969200
O	1.77507600	-0.59400800	0.96324300
H	1.62079200	-1.62489900	-1.01569100
C	3.84137200	-1.04917300	-0.45642400
O	3.20854400	-1.94334900	-0.98494500
C	-0.13784400	-1.00976400	1.41780700
H	0.30298600	-1.93005900	1.77380500
H	-0.16804700	-0.25139000	2.18591900
C	0.40892400	1.06874200	-0.09338900
C	0.75901900	2.02973600	0.83876800
C	-0.33042700	1.41163500	-1.21102600
C	0.35995200	3.33604200	0.65413900
H	1.36739800	1.74999100	1.68326600
C	-0.73330400	2.71947500	-1.38651000
H	-0.56496100	0.65297300	-1.93821400
C	-0.39126300	3.67990200	-0.45427900
H	0.64251800	4.08946800	1.37042000
H	-1.30607100	2.99177800	-2.25739800
H	-0.70161800	4.70206600	-0.59645900
C	-1.46385100	-1.24687300	0.73631300
H	-1.85581800	-0.31129800	0.34932300
H	-1.32413100	-1.92086600	-0.10113600
C	-2.42608000	-1.84347600	1.74881000
H	-3.38911700	-2.02086900	1.27947300
H	-2.06230400	-2.79274500	2.13138300
H	-2.58492000	-1.17701200	2.59161700
C	5.36888300	-1.03884000	-0.63924800
F	5.74688400	-1.86862800	-1.58737800
F	5.95328500	-1.40861700	0.49134000
F	5.80571400	0.16961700	-0.94826400

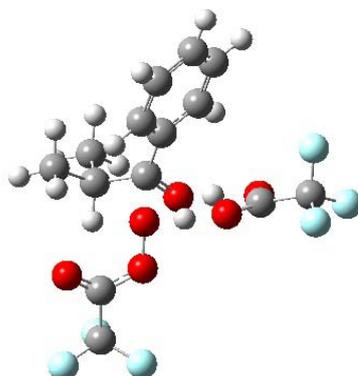
4. Coordenadas cartesianas de los puntos estacionarios optimizados de la reacción de isopropilfenilcetona con ATFPA en el nivel de teoría MPWB1K/6-311G++(d,p)-IEF-PCM//MPWB1K/6-311G(d,p)

a) Reactivo catalizado (isopropilfenilcetona + ATFPA)



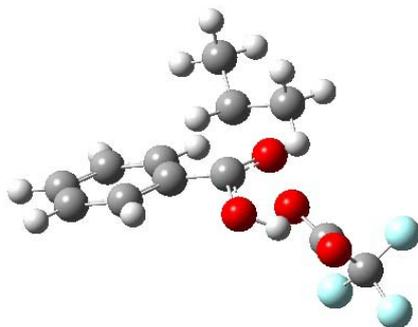
H	-1.21906500	-1.15438600	-1.32012600
C	-0.95307400	-2.87462000	-0.60898200
O	-1.44859600	-2.70243300	0.45834300
O	-0.85252600	-2.02570500	-1.58757500
C	-2.53633200	0.91625900	-0.18542700
O	-1.64007800	0.37993500	-0.80031800
C	-2.29395100	2.24651200	0.42111500
C	-1.02318800	2.79444800	0.30230100
C	-3.27923800	2.95692000	1.09252700
C	-0.74276400	4.02796000	0.84424700
H	-0.27149300	2.22944500	-0.22227700
C	-2.99719000	4.19248700	1.63608600
H	-4.27111100	2.55198900	1.19940500
C	-1.73044100	4.72847700	1.51227200
H	0.24539300	4.44620300	0.74785800
H	-3.76647900	4.73821800	2.15643000
H	-1.51169600	5.69457900	1.93705200
C	-3.87131500	0.24728200	-0.00778400
C	-3.93747500	-0.34584900	1.39817800
H	-3.18282400	-1.11899900	1.50505100
H	-3.77803500	0.40145300	2.16924400
H	-4.91199100	-0.79748800	1.55786700
C	-4.10659900	-0.81704700	-1.05720600
H	-5.12238000	-1.19221500	-0.97865500
H	-3.96112100	-0.43175700	-2.06151300
H	-3.43480800	-1.65519900	-0.91036800
H	-4.63854600	1.01323800	-0.10365300
C	-0.33448300	-4.21533000	-1.00452300
F	-0.93027500	-4.70047500	-2.08196000
F	-0.45907900	-5.08794300	-0.03112200
F	0.95171600	-4.07062200	-1.27726200

b) TS1 (catalizado) ($\nu = -600.65i$)



H	-0.79393900	0.65107100	-1.34154900
C	0.40323300	2.42450300	-1.24192700
O	0.41090500	2.59621500	-0.02754100
O	-0.15679800	1.53442400	-1.91136800
H	-0.18768200	1.63640000	0.87771700
C	-3.58341700	-0.52824200	-0.76867800
O	-3.50560800	-1.64300900	-1.14080300
O	-2.60755400	0.34327800	-0.56476400
O	-1.35855800	-0.21476200	-0.81767400
C	-0.39306900	-0.26467100	0.99703500
O	-0.66636300	0.90099600	1.42011900
C	-1.19962900	-1.34040200	1.64964400
C	0.93494400	-0.50749800	0.39998000
C	2.00660700	0.20151200	0.92729200
C	1.14653800	-1.40879600	-0.63529600
C	3.27790500	0.00107900	0.43466800
H	1.84037200	0.90991600	1.72150700
C	2.41731700	-1.58847200	-1.13533600
H	0.31249200	-1.92715100	-1.07347500
C	3.48298000	-0.89066800	-0.59843100
H	4.10462800	0.55276700	0.84895400
H	2.57492800	-2.26954800	-1.95452400
H	4.47450100	-1.03639500	-0.99411600
C	-0.70008000	-1.42743300	3.09156300
H	-1.30346200	-2.14894800	3.63238700
H	0.33289000	-1.76539700	3.12030300
H	-0.77115000	-0.46958500	3.59423000
C	-1.17194100	-2.69633900	0.98331200
H	-1.53190400	-2.64845700	-0.03750000
H	-0.17324300	-3.12377200	0.99882000
H	-1.82427900	-3.36595800	1.53537100
H	-2.21687100	-0.95266500	1.67084500
C	1.23804900	3.40635000	-2.06846400
C	-4.90023900	0.14568800	-0.37198500
F	-5.01625400	1.34277400	-0.90857700
F	-4.94831300	0.27293000	0.94586700
F	-5.90947200	-0.59561000	-0.75747100
F	0.74799900	3.56875600	-3.27992700
F	1.30928100	4.58490900	-1.48482600
F	2.47291100	2.93003600	-2.18378600

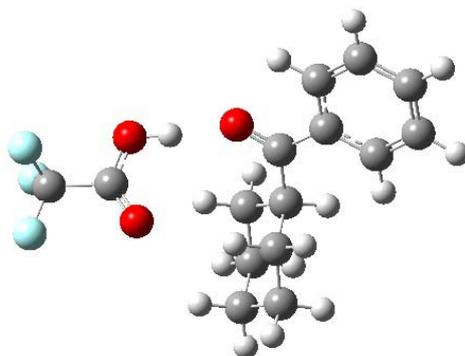
c) TS2 (no catalizado) ($\nu = -558.18i$)



O	-1.59940000	-0.66364400	-1.06929200
C	-1.80077500	0.27752600	-0.14262100
O	0.63016000	0.93114600	0.40823400
O	-1.00314400	0.30833100	0.87260800
H	-0.72616100	-1.06940200	-0.87932800
C	1.29971600	-0.04860600	-0.02938300
O	0.91956200	-1.11058200	-0.46539900
C	-2.97732000	-0.37324700	1.02762500
C	-2.58172600	-1.74793000	1.46556100
H	-2.18978000	-2.32490400	0.63643500
H	-1.84558100	-1.71545300	2.26000000
H	-3.46823400	-2.25863600	1.83655900
C	-3.36102600	0.57672900	2.11523500
H	-2.59440800	0.62580800	2.87994300
H	-3.54880500	1.57407200	1.73461600
H	-4.28066400	0.21910400	2.57472700
C	-2.32868100	1.55453200	-0.68848900
C	-1.98203300	2.75598200	-0.09780200
C	-3.15255700	1.53149900	-1.79977200
C	-2.47350400	3.93676300	-0.61763700
H	-1.30974200	2.75463500	0.74420800
C	-3.65190000	2.71262300	-2.30539000
H	-3.37967300	0.58865500	-2.26959400
C	-3.31408200	3.91539400	-1.71330100
H	-2.19416600	4.87562000	-0.16887500
H	-4.29534200	2.69790200	-3.16940300
H	-3.69825500	4.83904300	-2.11413100
H	-3.72942800	-0.41261400	0.24136500
C	2.81210900	0.21860000	0.05778300
F	3.49263700	-0.68198200	-0.61515600
F	3.19754500	0.17160300	1.32413200
F	3.11556500	1.41266400	-0.41886400

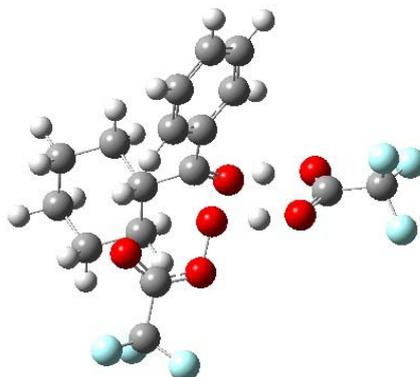
5. Coordenadas cartesianas de los puntos estacionarios optimizados de la reacción de ciclohexilfenilcetona con ATFPA en el nivel de teoría MPWB1K/6-311G++(d,p)-IEF-PCM//MPWB1K/6-311G(d,p)

a) Reactivo complejo (ciclohexilfenilcetona + ATFPA)



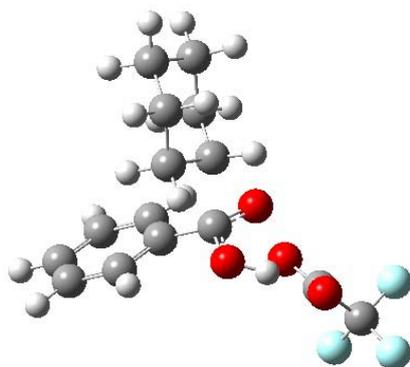
H	-1.06024500	-1.68282600	-0.15125900
C	-1.56134100	-3.07847200	-1.31865500
O	-2.59578800	-2.63366000	-1.70309800
O	-0.73795200	-2.55820500	-0.45997900
C	-2.40829300	0.57006300	0.55845400
O	-1.43847900	-0.11404500	0.30645800
C	-2.28365900	2.04475100	0.47772600
C	-3.34746900	2.90267800	0.71996900
C	-1.04925000	2.57621700	0.12789600
C	-3.17884500	4.26743600	0.61228900
H	-4.31529100	2.51401800	0.98718200
C	-0.88071800	3.93831100	0.02484600
H	-0.23583700	1.89629200	-0.06023500
C	-1.94675800	4.78574600	0.26635100
H	-4.00999900	4.92695600	0.79847200
H	0.08036900	4.34290100	-0.24588300
H	-1.81640500	5.85244000	0.18352700
C	-1.03063900	-4.42467400	-1.81161700
F	-1.86697200	-4.96723700	-2.66637000
F	-0.86943400	-5.25755500	-0.79599800
F	0.14018100	-4.27255200	-2.40763800
C	-3.73186400	-0.05054300	0.89100200
C	-4.56312800	-0.10500000	-0.39540200
C	-3.58743700	-1.43535100	1.49532000
H	-4.25047800	0.58460000	1.60874000
C	-5.91553100	-0.73793700	-0.13454700
H	-4.01602600	-0.70065800	-1.12341900
H	-4.68048700	0.89319800	-0.81193500
C	-4.94884400	-2.05069000	1.75382200
H	-3.04172200	-2.06814100	0.80148400
H	-3.00216100	-1.38350100	2.41060400
C	-5.76103200	-2.11684900	0.47550500
H	-6.47665600	-0.79281200	-1.06406600
H	-6.48964700	-0.10407600	0.54401000
H	-4.82912000	-3.04298000	2.18136300
H	-5.48532100	-1.45406800	2.49387100
H	-6.73612000	-2.55823700	0.66682500
H	-5.25036600	-2.76377500	-0.23808800

b) TS1 (catalizado) ($v = -405-60i$)



H	1.69023700	-1.90877400	0.14630100
C	3.12465800	-1.82315000	-1.28443900
O	2.56751400	-1.09923100	-2.09048100
O	2.70979800	-2.25123900	-0.17816200
H	1.15423900	-0.55599900	-1.98205200
C	-1.01734200	-2.43975600	1.79489000
O	-1.11760300	-1.50083700	2.50976000
O	-0.23680600	-2.59488600	0.75183300
O	0.56271300	-1.46928300	0.55029700
C	-0.00977100	0.16088100	-0.66222800
O	0.18594700	-0.31894700	-1.82151200
C	1.03196000	0.95353000	0.00192100
C	1.97230800	1.62180100	-0.76903000
C	1.02253700	1.10822200	1.38406300
C	2.89650100	2.44560800	-0.16170300
H	1.97083900	1.51144400	-1.84063400
C	1.95472900	1.92493500	1.98151900
H	0.32129500	0.54076300	1.97409500
C	2.88767900	2.59581000	1.21053500
H	3.62183800	2.96962200	-0.76092300
H	1.96227800	2.03208400	3.05314400
H	3.61413900	3.23577600	1.68398100
C	-1.42495200	0.31891600	-0.24693600
C	-3.30474000	1.95376800	-0.10239300
C	-3.77238900	-0.48384900	-0.39367000
C	-4.24933900	0.92393700	-0.69047400
C	-2.35630700	-0.68835400	-0.89547100
C	-1.87917800	1.74483600	-0.57812300
H	-3.32702300	1.88381100	0.98557500
H	-3.80359800	-0.65882800	0.68275100
H	-4.30186000	1.06138000	-1.77139500
H	-2.32358600	-0.54868100	-1.97501700
H	-1.82400800	1.89135300	-1.65734900
H	-1.44818400	0.21003600	0.83569100
H	-3.62922100	2.95935200	-0.35838700
H	-4.43469900	-1.21607800	-0.84749300
H	-5.25485600	1.07519700	-0.30612700
H	-2.01349100	-1.70001800	-0.70728300
H	-1.21387900	2.46948600	-0.11615000
C	4.54542000	-2.29718600	-1.60159400
C	-1.89061800	-3.68836900	1.94641600
F	5.39316200	-1.79321900	-0.71871500
F	4.92301900	-1.91509100	-2.80166000
F	4.61939300	-3.61409700	-1.53878600
F	-1.20302700	-4.79709500	1.76677200
F	-2.43059100	-3.71103700	3.14141400
F	-2.86573400	-3.65552100	1.04743400

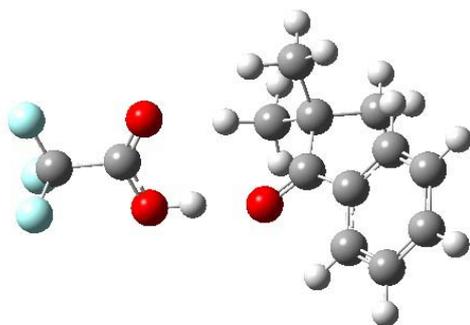
c) TS2 (no catalizado) ($v = -505.54i$)



O	-0.37534000	1.24480900	1.35275300
C	-0.16876400	0.48610200	0.27447400
O	0.85346500	2.23144900	-1.34445300
O	-0.43550900	0.99783500	-0.87592100
H	-0.50143700	2.16755300	1.03043300
C	0.54137100	3.32490900	-0.80140600
O	-0.19205200	3.54578700	0.13770800
C	-1.68988900	-0.43606200	-0.02336700
C	-1.66984400	-1.36420200	-1.19942300
C	-1.85728200	-1.16850500	1.28715500
H	-2.42130200	0.35752300	-0.11969900
C	-2.98493200	-2.13653700	-1.23814700
H	-0.84362700	-2.06504100	-1.08847700
H	-1.52381400	-0.81638000	-2.12308900
C	-3.19088500	-1.90632800	1.23460600
H	-1.05183700	-1.88996300	1.40653300
H	-1.82541500	-0.47528800	2.11930500
C	-3.23618700	-2.86707800	0.06440500
H	-2.96603800	-2.83066800	-2.07400700
H	-3.80249600	-1.44069600	-1.42748700
H	-3.33340900	-2.43198300	2.17576300
H	-4.00361700	-1.18496000	1.15077100
H	-4.19448700	-3.37916300	0.03163700
H	-2.47308400	-3.63386700	0.20123000
C	0.96800600	-0.46111100	0.39622000
C	1.58765000	-0.94380800	-0.74319800
C	1.42428200	-0.83191900	1.64946900
C	2.65239400	-1.81303700	-0.62550100
H	1.24932600	-0.61030900	-1.70997100
C	2.48293100	-1.70808000	1.76107900
H	0.95183100	-0.41530600	2.52300900
C	3.09435700	-2.20229200	0.62424800
H	3.14474500	-2.17928400	-1.51106500
H	2.83942400	-1.99769300	2.73568100
H	3.92626100	-2.88167900	0.71281100
C	1.22607500	4.51653200	-1.49420900
F	1.02210000	5.63530700	-0.83439600
F	0.74430500	4.66323200	-2.71907200
F	2.53066200	4.32281300	-1.58815300

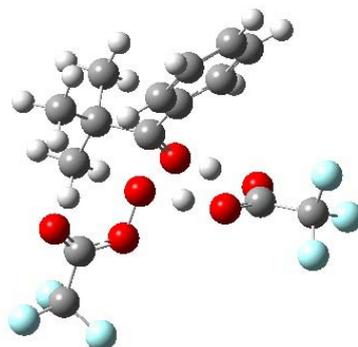
6. Coordenadas cartesianas de los puntos estacionarios optimizados de la reacción de *terbutilfenilcetona* con ATFPa en el nivel de teoría MPWB1K/6-311G++(d,p)-IEF-PCM//MPWB1K/6-311G(d,p)

a) Reactivo catalizado (*terbutilfenil* + ATFPa)



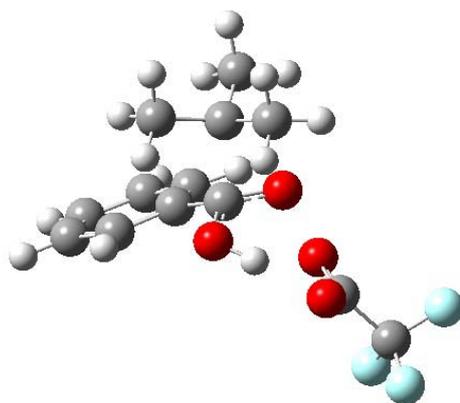
H	-2.00466200	-1.53999800	-1.16418400
C	-1.40666300	-3.12981300	-0.36310600
O	-1.63818500	-2.85412700	0.77011700
O	-1.64504100	-2.41482400	-1.42253800
C	-2.96943900	0.66067200	0.14468000
O	-2.34685900	0.03113800	-0.68298900
C	-4.24143100	0.07910400	0.73992900
C	-2.44296500	2.00700900	0.50228200
C	-2.74520500	2.70111100	1.66618200
C	-1.54877400	2.57244600	-0.39953100
C	-2.16602100	3.92792100	1.91790800
H	-3.41423700	2.28693100	2.39746100
C	-0.98587600	3.80432300	-0.15707000
H	-1.30696000	2.02231100	-1.29230200
C	-1.29221900	4.48494300	1.00595200
H	-2.39881200	4.44895800	2.83165900
H	-0.30331700	4.23301400	-0.87190300
H	-0.84838200	5.44696700	1.20350900
C	-0.75549600	-4.45615600	-0.75481000
F	-0.56957300	-5.21071800	0.30372200
F	0.41706000	-4.24283500	-1.32957600
F	-1.51850100	-5.11475200	-1.61157000
C	-5.37477600	1.09984500	0.73943900
H	-5.56231900	1.47150900	-0.26484200
H	-5.19350100	1.95362700	1.37980000
C	-3.94177500	-0.43553400	2.14865300
H	-4.83000200	-0.92989400	2.53423400
H	-3.13686000	-1.16358300	2.11875900
H	-3.67054200	0.34836500	2.84628400
H	-6.28269600	0.61272700	1.08516000
C	-4.67184400	-1.10837400	-0.10771200
H	-3.94506200	-1.91033400	-0.05986800
H	-5.61551700	-1.49135400	0.27041500
H	-4.80783700	-0.82646400	-1.14766500

b) TS1 (catalizado) ($\nu = -680.69i$)



H	-0.76266000	0.70643600	-1.22919000
C	0.39401200	2.43500800	-1.20625100
O	0.41335200	2.64447700	-0.00217800
O	-0.15891300	1.50875800	-1.84090200
H	-0.14939200	1.71116000	0.99204700
C	-3.56447400	-0.50099000	-1.01534800
O	-3.38967900	-1.62110300	-1.34022700
O	-2.67479600	0.39035400	-0.61738500
O	-1.38459300	-0.13806400	-0.62288800
C	-0.38709900	-0.16942100	1.21279200
O	-0.60056200	1.02116200	1.59700400
C	-1.11349000	-1.22275300	2.00417300
C	0.88231000	-0.46269300	0.51206700
C	2.01204100	0.22905200	0.93109800
C	0.98834200	-1.39956700	-0.50831100
C	3.23552200	-0.02596900	0.34993900
H	1.92971300	0.96380000	1.71495000
C	2.21179300	-1.63365100	-1.09704700
H	0.10858100	-1.89940900	-0.87016200
C	3.33536200	-0.95550000	-0.66589400
H	4.10737100	0.51075100	0.68390500
H	2.28470100	-2.34295800	-1.90407900
H	4.28946100	-1.14484600	-1.12932600
C	-0.22604200	-1.40883200	3.24411400
H	-0.69332000	-2.14898200	3.88701300
H	0.76412300	-1.76684000	2.97727200
H	-0.13015100	-0.48182400	3.80154400
C	-1.24561900	-2.55432100	1.28927600
H	-1.78324200	-2.45354200	0.35247500
H	-0.27906200	-3.01082700	1.10166000
H	-1.80445000	-3.22755200	1.93322700
C	-2.47609500	-0.71907400	2.44951100
H	-3.14360600	-0.56780700	1.61057000
H	-2.92403000	-1.45864300	3.10652900
H	-2.39565200	0.21797600	2.98768500
C	1.17773500	3.39818400	-2.10089600
C	-4.94880000	0.14987500	-0.94022400
F	0.49014600	3.71145800	-3.18157500
F	1.48427000	4.50757100	-1.46406100
F	2.30663600	2.81657200	-2.48499800
F	-4.96869000	1.32063100	-1.54466700
F	-5.28535700	0.33217800	0.32876000
F	-5.83859900	-0.63324200	-1.49903300

c) TS2 (no catalizado) ($\nu = -528.96i$)



O	-1.66226700	-0.70045500	-1.05815900
C	-1.85658800	0.25366800	-0.13658000
O	0.56677000	0.91916700	0.37408000
O	-1.04307700	0.29136100	0.86328000
H	-0.79503000	-1.10980100	-0.86303900
C	1.24466000	-0.05466300	-0.06811900
O	0.87761700	-1.13186300	-0.47314100
C	-3.07631600	-0.42176000	1.06650700
C	-2.54824300	-1.74974000	1.52979200
H	-2.23515200	-2.35825700	0.68865700
H	-1.72066300	-1.64028600	2.21886800
H	-3.35576300	-2.27622400	2.03585300
C	-3.34785300	0.54965000	2.17494000
H	-2.49725000	0.65459100	2.83717100
H	-3.62788400	1.52459500	1.78995100
H	-4.19110300	0.17261700	2.75215100
C	-4.25642100	-0.58280500	0.14027200
H	-4.66689600	0.37199900	-0.16616900
H	-3.99765200	-1.16946500	-0.73386600
H	-5.02050400	-1.12159300	0.69989700
C	-2.34379800	1.53957000	-0.69883600
C	-2.12717400	2.71815500	-0.00643800
C	-2.97324300	1.56400200	-1.93172300
C	-2.56409900	3.91506300	-0.53620800
H	-1.59123400	2.68960900	0.92760300
C	-3.41404600	2.76152800	-2.45374200
H	-3.09741100	0.64315900	-2.47610900
C	-3.21533400	3.93688000	-1.75405700
H	-2.38592800	4.83340400	-0.00166000
H	-3.90433400	2.78031500	-3.41299100
H	-3.55552300	4.87295400	-2.16573600
C	2.75186100	0.25426000	-0.03505100
F	3.17748800	0.25478300	1.21896700
F	3.00919500	1.44047600	-0.55626400
F	3.43400800	-0.64881200	-0.70292600