

MECANISMO DE LAS REACCIONES CONCERTADAS LAS REGLAS DE WOODWARD Y HOFFMANN

I. REACCIONES ELECTROCICLICAS

CECILIA ESPITIA DE PÉREZ *

RESUMEN

Las reacciones que tienen lugar sin la formación de un intermediario presentan estereoespecificidad. Las reglas de Woodward y Hoffmann permiten predecir la estereoquímica de este tipo de reacciones y experimentalmente han sido muy comprobadas. En el presente artículo se muestran algunos ejemplos de la aplicación de dichas reglas a las reacciones electrocíclicas.

ABSTRACT

Reactions that occur without the formation of an intermediate are stereospecific. Woodward and Hoffmann's rules allow to predict the stereochemistry of this type of reactions and they have been experimentally confirmed. Some examples are shown of the usefulness of the rules when applied to electrocyclic reactions.

Introducción.

Las reglas de Woodward y Hoffmann (1) han iniciado una etapa muy importante en la Química Orgánica, ya que ellas explican

* Profesor Asistente, Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia.

claramente el mecanismo de las reacciones concertadas (reacciones en una etapa).

En el presente artículo se mostrará la aplicación de dichas reglas a las reacciones electrocíclicas.

Se define una reacción electrocíclica como la ciclización intramolecular obtenida al formarse un enlace sencillo entre las extremidades de un polieno conjugado que contiene k electrones π , o el proceso inverso de apertura de dicho ciclo (1).

Es evidente que dicha ciclización puede dar lugar a dos isómeros como resultado de la torsión de los extremos de dicho polieno; en un mismo sentido: proceso conrotatorio (Fig. 1a) o en sentido contrario: proceso disrotatorio (Fig. 1b).

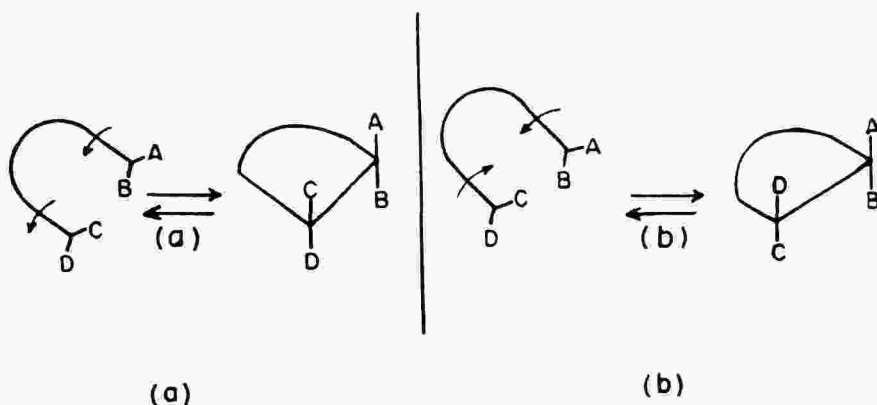


Fig. 1

Estas ciclizaciones se pueden efectuar o por vía térmica o por vía fotoquímica. La experiencia ha mostrado que dichas reacciones son estereoespecíficas. Woodward y Hoffmann (1) han dado una explicación satisfactoria a dicha estereoespecificidad: "La estereoquímica de las reacciones electrocíclicas está controlada por la conservación de la simetría del más alto orbital molecular ocupado (HMO) del producto abierto".

Durante la ciclización del polieno hay formación de un nuevo enlace σ , producto de una interacción enlazante entre los extremos del polieno (que disminuye la energía del sistema), en el que interviene principalmente el HMO, o el orbital fronterizo (1,2) (ya que este orbital es el que más contribuye al cambio total de energía durante la reacción). Dicha interacción se logra haciendo recubrir los lóbulos del mismo signo, teniendo en cuenta que la simetría se debe conservar a lo largo de la transformación (el signo de los lóbulos no debe cambiar durante la transformación).

Cuando el HMO es simétrico (S) el proceso de ciclización para lograr la interacción enlazante debe ser disrotatorio y el elemento de simetría que se conserva es el plano P que bisecta perpendicularmente la molécula (Fig. 2a). Si el HMO es asimétrico * (A) el proceso para lograr dicha interacción debe ser conrotatorio y el elemento de simetría que se conserva es el eje binario C (Fig. 2b).

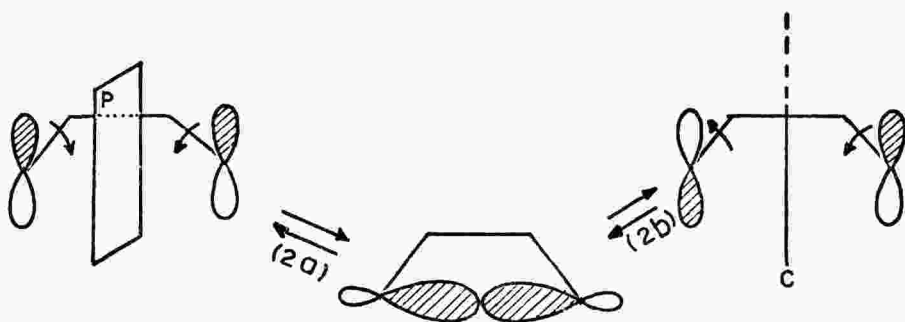


Fig 2

Woodward y Hoffmann han postulado sus reglas, basadas en los diagramas de correlación obtenidos para las conversiones polieno \rightleftharpoons ciclo (2) de manera análoga a los obtenidos por Mulliken para las transformaciones átomo \rightleftharpoons molécula (3). Para obtener dichos diagramas, los orbitales moleculares (MO) que sufren un gran cambio, tanto en el producto inicial como en el final, se colocan en orden ascendente de contenido de energía; se establece la simetría de cada orbital con respecto al plano P y al eje binario C. Se traza en ambos casos el diagrama correlacionando los MO, teniendo en cuenta las reglas de simetría y de no cruce (4). Esto nos permite seguir la transformación continua de cada MO para obtener información sobre la región intermedia o estado de transición de la reacción.

Considerando la ciclización butadieno \rightleftharpoons ciclobuteno:



* El término correcto sería "antisimétrico", pero se conserva la nomenclatura empleada por Woodward y Hoffmann.

Los MO a considerar en el butadieno son: ψ_1 , ψ_2 (enlazantes); ψ_3 y ψ_4 (antienlazantes). En el ciclobuteno: los nuevos orbitales σ y π (enlazantes); π^* y σ^* (antienlazantes). Los diagramas de correlación resultantes serán 3a y 3b, según se considere el plano P o el eje C. (Fig. 3).

A partir de los diagramas de la Fig. 3 se obtiene la correspondencia de las diferentes configuraciones (Fig. 4), donde las líneas punteadas indican la correlación que se obtendría al tener en cuenta únicamente la simetría; las líneas continuas, cuando se considera la simetría y la regla de no-cruce. La simetría de las configuraciones se obtiene multiplicando la simetría de los MO. (S.S. = S; S.A. = A; A.A. = S).

Si se comparan los diagramas anteriores se puede deducir que en el estado fundamental la barrera de energía crece más rápidamente para el proceso en el cual se conserva como elemento de simetría el plano P (Fig. 4a) que para aquel en el cual se conserva el eje C (Fig. 4b). Teniendo en cuenta que por vía térmica las moléculas reaccionan en su estado fundamental y por vía fotoquímica, generalmente en el primer estado excitado, el proceso favorable en la reacción térmica será el indicado en 4b y el favorable para la reacción fotoquímica el indicado en 4a.

El HMO tiene un papel preponderante, ya que éste es más fácilmente perturbado al comienzo de la reacción como se decía anteriormente, si este MO es S el proceso es disrotatorio, y si es A es conrotatorio. Si se considera un polieno conjugado, se pueden tener en cuenta dos casos:

1. Si contiene $4K$ electrones π (siendo K un número entero) el HMO es el $2K$ ésimo (Fig. 3) que es un MO par y A. Se deduce así que la ciclización por vía térmica sigue un proceso conrotatorio (Fig. 2b). Y por vía fotoquímica un proceso disrotatorio.
2. Si contiene $(4K + 2)$ electrones π , con un razonamiento similar al del primer caso, se deduce que térmicamente el proceso de ciclización es disrotatorio y fotoquímicamente conrotatorio. Otros autores han explicado la teoría de Woodward y Hoffmann utilizando otros métodos (5). Como el fin del artículo es mostrar sus aplicaciones a la Orgánica, no nos detendremos a considerar dichas explicaciones.

En la utilización de las reglas de Woodward y Hoffmann es necesario tener ciertas precauciones. Ellas son aplicables a reacciones concertadas, aunque no necesariamente sincrónicas (igual ve-

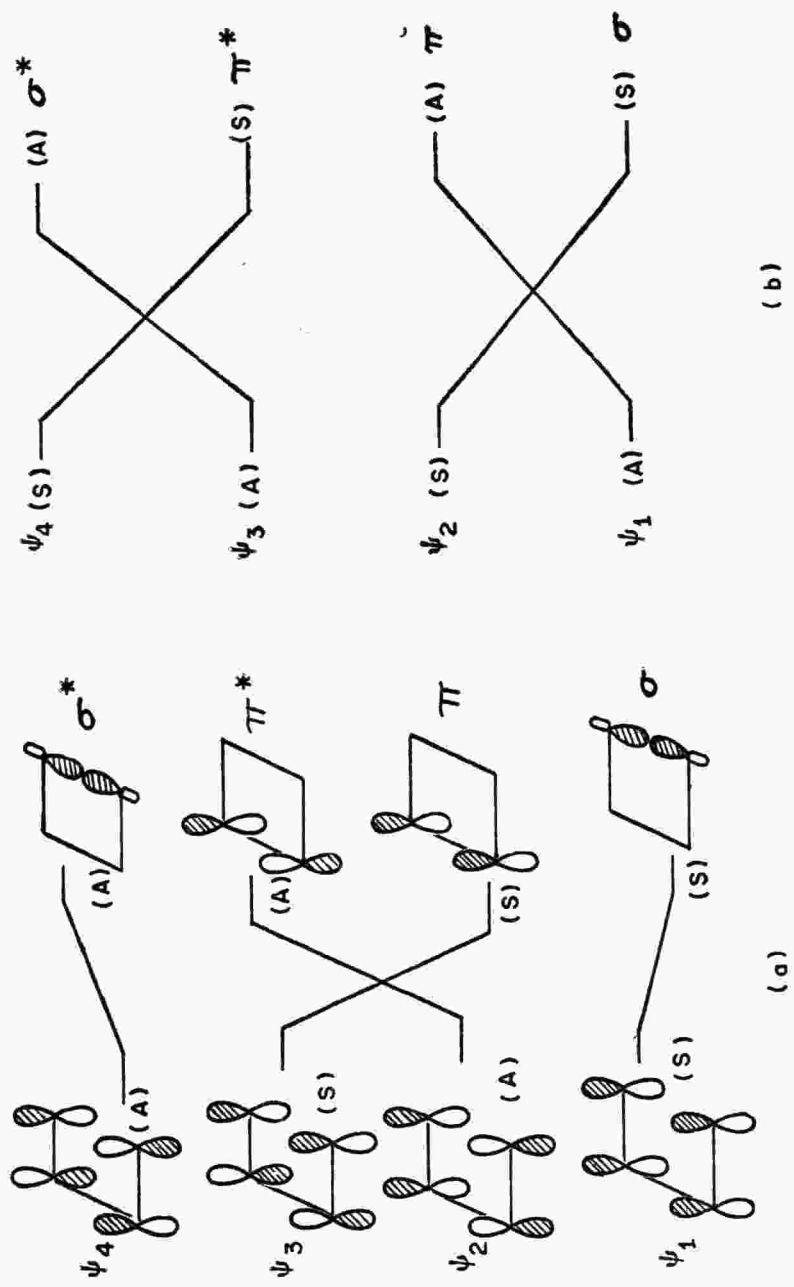
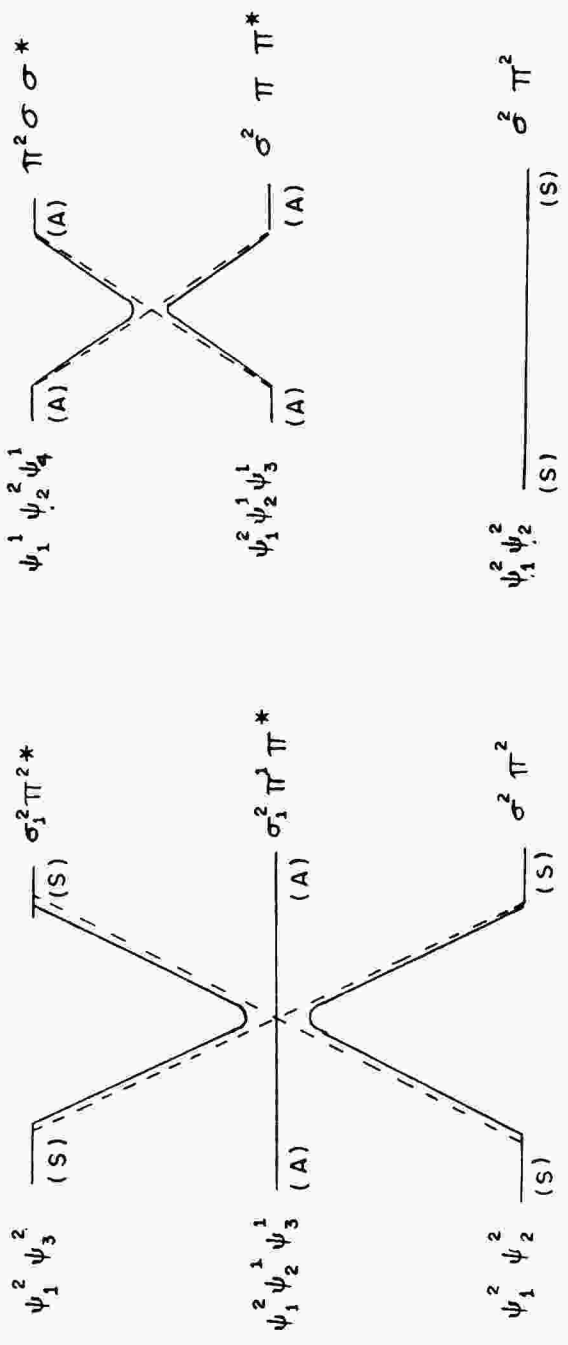


Fig. 3



(a) (b)

FIG 4

locidad de ruptura y formación de los enlaces). Para las reacciones fotoquímicas se ha asumido que ocurren en el primer estado excitado y singlete, si las reacciones no ocurren en estas condiciones, las reglas pueden ser violadas. Por ejemplo, un estado triplete supone el paso por un intermediario mientras se efectúa la inversión de spin. Cuando se tienen dos modos permitidos, tendrá prelación aquel que implique menor impedimento estérico durante la ciclización (ver ejemplo), y si hay fuertes restricciones estéricas, las reglas pueden ser infringidas. En realidad las reglas de simetría son un factor más que se debe tener en cuenta en el análisis del mecanismo de una reacción, pero no son ni más ni menos importantes que los estéricos y electrostáticos. Solamente cuando estos últimos factores sean despreciables las reglas son aplicables sin restricciones.

Aplicaciones.

A continuación se analizarán algunos ejemplos:

1. *Sistemas que contienen 2 electrones π .*

Para sistemas que contienen dos electrones π , las transformaciones seguirán un proceso disrotatorio por vía térmica y conrotatorio por vía fotoquímica. Se ha demostrado que las reglas anteriores pueden ser aplicables al caso de iones (1, 6, 5e), su tratamiento sería como el de sistemas neutros, que contengan el mismo número de electrones. Un caso muy interesante y que ha sido ampliamente estudiado, es la conversión catión ciclopropilo \rightleftharpoons catión alílico. El catión alílico es un sistema con dos electrones π . Se demostró que la apertura del catión ciclopropilo (obtenido por la ionización de un derivado del ciclopropano) es concertada y de los dos sentidos permitidos (Fig. 5a), es favorable aquel en el cual la densidad electrónica del enlace roto, participe en la partida del "grupo saliente" de una manera similar a una reacción S_N2 (1,7) (Fig. 5a). Hay que aclarar aquí que la formación y apertura del catión ciclopropilo es casi simultánea y ocurre en el estado fundamental.

Si se consideran los ciclopropanos sustituidos A y B (Fig. 6), la apertura de A será mucho más fácil que la de B, ya que una rotación hacia el interior ocasiona mayor impedimento estérico durante el proceso y entre más voluminoso sea R la apertura se hará más difícil para B.

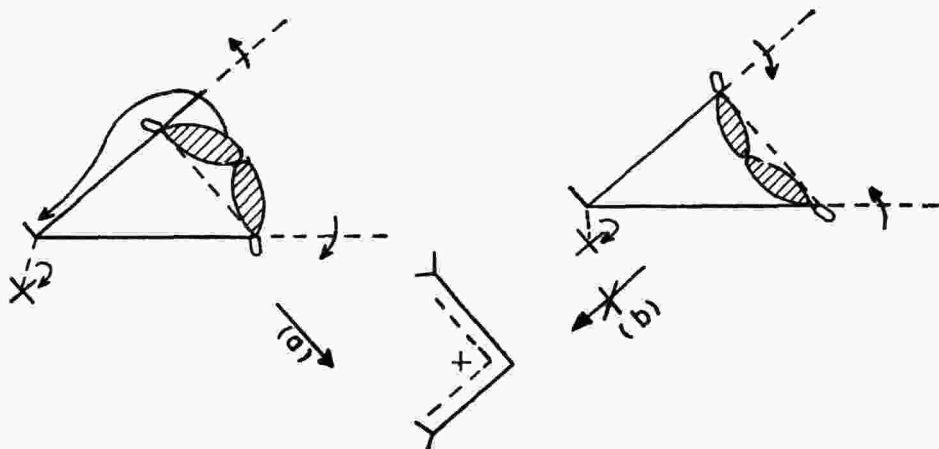


Fig. 5

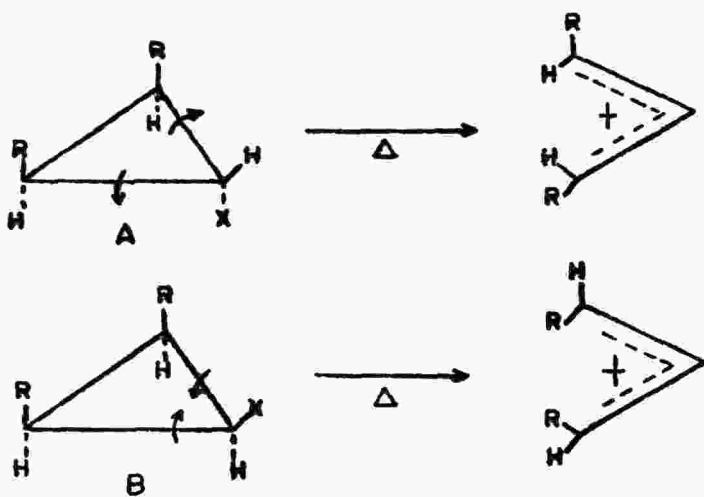
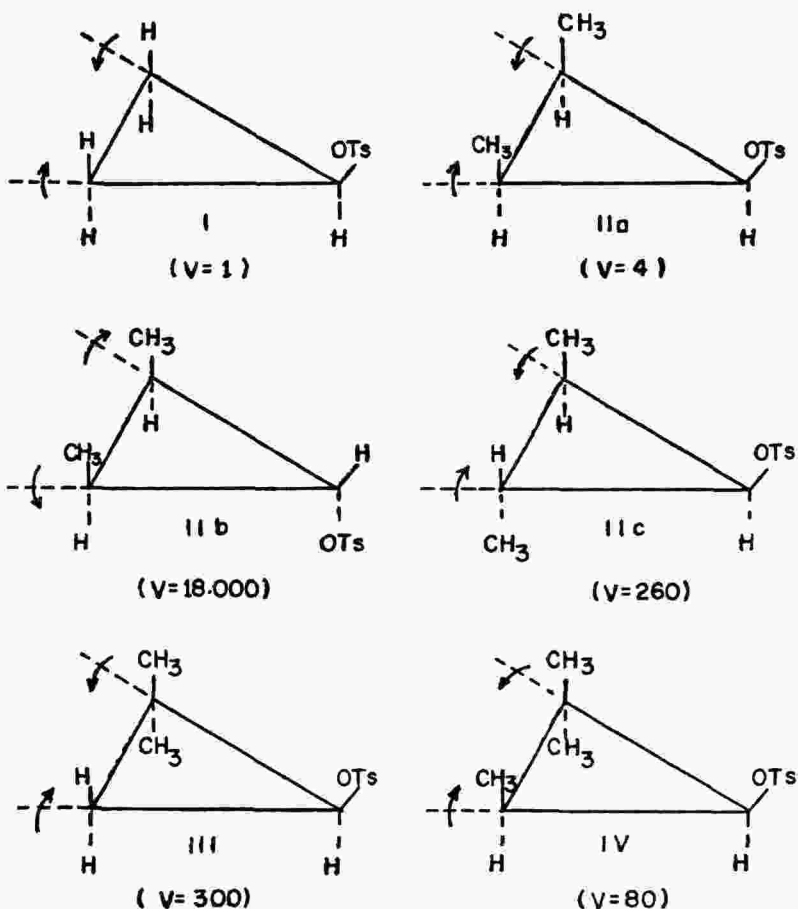


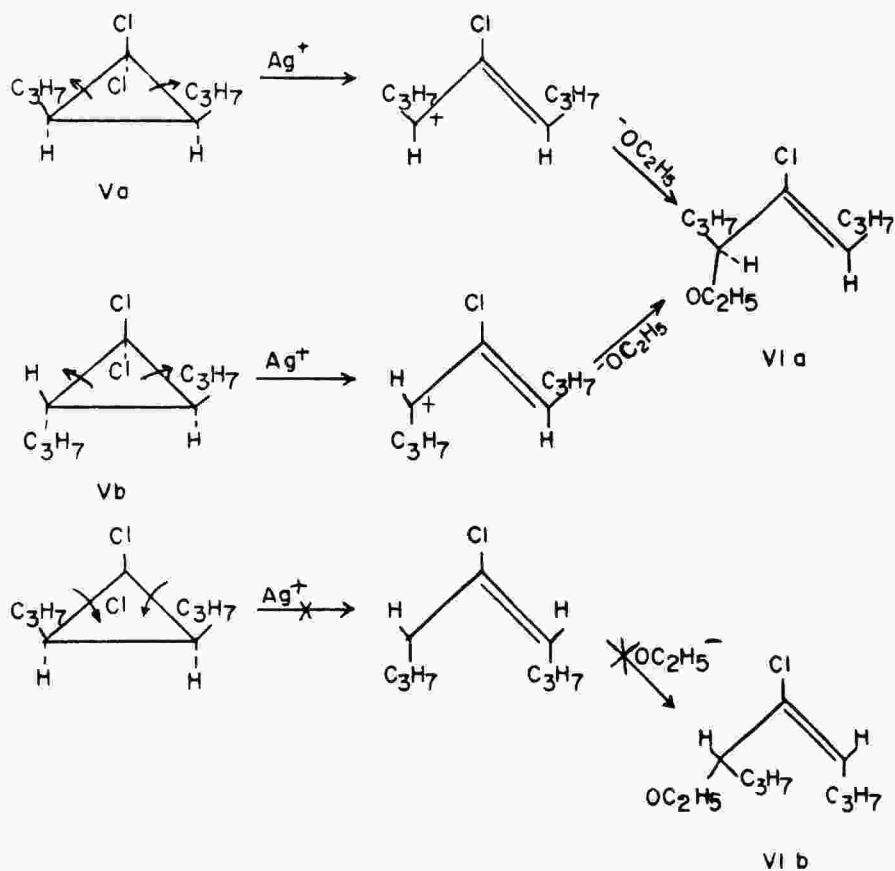
Fig. 6

Se conocen muchas comprobaciones experimentales de lo anteriormente expuesto. Citaremos algunas de ellas:

- a. Si se comparan las velocidades relativas de acetólisis a 150°C de varios tosilatos de ciclopropilo (8) se puede observar la gran diferencia de velocidad entre los compuestos IIa y IIb. Aunque las velocidades en los otros compuestos no pueden ser totalmente comparables debido a que producen iones de diferente naturaleza, sí se podría esperar que la apertura de IIc fuera más fácil que la de IV.



- b. La solvólisis de los derivados de ciclopropano Va y Vb da VIa (9). El compuesto VIb aunque podría obtenerse según un proceso permitido por simetría, no aparece porque también es desfavorable estéricamente.



Al considerar los biciclos (n, 1, 0) alcanos hay que tener en cuenta la tensión del producto resultante. Si el grupo saliente está en posición "endo" (Fig. 7a) el producto cíclico obtenido tendrá un doble enlace cis y menos tensión que el resultante cuando el grupo saliente está en posición "exo" (Fig. 7b), que producirá un ciclo con doble enlace trans. Obviamente esto es válido únicamente para ciclos pequeños y normales, ya que a medida que n se va haciendo más grande, la tensión desaparecerá. (Ver Fig. 7).

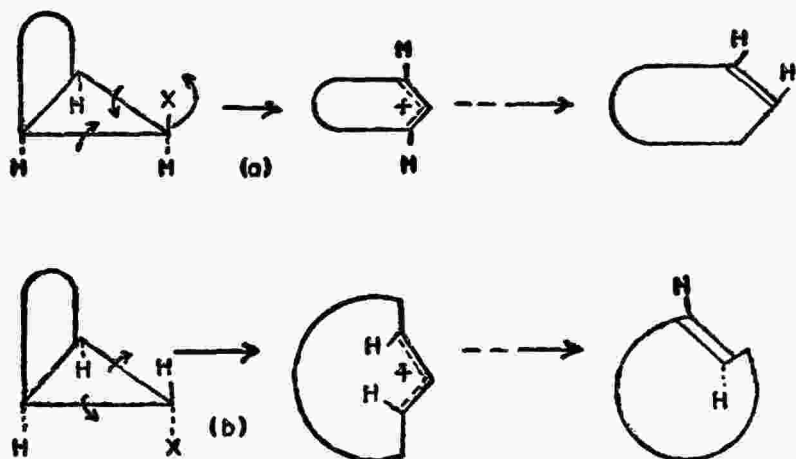
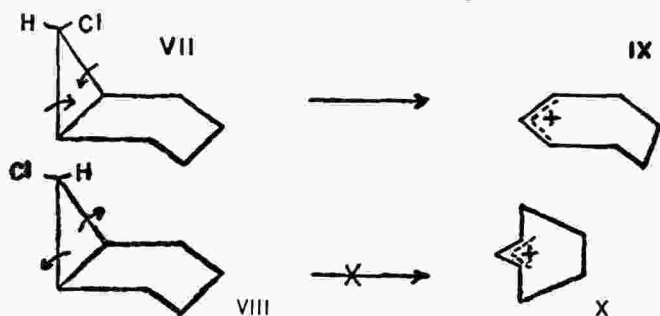
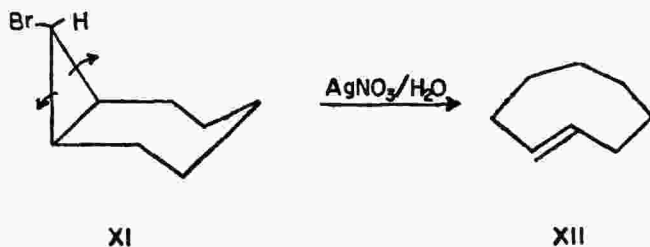


Fig. 7

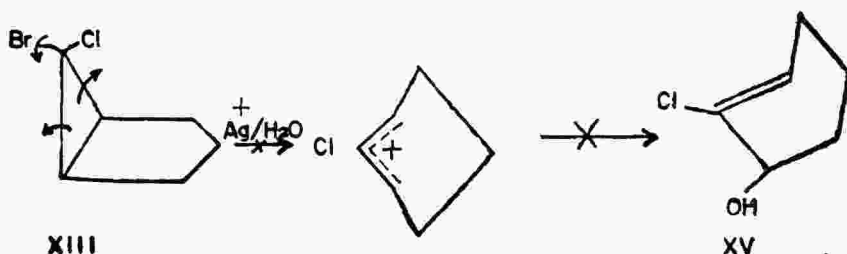
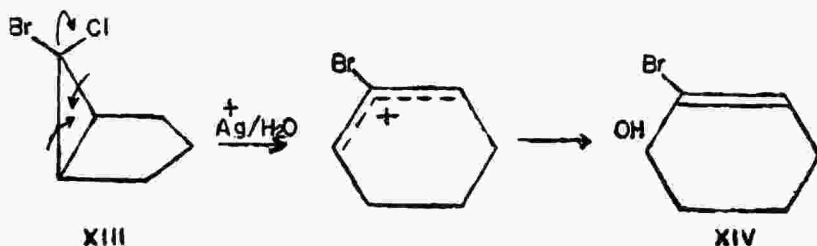
- a. Comparando la reactividad térmica de VII y VIII, VIII resulta no reactivo, mientras que VII produce IX en buen rendimiento (10); esto comprueba lo anteriormente dicho, ya que VIII produciría X, ciclo muy tensionado y, por tanto, inestable.



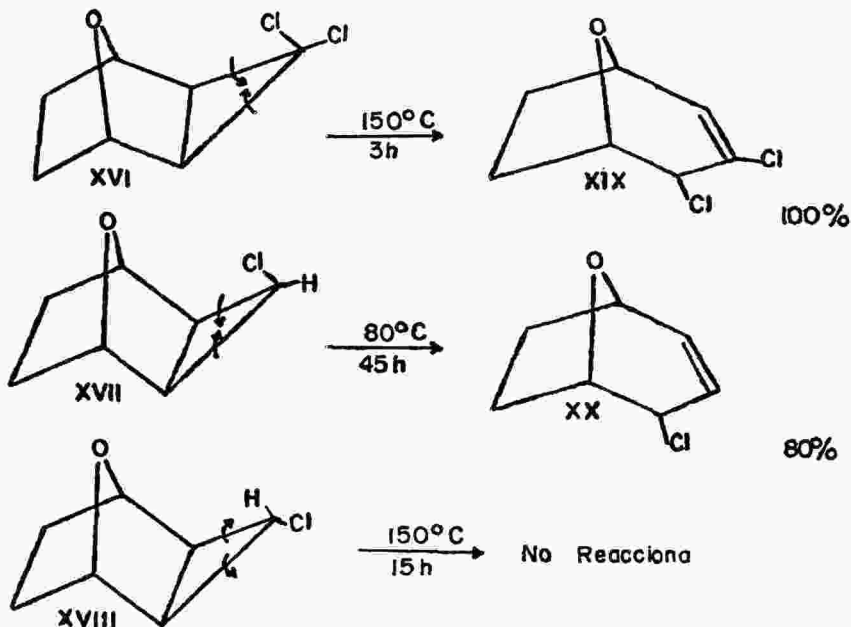
- b. La solvólisis de XI, sí es posible (11), ya que debido al tamaño del ciclo obtenido la tensión del producto XII (trans) es disminuida.



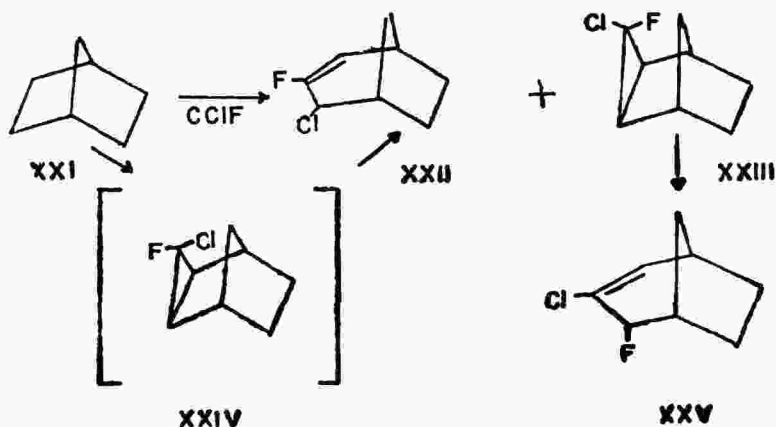
- c. La solvólisis del derivado dihalogenado XIII da como único producto XIV (12). Eso es explicable si se tiene en cuenta que XV debería poseer un doble enlace trans, en un ciclo aún más pequeño que X.



- d. Se ha mostrado (13) que el bicyclo XVIII resulta no-reactivo térmicamente mientras que XVI y XVII se pirolizan fácilmente para dar los correspondientes productos XIX y XX con buen rendimiento.

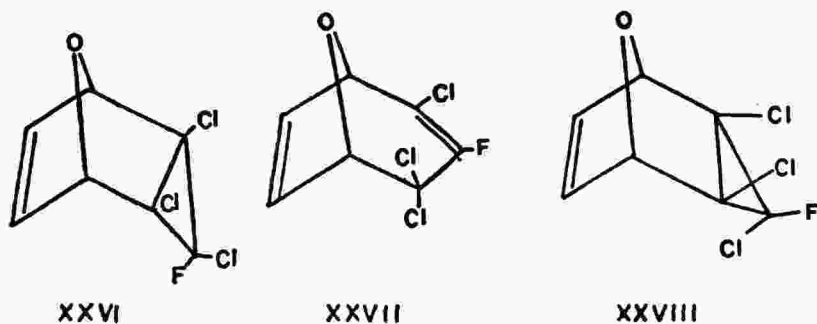


- e. La adición del fluoroclorocarbano sobre XXI da los aductos XXII y XXIII (14), el primero procede de la apertura rápida de XXIV. Cuando XXIII es calentado a 150°C sufre una apertura similar para dar lugar a XXV.

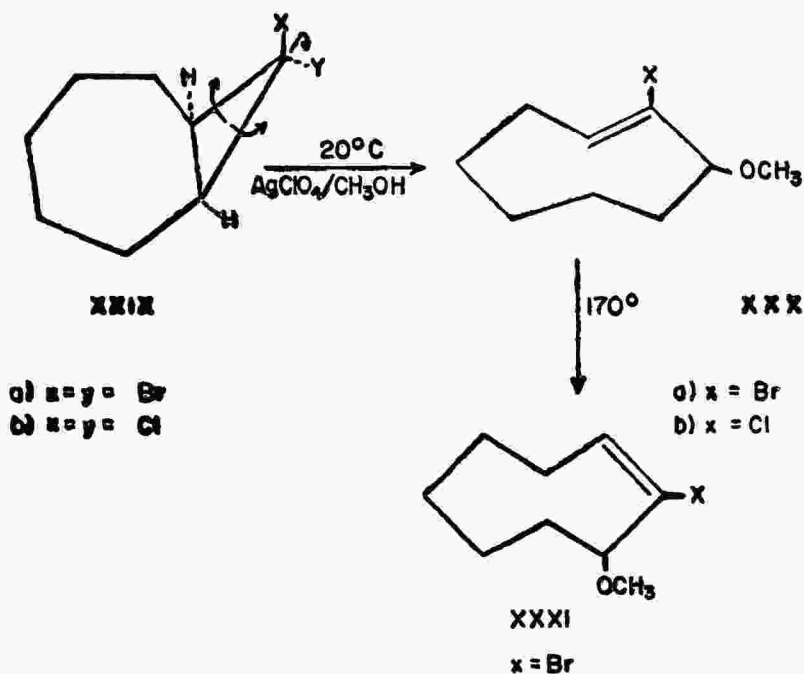


La diferencia de reactividad entre XXIII y XXIV es explicable si se tiene en cuenta que la energía necesaria para romper el enlace C — F es superior a la requerida para romper el enlace C — Cl.

- f. Se tiene un caso análogo en las adiciones de furano sobre el 1, 2, 3 - tricloro - 3 - fluorociclopropeno (15), donde se obtienen los aductos XXVI y XXVII, y este último debe provenir de XXVIII.



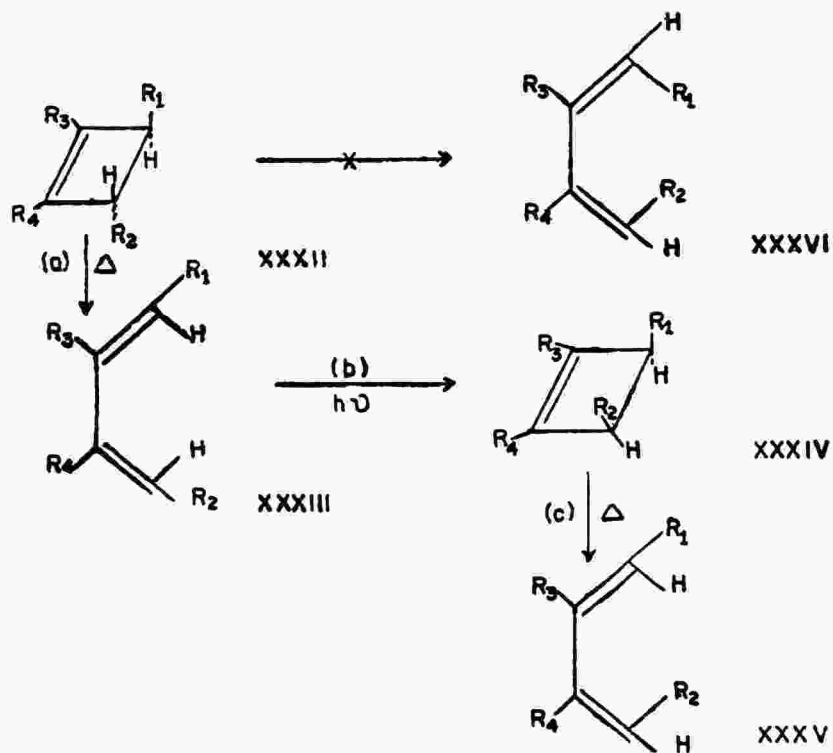
- g. En algunas reacciones en las cuales se obtienen ciclos de tamaño superior, donde es factible acomodar un doble enlace trans sin mucha tensión, se ha obtenido más fácilmente el producto trans que el cis (16); parece que por razones estéricas es preferido el proceso en el cual el grupo saliente se encuentra en posición "exo". Por ejemplo, los derivados dihalogenados XXIXa y XXIXb dan con facilidad los correspondientes productos XXXa y XXXb; el producto XXXa es isomerizado por calentamiento a 170°C para dar XXXI.



2. Sistemas que contienen 4 electrones π .

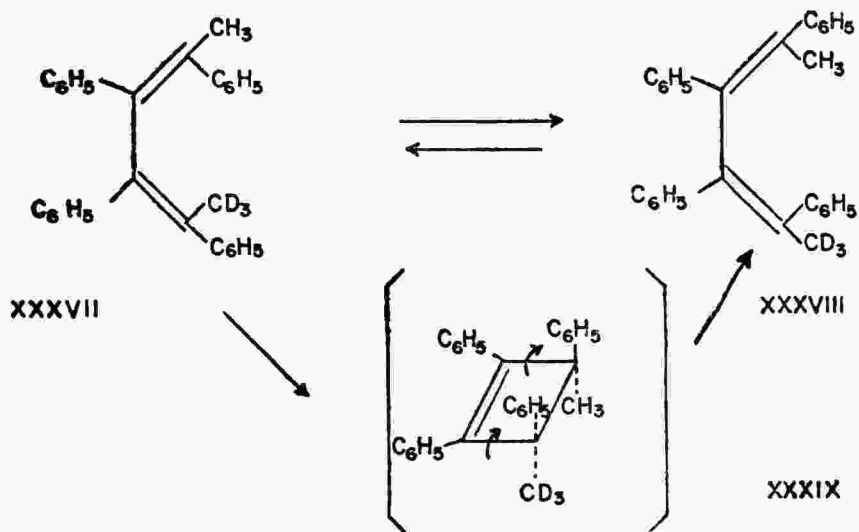
Para un sistema con 4 electrones π , las transformaciones por vía térmica deben seguir un proceso conrotatorio y por vía fotoquímica, disrotatorio. Las transformaciones ciclobuteno \rightleftharpoons butadieno han sido ampliamente estudiadas. Se pueden resumir así algunos resultados obtenidos con los cis y trans ciclobutenos:

a.

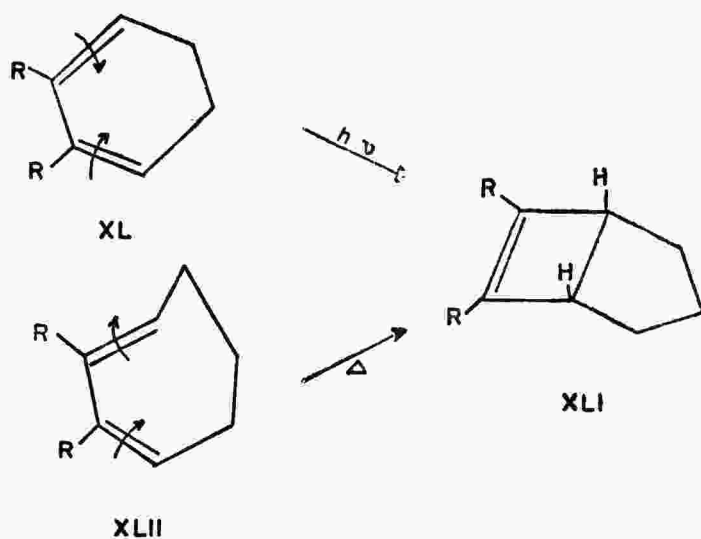


Los trans y cis dimetil-ciclobuteno XXXII y XXXIV ($R_1 = R_2 = \text{CH}_3$; $R_3 = R_4 = \text{H}$) se abren a 170°C (pasos *a* y *c*) para dar respectivamente los butadienos XXXIII y XXXV (17). Por irradiación del producto XXXIII (paso *b*) se recupera el cis dimetil-ciclobuteno. De manera análoga se ha comprobado el paso *c* para el derivado deuterado XXXIV (18) ($R_1 = R_2 = \text{D}$; $R_3 = R_4 = \text{H}$) y los pasos *a* (a 20°C) y *c* (a 50°C) para los ciclobutenos fenilsustituidos XXXII y XXXIV (19). El producto XXXVI no se obtiene debido a los factores estéricos mencionados anteriormente.

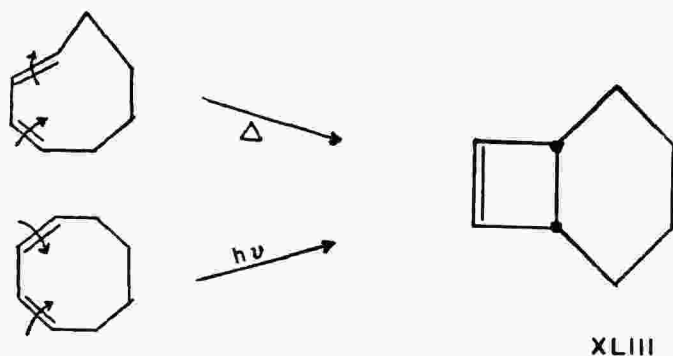
b. Por calentamiento, el producto XXXVII se equilibra con XXXVIII (20); esta transformación se explica por el paso *a* a través del intermediario XXXIX.



- c. La irradiación de XL produce el biciclo esperado XLI (21); el *cis-trans* dieno XLII ha sido postulado como un intermediario inestable en la obtención de XLI térmicamente.

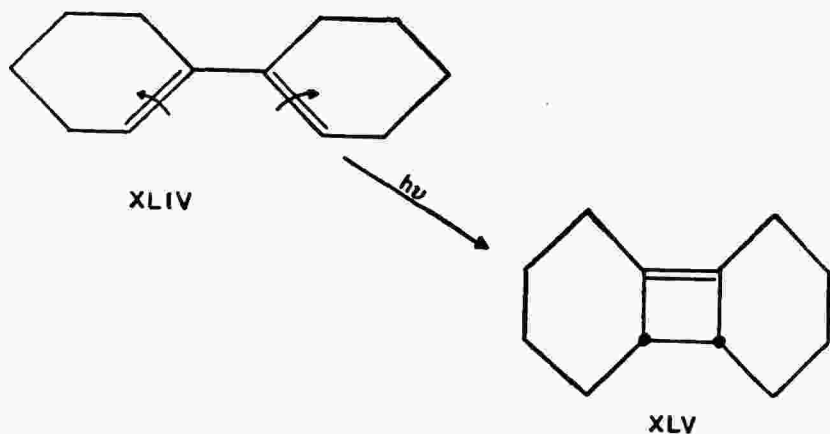


- d. El biciclo XLIII puede ser obtenido a partir del *trans-cis* ciclooctadieno por vía térmica, o a partir del *cis-cis* ciclooctadieno por vía fotoquímica (22).



La unión cis de los biciclos resultantes XLI y XLIII comprueba los sentidos de rotación esperados en dichas transformaciones.

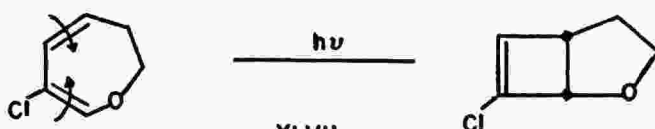
- e. Es interesante la transformación fotoquímica de XLIV que produce el bicyclo XLV por un proceso disrotatorio (23).



- f. Con los heterociclos XLVI y XLVII se han obtenido resultados similares (24) :
- g. Los cicloheptatrienos XLVIII y XLIX y el ciclooctatrieno L producen por vía fotoquímica los biciclos LI, LII y LIII, respectivamente, como resultado de un proceso disrotatorio (25). Es importante anotar aquí que aunque son sistemas poliénicos con 6 electrones π , únicamente 4 electrones π entran en juego en la reacción, y son éstos los que se consideran.



XLVI



XLVII



XLVIII

LI



IL

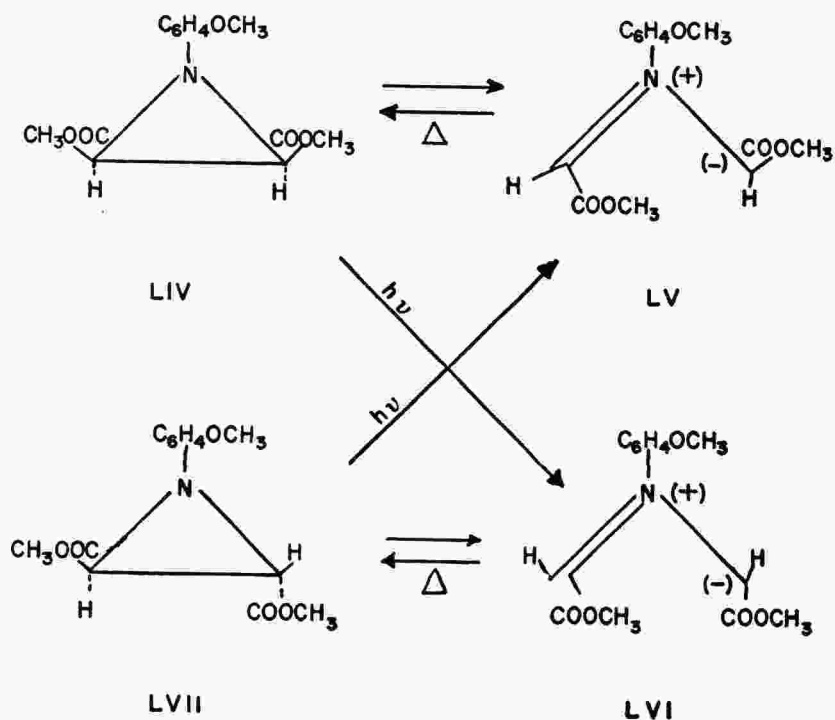
LII



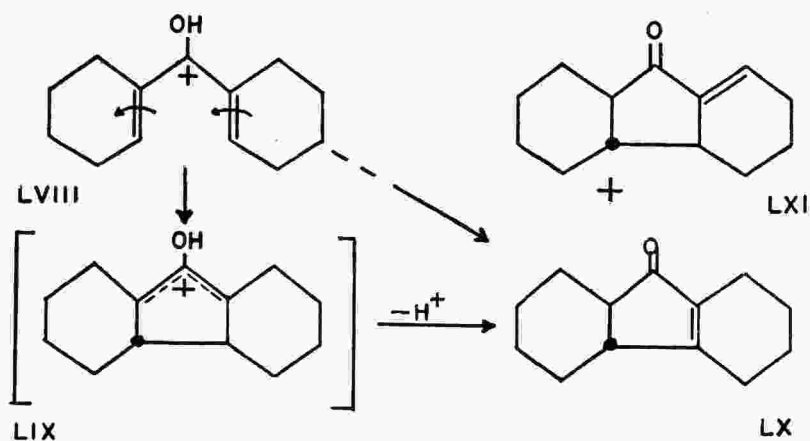
L

LIII

- h. Teóricamente se había predicho la esteoquímica de las transformaciones de ciertos cationes y aniones, tal como el anión alílico (sistema con 4 electrones π) (1,6). Experimentalmente se ha comprobado esta predicción con un sistema isoelectrónicamente comparable al del anión alílico, como es el sistema aziridinas cis y trans. La aziridina LIV (cis) da por vía térmica el yluro LV (proceso conrotatorio) y por vía fotoquímica el yluro LVI (proceso disrotatorio). La aziridina LVII (trans) da los yluros LVI y LV como productos de una apertura térmica y fotoquímica, respectivamente (26).



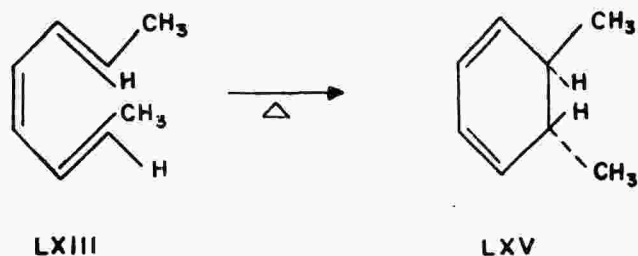
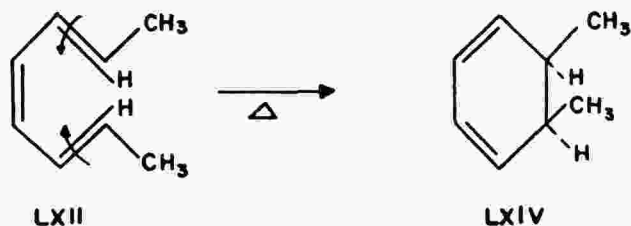
- i. El catión pentadienilo es otro ión con 4 electrones π ; el compuesto LVIII produce térmicamente LX y LXI, cuya formación se explica por el paso por el intermediario LIX, que debe ser obtenido por un proceso conrotatorio (27).



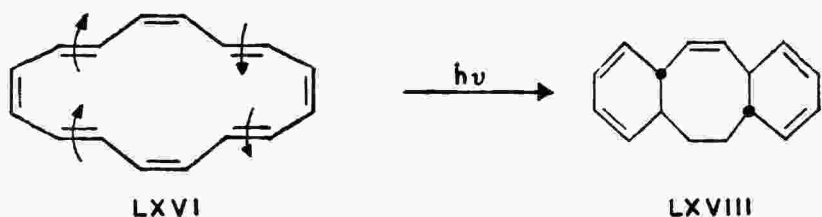
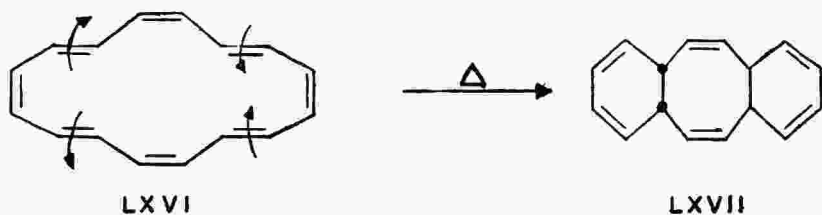
3. *Sistemas que contienen 6 electrones π .*

Las interconversiones trieno \rightleftharpoons ciclohexadieno efectuadas por vía térmica deben seguir un proceso disrotatorio y por vía fotoquímica conrotatorio. Se conocen varias comprobaciones experimentales:

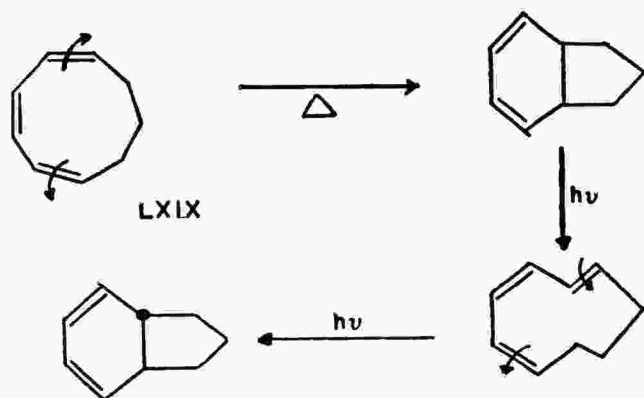
- a. Los trienos trans-trans LXII y trans-cis LXIII dan térmicamente LXIV y LXV, respectivamente, como resultado de una torsión disrotatoria (28).



- b. El anuleno LXVI isomeriza térmica y fotoquímicamente para dar LXVII (producto de doble ciclización disrotatoria) y LXVIII (producto de doble ciclización conrotatoria), respectivamente (29).

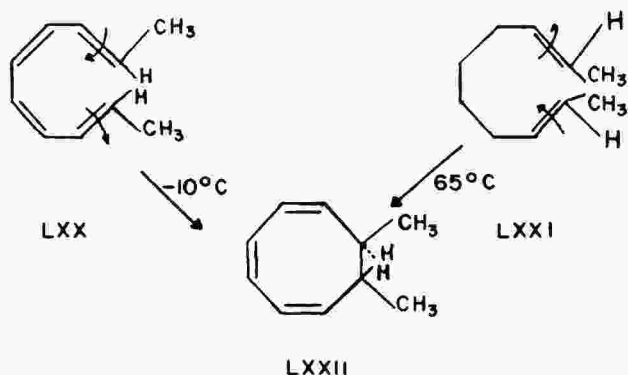


c. De manera análoga a las anteriores, el trieno LXIX sufre las transformaciones indicadas (30, 28) :

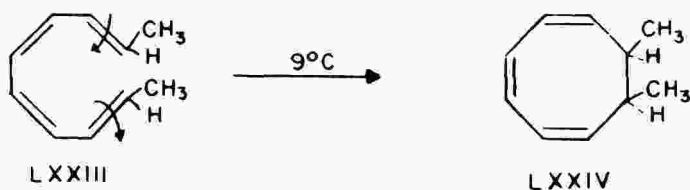


4. *Sistemas que contienen 8 electrones π .*

a. Los derivados octatetraénicos LXX y LXXI ciclizan térmicamente para dar LXXII como resultado de un proceso conrotatorio (sistema con 8 electrones π) (31).



El tetraeno LXXIII da, en forma similar al anterior, LXXIV.



Se observa de nuevo que la facilidad de reacción está de acuerdo con el impedimento estérico del grupo R durante el proceso.

BIBLIOGRAFIA

1. WOODWARD R. B. y HOFFMANN R., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 395 (1965); *Accounts Chem. Res.*, **1**, 17 (1968); "The Conservation of Orbital Symmetry". Verlag Chemie, Weinheim and Academic Press, New York (1970).
2. FUKUI K., YONEZAWA T. y SHINGU H., *J. Chem. Phys.*, **20**, 722 (1952).
3. MULLIKEN R. S., *Rev. Mod. Phys.*, **4**, 1 (1932).
- 4.a. KAUZMANN W., "Quantum Chemistry", Academic Press, New York.
 b. COULSON C. A., "Valence", Oxford University Press, 2ª ed., p. 68 (1961).
- 5.a. FUKUI K., *Tetrahedron Letters*, 2009 (1965);

- b. FUKUI K., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 39, 498 (1966);
 - c. FUKUI K. y FUJIMOTO H., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40, 2018 (1967);
 - d. ZIMMERMAN H. E., *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 1564 (1966);
 - c. LONGUET-HIGGINS H. C. y ABRAHAMSON E. W., *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 2045 (1965);
 - f. DEWAR M. J. S., *Tetrahedron Suppl.* 8, Part I, 75 (1966);
 - g. VAN DER LUGT W. TH. A. M. y OOSTERHOFF L. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 6042 (1969).
6. DE PUY C. H., SCHNACK L. G., HAUSSEY J. W. y WIEDEMANN W., *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 4006 (1965).
7. a. CLARK D. T. y SMALE G., *Tetrahedron*, 25, 13 (1969);
b. KUTZELNIGG W., *Tetrahedron Letters*, No. 49, 4965 (1967).
8. SHLEYER P. VON R., VAN DINE G. W., SCHÖLLKOPF U. y PAUST S., *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 2868 (1966).
9. PARHAM W. E. y YOUNG K. S., *J. Org. Chem.*, 33, 3947 (1968).
10. CRISTOL S. F., SEGUEIRA R. M. y DE PUY C. H., *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 4007 (1965).
11. WHITHAM G. H y WRIGHT M., *Chem. Commun.*, 294 (1967).
12. SKELL P. S. y SANDER S. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 2024 (1958).
13. GHOSEY L., LAROCHE P. y SLINCKX G., *Tetrahedron Letters*, 7, 2767 (1967).
14. GHOSEY L., SLINCKX G., GLINEUR M., HOET P. y LAROCHE P., *Tetrahedron Letters*, 2773 (1967).
15. LAW D. C. F. y TOBEY S. W., *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 2376 (1968).
16. REESE C. B. and SHAW A., *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 2566 (1970).
17. a. WINTER R. E. K., *Tetrahedron Letters*, 1207 (1965);
b. SRINIVASAN R., *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 4498 (1968).
18. FLEMING I. y WILDSMITH E., *J. Chem. Soc.*, 60, 223 (1970).
19. FREEDMAN H. H., DOORAKIAN G. A. y SANDEL V. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 3019 (1965).
20. DOORAKIAN G. A. and FREEDMAN H. H., *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 5310 (1968).
21. PAQUETTE L. A., ALLEN G. R. JR. y HENZEL R. P., *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 7002 (1970).
22. a. LIU R. S. H., *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 112 (1967);
b. NOBE W. J. y FONKEN G. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 1249 (1969).

23. a. DAUBEN W. G., CARGILL R. G., COATES R. M. y SALTIEL J., *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 2742 (1966);
b. CROWLEY K. J., *Tetrahedron*, 21, 1001 (1965).
24. a. COREY E. J. y STREITH J., *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 950 (1964);
b. PAQUETTE L. A., BARRETT J. H., SPITZ R. P. y PITCHER R., *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 3417 (1965).
25. a. SRINIVASAN R., *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 4141 (1965);
b. BORG A. P., RAZEMBERG E. y KLOOSTERZIEL H., *Chem. Commun.*, 1210 (1967);
c. ROTH W. R. y PELTZER B., *Angew. Chem. Intern. Edit.*, 3, 440 (1964).
26. HUISGEN R., SCHEER W. y HUBER H., *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 1753 (1967).
27. WOODWARD R. B., *Chem. Soc. Special Publ. No. 21*, London, 237 (1967).
28. VOGEL E., GRIMME W. y DINNÉ E., *Tetrahedron Letters*, 391 (1965).
29. SCHRÖDER G., MARTIN W. y OTH J. F. M., *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 6, 870 (1967).
30. GLASS D. S., WATTHEY J. W. H. y WINSTEIN S., *Tetrahedron Letters*, 77 (1965).
31. a. HUISGEN R., DAHMEN A. y HUBER H., *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 7130 (1967); *Tetrahedron Letters*, 1461 (1969);
b. DAMHEM A. y HUISGEN R., *Tetrahedron Letters*, 1465 (1969).