

En este tema veremos los métodos cualitativos empleados en el tratamiento de reacciones orgánicas, estos métodos son aproximados y generalmente no numéricos. En los temas anteriores vimos como se calculan los mínimos y los puntos de silla de reacciones ordinarias y como se obtiene la información mecanística a partir de métodos ab-initio, semiempíricos o modelizaciones de estados de transición, ahora veremos como métodos más sencillos nos permiten obtener información aproximada de la reacción a estudiar. Podemos clasificarlos de la siguiente forma:

- Se analiza la estructura electrónica de los reactivos y productos, así como su posible correlación, dentro de esta parte veremos las reglas de Woodward-Hoffman, y la teoría de orbitales moleculares frontera.
- Se accede a la estructura electrónica del estado de transición a través de sus orbitales moleculares, de aquí surgen el concepto de estado de transición aromático (avalado por cálculos ab-initio recientes) y las reglas de Dewar-Zimmerman.

De la misma forma que clasificamos los métodos cualitativos podemos hacer una clasificación general de las reacciones orgánicas:

- Atendiendo a la naturaleza electrónica de la reacción:

A. 1 Aplicación a sistemas de capa abierta. A. 2 Aplicación a sistemas de capa cerrada.

- Atendiendo a la topología de los desplazamientos electrónicos:

B. 1 Reacciones lineales:

B. 2 Reacciones cíclicas: Tenemos una secuencia cíclica de desplazamiento de la densidad electrónica, como ejemplo más sencillo la reacción Diels-Alder entre el butadieno y el etileno.

B. 3 Reacciones mixtas: Una parte de la reacción puede describirse atendiendo a una secuencia cíclica y la otra a una secuencia lineal, se han desarrollado más recientemente en publicaciones

Modelo de Woodward-Hoffman: Se desarrollo en principio para tratar sistemas con electrones σ en hidrocarburos, aunque se extendieron para tratar reacciones con heteroátomos, como por ejemplo las cicloadiciones 1,3-dipolares. El principio de conservación de la simetría orbital, se encuentra en la base de estas reglas, y asume un papel muy importante.

En principio una reacción concertada transcurre con una energía menor que una reacción diradicalaria, siempre a igualdad de otros factores estéricos, electrónicos, de disolvente. Esta hipótesis se basa en argumentos coherentes, por ejemplo en la reacción química que transforma A I B y A B

A B I

GAP

δE

El GAP es bastante elevado en condiciones normales 50-200 kcal/mol, siendo el menor valor para sistemas insaturados, en el diradical surgen dos niveles intermedios con una diferencia energética δE . El proceso con conservación de la simetría orbital es más favorable energéticamente en aproximadamente 10 kcal/mol, considerándose un proceso permitido frente al diradicalario que se considera prohibido.

El siguiente paso es construir los diagramas de correlación , que no son más que una tabla de correspondencias entre orbitales moleculares de reactivos y productos , utilizaremos las siguientes reglas :

- Regla de la simetría : Identificamos un elemento o combinación de elementos de simetría que se conserve en el transcurso de la reacción , clasificamos los orbitales de reactivos y productos de acuerdo a este elemento .
- Regla de no entrecruzamiento : No cruzaremos dos líneas que tengan la misma simetría .

La mejor forma de entender esto es mediante un ejemplo, aplicaremos estas reglas al cierre electrocíclico conrotatorio y disrotatorio del 1,3-butadieno ,en el cierre conrotatorio se conserva un eje C2 y en el disrotatorio un plano de simetría m .

C2 m C2 m

ð ð S A ð ð ð

ð ð ð S ð ð S A

ð ð S A ð ð S

ð ð ð S S S

A continuación haremos los cruces de orbitales de igual simetría y veremos que reacción esta permitida térmicamente y fotoquímicamente , en la reacción fotoquímica asumimos la excitación de un electrón del HOMO al LUMO en el dieno :

REACCIÓN TÉRMICA

Cierre conrotatorio Cierre disrotatorio

E ð ð ð ð

ð ð S ð ð A

ð ð S ð ð ð

ð ð ð ð ð S

ð ð S ð ð ð

ð ð ð S ð ð ð ð ð S

S S

REACCIÓN FOTOQUÍMICA

Cierre conrotatorio Cierre disrotatorio

ð ð ð ð ð

ð ð S ð ð ð

ð ð S ð ð ð

ð ð ð ð ð S

ð ð S ð ð ð

ð ð ð S ð ð ð ð ð S

S S

Como puede verse de forma intuitiva en el proceso térmico el cierre conrotatorio que conduce al isómero trans está favorecido energéticamente, mientras que en el proceso fotoquímico el cierre disrotatorio es el que transcurre con ganancia energética. Para cualquier proceso en el que podamos identificar un elemento de simetría que se conserve a lo largo de la reacción se puede construir un diagrama de correlación análogo y hacer predicciones cualitativas acerca de las reglas de selección.

MODELO DE DEWAR–ZIMMERMAN : Está asociado al concepto de aromaticidad de los estados de transición y a la regla de Evans .

Nosotros decimos que una molécula es aromática basándonos en propiedades como la reactividad, su desplazamiento químico, su estabilidad, ... Hoy en día se pueden analizar estas propiedades en los TS mediante cálculos ab-initio, encontrándose analogías que reproducen estos comportamientos.

En 1939 Evans et al, utilizando métodos semiempíricos estudiaron la reacción DA entre el 1,3-butadieno y el etileno, evaluando de forma aproximada la SEP de la reacción. Calcularon la intersección de las curvas de energía correspondientes a la distorsión de reactivos y productos, el punto de intersección se asume que es una buena aproximación del TS. Usando este método la energía de activación era de aproximadamente 36 kcal/mol, y la distancia del enlace formado de aproximadamente 2 Å, el análisis mostraba una deslocalización de la densidad electrónica a lo largo de los seis átomos de carbono, similar a la presente en el benceno.

En 1950 Dewar retomó el estudio de esta reacción formulando la regla de Evans '*las reacciones térmicas cíclicas transcurren a la vez de un estado de transición aromático*'. Las reglas de Dewar–Zimmerman es la manera formal de aplicar esta regla :

- Se determina la topología Huckel ó Mobius del estado de transición.
- Se establece su carácter aromático o antiaromático.

Proponemos una geometría al TS y asignamos un orbital atómico, por ejemplo 2p_z a continuación determinamos el número de nodos presentes, si es cero o par el TS será tipo Huckel, y si tiene un número impar de nodos será tipo Mobius.

TERMICAMENTE

ELECTRONES	HUCKEL	MOBIUS
4N+2	AROMÁTICO	ANTIAROMÁTICO
4N	ANTIAROMÁTICO	AROMÁTICO

FOTOQUÍMICAMENTE

ELECTRONES	HUCKEL	MOBIUS
4N+2	ANTIAROMÁTICO	AROMÁTICO

4N	AROMATICO	ANTIAROMÁTICO
----	-----------	---------------

El primer estado excitado de un sistema antiarómico es generalmente más estable que el primer estado excitado de un sistema aromático, debido a esto las reacciones térmicas y fotoquímicas tienen distintas reglas de selección. Podemos aplicar estos conceptos a la reacción anterior:

conrotatorio 1 nodo, 4 electrones π

π Mobius TS aromático y permitido

$h\nu$ Antiaromático y prohibido.

En este método no utilizamos condiciones de simetría, esto es una gran ventaja frente a las reglas de Woodward-Hoffman, siendo posible aplicarlas con éxito a reacciones pericíclicas como las transposiciones sigmatrópicas, en la que no se conservan elementos de simetría a lo largo del camino de reacción.

TEORÍA DE ORBITALES MOLECULARES FRONTERA: Fue desarrollada por Fukui, Salem et al, es de aplicación general a cualquier reacción química y está basada en la teoría de perturbaciones. Para desarrollarla consideramos a dos sistemas R, S que interactúan a través de sus átomos k, l.

R S · Se asume que en los estados iniciales de la reacción los

k l orbitales de k, l se ven poco afectados.

De esta forma podemos escribir $H = H_0R + H_0S + H_0I$; δ perturbación $\delta aR + b \delta S \delta_{total}$, trataremos de describir como es la energía de interacción en los estados iniciales de la reacción en términos de sus sistemas constituyentes. Si tenemos varios posibles mecanismos consideraremos que los caminos de reacción no se cruzan, y las diferencias energéticas iniciales se mantienen en el transcurso de la reacción, por tanto podemos identificar el estado de transición que se encuentra más favorecido.

E mecanismo concertado

mecanismo por pasos

R, S P

Si δE se mantiene, el mecanismo concertado

Se encuentra favorecido.

Desarrollando la teoría se llega a la ecuación de Klopman-Salem, que es de vital importancia y de la que debemos conocer la importancia relativa de los distintos términos, así como identificar el término dominante en una reacción dada.

ECUACIÓN DE KLOPMAN-SALEM

$\delta E = \langle \delta\delta\delta\delta\delta\delta \rangle \delta\delta\delta\delta\delta\delta \delta \delta$

$$(q_a + q_b) S_{ab} \delta_{ab} + \frac{Q_k Q_l}{(R_{kl} \delta)} - \frac{\begin{matrix} a, b \\ \begin{matrix} o & v & o & v \\ r & s & s & r \end{matrix} \end{matrix}}{—}$$

) (2

$$(C_r C_r \delta_{a,b})^2 / (\delta_{r\delta\delta\delta})$$

El primer término trata la interacción entre orbitales puramente llenos y es generalmente desestabilizante, se asocia generalmente a δH_r y no se suele considerar cuando tratamos de discernir entre dos mecanismos posibles, debido a que su aportación es prácticamente constante y repulsiva .

El segundo término es el término de Coulomb , da cuenta de cómo varía la energía del sistema cuando acercamos R,S y existen átomos cargados ,también permite introducir el efecto del disolvente a través de su constante dieléctrica ϵ

El tercer término es el conocido como término orbital y está asociado a la interacción entre orbitales llenos de una molécula con orbitales vacíos de la otra ,como en el denominador de la expresión tenemos la diferencia energética entre ellos ,la contribución más importante será aquella que envuelva la interacción HOMO–LUMO ,por ello se le denomina también término orbital.

Orbitales llenos Interacción HOMO–LUMO

Efecto neto desestabilizante Efecto neto estabilizante

Basándonos en el peso que tienen el segundo y el tercer término , podemos clasificar las reacciones en dos tipos:

1) Reacciones controladas por la carga: En ellas domina el término de Coulomb, los sistemas están cargados y los átomos que los forman son pequeños ,la energía del proceso es fundamentalmente electrostática y la contribución orbital es pequeña , por ejemplo $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$

2)Reacciones bajo control orbital : Serán aquellas que transcurren con moléculas grandes y polarizables , la interacción más importante será la HOMO–LUMO y de las dos posibles identificaremos la que más contribuye ,que será la que tenga los dos orbitales más próximos , en el ejemplo que veremos a continuación se ejemplifica este efecto .

Interacción dominante HOMO(–)–LUMO(+)

6

4