

La barrera entre la revisión de la investigación sobre un tema especializado y una contribución para la actualización docente es difusa. En el tren del desarrollo científico, tal vez el primer paso que se da después del descubrimiento sea el de su sistematización en forma de un artículo de revisión. De allí a su utilización en el proceso docente sólo hay un paso más. Esta sección PROFESORES AL DÍA recoge, pues, artículos de revisión de tal forma que su "digestión" no desemboque en "congestión", sino en actualización docente.

La Teoría de la Conservación de la Simetría Orbital

*Bárbara Gordillo**

Abstract

The Conservation of Orbital Symmetry Theory proposed by Woodward and Hoffmann thirty years ago has revolutionized our way of thinking about the mechanism of concerted pericyclic reactions. A brief history and the basic concepts of orbital theory are presented in this work. A word on the state of art of the mechanisms based on theoretical grounds is also included.

Introducción

Uno de los químicos sintéticos más importante de este siglo fue sin duda el profesor Robert Burns Woodward (1917-1979). Él poseía el preciado don de observar con facilidad los puntos de desconexión de moléculas impresionantemente grandes, para formar fragmentos relativamente estables —los sintones— que son usados como piezas claves en la síntesis total de las mismas.

Woodward fue ampliamente reconocido no sólo por su contribución a la síntesis de un número importante de productos naturales, como por ejemplo la quinina, el colesterol, la cortisona, la penicilina y la vitamina B₁₂, entre otros, y por lo cual le fue otorgado el premio Nobel en síntesis orgánica en 1965, sino también por su enorme aportación al entendimiento y racionalización de los mecanismos de reacción en la química orgánica (Barton, 1991), que le condujeron junto con el profesor Roald Hoffmann, uno de sus colaboradores en aquel tiempo (1964-1966), a la postulación de su famosa teoría sobre *la Conservación de la Simetría Orbital (CSO)*. Los logros de las así denominadas reglas de Woodward-Hoffmann fueron enormes, ya que a través de ellas se pudieron explicar cientos de reportes sobre la reactividad y la estereoquímica con las que se conducen varias reacciones orgánicas; por todo esto, Hoffmann, junto con K. Fukui —quien también contribuyó notablemente al entendimiento de la teoría CSO—, fueron galardonados con el premio Nobel en

1981, y sólo por el hecho de que un premio Nobel no es otorgado como premio póstumo, Woodward no obtuvo su segundo Nobel.

Conservación de la simetría orbital

El 8 de julio de 1966, en Sheffield, Inglaterra, Woodward —de una manera sencilla y brillante— dio a conocer a la comunidad científica (Prelog, 1991) los principios y prácticas que le habían conducido junto con Hoffmann a la postulación de la teoría sobre la conservación de la simetría orbital (Woodward, 1967). El problema que había encontrado al tratar de explicar la estereoquímica del producto obtenido en el cierre electrocíclico de uno de los sintones propuesto por él para la síntesis total de la vitamina B₁₂, había sido el móvil que le condujo a la observación de que en reacciones concertadas que suceden en un anillo de átomos, a las que denominó reacciones pericíclicas, es la simetría y no el traslapamiento de los orbitales lo que define la forma en la que interaccionan los sustratos participantes en la reacción, como se indica en la figura 1.

Así pues la teoría de la conservación de la simetría orbital se aplica sólo a reacciones pericíclicas. Algunos ejemplos de este tipo de reacciones se presentan en la figura 2.

Un análisis de la simetría orbital se puede hacer por cualquiera de los métodos siguientes:

1. Análisis de los diagramas de correlación (Woodward y Hoffmann, 1969 y 1970)
2. Análisis de la simetría de los orbitales frontera HOMO-LUMO (Fukui, 1982)
3. Examen de las propiedades nodales del estado de transición (Dewar, 1992 y Zimmerman, 1966)

Ahora cabe hacer la pregunta ¿qué es la simetría orbital? Para contestarla vamos a introducir de manera breve los principios básicos necesarios para entender este concepto y a continuación describiremos los métodos de análisis de la misma.

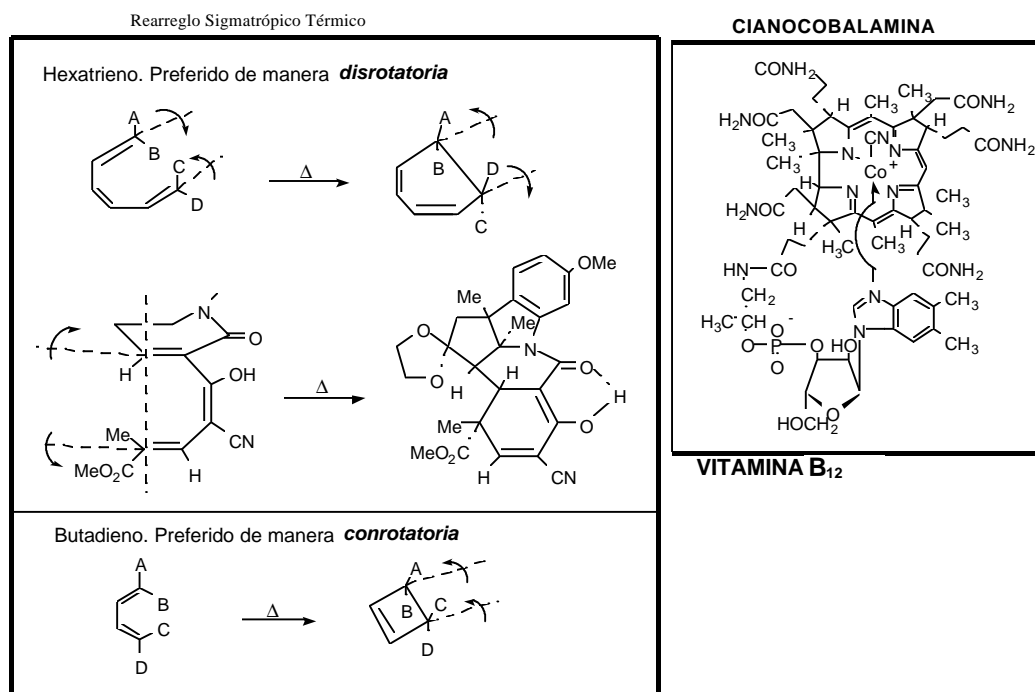
Propiedades nodales de los orbitales moleculares

En la descripción del comportamiento molecular hay dos teorías que son importantes (Harcourt, 1968 y Pimentel, 1969), la *teoría de enlace valencia (EV)* y la *teoría del orbital molecular (OM)*. En un contexto descriptivo estas dos teorías

Nota. La autora agradece los comentarios del doctor Andoni Garritz y de los árbitros para la presentación final de este manuscrito.

* Departamento de Química del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Av. IPN esq. Ticomán, Col. Zacatenco, México 07000 D.F., Apdo. Postal 14-740.

Figura 1. La ciclación térmica electrocíclica del hexatrieno presente en el síntoma de la vitamina B₁₂ procede de manera disrotatoria (giro a lados contrarios de las partes terminales del hexatrieno) y no conrotatoria (giro a lados iguales) como se podría esperar por un efecto estereoelectrónico de traslape orbital.



difieren en el hecho de que la de EV asigna un orbital localizado a dos núcleos que comparten un par de electrones, mientras que la teoría del OM propone que cuando dos átomos interactúan se forman dos orbitales moleculares (uno enlazante y otro de antienlace) que se extienden a lo largo de toda la molécula, como se ejemplifica en la figura 3.

Es importante señalar que los orbitales moleculares de la figura 3 difieren en energía y forma; el de enlace (σ) es el de menor energía y su densidad electrónica se encuentra uniformemente distribuida alrededor de los átomos y en la zona del enlace, mientras que el de antienlace (σ^*) es de mayor energía y posee una densidad electrónica restringida en su espacio por la presencia de un nodo o región donde se cancela la función de onda electrónica Ψ . Debido a que la estabilización de los orbitales moleculares depende en gran medida de la capacidad de los electrones de extender su nube por toda molécula, la presencia de un mayor número de nodos en el orbital molecular provoca necesariamente una mayor desestabilización del orbital y por lo tanto mayor contenido energético.

Nomenclatura usada para designar a los orbitales moleculares

Los orbitales moleculares se designan como σ ó π según sean ellos simétricos o antisimétricos con respecto a una rotación de 180° que se realiza a través de un eje de rotación C_2 que pasa a lo largo del eje internuclear. Por ejemplo, en la figura 4 se muestra que cuando dos orbitales atómicos p de dife-

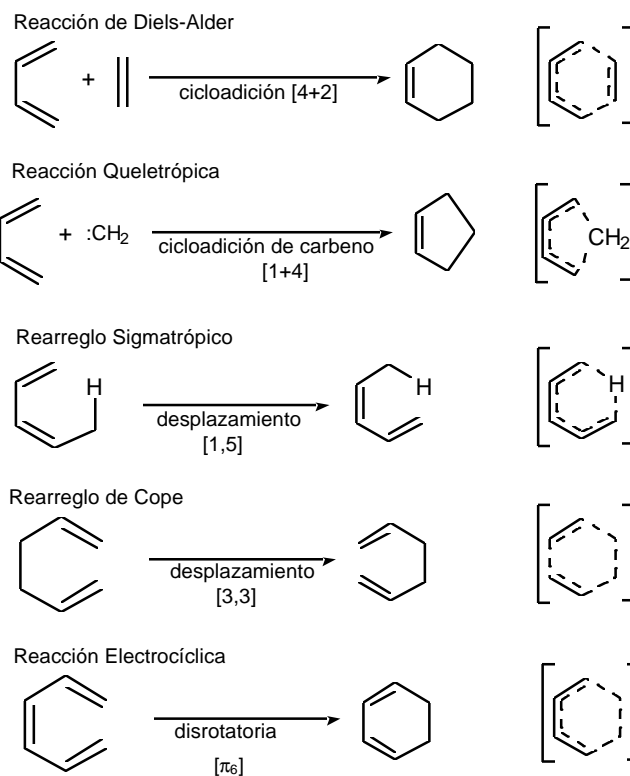


Figura 2. Ejemplos de reacciones pericíclicas.

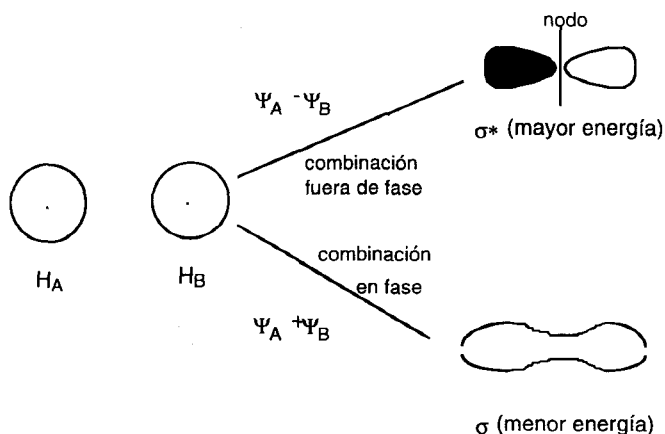


Figura 3. La interacción de dos átomos de hidrógeno para generar dos orbitales moleculares σ según la teoría del OM.

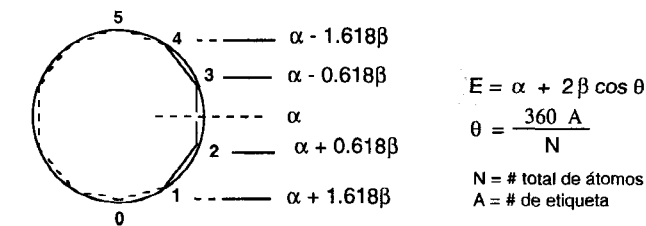


Figura 5. La energía de los orbitales moleculares del 1,3-butadieno calculada de forma nemotécnica.

rentes átomos interaccionan, pueden dar lugar a la formación de dos orbitales moleculares ya sea de tipo σ si la interacción es a lo largo del eje internuclear o de tipo π si la interacción es coplanar (si los planos nodales de los orbitales p atómicos coinciden).

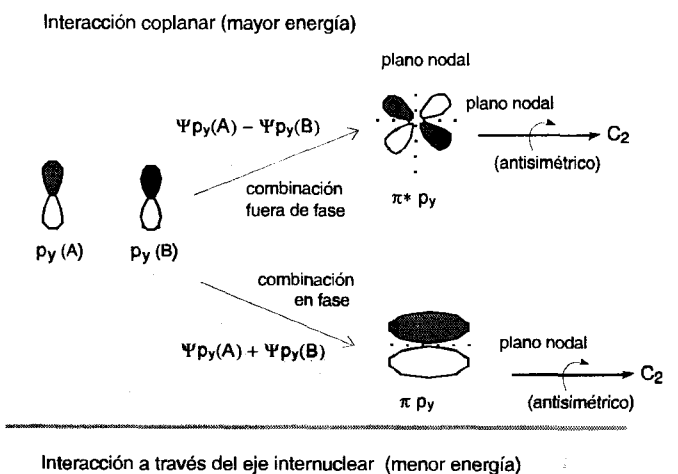


Figura 4. La interacción de dos orbitales atómicos p para generar dos orbitales moleculares σ ó π , según la teoría del OM.

Análisis de los diagramas de correlación

Para hacer este tipo de análisis, es necesario conocer la energía y la forma de los orbitales moleculares de los sustratos que participan en la reacción. Como en todas las reacciones pericíclicas en las que participan polienos conjugados, el cálculo de la energía se puede realizar por medio del método nemotécnico descrito recientemente en esta revista (Gordillo, 1996). Un ejemplo se muestra en la figura 5.

Por otro lado, la forma de los orbitales se puede encontrar al dibujar las fases de los mismos, de forma que el orbital de más baja energía no contenga nodos; el que le sigue en energía contenga uno, el siguiente dos, y así en adelante.

Si se aplica este procedimiento para el 1,3-butadieno, sus orbitales moleculares tendrán la forma que se indica en la figura 6.

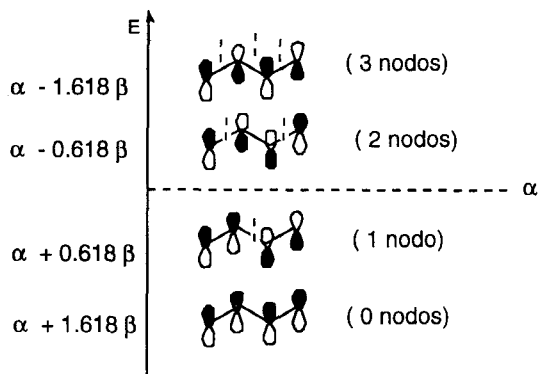


Figura 6. La forma de los orbitales moleculares en el 1,3-butadieno.

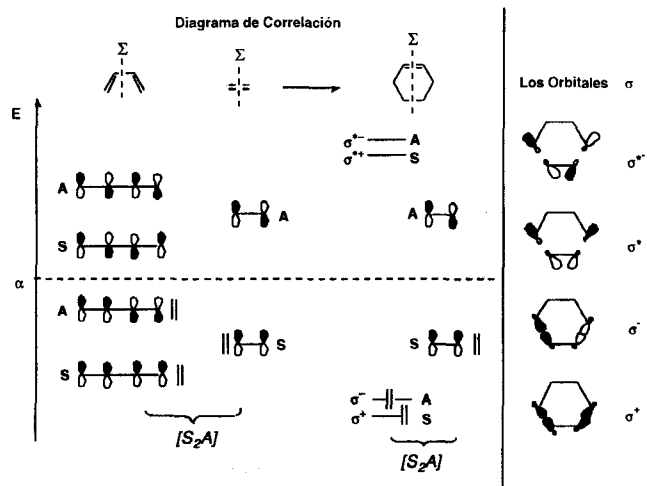


Figura 7. Diagrama de correlación de simetría para la reacción de Diels-Alder.

Una vez calculada la energía y la forma de los orbitales moleculares de los sustratos implicados en la reacción, en un diagrama de correlación se busca un elemento de simetría común tanto a reactivos como a productos y se determina si el orbital es simétrico (S) o antisimétrico (A) con respecto a la operación que sugiere tal elemento de simetría. A continuación, el diagrama energético se llena con un el número total de electrones π participantes en la reacción y la simetría de los orbitales llenos en los productos se compara con la simetría de los orbitales llenos en los reactivos; si la simetría concuerda, entonces se dice que la reacción es *permitida por simetría orbital*.

A manera de ejemplo, en la figura 7 se analiza la reacción de Diels-Alder. El elemento de simetría común tanto a reactivos como a productos es un plano de simetría (Σ), la simetría de los orbitales llenos en los reactivos es $[S_2A]$ la misma que la de los productos; por lo tanto, esta reacción es permitida por simetría orbital. Otros ejemplos se pueden encontrar en textos relacionados (Juaristi, 1988).

Análisis de la simetría de los orbitales frontera HOMO-LUMO

De manera casi simultánea a Woodward y Hoffmann, Fukui propuso que el análisis de la simetría orbital se condujera en los orbitales que participan directamente en la reacción pericíclica. Estos orbitales se denominan orbitales frontera y son: el orbital HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) que es el orbital ocupado de más alta energía y el LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) u orbital desocupado de más baja energía. Así, cuando una reacción pericíclica se lleva a cabo, el orbital HOMO de la especie más rica en

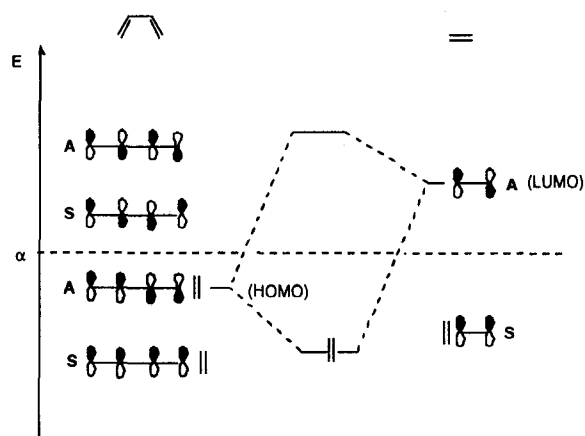


Figura 8. La Interacción HOMO-LUMO entre el 1,3-butadieno y el etileno en la reacción de Diels-Alder.

electrones reacciona con el orbital LUMO de la especie más deficiente. Estos dos orbitales deben concordar en simetría con respecto a un elemento que sea común a ambos. En la figura 8 se muestra este análisis para la misma reacción de Diels-Alder, y de éste se concluye que la reacción es permitida ya que ambos sustratos, el dieno y el dienófilo presentan la misma simetría (A).

Examen de las propiedades nodales del estado de transición

En 1938, Evans propuso que el estado de transición de una reacción de Diels-Alder tuviera una estructura electrónica parecida a la del benceno; es decir, fuera aromático. Con esta idea en mente, Dewar y Zimmerman, de forma independiente, generalizaron este argumento para predecir la ocurrencia de las reacciones pericíclicas de acuerdo con la simetría orbital.

Antes de presentar el argumento de Dewar y Zimmerman es necesario definir la regla de Hückel, que establece que un sistema aromático es estable cuando tiene un número par de inversiones de fase y cumple con tener $4n + 2$ electrones deslocalizados. De esta manera, cuando interaccionan dos eductos (o polienos reaccionantes) para dar un aducto en una reacción de cicloadición, por ejemplo la de Diels Alder, se dice que la reacción es permitida si hay un número par de inversiones de fase a lo largo del anillo que forman los átomos en el estado de transición (ver la figura 9).

Resumiendo, al tratar de predecir si las reacciones pericíclicas son o no térmicamente permitidas se puede usar uno o más de los argumentos presentados; la utilidad de conocerlos todos radica en el hecho de que en ciertos casos sólo

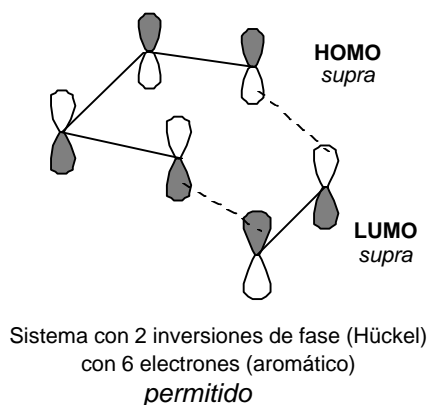


Figura 9. Simetría en el estado de transición para la reacción de Diels-Alder.

se puede aplicar uno de ellos y a menudo no el mismo.

Una vez que los principios básicos de la teoría CSO se han entendido a través de los argumentos presentados en los apartados anteriores, el análisis de la conservación de la simetría orbital se puede simplificar usando la regla nemotécnica par-impar (He y Pfeiffer, 1984) que ayuda a reconocer si la reacción pericíclica será térmicamente permitida.

Esta regla nemotécnica es muy sencilla y sólo consiste en calcular el número total de electrones que participan en la reacción y dividirlo entre dos, éste será el primer número (H) de la pareja; el otro es el número de componentes antarafaciales (A) a lo largo del anillo de átomos que interactúan durante la reacción. Un componente antara o suprafacial define la topicidad con la que los sustratos interactúan como se muestra en la figura 10. Un ejemplo de topicidad se incluye también en la figura 9.

Así, si (H) y (A) forman parejas par-impar entonces la reacción pericíclica será térmicamente permitida. Algunos ejemplos se muestran en la figura 11.

El mecanismo de las reacciones pericíclicas

El hecho de que la mayoría de las reacciones pericíclicas sucedan de manera estereoespecífica, y de que el disolvente influya poco en la distribución de los productos, sugiere que

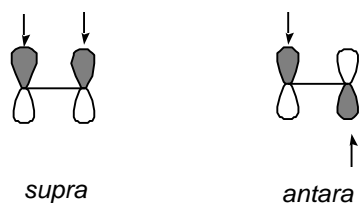


Figura 10. La topicidad supra o antarafacial.

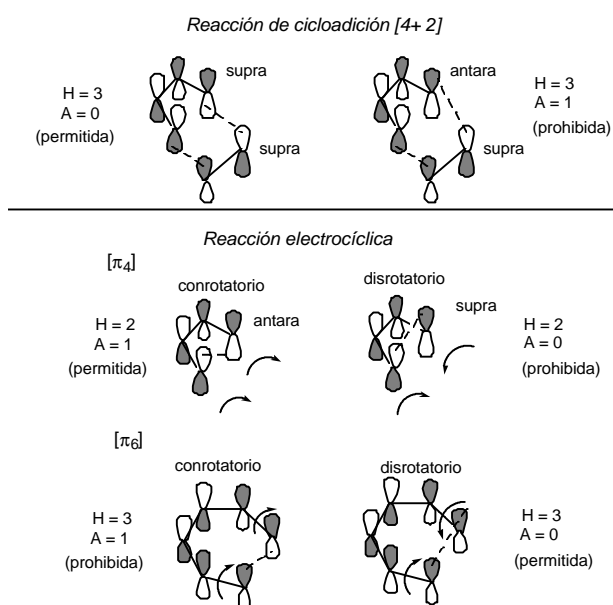


Figura 11. Las reglas par-impar en reacciones pericíclicas.

el mecanismo de este tipo de reacciones es de naturaleza concertada. Una reacción concertada es aquella que procede vía un sólo estado de transición sin la observación o aisla-

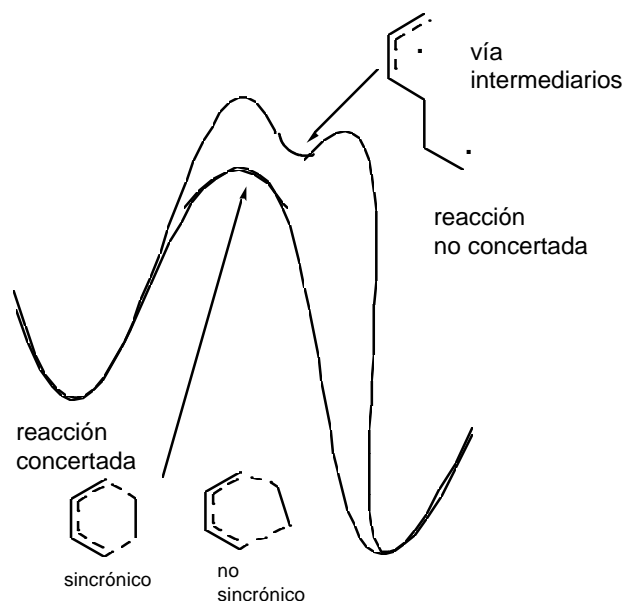


Figura 12. Diagrama de energía vs. coordenada de reacción en la reacción de Diels-Alder.

miento de intermediarios, como se muestra en la figura 12.

Si bien las reglas de la conservación de la simetría orbital implícitamente implican que las reacciones pericíclicas sean de naturaleza concertada, su demostración ha estado sujeta a innumerables y acalorados debates. Esta dicotomía empezó cuando Woodward al interpretar el mecanismo de la reacción de Diels-Alder como un mecanismo que sucede en dos etapas (Woodward, 1959), fue criticado por Dewar quien, aludiendo un estado de transición pseudoaromático, defendió la idea de que esta reacción procede por un mecanismo concertado (Dewar 1959). Quién podría imaginar que, años más tarde, Woodward se iba a contradecir elegantemente al proponer su famosa teoría sobre la conservación de la simetría orbital, que presupone mecanismos de tipo concertado; y todavía menos creíble resulta que Dewar *a contrariis* se convirtiera en el antagonista académico de todos aquellos que mediante cálculos teóricos *ab initio* han encontrado que este tipo de reacciones efectivamente proceden por mecanismos concertados (Houk, 1995).

Dewar ha dedicado la parte más importante de su investigación al desarrollo de cálculos semiempíricos a través de los cuales ha demostrado invariablemente que las reacciones pericíclicas proceden vía radicales libres y, así como Dewar, otros partidarios de este tipo de ideas han levantado epopéyicas discusiones en la literatura en contra de los que defienden una visión concertada de estos mecanismos. Contrariamente, no son muchos los resultados experimentales que apoyan a los radicales libres como intermediarios o especies reales en las reacciones pericíclicas (Horn, Herek y Zewail, 1996).

Si bien es cierto que para nadie es grato encontrar que no hay unificación de ideas acerca del mecanismo de estas reacciones pericíclicas, consideradas como las reacciones más importantes en la química orgánica, justo es reconocer que a pesar de todo el avance tecnológico en la instrumentación, y las impresionantes innovaciones en la ingeniería computacional, elucidar con detalle un mecanismo de reacción sigue siendo una meta cara de alcanzar: el conocimiento que hasta ahora se ha logrado gracias a esta dicotomía en la teoría orbital es invaluable, ya que nos ha permitido conocer lo poco o mucho que de estos mecanismos se sabe, generando a su vez conocimientos nuevos que en forma conjunta resultan en la proposición de teorías sólidas que enriquecen nuestro entendimiento sobre el comportamiento molecular. ■

Referencias

- Barton, D.H.R., *Some Recollections of Gap Jumping. Profiles, Pathways, and Dreams*. ACS Series, Washington, DC, 1991. p. 26. El comentario que el profesor Barton hace sobre este asunto, es textualmente el siguiente: "Before 1948 we were taught to think that mechanism had nothing to contribute to real chemistry. With one lecture, Woodward showed us the contrary".
- Dewar, M.J.S., "Mechanism of the Diels-Alder Reaction", *Tetrahedron Lett.*, No. 4, 16, 1959.
- Dewar M.J.S., *A Semiempirical Life. Profiles, Pathways, and Dreams*. ACS Series, Washington, DC, 1992, p. 141-144.
- Fukui, K., The Role of Frontier in Chemical Reactions (Nobel Lecture); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **21**, 801, 1982.
- Gordillo, B., "Un método sencillo para calcular la energía de los orbitales moleculares de polienos tipo Hückel y Möbius", *Educ. quim.*, **7**, 32, 1996.
- Harcourt, R.D., Increased-Valence Theory of Valence, *J. Chem. Educ.*, **45**, 779, 1968.
- He, F.C., Pfeiffer, G.V., "A Generalized Selection Rule for Pericyclic Reactions", *J. Chem. Educ.*, **61**, 948, 1984.
- Horn, B.A., Herek, J.L., Zewail, A.H. "Retro-Diels-Alder Femtosecond Reaction Dynamics", *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 8755, 1996.
- Houk, K.N., González, J., Yi, L., "Pericyclic Reaction Transition States: Passions and Punctilios", 1935-1995, *Acc. Chem. Res.*, **28**, 81, 1995.
- Juaristi, E., *Conceptos básicos de la teoría orbital*, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, México, 1988.
- Prelog, V., *My 132 Semesters of Chemistry Studies. Profiles, Pathways, and Dreams*. ACS Series, Washington, DC, 1991. p. 36. En esta obra autobiográfica, el profesor Prelog comenta: "Even on the first visit of Woodward to Zurich, the way he planned, carried out, and interpreted his investigations and the unique way in which he described his results in his lectures impressed not only the younger members of our laboratory but even Ruzika himself".
- Pimentel, G., Spratley, R., *Chemical Bonding Clarified through Quantum Mechanics*, 2nd Ed., Holden Day, San Francisco, 1969, p. 112.
- Woodward, R.B., Katz, T.J., "The Mechanism of the Diels-Alder Reaction", *Tetrahedron*, **5**, 70, 1959.
- Woodward, R.B. "The Conservation of Orbital Symmetry", en: *Aromaticity*, Special Publication No. 21. The Chemical Society, London, 1967. p. 217.
- Woodward, R.B., Hoffmann, R., "The Conservation of Orbital Symmetry", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **781**, 1969. *Ibid.*, Academic Press, Nueva York, 1970.
- Zimmerman, H.E., "Molecular Orbital Correlation Diagrams, Möbius Systems and Factors Controlling Ground-and Excited-State Reactions I and II", *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1564, 1566, 1966.