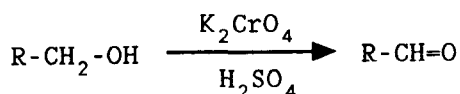


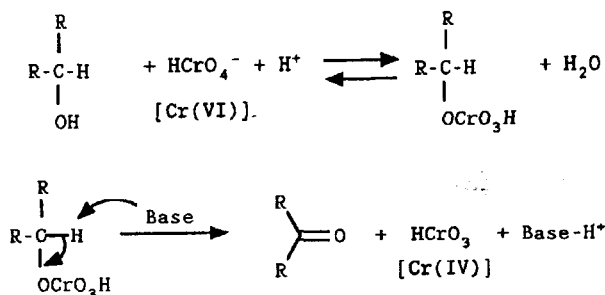
Un punto de vista sobre la enseñanza del mecanismo de oxidación de alcoholes empleando sales de cromo (VI)

Gabriel E. Cuevas*

Una reacción que es estudiada en la mayoría de los cursos básicos de Química Orgánica, es la oxidación de alcoholes primarios y secundarios empleando ácido crómico como reactivo.



En algunos de los libros más empleados para la enseñanza de la Química Orgánica (Carey, 1983; Fessenden, 1983; March, 1992; Morrison, 1992; Mundy, 1988; Rinehart, 1985; Streitwieser, 1979; Wingrove, 1981) se presenta el mecanismo de esta oxidación como se indica:



Incluso se menciona que la base del segundo paso puede ser piridina o agua, y frecuentemente se enfatiza su importancia. (Mundy, 1988).

La evidencia de la participación de una base se desprende de la observación de Westheimer y su grupo, quienes describieron un incremento de hasta un 50% en la rapidez de oxidación del alcohol iso-propílico al adicionar piridina (Holloway, 1951). Este hecho, aunado con la observación de un efecto isotópico $k_H/k_D = 6$ en la oxidación del sistema $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}/(\text{CH}_3)_2\text{CDOH}$, con una cinética de primer orden para las especies HCrO_4^- , R-OH y H^+ en soluciones diluidas (1) y de segundo orden para H^+ cuando se consideran soluciones concentradas (2). (Westheimer, 1949).

$$v = k_1 [\text{HCrO}_4^-] [(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}] [\text{H}^+] \quad (1)$$

$$v = k_2 [\text{HCrO}_4^-] [(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}] [\text{H}^+]^2 \quad (2)$$

Recibido: 24 de septiembre 1993; Aceptado: 3 de noviembre 1993

*Departamento de Química, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Apdo. 14-740, 07000. México, D.F., México.

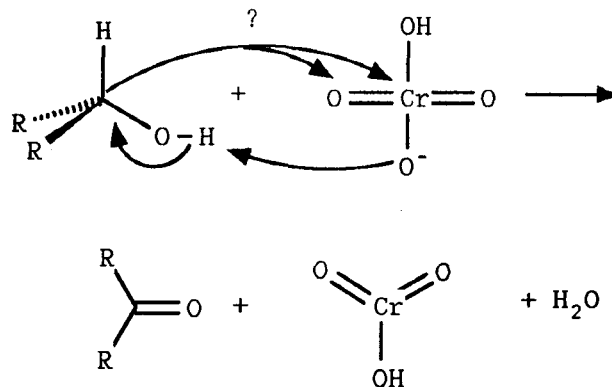
Además, el atrapamiento de las especies de Cr^{IV} por Mn^{II} (Graham, 1958) y del aislamiento de los ésteres crómicos del alcohol iso-propílico (que son evidencias de un estado de transición en los que participa una especie crómica y no dicrómica), llevaron a la proposición del mecanismo anteriormente expuesto.



Con posterioridad a estos estudios, Rocek y Krupicka (Rocek, 1957; Rocek, 1958) publicaron resultados respecto a la cinética de esta reacción al encontrar que la adición de piridina a este sistema *no influye sobre la rapidez de reacción*. Un estudio cuidadoso del efecto salino realizado por Westheimer llevó al mismo resultado: *la presencia de base no afecta la rapidez de reacción* y la apreciación inicial se consideró un error experimental (Westheimer, 1959). A la letra el texto del artículo dice: ... "Recently Rocek and Kuprica have repeated this work and find that the catalysis by pyridine is less than previously reported and in fact is too small to be of importance".

Rocek (Rocek, 1960) encontró también que el efecto inductivo del grupo R en los alcoholes primarios de estructura $\text{R-CH}_2\text{-OH}$ podría expresarse cuantitativamente con base en la ecuación de Taft. Para la reacción de oxidación de este tipo de alcoholes se encontró un valor de $\rho^* = -1.06$, valor que concuerda con otros valores publicados con posterioridad para este fenómeno: -1.01 . (Kwart, 1955; Rocek, 1962)

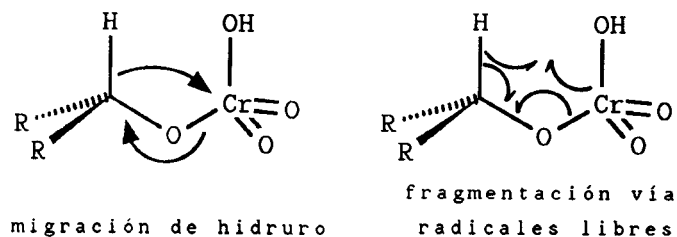
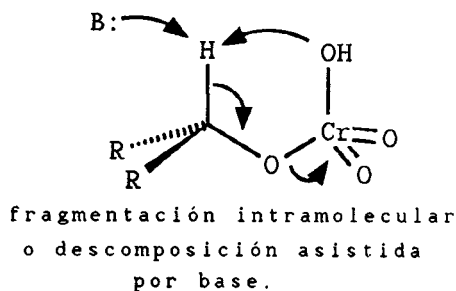
Estos datos parecen aportar evidencia en favor de un segundo mecanismo.



En este mecanismo es un hidruro la especie que migra y no un protón. Rocek indica que la migración del hidruro puede producirse hacia el átomo de cromo o a uno de los oxígenos. El hecho

de que la reacción se efectúe en ácido sulfúrico concentrado induce a rechazar esta idea; sin embargo, el hidruro podría no encontrarse libre o podría migrar en forma concertada, de modo tal que el microambiente molecular podría no verse afectado por el medio de reacción, del mismo modo como se ha propuesto la formación de carbaniones en la biosíntesis (condiciones fisiológicas) de algunos metabolitos secundarios. (Manitto, 1981; Torsell, 1983.)

Un trabajo conjunto de Rocek y Westheimer (Rocek, 1962) llevó a la conclusión de que el éster crómico se forma en el primer paso, pero el modo de fragmentación de éste no se precisa. La migración de un protón, de un hidruro, de un radical hidrógeno o de un electrón seguido de la desprotonación, que dependen todas de la dirección del movimiento electrónico, no son diferenciables hasta ahora.

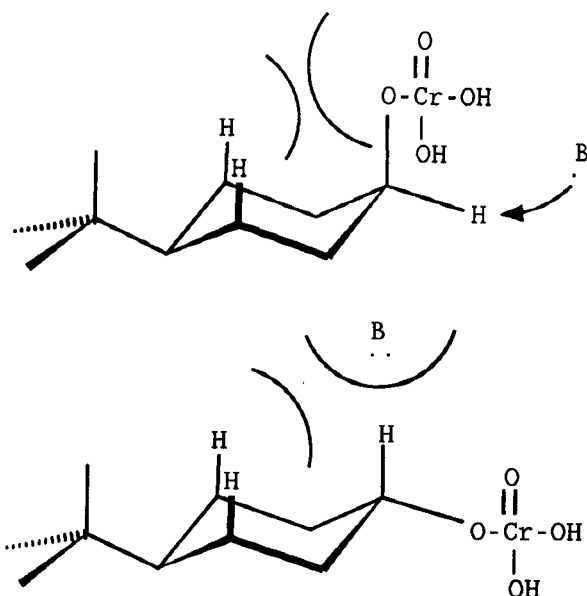


Los resultados de Stewart y Lee (Stewart, 1964) apoyan la descomposición unimolecular del éster crómico del alcohol, y los de Durand (Durand, 1978) apoyan la transferencia del protón durante la fragmentación del éster crómico.

Con base en lo expuesto aquí, sería prudente que se tomaran en cuenta todos los trabajos destinados a esclarecer este mecanismo, y evitar implicar una base en el proceso de oxidación, pues esto puede conducir a errores graves en la explicación de procesos químicos, como por ejemplo, al interpretar el efecto de la conformación en la reactividad. Un ejemplo común para ilustrar a los estudiantes estos efectos es el explicar ¿por qué el *cis*-4-*tert*-butilciclohexanol sufre la reacción de oxidación 3.23 veces más rápido que su isómero *trans*? (Eliel, 1966)

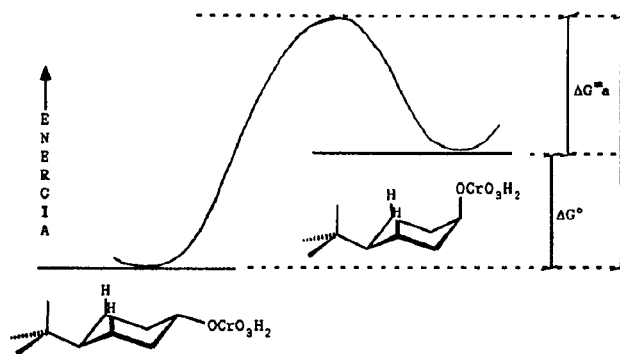
La explicación que muchos profesores suelen dar se apoya en el efecto de la base. De acuerdo con esto, la base puede abstraer el protón ecuatorial con mayor facilidad pues se encuentra menos impedido estéricamente y por lo tanto más expuesto que el protón que ocupa la posición axial.

Nada menos cierto que esto. La razón ha sido esclarecida



por Eliel y colaboradores (Eliel, 1966) y se sustenta en que la tensión estérica debida a las interacciones 1,3-*sin*-diaxiales que muestra el éster crómico en posición axial se liberan en el estado de transición al cambiar la hibridación del átomo de carbono base del hidroxilo ($sp^3 \rightarrow sp^2$). Así el isómero de mayor energía (el *cis*) es el más reactivo.

En términos de energía, el hecho de que exista una relación lineal de energía libre entre la estabilidad relativa de los alcoholes y su rapidez de oxidación ($\rho = 1$) (Komers, 1963; Spos, 1962) indica que el estado de transición para la oxidación del epímero axial y ecuatorial tienen un contenido energético similar y que la diferencia energética entre los estados basales y el estado de transición determinan las diferencias de reactividad. ▣



Agradecimientos

El autor agradece al Dr. Eusebio Juaristi, a la Dra. Bárbara Gordillo, al M. en C. Adolfo Obaya, a la M. en C. Delia Quintana, así como a los árbitros de la revista por sus acertados comentarios respecto a la presentación de estas ideas.

Referencias bibliográficas

Carey, F.A.; Sundberg, R.J, *Advanced Organic Chemistry*, Plenum, 1983.

Durand, R.; Geneste, P.; Lamaty, G.; Moreau, C.; Pomarés, O. y Roque, J.P.; *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* 97, 42 (1978).

Eliel, E.L.; Schroeter, S.H.; Brett, T.J.; Biros, F.J. y Richer J.-C. *J. Am. Chem. Soc.* 88, 3327 (1966).

Fessenden, R.J. y Fessenden, J.S., *Química Orgánica*, Grupo editorial Iberoamérica, México, 1983.

Graham, G.T.E. y Westheimer, F.H., *J. Am. Chem. Soc.* 80, 3030 (1958).

Holloway, F.; Cohen, M. y Westheimer, F.H., *J. Am. Chem. Soc.* 73, 65 (1951).

Komers, R. y Kochloefl, K., *Coll. Czech. Chem. Comm.* 28, 46 (1963).

Kwart, H. y Francis, P.S., *J. Am. Chem. Soc.* 77, 4907 (1955).

Manitto, P., *Biosynthesis of Natural Products*, Ellis Horwood Ltd., 1981.

March, J., *Advanced Organic Chemistry*, Wiley-Interscience, 1985.

Morrison, R.T. y Boyd, R.N. *Organic Chemistry*, Allyn and Bacon, 1992.

Mundy, B.P. y Ellerd, M., *Named Reactions and Reagents in Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, 1988.

Rinehart, K.L. Jr., *Oxidations and Reductions of Organic Compounds*, Prentice Hall, 1985.

Rocek, J., *Coll. Czech. Chem. Comm.* 25, 1052 (1960).

Rocek, J. y Krupicka, J. *Chem. Ind.* 1957, 1668, (1957).

Rocek, J. y Krupicka, J., *Coll. Czech. Chem. Comm.* 23, 2068 (1958).

Rocek, J.; Westheimer, F.H.; Eschenmoser, A.; Moldovangi, L. y Schreiber, J. *Helv. Chim. Acta* 45, 2554 (1962).

Sipos, F.; Krupicka, J.; Tichy, M. y Sicher, J., *Coll. Czech. Chem. Comm.* 27, 2079 (1962).

Stewart, R. y Lee, D.G., *Can. J. Chem.* 42, 439 (1964).

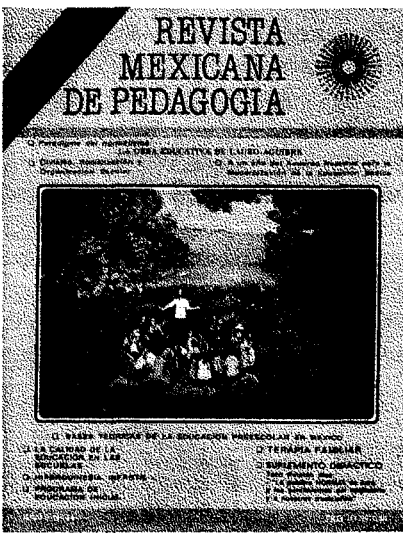
Streitwieser, A. y Heathcock, C.H., *Química Orgánica*, Interamericana, 1979.

Torsell, K.B.G., *Natural Products Chemistry*, John Wiley, 1983.

Westheimer, F.H. y Chang, Y.W., *J. Phys. Chem.* 63, 438 (1959).

Westheimer, F.H. y Nicolaides, N., *J. Am. Chem. Soc.* 71, 25 (1949).

Wingrove, A.S. y Caret, R.L., *Química Orgánica*, Harla, 1981.



**REVISTA
MEXICANA
DE PEDAGOGÍA**

C. P. 08600
Tels. 684 20 40
633 80 28

SOLICITUD DE SUSCRIPCION

EDITORIAL JERTALHUM, S.A.

Santa Cruz 15
Santa Cruz, Ixtacalco, D.F.

C.P. 08600
Tels. 684 20 40
633 80 28

Nombre _____

Domicilio _____

Código Postal _____

Ciudad/Estado _____

País _____

Adjunto el pago correspondiente
(Giro postal o telegráfico)

Tarifa de suscripción (Un año)	MEXICO	EXTRANJERO
cuatro números	N\$ 40.00	\$ 16.00 Dls.