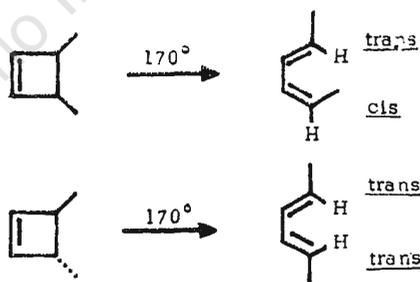


Bol. Inst. Quím. Univ. Nacl. Autón. Méx. 21, 265-302, (1969).

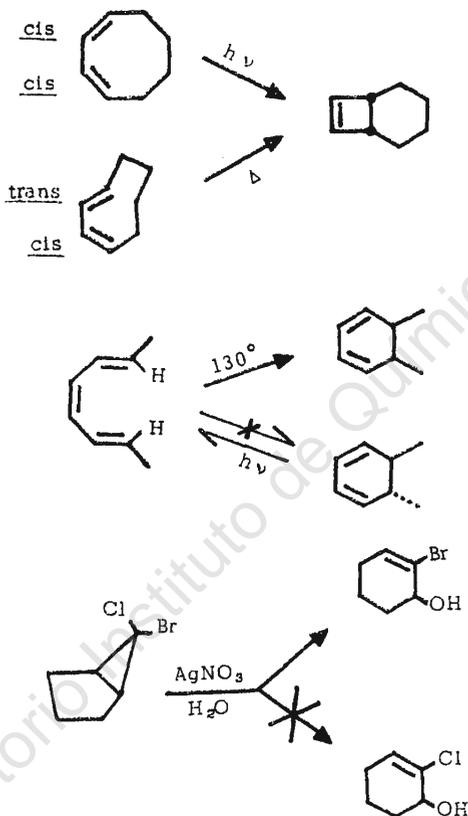
CONSIDERACIONES ACERCA DE LA SIMETRÍA ORBITAL
EN QUÍMICA ORGÁNICA.*

Antecedentes :

La estereoespecificidad es una característica de un gran número de reacciones en que se producen rupturas de anillos o ciclizaciones. También se sabe que algunos de estos compuestos sufren transposiciones térmicas para dar un producto específico y, cuando se les sujeta a conversiones fotoquímicas, producen compuestos totalmente diferentes. Unos cuantos ejemplos de este tipo de reacciones son los siguientes:



* Resumen de una serie de conferencias que impartió el Profesor Harold Kwart, de la Universidad de Delaware, E.U., durante los meses de junio y julio de 1969, como profesor invitado del Instituto de Química. Traducción de A. Sandoval, J. Iriarte y H.J. Flores. Dibujos de F. Walls.

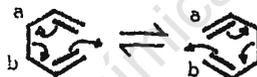


A estas reacciones se les llama electrocíclicas, porque involucran la interconversión de un polieno conjugado en su isómero estructural cíclico, formado por la unión de los carbonos terminales. En 1965, Woodward y Hoffman propusieron una nueva teoría, que tiene gran importancia, porque explica la manera en que se llevan a cabo las reacciones electrocíclicas. Además, establecieron una serie de reglas con las que se puede predecir la viabilidad de la reacción y el curso estérico que la gobernará.

Desde entonces, se han aplicado las reglas de Woodward-Hoffman en una gran variedad de reacciones que puede resumirse en los siguientes cuatro tipos:

Cicloadiciones concertadas .
 Reacciones sigmatrópicas (que se especificarán más adelante).
 Transposiciones de Claisen y de Cope.
 Algunas reacciones que involucran la eliminación concertada de una molécula pequeña.

Un ejemplo general:

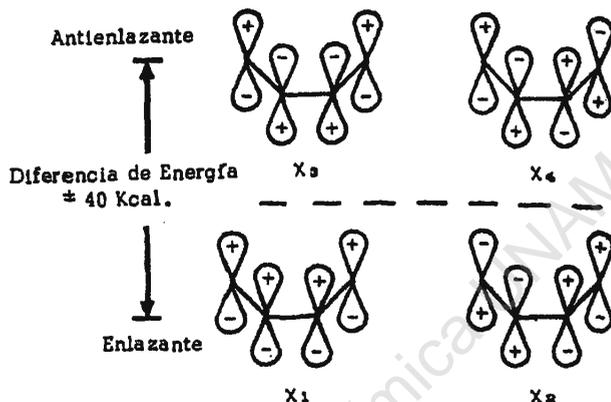


Debido a la gran aplicabilidad de estas reglas, se han vuelto ahora un pre-requisito para comprender a la química orgánica moderna. Para obtener un entendimiento básico de su origen y aplicación, basta con entender los conceptos simples de Hückel sobre orbitales moleculares. Esta comprensión será el objetivo de esta serie de conferencias, tomando en cuenta el tiempo relativamente corto de que se dispone, y sin hacer suposiciones sobre los conocimientos que de la teoría de Hückel tengan los asistentes a este curso.

I.- Consideraciones simplificadas de los orbitales moleculares de

Hückel.

Por ejemplo, de acuerdo con la teoría de Hückel, hay cuatro juegos de orbitales moleculares disponibles para los dos pares de electrones π en el butadieno, los enlazantes, χ_1 y χ_2 , separados por una diferencia de energía de aproximadamente 40 Kcal de los antienlazantes, que son χ_3 y χ_4 . En el estado base de la molécula, solo están ocupados los niveles enlazantes, como se puede ver a continuación:



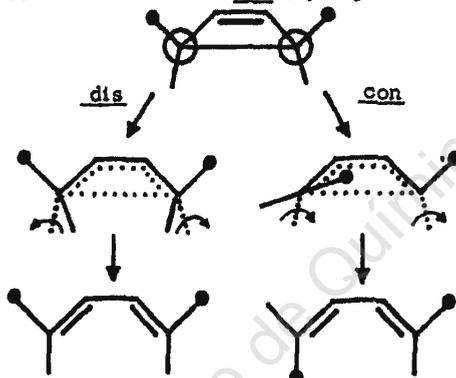
Resumiendo, la distribución y orientación relativa de los electrones π a lo largo del sistema insaturado, están determinadas por los orbitales moleculares ocupados. Por ejemplo, la distribución y orientación de los electrones en el estado de menor energía, están determinadas por X_1 y X_2 , que son los orbitales ocupados en el nivel de menor energía y se les llama orbitales enlazantes, y están separados de los orbitales antienlazantes no ocupados, por una diferencia de energía, cuya magnitud puede variar desde 40 Kcal / mole en sistemas altamente deslocalizados hasta 250 Kcal / mole en hidrocarburos saturados.

II.- Conservación de la simetría orbital:

Considérese un proceso concertado $A + B \rightarrow C$. Imagínese esto como si fuera una transformación continua de los orbitales moleculares de los reactivos ($A + B$), en los correspondientes al producto, pero manteniendo en todos los pasos de la reacción el carácter orbital de todos los orbitales ocupados. Se dice que tales reacciones son permitidas por simetría y para que se lleven a cabo, requieren de una energía de activación relativamente baja. Necesitamos establecer ahora, cuándo es posible que existan procesos permitidos por simetría. La conclusión a la que eventualmente llegaríamos, es que los orbitales moleculares ocupados de mayor energía en los reactivos y en los productos, determinan el curso de la reacción.

III.- Ejemplos:

Considérense las dos formas posibles de convertir ciclobuteno en butadieno. Los movimientos que deben efectuar los átomos para que se lleve a cabo la reacción, se definen como conrotatorios (con) (que giran en el mismo sentido), o disrotatorios (dis) (que giran en sentidos opuestos):

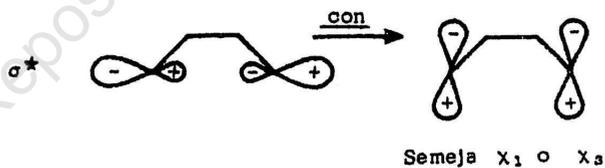
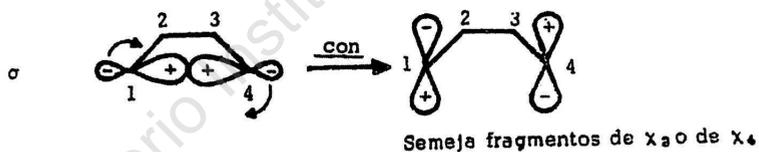
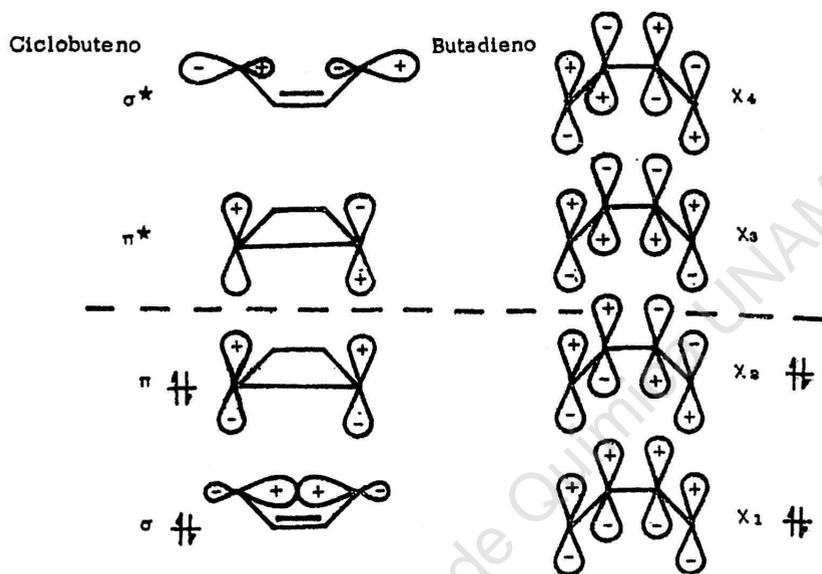


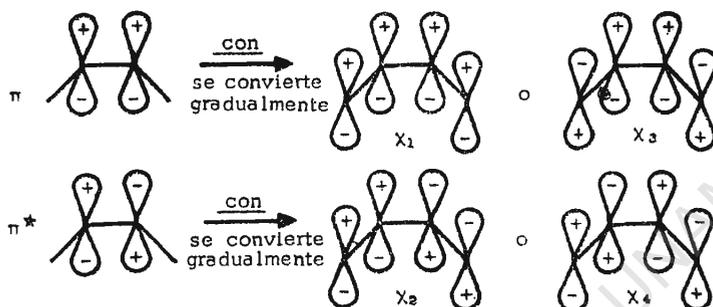
Los orbitales moleculares esenciales que deben considerarse, son los 4 orbitales π del butadieno (producto); que son X_1 , X_2 , X_3 y X_4 , los orbitales π y π^* del ciclobuteno (reactivo) y σ y σ^* de la ligadura simple del ciclobuteno que debe romperse en el estado de transición.

(Véanse los cuatro juegos de figuras en la siguiente página).

Cada orbital, en relación con el eje de simetría, se clasifica como simétrico (S) o antisimétrico (A). Esta consideración será tratada con detalle más adelante.

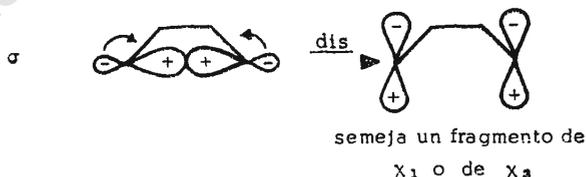
Si realizamos ahora un movimiento conrotatorio a lo largo de las ligaduras $C_1 - C_2$ y $C_3 - C_4$, los orbitales reaccionantes se transforman en partes específicas de los orbitales del producto, butadieno, como se ve en los dos últimos dos pares de dibujos en la siguiente página.

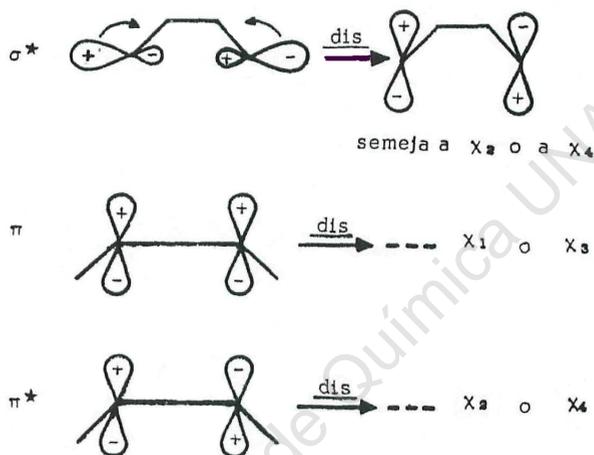




Para que ocurra una reorganización electrónica continua, la clasificación de simetría de un orbital particular, no debe cambiar durante el curso de la reacción, ya que una porción del orbital se mantiene intacta. Por ejemplo, en la forma de rotación conrotatoria, los electrones σ del ciclobuteno deben transformarse en χ_2 o χ_4 del butadieno para que pueda mantenerse la correlación entre los electrones de los orbitales en C_1 o en C_4 . La transición a χ_1 o a χ_3 , requeriría un cambio de signo de la función de onda en C_1 o en C_4 y, por lo tanto, no está permitida. Puesto que de los dos orbitales disponibles, χ_2 tiene la energía más baja, los electrones σ del ciclobuteno se vuelven los electrones χ_2 del butadieno. En igual forma, los orbitales π , σ^* y π^* del ciclobuteno, se pueden correlacionar con los orbitales correspondientes del producto.

Analicemos ahora una forma disrotatoria de la apertura del anillo del ciclobuteno:

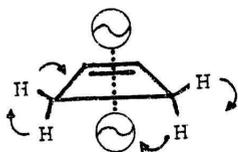




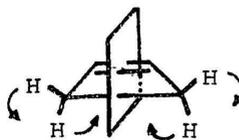
Para predecir cual será el tipo de reacción preferida, se requiere construir diagramas de correlación representativos de la energía total de la molécula. Estos diagramas se derivan de la correlación de cada orbital en un estado del ciclobuteno con los orbitales correspondientes del butadieno. Esto, a su vez, nos lleva a considerar el problema de la simetría orbital.

CONSIDERACIONES DE SIMETRÍA AL CORRELACIONAR ORBITALES.

Siempre se deben evaluar las propiedades de simetría de los orbitales, en términos de los movimientos orbitales que ocurren al formarse o al romperse una ligadura concertadamente, por ejemplo, durante los movimientos conrotatorios o disrotatorios. Consideremos la correlación de orbitales en la reacción de interconversión de butadieno en ciclobuteno. Un movimiento conrotatorio de orbitales, es simétrico respecto a un punto o a un eje de simetría:



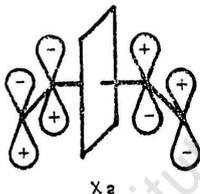
Eje de simetría al abrirse
(o al cerrarse) el anillo por
movimiento con



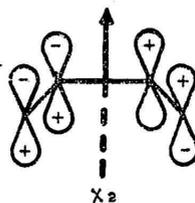
Plano de simetría al abrirse
(o cerrarse) el anillo por
movimiento dis

Para estudiar la forma en que se mueven los orbitales, tenemos
as siguientes ilustraciones:

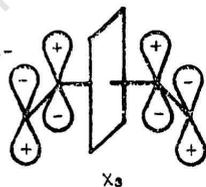
Antisimétrico
respecto a un
plano (dis)



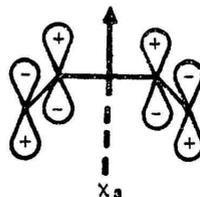
Simétrico respec-
to a un eje (con)



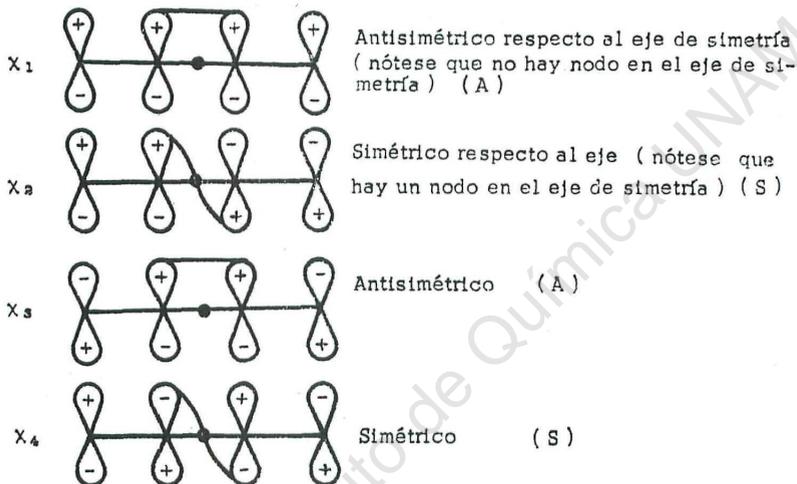
Simétrico respec-
to a un plano
(dis)



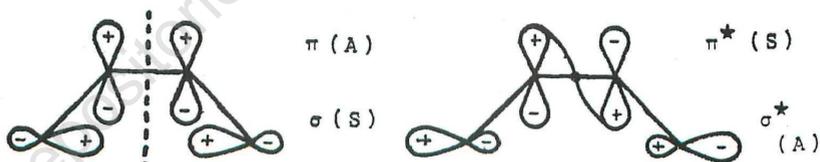
Antisimétrico
respecto a un
eje (con)



Así, el movimiento conrotatorio de los cuatro orbitales del butadieno, resulta en las siguientes propiedades de simetría:



Un movimiento conrotatorio de los orbitales en el ciclobuteno resulta en:

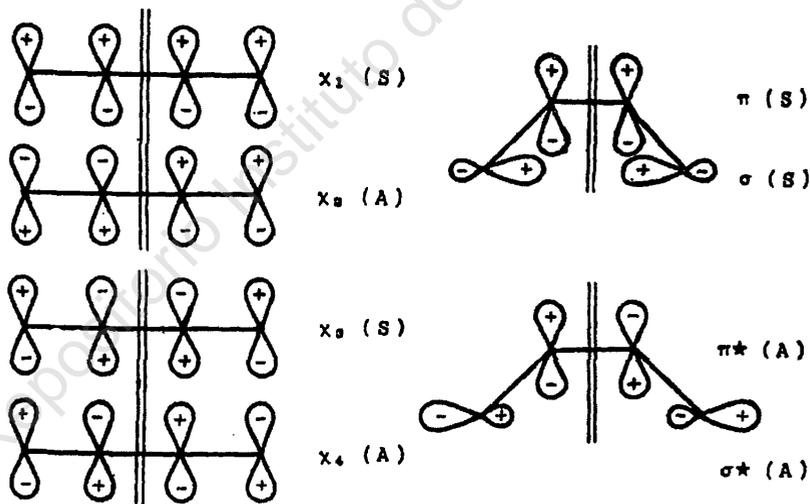


Con esto se puede construir un diagrama de correlación:

Orbital	Butadieno		Ciclobuteno	
	Simetría	Simetría	Orbital	
χ_4	(S)	←→	(A)	σ^*
χ_3	(A)	←→	(S)	π^*
χ_2	(S)	←→	(A)	π
χ_1	(A)	←→	(S)	σ

Se ve que para que la reacción se lleve a cabo, la simetría (A) o (S) en los orbitales enlazantes del compuesto inicial, debe estar correlacionada con la simetría (A) o (S) de los orbitales enlazantes del producto. Así χ_3 (S), se correlaciona con σ (S) y χ_1 (A), con π (A). Por lo tanto, la reacción procede concertadamente a través de un camino de baja energía, ya que la simetría se conserva, o sea que los orbitales enlazantes del reactivo se convierten en los orbitales enlazantes del producto con la misma simetría.

Consideremos ahora un movimiento disrotatorio de los mismos orbitales: Aquí vemos que es el plano de simetría el que establece el tipo de simetría de los movimientos de los orbitales. Si examinamos los movimientos disrotatorios de los cuatro orbitales del butadieno y del ciclobuteno, tenemos:



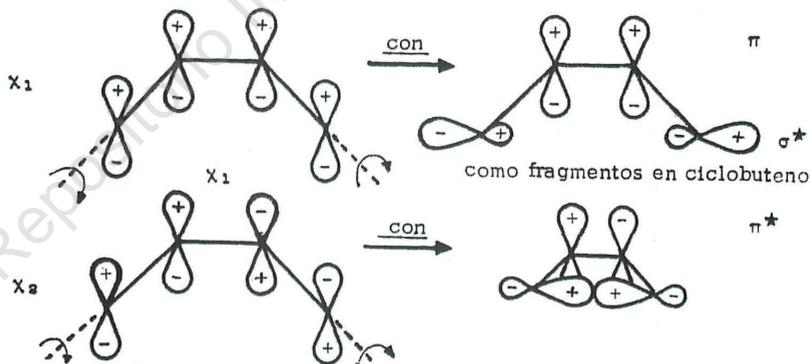
El diagrama de correlación disrotatorio es ahora:

Butadieno		Ciclobuteno		
Orbital	Simetría	Simetría	Orbital	
χ_4	(A)	←→	(A)	σ^*
χ_3	(S)	←→	(A)	π^*
χ_2	(A)	←→	(S)	π
χ_1	(S)	←→	(S)	σ

Se ve que χ_1 (S) se correlaciona con un orbital enlazante σ (S) pero que χ_2 (A), sólo se correlaciona con π^* (A). Por lo tanto, con el modo disrotatorio no puede encontrarse un camino de baja energía.

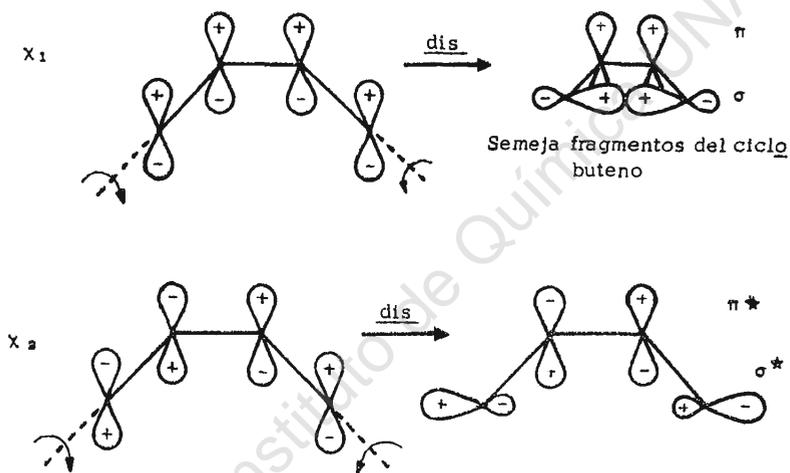
En resumen, ya vimos que un proceso conrotatorio en el ciclobuteno no resultaba en la correlación de los electrones σ del estado de menor energía del ciclobuteno con los orbitales enlazantes de χ_2 en el butadieno, y de los electrones π del estado de menor energía, con el orbital enlazante χ_1 .

Ahora podemos ver que para el movimiento disrotatorio σ y π deben correlacionarse, ya sea con χ_1 o con χ_3 . Ya que no es posible que tanto σ como π se correlacionen con χ_1 , mientras uno de ellos (por ejemplo, σ) se correlaciona con χ_1 , π debe correlacionarse con χ_3 , que es antienlazante. Ya que se requiere conservar la simetría orbital, con un movimiento disrotatorio se producirá un estado de transición de alta energía, que corresponde al orbital antienlazante χ_3 y, en consecuencia, la reacción térmica debe dificultarse. Como ilustración, utilizando la formación de anillos, se tiene:

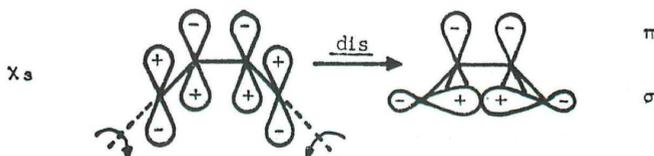


Se ve que los dos estados orbitales de menor energía en el butadieno se correlacionan con los orbitales enlazantes σ y π de menor energía en el ciclobuteno, conservándose la simetría de los orbitales en el proceso conrotatorio.

En el proceso disrotatorio se tiene:

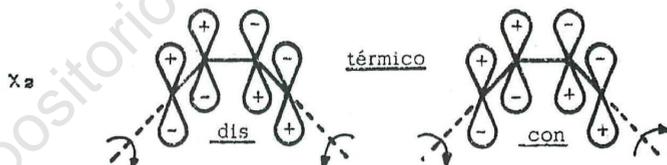


Claramente se ve que x_2 es el orbital problemático, ya que no puede transformarse en ninguno de los orbitales enlazantes del ciclobuteno conservando la simetría orbital en un proceso disrotatorio. Pero considere se que, si se está llevando a cabo un proceso fotoquímico en lugar de una reacción térmica, entonces el butadieno está en estado excitado, en el que el par enlazante ha sido promovido de x_2 a x_3 . Por lo tanto, los niveles ocupados para el estado excitado del butadieno, son x_1 y x_3 , y estos deben ahora correlacionarse con π y σ del ciclobuteno. Así, continuando a partir de x_3 , el orbital molecular ocupado de mayor energía, tendremos, en un proceso disrotatorio:

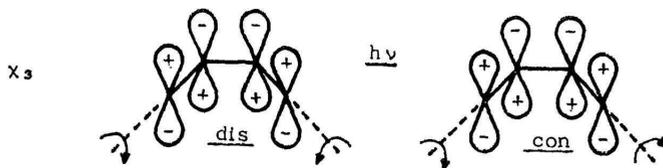


Ahora se ve que χ_3 se correlaciona con π o σ del butadieno, por lo que la reacción fotoquímica es permitida por simetría en un proceso disrotatorio, porque en este caso el orbital molecular ocupado de mayor energía del butadieno, se correlaciona con un orbital ocupado del ciclobuteno.

Por lo tanto, es fácil comprender la importancia decisiva del papel que juegan los orbitales moleculares ocupados, ya sea en procesos térmicos o fotoquímicos. Se les puede considerar como si contuvieran a los electrones de valencia de la molécula y, por lo tanto, los más fácilmente afectables al principio de la reacción. Así, si hay un nivel enlazante que cruza la diferencia de energía entre los niveles enlazantes y anti-enlazantes, entonces el enlace generalmente involucra a los orbitales moleculares ocupados de mayor energía y su movimiento determinará si el enlace está permitido o prohibido por simetría. Considérense los movimientos conrotatorio o disrotatorio de χ_2 y de χ_3 como una prueba simple de la conservación de la simetría, como se ilustra a continuación para los orbitales ocupados de mayor energía:



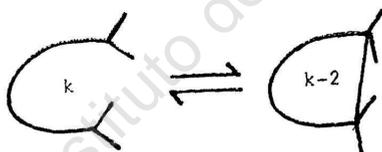
En χ_2 , el modo disrotatorio empuja a un lóbulo + hacia uno - (repelente); el modo conrotatorio lleva a uno + hacia otro + (atrayente).



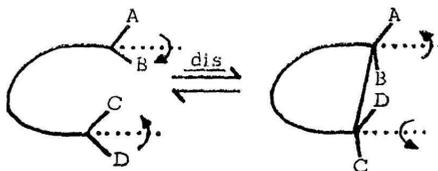
En χ_3 , el modo conrotatorio lleva a un lóbulo + hacia uno (repelente); el modo disrotatorio lleva a un lóbulo + hacia otro + (atrayente).

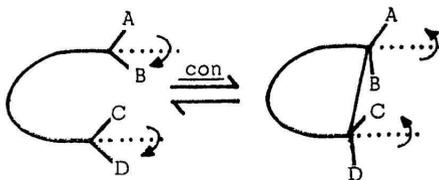
REACCIONES ELECTROCICLICAS EN GENERAL.

Este tipo único de adiciones cíclicas intramoleculares se define por la formación de una ligadura simple entre los extremos de un sistema lineal con un número k de electrones π , o al proceso opuesto mediante el cual se rompe una ligadura sencilla:



Los movimientos orbitales en las reacciones electrocíclicas pueden ser, como hemos visto, conrotatorios o disrotatorios:



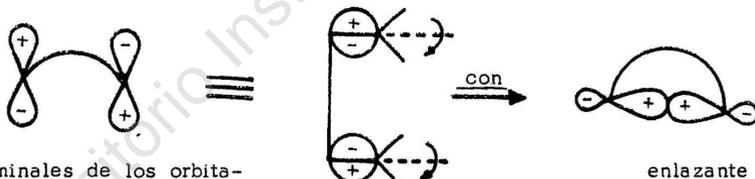


Reglas:

1).- Las reacciones electrocíclicas de un sistema de electrones $k\pi$, deben ser disrotatorias para reacciones térmicas, cuando $k = 4n + 2$ y conrotatorias para $k = 4n$, siendo $n = 0, 1, 2, \dots$ y $k =$ número de electrones π en el compuesto de cadena abierta.

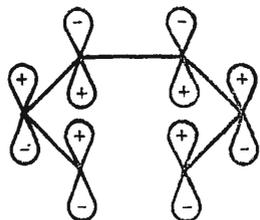
2).- En el primer estado excitado, la reacción se invierte, siendo conrotatorias para $k = 4n + 2$, y disrotatorias para $k = 4n$. Estas reglas se derivan de las consideraciones de simetría orbital que acabamos de ver.

En las reacciones electrocíclicas, nuevamente se enfatiza la importancia de los orbitales moleculares ocupados de mayor energía en el compuesto de cadena abierta. Vemos que la interacción de enlace entre terminales, debe involucrar una superposición de los lóbulos orbitales de caras opuestas de los sistemas de electrones $4n\pi$.

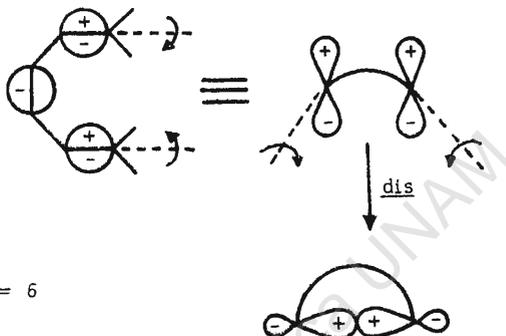


Terminales de los orbitales moleculares ocupados de mayor energía $4n$

Para el sistema abierto de $4n + 2$ electrones, la interacción de enlace entre las terminales, requiere la superposición de lóbulos que están en la misma cara del sistema, lo cual solamente se logra a través de un desplazamiento disrotatorio.



Hexatrieno: los orbitales moleculares ocupados de más alta energía son $4n + 2 = 6$



En este caso el sistema $4n + 2$ implica la promoción de un par de electrones al primer estado excitado, lo cual da por resultado una inversión de las relaciones de simetría de los orbitales moleculares ocupados de mayor energía en los extremos. Así, un sistema que puede sufrir transformaciones electrocíclicas disrotatorias inducidas térmicamente, debe seguir un camino conrotatorio cuando se le excita fotoquímicamente. Los sistemas con carga, deben comportarse en igual forma que los sistemas neutros que contengan el mismo número de electrones.

Predicción de reacciones.

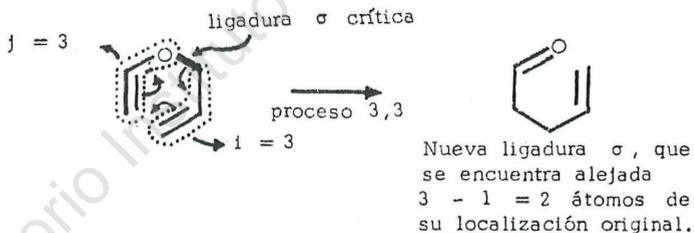
<u>No. de electrones π</u>	<u>Ejemplo</u>	<u>Tipo de reacción</u>
En el compuesto de cadena abierta	Cerrado $k - 2$ Abierto k	Δ $h \nu$
$4n$ $n = 1$		<u>con</u> <u>dis</u>
$4n + 2$ $n = 1$		<u>dis</u> <u>con</u>



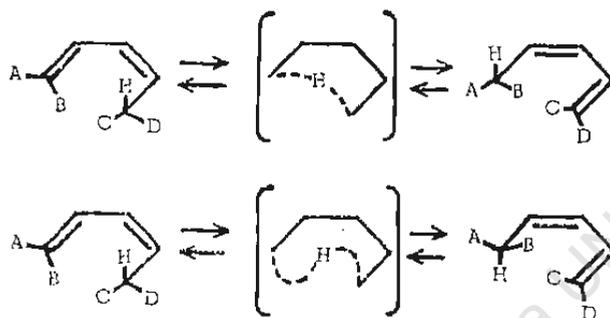
REACCIONES SIGMATROPICAS.

Definición:

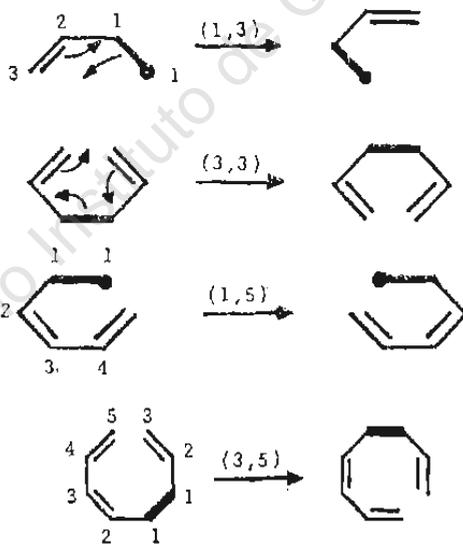
Un cambio sigmatrópico del orden (i, j) , se define como la migración de una ligadura σ , vecina a uno o más sistemas de electrones π , hacia una nueva posición cuyas terminales distan $i - 1$ y $j - 1$ átomos de la posición de los centros originalmente enlazados, en un proceso intramolecular no catalizado. Como ejemplos se tienen las transposiciones de Claisen o de Cope.



Topológicamente hay dos caminos diferentes para efectuar una migración sigmatrópica, como en el corrimiento de 1 a 5 de un hidrógeno: En una forma suprafacial, en la que el hidrógeno que migra está asociado todo el tiempo a la misma cara del sistema de electrones π , o en una forma antarafacial, en la que el átomo que migra, pasa de la cara superior de un átomo de carbono a la cara inferior del otro. Si en vez de un hidrógeno, lo que migra es un grupo con más de un átomo, existe también la posibilidad de una distinción topológica en el mismo.



A continuación se dan algunas ilustraciones generalizadas del cambio sigmatrópico:

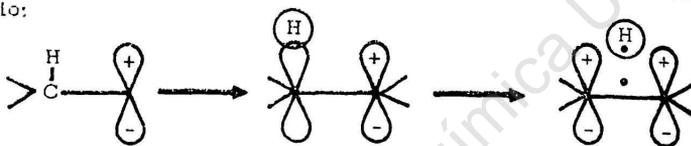


átomos de carbono. Por lo tanto, el movimiento antarafacial es imposible para $i = 1, j = 3$, pero es factible para $i = 1$ y $j = 7$.

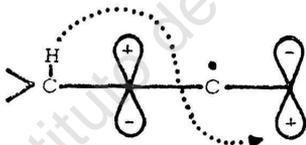
1.- Las reglas se violan cuando se trata de reacciones de pasos múltiples, que se efectúan en condiciones enérgicas.

2.- Un anillo de tres miembros puede reemplazar a una ligadura π de la estructura, en una reacción sigmatrópica.

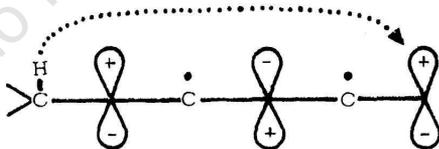
3.- En algunas especies ocurre fácilmente un cambio sigmatrópico, como en el desplazamiento suprafacial 1, 2 de un hidrógeno en un ion carbonilo:



Sin embargo, el cambio sigmatrópico en el catión but-2-en-1-ilo está prohibido por ser antarafacial:



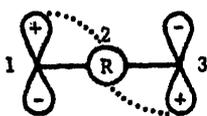
En cambio, debe esperarse un cambio sigmatrópico en el catión hexa-2,4-dien-1-ilo, porque sería suprafacial:



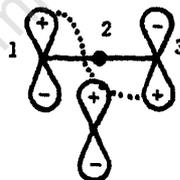
(B) .- Como se mencionó anteriormente, cuando el grupo migrante está constituido por más de un átomo, se presenta también la posibilidad de una distinción topológica en él mismo. En la derivación de las reglas anteriores, se ha asumido que el orbital σ del grupo migrante interactúa con el sistema π del estado de transición, como se explicó anteriormente, en el caso de los desplazamientos de hidrógeno en los io

nes carbonio. Se ha asumido, también, que la migración se efectúa con retención de la configuración en el lugar del desplazamiento. Sin embargo, esta característica de la migración no puede detectarse, puesto que un orbital σ es simétrico. Por otro lado, si el grupo migrante tiene disponible un orbital π , se puede considerar un proceso alternativo, usando ese orbital π y procediendo entonces con la inversión en el centro del desplazamiento. En tal caso, las reglas de selección se invierten. Estos dos casos, así como otras posibilidades, se ilustran a continuación, en donde R es el grupo migrante.

Caso I : R usa un orbital simétrico (s), o está en el lóbulo de un orbital antisimétrico (p); se produce la migración 1, 3 antarafacial, con retención de la configuración:

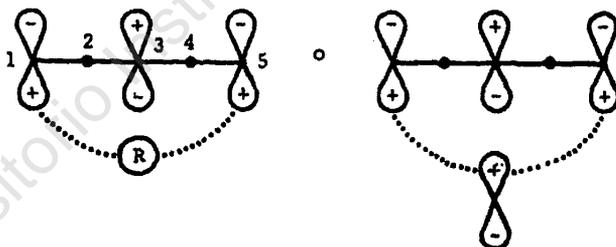


Migración (s)

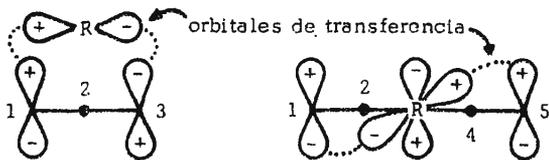


Migración (p)

Migración 1, 5, suprafacial con retención:

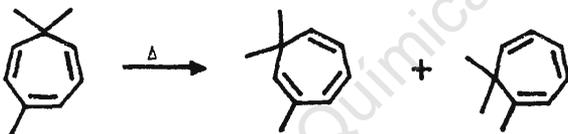


Caso II : R utiliza ambos lóbulos de un orbital (p) antisimétrico; se produce la migración 1, 3 suprafacial, con inversión o la migración 1, 5 antarafacial con inversión:

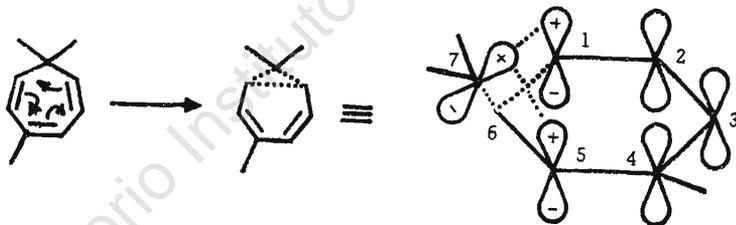


Es interesante hacer notar que ya se han demostrado experimentalmente varios de estos casos, como se ilustra a continuación:

Migración 1, 5 suprafacial, con retención:



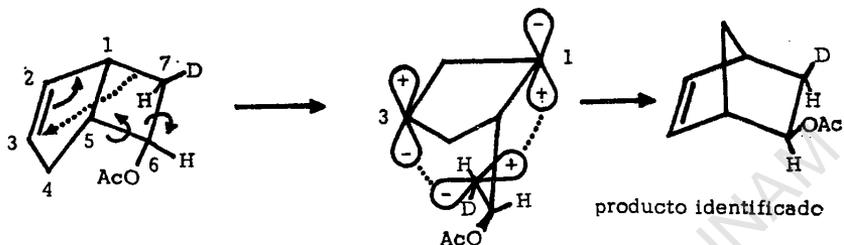
que aparentemente se lleva a cabo en la siguiente forma:



Migración 1, 3, suprafacial con inversión:

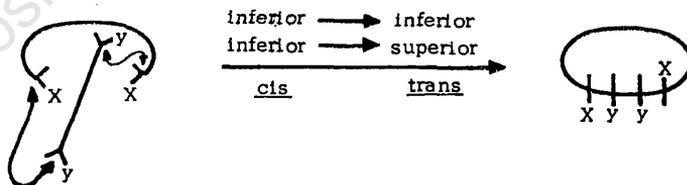
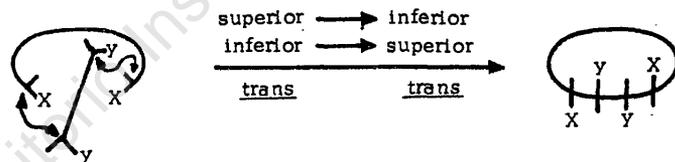
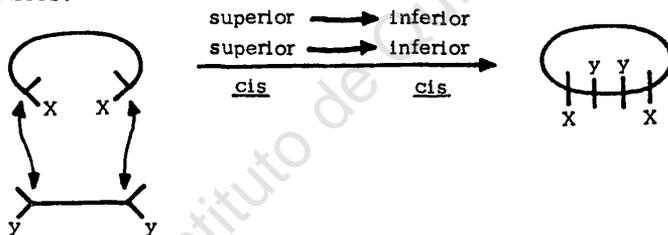


que se ha demostrado involucra :



REACCIONES DE CICLOADICION.

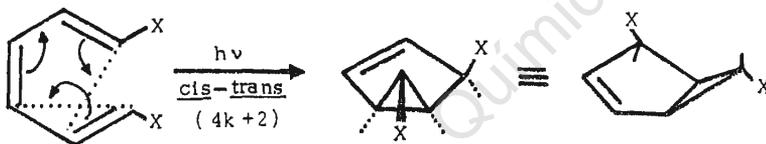
La cicloadición térmica simple de un sistema m de electrones π a otro sistema n de electrones π , puede efectuarse por distintos caminos estereoquímicos:



Aun cuando el origen de las reglas de selección de Woodward-Hoffman queda fuera de esta breve discusión, las reglas mismas, que gobiernan estos procesos, se pueden resumir en la siguiente forma:

$\frac{m + n}{4k}$ <p>(k = 0, 1, 2, 3...)</p> $4k + 2$	Δ <hr style="width: 100%;"/> <u>cis-trans</u> <u>cis-cis</u> <u>trans-trans</u>	$h\nu$ <hr style="width: 100%;"/> <u>cis-cis</u> <u>cis-trans</u> <u>trans-cis</u>
--	--	--

Las cicloadiciones trans-trans y cis-trans parecen ser, estéricamente, muy difíciles. Sin embargo, se cree que pronto se encontrarán ejemplos del siguiente tipo:



Los casos generales en los que se efectúan o no se efectúan cicloadiciones de naturaleza intermolecular, están gobernadas por las siguientes reglas:

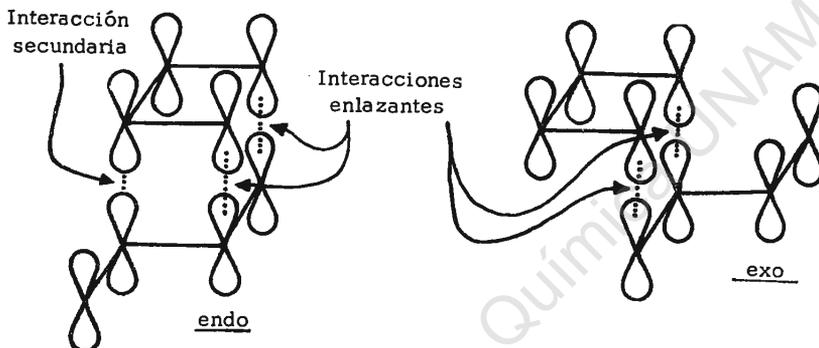
Sistemas π que interaccionan

<u>Tipo</u>	<u>Probabilidad térmica</u>	<u>Probabilidad fotoquímica</u>
2 π \rightarrow 2 σ	4 + 2	2 + 2
	6 + 4	4 + 4
	8 + 2	6 + 2
3 π \rightarrow 3 σ	2 + 2 + 2	4 + 2 + 2
	2 + 4 + 4	
	6 + 2 + 2	
4 π \rightarrow 4 σ	4 + 2 + 2 + 2	2 + 2 + 2 + 2

Más adelante se discutirán algunos casos experimentales que ilustran estas reglas.

Interacciones orbitales secundarias; interrelación Exo - Endo:

Considérese la adición Diels Alder del butadieno consigo mismo. Hay dos posibles estados de transición:

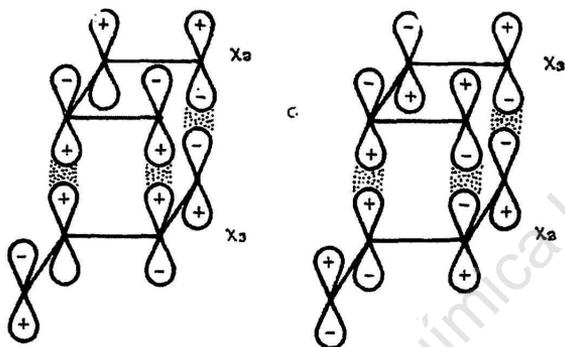


Del análisis de estas dos posibilidades, podemos sacar las siguientes conclusiones:

(1) .- Las interacciones secundarias contribuyen solamente en forma insignificante. Esto es, aumentan la energía de algunos niveles y la disminuyen en otros.

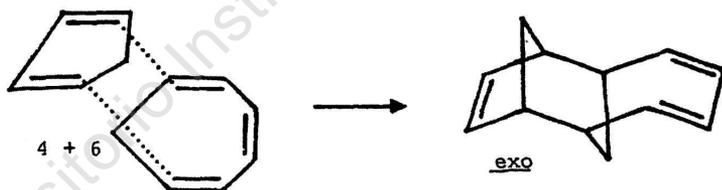
(2) .- Las interacciones significativas de los orbitales, provenirán de la mezcla de niveles no ocupados que tengan simetría permitida que permita se superpongan en fase. La clave está en ver si se puede mezclar cualquiera de los niveles ocupados, dentro de uno de los niveles desocupados de la otra molécula involucrada, en un proceso cíclico intermolecular concertado. Cualquier éxito en esta dirección lleva a enlazar y a disminuir la energía y, como consecuencia, se favorece el estado de transición endo.

(3) .- Por ejemplo, mezclando los orbitales ocupados de más alta energía del dieno χ_2 con los orbitales disponibles de menor energía de χ_3 del dienófilo, o viceversa, tenemos:

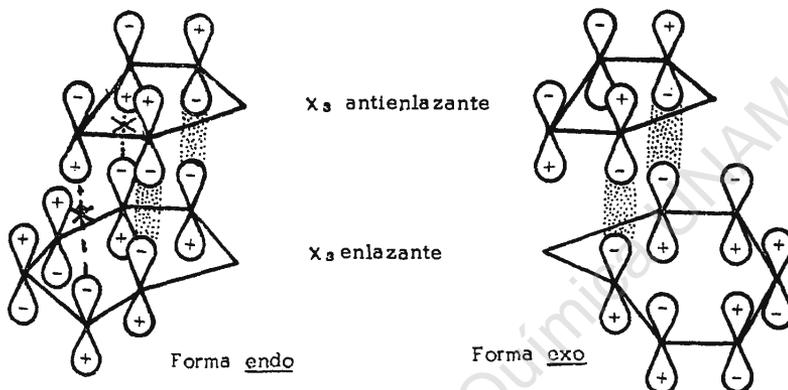


Por lo tanto, el estado de transición endo está favorecido.

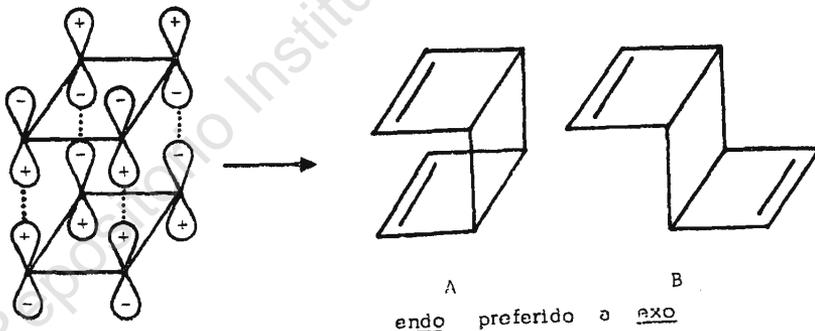
(4) .- La adición $6 + 4$, permitida por simetría, no tiene posibilidades de mezclas secundarias, ya que todas ellas son repelentes. Por lo tanto, la adición exo está favorecida. Esta predicción se ha confirmado al observar la siguiente reacción:



Se puede observar que las repulsiones que existen en la forma endo entre X_s antienlazante y X_s enlazante, quedan eliminadas en la forma exo:

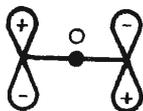


(5) .- Considérese la dimerización del ciclobutadieno. Se pueden dibujar cicloadiciones 2 + 2, 2 + 4 o 4 + 2. La aplicación de las reglas de selección lleva a la adición 2 + 4 como el proceso de elección. Además, el examen de las interacciones orbitales secundarias, favorece la forma endo, que produce A y no la exo, que produciría B..

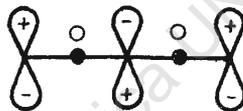


Se puede considerar al estado de transición para que se efectúe la migración de un hidrógeno, como si éste fuera transportado en una estructura de tipo radical, con $2K + 3$ electrones π , o sea un radical hidrógeno asociado a un radical alílico.

Podemos considerar a los movimientos suprafacial y antarafacial en función de los orbitales moleculares ocupados de mayor energía de la estructura, o sean los orbitales moleculares no enlazantes del sistema alílico y otros sistemas similares, con un contenido de energía α .



X_2 para radicales alilo



X_3 para radicales pentadienilo

Se ve que si el movimiento es suprafacial $1, 5$, está permitido térmicamente, pero si es un movimiento $1, 3$, requiere una acomodación antarafacial. Estas relaciones son opuestas en los procesos sigmatrópicos que tienen lugar en el primer estado excitado, en los que la estructura de los orbitales ocupados de mayor energía están invertidos.

En resumen, para que se efectúe la migración sigmatrópica de un hidrógeno, se deben llenar las siguientes condiciones:

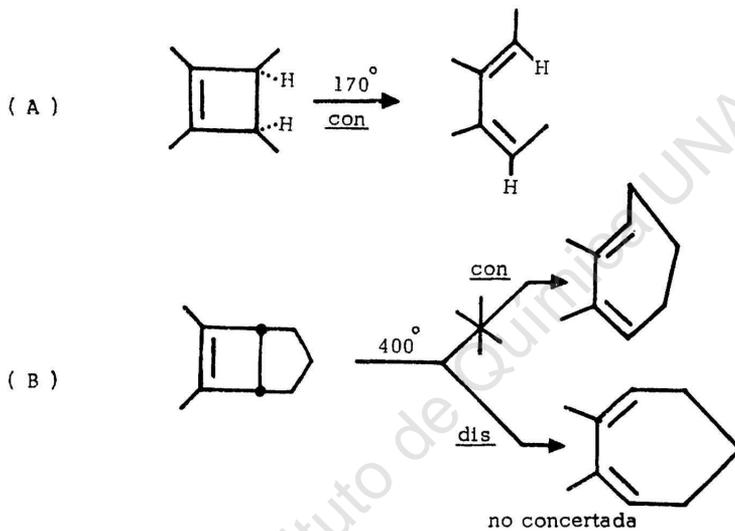
i, j	Térmico	Fotoquímico
$1, 3$	Antarafacial	Suprafacial
$1, 5$	Suprafacial	Antarafacial
$1, 7$	Antarafacial	Suprafacial

Para aplicar las reglas se requiere tomar en cuenta los siguientes factores:

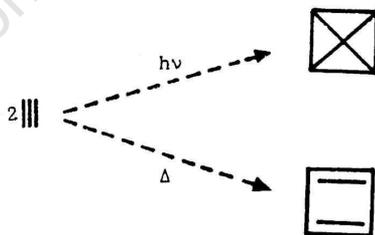
(A) .- El movimiento antarafacial no es posible en anillos pequeños, ya que si así fuera, se distorcionaría la estructura π de los

ALGUNAS APLICACIONES RECIENTES

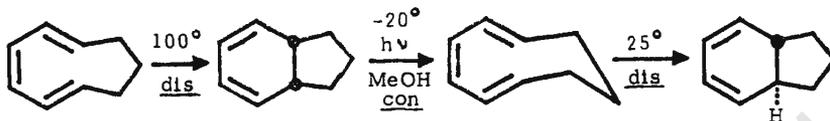
I.- Isomerizaciones butadieno - ciclobuteno .



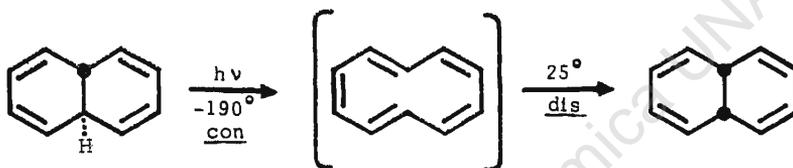
(C) Los caminos de la interconversión de los isómeros del ciclobutadieno y del benceno, siguiendo las reglas de simetría, son :



(B) Conversión del cis-ciclonona-1, 3, 5 - trieno:

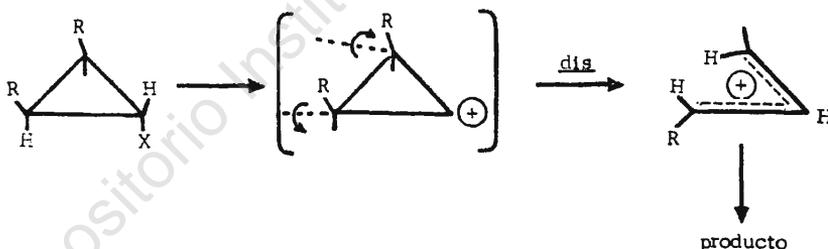


(C) Isomerización del trans-dihidronaftaleno:



III .- Isomerizaciones ciclopropilo-alilo .

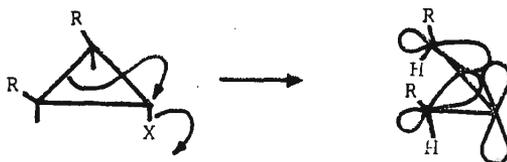
Woodward y Hoffman predijeron que la apertura del catión ciclopropilo debería ser concertada y gobernada por las reglas $4n + 2$, con $n = 0$. La partida del grupo que sale y la apertura del anillo en forma disrotatoria deben ser sincrónicas con la formación del catión alilo.



(1) Los grupos trans al grupo que sale, se mueven hacia afuera, mientras que los grupos cis se mueven hacia adentro.

(2) Solamente este camino permite la superposición de los orbi-

tales 2p que se están desarrollando en los carbonos terminales y en la parte posterior de la unión C - X :



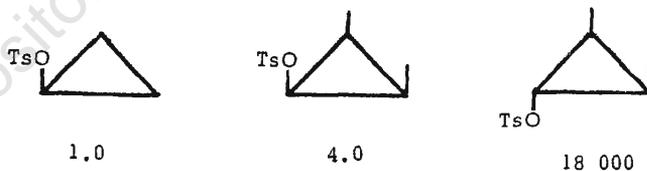
Experimentalmente, estas ideas han sido documentadas:



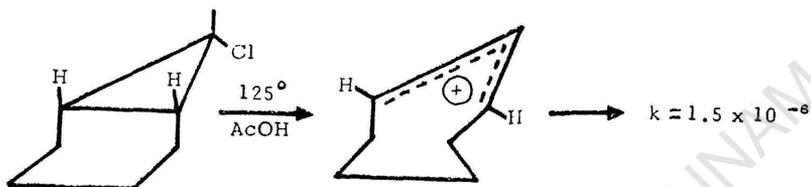
La reacción del compuesto *cis* es 15 veces más lenta que la del compuesto *trans*.

Se han comprobado otras predicciones:

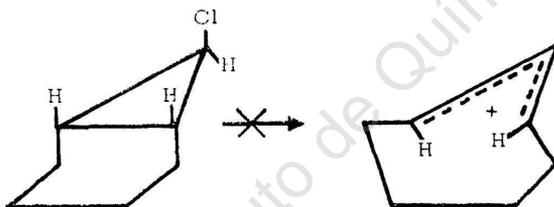
(1) La velocidad relativa de la acetólisis de los tosilatos, es 18 000 veces más rápida en el caso del anti - *cis* dimetil tosil ciclopropano que la del tosil ciclopropano. El *sin-cis* dimetil tosil ciclopropano, reacciona solamente 4 veces más rápidamente que el tosil ciclopropano:



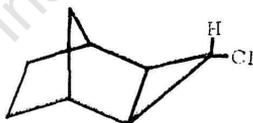
(2) La ligadura σ en el compuesto clorado cis se rompe al calentarlo en ácido acético a 125° ; al formarse el ion carbonio las ligaduras C - C se mueven hacia adentro, produciéndose la tensión mínima en el ion carbonio ciclo-alílico. De ahí se forma el producto.



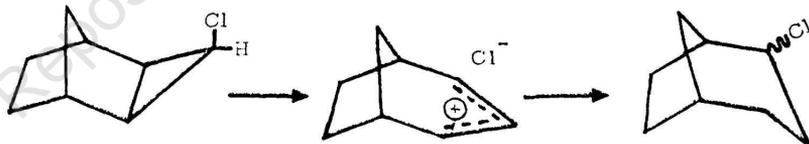
(3) En cambio, en el compuesto clorado trans, al romperse la ligadura σ se produce un movimiento hacia afuera. El ion carbonio adquiere la tensión máxima, la ligadura del anillo es demasiado larga y no hay reacción:



(4) Este otro compuesto clorado trans es térmicamente estable porque no puede efectuarse un movimiento hacia afuera:

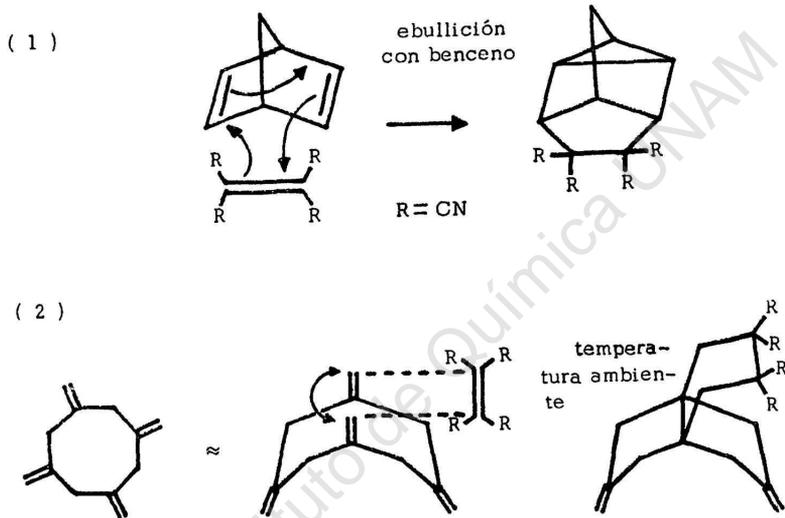


(5) En cambio, el compuesto cis, fácilmente se transpone:



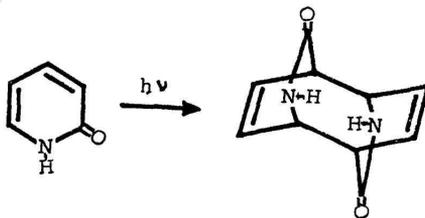
IV .- Reacciones de cicloadición .

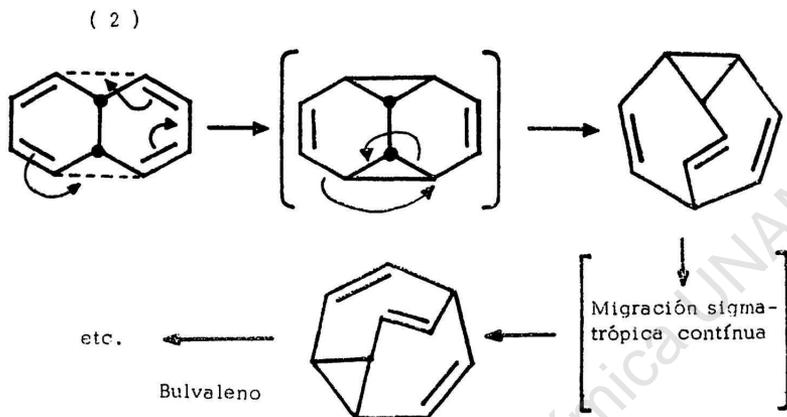
(A) Las cicloadiciones térmicas permitidas $2 + 2 + 2$ (llamadas homo - Diels - Alder) , son:



(B) $4 + 4$, fotoquímicamente permitidas

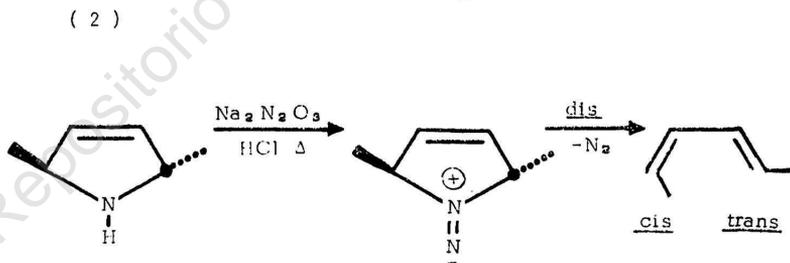
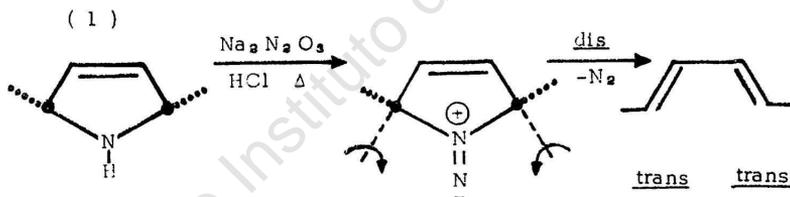
(1)



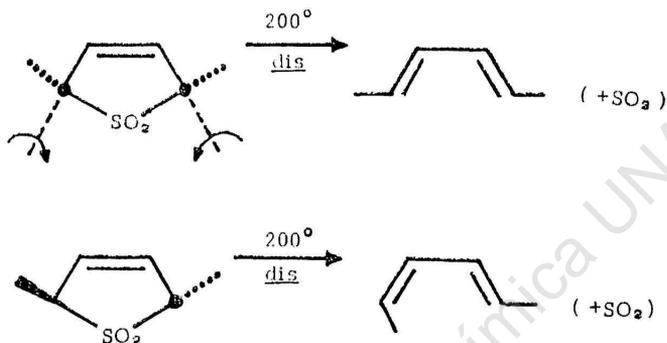


V .- Reacciones de eliminación concertada .

(A) De acuerdo con las predicciones, las siguientes moléculas se fragmentan de modo disrotatorio:



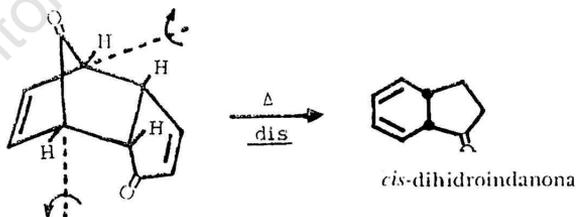
(3)



Nótese que en cada uno de los casos anteriores, un sistema de electrones $4k + 2$, requiere de un modo disrotatorio para la apertura del anillo. La totalidad de los 6 electrones π , están comprendidos en los 4 de la cadena abierta del dieno, más los electrones π asociados a la pequeña molécula que es eliminada.

(4) La fotólisis produce el resultado opuesto, siguiendo el camino del modo conrotatorio.

(B) Otro ejemplo se encuentra en las reacciones de descarboxilación, que son estereoespecíficas, como se ilustra a continuación:



A P E N D I C E .

Se recomienda a las personas interesadas, que estudien los siguientes artículos, en los que están basadas la mayor parte de estas conferencias:

- 1.- R. Hoffman y R. B. Woodward, Accounts Chem. Res., **1**, 17 (1968) .
- 2.- G. B. Gill, Quart. Rev. , **22** , 338 (1968) .
- 3.- R. Steinmetz, Fortsch. Chem. Forsch. , **7** , 445 (1967) .
- 4.- R. B. Woodward, en " Aromaticity " , Chem. Soc. Spec. Publ. **21** , 217 (1967) .
- 5.- J. J. Vollmer y K. L. Servis, J. Chem. Ed. , **45** , 214 (1968) .

Repositorio Instituto de Química UNAM