con solución al 1 % de ácido pícrico.

Con el $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ se obtiene un hermoso pp. que al microscopio muestra unas agujas de color amarillo verdoso muy característico.

Con el $[Co(NH_3)_6H_2O]\ Cl_3$ se obtiene un pp. abundantísimo y de color más claro también en agujas, pero siempre con características especiales.

Con el $[Co(NH_3)_5OH]Cl_2$ no se obtiene pp. alguno.

Las microfotografías que acompañan el trabajo, ilustran lo expresado anteriormente.

Nota — Las microfotografías fueron ejecutadas por el señor Santa Rosa del Instituto Fofográfico de la Facultad de Medicina, cuya desinteresada colaboración agradece el autor del presente trabajo.

La Teoría Electrónica Aplicada a la Química Orgánica

Juan Lichtenstein

El presente trabajo fué presentado al concurso organizado por "Ph" con el seudónimo de Norma, siéndole asignado por el tribunal el mismo valor que al otro trabajo ya publicado en esta revista y cuyo seudónimo era BaO.

"La chimie organique n'est pas au fond la chimie des combinaisons du carbone, c'est l'étude des réactions qui laissent intacte la majeure partie de l'édifice moléculaire; quand on démolit complétement cet édifice, on fait de la chimie minérale.

R. Lespieau: La Molécule Chimique

EL CONCEPTO DE VALENCIA Y LA TETRAVALENCIA DEL CARBONO

El concepto moderno de la valencia tiene un proceso de evolución análogo al de muchos otros conceptos y leyes científicas. El investigador en un principio observa un número limitado de fenómenos que muchas veces permiten una interpretación sencilla y atractiva, pero a medida que va extendiendo y perfeccionando sus observaciones, se ve obligado a establecer una serie de salvedades para mantener su hipótesis y llega un momento cuando ésta resulta ya insostenible debiéndose reemplazar por otra más compleja que a su vez puede correr la suerte de su predecesor. Se pueden citar como ejemplos la teoría de la disociación electrolítica, las leyes de los gases o nuestras ideas sobre la constitución de la materia.

La evolución del concepto de valencia es particularmente ilustrativa, pues desde la teoría dualística de Berzelius y a través de la teoría de los tipos de Dumas y Gerhardt, hasta la moderna teoría electrónica, acusa una complejidad creciente.

Actualmente la valencia de un elemento se define en términos de su capacidad para ceder, captar o compartir electrones, con el fin de adquirir configuraciones electrónicas estables (octeto, deceto, etc.) parecidas a la de los gases nobles. En contraste con la sencillez de la teoría primitiva de Berzelius, modernamente debemos distinguir por lo menos tres tipos fundamentales de unión química: la electrovalencia, la covalencia y la valencia de coordinación, hoy universalmente conocidos y aceptados, pudiendo actuar el mismo elemento con distintos tipos de valencia según las circunstancias. Así, por ejemplo, el azufre actúa con electrovalencia en un sulfuro, en cambio con covalencia y valencia de coordinación en el SO_3 (fig. 1).

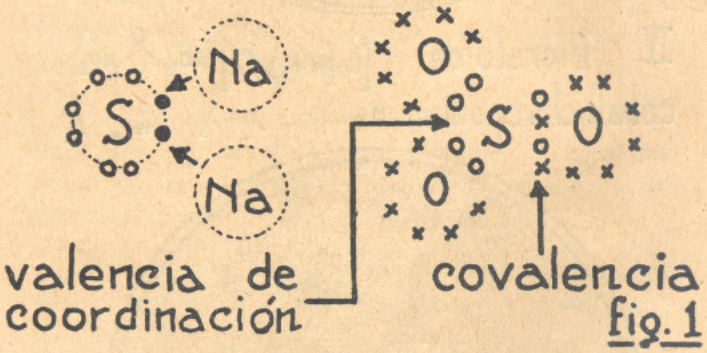


fig. 1

Felizmente, en el caso del carbono, elemento que aquí interesa particularmente, no se presentan estas complicaciones. Sus cuatro electrones de valencia dan lugar casi invariablemente a la formación de cuatro enlaces covalentes y por consiguiente, para establecer la fórmula electrónica de un compuesto orgánico, basta sustituir los enlaces de unión convencionales por dobletes electrónicos: (ver pág. 15)

Como se puede apreciar, este modo de representación resulta sumamente incómodo aún para compuestos tan sencillos como los que figuran arriba. Por esta razón, se optó por conservar la notación vieja y los compuestos orgánicos se siguen representando como antes con los enlaces de unión convencionales,

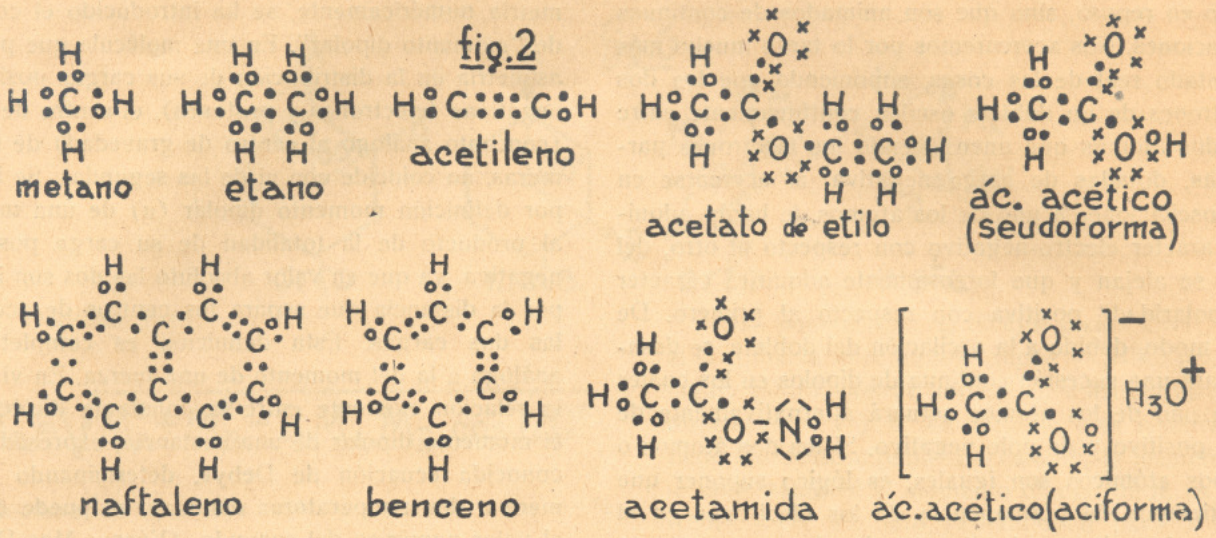


fig.2

pero éstos, — en contraste con el significado vago de "unión química" que les atribuían los químicos de antaño, para nosotros adquieren un contenido perfectamente determinado.

¿LA QUIMICA ORGANICA, QUIMICA DEL CARBONO?

Siendo el carbono el elemento básico de la química orgánica, llamada por esta razón también "la química del carbono" y en vista de las particularidades que presenta esta rama de la ciencia frente a la química inorgánica, nos veríamos inclinados a pensar que dicho elemento debe ser dotado de propiedades que lo distinguen fundamentalmente de todos los demás elementos. Sin embargo, no hay tal cosa. El aspecto particular de la química orgánica es debido más bien a la conjunción de hechos circunstanciales que determinan su caracter y que pueden clasificarse del siguiente modo:

1. La abundancia del carbono en la naturaleza y la importancia de sus derivados para la sociedad humana.
2. El estado gaseoso del CO^2 que le permite intervenir en el metabolismo vegetal y animal. Contraste con el estado sólido, polimerizado y con la inercia química del SiO^2
3. El pequeño volumen atómico del carbono que hace posible uniones covalentes particularmente estables.

Para poner de relieve el caracter casual de estas circunstancias, basta recordar que actualmente se conoce toda una serie de sustancias análogas en constitución a los compuestos orgánicos y que sin embargo no contienen carbono, o si lo contienen, desempeña sólo un papel secundario. Citaremos como ejemplo, los boranos, los silanos, los siloxanos, el ácido silico-oxálico, etc. Además, existe un gran número de sustancias ópticamente activas que en vez del carbono asimétrico, contienen nitrógeno, estaño, silicio, azufre, selenio o fósforo asimétrico.

Así, por ejemplo, el primer compuesto con nitrógeno asimétrico, en cuyo caso la actividad óptica fué demostrada, es el cloruro de metil-etil-propil-isobutilamonio preparado por Le Bel en 1891, el cuál, sometiéndolo a la acción del microorganismo Penicillium Glaucum, obtuvo una solución débilmente levógira (fig. 3). Considerando que el nitrógeno "pentavalente" es en realidad tetracovalente y su quinta valencia es una electrovalencia, (su quinto electrón de valencia pasa a completar el octeto del cloro, como lo indica la flecha), es obvio que el nitrógeno en este caso desempeña el papel del carbono asimétrico en una sustancia orgánica, suposición que viene confirmada precisamente por la actividad óptica del compuesto. Tan es así que se ha visto obligado a asignar al nitrógeno y a muchos otros elementos, cuando actúan en compuestos de esta índole, la estructura tetraédrica, en perfecta analogía con el carbono tetraédrico.

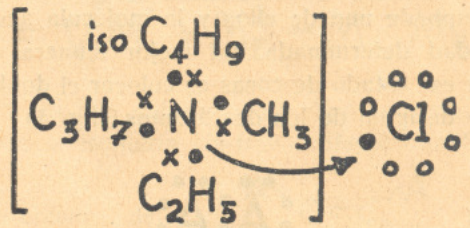


fig.3

Lo expuesto tiene por finalidad poner de relieve que el caracter "orgánico" de un compuesto no está ligado necesariamente a la presencia o ausencia del carbono y aunque la química orgánica —por las razones aducidas— sigue siendo prácticamente la química del carbono, desde el punto de vista científico sería más correcto definirla como la química de los grandes edificios moleculares covalentes.

POLARIDAD, MOMENTO DIPOLAR

Aunque la interpretación electrónica de las uniones en los compuestos orgánicos, tal como la ilustramos en la página 1, significa un gran paso hacia adelante, está todavía lejos de representar la realidad. Su defecto principal consiste en que tiende a ofrecer un concepto fundamentalmente estático de la molécula. Sin embargo, sabemos que los electrones no

están en reposo, sino que son animados de contínuas vibraciones. Nos acercaremos por lo tanto mucho más al estado real de las cosas, suponiendo que los dos electrones de un doblete oscilan contínuamente entre los dos átomos que unen. Siendo los electrones partículas, dotadas de carga negativa, al acercarse en sus oscilaciones a uno de los átomos, le harán adquirir caracter electro-negativo con respecto al otro, del cual se alejan y que forzosamente adquirirá caracter o "polaridad" positiva con respecto al primero. De este modo, debido a la oscilación del doblete, se desarrollará una sucesión contínua de dipolos en los cuales cada uno de los átomos actuará alternativamente de polo positivo y de polo negativo. Si los dos átomos o grupos atómicos son iguales, es lógico suponer que los tiempos de permanencia de los electrones en el campo de cada uno de ellos, son iguales y por lo tanto la polaridad de la molécula quedará latente. A este grupo de compuestos pertenecen, por ejemplo, el Cl^2, O^2, C^2H^6 etc.

Pero si los dos átomos o grupos atómicos son distintos, los electrones permanecerán más tiempo en el campo de uno de ellos y la molécula acusará una polaridad determinada. La mejor manera de representar ese estado de cosas es colocar el doblete a distancia desigual de los dos átomos (fig. 4)

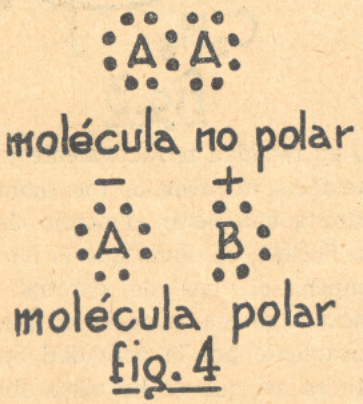


fig. 4

El hecho que una molécula sea polar, no significa que esté cargada eléctricamente, pués en cualquier molécula la totalidad de las cargas positivas y negativas es la misma. El caracter polar es debido a la distribución asimétrica de estas cargas **dentro de la molécula.** Para poder expreesar el grado de esta asimetría numéricamente, se ha introducido el concepto de "momento dipolar". En una molécula que presente asimetría en la distribución de sus cargas positivas y negativas (electrones y protones), el centro de acción (concepto análogo al centro de gravedad) de las primeras, no coincide con el de las segundas. Se llamará por definición momento dipolar (u) de una molécula al producto de la totalidad de su carga positiva o negativa, ya que en valor absoluto las dos son iguales, por la distancia que separa los centros de acción de las dos cargas. Esta definición es completamente análoga a la del momento de una fuerza. En virtud de la relación existente entre la constante dieléctrica y el momento dipolar de una sustancia, expresada en la conocida ecuación de Debye, determinando la primera a dos temperaturas distintas, se puede calcular el valor numérico del segundo. (Véase: Mac Dougall, "Physical Chemistry" págs. 198 y 207).

Aunque de este modo se ha logrado expresar el caracter polar de las moléculas en términos de una magnitud medible, queda aun sin contestar el problema que más le preocupa al químico, esto es: cual de los dos átomos o grupos atómicos es el polo positivo (electrón-repulsivo) y cual el negativo (electrón-atractivo). El método ingenioso de Thomson y Williams permite resolver también esta segunda parte del problema.

Sabido es que el benceno —en virtud de su estructura simétrica— no tiene momento dipolar, pero un derivado monosustituído del benceno acusa ya un momento dipolar definido cuya magnitud y dirección depende del caracter electrón atractivo o repulsivo del grupo introducido. Si introducimos un segundo grupo en posición **para**, las dos uniones covalentes estarán en la misma línea y el momento dipolar resultante MR será la suma algebraica de los dos momentos dipolares. Si éstos tienen la misma dirección con respecto al anillo bencénico, actuarán en sentido opuesto y el momento resultante será la diferencia de los momentos originados por cada uno de los grupos, cuando están solos. Representando por A y B los grupos introducidos y con flechas la dirección del momento, (según la convención adoptada, la flecha apunta siempre hacia el polo negativo), lo antedicho se puede ilustrar de este modo:

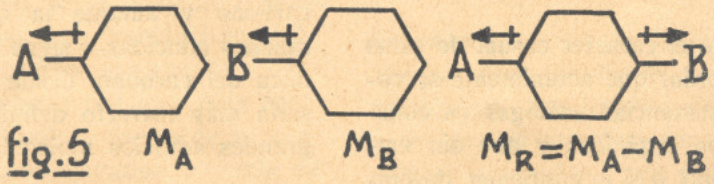


fig. 5

Si la dirección de los dos momentos con respecto al anillo es opuesta, se reforzarán en la posición **para** y el momento resultante será la suma de los dos momentos individuales. El carácter polar de uno de los grupos, p.ej. el de B se puede determinar por lo tanto fácilmente, determinando MA, MB, MR, y conociendo la polaridad de A.

Si los dos grupos están en posición orto o meta, MR no será la suma algebraica de los momentos individuales, sino que habrá que calcularlo con la ayuda del cálculo vectorial. Suponiendo p.ej. que los grupos introducidos A y B tienen polaridades del mismo signo con respecto al anillo benecénico, los derivados orto y meta y los respectivos diagramas de momentos se pueden representar, como en la fig. 6. Aplicando la fórmula de Carnot para la resolución de triángulos ($c^2 = a^2 + b^2 - 2ab.\cos\gamma$), obtenemos para MR las siguientes expresiones:

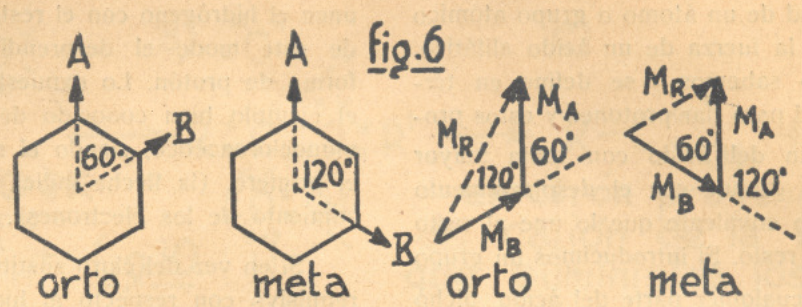


fig. 6

Derivado orto:

$$M_R=\sqrt{M_A^2+M_B^2-2M_A.M_B.\cos 120^\circ}$$

considerando que $\cos 120^\circ = -\cos 60^\circ = -\frac{1}{2}$

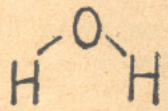
$$M_R=\sqrt{M_A^2+M_B^2+M_A.M_B}$$

Derivado meta:

$$M_R=\sqrt{M_A^2+M_B^2-2M_A.M_B.\cos 60^\circ}=\sqrt{M_A^2+M_B^2-M_A.M_B}$$

La introducción del concepto de momento dipolar ha permitido dilucidar una serie de problemas y ha abierto un nuevo campo a los investigadores en la química orgánica. En primer lugar, el hecho que existe toda una escala de momentos dipolares desde las moléculas de polaridad nula hasta las moléculas ionizables, demuestra que el límite trazado entre covalencia y electrovalencia no es de caracter absoluto. Efectivamente, sabemos que el comportamiento covalente o electrovalente de determinados enlaces depende de ciertas circunstancias exteriores. Así, por ejemplo, el enlace O-H de un ácido puede ser electrovalente (aciforma) o covalente (seudoforma) según la presencia o ausencia del agua que permite la formación del ión hidroxonio: OH^3

Cada vez que se observa que una molécula de supuesta estructura simétrica, posee momento dipolar, se debe desechar esta estructura y se le debe asignar otra asimétrica. El caso más conocido es el del agua que tiene un momento dipolar bastante elevado y cuya fórmula simétrica H-O-H se ha debido sustituir por

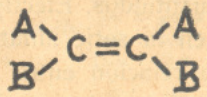


fórmula que implica una distribución asimétrica de las cargas.

Aplicando las mismas consideraciones, se ha podido confirmar en ciertos compuestos, la rotación libre, basándose en la medida del momento dipolar.

Así, por ejemplo, el dicloro p.xilol $C^6H^4/CH^2Cl/^2$ si la rotación libre de los grupos —CH^2Cl puede tener lugar, podrá poseer todas las estructuras intermediarias entre I y II. La fórmula I es simétrica y no tiene momento dipolar. En cambio, la asimetría y por lo tanto también el momento dipolar de II, es máxima. Ahora bien: El dato experimental para u es intermediario entre cero y el momento dipolar máximo, teóricamente calculado para II, resultado que está de acuerdo con la supuesta rotación libre de los grupos —CH^2Cl.

La medida del momento dipolar permite decidir también la isomeria cis-trans. Efectivamente, un derivado etilénico del tipo



será polar en su forma cis y no polar en su forma trans ya que la distribución de las cargas es asimétrica en el primer caso y simétrica en el segundo (fig. 7).

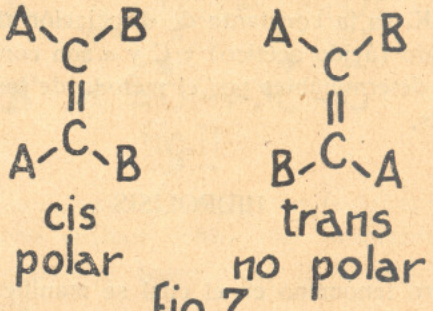
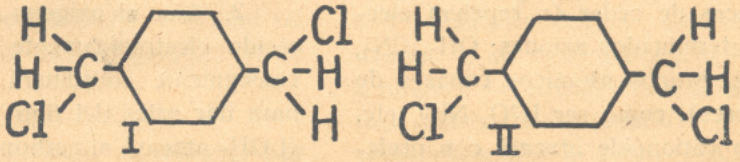


fig. 7

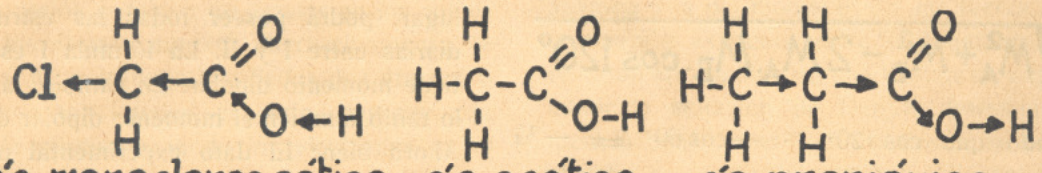
INDUCCION, EFECTO INDUCTIVO

La medida de los momentos dipolares adquiere un alcance aún mucho más grande, si consideramos que los efectos del caracter electrón atractivo o repulsivo de un átomo o grupo atómico no se limitan necesariamente al átomo vecino, sino que se pueden extender por inducción a toda una cadena de átomos. Así, por ejemplo, un grupo de polaridad negativa, sustituído en una cadena de átomos, ejerce atracción sobre todos los electrones de la cadena. De este modo se puede explicar, por ejemplo, la relación exis-



tente entre la polaridad de un átomo o grupo atómico y su influencia sobre la fuerza de un ácido alifático. Dicha fuerza —como sabemos— se define en términos de su capacidad para dar protones y estos protones se desprenderán del ácido con tanta mayor facilidad, cuanto más grande sea el desplazamiento del doblete electrónico covalente que lo une al resto del ácido, hacia dicho resto. Si introducimos un grupo electrón atractivo en cualquier parte del ácido, dicho grupo ejercerá atracción sobre los electrones que unen el hidrógeno con el resto del ácido y favorecerá de este modo el desprendimiento del primero en forma de protón. Lo expuesto se puede ilustrar con el ejemplo bien conocido del ácido acético y ácido monocloroacético, siendo el segundo más fuerte que el primero. (la flecha indica la dirección del desplazamiento de los electrones).

Si en vez del cloro sustituímos un grupo electrón repulsivo con respecto al hidrógeno, p.ej. —CH^3, el ácido resultante será más débil que el acético (fig.8).



ác. monocloroacético ác. acético ác. propiónico

fig.8 $10^5 \times K = 155$ $K \times 10^5 = 1,82$ $10^5 \times K = 1,34$

De lo expuesto se desprende que existe una relación evidente entre la polaridad de un átomo o grupo atómico y su influencia sobre la fuerza de los ácidos alifáticos. Es de esperar por lo tanto, que para la misma serie de átomos y grupos atómicos haya correspondencia entre la fuerza de los ácidos sustituídos y los momentos dipolares de los respectivos hidrocarburos sustituídos. Efectivamente tal correspondencia existe en la serie alifática y la ecuación que representa la relación entre las constantes de disociación (K) de los ácidos acéticos sustituídos, (XCH^2COOH) y los respectivos momentos dipolares (M) de los correspondientes metanos sustituídos (XCH^3) es de la forma: $\log.K = \log.K_0 - C(M + \alpha M^2)$ donde K_0 es la constante de disociación del ácido no sustituído (ácido acético) y C y α son constantes empíricas determinables por el método de los cuadrados mínimos.

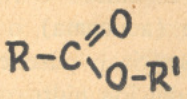
HIDROLISIS

Otro fenómeno en el cual se manifiesta la polaridad y el efecto inductivo de los átomos o grupos introducidos, es la hidrólisis ácida y alcalina. Con el fin de poder tratarlas debidamente, debemos explicar antes el significado de los términos "cationóide" y "anionóide".

Modernamente los reactivos químicos suelen clasificarse en dos grupos: cationóides (electrófilos) y anionóides (nucleófilos). Se define como cationóide todo átomo o grupo atómico que tenga tendencia a captar (o atraer) electrones. Por ejemplo, los protones y sustancias capaces de dar protones (ácidos), todos los agentes oxidantes, las sustancias capaces de coordinar agua o amoníaco ($PtCl^4$, $CrCl^3$, $CuSO4$) etc. En cambio, se definen como anionóides los átomos o grupos atómicos capaces de ceder (o repeler) electrones. Por ejemplo, determinados aniones: OH-, CN-, los agentes reductores, grupos atómicos capaces de ser coordinados (dadores), como ser H^2O, NH^3, etc.

Evidentemente, un cationóide atacará con preferencia aquellos puntos cuya "densidad" o "disponibilidad" electrónica sea elevada, mientras que los puntos de ataque predilectos de un anionóide serán las partes de la molécula que sufran "escasez" de electrones. De ahí las respectivas denominaciones: "electrófilo" y "nucleófilo". Por lo tanto, un grupo electrón repulsivo, capaz de aumentar la densidad electrónica en determinadas partes de la molécula, favorecerá una reacción cationóide y los grupos electrón atractivos, con su tendencia a sustraer electrones, facilitarán el ataque de un reactivo anionóide.

Con el fin de poder aplicar lo antedicho a los casos de la hidrólisis ácida y alcalina, debemos considerar someramente el mecanismo de estas reacciones. De acuerdo con la teoría electrónica moderna, la hidrólisis no consiste en el ataque del agua molecular sobre el grupo



de un éster, sino que en el ataque simultáneo (o sucesivo) de hidrogeniones e hidroxiliones. Representando electrónicamente el grupo atacado (fig. 9) y considerando:

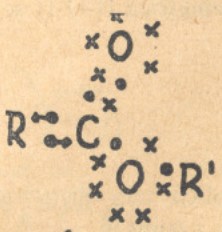


fig.9

1. Que en el grupo carbonilo el carbono es de caracter polar positivo, como se verá más adelante,
2. Que el oxígeno del grupo —C—O—R' es parecido electrónicamente al oxígeno del agua y por consiguiente coordinará con facilidad hidrogeniones para dar sales del tipo "oxonio", — es evidente que el OH- atacará al carbono y el H^+ al oxígeno (fig. 10)

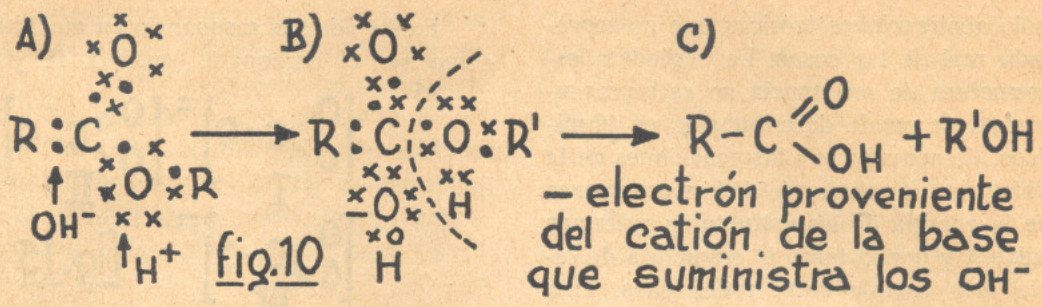


fig.10

O sea, el ataque de los H^+ y OH- se producirá en los puntos representados en A. Se formará el compuesto de adición inestable B. que se romperá según se indica dando el ácido y el alcohol (C).

Dado que la $[H^+]$ y [OH-] suministrada por el agua es muy pequeña, la hidrólisis con agua pura sería muy lenta. Se acelera en cambio en presencia de sustancias capaces de dar gran $[H^+]$ o [OH-], esto es en presencia de ácidos y de bases. En la hidrólisis ácida los H^+ del ácido se coordinarán al oxígeno y el equilibrio $H^2O \rightleftharpoons OH^- + H^+$ se desplazará a la derecha, originándose hidroxiliones que a su vez se adicionarán al carbono. En el caso de la hidrólisis alcalina, sucederá al revés. Los OH- de la base se adicionarán al carbono con el consiguiente desplazamiento del equilibrio $H^2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ a la derecha y los hidrogeniones así originados se coordinarán al oxígeno. De este modo, la hidrólisis ácida es una reacción condicionada por el ataque de un reactivo electrófilo (hidrogenión) y la hidrólisis alcalina dependerá del ataque del hidroxilión (reactivo nucleófilo). Es de presumir por lo tanto que grupos electrón repulsivos, sustituídos en la molécula, favorezcan la hidrólisis ácida y retarden la hidrólisis alcalina, mientras que en el caso de grupos electrón atractivos pasará lo contrario. Efectivamente, así se ha comprobado en las investigaciones sobre la velocidad de hidrólisis de ciertos ésteres sustituídos.

De lo antedicho se evidencia que la influencia de los átomos o grupos atómicos sobre las reacciones en la serie alifática se puede describir perfectamente de acuerdo con su polaridad. En cambio no sucede lo mismo en la serie aromática. Para poder dar cuenta de las aparentes irregularidades y anomalías en el comportamiento de los grupos introducidos en los compuestos aromáticos, debemos familiarizarnos con dos fenómenos, llamados "electromería" y "resonancia".

ELECTROMERIA

Se define como electromería o desplazamiento electrómero, el fenómeno, consistente en que "electrones, permaneciendo en el octeto de un átomo, abandonan o entran en el octeto de otro", (con la consiguiente variación en la polaridad de la molécula, fig. 11 A y B). Tales desplazamientos se representan simbólicamente con una flecha curva (fig. 11 A' y B')

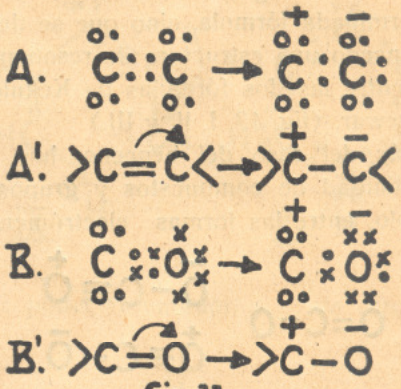
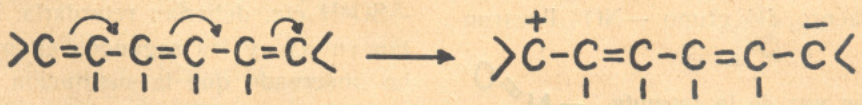


fig.11

En un sistema de enlaces conjugados (enlaces simples alternados con enlaces dobles) los desplazamientos electrómeros pueden tener lugar a lo largo de la cadena entera:



Si el sistema conjugado está cerrado, los desplazamientos electrómeros se producen con particular facilidad, como sucede en el caso del benceno (fig.12)

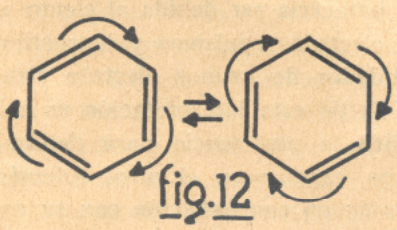


fig.12

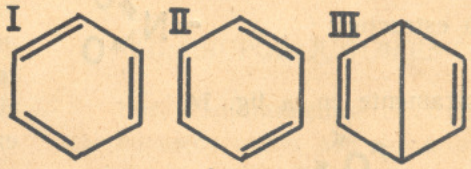


fig.13

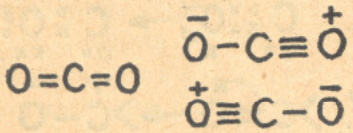
En general, las formas electrómeras no existen tal como se las representa, sino que se produce entre ellas el fenómeno de la

RESONANCIA (MESOMERIA)

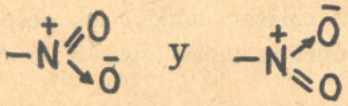
Cuando un compuesto se puede representar por dos o más fórmulas de constitución, la estructura verdadera de su molécula muchas veces no corresponde a ninguna de dichas fórmulas, sino que es una estructura intermediaria, "híbrida" o de "resonancia" entre todas ellas. Por lo tanto, muchas fórmulas de cons-

titución son sólo abstracciones teóricas que no representan el estado real de las cosas. La verdadera estructura, la estructura de resonancia no es representable gráficamente, se puede describir sólo en términos matemáticos, de acuerdo con las ecuaciones de la mecánica ondulatoria. El estudio de dichas ecuaciones demuestra que la energía de las estructuras extremas ("no perturbadas") y por lo tanto la estructura de resonancia es la más estable entre todas ellas. Esta conclusión, fundada en consideraciones puramente teóricas, fué confirmada por el hecho experimental que para las sustancias susceptibles de varias fórmulas de constitución, los calores de formación observados son siempre mayores que los calores calculados teóricamente para cualquiera de dichas fórmulas. El descubrimiento del fenómeno de resonancia permitió liquidar una serie de viejas controversias en la química orgánica, entre ellas al problema de la constitución del benceno. Le han asignado a este compuesto — con el fin de dar cuenta de su comportamiento químico y físico — por lo menos una docena de distintas fórmulas de constitución (entre ellas modernamente la fórmula de Robinson y la de Kauffmann y Thomson, véase: Zappi, Tratado de Quimica Orgánica, pág. ....) y ninguna de estas es enteramente satisfactoria. Actualmente, sin embargo, no hay necesidad de insistir sobre determinada fórmula, sino que se debe aceptar para el benceno una estructura de resonancia, principalmente entre las dos fórmulas de Kekulé y la fórmula de Dewar. (fig. 13, I. II. y III.)

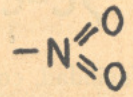
Además del caso del benceno, hay resonancia en una infinidad de compuestos y grupos atómicos. Por ejemplo, entre las formas electrómeras del CO^2



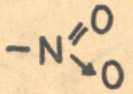
en el caso del grupo $—NO^2$ cuyas estructuras no perturbadas son



Las medidas del paracoro del grupo $—NO^2$ llevaron a la conclusión que en vez de la fórmula



se le debe asignar la estructura



representada electrónicamente en la fig. 14.

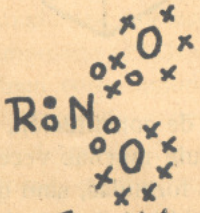


fig. 14

Existe además resonancia en muchísimos aniones, como ser el carbonato (entre I. II. y III. fig. 15),

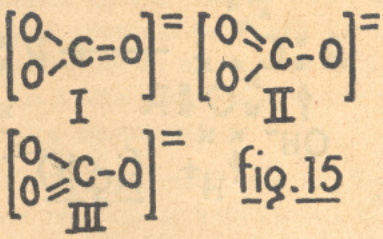


fig. 15

nitrato, carboxilato (R.COO-) sulfato, permanganato, etc. El isomorfismo de estos dos últimos es debido probablemente al hecho que por causa del fenómeno de resonancia, los dos adquieren estructura simétrica análoga.

Conviene destacar aquí la diferencia entre tautomería y resonancia ya que las dos a veces se prestan a confusiones. La primera es un fenómeno intermolecular, regido por la ley de Guldberg y Waage, mientras que la segunda tiene lugar en la molécula misma y se rige por las ecuaciones de la mecánica ondulatoria.

LA ORIENTACION EN LOS COMPUESTOS AROMATICOS

Uno de los problemas de la química orgánica que más le preocupaba a los investigadores, es el fenómeno bien conocido de la orientación. Se ha observado que al introducir un segundo grupo B en un derivado monosustituído del benceno C^6H^5A, el grupo introducido ocupa preferentemente las posiciones orto y para o la posición meta con respecto a A, según la naturaleza de éste. Así los grupos $—NH^2$, —OH, —OR, —R y los halógenos orientan en las posiciones orto y para, en cambio los grupos $—NO^2$, —COOH, —CO.R, $—SO^3H$ orienta en posición meta.

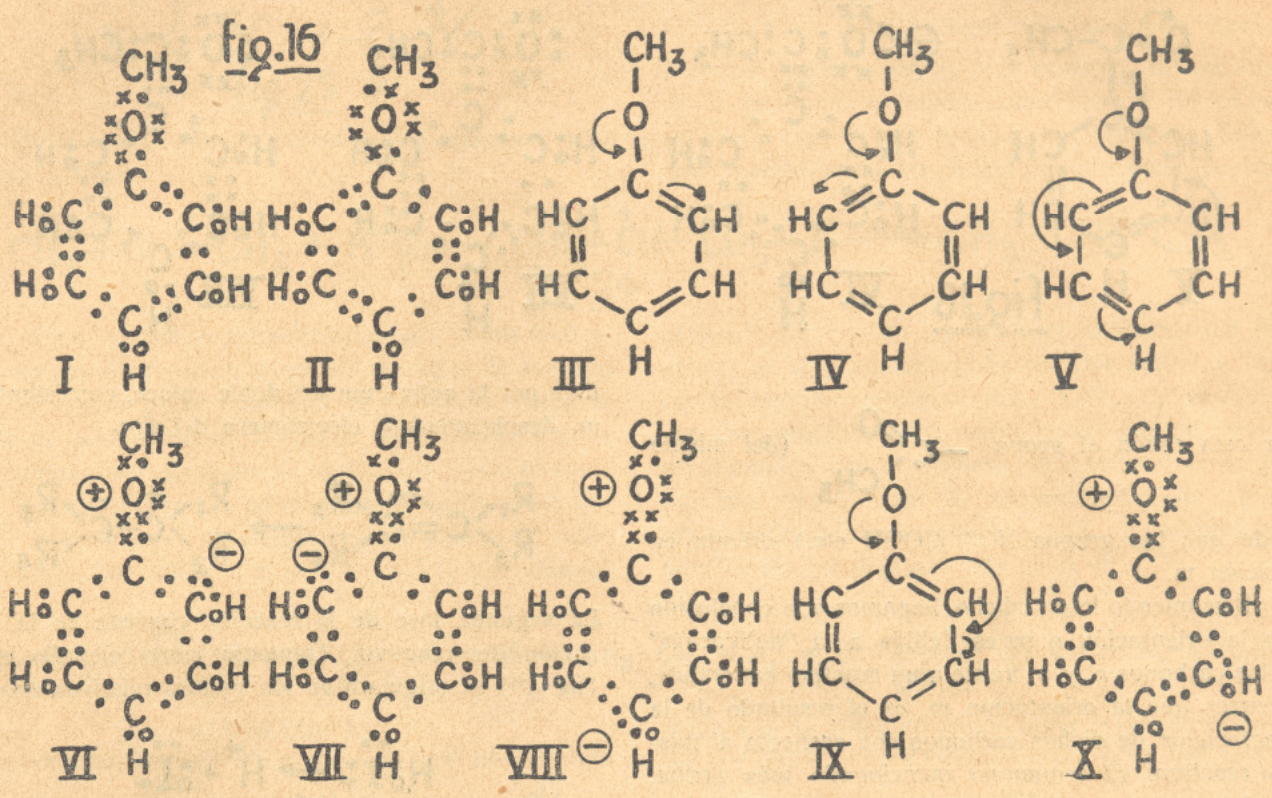
Las tentativas en el sentido de interpretar estos fenómenos en términos del carácter polar de A, han fracasado. Considerando que las tres principales reacciones de sustitución en el núcleo bencénico (nitración, sulfonación y halogenación) consisten en el ataque de un reactivo cationóide, los grupos electrón repulsivos: $—CH^3$ $—NH^2$ etc. deberían acelerar la sustitución y los grupos electrón atractivos: $—NO^2$, $—SO^3H$ etc. deberían retardarla. Los primeros orientan en o.p. y los segundos en m. Efectivamente, se ha observado que la sustitución en o.p. es más rápida que en m. Compárese, p.ej. la lenta m. nitración del nitrobenceno con la formación instantánea de la 2, 4, 6, tribromoanilina. De este modo la sustitución o.p. parecería ser debida al efecto acelerador de grupos electrón repulsivos y la sustitución m. al efecto retardador de grupos electrón atractivos. La insuficiencia de esta interpretación es evidente, ya que no explica la preferencia para determinadas posiciones en un caso y en el otro. Además muchos grupos orientan en contradicción con su caracter polar. P.ej. los halógenos son fuertemente electrón atractivos y a pesar de ello orientan en o.p.

Con el fin de poder explicar satisfactoriamente la sustitución aromática, además del factor polar inductivo, debemos hacer intervenir otro factor, **inde-**

pendiente del primero. En un principio, la naturaleza de este segundo factor se trataba de interpretar en términos de la teoría de las polaridades alternadas de Fry y Vorländer (véase: Zappi, Tratado de Q. Orgánica, págs. 131-134), pero actualmente, de acuerdo con la teoría de Robinson y Lapworth, se considera que dicho factor consiste en el efecto de los desplazamientos electrómeros que pueden tener lugar en un derivado monosustituído del benceno. Vamos a considerar por separado los posibles desplazamientos electrómeros en el caso de grupos que orientan en o.p. y en el de los que orientan en m.

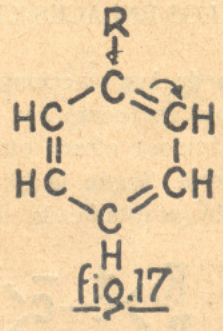
A. GRUPOS QUE ORIENTAN EN O.P.

Estos grupos (inclusive los halógenos) tienen la propiedad común de poseer electrones no compartidos



("lone pairs") que originan desplazamientos electrómeros, ilustrados en III. IV. y V. dando lugar a VI. VII. y VIII. respectivamente. (Tomamos como ejemplo el fenil-oxi-metan I. y II.) La verdadera estructura de la molécula es una estructura de resonancia entre I. II. VI. VII. y VIII. y como consecuencia la "disponibilidad" electrónica de los carbonos en las posiciones o. y p. aumenta por lo cual un reactivo cationóide atacará preferentemente los carbonos en estas posiciones. Conviene recordar que las cargas desarrolladas en estos carbonos no son cargas totales, sino que debido a la participación de I. y II. en la resonancia, son sólo "diferenciales de carga" representados por δ^+ y δ^- Debe destacarse además que un desplazamiento electrómero del tipo IX. dando lugar a X. con un carbono activado en m. no puede tener lugar, ya que implicaría un carbono con una órbita exterior de 10 electrones, lo que en el caso de este elemento es imposible. He aquí la explicación sucinta del poder orientador o. p. del grupo —OCH^3 Las mismas consideraciones se pueden aplicar a los demás grupos que orientan en estas posiciones.

Los grupos —R (alkilo) que no tienen electrones no compartidos y a pesar de ello orientan en o. p. dan lugar a desplazamientos análogos, debido a la inducción producida por su caracter electrón repulsivo. (fig. 17) El poder orientador o. p. de estos grupos



ofrece así un hermoso ejemplo de la influencia combinada de la polaridad y electromería en la sustitución aromática.

B. GRUPOS QUE ORIENTAN EN META

Los desplazamientos electrómeros que tienen lugar en estos casos, son del mismo caracter pero de sentido contrario. Tomando como ejemplo la acetofenona (I. y II.) pueden producirse los desplazamientos indicados en III. IV. y V. dando lugar a VI. VII. y VIII. respectivamente. En virtud de la resonancia entre I. II. VI. VII. y VIII. los carbonos o. y p. quedan deactivados frente a un reactivo cationóide, mientras que los carbonos m. permanecen inalterados.

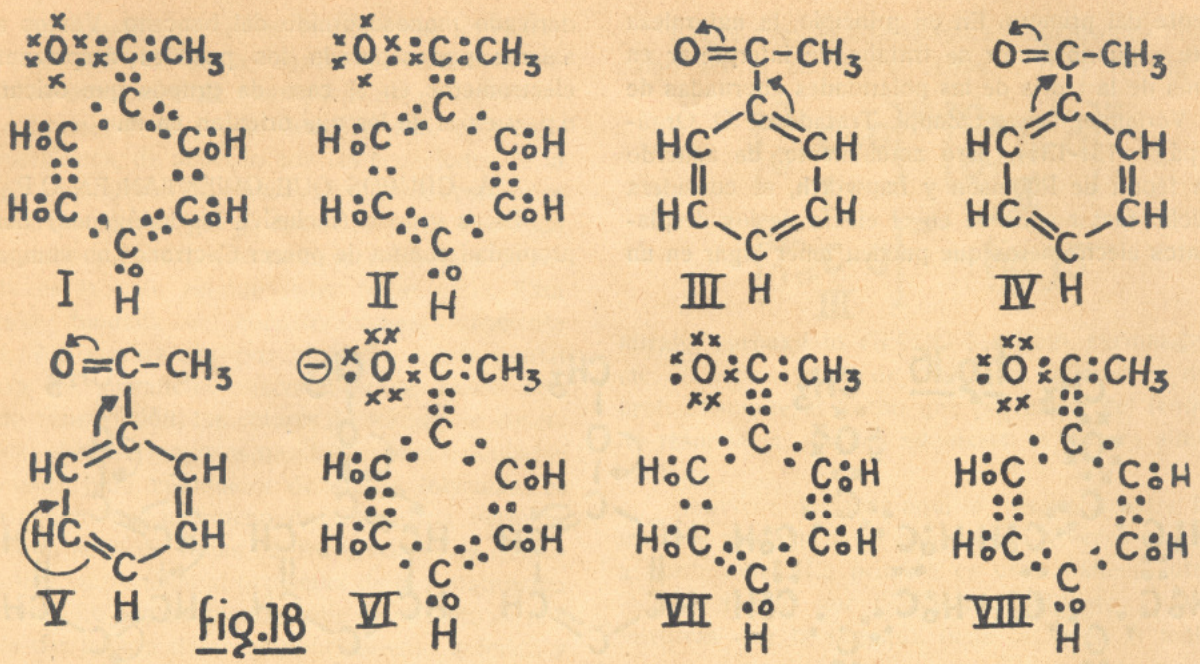


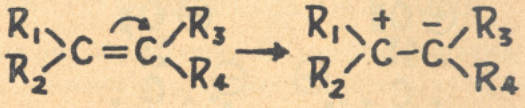
fig.18

Por esta razón el grupo $-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow CH_3\end{smallmatrix}$ (del mismo modo que los grupos NO^2, COOH etc.) orienta en posición m.

Resumiendo lo antedicho, llegamos a la conclusión que la orientación o. p. es debida a la "activación" de los carbonos o. y p. frente a un reactivo cationóide, mientras que la orientación m. es el resultado de la deactivación de dichos carbonos con respecto al mismo reactivo. El fenómeno mencionado más arriba, consistente en que la sustitución meta es más lenta que la orto-para, confirma esta conclusión.

ADICiON A LOS ENLACES ETILENICOS

El mecanismo de las reacciones de adición que presentan estos enlaces (como ser la adición de halógenos o de hidrácidos) ofrece otro ejemplo interesante de electromería. Según la hipótesis de Lowry, hoy universalmente aceptada, la adición es precedida por la activación del doble enlace, consistente en un desplazamiento electrómero del tipo



La segunda fase de la reacción consiste en la ionización del reactivo. Tomando como ejemplo el HI (fig. 19) se originará un ión yoduro relativamente es-

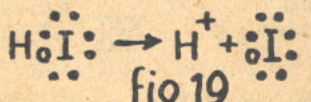


fig.19

table y un protón que al estado libre es inestable y por su gran tendencia a la coordinación sobre átomos de polaridad negativa es un reactivo típicamente cationóide. De este modo, la fase crítica de la reacción consiste precisamente en la fijación del H^+ sobre aquel carbono que en virtud de desplazamiento electrómero que tuvo lugar, había adquirido polaridad negativa (fig. 20). La adición a los enlaces etilénicos

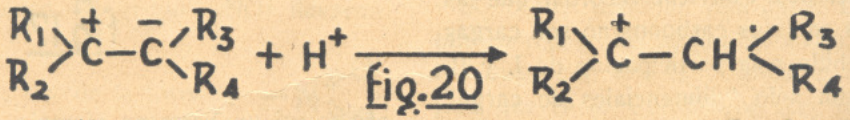


fig.20

es por lo tanto una reacción de caracter cationóide. Finalmente ,en la tercera fase, se adiciona el I-, dando lugar al compuesto de adición definitivo (fig. 21).

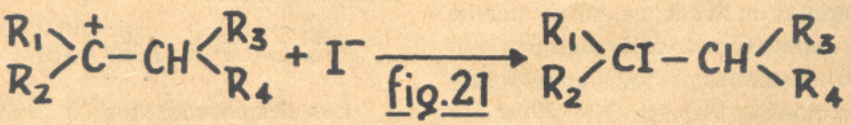
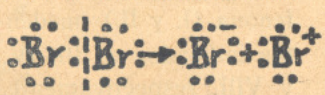
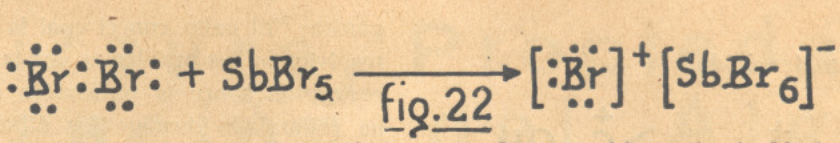


fig.21

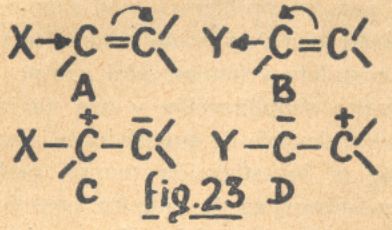
Los halógenos se adicionan exactamente en la misma forma que los hidrácidos, debido a la ionización transitoria del enlace covalente



La introducción de los halógenos en el núcleo aromático es precedida por una ionización análoga. Dicha ionización es facilitada por la acción de catalizadores p.ej. $SbBr^5$ que dan lugar a la formación transitoria de complejos, (fig. 22) mecanismo completo: véase en Zappi: (Tratado de Q.Org.pág.129) Naturalmente, la dirección del desplazamiento electrómero inicial dependerá del caracter polar de los grupos unidos al enlace etilénico. Así, un grupo electrón repulsivo X originará un desplazamiento ilustrado en A

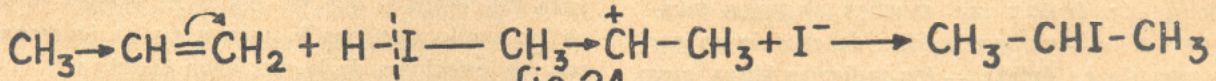


(fig.23) mientras que en el caso de un grupo electrón atractivo Y, el desplazamiento tendrá lugar en

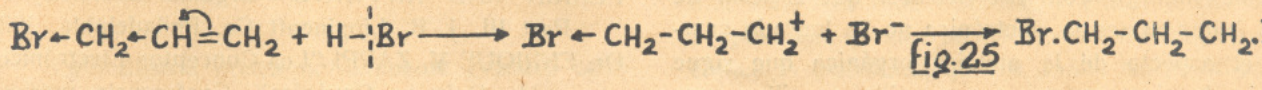


sentido contrario (B) originándose los dipolos C y D respectivamente.

La conocida regla de Markownikoff ("en la adición de los hidrácidos a los compuestos etilénicos el halógeno se fija en el carbono menos hidrogenado") se puede explicar ahora fácilmente. En efecto: el carbono menos hidrogenado poseerá más grupos alkilo (más grupos electrón repulsivos). Por lo tanto, la activación tendrá lugar de tal modo que este carbono resulte a ser el polo positivo. El mecanismo de la reacción, tomando como ejemplo el propeno, se puede representar como en la figura 24. Claro es que cuando entra en juego la influencia de varios

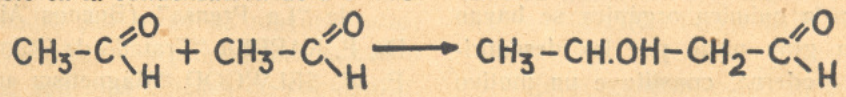


grupos, que no deben ser necesariamente todos alkilos, el desplazamiento electrómero tendrá lugar de acuerdo con el efecto polar resultante y en estos casos la regla de Markownikoff — que se refiere sobre todo a los compuestos etilénicos no sustituídos — no se cumple. P.ej. sustituyendo un hidrógeno metílico del buteno por bromo, obtenemos el bromuro de alilo $Br—CH^2—CH=CH^2$ En este compuesto el desplazamiento de uno de los dobletes etilénicos del doble enlace se verá condicionado por dos factores: el caracter electrón repulsivo del $—CH^2—$ y el caracter electrón atractivo del —Br. Dado que el segundo predomina sobre el primero, el desplazamiento electrómero tendrá lugar de tal modo que la regla de Markownikoff no se cumplirá y el mecanismo de la adición será la representada en la fig. 25

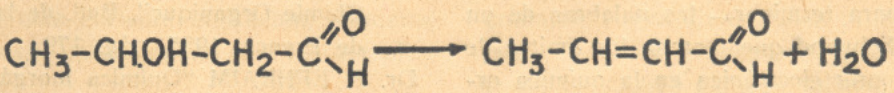


ALDOLIZACION

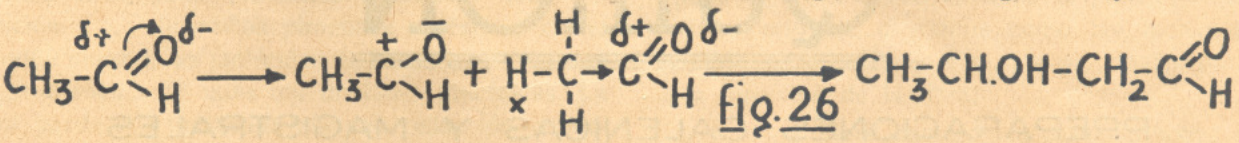
Esta reacción consiste en la condensación de 2 o más moléculas de aldehido dando lugar a un compuesto de función mixta: alcohol-aldehido ("aldol") Por ejemplo:



Muchas veces el aldol obtenido es inestable y por eliminación de agua ("crotonización") origina un aldehido no saturado:

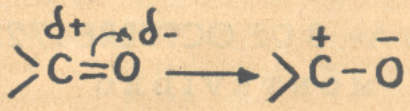


La característica común de todas las reacciones de aldolización consiste en que el reactivo posee un hidrógeno "flojo" debido a la proximidad de un átomo de caracter electrón atractivo. Este hidrógeno se desligará fácilmente en forma de protón coordinándose en el acto al oxígeno carbonílico, que debido a la activación previa del grupo $>\overset{\delta+}{C}=\overset{\delta-}{O}$ adquiere completamente uno de los dobletes pertenecientes al doble enlace. La ya ilustrada condensación de dos moléculas de acetaldehido se puede interpretar ahora, de acuerdo con el mecanismo electrónico, representado en la fig. 26. El hidrógeno "flojo" es en este



caso el marcado con x. Este hidrógeno se desprenderá fácilmente en forma de protón, debido a la influencia electrón atractiva del carbono carbonílico.

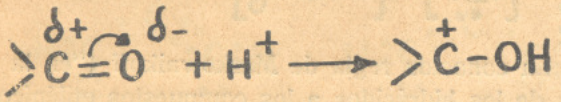
Las condensaciones aldólicas y crotónicas como también otras reacciones que tienen lugar con un mecanismo análogo p.ej. las sintesis de Perkin y de Knoevenagel ("Síntesis Malónica") para la obtención de ácidos no saturados (véase: Dr. P. Karrer. Tratado de Q. Org. pág. 231 ed. española 1941) tienen la característica común de ser reacciones catalizadas. El catalizador puede ser de caracter ácido o básico y su papel consiste probablemente en la activación completa del grupo carbonilo:



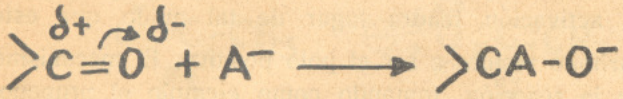
por la formación de compuestos de coordinación in-

termediarios.

1. Si es de caracter ácido:



2. Si es de caracter básico. (P.ej. un carbonato o acetato alcalino, en general: una sal que por hidrólisis dé elevada concentración de anión intestable (A-) capaz de coordinarse.



El éxito con el cual la química orgánica ha logrado explicar sus fenómenos en términos electrónicos, se podría ilustrar con muchos ejemplos más. Citaremos sólo — ya que la falta de espacio no permite exponerlo en detalle — los radicales libres, cuyo paramagnetismo revela que tienen un número impar de electrones y cuya estabilidad se puede explicar con las grandes posibilidades de resonancia que ofrecen p.ej. los tres grupos fenilo en el trifenilmetano; los compuestos que contienen elementos con valencias "anormales" (óxido de carbono, carbilaminas, etc.) los cuales hoy día — gracias a medidas de paracoro y de momentos dipolares — tienen su fórmula de constitución perfectamente establecida.

Sin embargo, conviene destacar que a pesar de estos éxitos, la teoría electrónica no ha logrado cambiar el aspecto de la química orgánica que sigue trabajando siempre con sus propios, sencillos conceptos y procedimientos. El hecho que las intuiciones de los fundadores de la química orgánica se hayan visto confirmadas en gran parte por los descubrimientos de la física moderna, constituye un motivo más para admirar el genio de aquellos grandes investigadores.

Citaremos —para terminar— las palabras de un autor inglés, Hinshelwood que marcan los límites de aplicación de la teoría electrónica en la química orgánica: "El éxito con el cual la química orgánica iba resolviendo sus problemas con la ayuda de sus propios conceptos sobre la naturaleza de la unión química, ha estimulado durante los últimos años la tentativa de transferir estos conceptos al lenguaje de la mecánica cuántica. Mas, conviene recordar desde un principio que aun los problemas más simples de la química orgánica son demasiado complejos para un tratamiento completo y fundamental que no esté basado sobre drástica simplificación y que no implique una cantidad considerable de suposiciones. Por esta razón difícilmente la investigación teórica podrá predecir nuevos fenómenos en la química orgánica. Sin embargo, es motivo de satisfacción que los fenómenos conocidos se pueden describir en términos aceptables para los físicos y que las reglas se pueden formular en un modo que por lo menos no es incompatible con los principios de la mecánica cuántica."

— BIBLIOGRAFIA —

H. B. WATSON. "Modern Theories of Organic Chemistry". Oxford University Press. 1937,

A. BERNTHSEN y J. J. SUDBOROUGH "A textbook of Organic Chemistry". Blackie y Son Ltd. 1941

Dr. ENRIQUE V. ZAPPI "Tratado de Química Orgánica" Tomo II, primera parte.

V. GRIGNARD "Traité de Chimie Organique"

PERKIN AND KIPPING'S "Organic Chemistry". Part III. J. B. Lippincott Co. Philadelphia. 1934

Dr. ENRIQUE V. ZAPPI "Los Conceptos Electrónicos en la Química Orgánica". Conferencia pronunciada en el Instituto Popular de Conferencias de "La Prensa" (Buenos Aires)

Dr. P. KARRER "Tratado de Química Orgánica" 1941

P. W. SELWOOD "Magnetism and Molecular Structure" Journal of Chem. Education, 1942 Nº 4

V. RASUMOVSKIJ "La Théorie Electronique et la Chimie Organique". Bull. de la Société Chimique de France. 1935. pág. 179

Dr. F. EPHRAIM "Química Inorgánica" 1941

LABORATORIOS

QUIRON

PREPARACIONES GALENICAS Y MAGISTRALES

ESPECIALIDADES FARMACEUTICAS

JOSE J. VALLARINO S. C.

2720 Av. 8 DE OCTUBRE 2722

MONTEVIDEO