

El profesor Harold Kwart, de la Universidad de Delaware, Delaware, E. U. A., estuvo como profesor visitante en el Instituto de Química durante el mes de agosto de 1970. Uno de los temas que trató, es el que a continuación se publica. Traducción de A. Sandoval y H. J. Flores. Dibujos de F. Walls.

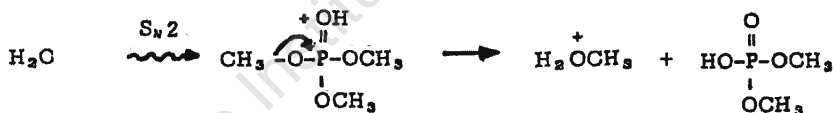
Bol. Inst. Quím. Univ. Nacl. Autón. Méx., 22, 204-220 (1970).

PSEUDO - ROTACION

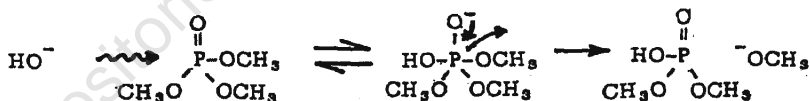
I. Introducción. Observaciones que constituyen la base para esta discusión:

A. Anteriormente se consideraban los siguientes mecanismos para la hidrólisis ácida y básica de los ésteres fosfóricos.

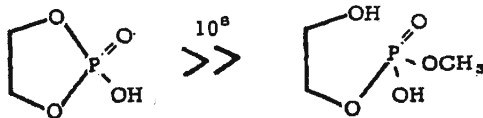
En medio ácido:



En medio básico:



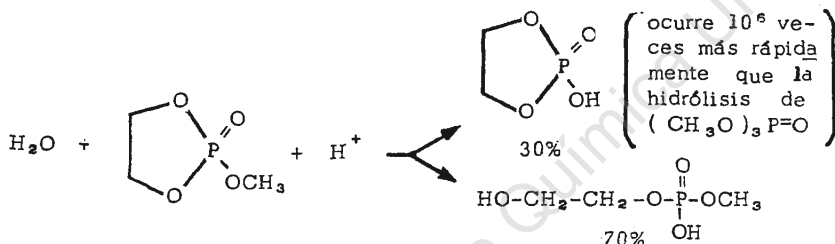
B. La hidrólisis del éster cíclico, fosfato de etileno, es mucho más rápida que la del fosfato acíclico:



C. En presencia de agua marcada con ^{18}O (que se representa por O^*), el intercambio ocurre a una velocidad mucho mayor que la hidrólisis :



D. Puede ocurrir una proporción apreciable de hidrólisis sin que haya apertura del anillo:



II . Objetivos . Pregunta importante. que se debe. hacer:

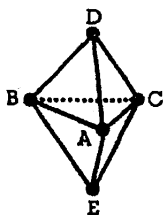
Aunque en un fosfato cíclico, el esfuerzo que imparte el anillo puede actuar produciendo su rápida apertura, ¿ cómo es posible que tal esfuerzo (o cualquier otro, característico de un anillo), produzca la aceleración de la hidrólisis sin que se produzca la apertura del anillo?

La explicación que encontraremos finalmente, es que la hidrólisis externa al anillo (como por ejemplo, en el grupo $-\text{CH}_3$

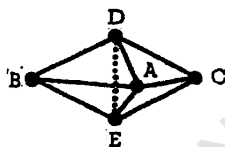
de $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{P} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{OCH}_3 \end{array}$), la hidrólisis se lleva a cabo por medio de la pseu-

do-rotación entre intermediarios con configuración de bipirámides trigonales,

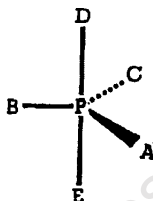
III . Definición de pseudo - rotación. Es el proceso en el que una bipirámide trigonal se transforma en otra, por medio de la deformación de los ángulos de las ligaduras, en tal forma, que parece como si se les hiciera girar 90° respecto a una de las ligaduras interatómicas:



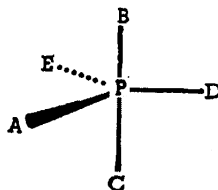
Pirámide trigonal. ABC están en un plano horizontal



Nueva bipirámide trigonal que parece haberse formado por un giro de 90° respecto a una ligadura A-P que se considera como pivote. ADE están en un plano vertical.

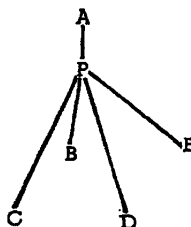
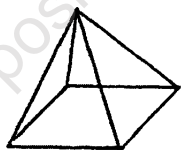


ligaduras planares: AP, BP, CP
ligaduras apicales: DP, EP

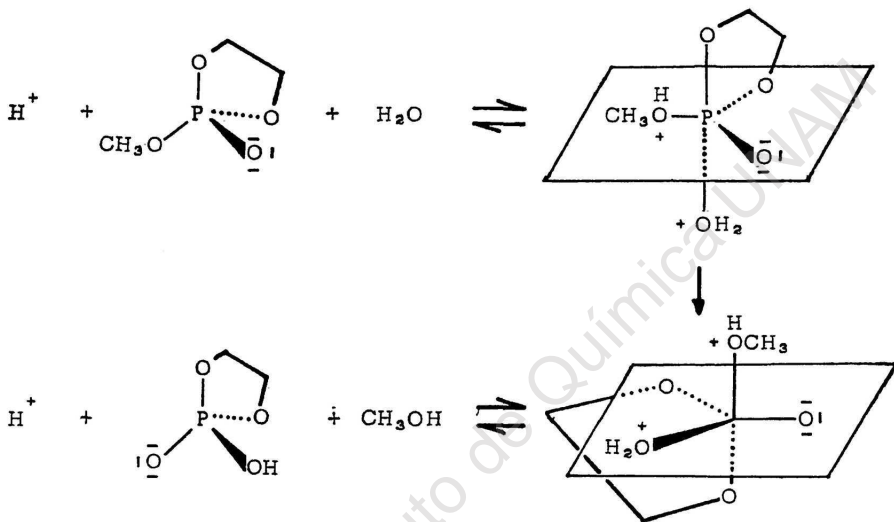


ligaduras planares: AP, DP, EP
ligaduras apicales: BP, CP

Las bipirámides trigonales son estados de transición derivadas de pirámides tetragonales más estables:

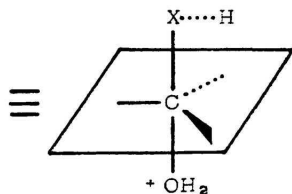
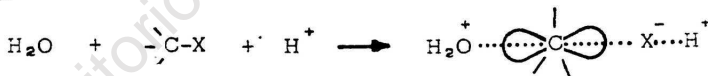


IV . Se puede entonces postular la hidrólisis del fosfato de metileno en la siguiente forma:

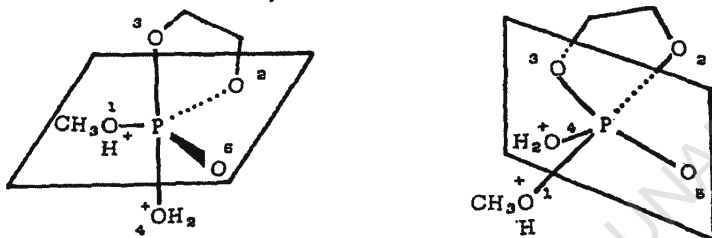


Estos eventos se pueden explicar en la siguiente forma:

A.- Ataque de H^+ y H_2O , en forma similar a un estado de transición S_N2



B.- Efectuando entonces la pseudorotación



a) La ligadura pivote (5) permanece inalterada.

b) Las ligaduras apicales (3) y (4) se flexionan, convirtiéndose en ligaduras planares más cortas.

c) Las ligaduras (1) y (2), se flexionan hacia afuera, convirtiéndose en ligaduras apicales más largas.

Se sugiere a los lectores que lleven a cabo los movimientos descritos, utilizando un modelo de alambre suave, con el que puedan llevar a cabo esas deformaciones.

Resumiendo :

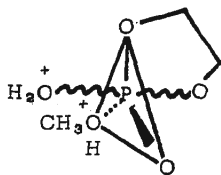
A.- El anillo de 5 miembros ocupa una ligadura planar y una apical en la bipirámide trigonal del estado de transición.

B.- La pseudo-rotación se efectúa entre las dos ligaduras más iónicas con respecto a la ligadura del oxígeno del fosforilo (que se ha considerado pivote).

C.- Esta ligadura pivote permanece en el plano, pero las otras dos (1) y (2) se convierten en apicales.

D.- Las ligaduras apicales (3) y (4) se vuelven planares.

E.- Cuando la hidrólisis ocasiona apertura del anillo, no se requiere un proceso de pseudo-rotación, sino que es semejante a una reacción de tipo S_N2 en la que la línea ondulada significa la formación y ruptura de las ligaduras:



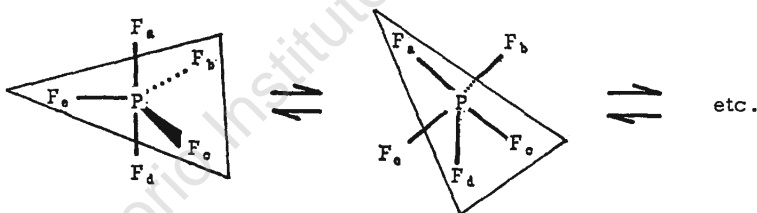
Ahora estudiaremos la evidencia que apoya la existencia de la pseudo-rotación, con la que se explica la hidrólisis rápida del $-OCH_3$ externo al anillo, así como otra serie de reacciones interesantes.

V. Antecedentes de la pseudo-rotación.

A. Los alquilfluorofosforanos.

1.- El PF_5 tiene una estructura de bipirámide trigonal, pero su rmn muestra solamente un tipo de F en forma de doblete con $J_{P-F} = 1010$ Hz.

2.- Esto se explica por medio de un rápido equilibrio a través de pseudo-rotaciones.



B.- Muetterties y Schmutzler han encontrado lo siguiente:

1.- El CH_3PF_4 da un solo tipo de F en la rmn .

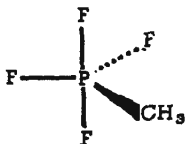
2.- El $(CH_3)_2PF_3$ muestra sólo un tipo de CH_3 , pero dos tipos diferentes de F, en proporción 2 : 1.

3.- El $(CH_3)_3PF_2$ muestra un tipo de CH_3 y de F.

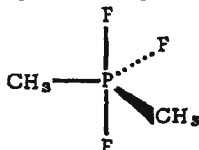
Dichos autores explican los hechos anteriores mediante las siguientes suposiciones:

■.- El metilo prefiere ser planar .

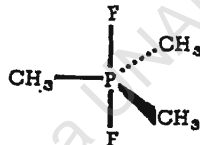
■.- El F puede ser planar o apical.



Con el CH_3 como pivote, se efectúa una pseudo-rotación rápida, que intercambia los F de planares a apicales.



No hay pseudo-rotación, ya que al metilo "no le gusta" ser apical.



No hay pseudo-rotación por la misma razón.

Estas configuraciones han sido comprobadas mediante medidas de difracción electrónica.

C.- Racionalización de la hipótesis de Muetterties y Schmutzler:

1.- Los grupos más electronegativos prefieren las posiciones apicales.

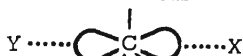
2.- Los grupos menos polares pueden ocupar solamente las posiciones planares. Esto explica por qué la pseudo-rotación está inhibida en los dialquil y trialquilfluorofosforanos, en los que solamente un CH_3 puede ser el pivote.

3.- La posición de los sustituyentes, no depende tanto de su tamaño como de su polaridad.

4.- Las razones teóricas para colocar a los sustituyentes más polares en las posiciones apicales, se debe a que los orbitales P_z y d_{z^2} , están dirigidos en tal forma en el espacio, que pueden proporcionar una buena sobreposición con los orbitales de los átomos polares

que atraen electrones del fósforo. Además, los orbitales planares sp^2 del fósforo, debido a su carácter s , se unirán mejor a los átomos que puedan cederle electrones, o que al menos no se los atraigan.

Estos argumentos se pueden aplicar, también, al estado de transición S_N2 en el átomo de carbono:

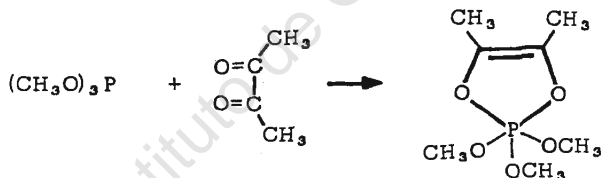


átomo de carbono trigonal en el que las ligaduras planares son orbitales sp^2 .

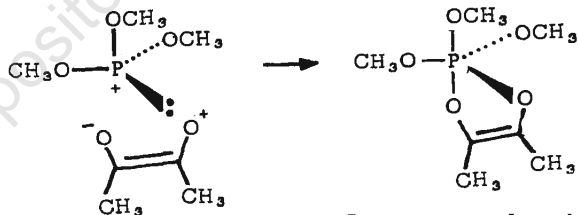
utilizando solamente el orbital p_z -- en la relación axial.

D.- Alquioxifosforanos.

1.- Preparación :

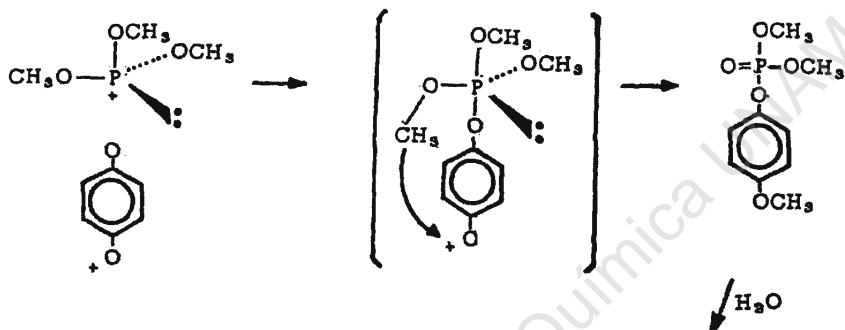


Esta reacción de reducción puede ser visualizada como la forma resonante dipolar del biacetilo, uniéndose a una forma bipiramidal trigonal incipiente del fosfato de metilo.



Estructura confirmada por rayos X.

Una reacción similar ocurre entre el trimetilfosfito y la quinona (en su forma híbrida dipolar), en la siguiente forma:



Eteres
monoalquilados de hidro-
quinona

Es un excelente método para preparar estos compuestos.

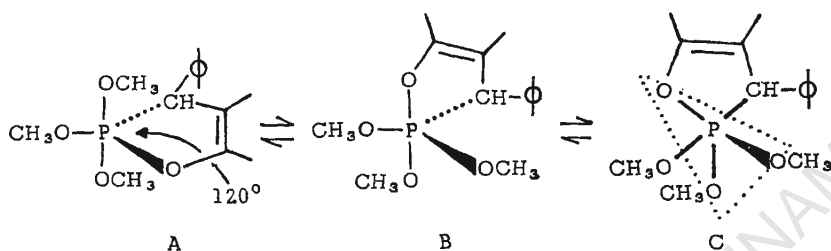
2.- Características.

La r_mn muestra aun a -100° , un solo tipo de OCH_3 . Por analogía con el PF_5 , se esperaría un solo tipo de OCH_3 si existiera pseudo - rotación.

3.- Consideraciones.

a) Los compuestos con anillos de cinco miembros están más restringidos que los alquilfluorofosforanos por razones de baja electronegatividad del carbono, como se discutió anteriormente.

b) Considérese la estructura en la que el grupo alquilo ocupa solamente una posición planar.



c) Pasar de B a A involucra la expansión a 120° del ángulo de unión, lo cual aumenta la tensión.

d) Pasar de B a C involucraría la colocación de un grupo metilo en una posición apical prohibida.

e) En apoyo de estos argumentos, se encuentra que B muestra una sola señal de OCH_3 en la rnmn, pero dependiente de la temperatura: a baja temperatura, la molécula queda rígida en forma de bipirámide trigonal, observándose dos señales con $J_{\text{P}-\text{CH}_3}$ apical de 10.5 Hz y $J_{\text{P}-\text{CH}_3}$ planar de 13.5 Hz, en lugar de la constante de acoplamiento que se obtiene normalmente, para una señal única, con J de 12.4 Hz.

f) A baja temperatura, las áreas de las señales de los tres grupos OCH_3 , están en relación 1 a 2, que corresponde a uno apical y a dos planares (estructura B).

g) Las señales a baja temperatura de los tres grupos metoxilo, están separadas debido al medio diferente en que se encuentran los dos OCH_3 planares diferentes, a su vez, del OCH_3 apical.

h) A temperaturas mayores, se nota una ligera contribución de la sustancia A, que se encuentra en pequeña cantidad.

4.- Las reglas de preferencia para la estructura de los fosforanos (compuestos de fósforo pentacoordinados),

se pueden resumir así:

a) Los átomos o grupos más polares ocupan, de preferencia, las posiciones apicales, y los menos polares, las posiciones planares.

b) Los anillos de cinco miembros se colocan utilizando una posición planar y una apical.

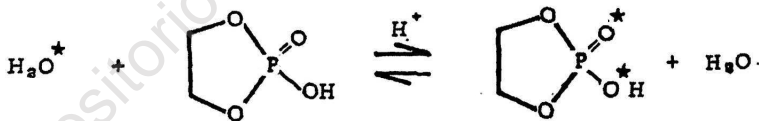
c) Mientras que el $(\text{CH}_3)_2\text{PF}_3$ muestra una sola conformación, los oxifosforanos pueden pseudo-rotar a temperatura ambiente. Sus estructuras quedan rígidas a -70° .

d) Es probable que al producirse un equilibrio de los grupos OCH_3 por pseudo-rotación, se lleve a cabo pasando a través de la estructura A que es de alta energía, en forma similar a dos formas de silla del ciclohexano que se equilibran a través de una forma de bote de alta energía.

Hidrólisis de fosfatos (continuación) .

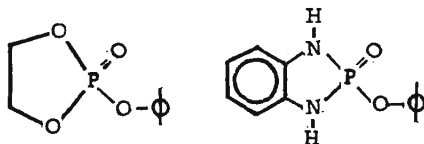
I.- Hidrólisis que no involucran al anillo de los fosfatos de etileno.

A.- Observación clave: acompañando a la hidrólisis, hay un intercambio isotópico rápido

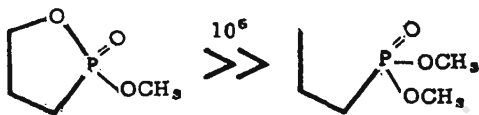


Sin embargo, la hidrólisis es 5 veces más rápida que el intercambio isotópico, pero éste es 2×10^7 veces más rápido que la hidrólisis en el caso del $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{PO}_2\text{H}$

B.- Otros ejemplos en los que la hidrólisis es casi tan rápida como el intercambio:

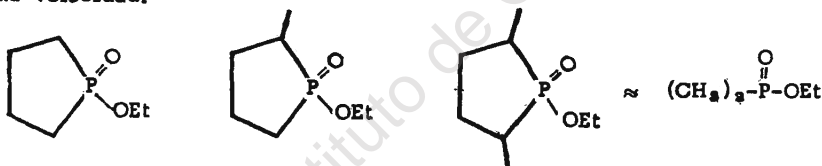


C.- En los siguientes ejemplos se abre exclusivamente



fostonato de propileno

D.- No todos los ésteres cíclicos de 5 miembros se hidrolizan a la misma velocidad:



Los fosfinatos, tanto cíclicos como acíclicos se hidrolizan con la misma velocidad, aproximadamente.

E.- De las consideraciones anteriores, surgen estas preguntas:

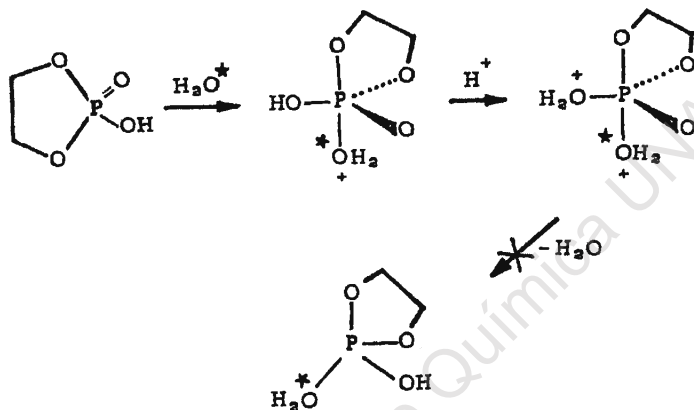
▲ ¿Cuál es la energía que provoca la hidrólisis externa al anillo?

▲ ¿Por qué no hay hidrólisis acelerada de los ésteres externos al anillo en los fostonatos y fostonatos?

Consideraciones sobre la reversibilidad microscópica.

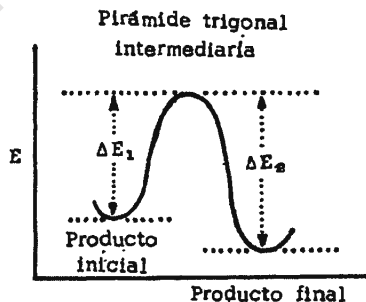
A.- Cuando el fosfato ácido de etileno se somete a un intercambio ácido

con agua marcada (hidrólisis catalizada por ácido), se supone que se adiciona una molécula de agua al fósforo, para formar la bipirámide trigonal en la que el anillo ocupa una posición apical y otra planar.



B.- La razón para que (I) no sea un intermediario adecuado en el intercambio de oxígeno, es que requeriría que una molécula de agua marcada entrara a la posición apical, y que otra se separara de la posición planar.

C.- Esto violaría la reversibilidad microscópica, ya que la ligadura apical $P-O$, es de diferente longitud y energía que la ligadura $P-O$ planar. Considérese el siguiente diagrama de energía para tal cambio, que es contrario a la segunda ley de la termodinámica:

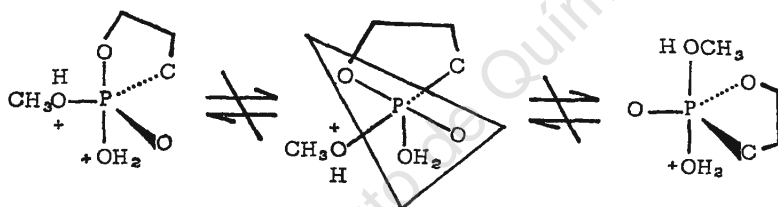


ΔE_1 = energía absorbida inicialmente por la molécula para efectuar la unión P-^{1º}O apical, con la formación de la bipirámide trigonal intermediaria.

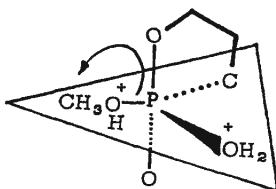
ΔE_2 = energía involucrada en la ruptura de la ligadura P - O planar, con la formación del producto.

$\Delta E_1 \neq \Delta E_2$, aun cuando el producto inicial y el final son compuestos fosforados tetracovalentes del mismo tipo, lo cual es contrario a la segunda ley de la termodinámica.

D.- Considérese el caso del fostonato que no puede sufrir pseudo - rotación sin violar la regla de preferencia:

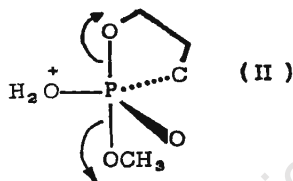


1) Si el grupo que entra y el que sale tuvieran que ser planares, se obtendría exclusivamente la apertura del anillo con la hidrólisis del fostonato



2) Sin embargo, la razón para que el fostonato dé exclusivamente la apertura del anillo, es que la pseudo - rotación está prohibida por la regla de preferencia. Este razonamiento se puede percibir mejor en la siguiente forma: Si las ligaduras planares y apicales tuvieran la mis-

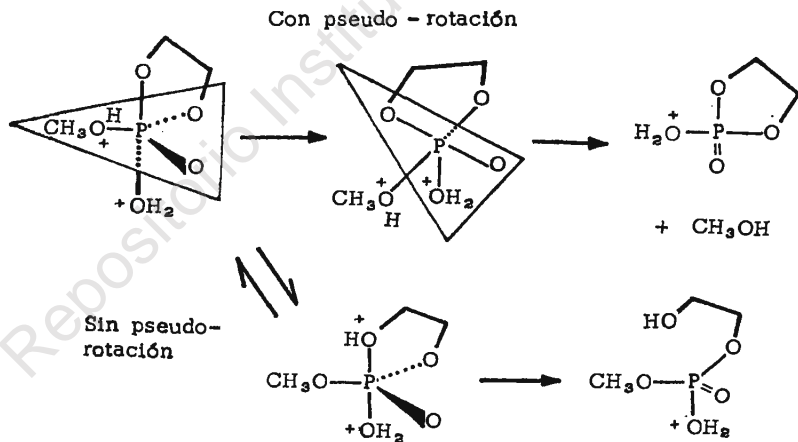
ma energía y, por lo tanto si el agua pudiera entrar y salir por las posiciones planares y apicales (y por lo tanto lo mismo podría hacer en CH_3OH), esto sería contrario a la química de la hidrólisis del fosfonato que requiere, exclusivamente, la apertura del anillo. Así, si pudiéramos obtener



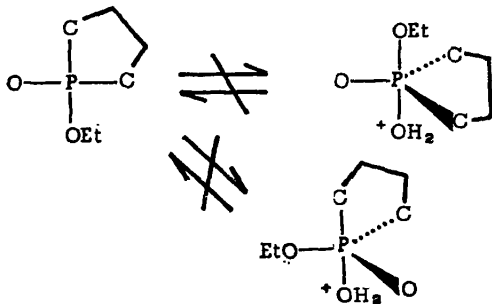
deberíamos esperar expulsión de metanol así como apertura del anillo, ya que las dos ligaduras apicales en II deberían de ser equivalentes.

Conclusiones Adicionales.

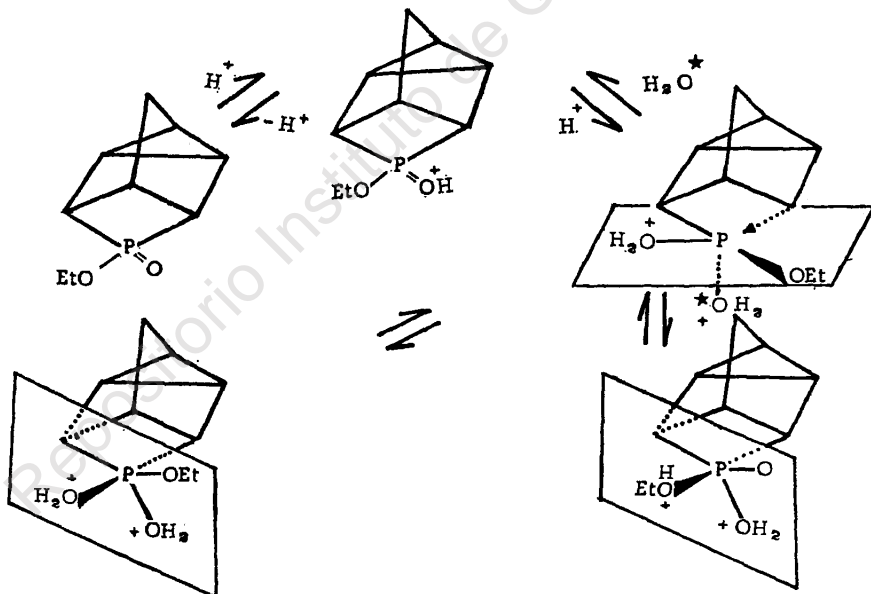
A.- En la hidrólisis de fosfatos puede, y en algunos casos debe ocurrir una pseudo-rotación, para que se puedan explicar los resultados:



B.- La velocidad de hidrólisis del fosfinato es baja (a diferencia del fostonato y del fosfato), por que no puede formar bpirámides trigonales.



C.- Pero los fosfinatos cíclicos que están fuertemente tensionados, sí se intercambian con agua marcada y se hidrolizan rápidamente:



N O T A

ESTA SERIE DE CONFERENCIAS
ESTA BASADA, FUNDAMENTAL-
MENTE, EN EL TRABAJO DE
F. H. WESTHEIMER Y COLABO-
RADORES, REVISADO RECIENTE-
MENTE EN Accounts of Che-
mical Research, 1,70 (1968).

Repositorio Instituto de Química UNAM