

REFLEXIONS SOBRE LA REACCIÓ QUÍMICA ELEMENTAL*

per

JOSEP CASTELLS I GUARDIOLA

Per costum, probablement originat en la nostra organització sensorial, distingim, en la realitat de la qual formem part, la matèria i l'energia, i, dins la matèria, distingim classes de matèria, o *espècies químiques*, o *observables materials*, com també podríem anomenar les matèries de natura diferent.

Ara bé, en el context de qualsevol teoria microcòsmica de la matèria, a cada observable material correspon una entitat microcòsmica representativa: a l'aigua, la molècula H_2O ; al clor, la molècula Cl_2 ; etc.

Els canvis que qualifiquem de químics, és a dir, les reaccions químiques, es caracteritzen perquè, en ells, —a diferència d'allò que s'esdevé en els canvis físics— s'observa macroscòpicament el pas d'un observable material a un altre observable material; dins una teoria microcòsmica interpretativa, l'observació macroscòpica és la manifestació de la reacció química microcòsmica, i aquesta admetem que no és altra cosa sinó la reorganització elèctrica que té lloc en les entitats microcòsmiques representatives.

El «perquè» tenen lloc les reaccions químiques, ho contesta el Segon Principi de Termodinàmica, de la mateixa manera que és ell l'encarregat de contestar qualsevol altre «perquè». En esquema, dividim l'«univers» de l'esdeveniment en estudi en «el sistema» i «els seus voltants», i postulem que l'entropia del conjunt (és a dir, l'entropia de l'univers de l'esdeveniment) *ha d'augmentar*. Generalment, aquest augment s'aconsegueix, diguem-ne indirectament, mitjançant la disminució de l'energia del sistema, i d'ací ve la importància fonamental que donem al balanç d'energia del sistema.

Però avui no m'ocuparé del «perquè» tenen lloc les reaccions químiques, sinó del *com*.

* Conferència pronunciada el 26 d'octubre de 1977, a la Facultat de Química, de la Universitat de Barcelona, en motiu de la inauguració de curs de la Secció de Química de la SCCFQM.

Sabem ara que fins i tot moltes reaccions aparentment simples són, en realitat, processos complexos que impliquen un mecanisme, una seqüència d'esdeveniments en la qual els productes formats en un esdeveniment actuen de reactius de l'esdeveniment següent, i així successivament fins arribar a l'estat final definitiu.

En un mecanisme ideal, els passos o esdeveniments de la seqüència han d'ésser reaccions elementals, que podem definir com canvis o esdeveniments químicament irreduïbles, és a dir, *no* descomponibles —experimentalment o conceptualment— en una seqüència d'esdeveniments més simples, en els quals intervindrien observables materials diferents dels «reactius» i «productes».

En una reacció elemental es passa doncs, macroscòpicament, d'uns observables materials a uns altres, sense intervenció d'observables materials intermedis.

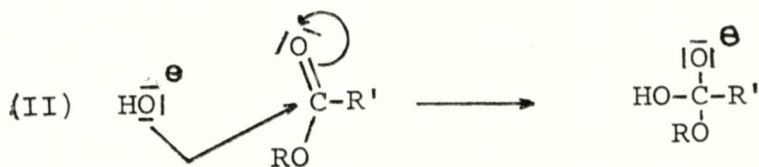
En la seva vessant microcòsmica, podem definir la reacció elemental com un canvi concertat en el qual es passa directament d'un estat estable o estacionari inicial, que correspon a les entitats microcòsmiques representatives de determinats observables materials, a un altre estat estable o estacionari final, que correspon a les entitats microcòsmiques representatives d'uns altres observables materials. Escaientment, la reacció química elemental, en la seva vessant microscòmica, podria ésser anomenada *transició química*.

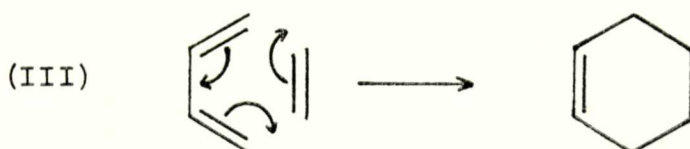
És convenient de distingir tres grans classes de reaccions elementals:

1) Les radicàliques, en les quals hi ha formació homolítica d'un enllaç, generalment acompanyada de la «des-formació» homolítica simultània d'un altre enllaç: (I). Amb l'excusa de la falta de temps i que sempre formen un grup a part, no ens n'ocuparem més.

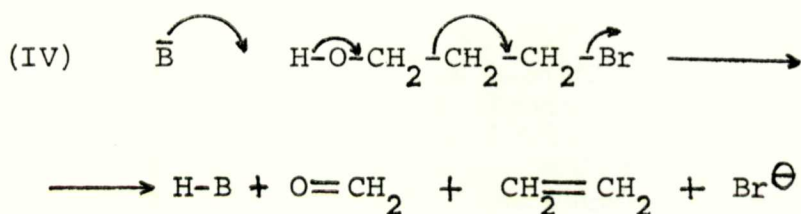
2. Les iòniques, en les quals hi ha formació heterolítica d'un enllaç, generalment acompanyada de la «des-formació» heterolítica simultània d'un altre enllaç: (II).

3. Les pericícliques, en les quals hi ha formació concertada d'enllaços per transferència de parells d'electrons en direcció oposada: (III).

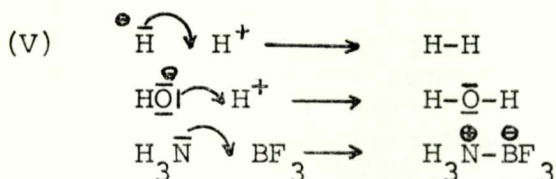




En principi, en una reacció elemental, iònica o pericíclica, poden entrar en joc *un, dos tres, n* parells d'electrons; però (a causa de l'ordenació que, en general, pressuposa una reacció elemental) els factors entròpics del sistema hi són en contra i la probabilitat que s'esdevingui és més petita com més gran es el nombre de parells d'electrons que haurien d'entrar en joc. Així, una reacció en la qual intervinguin quatre parells d'electrons —tret del cas que sigui estrictament intramolecular— és molt improbable (té lloc amb velocitat molt petita pel terme entròpic de l'estat de transició); un exemple de reacció d'aquest tipus seria (IV). Cap a l'esquerra, ja es veu que calen quatre molècules que en un moment donat estiguin reunides i amb la geometria pertinent; cap a la dreta, cal la geometria pertinent perquè els corriments electrònics puguin tenir lloc (en presència d'enzims, el problema és molt diferent).



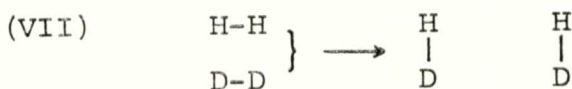
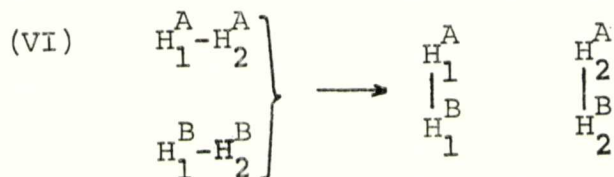
S'esdevé, a més, que la mobilització d'un sol parell d'electrons només té lloc en la formació heterolítica pura d'un enllaç covalent (V) i en algunes transposicions mecanísticament senzilles (com les de Wagner-Meerwein) i, per tant, és més propi, quasi, d'estudiar-la en considerar l'enllaç covalent que en tractar de la reacció química elemental.



En resum, només tractarem de les reaccions elementals en les quals es mobilitzen dos o tres parells d'electrons, que és molt probable que cobreixin més del 95 % del conjunt de reaccions químiques elementals.

Passem ara a comentar l'essència de la reacció química elemental o transició química.

Per discutir les idees bàsiques, em referiré a la reacció (VI). Es tracta d'una reacció pericíclica, en la qual intervien *dos* parells d'electrons, «un parell de cada hidrogen». Experimentalment, ha estat estudiada la reacció (VII) i se sap que és difícil i que no té lloc directament (és a dir, com a reacció elemental).



En primer lloc, m'interessa d'assenyalar que, quan considerem la possibilitat que dues entitats representatives (com és ara D_2 i H_2) evolucionin a unes altres entitats (com és ara $D-H$ i $D-H$), *no té sentit* de considerar-les com a sistemes independents, sense cap interacció, ja que el sol fet de contemplar la possibilitat d'evolució equival a considerar que totes dues entitats formen part d'un sistema conjunt, més complex.

Admesa la possibilitat d'evolució, és més convenient de dir que l'entitat microcòsmica representativa de l'estat inicial és un *sistema de quatre centres*, en un estat vibracional en el qual els dos àtoms d'hidrogen H_1^A i H_2^A (hom considera la reacció (VI)) vibren a una distància d'equilibri de 74 μm ; i els dos àtoms H_1^B i H_2^B vibren també a aquesta distància, però totes les altres distàncies són molt més grans (del l'ordre del nm, posem per cas).

Complementàriament, l'entitat microcòsmica representativa de l'estat final és un sistema de quatre centres, en un estat vibracional en el qual etc, etc.

Per tant, en essència, la reacció química elemental o transició química és, simplement, el pas d'un determinat estat vibracional «límit», dins un determinat estat electrònic d'un sistema policèntric, a un altre estat vibracional «límit», dins el *mateix* estat electrònic.

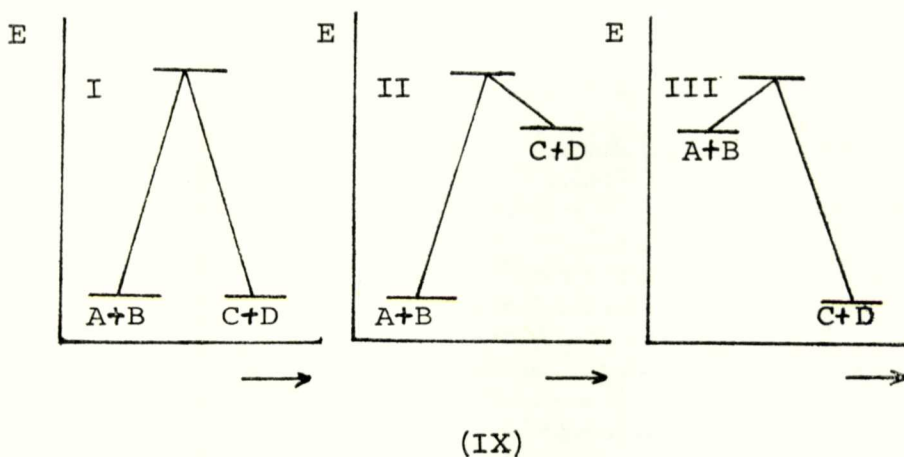
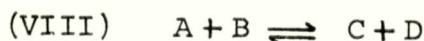
Si «el determinat estat electrònic» és el fonamental (del sistema policèntric), la reacció elemental és del tipus tèrmic, que és l'únic que ens ocuparà.

En les reaccions fotoquímiques, el «determinat estat electrònic» és un es-

tat excitat, que «ha estat preparat» abans que s'iniciï la transició química pròpiament dita.

A continuació ens ocuparem de classificar les transicions químiques en *permeses* i *prohibides*.

En l'estudi de les reaccions elementals, el problema clau és la *velocitat* amb què tenen lloc: si aquesta és «raonable», les qualificarem de *permeses*, mentre que, si és molt petita, les qualificarem de *prohibides*. Aquests termes inclouen la consideració de la reacció elemental en tots dos sentits, cap a la dreta i cap a l'esquerra; és a dir, emprant perfils energètics, una reacció (VIII) la qualificarem de prohibida si és del tipus I (IX), però no pas si és del tipus II o III (IX).

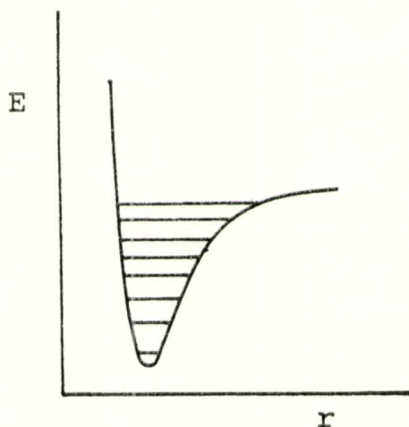


A partir del 1965 (quan Woodward i Hoffman publicaren llurs primers treballs sobre la conservació de la simetria dels orbitals) hi ha hagut aportacions molt importants al problema de la velocitat (o sigui, al problema de la permissibilitat) de les reaccions elementals. Vull mencionar els noms de Longett-Higgins, Fukui, Pearson, Salem, Klopman, etc.

El plantejament (supersimplificat!) que jo faré, tot referint-me a la reacció (VI), és el següent:

Com sabem, en una molècula d'hidrogen, en el seu estat electrònic fonamental, hi ha diferents estats vibracionals, als quals correspon diferent energia: això es representa en una corba d'energia potencial (X). Com és lògic,

com que només hi ha dos centres, l'energia del sistema depèn només de la distància H, H .



(X)

En un sistema policèntric, o «supermolècula», com el de quatre H , hi ha una gran quantitat d'estats vibracionals i llur energia depèn de 6 ($3N-6$) paràmetres, que són les 6 interdistàncies H, H . La «representació» és una hipersuperfície de potencial.

En un «clot», en un «raconet» de la hipersuperfície, hi ha l'estat vibracional «límit», que representa l'estat inicial; i allò que volem veure és si —establerta arbitràriament una certa geometria d'evolució, per exemple, la paral·lela—, en els estats vibracionals subsegüents, que portarien a l'estat vibracional «límit» final, l'energia del sistema s'embrancha molt o poc. Si s'embrancha molt, la reacció serà prohibida.

Per a fer la predicció, cal tenir en compte els punts següents:

A) De moment, perquè no en sabem més, descrivim les funcions orbitals moleculars (O.M.) d'un sistema tetracèntric com a combinacions lineals de les funcions O.M. dels sistemes dicèntrics. Però és molt important de recordar, de tant en tant, que les funcions O.M. d'un sistema policèntric existeixen independentment de si les sabem descriure o no, i que el mètode de les combinacions lineals només és un mètode.

Com tothom, jo empraré la terminologia del mètode de les combinacions lineals i àdhuc podrà semblar que em prenc del tot seriosament els conceptes que sembla que hi ha darrera la terminologia, però no és així.

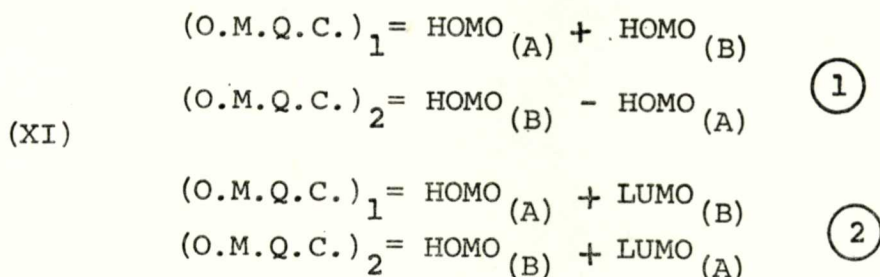
B) Les combinacions lineals només es poden construir emprant orbitals de simetria igual, d'energia semblant i que se solapin.

C) De la mateixa manera que en les reaccions entre àtoms hom admet que, fonamentalment, només intervenen els electrons dels orbitals ocupats de més energia i els orbitals desocupats de menys energia, en les reaccions entre altres entitats (molècules, ions) hom admet que, fonamentalment, només intervenen els electrons dels orbitals moleculars ocupats de més energia (HOMO) i els orbitals moleculars desocupats de menys energia (LUMO).

Els altres electrons hi tenen un paper més passiu, però, si més no, són els responsables de la repulsió que *sempre* cal vèncer perquè dues entitats microcòsmiques reaccionin.

Voldria assenyalar que, en el cas dels àtoms, potser didàcticament hom no dona prou importància als orbitals desocupats de baixa energia, però amb tot, són realment fonamentals. Per exemple, l'hidrogen no és metall com els altres elements de la família IA perquè no hi ha orbitals *p* desocupats amb nombre quàntic 1.

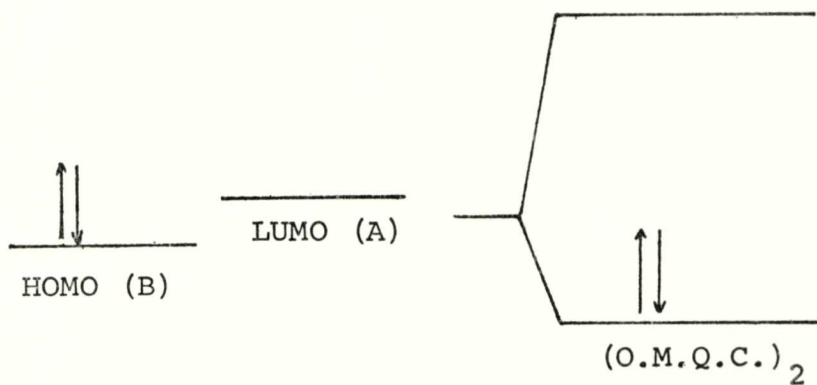
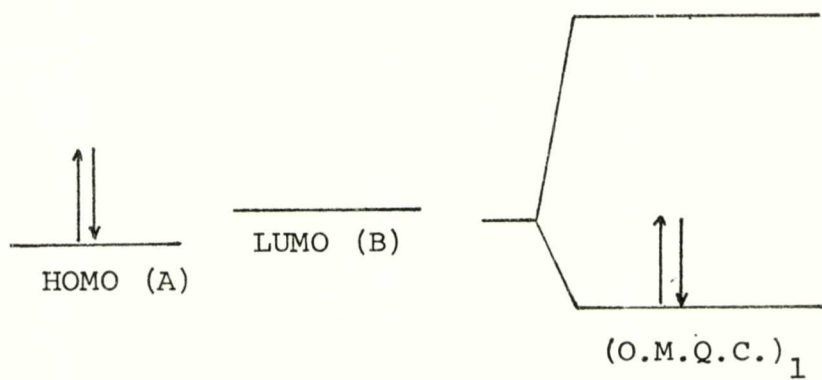
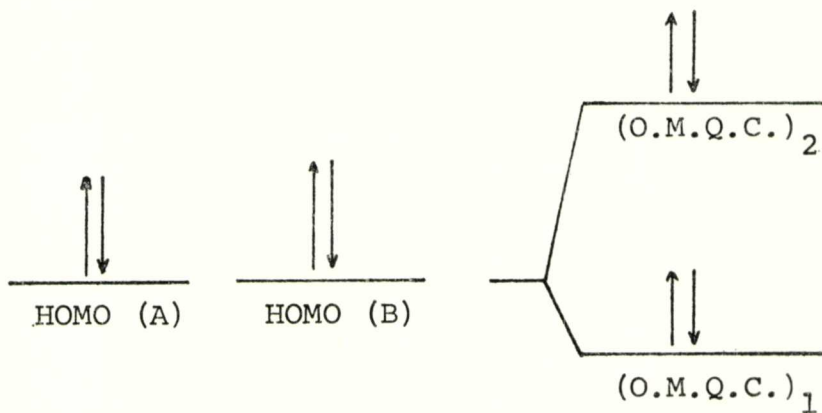
D) Segons el tipus de problema i la geometria d'evolució elegida, hi haurà dues possibilitats per a la construcció dels orbitals moleculars del sistema policèntric originat en l'evolució de les entitats «A» i «B» (XI). Ara bé, hem de recordar que en el mètode de les combinacions lineals, l'orbital «suma» és enllaçant, és a dir, és més estable que els orbitals «sumands», mentre que l'orbital diferència corresponent és anti-enllaçant i, a més, és més anti-enllaçant que enllaçant és l'enllaçant. La situació és la de (XII), de moment sense posar-hi els parells d'electrons.



Passem ara a discutir què passa en els dos casos possibles, 1 i 2.

En el cas 1, haurem d'ubicar els dos parells d'electrons que eren als HOMO i, per tant, el sistema policèntric tindrà més energia que les entitats aïllades i la reacció serà prohibida, de la mateixa manera que és prohibida la formació de He_2 partint de 2 He.

En el cas 2, tant si hem d'ubicar un parell d'electrons com dos parells, la reacció serà permesa (com sempre, caldrà vèncer la lleugera resistència de les «capes inferiors»). Si ara, a l'energia d'estabilització que acabem d'explicar, hi afegim unes possibles interaccions anàlogues però «de segon ordre» i la consideració d'un terme energètic no orbital —com els fins ara conside-

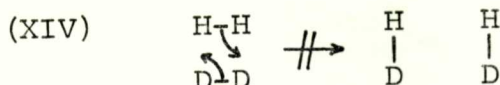
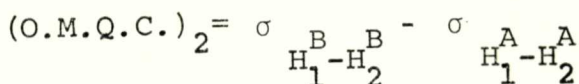
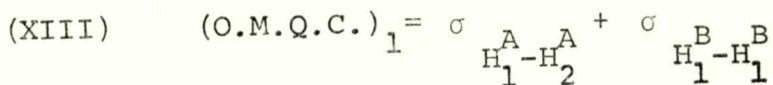


(XII)

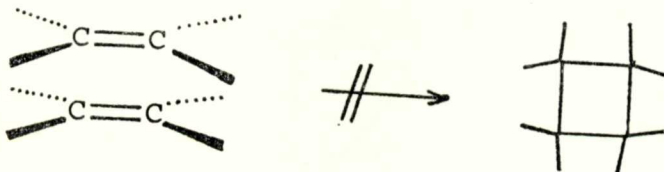
rats—, sinó coulòmbic, a causa de les càrregues elèctriques, estarem en condicions d'explicar moltes (realment, moltes!) coses de les reaccions químiques.

Passem a discutir, tenint en compte tot el que ja hem dit, les reaccions elementals en les quals intervenen dos i tres parells d'electrons.

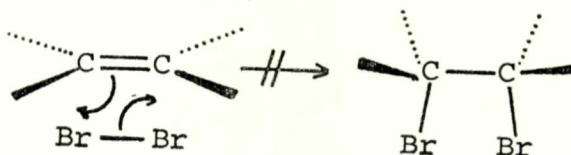
En la possible reacció elemental entre dues molècules d'hidrogen, que ens ha servit de model, tenim (XIII) i, per tant, la reacció és prohibida (XIV). També ho és, per exemple (XV), i també (XVI).



(XV)



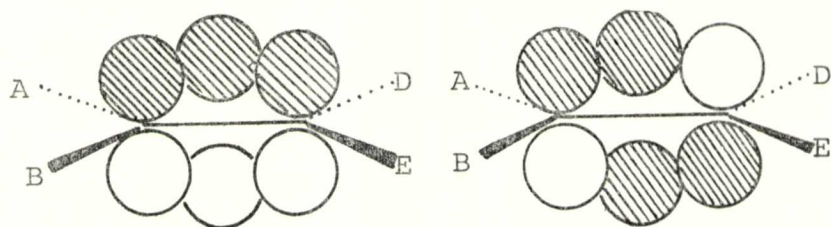
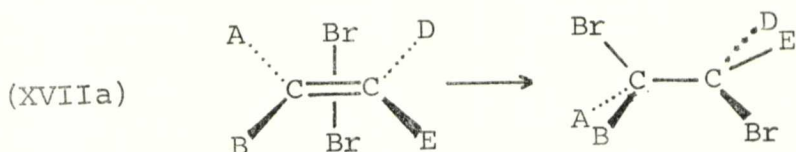
(XVI)



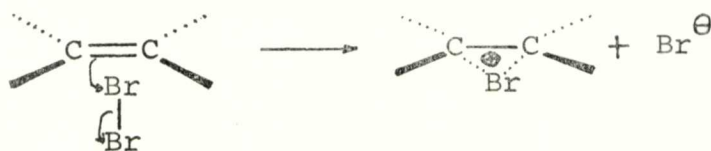
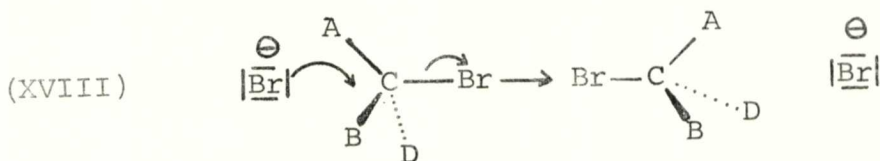
Amb una mica més de temps veuríem que, en el cas que intervingui el carboni, la intervenció de dos parells d'electrons pot tenir lloc d'acord amb el cas 2, sempre que el carboni sofreixi una inversió de configuració. L'exemple més rellevant és la reacció més important de la Química Orgànica, és a dir, la substitució nucleofílica de segon ordre (S_N2) (XVIII). En principi, també són permeses les reaccions d'addició supra-antara, com la (XVIIa) (que, de fet, també impliquen una inversió) (XVII b), però només s'observen en si-

tuacions particulars (la reacció concreta XVII no té lloc) i les reaccions de ciclació conrotatòria (que també hom pot veure que impliquen una inversió)

En el cas de la bromació del doble enllaç, el sistema, vista la prohibició de (XVI) i (XVIIa), opta per la via d'evolució (XIX).



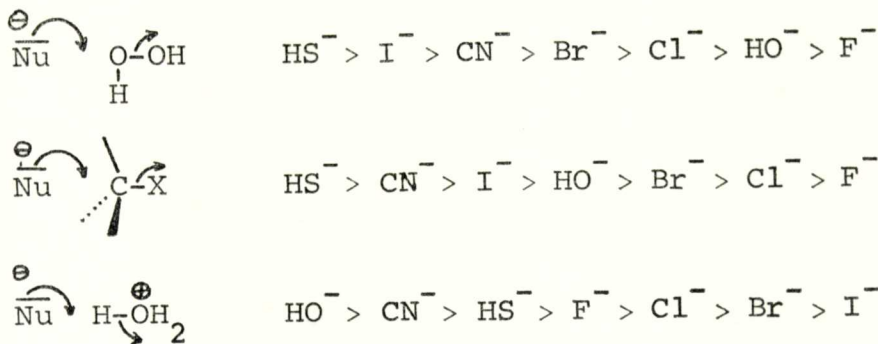
(XVIIb)



(XIX)

Abans de deixar les reaccions elementals en què intervenen dos parells d'electrons, vull aclarir que, precisament en les S_N2 , i en la reacció emparentada d'eliminació, la consideració detallada dels dos termes energètics —el

terme orbital i el terme coulòmbic— ha portat a resultats molt satisfactoris i llargament esperats pels químics orgànics. Així s'expliquen ara els ordres de nucleofilicitats assenyalats en (XX).



(XX)

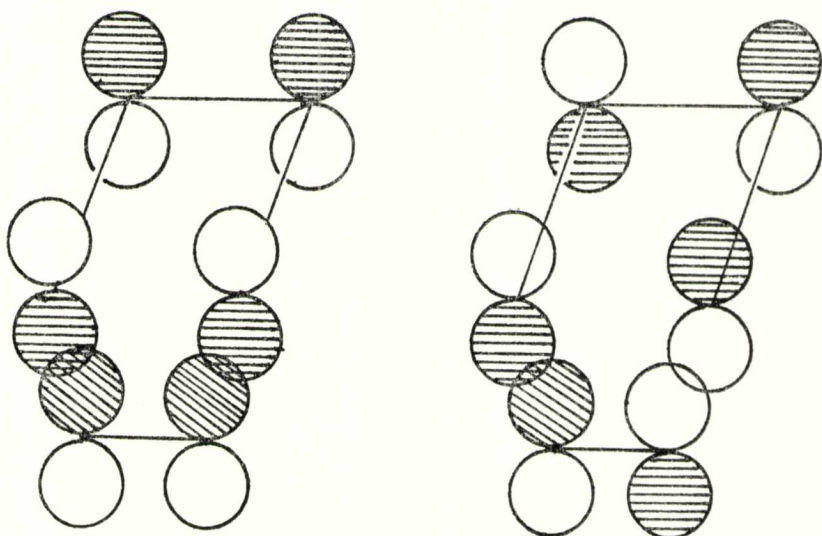
Ja que no ens podem entretenir més en aquestes reaccions en les quals intervenen dos parells d'electrons, generalitzarem els resultats dient que aquestes reaccions són permeses sempre que hi hagi una inversió (o, allò que és equivalent, sempre que siguin conrotatòries o supra-antara).

En les reaccions elementals amb intervenció de tres parells d'electrons, les geometries d'evolució més raonables condueixen a situacions del cas 2, és a dir, permeses, ja que, fet i fet, allò que passà és que un dels parells d'electrons no canvia substancialment d'energia, i els altres dos van als orbitals resultants de dues interaccions HOMO-LUMO.

Així, en l'exemple prototípic de la reacció de Diels-Alder (XXI), els electrons de l'orbital π_1 del butadiè (que no s'indica) quasi no canvien d'energia en passar a formar nous enllaços en el ciclohexè, en tant que el π_2 (HOMO del butadiè) interacciona amb el π^* (LUMO de l'etilè) i el π (HOMO de l'etilè) interacciona amb el π_3 (LUMO del butadiè). El gràfic (XXI) posa també de manifest que la reacció transcorre sense inversió en cap centre; el comportament disrotatori en una ciclació i el supra-supra (o antara-antara) en una cicloaddició, en realitat significa la mateixa cosa: absència d'inversió (o doble inversió, en el cas antara-antara).

Els resultats es poden generalitzar dient que les reaccions elementals en les quals intervenen tres parells d'electrons són permeses si no hi ha inversió en cap centre (o n'hi ha un parell, com a cas excepcional).

Les reaccions elementals en les quals entren en joc tres parells d'electrons i no hi ha inversió són molt importants, com mostra la següent relació (molt incompleta): transposició de Claisen; transposició de Cope; *cis*-eliminacions intramolecular tipus Chugaev; *cis*-reduccions d'alquens, amb diïmina; l'im-



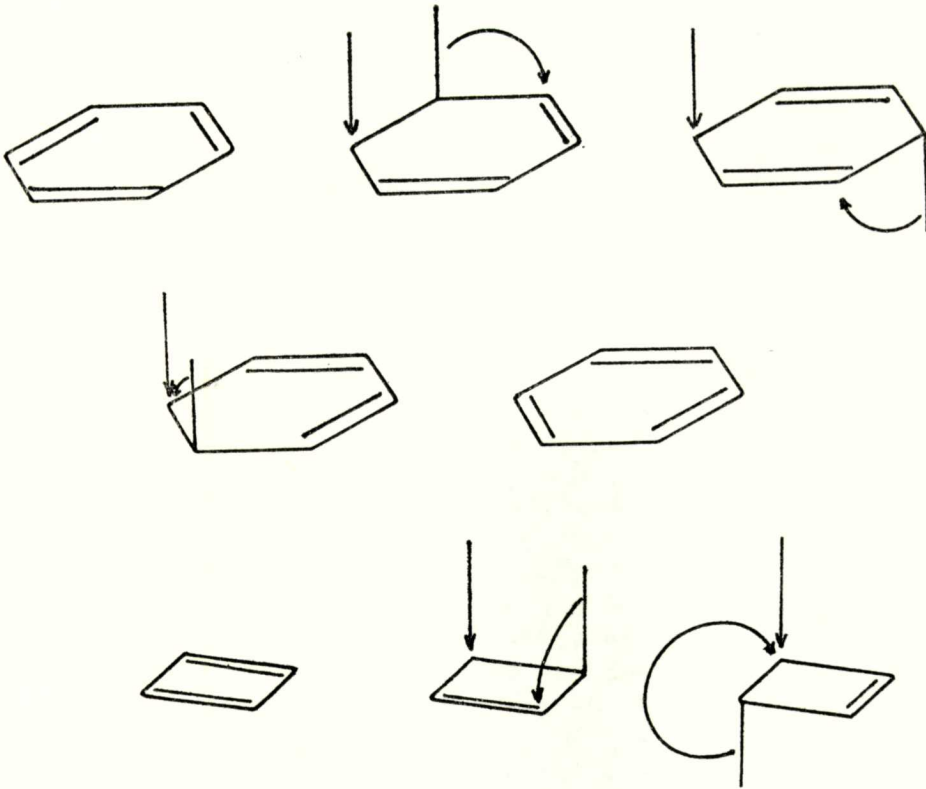
(XXI)

mens camp de les cicloaddicions 1,3-dipolars, amb ozó, diazometà, at.; *cis*-reacció del doble enllaç amb OsO_4 , MnO_4^- , etc.; la formació del benzè, a partir de l'acetilè; etc.

I, si volem, encara hi ha més coses. La mateixa explicació de l'aromaticitat. Com han apuntat Woodward i Hoffmann, les diferències entre el benzè i el ciclobutadiè poden ésser explicades tenint present que tres parells d'electrons es mobilitzen sense que hi hagi d'haver inversió, o amb un parell d'aquestes, en tant que dos parells d'electrons requereixen una inversió (XXII). Potser us semblarà massa simple, però és totalment rigorós i, per a mi, la més vàlida de totes les explicacions de l'aromaticitat.

Per a acabar, passem a «la gran extrapolació».

Si donem una ullada a la simetria de l'O.M. dels polièns (XXIII), observarem que els LUMO dels sistemes amb un nombre senar de parells d'electrons π (1, 3, 5...) tenen la mateixa simetria, i, a més, aquesta simetria és la mateixa que la dels HOMO dels sistemes amb un nombre parell de parells d'electrons π (2, 4, 6...). Per tant, les interaccions HOMO-LUMO seran satisfactòries —la reacció elemental serà permesa— quan un sistema amb nombre parell de parells d'electrons π , encaixi sense inversió (o amb un nombre parell d'inversions) amb un de nombre imparell; o quan encaixin amb una inversió (o amb un nombre imparell d'inversions) dos sistemes de nombre parell o dos de nombre imparell d'electrons π . Per tant, com que



(XXII)

parell + imparell = imparell

parell + parell = parell

imparell + imparell = parell

podem dir que les reaccions elementals permeses en els poliens són aquelles que:

si hi ha intervenció d'un nombre parell de parells d'electrons, hi ha una inversió o un nombre imparell d'inversions;

si hi ha intervenció d'un nombre imparell de parells d'electrons, no hi ha inversions o n'hi ha un nombre parell.

C₂ + + HOMO
 + - LUMO

C₄ + + + +
 + + - - HOMO
 + - - + LUMO
 + - + -

C₆ + + + + + +
 + + + - - -
 + + - - + + HOMO
 + - - + + - LUMO
 + - + + - +
 + - + - + -

C₈ + + + + + + + +
 + + + + - - - -
 + + 0 - - 0 + +
 + + - - + + - - HOMO
 + - - + + - - + LUMO
 + - 0 + - 0 + -
 + - + - - + - +
 + - + - + - + -

(XXIII)

Això que hem deduït per a electrons π , jo, almenys (i juntament amb molts d'altres), estic convençut que val per a qualsevol tipus d'electrons. I com que en la reacció química elemental veiem que l'únic que compta són els parells d'electrons i les inversions, podem prendre'ls conjuntament; i, com que un nombre parell més un de senar és un nombre senar, podem concloure que *les reaccions elementals permeses són senars*.

JOSEP CASTELLS I GUARDIOLA
 [Departament de Química Orgànica,
 Facultat de Química, Universitat de Barcelona.]