

REVISIÓN DEL MECANISMO DE ADICIÓN DE HALOGENOS A ALQUENOS

Mario Ceroni G.* y Richard P. Korswagen E.**

I. INTRODUCCION

El mecanismo generalmente aceptado de adición de halógenos a sistemas orgánicos no es muy claro. Existen algunos datos experimentales como los estudios cinéticos, termodinámicos, evidencias estereoquímicas y otros que aún no pueden ser del todo explicados. No hay una teoría única que pueda explicar las diferencias en reactividad del Cl_2 , Br_2 y I_2 frente a los alquenos.

Debido a que el mecanismo de halogenación aceptado por los químicos orgánicos no es muy satisfactorio (como se verá más adelante) es necesaria una revisión teórica del tema, considerando el renovado interés en el estudio de esta reacción, los pocos estudios teóricos y los grandes avances en el entendimiento del enlace químico desde el punto de vista de la teoría orbital molecular que se han logrado en los últimos años, en gran medida gracias a las complejas y sofisticadas modalidades de enlace observadas en compuestos organometálicos de metales de transición.

* Universidad Nacional de San Marcos, Facultad de Química e Ing. Química. Dpto. de Química Inorgánica.

** Pontificia Universidad Católica del Perú, Dpto. de Ciencias, Sección Química.

El presente trabajo teórico tiene como objetivos:

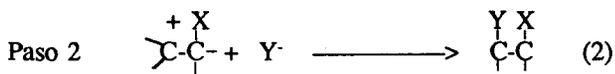
1. Revisar críticamente los mecanismos propuestos de adición de halógenos a alquenos.
2. Postular mecanismos de reacción que puedan explicar y predecir los datos experimentales y que abarquen a todos los halógenos y alquenos.
3. Explicar el enlace químico de cada especie química propuesta como intermediario.
Y en un posterior trabajo:
4. Discutir los datos experimentales existentes en concordancia con el nuevo mecanismo propuesto.

II. REVISION CRITICA DEL MECANISMO ADICION DE HALOGENOS A ALQUENOS

En la literatura química [1-4] el mecanismo planteado para estas reacciones es la adición electrofílica (cuando no hay iniciadores de radicales libres ó cuando hay presencia de inhibidores de radicales).

Hay dos tipos de mecanismos AdE2 (adición electrofílica de segundo orden) que son:

Mecanismo A.



X no necesariamente es una especie catiónica, puede ser también un dipolo o dipolo inducido. En el primer paso, se forma un ión carbenio trivalente (clásico), el que contiene un átomo de carbono hibridizado sp^2 deficiente en electrones que, en ausencia de una interferencia estérica o de rigidez del esqueleto carbonado tiende a dar un arreglo planar o casi planar con sus tres enlaces.

En el segundo paso, ocurre una adición nucleofílica de un anión dirigido hacia el ion carbenio.

Sin embargo, datos experimentales indican que, para adiciones de otros halógenos como bromo especialmente, este carbenio no puede ser un intermediario. Por ello, I. Roberts y G.E. Kimball [5] propusieron en 1937 un intermediario que estuviera entre las siguientes especies:

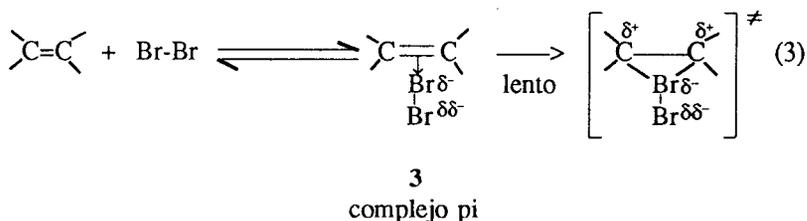


para explicar la adición estereoespecífica trans o cis del bromo a los alquenos.

Luego de otros estudios [1a] se han propuesto los mecanismos AdE2 y AdE3, sin embargo el primero es más probable que ocurra con las olefinas más reactivas y es el que se discutirá a continuación.

Mecanismo B

Paso 1. FORMACION DEL COMPLEJO PI



En este paso ocurre un rápido pre-equilibrio [6] para la formación transitoria de un complejo de transferencia de carga y el complejo activado se parecería mucho a él.

En este paso quedan abiertas varias interrogantes:

1. ¿Cómo se polariza el bromo?

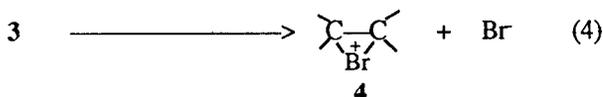
La respuesta dada hasta ahora es que el bromo se polariza a medida que se acerca al alqueno. Si esto ocurriese hay una densidad electrónica que está siendo donada al bromo más cercano al alqueno (en adelante se indicará como bromo(1)) que aumenta a medida que esta interacción sea más fuerte, por ello las cargas parciales deben estar distribuidas de la siguiente forma: carga parcial

positiva sobre los dos carbonos (que es la especie que dona electrones) y otra carga parcial negativa de la misma magnitud localizada en el bromo (1). Se podría pensar también, en que la participación de un solvente polar de alguna manera forme un dipolo inducido en el bromo. Pero en el caso de un solvente apolar o de muy baja polaridad esto no sucedería.

2. ¿Hacia qué orbitales aceptores del bromo son donados los electrones π del alqueno?

Olah y Hockswender [7] indicaron que debe intervenir en este caso el orbital σ^* del bromo. Pero, ¿es éste el único OM vacío del halógeno?, ¿es verdaderamente el LUMO del Br_2 ?, ¿qué diferencia energética existe entre este orbital y el π del alqueno?

PASO 2 FORMACION DEL ION BROMONIO



complejo sigma (intermediario)

Aquí ocurre la formación de un intermediario, se ha postulado que en algunos casos tiene la forma del complejo sigma de estructura tipo puente (bromonio simétrico) 4 o semi puente (bromonio asimétrico) 5 y en otros casos el intermediario es un carbenio 6:



5

6

Se ha demostrado [4] que el intermediario bromonio simétrico es estable y que poca energía se requiere para ir del simétrico al asimétrico.

Acerca del enlace, no se menciona claramente cómo podría ser en este ciclo. Dewar [8-10] ha sugerido que este halonio puede ser descrito como un complejo π en vez de un ciclo. Un orbital aceptor vacío p de X^+ forma un enlace dativo con el orbital π del alqueno y un orbital p lleno del halógeno se traslapa con el orbital π^* vacío del alqueno.

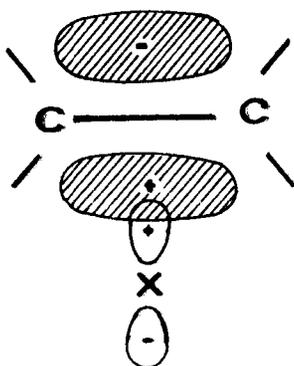


Fig. 1

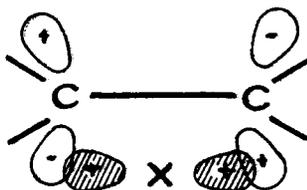


Fig. 2

Pero, otros autores [1d] proponen un complejo sigma y escriben las formas canónicas siguientes, dando mayor contribución a una de ellas, según sea el caso:

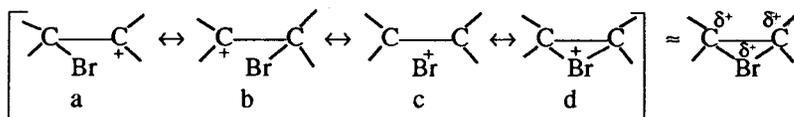


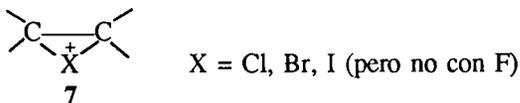
Fig. 3

Para explicar la adición trans los químicos orgánicos dan a la forma canónica d un gran peso, a pesar de que teóricamente esta forma canónica no debe ser la principal, ya que se asigna una CARGA POSITIVA A UNA ESPECIE ELECTRONEGATIVA. Obsérvese que en el caso del complejo sigma, los carbonos deben rehibridizarse, en cambio, si fuera pi, no sería necesaria la rehibridización.

Las interrogantes a este paso podrían formularse como sigue:

- ¿Existe el ión halonio?. ¿Qué orbitales están involucrados en este enlace?.
¿La carga positiva está localizada en el bromo o en los carbonos o deslocalizada entre ellos?

En 1967 Olah y Bollinger [11] prepararon varios compuestos en medios superácidos y en base a datos de $^1\text{H-RMN}$ los caracterizaron como iones halonio:



Desde entonces se han preparado otros halonios [12,13] y con ello se ha aceptado que es un intermediario en el mecanismo de halogenación [2,14]. Sin embargo es aún discutible su existencia, como se analizará párrafos más abajo.

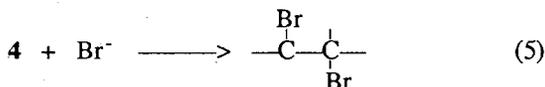
4. ¿Por qué el enlace Br-Br se rompe heterolíticamente?

Se ha propuesto que ocurre un efecto inductivo que hace que el bromo(2) sea más rico en electrones que bromo(1) y por ello adquiere una carga parcial negativa de igual magnitud que la carga positiva sobre el bromo(1). Además se ha propuesto que el bromo(2) interactúa con otra molécula de Br_2 en el complejo π y forma el Br_3^- cuando se forma el complejo sigma [7].

5. Se ha observado que en algunos casos la reacción es reversible desde 4 hasta la olefina y el Br_2 .

Este mecanismo no explica esto pero sí el de Brown [19,20], éste se verá más adelante.

PASO 3 ATAQUE TRANS DEL HALURO



El haluro ataca por la posición trans que no está impedida estéricamente, habiendo dos posibilidades de ataque. En algunos casos la adición de bromo es de acuerdo a Markovnikov y en otros anti-Markovnikov [1a].

Las preguntas en este paso serían:

6. ¿Por qué para el yodo y bromo la adición es generalmente trans y en cambio para el cloro no es estereoespecífica trans?

Esto ha sido explicado por la tendencia de los haluros a formar iones halonios intermediario $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ [4].

7. ¿Sobre qué orbitales electrofílicos del complejo sigma interactúa el haluro entrante?

No se ha encontrado respuesta satisfactoria. En la literatura en general sólo se dice que hay una ruptura del ciclo y se genera un carbono que tiene una carga positiva (carbenio) y es en ese punto donde el haluro interactúa.

8. ¿Por qué la reactividad aumenta en el orden siguiente: $\text{I}_2 < \text{Br}_2 < \text{Cl}_2$?
No se ha encontrado respuesta satisfactoria.

9. ¿Por qué no se ha podido sintetizar el compuesto cíclico con el flúor?

No se encontrado respuesta satisfactoria, pues, de acuerdo a lo discutido hasta el momento, el flúor posee los mismos orbitales que sus congéneres y debería poder actuar igual que ellos bajo ciertas condiciones.

10. Si hay una carga positiva localizada en el halógeno del ciclo, ¿cómo actúa esta especie con el haluro u otra especie aniónica y con el solvente?

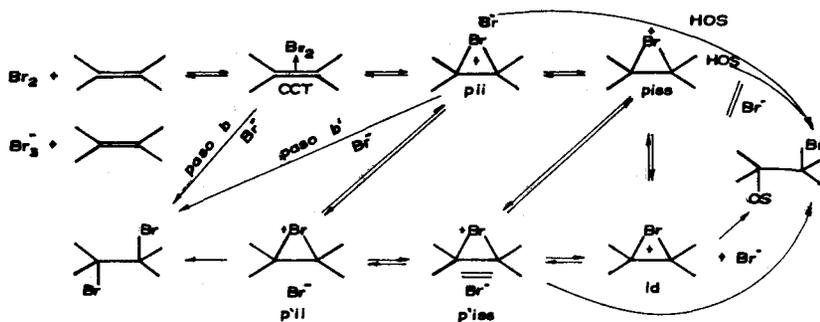
Si asumimos que se forma este bromonio como intermediario, habría una interacción electrostática entre el bromo de este ciclo y otra especie aniónica que disminuiría en algo el ataque posterior al carbono. Incluso es de esperar un efecto de un solvente polar con esta especie.

Además no habría un sitio electrofílico en los carbonos como debería ser (el haluro ataca a los carbonos y no al bromo), a menos que la carga esté deslocalizada; aun así, habría una competencia entre tres centros electrofílicos.

El intermediario que se plantea, debe hacer a los carbonos sitios adecuados para un ataque nucleofílico preferente.

Mecanismo C

Este mecanismo ha sido últimamente propuesto por Brown [19] y sus colaboradores, el esquema general se muestra en la Fig 4:



HOS: solvente prático

pii y p'ii son pares iónicos íntimos

piss y p'iss son pares iónicos separados por el solvente

id es un ión disociado

Fig. 4

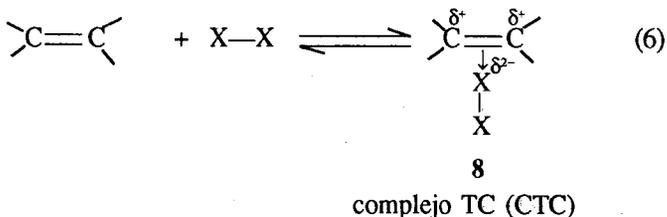
En este mecanismo se toma en cuenta la reversibilidad de la reacción, las interconversiones entre las especies intermediarias, el comportamiento de iones y pares iónicos en solución y la participación del solvente.

III. REFORMULACION DEL MECANISMO DE REACCION

Toda teoría que se proponga tiene que explicar los hechos experimentales; cuanto más hechos prediga y explique, es mucho mejor.

Por ello, se va a plantear una teoría general de adición de halógenos que trate de contestar a todas las interrogantes formuladas hasta este punto en el presente trabajo.

PARTE 1. FORMACION DEL COMPLEJO DE TRANSFERENCIA DE CARGA



En un solvente muy poco polar, el halógeno no puede formar un dipolo inducido por interacción con el solvente, por ello al ir acercándose el halógeno al alqueno van a interactuar sus orbitales frontera, el HOMO del alqueno con el LUMO del X_2 .

Detengámonos en examinar el diagrama OM de los halógenos:

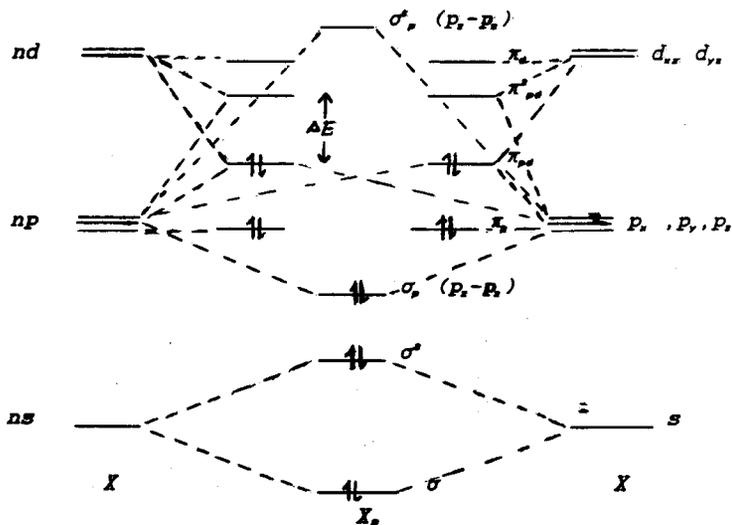


Fig. 5

El orbital σ_p es fuertemente enlazante, π_{dp} es débilmente enlazante, π_{dp}^* es débilmente antienlazante y σ_p^* es fuertemente antienlazante (nivel π_p es no-enlazante).

En este diagrama para los halógenos X_2 ($X= Cl, Br$ y I) se está considerando una cierta proporción de mezcla entre orbitales p_x y d_x ; no se puede llegar, sin embargo, a afirmar que exista enlace triple en estas moléculas, pues ΔE es pequeña y el único enlace fuerte es el σ_p , pero definitivamente existe una pequeña interacción π que explica por qué los halógenos —a excepción obviamente del F_2 — tienen color intenso y pueden formar complejos de transferencia de carga con especies donadoras π [15] (anillos aromáticos, solventes con átomos base π como dioxano, alcoholes, etc.).

La forma que tiene el orbital π^* es la siguiente:

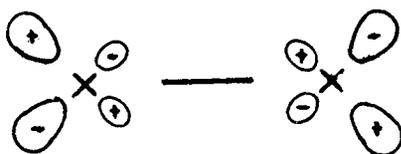


Fig. 6

Como el HOMO del alqueno es el orbital π y el LUMO del halógeno es π^* , éstos orbitales interactuarán de la siguiente forma:

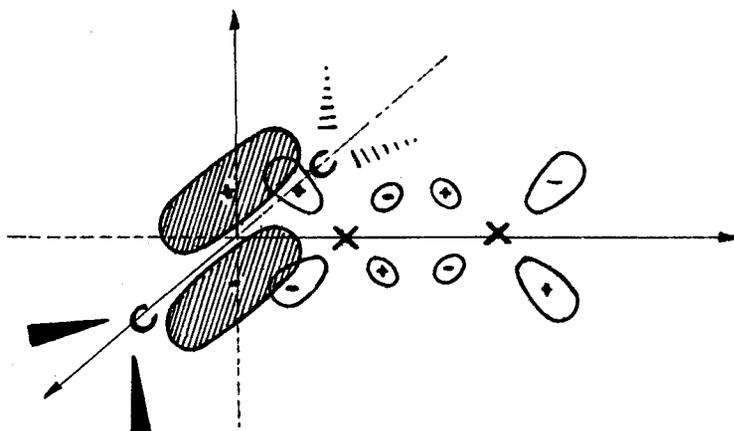


Fig. 7

Por ello, el enlace en **8** (CTC) sería una donación $\pi \rightarrow \pi^*$ lateral.
 Los orbitales σ^* podrían intervenir de la siguiente manera:

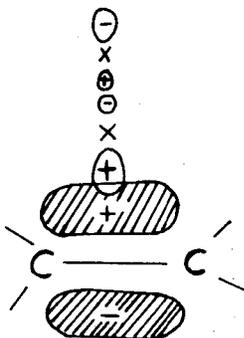


Fig. 8

pero esta interacción ocurre entre orbitales con diferencias energéticas comparativamente mayores a una interacción entre orbitales π del alqueno y π^* del halógeno.

Una interacción $\pi \rightarrow \pi^*$ causaría una deformación en la disposición espacial de dos sustituyentes del alqueno que están más cerca al halógeno y una más pequeña en los otros sustituyentes más alejados. Se producirá un mayor impedimento para la formación del CTC a medida que los sustituyentes del alqueno sean más voluminosos, en el caso extremo se puede pensar en otro modo de coordinación del bromo al alqueno en el CTC, el cual sería por arriba del plano del alqueno similar al enlace metal- O_2 no lineal. En cambio, la interacción $\pi \rightarrow \sigma^*$ causaría una pequeña deformación a los 4 sustituyentes por igual.

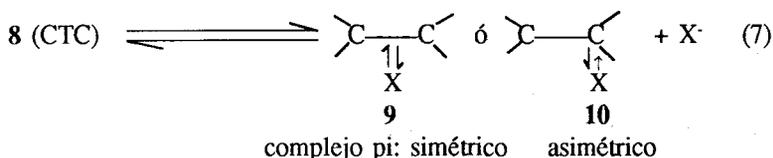
Se debe tomar en cuenta que, en la interacción $\pi \rightarrow \pi^*$ el halógeno emplea orbitales (dp), más voluminosos que el orbital sigma* (pp). Luego, va a ocurrir un mayor traslape en el primer caso.

Cuando la reacción se realiza con solventes polares no donadores pi, éstos inducen un dipolo al bromo y la formación **8** (CTC) ocurre [16]. Si el solvente es donador pi, se forma con este solvente otro CTC que debe competir con el alqueno. Cuando el solvente es un donador pi fuerte se rompe el enlace Br—Br heterolíticamente generando especies Br^+ y Br^- (que estarían asociadas al solvente, como por ejemplo HBr y $BrOCH_3$) y **8** (CTC) no sería la especie predominante.

En resumen, el CTC **8** se forma y es estable en solventes no polares y en solventes de baja polaridad no donadores pi. Basta cambiar la polaridad del solvente para destruir **8** [16].

En este punto, se debe tener presente que el halógeno(1) que está mas cerca al alqueno está recibiendo densidad electrónica, por ello al final va a adquirir una carga parcial negativa. Al mismo tiempo, por esta donación pi el alqueno se está desdoblado en electrones y va a adquirir una carga parcial positiva de la misma magnitud que la del halógeno(1). Por ello, la distribución de carga es como se muestra en **8**.

PASO II FORMACION DEL CARBONIO TETRACOORDINADO



En la interacción alqueno y X_2 se forma el CTC, donde hay una densidad electrónica que está siendo cedida a un orbital molecular antienlazante del halógeno. En el límite, esto va a llevar a que el enlace X—X se debilite cada vez más hasta que finalmente se rompa. El halógeno(1) tiene inicialmente 7 electrones pero en el complejo pi recibe más densidad electrónica lo que va a ocasionar que se sobresature electrónicamente (se debe aclarar, que los 2 electrones del enlace pi no son donados en su totalidad al halógeno(1), sino una parte de ellos). Para aliviar esta sobresaturación electrónica, el enlace X—X se rompe heterolíticamente. Como el enlace X—X sigma involucra a los orbitales p_z , el orbital p_z del $\text{X}(2)$ queda finalmente con dos electrones y el del $\text{X}(1)$ con un electrón (cedido por el alqueno) que está formando un enlace de $3\text{C—}2\text{e}$. Obsérvese que en ningún momento el $\text{X}(1)$ se ha desdoblado electrónicamente y por ello no va a adquirir una carga parcial positiva. Por otro lado la densidad electrónica ha seguido una dirección alqueno $\text{---}\rightarrow \text{X}(1)$ $\text{---}\rightarrow \text{X}(2)$. Evidentemente, la especie $\text{X}(2)$ se une con otra especie que puede ser otro X_2 y formar X_3 o interactuar con el solvente y dirigirse hacia sitios pobres en electrones.

Aquí se forma un ion carbonio tetracoordinado (no clásico) y no un halonio. La transición del CTC al ión carbonio se muestra a continuación:

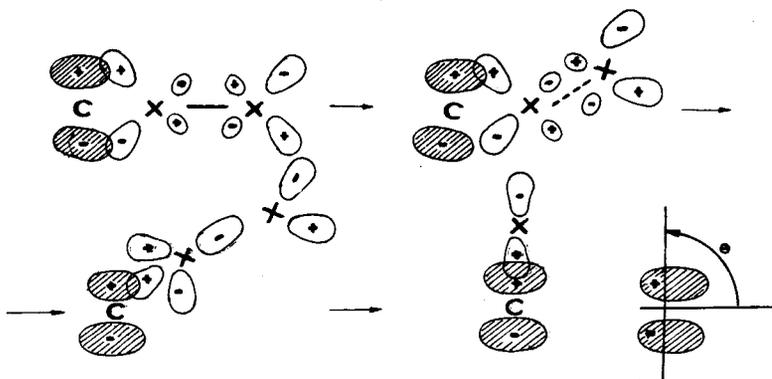


Fig. 9

Conforme transcurre la reacción el enlace X—X se debilita y alarga más, los orbitales π^* (dp) empiezan a desaparecer y el p_z se va formando y traslapando con el orbital π del alqueno. Obsérvese que el X(1) siempre está unido al alqueno y para que esto ocurra en la transición debe rotar 90° .

En el caso de solventes polares donadores pi no se forma **8** (CTC), pero sí se debe formar el carbonio.

Se afirma [2-4] que la reacción entre una especie X^+ y el alqueno da lugar a un ion halonio. De hecho, la existencia de la especie X^+ es dudosa y tal interacción no puede ser así de simple, pero imaginemos el caso por TOM entre Br^+ y el alqueno:

De acuerdo al diagrama OM, el Br^+ es más electronegativo que el alqueno (incluso es más electronegativo que el bromo atómico). Por ello, los orbitales moleculares enlazantes formados tienen principalmente un mayor carácter del bromo, entonces el bromo ha ganado densidad electrónica y el alqueno la ha cedido.

Para que la suma de cargas sea igual que al principio, la especie debe tener una carga parcial positiva mayor en los carbonos y menor en el bromo. Este

diagrama OM simple cualitativo (construido tomando en cuenta las electronegatividades de Mulliken y considerando el carbono hibridizado sp^2 demuestra que el halonio no existe cuando se parte de alquenos y Br^+ . Las cargas parciales también se pueden inferir basados en el principio de equalización de la electronegatividad.

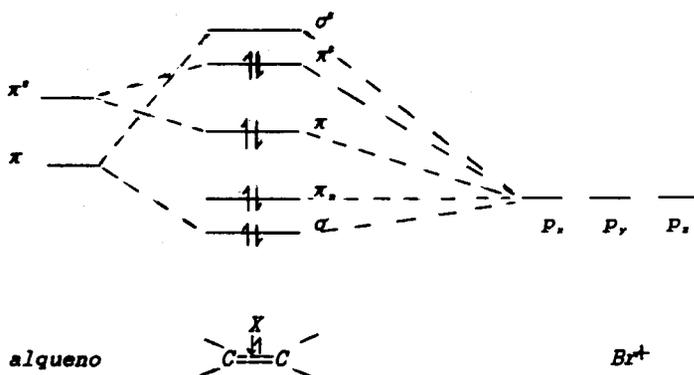


Fig. 10

En la presente década se ha realizado un estudio teórico muy importante [21], en él se han determinado por tres métodos las cargas atómicas del catión etilbromonio $C_2H_4Br^+$:

Tabla 1

átomo	cargas atómicas		
	método 1	método 2	método 3
C1, C2	0,2454	0,3105	0,3346
H3, H4, H5, H6	0,1422	0,1093	0,1053
Br7	-0,0597	-0,0580	-0,0905

Como se puede observar de esta tabla casi el 65% de la carga positiva reside sobre los átomos de carbono y el bromo está casi neutro.

El enlace X-X se rompe heterolíticamente, debido a que el X(1) ha perdido un electrón del nivel p_z , éste vendría a ser el orbital atómico de menor energía más bajo desocupado. Esta interacción va a ocurrir por arriba del plano del alqueno y no por un costado como en el caso de **8**, ya que en este último caso habría muchos impedimentos estereoelectrónicos entre los orbitales p_x y p_y del halógeno con los sustituyentes del alqueno. Además, el halógeno X debe acercarse mucho más que el X-X para un traslape con los orbitales π . En cambio, cuando está sobre el plano del alqueno también hay interacciones repulsivas pero de menor magnitud; sin embargo, también ocurre una interacción atractiva muy importante que estabiliza al carbonio: la retrodonación [10, 17, 18]:

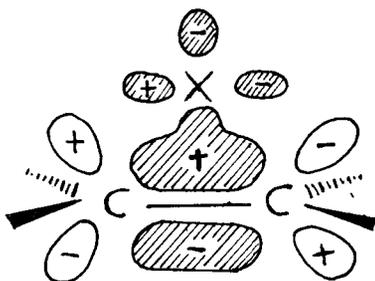


Fig. 11

Cuanto menos electronegativo sea X mayor será la retrodonación y más estable la especie. La carga positiva estará más delocalizada y la especie mejor estabilizada. Esto es corroborado por los datos experimentales que nos dan un orden de estabilidad del compuesto puente: $I > Br > Cl$. Además podemos inferir que si proponemos al ion carbonio como intermediario, cuanto más estable sea, menor va a ser la velocidad de reacción. La yodación es más lenta que la bromación y cloración.

Además, la estereoespecificidad trans debe ser mayor en los casos de mayor retrodonación; por ello, el orden siguiente se cumple: $I > Br > Cl$. En el caso del F, éste es muy electronegativo, no retroдона densidad electrónica y se espera una reacción no estereoespecífica.

Debemos tomar en consideración la distorsión del alqueno cuando se forma el carbonio tetracoordinado **9** ó **10**. En el complejo π $C_2H_4Br^+$, los grupos CH_2 se alejan de la planaridad del C_2H_4 en 17.4° [22], ello es debido a que el halógeno empobrece en electrones al alqueno y hace que la geometría más estable en este nuevo estado energético sea diferente a la planar.

Para los alquenos asimétricos el OM debe ser asimétrico [8]:

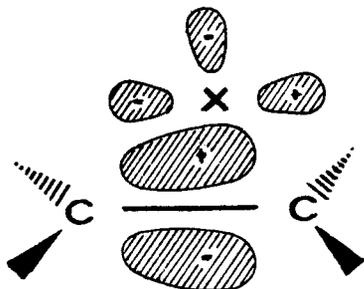
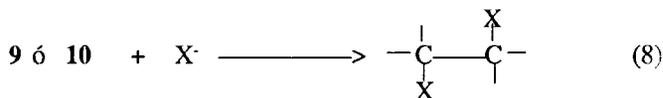


Fig. 12

y la retrodonación, dependiendo de la asimetría, va a ser deficiente y en el caso extremo no ocurrirá (no hay traslape efectivo de p_z con π^* del alqueno). Además, las cargas parciales positivas en el carbono también están distribuidas asimétricamente. Cuanto más esté estabilizado uno de los carbonios del alqueno (debido a los sustituyentes) más desplazado estará el OM del puente hacia el otro carbono y en el caso extremo se tendrá un ion carbenio trivalente (clásico).

Se puede construir una serie de alquenos sustituidos simétricos y asimétricos, cuyas estructuras del ion carbonio estén en y entre los límites cíclicos y los acíclicos (entre el carbonio tetravalente (no clásico) y el carbenio trivalente (clásico)).

PASO III ATAQUE DEL HALURO



El haluro va a atacar a un sitio nucleofílico y éste está definitivamente localizado en los carbonos. Si el alqueno es simétrico habrá igual probabilidad de que el ataque sea en uno u otro de los carbonos, si es asimétrico entonces uno de los carbonos es el preferido.

El haluro tiene los OA P_z llenos con dos electrones que deben ser cedidos a un sitio nucleofílico del alqueno: a sus orbitales π^* .

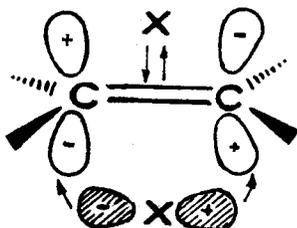


Fig. 13

Si con X hay retrodonación fuerte el ataque del haluro va a verse desfavorecido energéticamente (va a ser más lento).

Como vemos, en esta interacción se está llenando el OM π^* del alqueno y en el límite va a llevar al rompimiento final del enlace $\text{pi C}=\text{C}$ (ya debilitado por la formación del ciclo). Para producir esto, el haluro se debe aproximar en posición contraria al del haluro presente en el complejo pi , pero esto depende en gran medida de cuán estable sea esta especie. Si el complejo pi es estable la adición será *trans*, pero si hay grupos presentes en el alqueno que deformen a este complejo pi la adición *cis* competirá con la adición *trans*.

Al mismo tiempo que en se está rompiendo el enlace pi se están formando dos enlaces sigma (los orbitales del C se rehibridizan para formar el híbrido sp^3) con los que se une a los dos halógenos.

Se debe observar que en este intermediario (cuando está presente el puente e interactúa al mismo tiempo el haluro) se puede considerar al carbono como un ion carbonio, no clásico (penta coordinado), con 3 enlaces simples y 2 enlaces de 3 centros-2 electrones. Este intermediario es neutro.

Para alquenos asimétricos el ataque del haluro será del siguiente modo:

La carga parcial positiva es mayor en C(2) que en el C(1), además el orbital p del C(2) está más disponible que el de C(1). La adición del haluro no va a ser estereoespecífica *trans*, sino que la adición *cis* va a ser mayor dependiendo de las características de los sustituyentes y del solvente. En el

caso límite, cuando haya sustituyentes capaces de deslocalizar la carga parcial positiva muy eficientemente del C(2) se forma el carbenio.

El carbenio formado puede rearrreglarse geoméricamente y electrónicamente incluyendo el traslado de la carga a otro carbono.

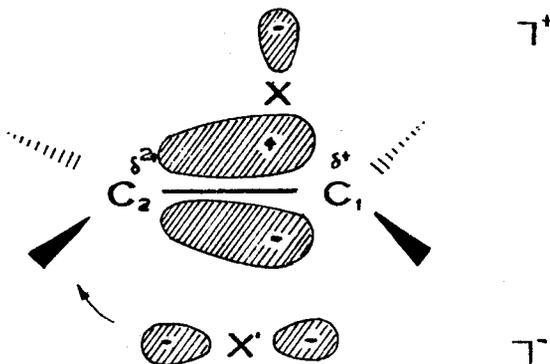


Fig. 14

IV. CONCLUSIONES

1. En el paso I, el X(1) no adquiere una carga parcial positiva cuando se acerca el X₂ al alqueno, al contrario, se enriquece en electrones.
2. El enlace X—X se debe romper heterolíticamente cuando no hay iniciadores de radicales.
3. El CTC se forma sólo en solventes de muy baja polaridad y no donadores pi. En otro tipo de solventes es inestable y no es la especie predominante.
4. No se forma el ion halonio. La carga positiva de este “ciclo” está localizada en los carbonos del alqueno. Se debe denominar a esta especie carbonio.
5. Al enlace del halógeno con el alqueno en la especie intermediaria carbonio tetracoordinado es mejor considerarlo como un complejo pi.
6. En el paso III la adición trans compite con la cis en la medida en que sea más estable el complejo pi.

7. Para alquenos asimétricos el ataque del haluro será por el carbono que estabilice más su carga parcial positiva por efecto de los sustituyentes del alqueno.
8. Existe una transición entre un intermediario "cíclico" carbonio y uno acíclico. De acuerdo al halógeno y a los sustituyentes del alqueno, uno de ellos será el más estable. El carbenio (clásico) se puede reorganizar.

V. AGRADECIMIENTOS

Muy especialmente a la Prof. Ing. Olga Lock de Ugaz, M.Sc., por su revisión crítica del manuscrito y sus valiosas sugerencias.

A la Sra. Elena Flores de Martínez y a la Srta. Olga Huamán por su ayuda en la preparación del manuscrito.

A la fundación Alexander Von Humboldt de la República Federal de Alemania por la donación de bibliografía moderna.

VI. REFERENCIAS

- 1.a. March J. (1985) **Advanced Organic Chemistry**, John Wiley & Sons, New York, p 657 y siguientes.
- b. House, H. O. (1971) **Reacciones Modernas de Síntesis Orgánica**, ed. Reverté, p 137 y siguientes.
- c. Solomons T.W. (1981) **Química Orgánica**, Limusa, p 336 y siguientes.
- d. Wingrove, A.S. y Caret, R.C.(1981) **Química Orgánica**, Harla, México, p 562 y siguientes.
- e. Eliel E.L. (1962) **Stereochemistry of Organic Compounds**, McGraw-Hill, New York, p 355 y siguientes.
- f. Carey F.A. y Sundberg R.J. (1983) **Advanced Organic Chemistry**, 2nd ed., New York, Plenum, p 333 y siguientes.
2. Traynham, J. G. (1969) *J. Chem. Educ.* **40**, 392.
3. Banthorpe, D.V.(1970) *Chem. Rev.* **70**, 295.
4. Freeman, F. (1975) *Chem. Rev.* **75**, 439.
5. Kimball, G.E. y Roberts I. (1937) *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 947.
6. Garnier, F. y Dubois, J-E.(1968) *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3797.
7. Olah, G.A. y Hockswender Jr., T.R. (1974) *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 3574.
8. Dewar, M.J.S. y Dougherty (198) **Teoría de las Perturbaciones de los**

Orbitales Moleculares en Química Orgánica, Reverte, Barcelona, p. 220 y sgtes.

9. Dewar, M.J.S. (1951) *Bull. Soc. Chim. Fr.* C71.
10. Dewar, M.J.S. y Ford, G.P. (1979) *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 783.
11. Olah, G.A. y Bollinger, J. M. (1967) *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 4744.
12. Olah, G.A. y Mo Y.K. (1974) *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 3560.
13. Olah, G.A. et al. (1974) *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 3565.
14. Olah, G.A. (1973) *Angew. Chem. Internat. Edit.* **12**, 173.
15. Holleman-Wiberg (1985) **Lehrbuch der anorganischen Chemie**, Walter de Gruyter, Berlín, p. 401 y siguientes.
16. MacBeath, M.E. y Richardson A.L. (1986) *J. Chem. Ed.* **63**, 1092.
17. Cremer, D. y Kraka, E. (1985) *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3800.
18. Maksić, Z.B. (editor) (1990) **Theoretical Models of Chemical Bond**, part 2, Springer-Verlag, Heidelberg, p 506-509.
19. Nagorski, R.W. y Brown R.S. (1992) *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 7773.
20. Slebocka-Tilk, H. , Zheng C.Y. y Brown R.S. (1993) *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 1347.
21. Ciolowski, J. et. al. (1990) *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 4183.
22. Hamilton, T.P. y Schaefer, H.F. (1990) *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 8560.