

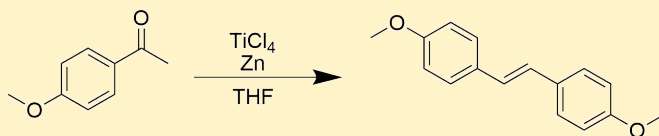
REACCIÓN DE McMURRY

Maria Fernanda Gaviria, Juan Barbosa [†]

Departamento de Química. [†]Departamento de Física. Universidad de los Andes, Bogotá, Colombia.

ABSTRACT:

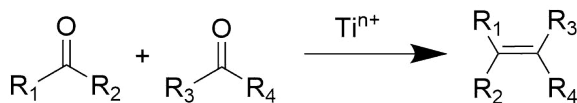
La preparación del (*E*)-1,2-bis(4-metoxifenil)eteno se llevó a cabo usando 4-metoxibenzaldehído, cloruro de titanio (IV) y zinc como agente reductor, en una reacción de McMurry, usando tetrahidrofurano como disolvente. La reacción tuvo una duración de 19 horas y un rendimiento de ___ %. La caracterización del producto se llevó a cabo usando ¹HRMN y ¹³CRMN.



INTRODUCCIÓN

La reacción de McMurry fue publicada en 1974, por John E. McMurry. Si bien varios artículos fueron publicados en la década de los 70^{1,2}, sobre reacciones de acoplamiento reductivo de carbonilos a alquenos usando especies de titanio con bajo estado de oxidación fue McMurry el que hizo un estudio detallado de los alcances de la reacción³.

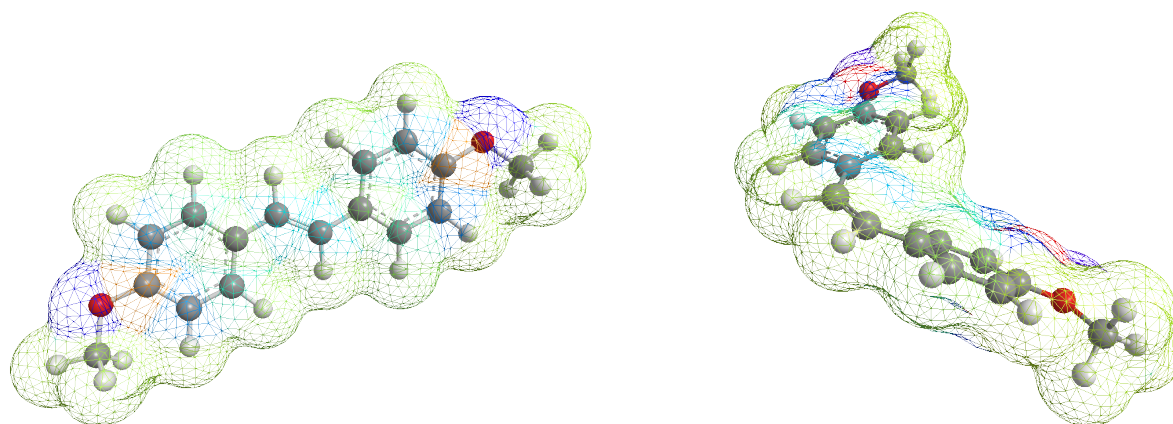
Los alquenos producidos por este método suelen ser mayoritariamente *trans*, sin embargo existen casos donde se da el *cis*. El control de la estereoquímica en la reacción de McMurry es limitado por el tamaño de las moléculas reactantes. Por otro lado la reacción únicamente funciona con eficacia en los casos donde el acoplamiento se da entre compuestos aromáticos³, sin embargo también ocurre en compuestos alifáticos. Para que la reacción se lleve a cabo son necesarias altas temperaturas y tiempos prolongados para la desoxigenación de la molécula^{3,4}.



Esquema 1. Reacción general de McMurry. El estado de oxidación del titanio es $0 < n < 3$. R_1, R_3 : alquil o aril, R_2, R_4 : H, alquil o aril.³

La reacción de McMurry es muy usada para la formación de alquenos a partir de aldehídos, siendo una ventaja importante la posibilidad de realizar acoplamientos intra e intermoleculares de aldehídos y cetonas en macrociclos^{3,4}. La reacción tiene lugar con titanio neu-

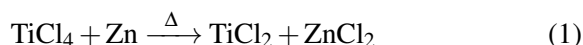
tro, el cual se produce a partir de especies de titanio con estados de oxidación +2, +3 y +4 producidos *in situ*, con un agente reductor. Una gran cantidad de agentes reductores han sido usados en la reacción de McMurry, ejemplos de estos son: Mg, Zn, $LiAlH_4$, $LiBH_4$, LiH, CaH_2 ³.



(a) (*E*)-1,2-bis(4-metoxifenil)eteno, $E = 12,1013$ kcal/mol. (b) (*Z*)-1,2-bis(4-metoxifenil)eteno, $E = 23,4982$ kcal/mol.
Figura 1. Estereoquímica de los posibles productos de la reacción de McMurry. El color viene de la densidad de carga: azul para los valores mínimos y rojo para valores máximos.

■ RESULTADOS Y DISCUSIÓN

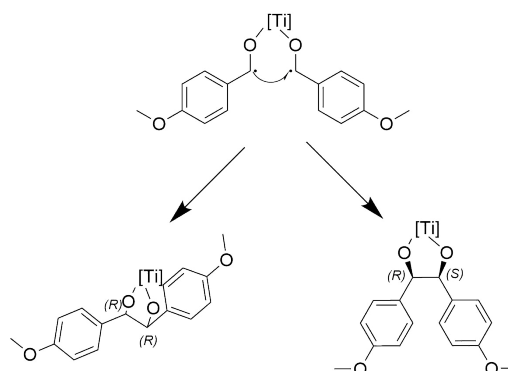
El titanio (IV) se reduce en presencia de zinc (Ecuación 1), formando una especie divalente oxofílica y reductora⁵. La reacción se lleva a cabo en tetrahidrofurano por dos razones: la primera es que el cloruro de titanio (IV) es soluble en THF, y por otro lado este disolvente no se reduce por las condiciones de la reacción⁵. Esta etapa comprende la primera parte de la reacción, la cual se lleva a cabo a reflujo por una hora.



El cloruro de titanio (II) formado *in situ* puede a su vez reducirse nuevamente para formar el titanio metálico.



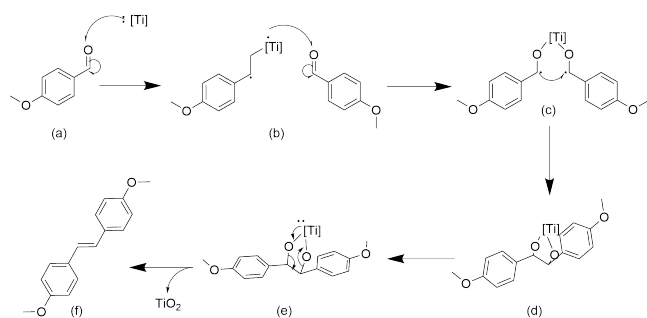
La segunda parte de la reacción mecanísticamente se divide en dos etapas. La primera es la formación del pinacol seguida de la desoxigenación del mismo. Aquí se discuten dos posibles mecanismos para la reacción de acoplamiento. En el Esquema 3 se muestra el primer mecanismo propuesto, una vez se adiciona el *p*-metoxibenzaldehído al medio de reacción un electrón de valencia del titanio ataca al oxígeno generando a su vez un radical sobre el carbono carbonílico (a). Posteriormente el radical de titanio ataca de forma análoga a otra molécula de aldehído (b). Luego tiene lugar la ciclación (c), en este punto dos posibles intermediarios se pueden formar dependiendo de la orientación de los ciclos.



Esquema 2. Posibles formas en las que tiene lugar la ciclación.

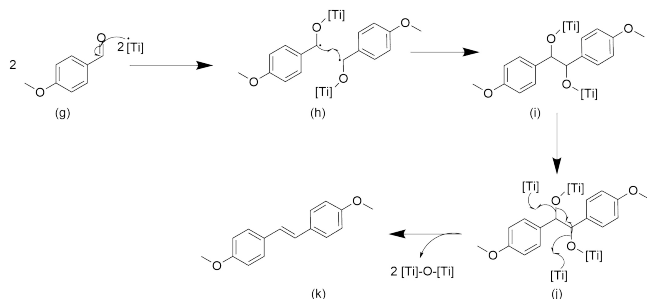
Teniendo en cuenta el volumen de los ciclos y las interacciones desfavorables que se tienen si ambos se encuentran muy cerca, la ciclación se da a manera de puente (*R, R*), esto porque la energía total de la molécula con estereoquímica (*R, R*) es cerca de la mitad de la de estereoquímica (*R, S*) (Figura 1). La información de la energía es particularmente útil teniendo en cuenta que los estados de transición y los productos de menor energía están favorecidos. La formación de un pinacol (d), da paso a la desoxigenación de la molécula, con la liberación del óxido de titanio (IV), generando el producto de estereoquímica *E*⁵. Cabe mencionar que según este mecanismo, si el ciclo formado en el paso (c) tiene la estereoquímica (*R, S*) el producto final será el *Z* (energéticamente desfavorable).

El segundo mecanismo propuesto involucra una relación estequiométrica titanio-producto (2:1). En este caso el ataque del titanio se da por aparte en dos moléculas de *p*-benzaldehído (g). Posteriormente tiene lugar el



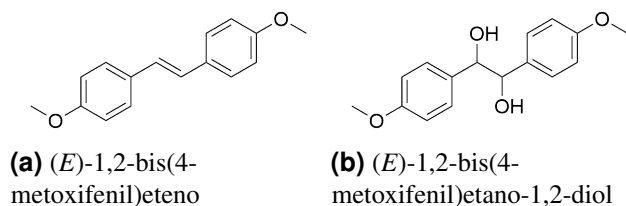
Esquema 3. Primer mecanismo de reacción propuesto.

acoplamiento con los radicales, en este paso también es posible que se formen los estereoisómeros (*R, R*) ó (*R, S*) análogo al [Esquema 2](#). Posteriormente tiene lugar la desoxigenación con la formación de un nuevo enlace titanio-oxígeno sobre los dos oxígenos de la molécula, y la formación de un enlace π carbono-carbono (**j**)³.



Esquema 4. Segundo mecanismo de reacción propuesto³.

Es posible que ambos mecanismos ocurran en el medio de reacción, de tal forma que se formen los subproductos óxido de titanio (IV), y óxido de titanio (III). Además ambos mecanismos son susceptibles a el efecto del agua en la reacción, tanto los compuestos (**d**) como (**i**) en contacto con agua darán lugar a la formación del diol, compuesto que se muestra en el [Esquema 5b](#).



Esquema 5. Productos de la reacción.

SECCIÓN EXPERIMENTAL

50 mL de tetrahidrofurano previamente seco por 48 horas usando tamiz molecular, se agregan sobre un balón de dos bocas junto con zinc (15.0 mmol) y cloruro de titanio (7.5 mmol). La solución se lleva a reflujo por 1 hora, pasada la cual se adiciona *p*-metoxibenzaldehído (5.0 mmol). La reacción se lleva a cabo a 55 °C por 18 horas. La reacción es tratada en 50 mL de ácido clorhídrico 1 M. Se realiza una filtración en celita y una extracción líquido-líquido con dos lavados de 15 mL de diclorometano. El extracto se baña en salmuera y se extrae el sobrenadante, el cual se seca usando sulfato de magnesio y se evapora el disolvente.

REFERENCIAS

- [1] Mukaiyama, T.; Sato, T.; Hanna, J. *Chemistry Letters* **1973**, 2, 1041–1044.
- [2] Mukaiyama, T.; Shiono, M.; Sato, T. *Chemistry Letters* **1974**, 3, 37–38.
- [3] Wang, Z. *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2010.
- [4] Villiers, C.; Ephritikhine, M. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1997**, 36, 2380–2382.
- [5] Richards, I. C. *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*; John Wiley & Sons, Ltd, 2001.

CONCLUSIONES

■ INFORMACIÓN SUPLEMENTARIA