

## Tesis de Posgrado

# Influencia del solvente en la sustitución nucleofílica aromática

Suarez, Tomás Héctor

1961

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Suarez, Tomás Héctor. (1961). Influencia del solvente en la sustitución nucleofílica aromática. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1078\\_Suarez.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1078_Suarez.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Suarez, Tomás Héctor. "Influencia del solvente en la sustitución nucleofílica aromática". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1961.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1078\\_Suarez.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1078_Suarez.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

1.078 R.

Rev. de Tessis: 1078

1078



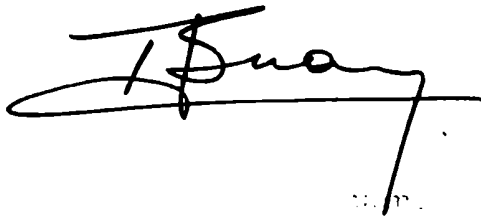
FOIA



10

1 -

Como material la mayoría de los au-  
trabajos de diversos investigadores publicados



J. Suay

1.078

INFLUENCIA DEL SOLVENTE EN LA SUSTITUCION  
NUCLEOFILICA AROMATICA

TOMAS H. SUAREZ

1961

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Doctorado en Ciencias Químicas  
(orientado en Química Orgánica)

Influencia del Solvente en la Sustitución  
Nucleofílica Aromática

Esta tesis presentada por Tomás Héctor Gómez

obtuvo el título de

Doctor en Química

*TESIS! 1078*

Buenos

1961





Deseo expresar mi profundo agradecimiento al Dr. Jorge Brieux por haberme sugerido el tema de esta tesis como así también por la dedicación y eficaces consejos que me brindó durante el desarrollo de la misma.

Agradezco a Ducilo S.A. un subsidio que ha posibilitado la realización de este trabajo y a CIBA S.A. la donación de diversos intermediarios orgánicos.

También deseo expresar mi reconocimiento al Profesor S. Winstein (Los Angeles, U.S.A.) por la comunicación de algunos de sus resultados previos a su publicación, a la Dra. Hebe Belmonte, a las Idas. Norma Sbarbati y Nora Hojvat - Dr. Walter C. Winstein, así como al personal del Laboratorio de Química Orgánica de la Facultad por la colaboración que me han prestado en la ejecución de parte de las experiencias realizadas.

Tomás H. Suarez

Buenos Aires, Abril 30 de 1961



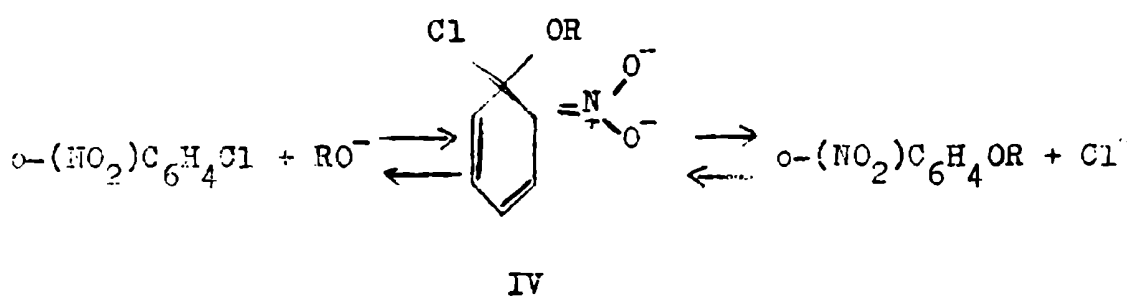
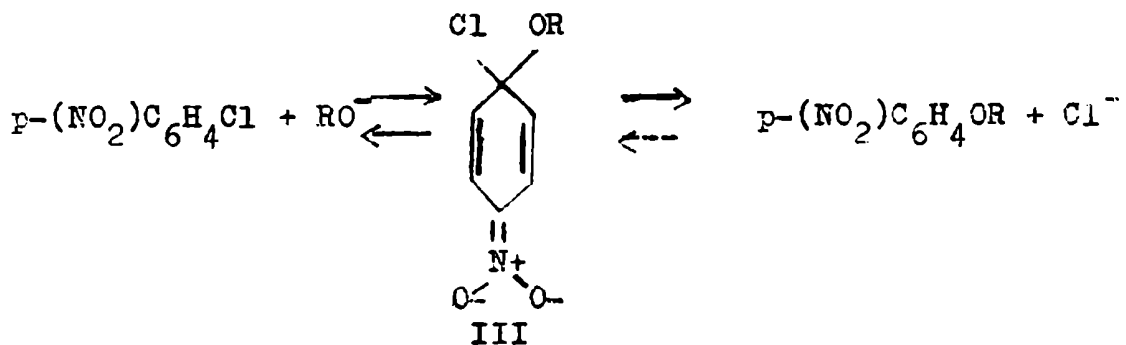
m

2 6 4

El aumento se observa claramente en los para-halogenonitrobenzenos estudiados (Cl, F), y atenuado en el 2,4-dinitrofluorbenzeno, pero no se observa en ninguno de los cloronitrobenzenos con un nitro grupo en posición orto respecto del halógeno, pues en sus reacciones de sustitución nucleofílica por la piperidina el cambio de benceno a etanol o metanol produce un descenso moderado de la velocidad de reacción.

Este hecho experimental no es general pues en solventes mezclas benceno-piperidina, la velocidad de reacción del orto y del para-cloronitrobenzeno aumenta en ambos casos con la mayor polaridad del solvente, aunque en el caso del orto-cloronitrobenzeno el aumento es menor que en el isómero para (tabla XI).

En las sustituciones por reactivos nucleofílicos aniónicos los respectivos complejos activados son aniones en los cuales se produce una dispersión de cargas.



Miller ha estudiado muy recientemente el efecto de los solventes sobre la velocidad de reacción del 4-iodo- y 4-flúornitrobenceno y del iodo- y bromo-2,4-dinitrobenceno con los derivados de sodio y tetrametilamonio del ácido azotídrico, el bromuro y el ioduro de litio y el tiocianato de potasio, en solventes próticos (metanol, formamida-dioxano y N-metilformamida) y en solventes dipolares apróticos (dimetilsulfóxido, dimetilformamida, dimetilacetamida, acetona, tetrametilensulfona, acetónitrilo, benzonitrilo, nitrometano y nitrobenceno) encontrando evidencia a favor de la existencia y estabilización de complejos intermedios de tipo IV. También ha señalado que en los solventes dipolares apróticos las reacciones son mucho más rápidas que lo previsto por la teoría de Hughes - Ingold, y que en los solventes próticos.

#### PARTE EXPERIMENTAL

##### Reactivos.-

Piperidina.- Una fracción de piperidina Eastman Kodak (p.e.: 98-103°) fué secada sobre hidróxido de potasio y destilada sobre sodio en una columna de 22 - 23 platos

teóricos (Fenske); p.e.: 106.5°/760 mm.

Benceno.- Se empleó benceno de síntesis libre de tiofeno, secado y destilado sobre sodio; p.e.: 80-81°.

Etanol.- Se obtuvo a partir de alcohol absoluto del comercio (99%) aplicando el método de Lund y Bjerrum<sup>52</sup>.

o- y p-cloronitrobenceno.- Los productos Eastman Kodak, etiqueta blanca, fueron recristalizados de etanol; p.f.: 32 y 83.5° respectivamente.

2,4-dinitroclorobenceno.- La droga Schering fué recristalizada de etanol; p.f.: 51-52°.

2,6-dinitroclorobenceno.- Se preparó según el método descrito por Gunstone y Tucker<sup>37</sup>, obteniéndose a partir de 56.3 g. de clorobenceno 40 g. del producto con p.f.: 86-87°.

o-fluornitrobenceno<sup>61</sup>.- 6.9 g. (0.05 moles) de orto-nitroanilina en 10.5 ml. (0.125 moles) de ácido clorhídrico concentrado, se diazotó agregando 3.5 g. (0.05 moles) de nitrato de sodio disueltos en 7 ml. de agua. A la solución fría filtrada previamente se agregó una solución de 3.73 g. (0.06 moles) de ácido bórico en 10 g. (0.24 moles) de ácido fluorhídrico 48%. El fluoborato de orto-nitrobencendiazonio filtrado por embudo de placa filtrante y lavado con solución fría de ácido fluobórico al 5%, luego dos veces con alcohol helado y finalmente con éter, se secó sobre papel de filtro soportado por un alambre tejido, para permitir la libre circulación de aire. Se obtuvieron 8.5 g. (70%) del fluoborato de orto-nitrobencendiazonio de p.f.: 135°d. Por







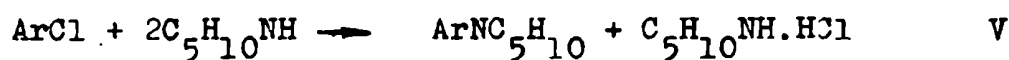


ción previamente termostatizada de piperidina y luego de enrasar inmediatamente con benceno o etanol termostatizado se agitó rápida y energicamente antes de colocar el matraz nuevamente en el baño. Con esta solución se llenó la célula de cuarzo termostatizada del espectrofotómetro y midió su absorbancia,  $A_t$ , a tiempos  $t$  determinados. El logaritmo de la diferencia entre la absorbancia a tiempo infinito,  $A_\infty$ , generalmente leído luego de diez vidas medias de la experiencia y siempre concordando con el obtenido por determinación del espectro de la nitrofenilpiperidina pura en ese solvente, y la absorbancia  $A_t$  representado en función del tiempo dió excelentes rectas cuya pendiente multiplicada por 2.303 dió la constante de velocidad específica monomolecular, la cual dividida por la concentración de piperidina dió la velocidad específica de segundo orden,  $k_2$ . Para los compuestos menos reactivos se prepararon soluciones de los reactivos más concentradas que en el caso anterior. Las reacciones se iniciaron en forma análoga, pero alícuotas de un ml. fueron llevadas a diversos tubos los cuales una vez cerrados fueron colocados en el termostato. A los tiempos convenientes se retiraron los tubos y la reacción se detuvo volcando el contenido sobre una solución de ácido sulfúrico en etanol (9.25 g. de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  por litro de etanol) y llevando luego a 10 ml. con la misma. Una vez leída la absorbancia de esta solución se procedió en forma semejante a la empleada en el caso anterior.

Técnica de tubos cerrados.- Se colocaron en el termostato varios tubos Pyrex cerrados a la llama con 10 ml. de solución de los reactivos en concentraciones aproximadamente 0.07 M del compuesto halogenado y 0.7 M de piperidina, excepto para el estudio de la relación de Tommila, donde fué variable la concentración de la misma. Los tubos se retiraron a diversos intervalos de tiempo y luego de añadir 10 ml. de solución de ácido nítrico al 30% se tituló potenciométricamente ión cloruro con solución 0.05 N de nitrato de plata. Las constantes fueron calculadas como en trabajos anteriores con la ecuación 11

$$k_2 = 2.303 / t(b-2a) \cdot \log_{10} [a(b-2x) / b(a-x)] \quad (1)$$

para la reacción



donde a y b son respectivamente las concentraciones molares iniciales de derivado halogenado y de piperidina y x la concentración de ión cloruro al tiempo t.

Se comprobó en general la estructura de los productos

$\text{ArNC}_5\text{H}_{10}$  comparando los aislados en las experiencias cinéticas con muestras preparadas independientemente. Se observó coincidencia en los puntos de fusión y en los espectros de absorción en el ultravioleta.

Los resultados obtenidos en las experiencias figuran en los libros foliados de cinética N° 3 y 4 depositados en el Laboratorio de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias Exactas registrados bajo los Nos. 95 a 321; 326 a 350; 358 a 365 y 369.

Las siguientes experiencias son demostrativas de los resultados obtenidos:

Experiencia N° 181. Reacción del 2,4-dinitroflúorbenzenceno con piperidina en benceno a 35°;  $a = 5.59 \times 10^{-5}$ ;  $b = 6.65 \times 10^{-4}$ ;  $A_{\infty} = 0.810$ .

tiempo (seg.)	$A_t$
60	0.051
120	0.094
180	0.134
240	0.171
300	0.206
360	0.239
420	0.270
480	0.299
540	0.327
600	0.352

$$k_2 = 1.44 \text{ l.mol}^{-1} \text{ seg.}^{-1}$$

Experiencia N° 241. Reacción del o-cloronitrobenzenceno con piperidina en benceno a 45°;  $a = 1.03 \times 10^{-2}$ ;  $b = 0.742$ ;  $A_{\infty} = 1.320$ .

tiempo (seg.)	$A_t$
45000	0.171
50400	0.195
55800	0.211
61200	0.225
68400	0.247
73800	0.260
79200	0.280
84600	0.294

$$k_2 = 35.2 \times 10^{-7} \text{ l.mol}^{-1} \text{ seg.}^{-1}$$



1  
1

- -







2  
3  
4

5  
6  
7

8  
9  
10



TABLE IX

Valores de E (kcal/mol) y  $-\Delta S^\ddagger$  (u.e.) para las reacciones de o-cloronitrobenceno con distintos nucleófilos en diversos solventes

Ref.	Solvente	[ArX] mol/l.	Nucleófilo Y	[Y] mol/l.	E kcal. mol	$-\Delta S^\ddagger$ u.e.
	benceno	$1.03 \times 10^{-2}$	$C_5H_{10}NH$	0.742	13.2	42.1
	benceno- etanol 2%	$1.37 \times 10^{-2}$	"	0.722	14.2	39.4
	benceno- etanol 4%	$1.14 \times 10^{-2}$	"	0.757	15.1	36.9
	benceno- etanol 8%	$1.04 \times 10^{-2}$	"	0.733	15.8	35.1
	benceno- etanol 20%	$1.15 \times 10^{-2}$	"	0.762	17.6	30.0
	benceno- etanol 40%	$1.19 \times 10^{-2}$	"	0.732	18.9	26.6
	etanol	$1.16 \times 10^{-2}$	"	0.743	18.0	29.7
(35)	benceno	$7.50 \times 10^{-2}$	"	0.720	13.4	41.0
	benceno	$7.28 \times 10^{-2}$	"	4.890	13.0	41.8
	piperidina	$7.67 \times 10^{-2}$	"	10.0	9.7	50.5
	etanol- agua 4%	$1.23 \times 10^{-2}$	"	0.688	16.6	34.2
	etanol	$7.99 \times 10^{-2}$	"	3.026	17.3	31.0
	etanol	$7.58 \times 10^{-2}$	"	5.190	15.1	36.4
(20a)	dioxano- agua 99%	0.015	"	0.030	17.6	28.0
(20a)	metanol- agua 25%	"	"	"	17.8	32.0
(20e)	etanol- agua 7%	"	"	"	17.7	33.0
(35)	metanol	0.07	"	0.7	18.0	31.0
(34)	benceno- metanol 75%	"	"	"	18.0	31.0
(55)	metanol	0.05	MeONa	0.05	23.6	11.1
(26)	etanol	0.1	EtONa	0.2	23.7	10.8
(33)	etanolamina	0.06	$HOC_2H_4NH_2$	-	9.4	51.3
(33)	n-butilamina	"	n-But. $NH_2$	-	18.0	27.5
(44)	metanol	0.25	$Et_2NH$	0.5	14.5	48.0
(25)	etanol	0.1	$C_5H_{10}NH$	0.4	18.1	29.4

TABLA IV

Valores de E (kcal/mol) y  $\Delta S^*$  (u.e.) para las reacciones del  
2,6-dinitroclorobenceno con distintos nucleófilos en diversos  
solventes.

Ref. Solvente	[ArX] mol/l.	Nucleófilo Y	[Y] mol/l.	E kcal. mol	$\Delta S^*$ u.e.
benceno	$4.70 \times 10^{-4}$	$C_5H_5NH$	$4.70 \times 10^{-2}$	5.3	50.0
benceno- etanol 2%	$8.30 \times 10^{-4}$	"	$2.90 \times 10^{-2}$	7.6	43.8
benceno- etanol 4%	"	"	$3.00 \times 10^{-2}$	8.2	42.8
benceno- etanol 8%	"	"	$3.20 \times 10^{-2}$	8.0	44.3
benceno- etanol 20%	"	"	$3.50 \times 10^{-2}$	10.7	36.0
benceno- etanol 40%	"	"	$3.60 \times 10^{-2}$	10.9	36.2
etanol	$8.10 \times 10^{-4}$	"	$3.16 \times 10^{-2}$	13.5	28.0
(56) metanol	0.04	MeONa	0.08	19.8	6.5
(19) metanol	0.015	"	0.015	18.0	14.6

TABLA V

Valores de E (kcal./mol) y  $\Delta S^\ddagger$  (u.e.) para las reacciones de 2,4-dinitroclorobenceno con distintos nucleófilos en diversos solventes.

Ref.	Solvente	[ArX] mol/l.	Nucleófilo Y	[Y] mol/l.	E kcal. mol	$\Delta S^\ddagger$ u.e.
	benceno	$5.64 \times 10^{-5}$	$C_5H_{10}NH$	$1.41 \times 10^{-2}$	6.1	43.8
	benceno- etanol 2%	"	"	"	7.8	39.1
	benceno- etanol 4%	"	"	"	8.4	37.6
	benceno- etanol 8%	"	"	"	8.8	36.8
	benceno- etanol 20%	"	"	"	8.9	37.2
	benceno- etanol 40%	"	"	"	8.9	37.2
	etanol	$6.30 \times 10^{-5}$	"	$4.70 \times 10^{-2}$	8.2	39.1
(9)	etanol- agua 1%	0.03	"	0.06	10.8	32.8
(6)	"	"	Me <sub>2</sub> NH	"	9.3	34.8
(6)	"	"	n-ButNH <sub>2</sub>	"	11.7	33.1
(6)	"	"	MeNH <sub>2</sub>	"	10.7	34.2
(6)	"	"	EtNH <sub>2</sub>	"	11.7	33.3
(6)	"	"	i-ButNH <sub>2</sub>	"	15.5	21.2
(6)	"	"	Et <sub>2</sub> NH	"	12.6	32.7
(6)	"	"	n-But <sub>2</sub> NH	"	14.2	28.2
(6)	"	"	Et, n-Pr. NH	"	13.0	34.2
(6)	"	"	i-PrNH <sub>2</sub>	"	15.9	23.6
(6)	"	"	sec-ButNH <sub>2</sub>	"	14.8	27.5
(6)	"	"	i-But <sub>2</sub> NH	"	14.8	28.0
(65)	etanol 99.5%	0.1	p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	0.4	9.4	44.0
"	"	"	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	"	11.4	39.6
"	"	"	m-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	"	9.7	54.9
"	"	"	p-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> NH <sub>2</sub>	"	14.8	30.7
"	"	"	o-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	"	14.7	31.2
"	"	"	p-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	"	13.5	36.0
"	"	"	p-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	"	14.7	32.8





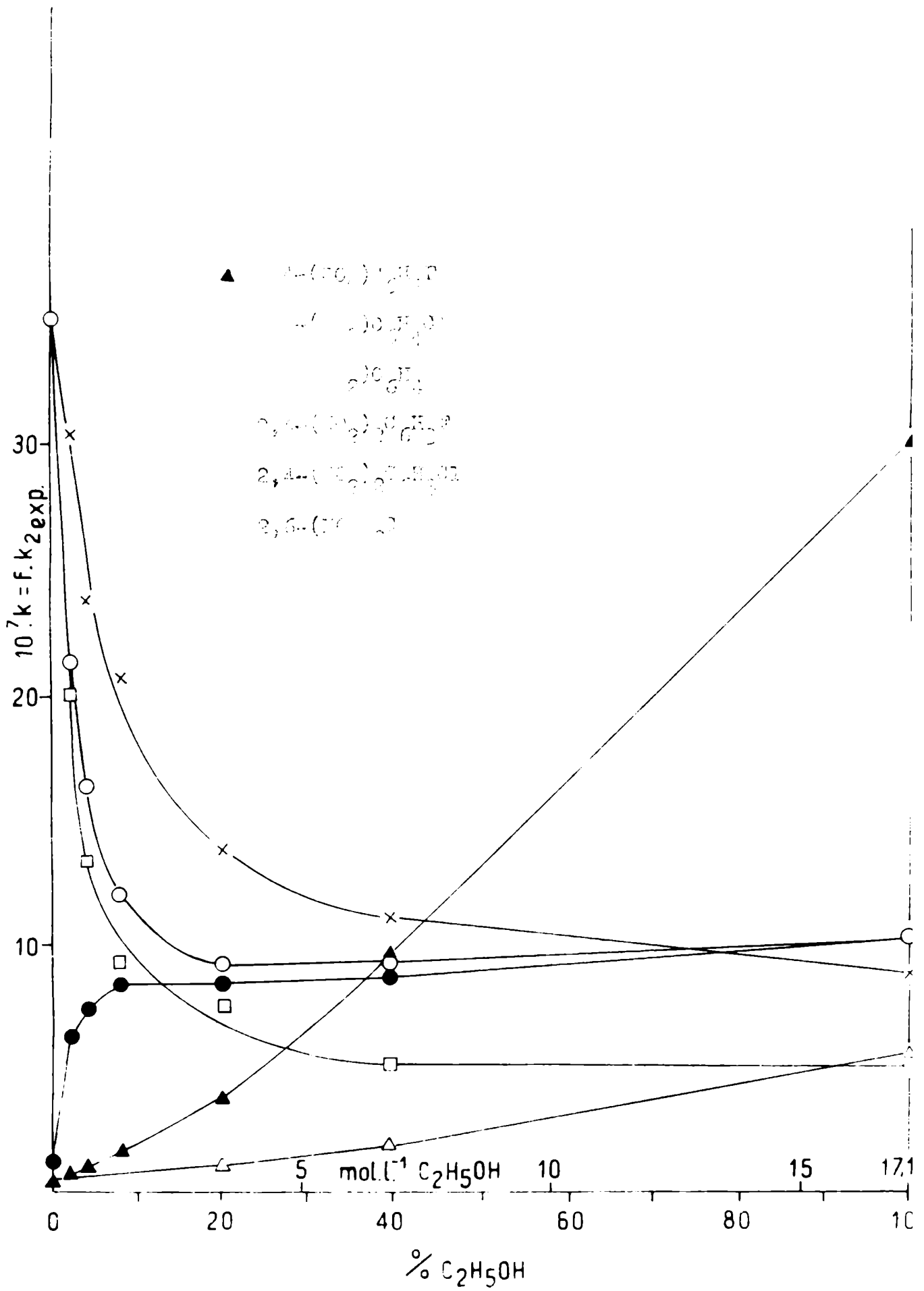








GRAFICO I



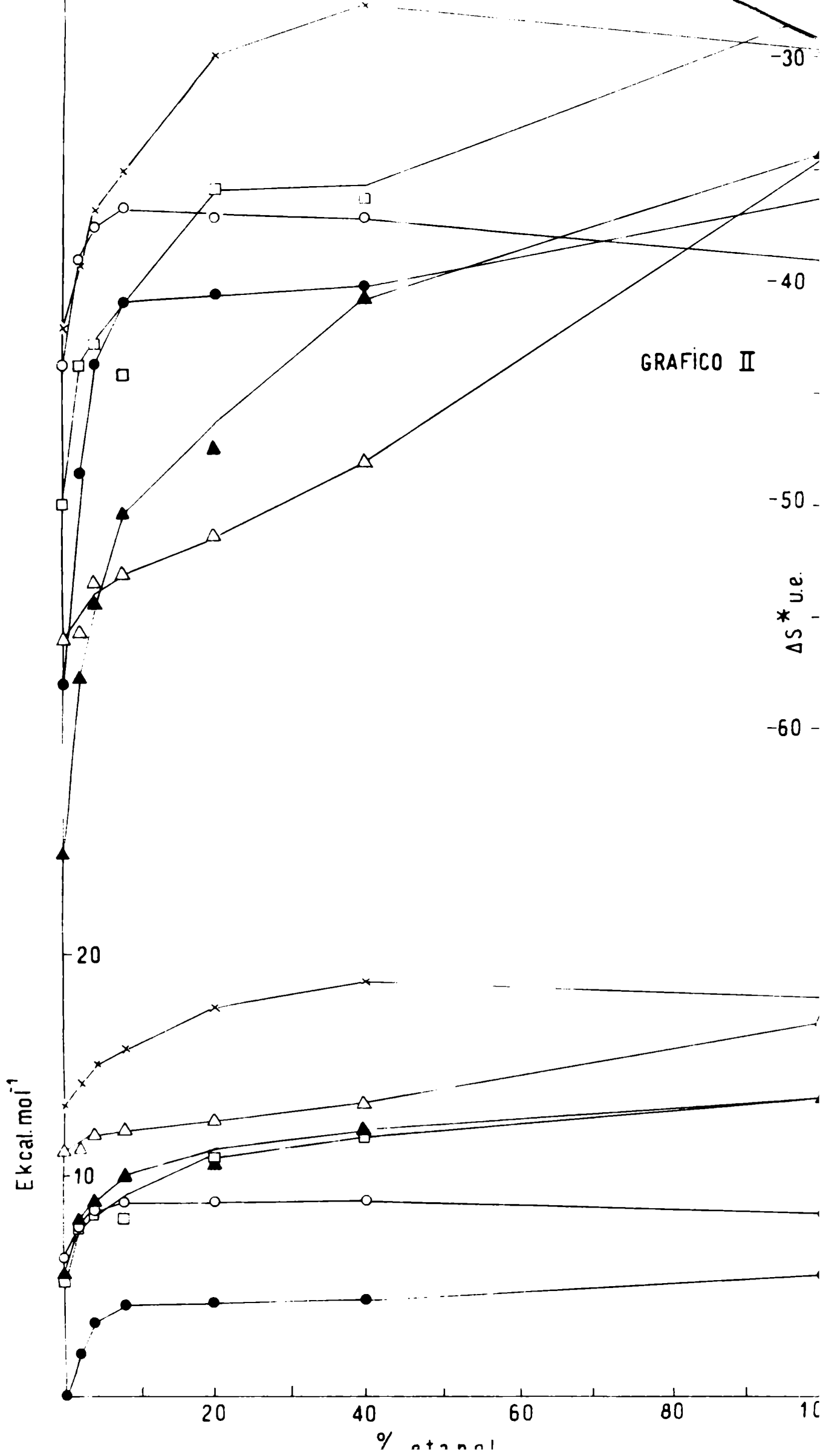


GRAFICO III

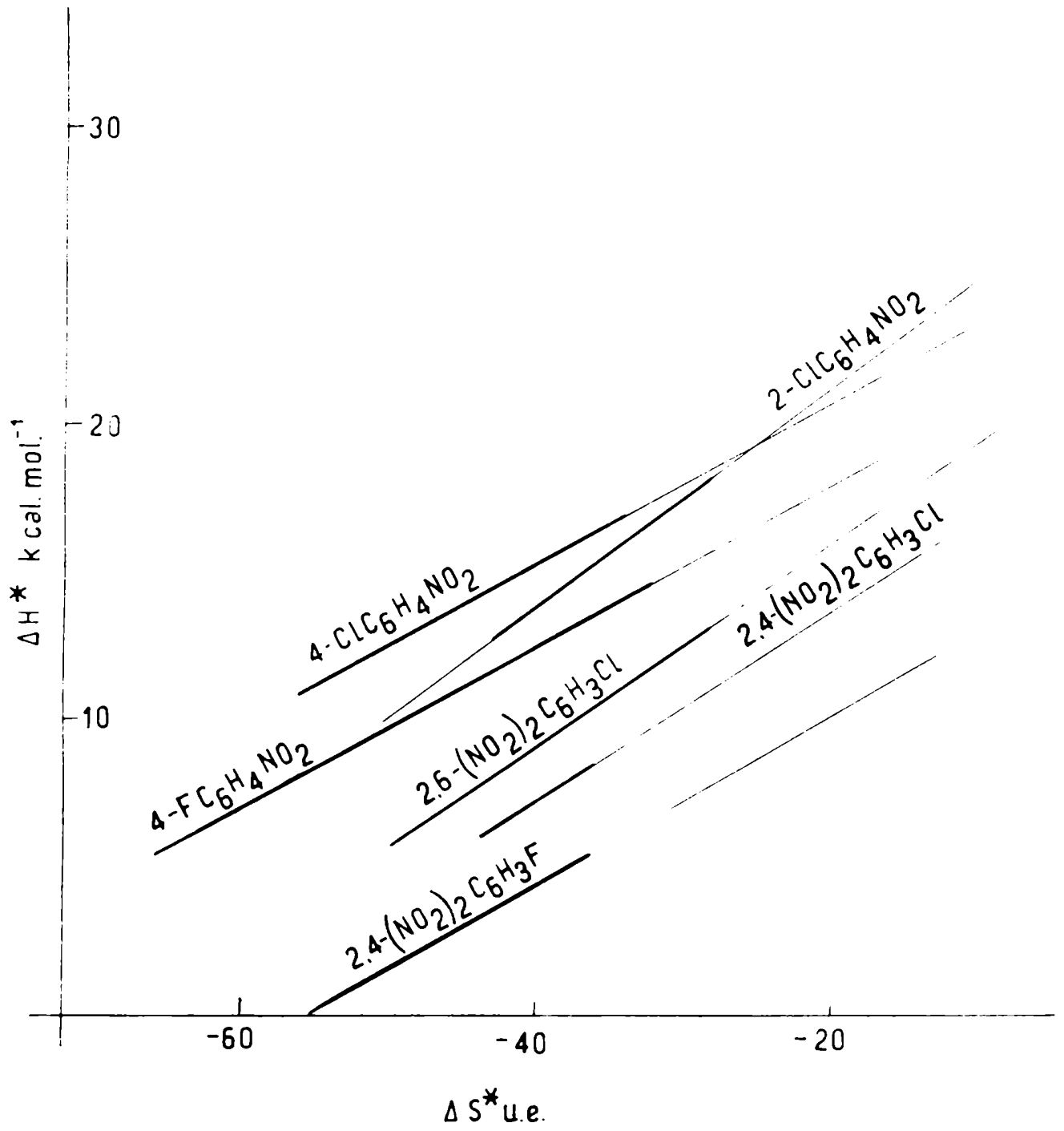






GRAFICO IV

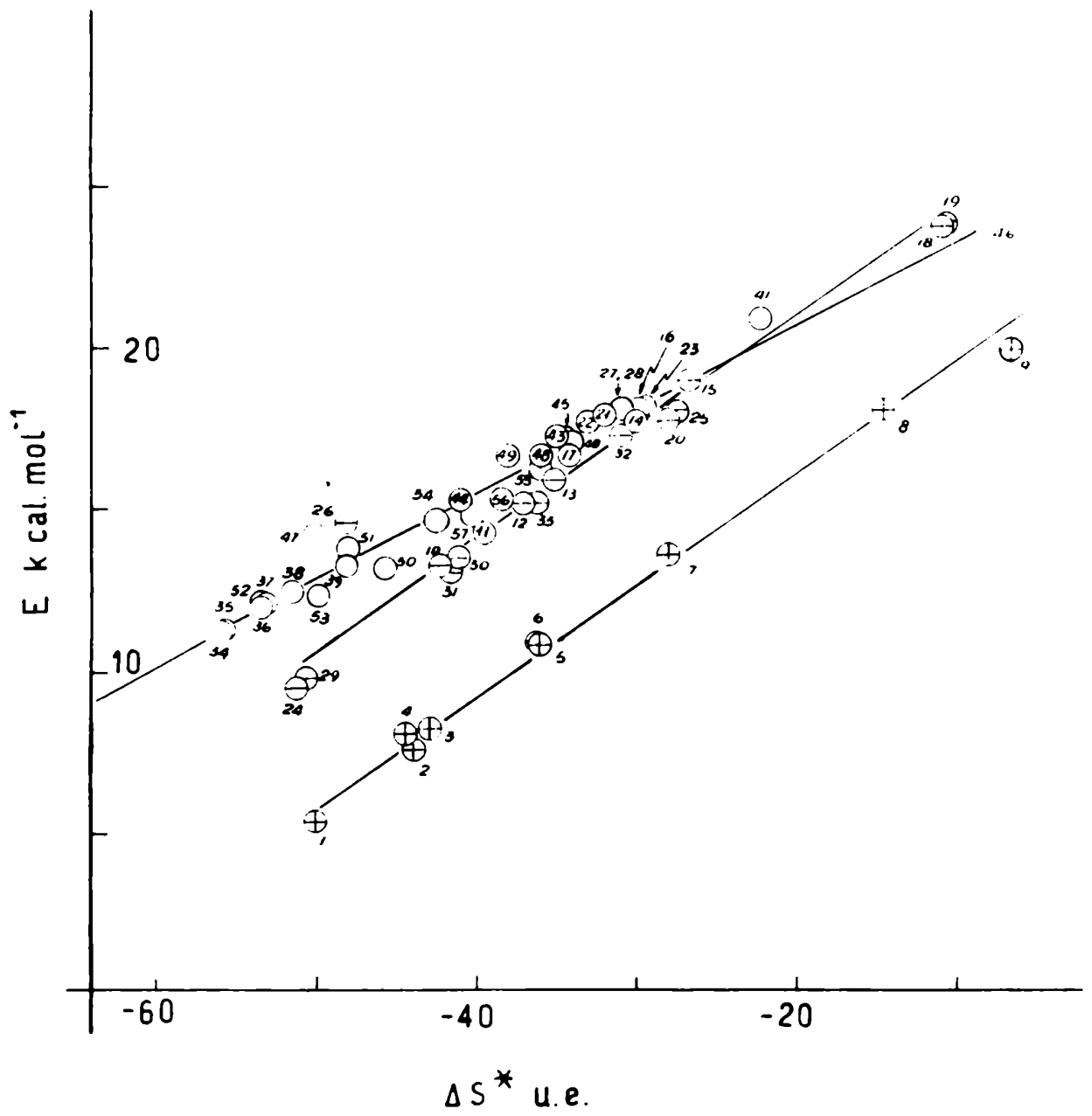




GRAFICO V

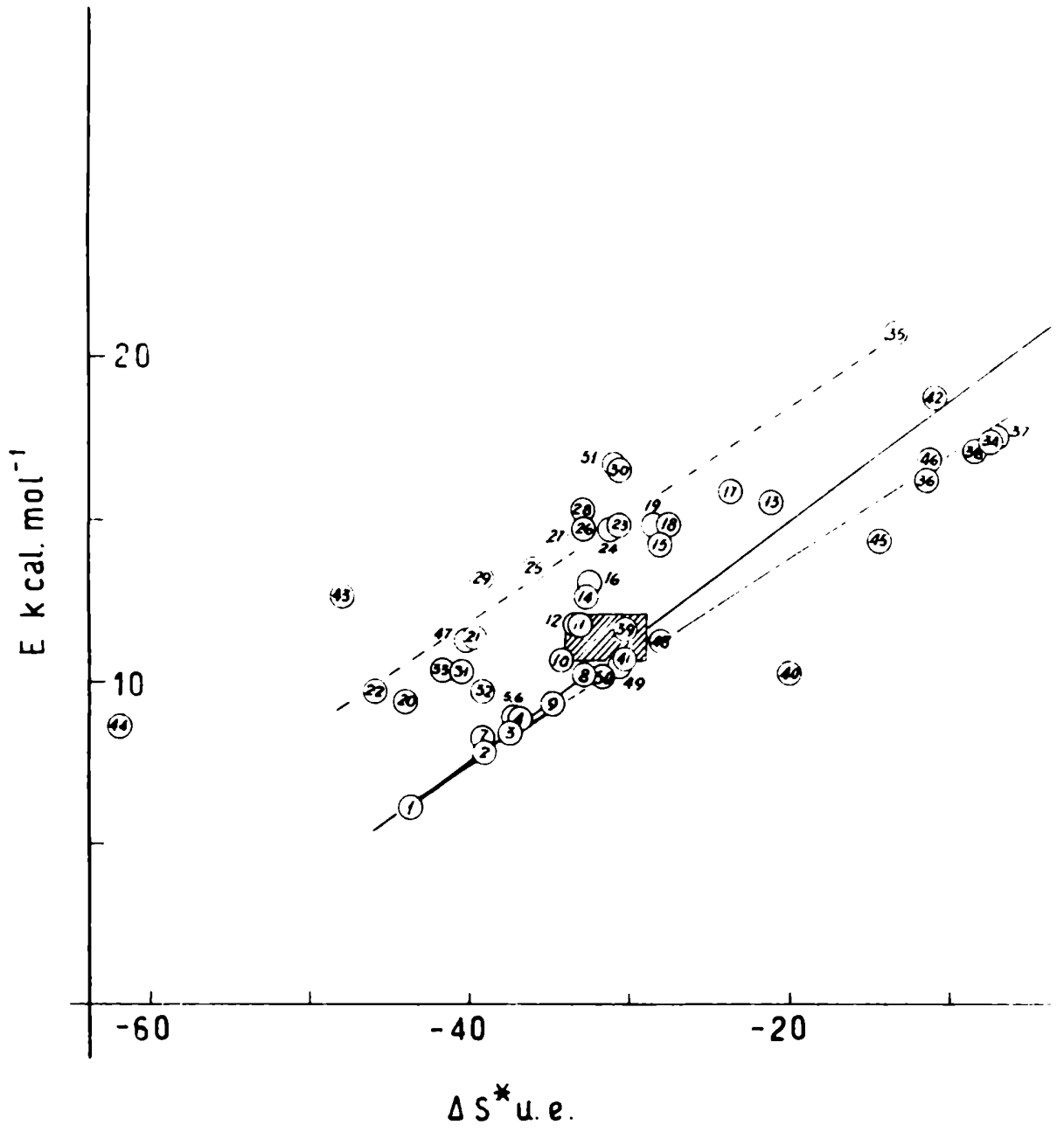




GRAFICO II

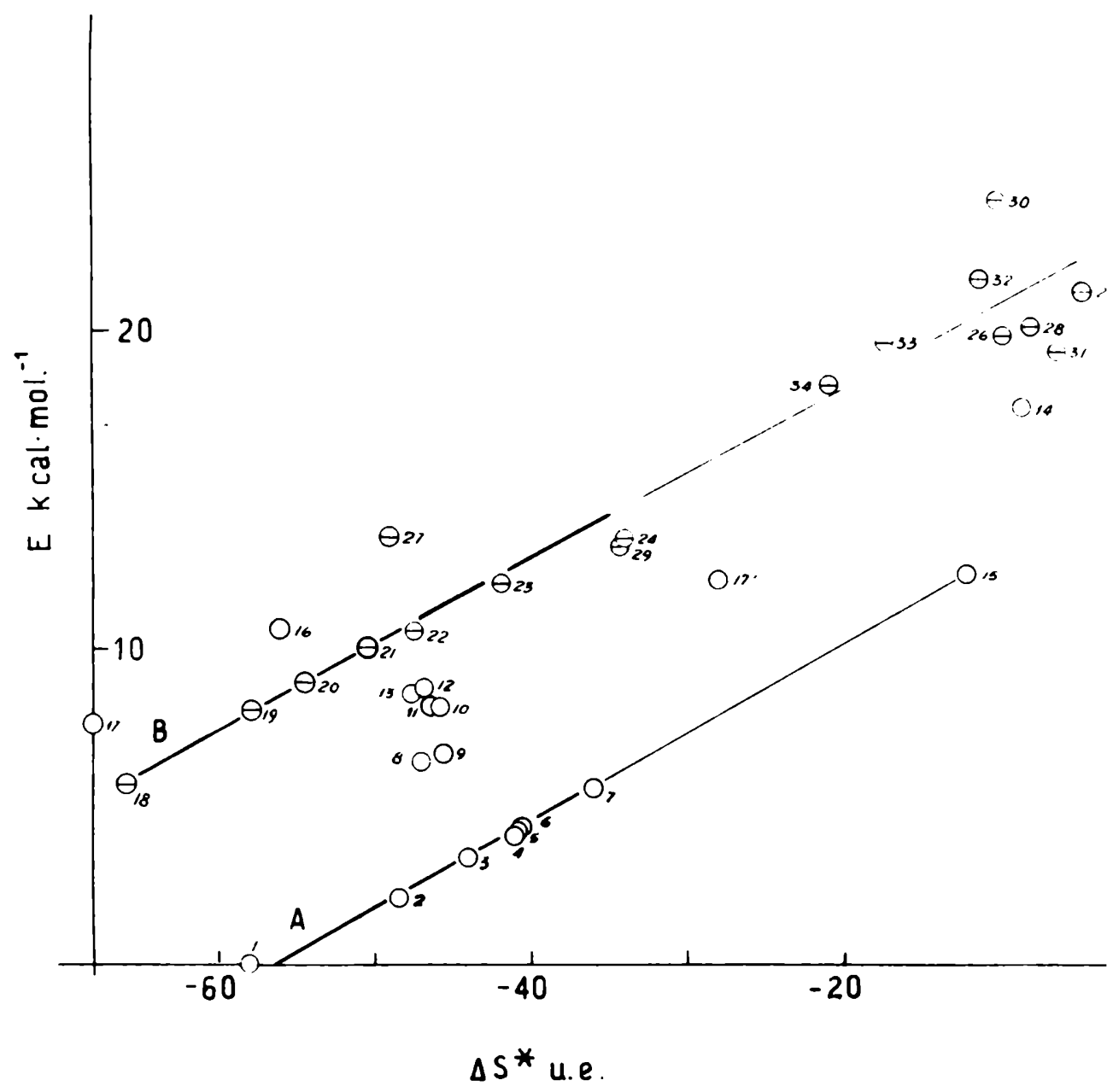
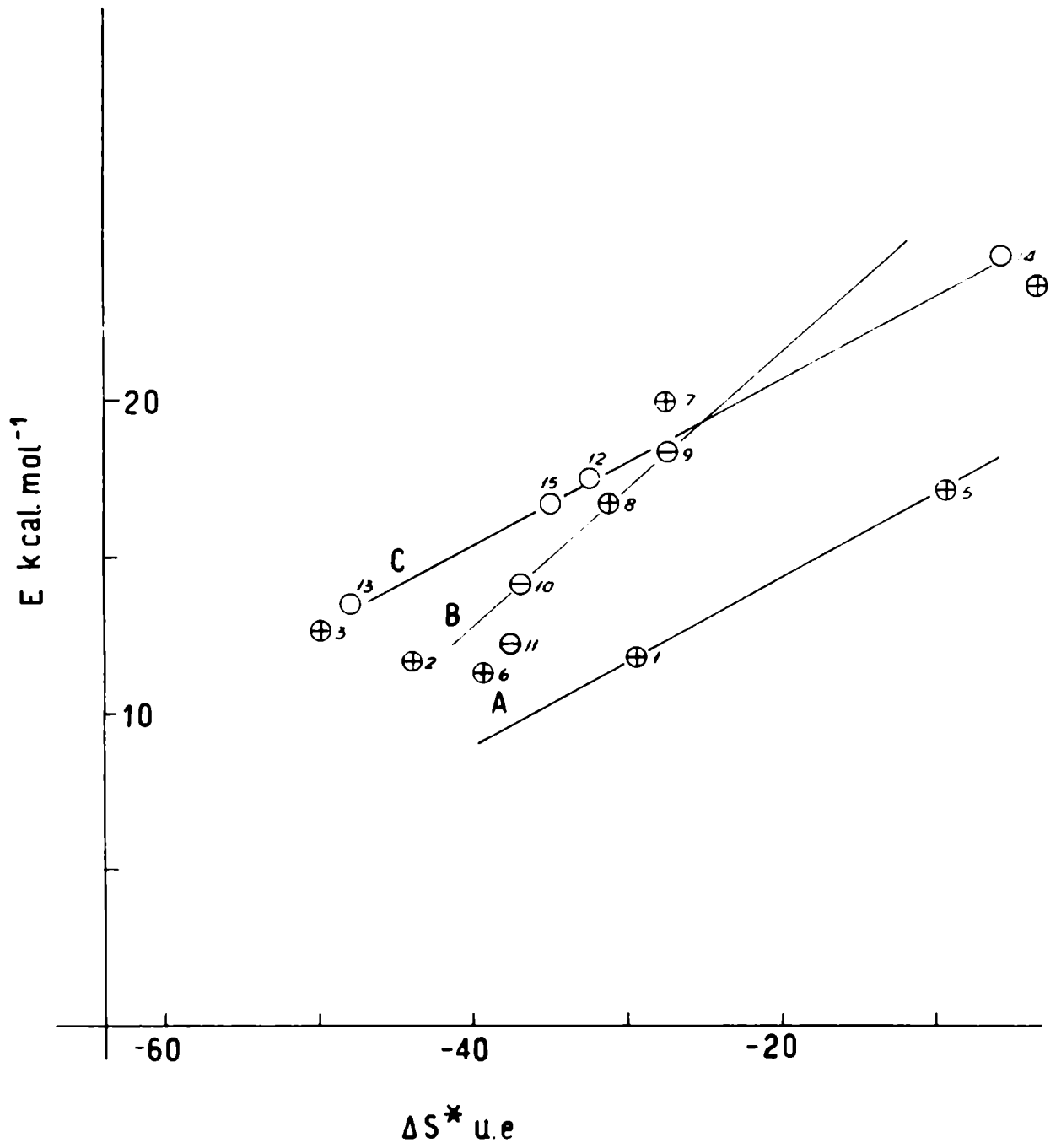




GRAFICO VII



## ANALISIS COMPARATIVO DE LOS RESULTADOS

### Velocidades de reacción.-

En el gráfico I están representadas las velocidades específicas a 45° de los compuestos estudiados en cada solvente, excepto en el caso del 2,4-dinitroflúorbenceno, en el cual los datos dados corresponden a 35°. Los resultados experimentales han sido multiplicados por un factor f definido por la relación

$$k_2 \cdot f = 10^7 \cdot k \quad (5)$$

en la cual son:  $k_2$  la velocidad específica de segundo orden, y  $10^7 \cdot k$  el valor representado en ordenadas con el objeto de superponer sobre el gráfico del o-cloronitrobenceno y p-cloronitrobenceno los valores correspondientes a los otros compuestos en los cuales disminuye o aumenta respectivamente la velocidad de reacción al pasar a un solvente más polar. Al agregar 2 - 8% de etanol al benceno disminuye la velocidad de reacción de los compuestos clorados con un nitro grupo en posición orto respecto del halógeno para estabilizarse, o variar muy poco, en solventes mezclas con más de 20% de etanol. En los para-halogenonitrobencenos por el contrario al aumentar la polaridad del solvente aumenta la velocidad de reacción. Con el p-cloronitrobenceno se obtiene  $k_{\text{etanol}}/k_{\text{benceno}} = 8$ ; el aumento es casi función lineal de la composición porcentual de alcohol del solvente para solventes con 0 - 40% de etanol. En el



p-flúornitrobenceno no se observa esta regularidad pero la relación  $k_{\text{etanol}}/k_{\text{benceno}} = 40$  señala la mayor influencia de la composición del solvente en la reactividad de este compuesto.

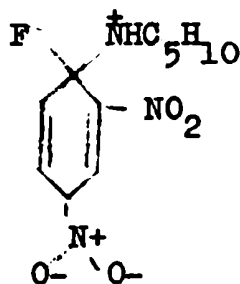
En los "solventes mezcla" benceno-piperidina (reacciones de solvolisis) el mayor agregado de piperidina determina una influencia de la polaridad del solvente distinta pues se observa un aumento en las velocidades específicas del orto y del para-cloronitrobenceno (tabla XI); en el primero de estos compuestos es pequeño,

$(k_{\text{piperidina}}/k_{\text{benceno}}) = 1.3$ , pero en el para-cloronitrobenceno es del mismo orden al observado en los solventes etanol-benceno,  $(k_{\text{piperidina}}/k_{\text{benceno}})_{100^\circ} = 9.3$ .

Como puede observarse en la tabla I la velocidad específica del 2,4-dinitroflúorbenceno es casi constante en benceno dentro del rango de temperaturas experimentalmente empleado (15° a 60°) variando dos y media veces en etanol. El agregado de pequeñas cantidades de etanol al benceno aumenta significativamente la velocidad de reacción pero luego varía por agregados mucho mayores dentro de márgenes estrechos. Este hecho junto al observado en los ortocloronitrobencenos sustituidos o no puede interpretarse como evidencia de la solvatación diferencial o específica en solución de solventes binarios señalados por Hyne<sup>45</sup> de las especies iónicas o con dispersión de carga.

La independencia de la velocidad de reacción en la reacción

del 2,4-dinitroflúorbenceno con la piperidina en benceno del factor temperatura está asociada con la energía de activación  $E$  prácticamente nula y no con una compensación de parámetros termodinámicos aunque la energía libre de activación  $\Delta F^\ddagger$  es algo mayor (1 kcal./mol) a las correspondientes a las reacciones en solventes benceno-etanol. Por esta razón se investigó en detalle la molecularidad de la reacción comprobándose su estricta bimolecularidad para variaciones de la concentración molar de piperidina entre  $4.46 \times 10^{-4}$  a  $6.65 \times 10^{-4}$  con respecto a una concentración de 2,4-dinitroflúorbenceno de  $5.59 \times 10^{-5}$  M. Ante la posibilidad de que se estuviera midiendo la velocidad de formación de un compuesto intermedio de estructura VI similar a los señalados por Miller y Parker<sup>54</sup> y de sufi-



VI

ciente estabilidad en benceno, en lugar del proceso de su descomposición, se evaporó en una serie de experiencias el solvente a presión reducida, obteniéndose sin ninguna purificación un producto de p.f.: 99.5-99°

[ ]













Bunnett y Morath <sup>20b</sup> estudiaron algunas reacciones del 2,4-dinitroclorobenceno con piperidina en solventes dioxano-agua (50, 60 y 75% dioxano) a 30° C. Se puede observar en la tabla V que todas ellas presentan valores próximos de E, variables entre 10.2 y 11.6 kcal./mol y de  $\Delta S^*$  variables entre -31.6 y -28.0 u.e., habiendo estos autores encontrado que la pendiente del diagrama entalpía-entropía daba una temperatura isocinética de 280 °K. Este valor, calculado en base a sólo tres resultados experimentales, es muy bajo comparado con el obtenido en el presente estudio (gráfico V) y no debe considerarse representativo de la temperatura isocinética de este compuesto. Cabe señalar que la analogía e inversión de reactividades dadas por ellos para las reacciones en estos tres solventes efectuadas a 0 °C no se deben necesariamente a que la temperatura isocinética se encuentre entre 0 ° y 30 °C sino que debe considerarse fortuita y debida a los errores experimentales normales en las determinaciones de  $k_2$  de tres reacciones cuyos E y  $\Delta S^*$  defieren muy poco.

La generalidad de la aplicación de la relación entalpía-entropía para las sustituciones nucleofílicas activadas señala para la sustitución nucleofílica aromática activada una unidad de mecanismo y en la geometría de los compuestos intermedios, más profunda que las diferencias representadas en ecuaciones de tipo I, II, III o IV relacionadas con la carga eléctrica de los respectivos complejos activados

según que el reactivo sea eléctricamente neutro o aniónico.

Los principales factores de estructura que afectan la relación entalpía-entropía están ejemplificados con los datos de la bibliografía reunidos en las tablas y en los gráficos.

Los puntos correspondientes a reacciones con aminas con considerables impedimentos estéricos quedan por encima de la recta isocinética (mayores valores de la energía de activación) y corridos hacia entropías menos negativas.

En este grupo figuran en general las reacciones con dialquilaminas, caso de impedimento geométrico clásico; las con aminas aromáticas en las cuales influye la conjugación del amino grupo con el núcleo aromático y también las reacciones con la N-metil-anilina que puede considerarse como un ejemplo en el cual se combinan los dos tipos de factores anteriores.

Las reacciones de la N-metil-anilina con el flúor- y el cloro- 2,4-dinitrobenceno en etanol y nitrobenceno estudiadas por Hammond y Parks <sup>40</sup> presentan energías de activación del orden de 10 kcal/mol y 7 kcal./mol superiores a las líneas isocinéticas correspondientes que están compensadas sólo en parte por factores de entropía menores.

En la reacción del 2,4-dinitroflúorbenceno con la N-metil-anilina en etanol absoluto que es más lenta que la reacción del 2,4-dinitrobromobenceno, Bunnett y Randall <sup>21</sup> han encontrado catálisis básica general mientras que la reacción del

2,4-dinitroclorobenceno con la misma amina no la presenta. Bunnett <sup>15,21</sup> ha interpretado este hecho como evidencia en favor del mecanismo a través de un complejo intermedio y desde el punto de vista termodinámico puede asociarse con la entropía de activación más baja hasta ahora encontrada en una sustitución nucleofílica aromática.

Este mismo investigador <sup>17</sup> y sus colaboradores midieron la velocidad de reacción de diversos 1-X-2,4-dinitrobenzenos ( $X = F, NO_2, OSO_2C_6H_4-p-CH_3, SOC_6H_5, Cl, Br, I, SO_2C_6H_5, OC_6H_4-p-NO_2$ ) con la piperidina en metanol observando que en seis de ellos ( $X = Br, Cl, SOC_6H_5, SO_2C_6H_5, OC_6H_4-p-NO_2, I$ ) hay una relación  $k_X/k_I < 5$  y parámetros termodinámicos  $E$  y  $\Delta S^\ddagger$  muy similares ( $E = 12.0$  a  $10.5$  kcal./mol y  $\Delta S^\ddagger = 35$  a  $29$  u.e.). Estos parámetros caen dentro de la zona sombreada del gráfico V y su relativa constancia ha sido interpretada por Bunnett en términos de que la heterólisis de la unión C-X no es un proceso cinéticamente significativo en la sustitución nucleofílica aromática.

Los compuestos con  $X = F$  ( $k_F/k_I = 3000$ ),  $X = NO_2$  ( $k_{NO_2}/k_I = 890$ ) y  $X = OSO_2C_6H_4-p-CH_3$  ( $k_X/k_I = 100$ ) tienen las velocidades relativas mucho mayores señaladas y en el caso de la reacción del 2,4-dinitrofluorobenceno con la piperidina en etanol se ha podido determinar en el presente trabajo que los parámetros termodinámicos no caen en la zona sombreada del gráfico V y son sustancialmente distintos ( $E = 5.5$  kcal./mol y  $\Delta S^\ddagger = -36.1$  u.e., tabla I)





ci



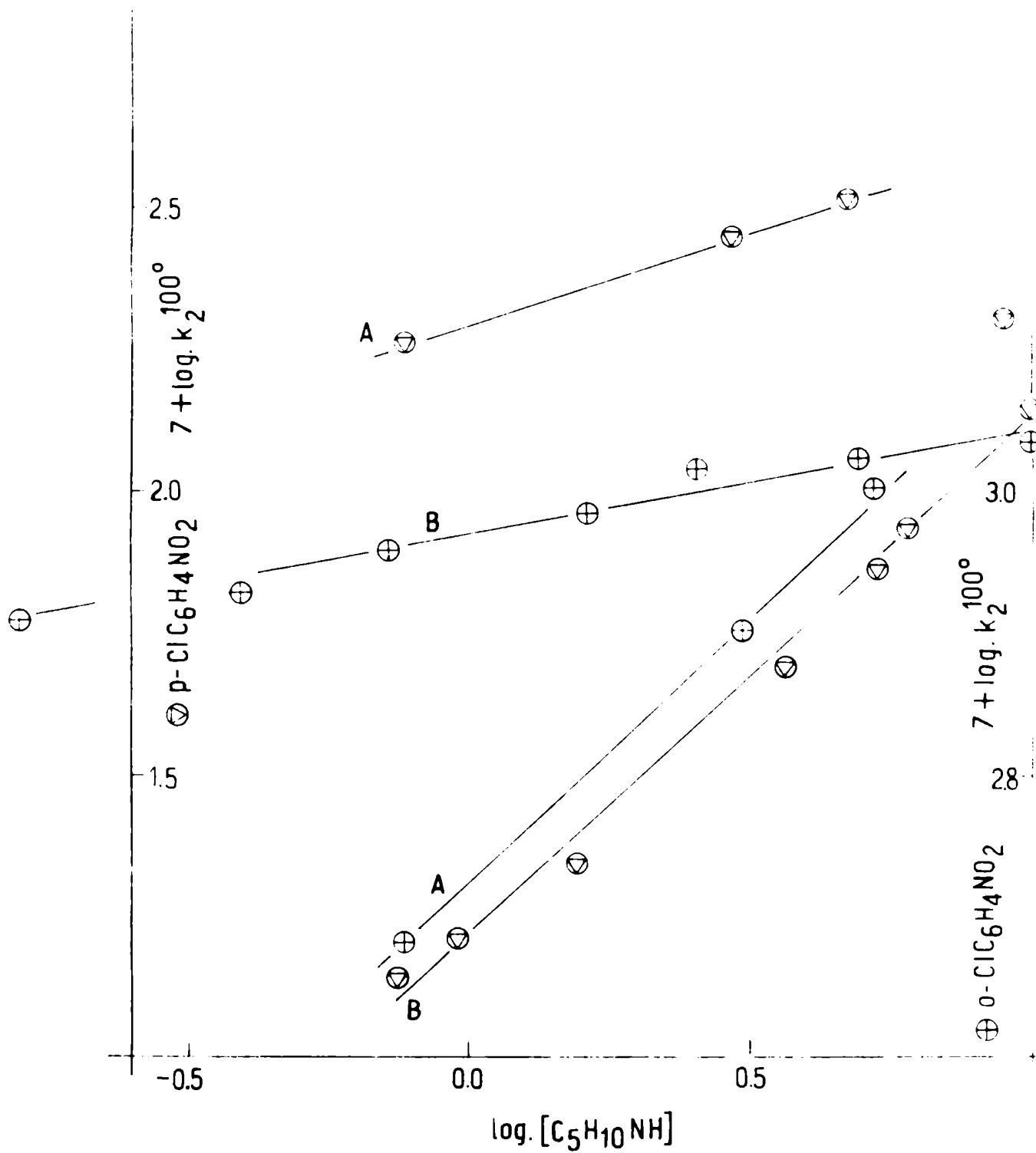




GRAFICO IX

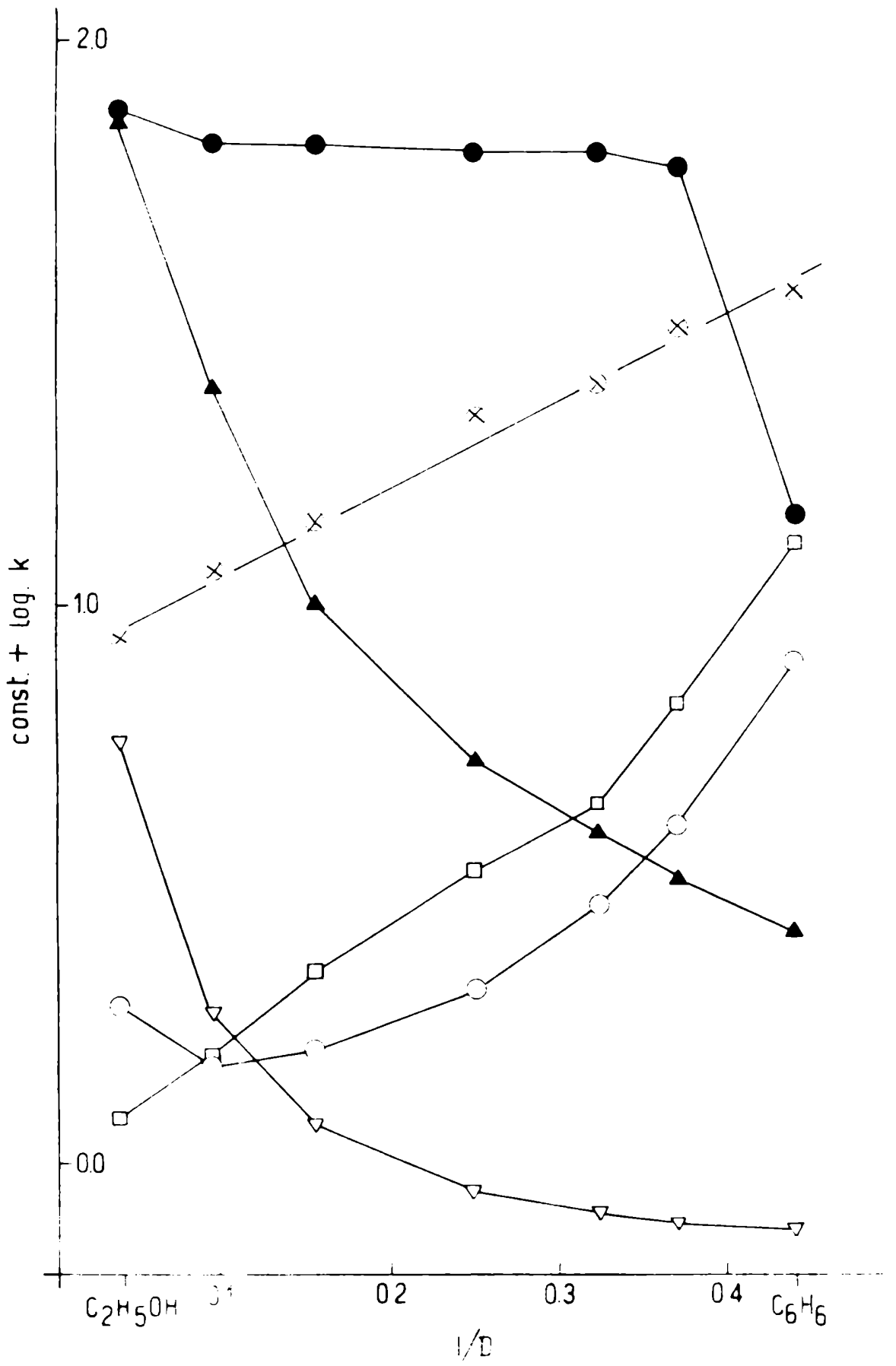
A  $C_2H_5OH \cdot C_5H_{10}NH$

B  $C_6H_6 \cdot C_5H_{10}NH$









Relación entre la velocidad de reacción y la constante dieléctrica del solvente.-

El efecto del campo creado por las moléculas dipolares del solvente sobre la velocidad de reacción estaría expresado por la ecuación de Debye-Hückel y por lo tanto debe existir una relación lineal entre  $\log k$  y  $1/D$  o en una forma más elaborada de la misma con  $D-1/2D+1$ .

Aunque es conocido que la estructura microscópica de un solvente mezcla de un componente polar y otro no-polar, en el cual está disuelta una sustancia iónica o dipolar, no es uniforme, sino que hay mayor aglomeración de las moléculas polares alrededor del soluto, y por ende no existe necesariamente una relación entre una propiedad macroscópica que defina al solvente y una propiedad del soluto, como serían la constante dieléctrica de uno y la velocidad específica de reacción del otro, puede esperarse que una vez formado el conglomerado, la mayor concentración de moléculas solvatantes determine su distribución uniforme y cree un campo que alterará la velocidad de reacción si en el complejo activado se produce una dispersión de cargas. Estas acciones del solvente sobre los reactivos definen la llamada solvatación diferencial o específica<sup>45</sup>.

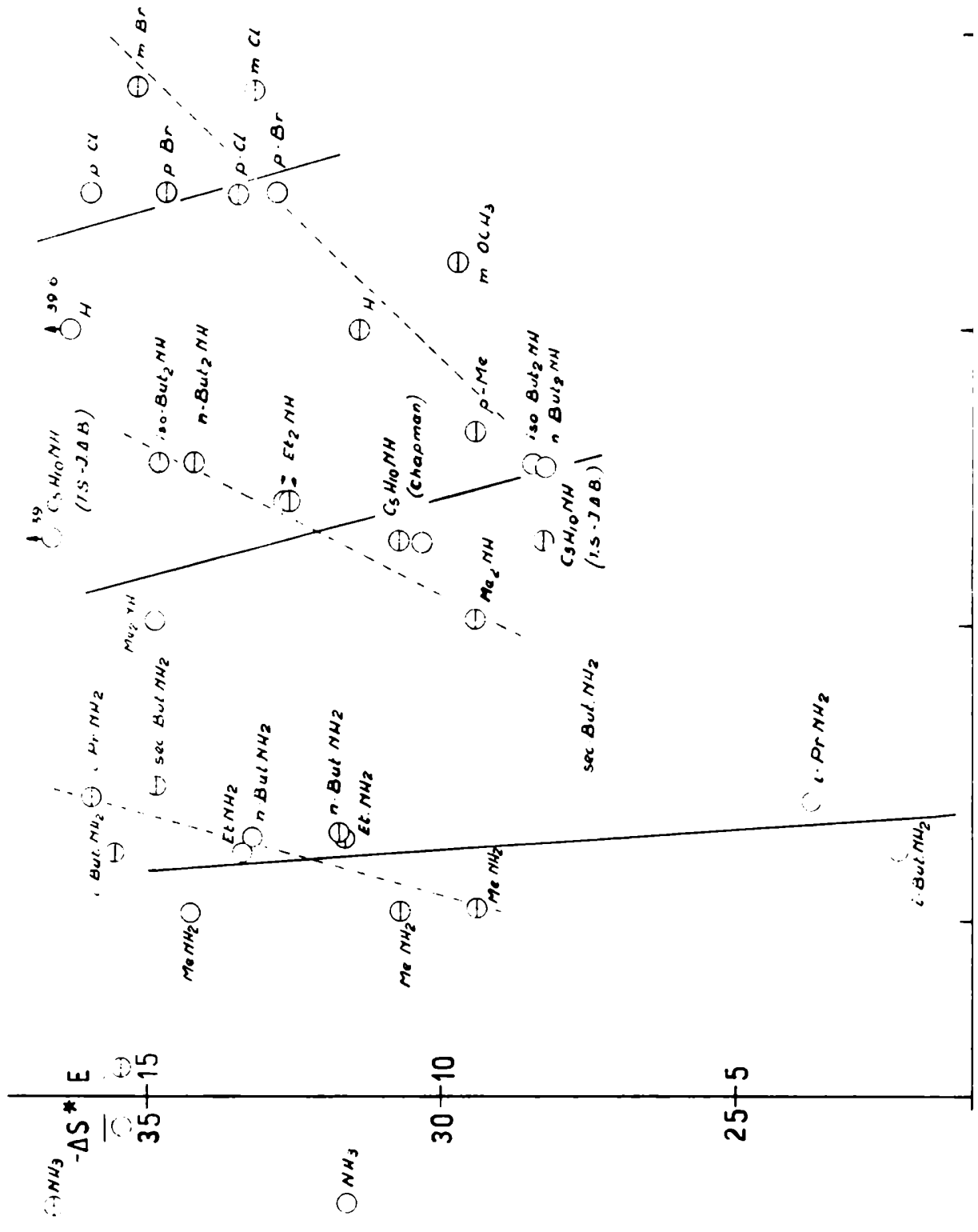
Otro fenómeno, la llamada solvatación interna<sup>20a</sup>, ocurre en las sustituciones nucleofílicas por aminas de compuestos con un nitro grupo en posición orto. En el estado de transición de la reacción existe una carga parcial positiva

sobre el nitrógeno de la amina, piperidina en nuestro caso, y una carga correspondiente negativa distribuida sobre el nitro grupo o entre los varios nitro grupos. La geometría es tal que el oxígeno parcialmente negativo del nitro grupo puede interaccionar con el polo positivo sobre el amino, sin que quede excluida la posibilidad de un puente hidrógeno, apoyada por Chapman y colaboradores <sup>5</sup> pero Hawthorne <sup>41</sup> ha argumentado en contra de este punto de vista en base al hecho de que la N-deuteropiperidina debería reaccionar con distinta velocidad a la de la piperidina en caso de existir el puente hidrógeno.

En los compuestos o-cloronitrobenceno, 2,4- y 2,6-dinitroclorobenceno y 2,4-dinitroflúorbenceno, el nitro grupo en posición orto disminuye la necesidad de participación de moléculas del solvente, notándose que los puntos correspondientes en el gráfico X no se apartan mucho de un comportamiento lineal, especialmente si se tienen en cuenta los valores en la determinación de la constantes dieléctricas dadas por King y Patrick <sup>47</sup> para los solventes mezclados agrupados en la tabla XII, comparados con los de determinaciones más recientes <sup>74</sup> de las constantes dieléctricas de los solventes puros. También debe considerarse que no están dados a las temperaturas de nuestras experiencias. Sin embargo puede observarse en los gráficos I y II la existencia de la solvatación específica o diferencial al estabilizarse para un 20% de etanol las curvas obtenidas



GRAFIC 11













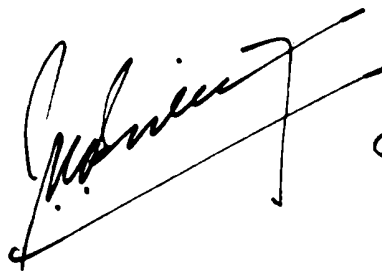
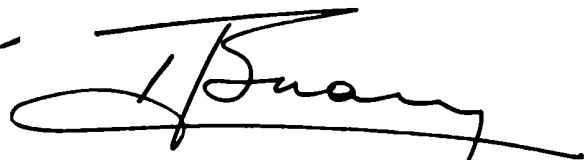


e

El diagrama entalpia-entropia ha permitido analizar en conjunto la conocida inversión de reactividades de los orto y para-halogenonitrobenzenos con la naturaleza el reactivo.

En concordancia con las observaciones de otros investigadores se ha observado en los sistemas estudiados que el compuesto orto sustituido es el más reactivo con las aminas y que en cambio con los alcóxidos, fenóxidos, mercaptanes, etc., el isómero para reacciona más rápidamente. Este resultado experimental general se ha asociado con los valores  $E = 19 \text{ kcal/mol}$  y  $\Delta S^* = -25 \text{ u.e.}$  correspondientes al punto de cruce de las rectas isocinéticas del orto y para-cloronitrobenzeno en el diagrama entalpia-entropia observándose que para las reacciones con la gran variedad de aminas hasta ahora empleadas por diversos investigadores se cumplen las relaciones  $\Delta S^* < -25 \text{ u.e.}$ ,  $E < 19 \text{ kcal/mol}$  y  $E_{\text{p-NO}_2} > E_{\text{o-NO}_2}$  las cuales en consecuencia determinan la relación  $k_{\text{o-NO}_2} > k_{\text{p-NO}_2}$  experimentalmente observada. En las reacciones con alcóxidos, fenatos, mercaptanes, etc. se observan precisamente las relaciones opuestas entre los parámetros termodinámicos de las reacciones:  $\Delta S^* > -25 \text{ u.e.}$ ,  $E > 19 \text{ kcal/mol}$ ,  $E_{\text{o-NO}_2} > E_{\text{p-NO}_2}$  y como consecuencia resulta  $k_{\text{p-NO}_2} > k_{\text{o-NO}_2}$ . Se ha observado una relación lineal entre  $\log k$  y  $1/D$  para los orto-nitrohalogenobenzenos, no así en los isómeros para intentándose una explicación en base a solvataciones inter-

nas y diferenciales o específicas.  
Los diagramas entalpía-entropía también han permiti  
siderar en una forma unitaria la mayoría de los nume  
trabajos de diversos investigadores publicados en la  
ratura.

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Roberto', written in a cursive style.A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Tomás H. Suarez', written in a cursive style.

Tomás H. Suarez.

Abril de 1961







