



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**INFORME DE TRABAJO QUE PRESENTA EL ALUMNO FRANCISCO
LARA OCHOA PARA PODER PRESENTAR EL EXAMEN DE MAESTRÍA
EN QUÍMICA, ESPECIALIDAD FÍSICO-QUÍMICA**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

MAESTRÍA EN CIENCIAS QUÍMICAS (FISICOQUÍMICA)

PRESENTA:

FRANCISCO LARA OCHOA

ASESOR: RAÚL CETINA ROSADO

MÉXICO, D. F.

1974



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INFORME DE TRABAJO QUE PRESENTA EL
ALUMNO FRANCISCO LARA OCHOA PARA
PODER PRESENTAR EL EXAMEN DE MAES-
TRIA EN QUIMICA, ESPECIALIDAD:
"FISICO-QUIMICA".

CLASIF.:

ADQUIS.:

FECHA:

PROCED.:

.....



QUIMICA
D. E. PG.

I N D I C E .

Lista de figuras e ilustraciones	ii
INTRODUCCION	1
CAPITULO I.- FRAGMENTACION EN ESPECTROMETRIA DE MASAS DE CICLOHEXANO- NAS SUSTITUIDAS	2
PARTE EXPERIMENTAL	8
CAPITULO II.- ESTUDIO ESPECTROSCOPICO DE BENZILAMINAS SUSTITUIDAS ...	10
CAPITULO III.- RELACIONES TIPO HAMMETT	17
1).- Antecedentes	17
Separación de efectos en reactividades de compuestos aromáticos	19
Análisis de la separación de efectos	21
2).- Teoría	22
CONCLUSIONES	32

LISTA DE FIGURAS E ILUSTRACIONES.

Figura 1.1 Fragmentación en espectrometría de masas de la mentona según Reed	3
Figura 1.2 Fragmentación en espectrometría de masas de la 1-1-din-propil cetona, según Mac Lafferty	4
Figura 1.3 Fragmentación de la 2-6 diterbutil ciclohexanona ...	5
Figura 1.4 Espectros del alcanfor y fenchona	6
Figura 1.5 Fragmentación en espectrometría de masas de la 4-terbutil ciclohexanona	7
Figura 2.1 Fragmentación de la para metil bencilamina	13

I N F O R M E D E T R A B A J O .

INTRODUCCION.

El presente informe se refiere al trabajo de investigación que he realizado en el Instituto de Química, como parte de mi formación, para adquirir el grado de Maestro en Ciencias, y está dividido en los siguientes capítulos:

I.- Estudio de la fragmentación en espectrometría de masas de ciclohexanonas sustituidas.

II.-Estudio espectroscópico de bencilaminas sustituidas.

III.- Recopilación bibliográfica de relaciones tipo Hammett.

Este último capítulo está dividido en dos partes; la primera parte titulada antecedentes, se refiere propiamente al estudio monográfico; en la segunda parte, titulada teoría, se intenta dar una justificación a las correlaciones encontradas con la ecuación de Hammett.

Quiero agradecer la dirección de éstos trabajos al Dr. Raúl Cetina Rosado, por el tiempo y tolerancia que me dedicó; al Dr. Germund Höjer, por la ayuda que me brindó para hacer los cálculos teóricos y al M.en C. Eduardo Cortez por su ayuda en obtención e interpretación de los espectros.

C A P I T U L O I .

FRAGMENTACION EN ESPECTROMETRIA DE MASAS DE CICLOHEXANONAS SUSTITUIDAS.

Para una serie de trabajos de investigación realizados en el Instituto de Química de la UNAM con diferentes ciclohexanonas, hemos tenido necesidad de medios adecuados para corroborar con exactitud fórmula, estructura y pureza. Una forma adecuada de lograr ésto, es mediante análisis espectroscópico, por lo que el conocer sus características espectrales con la mayor certidumbre posible, es de primordial importancia.

Con base en esto se emprendió un estudio del patrón de fragmentación de diferentes ciclohexanonas sustituidas en posición alfa al carbonilo, dado que existen algunas contradicciones en la literatura sobre la asignación a algunos picos característicos que aparecen en sus espectros de masas.

Se ha reportado (1,2), que el pico base obtenido en alcanonas sustituidas en alfa, corresponde a una cetona en forma enólica; no obstante otros investigadores (3), reportan que el pico base se forma para el caso de la mentona, por ejemplo, por pérdida de $m/e=42$ que identifican con un fragmento correspondiente a COCH_2 .

Para poder obtener mayor información del mecanismo de fragmentación, se hizo los espectros de una serie de cetonas, sustituidas en posición 2 y disustituidas en 2 y 6 con respecto al carbonilo.

Los compuestos fueron: ciclohexanona, mentona, isomentona, carvo mentona, 2-6 dimetil ciclohexanona, 2-6 diisopropil ciclohexanona, 2-6 dialil ciclohexanona, 2-6 diterbutil ciclohexanona, 2-6 di-n-propil ciclohexanona, 2-n-butil ciclohexanona, 2 acetil ciclohexanona, alcanfor y fenchona, 4 terbutil ciclohexanona, 4 ciclohexil ciclohexanona, 4 metoxi ciclohexanona.

El pico base correspondiente a cada uno de los compuestos es:

2-6 dimetil ciclohexanona M^+ ión molecular

2-6 diisopropil ciclohexanona	M^+
Mentona	$M-42^+$ ión molecular menos 42 unidades
Isomentona	$M-42^+$
2-6 di-n-propil ciclohexanona	$M-84^+$
2-n-butil ciclohexanona	$M-99^+$
2-6-diterbutil ciclohexanona	$M-15^+$
Carvomentona	$M-43^+$
2-6-dialil ciclohexanona	$M-11^+$
2 acetil ciclohexanona	$M-97^+$
Alcanfor	$M-57^+$
Fenchona	$M-71^+$

Con estos datos se puede comentar los mecanismos propuestos:

los espectros para la mentona, isomentona y 2-6-di-n-propil ciclohexanona parecen confirmar lo reportado por Reed(3), que el pico base proviene del ión molecular por pérdida de $COCH_2$ al través del siguiente mecanismo;

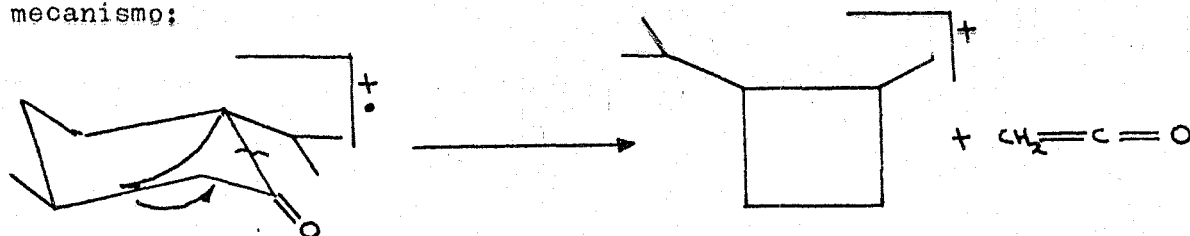


Figura 1.1 Fragmentación en espectrometría de masas de la mentona según Reed.

Lo mismo pudiera pensarse de la 2-6-diisopropil ciclohexanona, dado que el fragmento que sigue en intensidad al pico base es ($m-84$); pero al analizar los espectros para la 2-n-butil ciclohexanona y 2-6-diterbutil ciclohexanona nos encontramos con algunas contradicciones al anterior mecanismo ya que el pico base y los que lo seguían en intensidad no correspondían al fragmento que se esperaba de ($M-98$).

Otro mecanismo reportado para explicar la fragmentación de ciclo-

hexanonas es el propuesto por Mac Lafferty(4).

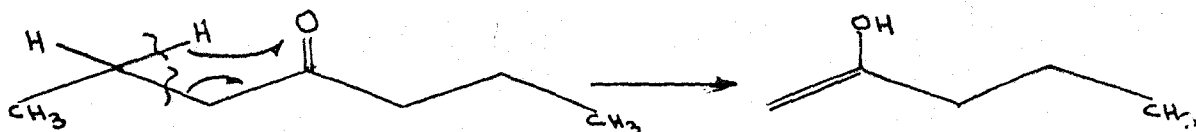


Figura 1.2 Fragmentación en espectrometría de masas de la 1-1-di-n-propil cetona, según Mac Lafferty.

Con este mecanismo puede explicarse los picos importantes de la 2-6-di-n-butil ciclohexanona y la 2-6-diterbutil ciclohexanona, lo mismo que los de la: mentona, isomentona, 2-6-diisopropil ciclohexanona. Los fragmentos de peso $m/e=111$ y $m/e=98$ encontrados en los espectros de la carvomentona y la 2-6 dimetil ciclohexanona, respectivamente, no pueden tener la misma explicación, dado que falta el hidrógeno en la posición adecuada para la transposición.

Una razón más para admitir que el segundo mecanismo es más adecuado que el primero, se obtiene al examinar el espectro de la 2-6-dialil ciclohexanona, al no aparecer (M-82), que correspondería a la pérdida de C_5H_6O , y que habría de esperarse si se cumpliera el primer mecanismo; en cambio la falta de (M-80) esperado en el segundo mecanismo, se justifica si se piensa que los hidrógenos sobre la doble ligadura son suficientemente estables para no sufrir transposición; además, esto apunta a que sea el protón gama al carbonilo el que sufre la migración.

Además, al deuterar las posiciones alfa al carbonilo de la 2-6-diterbutil ciclohexanona se encontró que el pico que le seguía en intensidad al base, corresponde al ión $m/e=100$, lo que corrobora la factibilidad del segundo mecanismo.

El pico base de la 2-6 diterbutil ciclohexanona corresponde a (M-15), y se explica si tal fragmentación genera un ión terciario, cuya estabilidad se interpreta según la intensidad del pico. Se corrobora ésta suposición al compararlo con el espectro de la 2-6 diisopro

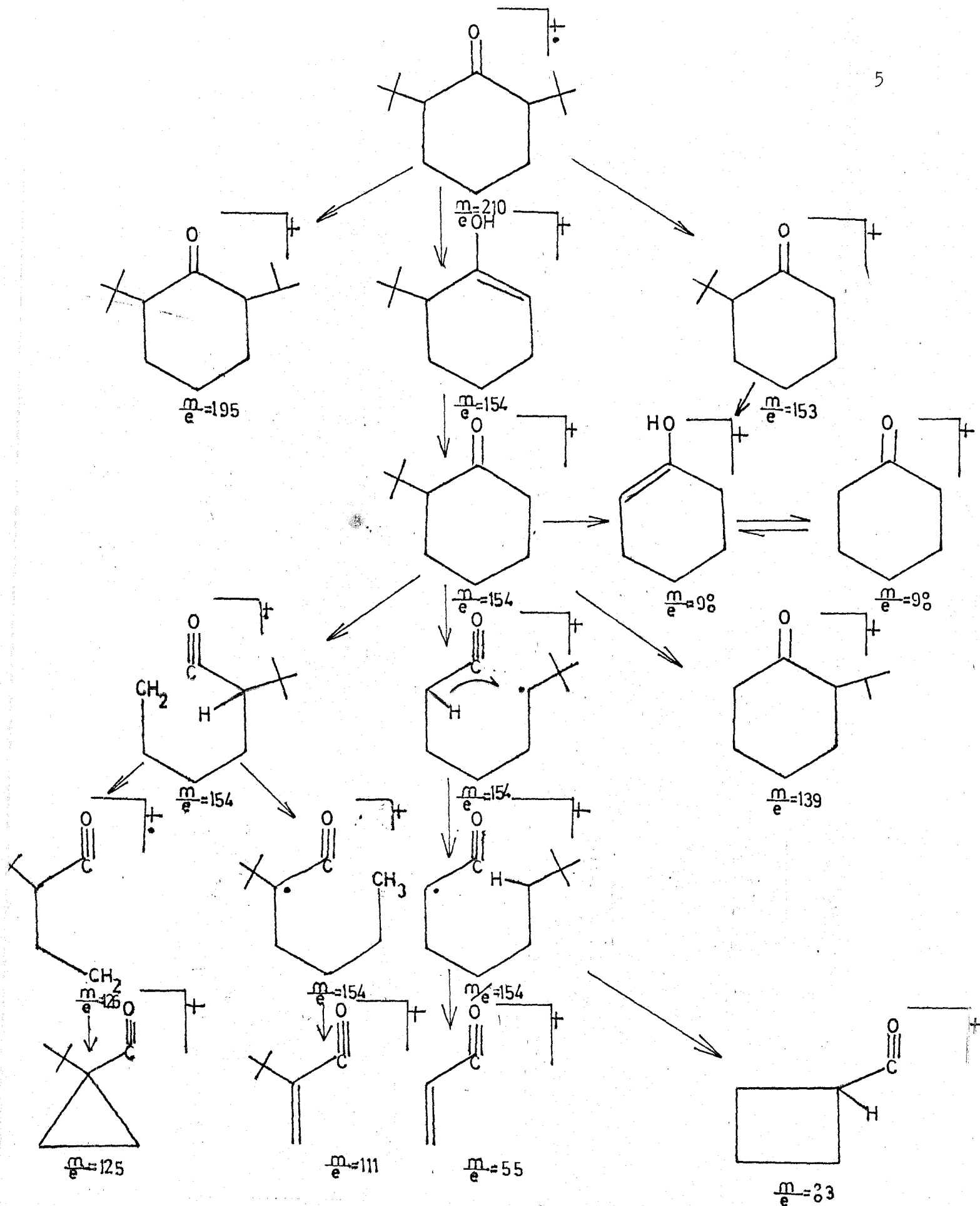


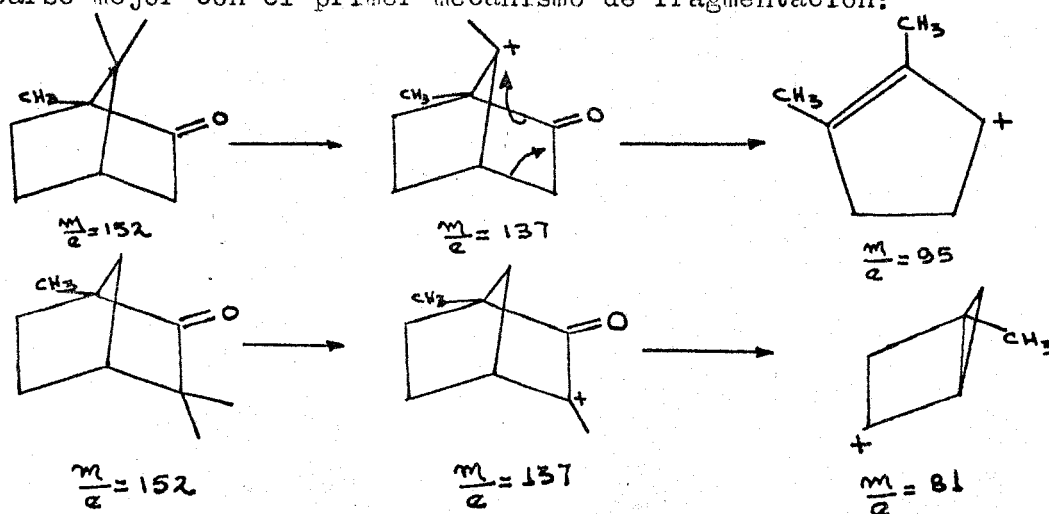
Figura 1.3 Fragmentación de la 2-6 diterbutil ciclohexanona.

pil ciclohexanona cuyo fragmento $m/e = (M-15)$ tiene menor intensidad, dado que; en este caso, el fragmento es un ión secundario y en el espectro de la 2-6-diisopropil ciclohexanona el pico correspondiente al fragmento de $M-15$ apenas es perceptible, del todo congruente con la poca estabilidad de un ión primario. Semejante a éste último caso es el de la 2-6 dietil y 2-2 dietil ciclohexanona(1), el espectro de la cis y trans 2, propil 5 metil ciclohexanona (isomentona y mentona, respectivamente), cuyas intensidades correspondientes al fragmento formado por $(M-15)$ están en acuerdo a la estabilidad relativa de un ión secundario.

Con base en ésta discusión se puede establecer que, en general, las ciclohexanonas con sustituyentes alquilo alfa al carbonilo, siguen el mismo patrón de fragmentación si el sustituyente tiene hidrógenos en la posición adecuada para la transposición.

La asignación de los diferentes picos nos permite establecer un mecanismo de fragmentación (figura 3.1) en el que se propone una transposición tautomérica del enol formado a la forma cetónica para justificar la subsiguiente fragmentación, que es observada en todos los casos estudiados y cuya aparente diferencia con la fragmentación de una ciclohexanona normal puede atribuirse a la contribución de fragmentos que conservan el sustituyente o parte de él.

Por otro lado, los espectros del alcanfor y la fenchona parecen explicarse mejor con el primer mecanismo de fragmentación:



La suposición de que el fragmento correspondiente a (M-15), en el primer caso se forme con pérdida del metilo beta al carbonilo, y en el segundo caso el alfa al carbonilo, está basado en el reporte de Wolinsky (5) y además considerando la poca estabilidad de un ión positivo cuando está en cabeza de puente.

Finalmente, se puede hacer notar, que cuando el sustituyente está en cualquier otra posición, por ejemplo en 4 con respecto al carbonilo, se producen fragmentaciones de rearrreglo; como en el caso de la 4 terbutil ciclohexanona y 4 ciclohexil ciclohexanona, cuyos espectros se caracterizan por el fragmento de gran intensidad $m/e=98$, que se explica por pérdida del sustituyente con rearrreglo de un hidrógeno a la posición ocupada por este.

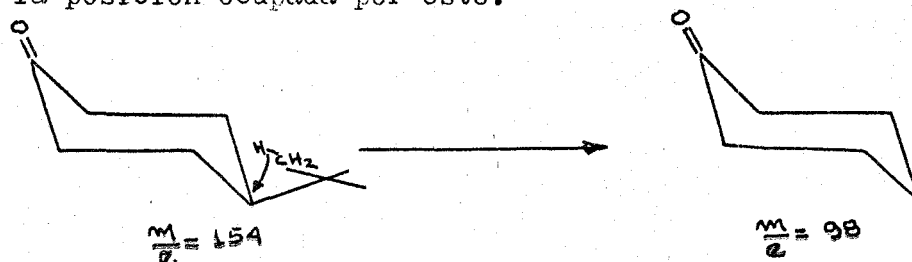


Figura 1.5 Fragmentación en espectrometría de masas de la 4 terbutil ciclohexanona.

Un rearrreglo más interesante parece sufrirlo la 4 metoxi ciclohexanona, cuyo pico base (M-54) se identifica con el fragmento $C_3H_6O_2$ lo cual se explica si se piensa en una migración del oxígeno del sustituyente hacia el carbono base del carbonilo.

P A R T E E X P E R I M E N T A L .

Las cetonas usadas fueron sintetizadas por 2 métodos generales con excepción del alcanfor, la fenchona, la 4 terbutil ciclohexanona, la 4 metoxi ciclohexanona, la 4 ciclohexil ciclohexanona y la 2 acetil ciclohexanona, las cuales fueron muestras comerciales que se purificaron: el alcanfor por sublimación y las restantes por destilación fraccionada al vacío; se ratificó su pureza por cromatografía en fase gaseosa en un cromatógrafo Varian Aerograph modelo 600, en una columna de dióxido de silicio de 3 metros, de vidrio, en Chromosorb G a una temperatura del horno de 150°C.

El primer método de síntesis consistió en la hidrogenación de los fenoles respectivos, en una bomba par, en solución de etanol absoluto y 0.036 gramos de NaOH a una temperatura de 150°C sobre níquel Raney. En esta forma se sintetizaron la 2-6 diisopropil ciclohexanona, la 2-6-diterbutil ciclohexanona, la 2-6 dimetil ciclohexanona y la carvomentona.

El segundo método de síntesis consistió(6) en disolver 0.2 moles de ciclohexanona en éter anhidro, en un matraz de bola de 2 bocas a las que se les adaptó un refrigerante y un embudo gotero. Se añadió en porciones, 0.5 moles de soda amida (suspendida en Nujol) y se agitó durante 2 horas hasta que cesó la reacción exotérmica, y se calentó a reflujo hasta que ya no hubiera desprendimiento de NH_3 ; se agregó lentamente con el embudo gotero 0.5 moles de yoduro de alquilo correspondiente y se dejó a reflujo toda la noche, se paró la reacción agregando trozos de hielo, se separó la capa etérea y se extrajo la capa acuosa con éter. Se destiló el éter y posteriormente a presión reducida se destiló las fracciones correspondientes de isómeros y compuestos sin reaccionar.

Se agitó con una solución acuosa saturada de bisulfito de sodio

para separar la ciclohexanona y se volvió a destilar.

Se confirmó la pureza por cromatografía en fase gaseosa en las mismas condiciones que en el caso anterior.

Calculo PFP de Bencilaminas

C A P I T U L O I I .

ESTUDIO ESPECTROSCOPICO DE BENCILAMINAS SUSTITUIDAS.

Con el objeto de estudiar algunas propiedades de las bencilaminas; dada su importancia como base de síntesis en productos farmacéuticos; iniciamos un estudio para obtener datos sobre sus características espectrales: en infrarrojo y en espectrometría de masas.

El estudio de infrarrojo se hizo además con el fin de establecer la posición de la banda de alargamiento C-N que aún no ha sido identificada.

Las bencilaminas que se trabajaron fueron muestras comerciales purificadas por destilación fraccionada. Su pureza se comprobó por espectrometría de masas.

ESPECTRO DE INFRARROJO.

Se hizo los espectros de infrarrojo en 3 disolventes y en película de las diferentes bencilaminas sustituidas; la identificación de las bandas en los espectros obtenidos sin disolvente (película) se muestra en la tabla número 1.

En los casos en que no aparece el número de onda es porque la banda solo presenta una ligera inflexión o está fundida en otra. Esta asignación está de acuerdo con el reporte de Leysen(7).

La banda C-N de aminas alifáticas es de mediana intensidad y aparece de 8.2 micras (1220 cm⁻¹) a 9.6 micras (1042 cm⁻¹); nuestro caso es similar al aromático, por lo que deberíamos esperar la banda en la misma región; pero en ésta región se encuentran también las bandas debidas a la deformación en el plano C-H, y debido a la falta de información suficiente no pudo identificarse plenamente, por lo que su asignación es incierta y no se reporta.

Al emplear cloroformo, tetracloruro de carbono y ciclohexano no se producen desviaciones en las frecuencias de las bandas, con excepción

	m Iodo	pIodo	pCl	pMetil	pBr	pOCH ₃	pF	mCl	mCH ₃	mBr	mF
sim.NH ₃	3320	3390	3400	3370	3340	3380	3375	3390	3370	3380	3380
asim.NH		3225	3300	3300	3320	3280	3300	3300	3300	3300	3300
C-C	1600	1620	1600	1625d	1590d	1600d	1600	1590d	1600	1560d	1600
C-C	1500	1490	1500	1520	1490	1440	1515	1490	1490	1460	1490
C-C	1420	1420	1410	1460	1400	----	1425	1445	1460	1440	1400
H ₂ C	1370	1370	----	1370	1350	1300	1390	1390	1390	1350	1390
CH ₂	1218	1290	----	1200	----	1250	1220	1210	----	1250	1250
C-H	1110	1140	1100	1120	1050	1110	1150	1170	1160	1145	1140
C-H	1070	1068	1020	1050	1080	1040	1100	1100	1100	1100	----
C-H	998	1010	----	1020	1012	----	1020	1082	1050	1000	1070
C-H	887	840	800	800	800	810	820	870	850	870	860
C-C	692	710	700	730	705	700	----	680	700	690	680

Tabla número 1.- Posición de las bandas en el IR de las diferentes bencilaminas en cm⁻¹
(número de onda).

de la banda amplia que aparece entre 10.9 y 13.9 micras ($917-719 \text{ cm}^{-1}$), la cual se altera en forma y frecuencia al cambiar de disolvente; ésta banda desaparece en solución de ciclohexano y en su lugar aparecen otras bandas agudas. La banda gruesa se ha relacionado(8) con el enlace de hidrógeno que se establece con el disolvente. Otra alteración por efecto del disolvente es sobre la banda N-H asimétrica cuya intensidad se ve afectada al cambiar el disolvente.

Se realizó, además, cálculos con el método semiempírico CNDO de las diferentes bencilaminas para tratar de determinar el efecto del sustituyente sobre el índice de unión de la ligadura C-N y obtener información para la identificación de la banda en infrarrojo; pero se encontró que el efecto no se transmitía hasta la ligadura como era de esperarse (casi no variaba el índice de unión) lo cual se atribuyó, en parte, a las aproximaciones que se introducen en el método CNDO(9).

Con los espectros obtenidos, procedimos a tratar de correlacionar la frecuencia de las bandas de deformación C-H en el plano del anillo. La posición de las bandas fué establecida mediante comparación con las bandas C-H de deformación en el plano, ya conocido, de tolueno y alcoholes bencílicos sustituidos. El tratamiento de datos para buscar una correlación con la posición de las bandas utilizando la relación pura de Hammett dió rectas de regresión con coeficiente de correlación muy pobre. Esto condujo a pensar en una conjugación de efectos y utilizar la relación establecida por Yukawa y Tsuno (10) con la que se obtuvo un coeficiente de correlación bajo (ver gráfica número 5).

ESPECTROMETRIA DE MASAS.

Los espectros de masas de las bencilaminas se hicieron en un aparato Perkin Elmer Hitachi a 75 e.v. y con temperatura de la fuente a 215°C .

En la fragmentación de las diferentes bencilaminas sustituidas se observó que en un grupo: p-F, p-Me, p-OCH₃, m-F, m-CH₃, H, el pico

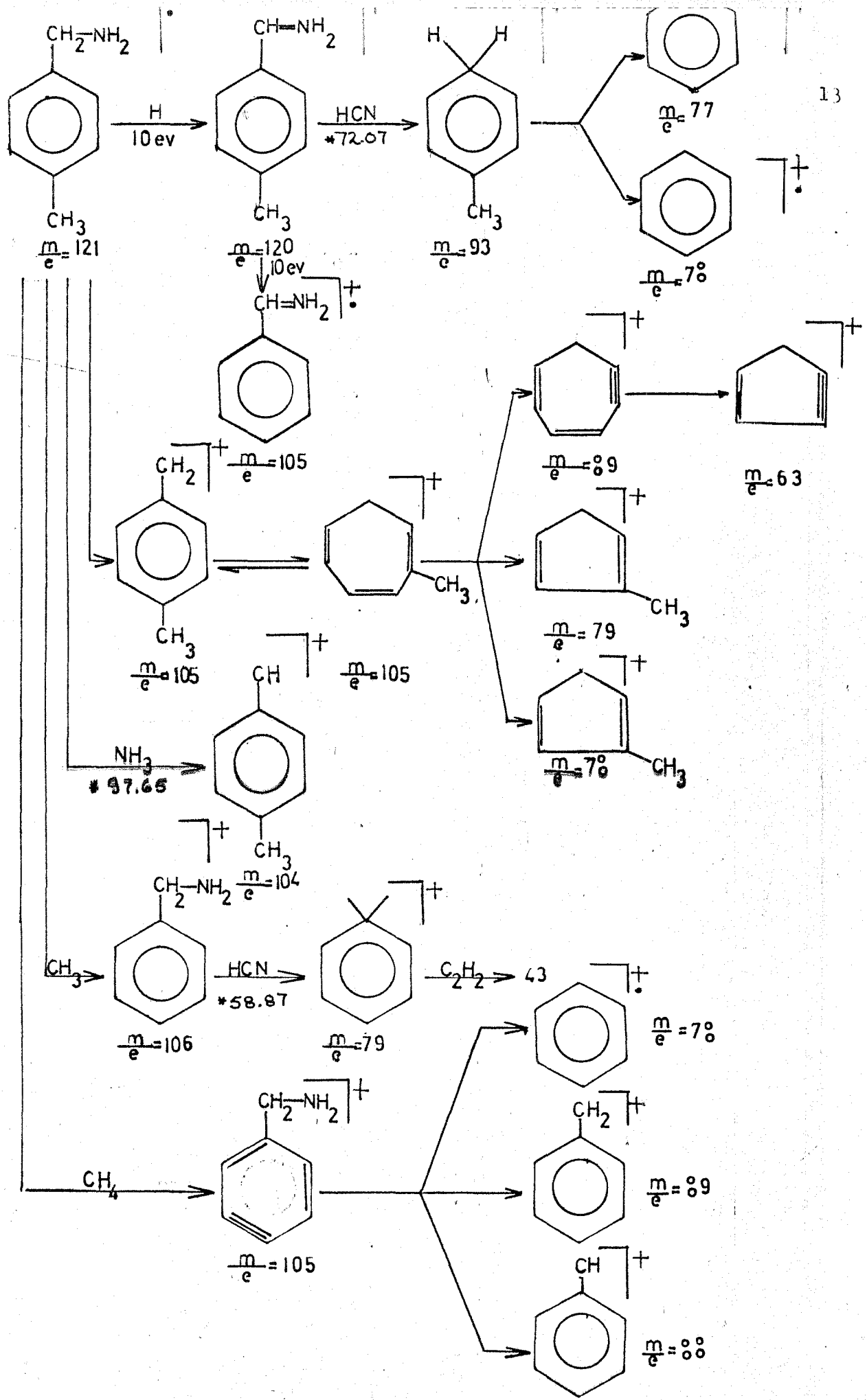
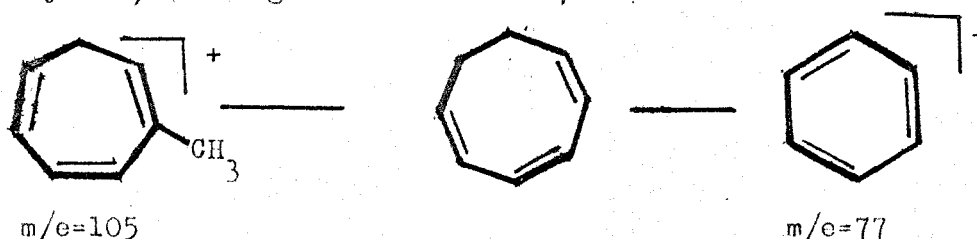


Figura 2.1 Fragmentación de la para metil bencilamina.

base es el ión de masa ($M-1$) y otro: el p-Cl, m-Br, m-I, p-Br, m-Cl, p-I en el que ese pico es el que corresponde al ión molecular menos el sustituyente. La aparición de los picos principales en el espectro fué explicada mediante el mecanismo de fragmentación propuesto en la figura número 1.2, el cuál se comprobó variando el voltaje de fragmentación desde 10 e.v. hasta 25 e.v. a intervalos de 5 e.v. En los casos donde fué necesario se comprobó el metaestable. Como se ve en la figura número 2 la para metil bencilamina tiene 2 hidrógenos alfa al anillo los cuales pueden perderse, originando reaarreglo; pero no es necesario postular que el pico de 77 se forma (por pérdida del hidrógeno del sustituyente) del siguiente mecanismo,



si se identifica aquel fragmento ($m/e=77$) en todos los compuestos, cualquiera que sea el sustituyente en los que no existiera la posibilidad de formación del anillo de 8, por ausencia del CH_3 .

Se ha reportado(11) que es posible encontrar una relación de Hammett en espectrometría de masas, usando la siguiente relación

$$\log \frac{\frac{[A_x]}{[M_x]}}{\frac{[A_0]}{[M_0]}} = \log \frac{z}{z_0} = \rho \sigma \quad \dots\dots 1$$

en la que

$[A_x]$ = Intensidad del ión seleccionado para hacer la correlación del compuesto con sustituyente.

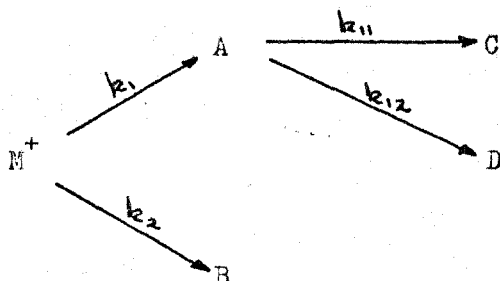
$[A_0]$ = Intensidad del ión seleccionado para hacer la correlación del compuesto sin sustituyente.

$[M_x]$ = Ión molecular del compuesto con sustituyente.

$[M_0]$ = Ión molecular del compuesto sin sustituyente.

Mac Lafferty (11) encontró esta relación de la siguiente manera:

Supone que la fragmentación en espectrometría de masas sigue una cinética de reacciones sucesiva de primer orden como lo muestra el esquema:



La rapidez de cambio en la concentración de A con respecto al tiempo se representa por :

$$\frac{d[A]}{dt} = k_1 [M] - \sum_N k_{in} [A] - \sum_N k_{in}^{inst} [A] \quad \dots\dots 2$$

en donde el segundo término incluye todos los modos de descomposición de A y el tercero incluye términos por pérdida real o aparente de A por parámetros instrumentales. Considerando la formación de un estado estacionario, aplicada a la concentración de todos los iones, obtenemos:

$$\frac{[A_0]}{[M_0]} = \frac{k_{io}}{\sum_N k_{ino} + \sum_N k_{ino}^{inst}} \quad \dots\dots 3$$

$$\frac{[A_x]}{[M_x]} = \frac{k_{ix}}{\sum_N k_{inx} + \sum_N k_{inx}^{inst}} \quad \dots\dots 4$$

Combinando las expresiones 3 y 4 se obtiene

$$\frac{Z}{Z_0} = \frac{\frac{[A_x]}{[M_x]}}{\frac{[A_0]}{[M_0]}} = \frac{k_{ix} \left(\sum_N k_{ino} + \sum_N k_{ino}^{inst} \right)}{k_{io} \left(\sum_N k_{inx} + \sum_N k_{inx}^{inst} \right)} \quad \dots\dots 5$$

el logaritmo del cual estará correlacionado con valores de sigma de

Hammett sólo si los valores de $\sum_N k_{in}$ corresponden a un fragmento común.

Si no se cumple con el conjunto de condiciones impuestas por Mac Lafferty para que subsista la misma relación de energía libre, es necesario suponer que:

$$\sum_N k_{ino} + \sum_N k_{ino} = \sum_N k_{inx} + \sum_N k_{inx} \quad \dots\dots 6$$

por cualquier razón.

Cuando se intentó hacer una correlación de este tipo con nuestros valores obtenidos, se pudo apreciar (ver gráfica número 1) una correlación que justificaríamos admitiendo: a) que $\sum_N k_{in}^{inst}$ es la misma para cualquier sustituyente, de acuerdo con Mac Lafferty(11) y b) una similitud en la velocidad de descomposición, con lo que la ecuación se convierte a la clásica del autor citado:

$$\log \frac{Z}{Z_0} = \frac{k_x}{k_0} \quad \dots\dots 7$$

El obtener la información bibliográfica del procedimiento a seguir en las relaciones tipo Hammett condujo a una diversidad de sigma y métodos de correlación entre los cuales era difícil seleccionar, por lo que se hizo una revisión, que, sin ser exhaustiva, dió origen a una proposición que presentamos en el capítulo siguiente.

CAPITULO III.

RELACIONES TIPO HAMMETT.

1).- ANTECEDENTES.

Desde que la ecuación de Hammett(12) fué formulada, el número de escalas de sigma se ha incrementado. Esta proliferación de valores de sigma ha provocado confusión y en ésta sección se presenta las diferentes escalas reportadas y se trata de indicar el significado de la sigma de Hammett.

Hammett(12) notó que la constante de ionización de anilinas y fenoles no seguía una correlación lineal con las sigmas de los sustituyentes, especialmente con para-nitro y para-ciano por lo que sugirió que los valores requeridos para los sustituyentes capaces de presentar un efecto de resonancia directa con el NH_3^+ y O^- respectivamente, debían ser mayores; estos valores elevados de sigma fueron denotados por σ^- . Posteriormente Biggs(13), basado en la ionización de iones anilinio y fenoles reportó una gran cantidad de valores de σ^- , que son aplicables en aquellas reacciones en las que hay una conjugación directa entre el sustituyente y un par de electrones no compartidos en el sitio de reacción. En tales reacciones los sustituyentes meta requieren los valores ordinarios de Hammett. Parece que, en estos casos, se exagera el efecto de resonancia por la deslocalización de esos electrones no compartidos.

En 1953 Brown(14) sugirió que las constantes de rapidez de reacciones de sustitución electrofílica en compuestos aromáticos podían correlacionarse con nuevos valores de sigma, los que denotó como σ^+ y que pueden utilizarse para correlacionar parámetros de reacciones en que se forma un centro electrodeficiente que puede conjugarse con el sustituyente.

Con base en esto, varios grupos de investigadores (15,16) concuerdan en que la conjugación directa es de importancia. Dado que los valores de sigma obtenidos de la ionización de ácidos benzoicos no están libres de éste efecto, calcularon nuevas sigmas en reacciones en las que la conjugación directa no era posible. Se llamó a éstos valores "constantes normales de sustituyentes" y Taft(16a) denotó estos valores con σ^o , calculados a partir de las velocidades de saponificación del acetato de (2-fenil)-etilo y del acetato de bencilo. Otros valores de sigma del mismo tipo fueron calculados por Van Bekkum y las denotó como σ^n , pero Norman(17) basandose en un estudio de velocidades de saponificación de acetatos de (2-fenil)-etilo sustituidos, reportó que los valores de σ^n no eliminan el efecto polar del sustituyente y la interacción de resonancia del sitio de reacción con el anillo del benceno; fué entonces establecida una nueva escala de constantes del sustituyente denotadas por σ_g .

Se han reportado muchos intentos de correlacionar los efectos de conjugación en la reactividad. Por ejemplo,

a) Yukawa y Tsuno(10) sugirieron una ecuación de la siguiente forma:

$$\log k/k_o = \rho[\sigma + r(\sigma^+ - \sigma)] = \rho[(1-r)\sigma + r\sigma^+] \dots\dots\dots 1$$

en la que r varía de una reacción a otra. La ecuación representa una combinación lineal de efectos y r uno de los coeficientes.

b) Yoshioto(19) ha propuesto una ecuación análoga aplicable en reacciones con un centro de reacción en que se forma una carga negativa.

$$\log k/k_o = \rho[\sigma + r(\sigma^- - \sigma)] = \rho[(1-r)\sigma + r\sigma^-] \dots\dots\dots 2$$

esta ecuación dió buenos resultados para la acidez de bencen, sulfanilidas.

c) Dessy(20) ha hecho uso de la ecuación

$$\log k/k_o = \rho(\sigma^+ + \sigma)/2 = \rho\sigma_{comb.} \quad r=1/2 \quad \dots\dots\dots 3$$

en las correlaciones de la reactividad de compuestos órgano mercurícos. Esta ecuación es idéntica a la de Yukawa y Tsuno con $r=0.5$.

d) Knowless(21) sugirió que las reacciones de sustitución electrofílica aromática están sujetas a tres factores 1) densidad electrónica en el anillo aromático, 2) polarizabilidad del sustituyente y 3) requerimiento electrónico del reactivo. Estos factores los denota respectivamente con σ_s , σ_p y ϕ .

Estos 3 parámetros son incorporados en una ecuación

$$\log Pf = \sigma_s \phi + \sigma_p \phi^2 \dots\dots\dots 4$$

Los autores sugieren que esta ecuación es capaz de correlacionar mejor datos sobre reactividades electrofílicas que la reacción, sin embargo otros investigadores(22a,b,c), han argumentado en contra de esta ecuación al notar que se requiere que el efecto de conjugación se incremente conforme se incrementa ρ .

SEPARACION DE EFECTOS EN REACTIVIDADES DE COMPUESTOS AROMATICOS.

Taft(23a,b,c) ha propuesto que 2 efectos contribuyen a la integración de σ en las reactividades de compuestos aromáticos: uno polar y uno de resonancia. Este autor propone 3 suposiciones:

1) Que solo contribuyen a la reactividad efectos inductivos y de resonancia cuando tenemos sustituyentes en meta y para:

$$\log k_m/k_o = I^m + R^m \dots\dots\dots 5$$

$$\log k_p/k_o = I^p + R^p \dots\dots\dots 6$$

2) Que el efecto inductivo de un sustituyente en meta o para, es el mismo $I^m = I^p$.

3) Que la razón del efecto de resonancia de un sustituyente en la posición meta a la del mismo sustituyente en la posición "para" es una constante independiente del sustituyente $R^m/R^p = \alpha$.

Taft(23a) calculó el efecto inductivo I combinando las 2 ecuaciones anteriores, obteniendo

$$I = \left[\frac{1}{(1-\alpha)} \right] \left[\frac{k_m}{k_o} - \alpha \log \frac{k_r}{k_o} \right] \dots\dots\dots 7$$

y supone un valor de alfa igual a 1/3.

Roberts y Jaffé(24) realizaron un exámen estadístico de la correlación de los datos experimentales disponibles con la ecuación anterior en la que hacen I igual a $\sigma_I \rho_I$. Se obtuvieron correlaciones muy precisas de varios tipos de reacción cuando se hizo que alfa variara (de una serie de reacción a otra).

Estas correlaciones indican de manera decisiva que el efecto inductivo de un sustituyente no depende de la hibridación del carbono al cual está unido. Además para fortalecer ésto, tenemos que los desplazamientos químicos en resonancia magnética nuclear (de ^{19}F) de fluorobencenos sustituidos en meta se correlaciona mucho mejor con σ_I que con los valores σ_{meta} de Hammett.

De lo anterior; es decir que $I = \sigma_I \rho_I$, es posible entonces evaluar los efectos de resonancia de sustituyentes con las ecuaciones:

$$R^m = \log k_m/k_o - \sigma_I \rho_I \dots\dots\dots 8$$

$$R^p = \log k_p/k_o - \sigma_I \rho_I \dots\dots\dots 9$$

Taft(23b) define un "parámetro de resonancia efectiva" para cada sustituyente en cada una de las series de reacción con:

$$\bar{\sigma}_R = R/\rho \dots\dots\dots 10$$

pero considerando numerosos datos experimentales pudo concluir que no existe una escala común de efectos de resonancia, pues el grado de resonancia es casi característica del tipo y de las condiciones de reacción. Sin embargo para un grupo selecto de sustituyentes en posición meta es posible pensar en una escala general σ_R^m .

En otros reportes Taft(25) argumenta que en casos en los cuales no existen interacciones directas de resonancia entre el sustituyente y el sitio de reacción y para los que ejercen relativamente poca polarización sobre el sitio de reacción, es posible definir una escala de $\bar{\sigma}_R$ bastante precisa denotada como σ_R^o . Se piensa que es

tos valores σ_R^o son una medida de la capacidad de un sustituyente para entrar en conjugación con el anillo del benceno.

ANALISIS DE LA SEPARACION DE EFECTOS.

Cuando se hace una separación de efectos, es necesario: a) que cada uno de ellos pueda ser evaluado separadamente y b) que estos efectos no sean interdependientes y simultáneos; es decir, si un efecto de resonancia puede alterar apreciablemente la naturaleza polar del grupo, entonces no puede efectuarse una separación cuantitativa.

Con respecto al requerimiento a), Ritchie(26) demostró que una condición necesaria para la existencia de una relación general de energía polar lineal es que para que

$$I = \sigma_i \rho_i \quad \dots\dots\dots 11$$

es necesario que

$$\sigma_i(X) = (1/\tau_{CH_2}) \sigma_{(XCH_2)} + \text{constante} \quad \dots\dots\dots 12$$

en la que τ_{CH_2} es una constante independiente de "X" y corresponde a un factor de debilitamiento por grupo metilénico y aunque los valores de sigma alifáticos dados por Taft casi obedecen a ésta ecuación(27), al hacer una gráfica de σ_{XCH_2} contra σ_{iX} los valores encontrados para el hidrógeno y los grupos alquilo en general no cumplen la misma relación lineal de sustituyentes.

Dado entonces, que la ecuación 12 es una condición necesaria para la existencia de la ecuación 11, se puede proponer 2 razones para tratar de explicar la falla de la ecuación 12:

1o.- La ecuación 11 no puede correlacionar simultáneamente los efectos de grupos alquilo con otros grupos, por lo que ésta ecuación puede resultar de aplicabilidad restringida.

2o.- Los valores de σ_I asignados no son realmente una medida del efecto inductivo.

La primera alternativa lleva a la conclusión de que generalmente los efectos polares no pueden ser evaluados y que la separación del

tipo discutido puede adolecer de defectos. Si uno toma la segunda alternativa puede entonces intentarse corregir los valores de σ_I en tal forma que se cumpla la ecuación 12.

Así, podemos corregir los valores de sigma, suponiendo que los valores de cualquiera de uno de los 2 tipos de los grupos son correctos y luego forzar a los puntos del otro grupo, fuera de cota, a caer sobre ella, con esa corrección.

2).- TEORIA.

Si la ruptura de un enlace químico se inicia con la elongación de ese enlace, su densidad electrónica determina la facilidad ó dificultad con que se efectúe la elongación. Dado que de ésta densidad depende la ruptura, se concluye que su constante de fuerza, que es función de la densidad sería determinante en la velocidad de reacción.

Por otro lado, la posición de las bandas de un compuesto en el infrarrojo se ve afectada por el cambio de la fuerza del enlace estudiado; por lo tanto, si cambiamos sustituyentes, es posible variar la constante de fuerza como consecuencia del cambio de densidad electrónica sobre el enlace original.

Además, si aceptamos la proposición de Mac Lafferty, la intensidad de la señal en espectrometría de masas es una medida de la abundancia relativa de un fragmento; ésta abundancia relativa, haciendo caso omiso de las constantes intrínsecas del espectrómetro, depende de la estabilidad del fragmento obtenido y de la facilidad con la cual se forma; por lo que si aceptamos (por lo pronto), de importancia secundaria la estabilidad del fragmento y hacemos preponderante la facilidad de formación a partir de los precursores, podemos proponer que su abundancia relativa va a estar relacionada con la facilidad de ruptura de un enlace. Luego, la abundancia relativa depende de la facilidad de ruptura y ésta de la fuerza misma del enlace que podemos variar si cambiamos un sustituyente.

Con base en la anterior discusión podemos ver que existe un factor común determinante en: a) la velocidad de la reacción, b) en la posición de la banda en el IR y c) en la población relativa de un fragmento. Dicho factor es: "la variación de la densidad electrónica por efecto de un sustituyente determina la fuerza del enlace y por lo tanto, facilita o dificulta la ruptura de éste", por lo que podemos aducir una razón por la cual, las velocidades de reacción, la posición de las bandas en IR y la abundancia de un fragmento en espectrometría de masas son correlacionables con las sigma de Hammett, si pensamos que éstas sigma son una medida de la densidad electrónica sobre el enlace.

Con base en esto procedemos a tratar de encontrar una justificación de porqué es posible encontrar correlaciones con las sigma de Hammett. Si suponemos que al introducir un sustituyente en un compuesto aromático se produce una perturbación cuyo efecto sobre el ΔG^\ddagger de una reacción depende de como varíe la entalpía de activación (ΔH^\ddagger) y la entropía de activación (ΔS^\ddagger); si representamos a la perturbación por ξ y el efecto sobre ΔH^\ddagger por ξ_H y el efecto sobre ΔS^\ddagger por ξ_s , tenemos que:

$$\xi_H = f_1(\xi) \quad \xi_s = f_2(\xi) \quad \dots\dots\dots 13$$

y si tienen inversa

$$\xi = k_1(\xi_H) \quad \xi = k_2(\xi_s) \quad \dots\dots 14$$

$$\xi = k_3(\xi_H, \xi_s) \quad \dots\dots 15$$

el efecto total de la perturbación sobre el ΔG^\ddagger será, con base en 15:

$$d\Delta G^\ddagger = \left(\frac{\partial \Delta G^\ddagger}{\partial \xi_H}\right) d\xi_H + \left(\frac{\partial \Delta G^\ddagger}{\partial \xi_s}\right) d\xi_s \quad \dots\dots 16$$

donde ξ_H representa únicamente la perturbación sobre ΔH^\ddagger y ξ_s únicamente la perturbación sobre ΔS^\ddagger , y dado que

$$d\Delta G^\ddagger = d\Delta H^\ddagger - T d\Delta S^\ddagger \quad \dots\dots 17$$

podemos obtener

$$\left(\frac{\partial \Delta G^\ddagger}{\partial \xi_H}\right)_{\xi_S} = \frac{d\Delta H^\ddagger}{d\xi_H} ; \left(\frac{\partial \Delta G^\ddagger}{\partial \xi_S}\right)_{\xi_H} = -T \frac{d\Delta S^\ddagger}{d\xi_S} \quad \dots\dots 18$$

que sustituyendo en 16 nos queda:

$$d\Delta G^\ddagger = \left(\frac{d\Delta H^\ddagger}{d\xi_H}\right) d\xi_H - T \left(\frac{d\Delta S^\ddagger}{d\xi_S}\right) d\xi_S \quad \dots\dots 19$$

de la cual puede escribirse la derivada de ΔG^\ddagger con respecto a ξ

$$\frac{d\Delta G^\ddagger}{d\xi} = \frac{d\Delta H^\ddagger}{d\xi_H} \frac{d\xi_H}{d\xi} - T \frac{d\Delta S^\ddagger}{d\xi_S} \frac{d\xi_S}{d\xi} \quad \dots\dots 20$$

y si consideramos que una reacción química se efectúa al través de un mínimo en su energía libre de activación, podemos hacer cero al primer miembro obteniendo entonces

$$\frac{d\Delta H^\ddagger}{d\xi_H} \frac{d\xi_H}{d\xi} = T \frac{d\Delta S^\ddagger}{d\xi_S} \frac{d\xi_S}{d\xi} \quad \dots\dots 21$$

y con base en la ecuación 14 podemos obtener

$$\frac{d\Delta H^\ddagger}{d\xi_H} \frac{d\xi}{d\xi_H} = T \frac{d\Delta S^\ddagger}{d\xi_S} \frac{d\xi}{d\xi_S} \quad \dots\dots 22$$

y como:

$$\xi = k_3(\xi_H, \xi_S) \quad \dots\dots 23$$

podemos descomponerla en un producto de funciones

$$\xi = X_H(\xi_H) X_S(\xi_S) \quad \dots\dots 24$$

sustituyendo y dividiendo por el producto de éstas funciones

$$\frac{1}{X_S} \frac{d\Delta H^\ddagger}{d\xi_H} \frac{dX_S}{d\xi_S} = \frac{T}{X_H} \frac{d\Delta S^\ddagger}{d\xi_S} \frac{dX_H}{d\xi_H} \quad \dots\dots 25$$

trasladando

$$X_H \frac{d\Delta H^\ddagger}{d\xi_H} \frac{d\xi_H}{dX_H} = T X_S \frac{d\Delta S^\ddagger}{d\xi_S} \frac{d\xi_S}{dX_S} \quad \dots\dots 26$$

y aquí podemos tener 2 posibilidades ya que ξ_H es independiente de ξ_S

$$1.- \xi_H \neq \xi_S \quad \dots\dots 27$$

$$2.- \quad \Sigma_H = \Sigma_S \quad \dots\dots 28$$

Para el primer caso: vemos que es necesario, dado que cada miembro es independiente, que cada uno sea igual a una constante, por lo que tenemos:

$$\frac{1}{T} \frac{X_H}{dX_H} \left(\frac{d\Delta H^\ddagger}{d\Sigma_H} \right) d\Sigma_H = k \quad \dots\dots 29$$

$$\frac{1}{T} \frac{d\Delta H^\ddagger}{d\Sigma_H} d\Sigma_H = k \frac{dX_H}{X_H} \quad \dots\dots 30$$

que integrando desde una función de perturbación igual a cero para un ΔH_0^\ddagger del compuesto sin sustituir hasta una perturbación igual a Σ_H para un ΔH_x^\ddagger del compuesto sustituido

$$\frac{1}{T} \int_{\Delta H_0^\ddagger}^{\Delta H_x^\ddagger} \frac{d\Delta H^\ddagger}{d\Sigma_H} d\Sigma_H = k \int_{\Sigma_H=0}^{\Sigma_H=\Sigma_H} \frac{dX_H}{X_H} \quad \dots\dots 31$$

obtenemos

$$\frac{\Delta H_x^\ddagger - \Delta H_0^\ddagger}{T} = k \ln \Sigma_H \quad \dots\dots 32$$

Si pensamos que k debe ser la misma para una reacción e independiente de la perturbación, es decir, del sustituyente de que se trate y que $\ln \Sigma_H$ depende del sustituyente, podemos hacer la siguiente identificación:

$$\text{Si } k = \rho \text{ y } \ln \Sigma_H = \sigma_x$$

queda:

$$\frac{\Delta H_x^\ddagger - \Delta H_0^\ddagger}{T} = \rho \sigma_x \quad \dots\dots 33$$

en la que σ_x puede identificarse con sigma de Hammett si las variaciones en entropía de activación por efecto del sustituyente no rompen la relación lineal de ΔG^\ddagger con sigma; u otra sigma (σ^+ , σ^- , etc.) si no es así.

El segundo miembro de la ecuación 26 correspondiente a la entropía nos queda procediendo en la misma forma.

$$\Delta S_x^\ddagger - \Delta S_0^\ddagger = k \ln S_s = \rho \ln S_s \quad \dots\dots 34$$

que por su forma nos sugiere la posibilidad de igualar con $s = k \ln W$, quedando entonces:

$$\left(\frac{W_x^\ddagger}{W_0^\ddagger} \right)^{k_B} = S_s^\rho \quad \dots\dots 35$$

$$W_x^\ddagger = S_s^\rho W_0^\ddagger \quad \dots\dots 36$$

que podríamos interpretar diciendo que S_s es la perturbación que se produce sobre la probabilidad termodinámica del complejo sin sustituyente para dar la probabilidad termodinámica del complejo activado del compuesto sustituido.

La ecuación 33 ya ha sido reportada en la literatura(28), pero fué obtenida con un tratamiento diferente y de la que apreciamos que en la variación de las velocidades de reacción, correlacionables por la ecuación de Hammett es muy importante la variación de la entalpía de activación(29e). Ver gráfica número 1.

La ecuación 33 pone también de manifiesto la forma en que depende de la temperatura, lo que nos permite hacer referencia a lo propuesto por Loeffler y Grunwald (34) acerca de esta dependencia y que es la más generalizada actualmente; estos autores proponen que la dependencia entre ρ y T se obtenga de la manera siguiente:

$$\delta_R \Delta H^\ddagger = \beta \delta_R \Delta S^\ddagger \quad \dots\dots 37$$

en la que $\delta \Delta H^\ddagger$ y $\delta \Delta S^\ddagger$ son las variaciones en la entalpía y la entropía, respectivamente, por efecto de un sustituyente y beta es una constante de proporcionalidad, Entonces, dado que

$$\delta_R \Delta F_{T_1}^\ddagger = \delta_R \Delta H^\ddagger - T \delta_R \Delta S^\ddagger \quad \dots\dots 38$$

tenemos al sustituir con la primera expresión

$$\delta_R \Delta F_{T_1}^\ddagger = \beta \delta_R \Delta S^\ddagger - T_1 \delta_R \Delta S^\ddagger = (\beta - T_1) \delta_R \Delta S^\ddagger \quad \dots\dots 39$$

y la razón para dos temperaturas es

$$\frac{\delta_R \Delta F_{T_1}^\ddagger}{\delta_R \Delta F_{T_2}^\ddagger} = \frac{(\beta - T_1) \delta_R \Delta S^\ddagger}{(\beta - T_2) \delta_R \Delta S^\ddagger} = \frac{-RT_1 \rho_{T_1} \sigma_R}{-RT_2 \rho_{T_2} \sigma_R} \quad \dots\dots 40$$

en la cual se usó la relación de Hammett y suponiendo que ΔS^\ddagger y ΔF^\ddagger son independientes de la temperatura, queda:

$$\frac{\beta - T_1}{\beta - T_2} = \frac{-T_1 \rho_{T_1}}{-T_2 \rho_{T_2}} \quad \dots\dots 41$$

$$\frac{\rho_{T_1}}{\rho_{T_2}} = \frac{1 - \beta/T_1}{1 - \beta/T_2} \quad \dots\dots 42$$

$$\rho = \rho_\infty \left(1 - \frac{\beta}{T} \right) \quad \dots\dots 43$$

en la que ρ_∞ es una constante de proporcionalidad.

Revisada la literatura(35) se vió en todos los casos encontrados que la dependencia de ρ de la temperatura es de $1/T$ como se indica en nuestra ecuación y no como se propone en la ecuación 43.

Con estas comparaciones entre nuestra fórmula y datos experimentales, el aceptar la validez de nuestra ecuación nos conduce a pensar que el efecto principal de un sustituyente es variar la fuerza de enlace; esto está de acuerdo con lo expuesto en un principio, de que la variación en la velocidad de una reacción es un reflejo de la variación de la densidad electrónica sobre el centro reactivo, por efecto de un sustituyente, durante la formación del complejo activado; y de que la variación en la posición de las bandas en el IR por cambiar un sustituyente se refleja en una variación en la constante de fuerza y que es una función de la densidad. Este efecto común hizo ver la conveniencia de calcular la población electrónica de un centro determinado. Se seleccionó el ión tropilio dado que éste nos sirvió de base para la elaboración de otro trabajo; se utilizó el método CNDO(9) para los cálculos, obteniéndose una muy buena correlación ($r=0.99$). Ver gráfica número 2, cuando se trató de correlacionar la densidad electrónica del protón alfa al sustituyente con σ_I de Taft.

Se seleccionó para la correlación la σ_I por pensar que ésta es realmente representativa de un efecto puramente inductivo. Estos resultados aparentan confirmar nuestra observación de que el principal efecto de un sustituyente es variar la densidad electrónica sobre

determinados centros en una forma correlacionable.

Por otro lado, la igualdad 37 propone a la entalpía y la entropía de activación como directamente proporcionales. Si esto así fuese las relaciones isocinéticas y la de Hammett deberían cumplirse simultáneamente, pero se encuentran contradicciones en la literatura(29).

Biggs(30) reportó datos sobre la ionización de 22 anilinas sustituidas. Esta serie parece hacer patente una relación simultánea de Hammett e isocinética. Entonces vemos que de toda una serie de reacciones, solo ésta de Biggs aparenta seguir simultáneamente las 2 relaciones, pero si tomamos en cuenta el análisis de Exner el cual expone que puede obtenerse una relación isocinética de errores experimentales al azar, si la dependencia de las k sobre la estructura es pequeña(31) y además, si observamos que es común que las relaciones de Hammett generalmente no cumplan con la relación isocinética(32), es lógico pensar entonces que la regla general es que las relaciones de Hammett y las relaciones isocinéticas sean relaciones independientes; por lo que no es posible hacer una deducción como la que conduce a la ecuación 37. En cambio, si utilizamos nuestra ecuación 26 y analizamos ahora el caso en que $\xi_u = \xi_s$; es decir, cuando va a afectarse en la misma forma tanto a ΔH^\ddagger como a ΔS^\ddagger por causa de un sustituyente (perturbación), vemos que:

$$\int_{\Delta H_0^\ddagger}^{\Delta H_x^\ddagger} d\Delta H = T \int_{\Delta S_0^\ddagger}^{\Delta S_x^\ddagger} dS \quad \dots\dots 44$$

$$\Delta H_x^\ddagger - \Delta H_0^\ddagger = T(\Delta S_x^\ddagger - \Delta S_0^\ddagger) \quad \dots\dots 45$$

y podemos identificar a T como beta o temperatura isocinética. Según este tratamiento, la temperatura a la que $\xi_u = \xi_s$, es la temperatura isocinética. En otras palabras, existe temperatura isocinética si es posible que ξ_u sea igual a ξ_s .

Finalmente, se trató de buscar una correlación de sigma de Hammett con las frecuencias del carbonilo de benzoatos de metilo sustituidos previamente obtenidas en este laboratorio(33), (ver gráfica número 3), cuya correlación no había sido reportada, para tratar de explicar mediante nuestra ecuación 33 porqué es posible encontrar correlación con las sigma de Hammett cuando se intenta en el IR.

Estableciendo las siguientes igualdades:

$$E_x = hc \bar{\nu}_x \text{ (energía de vibración de la banda del carbonilo del benzoato con sustituyente)} \quad \dots\dots 46$$

$$E_o = hc \bar{\nu}_o \text{ (energía de vibración de la banda del carbonilo del benzoato sin sustituyente)} \quad \dots\dots 47$$

Restando 47 de 46

$$E_x - E_o = (hc \bar{\nu}_x - RT) - (hc \bar{\nu}_o - RT) \quad \dots\dots 48$$

$$\Delta E_{\text{TRANS}} = hc (\bar{\nu}_x - \bar{\nu}_o) \quad \dots\dots 49$$

y de la ecuación de Eyring

$$k = \frac{k_B T}{h} K^\ddagger \quad \dots\dots 50$$

Buscando logaritmos, obtenemos:

$$\ln k = \ln k_B/h + \ln T + \ln K^\ddagger \quad \dots\dots 51$$

$$\ln k = \ln k_B/h + \ln T + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} \quad \dots\dots 52$$

DERIVANDO 51 CON RESPECTO A LA TEMP.

$$\frac{\partial \ln k}{\partial T} = \frac{1}{T} + \frac{\partial \ln K^\ddagger}{\partial T} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta H^\ddagger}{RT^2}$$

$$\frac{\partial \ln k}{\partial T} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta H^\ddagger}{RT^2} \quad \dots\dots 53$$

y con la ecuación de Arrhenius

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad \dots\dots 54$$

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad \dots\dots 55$$

Si E_a es constante con la temperatura

$$d \ln k / dT = E_a / RT^2 \quad \dots\dots 56$$

Igualando 53 y 56

$$1/T + \Delta H^\ddagger / RT^2 = E_a / RT^2 \quad \dots\dots 57$$

de la cual

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT \quad \dots\dots 58$$

Estableciendo dos ecuaciones de este tipo para un compuesto con sustituyente y uno sin sustituyente y restando ambas ecuaciones, se obtiene:

$$\Delta H_X^\ddagger - \Delta H_o^\ddagger = E_{ax} - E_{ao} = \Delta E_a \quad \dots\dots 59$$

Con base en ésto y si se acepta una proporción entre la energía de activación y la energía de transición vibratoria, podemos obtener de la ecuación 49 y la proporción propuesta:

$$hc(\bar{\nu}_x - \bar{\nu}_o) = \Delta E_{TRANS} \propto \Delta E_a \quad \dots\dots 60$$

De la ecuación 33 y la 59 a temperatura constante:

$$\Delta H_X^\ddagger - \Delta H_o^\ddagger = \rho' \sigma \propto \Delta E_a \quad \dots\dots 61$$

por lo que con las ecuaciones 60 y 61

$$hc(\bar{\nu}_x - \bar{\nu}_o) \propto \rho' \sigma \propto \Delta H_X^\ddagger - \Delta H_o^\ddagger \quad \dots\dots 62$$

$$\bar{\nu}_x - \bar{\nu}_o = \rho'' \sigma \quad \dots\dots 63$$

Con la proporción 62, la gráfica número 3 y aceptando la validez de la ecuación 33, es posible justificar que se obtenga correlaciones en el IR con las sigma de Hammett que fueron definidas a partir de reactividades químicas. (Nótese que la proporción propuesta en la ecuación 60 se apoya en parte con la gráfica número 3).

Podemos tener el caso en el que la participación de la entropía impida una correlación satisfactoria, como en los acetatos de fenilo, (ver gráfica número 4), que rompen la relación de Hammett afectando a la entropía en forma importante. Una explicación alterna que puede ser dada para elucidar la ruptura de la correlación, es que: el oxígeno impide que el efecto del sustituyente sea transmitido hasta el carbonilo, pero contra esto, puede argumentarse que éste efecto debe ser constante.

Como se observa, la razón aparente de encontrar una correlación entre la posición de las bandas y las sigma de Hammett es debida a que al igual que en las reacciones químicas, se relaciona un factor proporcional a ΔH^\ddagger .

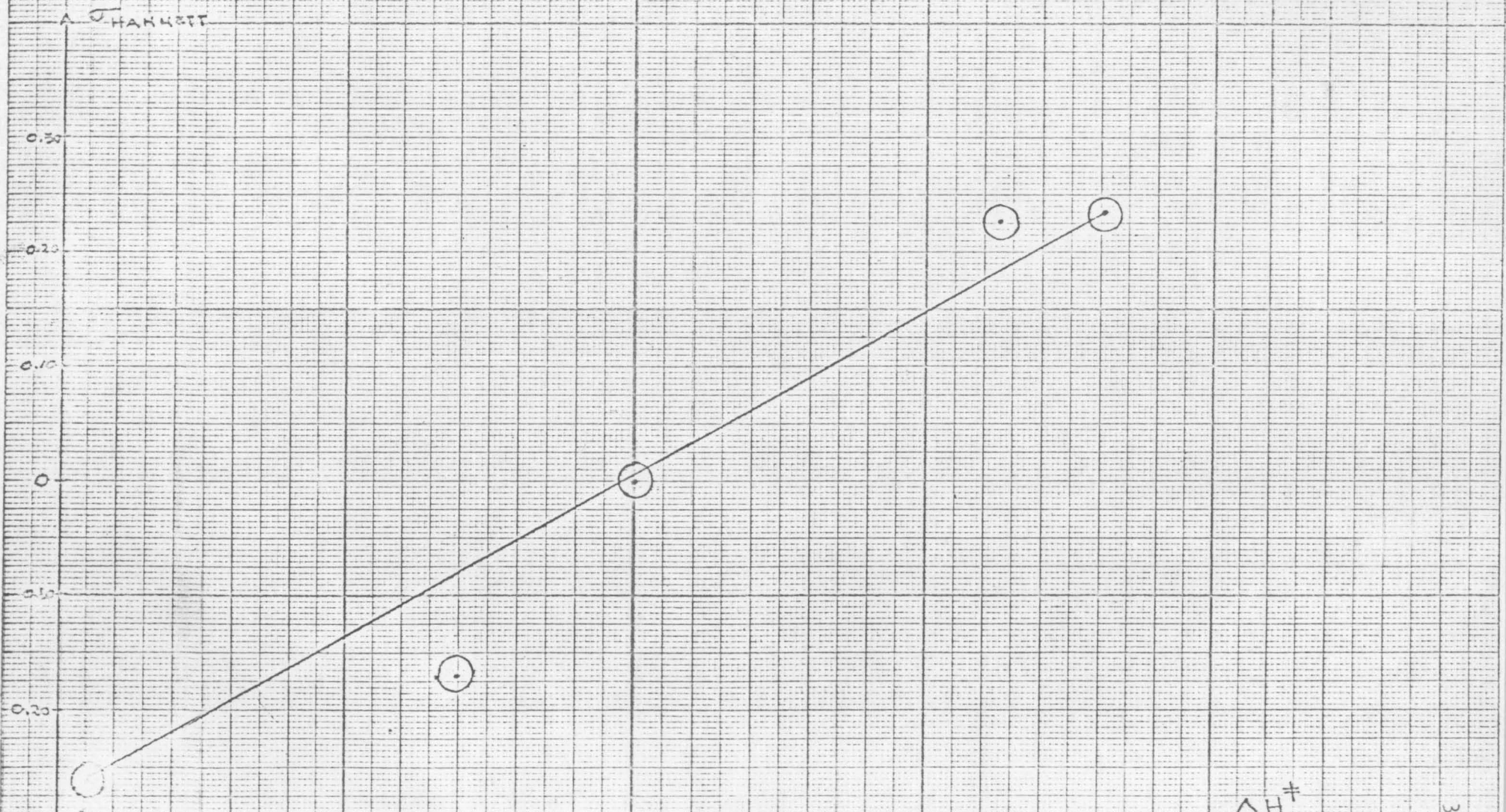
CONCLUSIONES.

La anterior discusión nos permite pensar que la ecuación de Hammett es realmente una correlación entre la variación de la densidad electrónica en sitio de reacción (reflejada al través de su efecto sobre la entalpía de activación) y el grado de la perturbación, representado por el tipo de sustituyente; las aparentes anomalías que se presentan (ver capítulo III, parte 1) y que impiden establecer lo anterior, se pueden salvar si se piensa que la ecuación de Hammett está definida con parámetros experimentales calculados en un disolvente y que las condiciones de reacción y los reactivos seleccionados pueden malograr que se obtenga buena correlación, por efecto de que se transmita una perturbación sobre la entropía de activación (por efecto del sustituyente ó del disolvente) en mayor o menor grado.

Además la relación obtenida entre las sigma de Hammett con la posición de las bandas en IR y que se ha reportado que en general se obtiene un bajo coeficiente de correlación puede justificarse con el mismo argumento del caso anterior de que los efectos del disolvente y la participación de la entropía pueden intervenir rompiendo este tipo de relación.

GRÁFICA 1.

σ de HAMMETT y ΔH^\ddagger de formación de SEMICARBAZONAS de ACETOFEONAS sustituidas EN LA POSICIÓN "PARA".



GRAFICA 2

$\rho_{\text{proton } \alpha}$

H₃

σ_I y DENSIDAD sobre el proton α
 Al SUSTITUYENTE de IONES TROPILIO:
 SUSTITUIDOS.

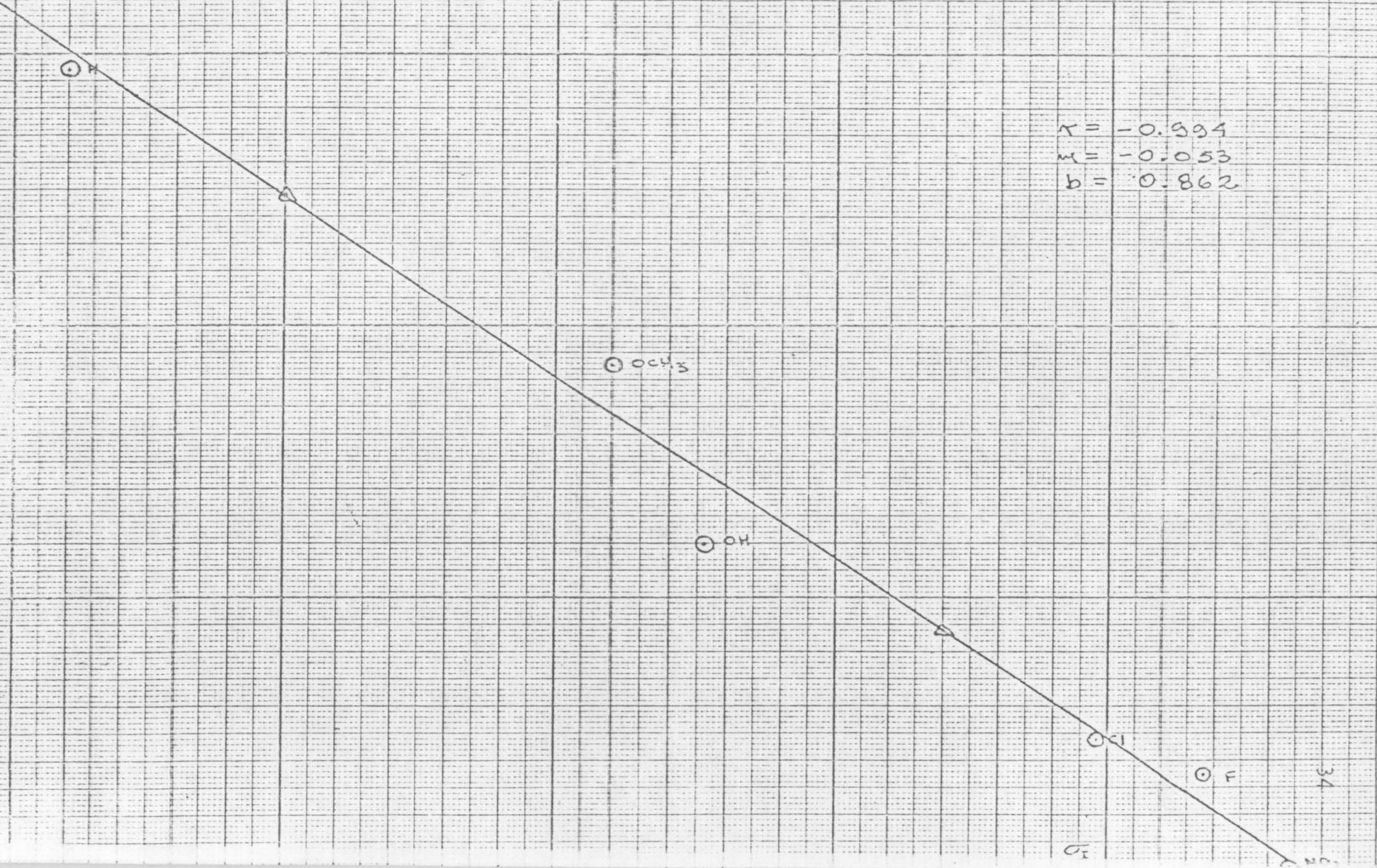
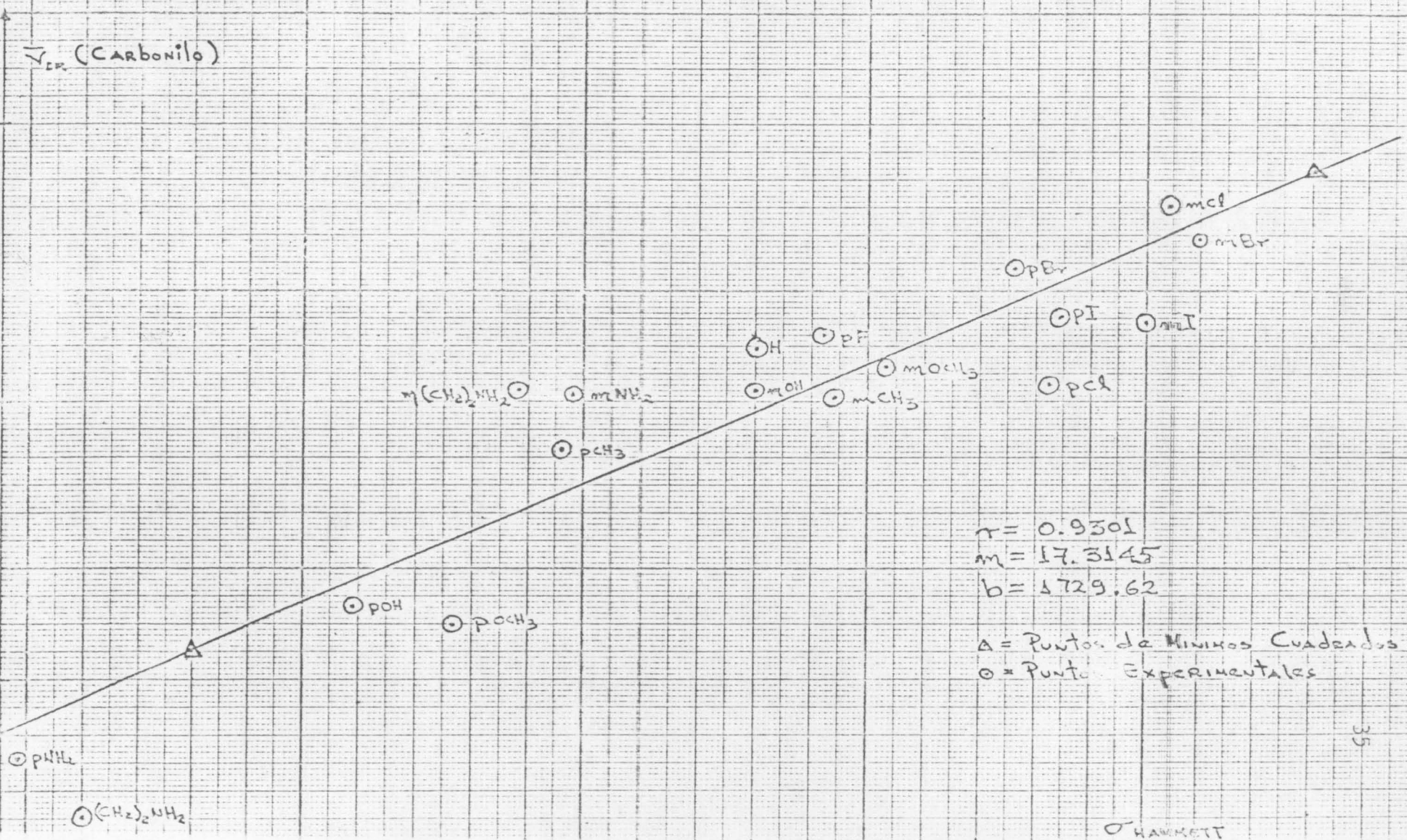


GRAFICO 3

σ de HANNETT y Numero de onda en el infrarrojo de Benzatos de Metilo.



$\bar{\nu}_{C=O}$ (CARBONILO)

σ de Hammett y Número de onda en el infrarrojo de fenil Acetatos (NO HAY CORRELACIÓN).

\odot p-Cl₂

\odot p-OCH₃

\odot m-Cl₃

\odot p-C₆H₅

\odot H

\odot m-OCH₃

\odot m-NHCOCH₃

p-OCH₃ \odot

\odot m-Br
m-Cl

\odot m-OCH₃

\odot m-OCH₃

\odot p-OCH₃

Tratamiento de Yukawa y Tsuno para
los números de onda obtenidos en el
infrarrojo usando Bencilaminas

IR

100

○ PF

○ pCl

○ pCl

○ pCl

○ pI

○ pI

○ pI

○ H

$$r = 0.83699$$

$$u = 0.0107$$

$$b = -0.709$$

○ pCH₃

○ mCH₃

37

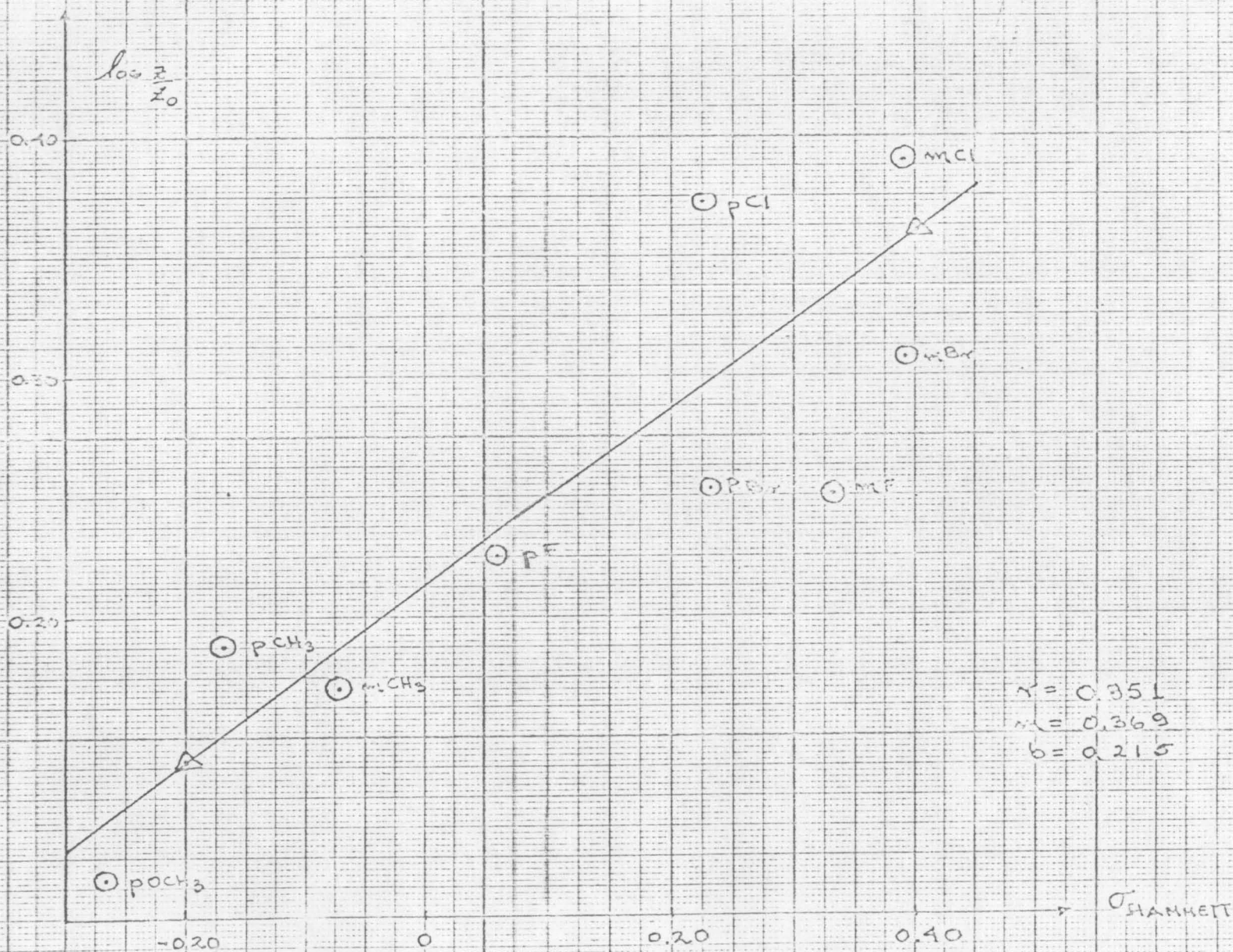
$$r + r \Delta \sigma^+$$

10

○ pCH₃

Gráfico 6

σ^- de Hammett y $\log \frac{k}{k_0}$ tomando como base de la correlación el fragmento de $[M-1]^+$



B I B L I O G R A F I A .

- 1.- J.K.MacLeod, J.B.Thomson y C.D.Jerassi, *Tetrahedron*, 23,2095(1967).
- 2.- B.Williams y A.F.Thomas; *J.Amer.Chem.Soc.*, 6487(1965).
- 3.- R.I.Reed, *Mass Spectrometry of Organic Ions*, Interscience N.Y.capi-
tulo 13,(1963).
- 4.- F.W.MacLafferty, *Analyt.Chem.*; 31,82(1959).
- 5.- D.Wolinsky; *J.Org.Chem.*, 32, 410(1967).
- 6.- W.J.Bailey, *J.Amer.Chem.Soc.*, 76, 2708(1954).
- 7.- R.Leysen y J.Van Rysselberger, *Spectrochim.Acta*,19, 243(1963).
- 8.- *Perkin Elmer Application Bulletin*, Dic.(1959).
- 9.- Programa elaborado por el Dr.Germond Hojer, a quién agradezco el
que me halla facilitado su uso y su ayuda en este estudio.
- 10.- Yukawa Y.y Y.Tsuno; *Bull Chem.Soc.Japan*, 32, 971(1959).
- 11.- F.W.MacLafferty; *J.Amer.Chem.Soc.*88, 529(1966).
- 12.- L.P.Hammett, *Physical Organic Chemistry*, Mc.Graw-Hill, N.Y., (1940),
págs.192-193.
- 13.- Biggs A.I. y Robinson R.A., *J.Chem.Soc.*388(1961).
- 14.- Brown H.C. y Okamoto Y., *J.Amer.Chem.Soc.*79, 1913(1957).
- 15.- H.V.Bekkum, P.E.Verkaide y B.M.Wepster, *Rec.Trav.Chim.*,78, 815(1959).
- 16.- a) Taft R.W.; *J.Amer.Chem.Soc.*, 74, 3120(1952), *Idem*75, 4231(1953).
b) Taft R.W.Jr.; *J.Phys.Chem.* 64, 1805(1960).
- 17.- Norman R.O.C., Radda G.K., Brimacombe D.A., Ralph P.D. y Smith E.M.,
J.Chem.Soc., 1961,3247.
- 18.-a) H.H.Freeman, *J.Amer.Chem.Soc.*, 82, 2454(1960).
b) L.Graham, J.Corse, G.F.Bailey y F.Stitt, *J.Amer.Chem.Soc.*,74,
2297(1952).
c) M.St.C.Flett, *Tetrahedron*, 767(1947).
d) Brown F.L., *J.Org.Chem.*, 581(1958).

- e) R.Kavcic, B.Plesnicar y D.Hadzi, *Spectrochimica Acta*, 23 A, 2483(1967).
- 19.- Yoshioto M., Hamamoto K. y Kubota T.; *Bull Chem.Soc.Japan*, 35, 1723(1962).
- 20.- Dessy R.E. y J.Y.Kim, *J.Amer.Chem.Soc.* 82, 686(1960).
- 21.- Knowless J.R., R.O.C.Norman y G.K.Radda; *J.Chem.Soc.*, 4885(1960).
- 22.- a) Brown H.C. y L.M.Stock; *J.Amer.Chem.Soc.*84, 3298(1962).
b) Stock L.M. y H.C.Brown; *J.Amer.Chem.Soc.*84, 1668(1962).
c) R.N.Bott y G.Eaborn; *J.Amer.Chem.Soc.* 2139(1963).
- 23.- a) Taft R.W. Jr. y Lewis C.I.; *J.Amer.Chem.Soc.*,80, 2436(1958).
b) Taft R.W.Jr. y Lewis C.I.; *J.Amer.Chem.Soc.*, 81, 5343(1959).
c) Miller S.I.; *J.Amer.Chem.Soc.*, 81, 101(1959).
- 24.- Roberts J.L. y H.H.Jaffe; *J.Amer.Chem.Soc.*, 81, 1635(1959).
- 25.- Taft R.W.; *J.Amer.Chem.Soc.*, 81, 5352(1959).82, 756(1960).
- 26.- Ritchie C.D.; *J.Phys.Chem.* 65, 2091(1961).
- 27.- Hine J.J.; *J.Amer.Chem.Soc.*82, 4877(1960).
- 28.- a) Taft R.W., *Steric Effects in Organic Chemistry*, Edit.Newman, Wiley, págs.645, 660(1963).
b) P.H.Hermans; *Theoretical Organic Chemistry*. Elsevier, pág.392(1954).
c) *Technique of Organic Chemistry*, Vol.VIII parte I "Rates and Mechanisms of Reactions", 2a.Ed., Interscience, pág.217(1961).
d) J.E.Loeffler, *J.Amer.Chem.Soc.*, 20, 1202(1955).
- 29.- a) White W.N. y W.K.Fife; *J.Amer.Chem.Soc.*, 82, 394(1960).
b) Dessy R.E. y J.Y.Kim; *J.Amer.Chem.Soc.*, 82, 686(1960).
c) Gross R.D. y P.Fugassi; *J.Amer.Chem.Soc.*, 71, 223(1949).
d) Brandon M.M. Tanres y S.Searles; *J.Amer.Chem.Soc.*, 82, 2129(1960).
e) Branch G.E.K y A.C.Nixon; *J.Amer.Chem.Soc.*, 58, 2449(1936).
f) Mac Cullough J.D. y I.C.Zimmerman; *J.Phys.Chem.*, 64,1084(1960).
g) Overberg C.G. y R.W.Cummins; *J.Amer.Chem.Soc.*, 75, 4250(1953).

- 30.- Biggs A.I., J.Chem.Soc., 2572(1961).
- 31.- Exner. Collection Czech.Chem.Comm., 29, 1094(1964).
- 32.- a) Hepler L.G. y W.P.O'Hara; J.Phys.Chem., 65, 811(1961).
b) Fernández L.P. y L.G. Hepler; J.Amer.Chem.Soc., 81, 1783(1959).
- 33.- J.L.Mateos, R.Cetina, E.Olivera y S.Meza; J.Org.Chem., 26, 2494(1961).
- 34.- J.Loeffler y E.Grunwald; Rates and Equilibria of Organic Reactions; J.Wiley,(1963).
- 35.- Taft R.W.Jr y I.C.Lewis; J.Amer.Chem.Soc., 81, 5343(1959).
b) Chapman y Parker; J.Chem.Soc., 3301(1951).
c) Krisknamurty G.S. y S.I.Miller; J.Amer.Chem.Soc., 83, 3961(1961).
d) Bartlett P.D. y C.Ruchard; J.Amer.Chem.Soc., 82, 1756(1960).