IV.- ANTECEDENTES

4.1). ANTECEDENTES DE LA REACCION DE CLORODESNITRACION DEL PCNB.

Las reacciones de substitución aromática que involucran a derivados del benceno pueden llevarse a cabo por sustitución de un átomo de hidrógeno o por sustitución de algún otro átomo o grupo de átomos unidos a un carbono del anillo aromático. Esta afirmación es válida no sólo para reacciones de sustitución electrófila, sino tambien para aquéllas en que participan especies nucleófilas y radicales libres[1]

Se denomina "sustitución ipso"[1] a una reacción de sustitución aromática en que es reemplazado no un atomo de hidrógeno sino algún sustituyente originalmente presente en el anillo aromático. Las reacciones en que participan reactivos nucleófilos son típicamente sustituciones "ipso"; en cambio entre las sustituciones electrófilas se encuentran algunos casos de "ataque ipso", aunque la mayoría de las reacciones de este tipo involucran ataque sobre posiciones no sustituidas[1].

Las sustituciones vía radicales libres a menudo muestran una competencia más balanceada entre los dos tipos de ataque.[1,2]

4.1.1). Sustituciones nucleófilas aromáticas ipso.

En el caso de los nitroderivados bencénicos se han reportado numerosos ejemplos [3-8,17,18] de desnitraciones ipso por ataque intermolecular de reactivos nucleófilos (cloruro, fluoruro, hidróxido, metóxido, etóxido, fenóxido, anion derivado del "bisfenol A", sulfhidrato, metilmercapturo, dodecilmercapturo, bencilmercapturo, 2-cianoetilmercapturo, fenilmercapturo, p-toluilmercapturo, bencensulfinato, borohidruro, azido, anion derivado del 2-nitroproano, amoniaco, metilamina, dimetilamina, piperidina, etilendiamina, anilina, fosfito de trietilo, metilfosfonato de dietilo, difenilfosfinato de etilo y aniones oximato derivados de la benzaldoxima, difenilcetoxima, fenil metilcetoxima, ciclohexanonoxima y fluorenonoxima).

La evidencia acumulada sugiere que en estas reacciones opera el mecanismo de adición-eliminación originalmente propuesto por Bunnett[1] y que el ataque ipso sobre la posición ocupada por un grupo nitro es facilitado por la presencia de

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA

sustituyentes en orto [1,3-6,17] y/o meta[4,6,17] y/o para [1,3-6,17] capaces de atraer electrones por efecto inductivo y/o de contribuir a deslocalizarlos (incluyendo [6,7,9,17] los grupos RS- y ArS).

En general, el grupo nitro es desplazado más fácilmente que la mayoría de los demás sustituyentes, incluyendo fluoro y cloro [3,4,6,17].

El pentacloronitrobenceno (PCNB) ha sido empleado como sustrato en varios casos[4-6,8,17,18]. Las especies nucleófilas capaces de reemplazar al grupo nitro resultaron ser OH^-, CH_3O^-, SH^-, NH_3, BH_4^-, F^- y CH_3S^- (los cuatro primeros en solventes próticos y los tres últimos en solventes apróticos polares); con el ion cianuro en medio prótico no se observó reacción [8].

La facilidad con que se llevan a cabo reacciones de desnitración nucleófila sobre el PCNB puede entenderse con base en los efectos electrónicos [5] de los átomos de cloro unidos a los carbonos del anillo y en un efecto estérico repulsivo derivado de la "excesiva" cercanía entre el grupo nitro y los dos átomos de cloro en las posiciones orto.

Según algunos autores [1,4,10] al pasar al estado de transición se reduce la tensión de van der Waals en el sistema y por ello posee la reacción una energia de activación baja; se podría pues, clasificar[11] este efecto como "aceleración estérica".

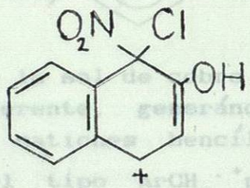
Segun Kaplan [12], el efecto en cuestión es mas bien uno de "inhibición estérica de la resonancia" [13]: esto es, el grupo nitro debe colocarse en un plano perpendicular al del anillo, resultando asi inhibida la interacción entre los electrones π del anillo y los electrones π del grupo nitro. El aislamiento de ambos sistemas π conduce a un enlace carbón-nitrógeno de orden esencialmente unitario, cuya longitud es anormalmente elevada [13] y cuya energía de disociación es anormalmente baja [13].

En todo caso, la evidencia disponible [14-16] apoya la noción de que el plano ONO es proximadamente normal al del anillo aromático en el PCNB y en otros nitroderivados aromáticos en

que el grupo nitro está flanqueado por dos átomos de cloro (uno sólo parece no ocasionar desviaciones apreciables de la planaridad [14]). En relación con este aspecto es de interés mencionar que el pentafluoronitrobenceno[17] reacciona con iones CH_3S^- exclusivamente por sustitución de uno, dos o tres atomos de fluor: como en esta molécula no se presenta inhibición esterica de la resonancia (pues el radio de van der Waals del fluor es similar al del hidrógeno), disminuye la tendencia del grupo nitro a separarse como nucleófugo.

4.1.2). Sustituciones electrófilas aromáticas ipso.

El numero de reacciones de sustitución aromatica ipso por electrófilos [20,21] registradas en la literatura es mucho menor que el de reacciones similares con participación de nucleófilos. Perrin[20] afirma que el ion nitronio es mejor electrófugo que el ion cloronio (Cl^+); sin embargo, el intermedio formado por ataque ipso del ion nitronio sobre el átomo de carbono en la posicion 4 del 4-cloroanisol no expulsa ion nitronio con regeneración del substrato, lo cual es explicable si consideramos que el ion



sufre desnitración en mínimo grado [20].

4.1.3). Sustituciones homolíticas aromáticas ipso.

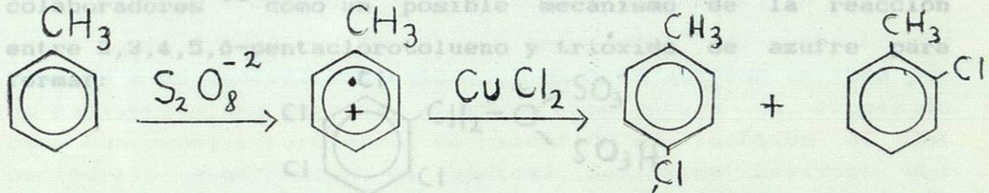
Finalmente nos referiremos a las reacciones de sustitución aromática ipso con participación de radicales libres. La literatura está repleta [1,2,19,22,23,50-52] de ejemplos de tales reacciones, incluyendo algunas en que un radical Cl desplaza al grupo nitro (es decir, clorodesnitraciones). Se cree que estas reacciones, al igual que la iónicas, se llevan a cabo mediante un mecanismo de adición-eliminación [1], y que, cuando el radical desplazado es NO_2 su elevada

estabilidad favorece su expulsión teniendo a hacer irreversible al proceso [22].

Existen indicios[1,2,23,51,52] de que también estas reacciones son favorecidas por la presencia de sustituyentes, cuyo radio de van der Waals sea apreciablemente mayor que el del atomo de hidrógeno, en las posiciones orto respecto al grupo sustituído.

4.2). ANTECEDENTES DE LA DESCLORACION OXIDATIVA DEL HEXACLOROBENCENO (HCB).

Una categoría de reacciones recientemente introducida [24] es la "sustitución oxidativa" : comprende las reacciones entre una molécula aromatica y un nucleófilo para dar un producto de sustitución, un protón y dos electrones (o su equivalente). La molécula aromática es oxidada inicialmente formando un radical catiónico, el cual es atrapado y convertido en producto; un ejemplo podría ser la reacción de alquilbencenos con cloruro cúprico e ion peroxidisulfato:



En ausencia de la sal de cobre la reacción sigue un curso totalmente diferente, generándose radicales bencílicos. La formación de cationes bencílicos a partir de radicales catiónicos del tipo $ArCH_3^{\cdot +}$ parece estar bien establecida [25,42]; asi, el ion Mn^{+3} es capaz de oxidar derivados del tolueno (p-metoxitolueno, por ejemplo) en solucion acética segun la secuencia:

$$ArCH_3 + Mn^{+3} \rightleftharpoons ArCH_3^{+\cdot} + Mn^{+2}$$

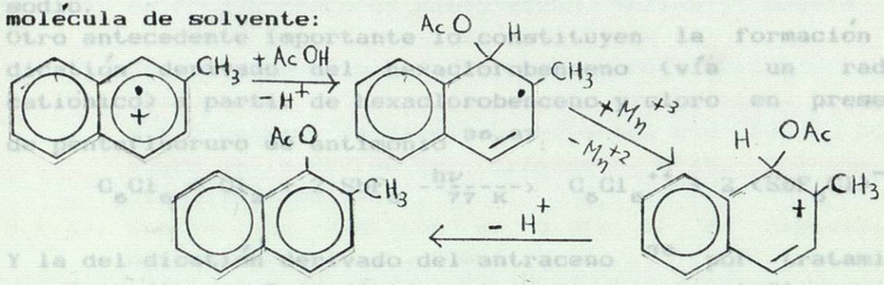
$$ArCH_3^{+\cdot} \xrightarrow{\text{lento}} ArCH_2^{\cdot} + H^+$$

$$ArCH_2^{\cdot} + Mn^{+3} \xrightarrow{\text{rapido}} ArCH_2^{+} + Mn^{+2}$$

Se encontró que la velocidad de oxidación dependía del potencial de ionización del substrato, lo cual está de acuerdo con un mecanismo que involucra transferencia de electrones, y este mecanismo opera solamente [25] cuando el substrato

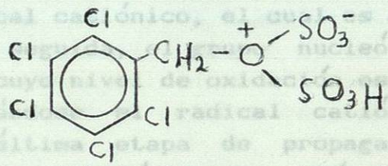
aromático posee un potencial de ionización inferior a 8 eV.

En el caso del 2-metilnaftaleno [25], el radical catiónico respectivo puede reaccionar expulsando un protón y formando un radical tipo bencílico o bien puede ser atrapado por una molécula de solvente:

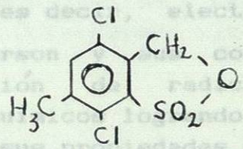


También se sabe que otros iones metálicos como Co^{+3} y Ce^{+4} pueden oxidar substra tos aromáticos por transferencia de un electrón (mecanismo "SET").

Precisamente la formacion del radical pentaclorobencilo a partir de un radical catiónico fué postulada por V. Mark y colaboradores [26] como un posible mecanismo de la reacción entre 2,3,4,5,6-pentaclorotolueno y trióxido de azufre para formar:



El mismo tipo de intermediarios (es decir, un radical catiónico y un radical bencílico) podrían explicar la obtención de la sultona



a partir de 2,5-dicloro-p-xileno y acido sulfúrico fumante (20 % SO_3) después de 14 horas a 65-70°C en la obscuridad[27], es decir, en las condiciones generalmente empleadas para llevar a cabo la reacción de Jacobsen[35]. Dichas condiciones son justamente las adecuadas para promover la formación de radicales catiónicos a partir de substratos aromáticos [28-34], y Bohlmann[35] ha postulado que el mecanismo de la transformación de ácido durensulfónico en ácido

prehnitensulfónico en las condiciones de la reacción de Jacobsen involucra una reacción en cadena con participación de radicales catiónicos; dicha reacción presenta un período de inducción y es notablemente acelerada por peroxidisulfato de sodio.

Otro antecedente importante lo constituyen la formación del dicatión derivado del hexaclorobenceno (vía un radical catiónico) a partir de hexaclorobenceno y cloro en presencia de pentafluoruro de antimonio [36,37]:

$$C_6Cl_6 + Cl_2 + 2\ SbF_5 \xrightarrow[77\ K]{h\nu} C_6Cl_6^{++} + 2\ (SbF_5Cl)^-$$

Y la del dicatión derivado del antraceno [38] por tratamiento de 9.10-dibromo-9,10-dihidroantraceno con pentafluoruro de antimonio [39].

Finalmente, Alder[40] postuló, al iniciarse la década de los años ochenta, el mecanismo $S_{ON}2$ para explicar la conversión de derivados fluorados y clorados del benceno en productos que formalmente corresponden a substituciones nucleófilas pero en condiciones oxidantes. Según este mecanismo[44], el sustrato es oxidado a un radical catiónico, el cual es atacado **en ipso** por un nucleófilo. En seguida, el grupo nucleófugo es expulsado como una especie cuyo nivel de oxidación es idéntico al del nucleófilo, generándose el radical catiónico derivado del producto; en la última etapa de propagación este radical catiónico acepta un electrón de una molécula del sustrato.

La oxidación inicial del sustrato es típicamente llevada a cabo[41,43] por un ánodo (es decir, electroquímicamente) o por un ion metálico. Eberson y sus colaboradores [42-44] han estudiado la generación de radicales catiónicos por procedimientos electroquímicos logrando llegar a conclusiones interesantísimas sobre sus propiedades químicas.

Concluimos esta sección señalando que con frecuencia se reportan en la literatura [45-49] reacciones de radicales catiónicos o de dicationes con nucleófilos que producen derivados disustituídos en posiciones para y/o 1,4-quinonas.