

# Influencia de Solventes Polares Apróticos en la Acetilación de Anilina Catalizada por Ácido: Estudio Teórico

Silvana C. Caglieri<sup>1</sup>

(1) CIQA - Centro de Investigación y Transferencia en Ingeniería Química Ambiental, Universidad Tecnológica Nacional - Facultad Regional Córdoba. Avenida Cruz Roja Argentina esquina Maestro López. Ciudad Universitaria (5016), Córdoba, República Argentina  
e-mail: scaglieri@quimica.frc.utn.edu.ar

## Resumen

Se realizó un estudio teórico de la acetilación de anilina catalizada por ácido en presencia de solventes polares apróticos, a través del análisis del intermediario correspondiente, cuya formación se considera la etapa determinante de la velocidad de reacción. El estudio de la acetilación de aminas es de gran interés por la utilidad de sus productos de reacción dentro de la industria química y porque constituye una de las transformaciones más frecuentemente usadas en síntesis orgánica ya que proporciona un medio eficiente y económico para la protección de grupos amino en un proceso sintético.

La acetilación de anilina con anhídrido acético es una reacción de sustitución nucleofílica sobre carbono insaturado, siendo el nucleófilo la propia amina. El aumento de la velocidad de reacción se puede conseguir, con el agregado de una base (Prasad et al., 2005), un ácido de Brønsted (Xie et al., 2011) o un ácido de Lewis (Farhadi y Panahandehjoo, 2010) como catalizador. El mecanismo de esta reacción involucra iones, por lo que es necesario el empleo de disolventes polares. Un disolvente es polar cuando tiene una elevada constante dieléctrica. Se han llevado a cabo estudios sobre la influencia del solvente en la acetilación de anilinas (Praveen Kumar Darsi et al., 2011).

Para el diseño y optimización de las estructuras de todas las especies que intervienen en la acetilación y para el cálculo de las energías mínimas de todas las moléculas que participan en la misma, se emplearon los métodos DFT basado en la teoría de funcionales de densidad y dentro de este se empleó el B3LYP, y MP2, basado en la teoría perturbativa de Møller-Plesset, con la función de base 6-31G\*. El mismo procedimiento se llevó a cabo para identificar los parámetros geométricos y calcular la energía del intermediario. Para estudiar la influencia de los diferentes solventes en la reacción de acetilación se utilizó el modelo IEFPCM.

La Tabla 1 reporta las constantes dieléctricas de los solventes empleados en la reacción de acetilación de anilina y los correspondientes valores de energías de activación. La mayor estabilización del intermediario se traduce en una menor energía de activación. A medida que aumenta la polaridad del disolvente se estabiliza en mayor medida el intermediario de la reacción y por lo tanto disminuye la energía de activación de la misma. El dimetil sulfóxido, debido a su elevada constante dieléctrica y polaridad, resultó ser el solvente más óptimo para la reacción de acetilación ácida de la anilina.

Tabla 1: Energía de activación de la acetilación de anilina frente a diferentes solventes

Solventes	Energías de Activación (kcal/mol)	Constantes Dieléctricas a 25 °C
Dimetil Sulfóxido	18.96	47
Acetonitrilo	19.32	37.5
Acetona	20.86	20.7

## Referencias

- Farhadi, S. y S. Panahandehjoo; *Spinel-Type Zinc Aluminate (ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) Nanoparticles Prepared by the Co-Precipitation Method: A Novel, Green and Recyclable Heterogeneous Catalyst for the Acetylation of Amines, Alcohols and Phenols under Solvent-Free Conditions*, Appl. Catal., A.: 382, 293-302 (2010)
- Prasad, H.S., G.R. Srinivasa y D. Channe Gowda; *Convenient, Cost-Effective, and Mild Method for the N-acetylation of Anilines and Secondary Amines*, Synth. Commun.: 35, 1189-1195 (2005)
- Praveen Kumar Darsi S.S., K.S. Nagamani, B. Rama Devi, A. Naidu y P.K. Dubey; *Studies on N-acetylation of anilines with acetyl chloride using phase transfer catalysts in different solvents*, Der Pharma Chemica.: 3, 35-38 (2011)
- Xie, M., H. Wang, J. Wu, Y. He, Y. Liu y P. Zou; *Highly efficient and versatile acetylation of alcohols, phenols and amines catalyzed by methylenediphosphonic acid (mdp) under solvent-free conditions*, J. Chil. Chem. Soc.: 56, 884-886 (2011)