

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR.  
FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA.

"EVIDENCIAS EXPERIMENTALES EN  
QUIMICA ORGANICA FISICA Y  
MECANISMOS DE REACCION".

TRABAJO DE GRADUACION.  
PARA OPTAR AL TITULO DE:

LICENCIADO EN QUIMICA.

PRESENTADO POR:

JOAQUIN ROBERTO MENDEZ MOLINA.

ROBERTO ANTONIO ANTILLON NUÑEZ.

ASESORES:

DR. RAUL MAURICIO HERNANDEZ.

DR. FRANCISCO MANUEL CASTILLO S.

SAN SALVADOR.

EL SALVADOR.

ENERO 1980.



T  
547.1  
M538e

UES BIBLIOTECA CENTRAL  
  
INVENTARIO: 10120461

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR.

RECTOR:

ING. FELIX ULLOA.

SECRETARIO:

LIC. RICARDO CALDERO

FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA.

DECANO A. I.

ING. FELIX ULLOA.

SECRETARIA:

DRA. LUZ MARTINEZ DE MIRALDA.

DEDICATORIA:

*A nuestros padres, familiares y amigos.*

*A nuestras esposas.*

*A nuestros hijos.*

AGRADECIMIENTOS A:

- Dra. Ana Luz Mena de Antillón, por su valiosa colaboración sin la cual no hubiera sido posible la realización de este trabajo.

- ASESORES:

Dr. Raúl Mauricio Hernández.

Dr. Francisco Manuel Castillo.

- JURADOS:

Lic. María Lourdes Baca de Vargas.

Dña. Eva Bellegarrigue de Rodríguez.

Dra. Milta Adela Retana de Rodríguez.

## PROLOGO,

La enseñanza de la Química Orgánica abarca sectores de conocimiento que se han agrupado bajo el nombre genérico de Química Orgánica Física, la cual comprende - principalmente el estudio de la estructura atómico-molecular y el desarrollo de métodos físicos para el estudio experimental de los compuestos orgánicos y sus reacciones.

En nuestro país, parte de este material de estudio se cubre en la asignatura denominada "Mecanismos de Reacción y Métodos para determinarlos". Proyectándose a barcar los aspectos restantes en otra asignatura.

Siendo la Química la ciencia que se ocupa de la transformación de la materia, basada en el conocimiento de su composición, la preparación integral de un químico debe armonizar la manipulación experimental con la interpretación y la predicción teórica, situación determinada por el grado de complejidad que esta ciencia muestra, en donde se hacen eminentemente necesarias las determinaciones experimentales para complementar el análisis de las situaciones en donde la elaboración teórica actual resulta insuficiente.

En la asignatura anteriormente mencionada existe un gran desequilibrio en esa necesaria armonía teórico-práctica, que debe existir en toda disciplina de naturaleza científica, dado que hasta ahora no se han realizado prácticas experimentales en el desarrollo normal del cur

so "Mecanismos de Reacción y Métodos para determinarlos", ni se posee un diseño de este tipo para la otra asignatura proyectada; todo esto debido a una serie de dificultades que están involucradas y que presentan obviamente una necesidad urgente, por lo cual el trabajo de graduación que se presenta, trata de alguna manera de resolver mediante la elaboración de un texto que contenga una colección de prácticas experimentales adecuadas a las necesidades pedagógicas de dichos cursos y diseñadas de acuerdo a las limitaciones propias de nuestro medio, contando con la orientación de profesionales del ramo de la Química especializados en las áreas involucradas: Química Física y Química Orgánica.

Para la realización de los artículos presentados se requiere el uso de métodos de síntesis y análisis adecuados; tales métodos abarcan las técnicas analíticas - tradicionales y modernas: tales como son las técnicas de análisis cuantitativo y las técnicas espectroscópicas disponibles. Se aplican, además, otros métodos fisicoquímicos no comprendidos en los ya mencionados.

Es necesario mencionar que los artículos presentados tienen una orientación pedagógica, por lo tanto se hace una publicación que implique una lectura que cuestione lo leído investigando lo que el texto se calla, función que la complementan los cuestionarios y la bibliografía indicada.

## C O N T E N I D O.

	Pag.
Prólogo	
SECCION I. INTERMEDIARIOS ORGANICOS.	
Introducción.	2
§1. Evidencia crioscópica de iones carbonio.	4
1.1. Teoría.	4
1.2. Parte experimental.	17
1.3. Guía de lectura y discusión.	23
§2. Arinos, intermediarios altamente reactivos.	25
2.1. Teoría.	25
2.2. Parte experimental.	36
2.3. Guía de lectura y discusión.	38
SECCION II. ESTUDIOS CINETICOS.	
Introducción.	41
§3. Una cinética de pseudo primer orden.	43
3.1. Teoría.	43
3.2. Parte experimental.	52
3.3. Guía de lectura y discusión.	57

§4. Cinética de la hidrólisis de ésteres por polarimetría.	58
4.1. Teoría.	58
4.2. Parte experimental.	75
4.3. Guía de lectura y discusión.	80
§5. Catálisis homogénea.	82
5.1. Teoría.	82
5.2. Parte experimental.	97
5.3. Guía de lectura y discusión.	101

### SECCION III. ESTUDIOS ESPECTROSCOPICOS.

Introducción.	104
§6. Constante de fuerza del sistema C - H.	105
6.1. Teoría.	105
6.2. Parte experimental.	122
6.3. Guía de lectura y discusión.	124
§7. Uniones de hidrógeno.	125
7.1. Teoría.	125
7.2. Parte experimental.	135
7.3. Guía de lectura y discusión.	140
§8. Equilibrio ceto-enólico.	142
8.1. Teoría.	142
8.2. Parte experimental.	156
8.3. Guía de lectura y discusión.	163

SECCIÓN I.

INTERMEDIARIOS

ORGÁNICOS.

## INTRODUCCION.

En el estudio de las reacciones orgánicas se hace necesaria la caracterización y reconocimiento de los posibles intermediarios involucrados en una reacción determinada; entendiéndose como intermediario, una especie formada a partir de los reactivos y que, bajo las condiciones de reacción, se convierte eventualmente en productos.

Para una reacción que transcurre a través de un intermediario, existe un mínimo o "valle" en el diagrama de energía (Fig.1). La profundidad del valle nos indica la estabilidad del intermediario:

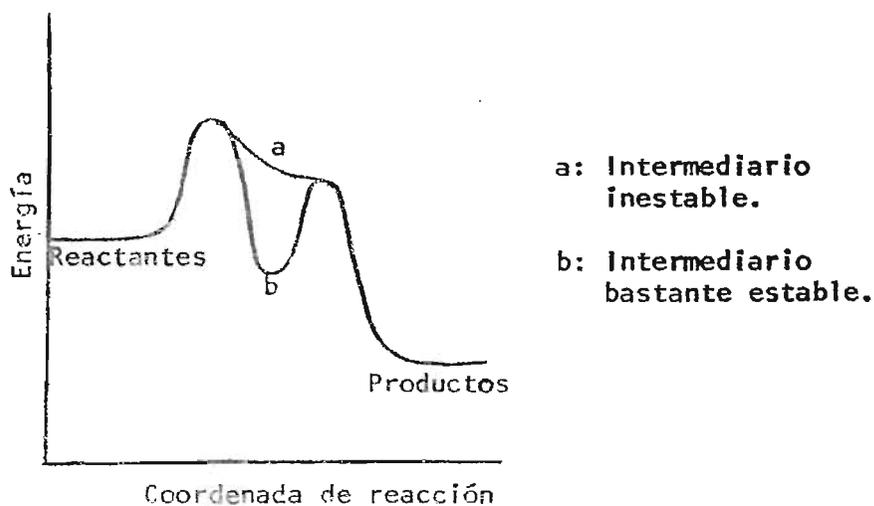


Fig.1. Diagramas de energía para reacciones que transcurren a través de intermediarios.

Existen varias maneras de demostrar la presencia de un intermediario:

1. Aislamiento. A veces es posible aislar un intermediario de una mezcla reaccionante, deteniendo la reacción en el momento adecuado mediante el control de las condiciones experimentales.
2. Detección. En muchos casos un intermediario no puede ser aislado, pero puede ser detectado por espectroscopía infrarroja, resonancia magnética nuclear y otras. Los iones carbonio se pueden detectar en solución por crioscopia.
3. Captura. En algunos casos se conoce que el intermediario postulado reacciona en un modo dadado con un cierto compuesto, el intermediario puede ser capturado llevando a cabo la reacción en presencia de ese compuesto.
4. Adición de un intermediario postulado. Si se postula cierto intermediario para una reacción y puede ser obtenido por otros medios, entonces bajo las mismas condiciones debería dar los mismos productos.

En esta sección se presentan dos evidencias de la presencia de un intermediario: la detección de iones carbonio por crioscopia y la captura del benceno en un aducto Diels-Alder.

## §1. EVIDENCIA CRIOSCOPIA DE IONES CARBONIO.

Objetivo. Detectar la presencia de iones carbonio en solución, determinando el factor  $i$  de Van't Hoff.

### 1.1 TEORIA.

El carbono posee cuatro electrones de valencia y ordinariamente forma cuatro enlaces covalentes envolviendo cuatro orbitales enlazantes que contienen dos electrones cada uno; cuando uno de los orbitales no participa en un enlace, el átomo de carbono es trivalente. Si el orbital no enlazante está vacío, resulta un ión positivo conocido como ión carbonio.

Cuando 6 electrones enlazantes están distribuidos alrededor de un átomo, como en el caso de los iones carbonio, su configuración electrónica más estable es aquella que contenga más carácter  $s$  en sus orbitales, lo cual se logra suponiendo una hibridización  $sp^2$  resultando, por tanto, un ión planar con ángulos de valencia de  $120^\circ$ ; esto se ha comprobado mediante espectros de infrarrojo de iones alquilcarbonio simples<sup>1</sup>.

Se ha estimado teóricamente que el ión carbonio  $sp^3$  es menos estable que el  $sp^2$  por  $24 \text{ Kcal}^{2*}$ . Los io

1. Olah, Baker., Evans y otros. *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 1360 (1964).

2\* Eliel, Ernest. "Stereochemistry of Carbon Compounds"., 372-380, McGraw-Hill Book Co. New York. (1962).

nes carbonio solvatados o iones carbonio en pares iónicos no son necesariamente planares.

Los iones carbonio son especies que usualmente poseen una vida muy corta y existen solamente como intermedios que son rápidamente convertidos a moléculas más estables; sin embargo, han sido preparados en solución y en unos pocos casos como sales sólidas.

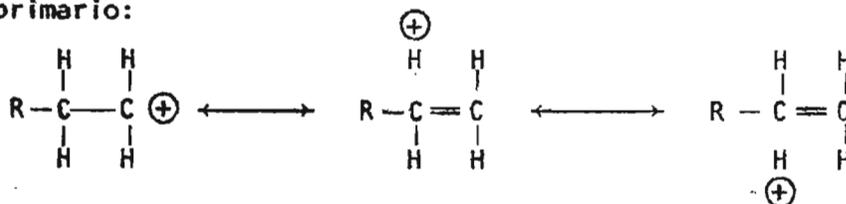
En solución, los iones carbonio pueden estar libres (esto es más probable en los solventes polares, en los cuales se encuentra solvatado) o puede existir como un par iónico, esto es, asociado con un ión negativo; los pares iónicos son más probables en solventes no polares; porque un solvente no polar no interacciona con una especie cargada, y por tanto se favorece la interacción del ión carbonio con el ión negativo adecuado para la formación del par iónico.

La estabilidad de los iones carbonio está relacionada con los efectos inductivos, hiperconjugación y resonancia, los cuales determinan que tipos de iones carbonio son más estables que otro.

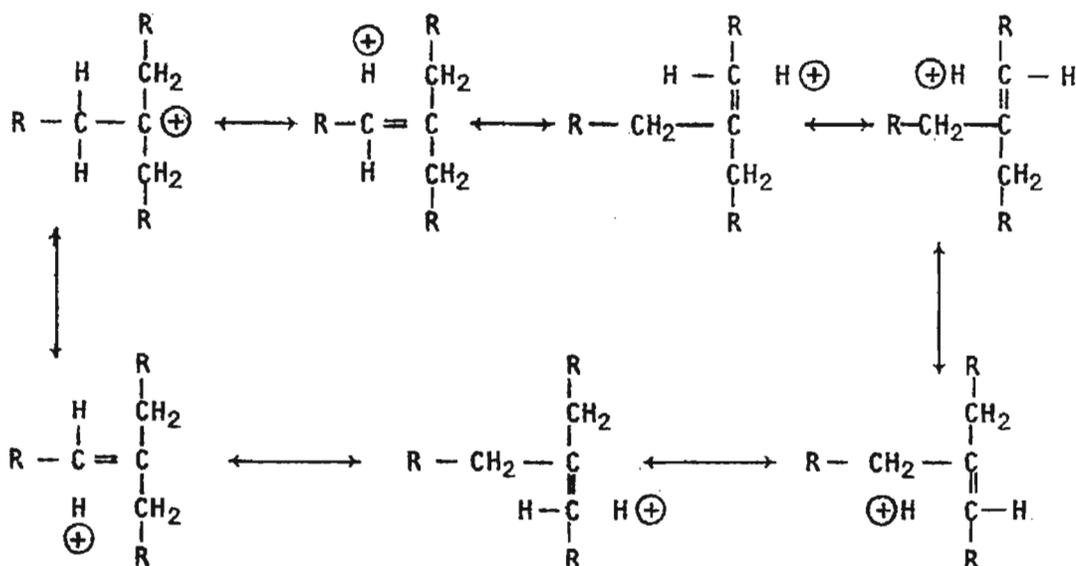
Utilizando el concepto de hiperconjugación<sup>3</sup> al comparar un ión primario con un terciario, veremos que hay más formas canónicas en uno de ellos.

3. Las bases teóricas del concepto de hiperconjugación pueden consultarse en Mulliken, Rieke y Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 41, (1941).

Ión primario:



Ión terciario:



Esquema 1.1.

Puesto que el ión carbonio terciario posee más formas equivalentes podemos predecir teóricamente que será más estable que el primario. Esto ha sido comprobado experimentalmente midiendo energías de resonancia de iones carbonio alifáticos<sup>4</sup>:

4. Muller and Mulliken., *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 3489 (1958).

$\text{CH}_3\text{CH}_2^{\oplus}$	36 Kcal/mol
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}^{\oplus}$	66 Kcal/mol
$(\text{CH}_3)_3\text{C}^{\oplus}$	84 Kcal/mol

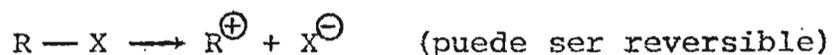
nótese que el ión carbonio secundario posee una estabilidad intermedia entre el primario y el terciario.

Tomando en cuenta el efecto inductivo vemos que - el efecto donante de electrones de los grupos alquílicos incrementan la densidad electrónica del carbono que porta la carga, reduciendo la carga neta sobre este carbono al distribuirla sobre los carbonos  $\alpha$ .

Cuando el carbono positivo está en conjugación - con un enlace doble la estabilidad será mayor, debido a la deslocalización incrementada por la resonancia, situación que se ve favorecida en los sistemas aromáticos.

Los iones carbonio estables o inestables son usualmente generados de dos maneras<sup>5</sup>:

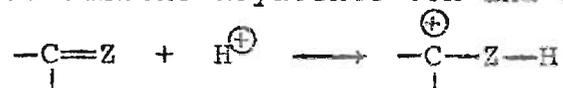
1. Ionización directa, en la cual un grupo enlazado a un átomo de carbono se desprende con el par electrónico del enlace.



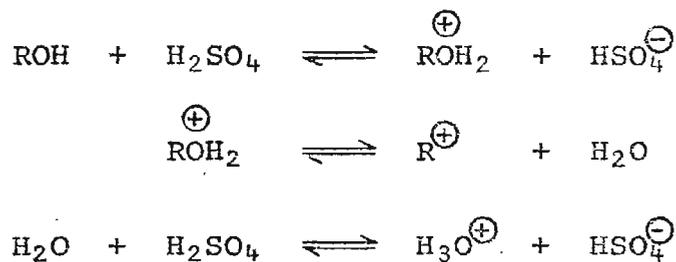
2. Un protón u otra especie positiva se adiciona a un átomo de un sistema insaturado, dejando

5. March, Jerry. *Advanced Organic Chemistry: Reactions Mechanisms, and Structure*. Capítulos 10, 11, 13, 15, 16, 17, 18. McGraw Hill Book Co. (1968).

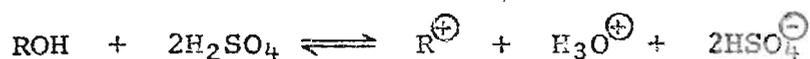
al carbono adyacente con una carga positiva.



En este artículo detectaremos la presencia de un ión carbonio por crioscopia, esto involucra la formación de un ión carbonio en solución. Si el solvente no reacciona con el ión carbonio, éste será más estable cuando el solvente sea más polar. El ácido sulfúrico concentrado es un solvente extremadamente ácido, que posee una gran tendencia a protonar solutos y frecuentemente brinda la completa ionización de bases débiles, tales como alcoholes, dándonos iones carbonio por pérdida de agua (generación del primer tipo).



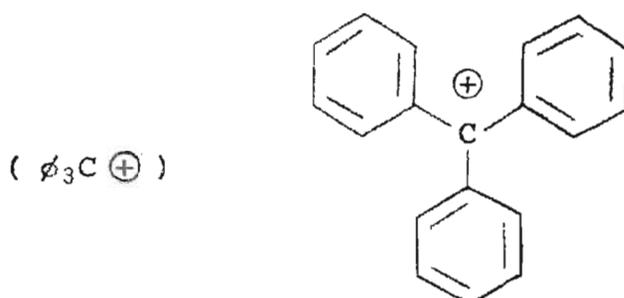
Reacción total:



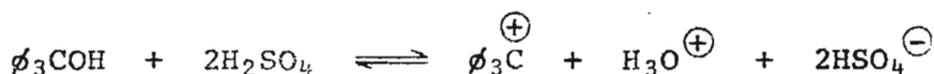
Esquema 1.2

Usaremos el trifenilcarbinol, que al disolverse en ácido sulfúrico nos brindará el trifenilcarbonio, el cual según hemos visto, presentará gran estabilidad debido a la deslocalización de la carga por resonancia en

el sistema aromático:



Entonces tendremos<sup>6</sup>



Veamos más detenidamente en que consiste la crioscopia.

Existen ciertas propiedades de las soluciones, llamadas coligativas, las cuales solo dependen del número de partículas en solución. Esto implica que las partículas no interactúan entre sí, condición que las soluciones reales sólo cumplen cuando son diluidas. Existen además de las propiedades crioscópicas, otras propiedades coligativas tales como el descenso de la presión de vapor, la presión osmótica y la elevación del punto de ebullición.

Resulta conveniente clasificar las soluciones en soluciones de no electrolitos y soluciones de electrolitos. En las soluciones no electrolíticas, el soluto disuelto en el solvente persiste en forma molecular, sin carga, siendo éstas las más simples, la teoría sobre e

6. Olah, George and Schleyer. *Carbonium Ions. Vol. I. Chapter 3.*

111-135, First Edition, Interscience Publishers, New York, (1968).

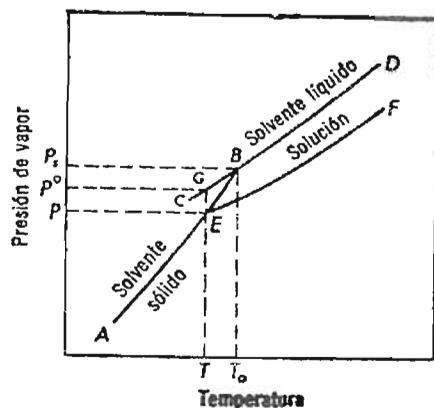
llas es la más desarrollada. En las soluciones electrolíticas, el soluto se disocia en mayor o menor grado en iones incrementando el número total de partículas en solución, el comportamiento de la solución con respecto a sus propiedades coligativas cambia y las leyes simples deducidas para soluciones no electrolíticas requieren modificación.

Aunque la detección del ión carbonio por crioscopia involucra una solución electrolítica, debemos en principio conocer el desarrollo teórico sobre una de las propiedades coligativas, el descenso crioscópico, para una solución no electrolítica y luego introducirnos en las soluciones electrolíticas.

#### DEPRESION DEL PUNTO DE CONGELACION DE LAS SOLUCIONES NO ELECTROLITICAS.

Cuando una solución diluida se enfría, se alcanza eventualmente una temperatura a la cual el solvente sólido se separa de la solución. La temperatura a la cual esta separación comienza es llamada el punto de congelación de la solución. Rigurosamente el punto de congelación de una solución se define como la temperatura a la cual una solución está en equilibrio con el solvente sólido.

Del diagrama de fases mostrado en la figura 2, puede apreciarse que la solución congela a una temperatura más baja que el solvente, como consecuencia de la disminución de la presión de vapor del solvente debido a la presencia de las partículas de soluto disuelto.



**T = Punto de congelación de la solución.**

**T<sub>o</sub> = Punto de congelación del solvente puro.**

Figura 2. Depresión del punto de congelamiento por la presencia de solutos.

Como la curva de presión de vapor de la solución, EF, siempre resulta debajo de la correspondiente al solvente puro, la intersección de EF y AB ocurrirá en un punto para el cual la temperatura es menor que  $T_o$ . La depresión del punto de congelamiento es definida como:  $\Delta T_f = T_o - T$  y su magnitud depende de la naturaleza del solvente y de la concentración del soluto. Encontraremos una relación matemática entre  $\Delta T_f$  y los factores mencionados.

#### DEDUCCION DE LA RELACION FUNDAMENTAL DE LA CRIOSCOPIA.

Sea  $P_s$  la presión de vapor del solvente sólido y del solvente líquido puro a  $T_o$  y  $P$  la presión de vapor del solvente sólido y la solución a la temperatura  $T$ .

Sea  $P^\circ$  la presión de vapor del solvente puro líquido superenfriado (punto G en la figura 2). Como los puntos G y B están en la misma curva de presión de vapor, deben estar relacionados por la ecuación de Clausius-Cla $\underline{p}$ peyron<sup>7</sup>.

$$\ln \frac{P_s}{P^\circ} = \frac{\Delta H_v (T_o - T)}{R T_o T} \quad \text{--- 1.1}$$

donde  $\Delta H_v$  es el calor de vaporización del solvente puro y R es la constante universal de los gases.

Similarmente, como los puntos E y B están en la misma curva, deberán estar relacionados por la ecuación:

$$\ln \frac{P_s}{P} = \frac{\Delta H_s (T_o - T)}{R T_o T} \quad \text{--- 1.2}$$

donde  $\Delta H_s$  es el calor de sublimación del solvente sólido. Si restamos la ecuación 1.2 de la ecuación 1.1, obtenemos

$$\ln \frac{P}{P^\circ} = - \frac{(\Delta H_s - \Delta H_v) (T_o - T)}{R T_o T} \quad \text{--- 1.3}$$

pero  $(\Delta H_s - \Delta H_v) = \Delta H_f$  (calor de fusión del solvente).

Entonces

$$\ln \frac{P}{P^\circ} = - \frac{\Delta H_f \Delta T_f}{R T_o T} \quad \text{--- 1.4}$$

7. *Maron and Prutton. Principles of Physical Chemistry. 217. Mc Millan Co. New York. (1965).*

Esta ecuación relaciona la presión de vapor del solvente sólido a la temperatura T con la presión de vapor de solvente líquido puro a la misma temperatura. Pero como las presiones de vapor del solvente sólido y de la solución son iguales a la temperatura T (punto de congelación de la solución), la misma ecuación también relaciona la presión de vapor de la solución con la presión de vapor del solvente puro a la temperatura T.

Si asumimos que la ley de Raoult<sup>8</sup> es aplicable a la solución, se cumple que

$$\frac{P}{P^{\circ}} = N_1 = (1 - N_2) \quad \text{--- 1.5}$$

donde  $N_1$  y  $N_2$  son las fracciones molares del solvente y el soluto en la solución, respectivamente.

Desarrollando  $\ln(1 - N_2)$  en serie de potencias<sup>9</sup>, tenemos

$$\ln(1 - N_2) = -N_2 - \frac{(-N_2)^2}{2} + \frac{(-N_2)^3}{3} - \frac{(-N_2)^4}{4} + \dots$$

cuando  $N_2$  es muy pequeña como en las soluciones diluidas, es válida la aproximación

$$\ln(1 - N_2) \approx -N_2$$

8. Barrow, M. Gordon. *Química Física*: 522 - 524. Editorial Reverte. Barcelona.

9. El desarrollo de funciones en serie de potencias es utilizado varias veces en esta publicación, por lo que conviene estudiarse en un texto de cálculo elemental.

y entonces

$$- N_2 = - \frac{\Delta H_f \Delta T_f}{R T_o^2} \quad \text{--- 1.6}$$

de donde  $\Delta T_f = \frac{R T_o^2}{\Delta H_f} N_2 \quad \text{--- 1.7}$

Recordando que

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad \begin{array}{l} n_1 = \text{N}^\circ \text{ moles de solvente.} \\ n_2 = \text{N}^\circ \text{ moles de soluto.} \end{array}$$

Para soluciones diluidas  $n_2$  es muy pequeño y puede despreciarse, de tal manera que

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1}$$

dividiendo el numerador y el denominador por 1000 g de solvente:

$$N_2 = \frac{n_2/1000 \text{ g solv.}}{n_1/1000 \text{ g solv.}} \quad \text{--- 1.8}$$

en donde:  $n_2/1000 \text{ g solv.} = \text{molalidad (m)}$

$$n_1/1000 \text{ g solv.} = n_1^* \quad (\text{N}^\circ \text{ de moles de solvente en 1000 g})$$

Entonces  $N_2 = \frac{m}{n_1^*} \quad \text{--- 1.9}$

Luego, sustituyendo el valor de  $N_2$  dado por 1.9 en la ección 1.7, podemos escribir

$$\Delta T_f = \frac{R T_o^2}{\Delta H_f n_1^*} m \quad \text{--- 1.10}$$

$$\Delta T_f = K_f m \quad \text{--- 1.11}$$

donde 
$$K_f = \frac{R T_o^2}{\Delta H_f n_1^*} \quad \text{--- 1.12}$$

la ecuación 1.11 es la relación fundamental de la crioscopia,  $K_f$  es llamada constante crioscópica de un solvente y está definida en términos de cantidades características del solvente. Como para un solvente dado  $K_f$  es una constante, la depresión del punto de congelación, llamada descenso crioscópico de una solución, es determinada únicamente por la concentración del soluto, siendo por lo tanto una propiedad coligativa.

#### CRIOSCOPIA DE LOS ELECTROLITOS.

Las soluciones de electrólitos también exhiben las propiedades coligativas mencionadas anteriormente, pero no obedecen las relaciones simples (ec. 1.11) deducidas para los no electrólitos. Los efectos coligativos observados son siempre mayores que los esperados para una concentración dada. La razón entre el descenso del punto de congelación para el electrólito  $\Delta T_f$  y el descenso del punto de congelación para un no electrólito de la misma concentración  $(\Delta T_f)_o$ , es conocida como el factor  $i$  de Van't Hoff:

$$\frac{\Delta T_f}{(\Delta T_f)_o} = i \quad \text{--- 1.13}$$

como, de acuerdo a la ecuación 1.11,  $(\Delta T_f)_o = K_f m$

$$\Delta T_f = i K_f m \quad \text{--- 1.14}$$

Se han realizado experiencias con el objeto de calcular la razón  $\Delta T_f/m$  para un solvente dado, variando los electrólitos y sus concentraciones. Usando como solvente el agua, cuya  $K_f$  es de  $1.86^\circ/\text{mol}/1000 \text{ g solv.}$ , se ha encontrado que, al disminuir la concentración,  $\Delta T_f/m$  tiende a los valores siguientes:

$2 \times 1.86 = 3.72^\circ$  para sustancias como el ácido clorhídrico y el cloruro de amonio,

$3 \times 1.86 = 5.58^\circ$  para cloruro de cobalto y

$4 \times 1.86 = 7.44^\circ$  para ferrocianuro de potasio.

De lo anterior puede concluirse que  $i$  tiende a números enteros que corresponden al número de partículas producidas en la disociación considerandola completa.

En nuestro caso particular, al disolver trifenilcarbinol en ácido sulfúrico, obtenemos



brindándonos cuatro partículas en la disociación, es de esperarse que el factor  $i$  de Van't Hoff tenderá a un valor de 4 cuando se utiliza el ácido sulfúrico como solvente y se encuentra el descenso crioscópico para el trifenilcarbinol y el correspondiente descenso para un soluto no electrólito tal como el p-nitrotolueno.

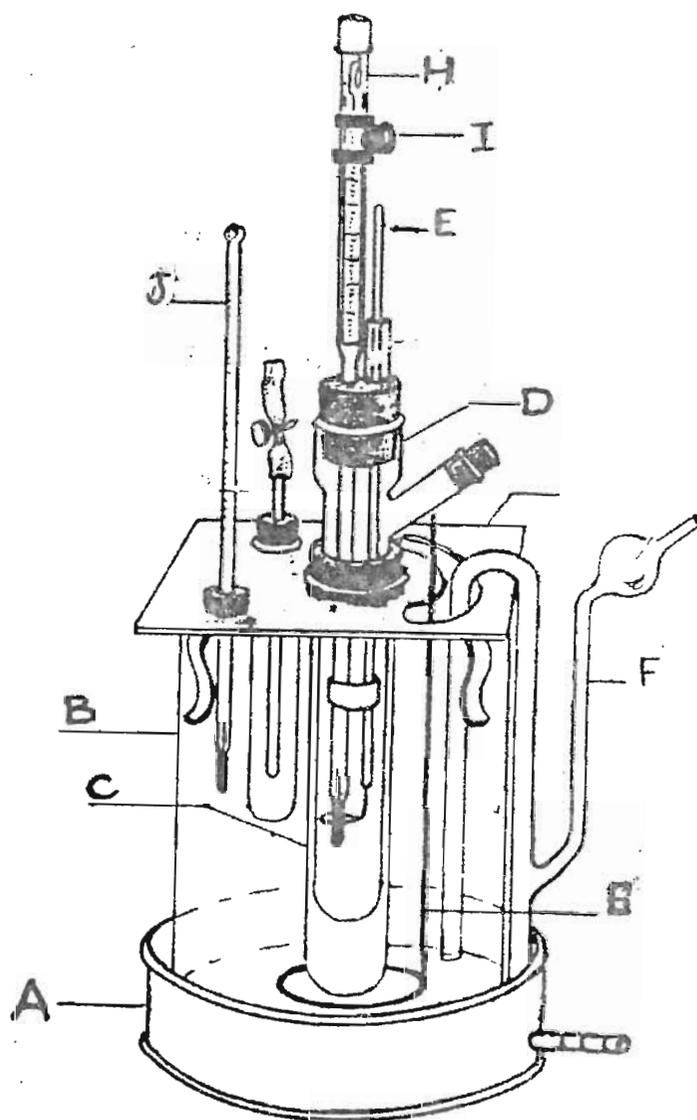
## 1.2 PARTE EXPERIMENTAL.

Mediante ésta experiencia se va a evidenciar la presencia de iones carbonio en solución. Según hemos visto en la sección anterior, las especies que se generan al disolver trifenilcarbinol en ácido sulfúrico nos indican un factor  $i$  de Van't Hoff de cuatro.

Para encontrar los descensos crioscópicos que la ecuación 1.13 relaciona, se miden los puntos de congelación del ácido sulfúrico, de la solución de p-nitrotolueno y de la solución en que se generan los iones carbonio.

1. Para realizar estas determinaciones se arma el aparato mostrado en la figura 3.
2. Se obtiene el punto de congelación aproximado del solvente (ácido sulfúrico 100 % ó concentrado) usando un termómetro graduado de 0 a 100°C. Luego se calibra el termómetro Beckman<sup>10</sup> de tal manera que el mercurio se encuentre cerca del límite superior de la escala a esa temperatura.
3. Por diferencia de peso, utilizando un recipiente adecuado, se conoce la cantidad de solvente que se agrega al tubo crioscópico - hasta una profundidad de 7 - 8 cm. Luego el sistema es enfriado con una mezcla frigorífica hielo-sal, agitando cuidadosamente de tal manera que ocurra un congelamiento uniforme. Se anotan los

10. Una descripción detallada de la calibración del termómetro Beckman se encuentra en *Experimentos de Físico Química*. Urquiza, Manuel. México (1969).



## DESCRIPCION:

- A = Recipiente de zinc, para recoger el agua condensada - del vapor de aire.
- B = Recipiente que contiene la mezcla frigorífica.
- C = Camisa de aire.
- D = Tubo de enfriamiento, donde se introduce el solvente y el soluto.
- E = Agitador interno con anillo de platino.
- F = Sifón para secar la mezcla frigorífica.
- G = Agitador externo para agitación de mezcla frigorífica.
- H = Termómetro Beckmann.
- I = Accesorio para leer la escala del termómetro.
- J = Termómetro para la mezcla frigorífica.
- K = Cubierta niquelada para el recipiente que contiene la mezcla frigorífica.

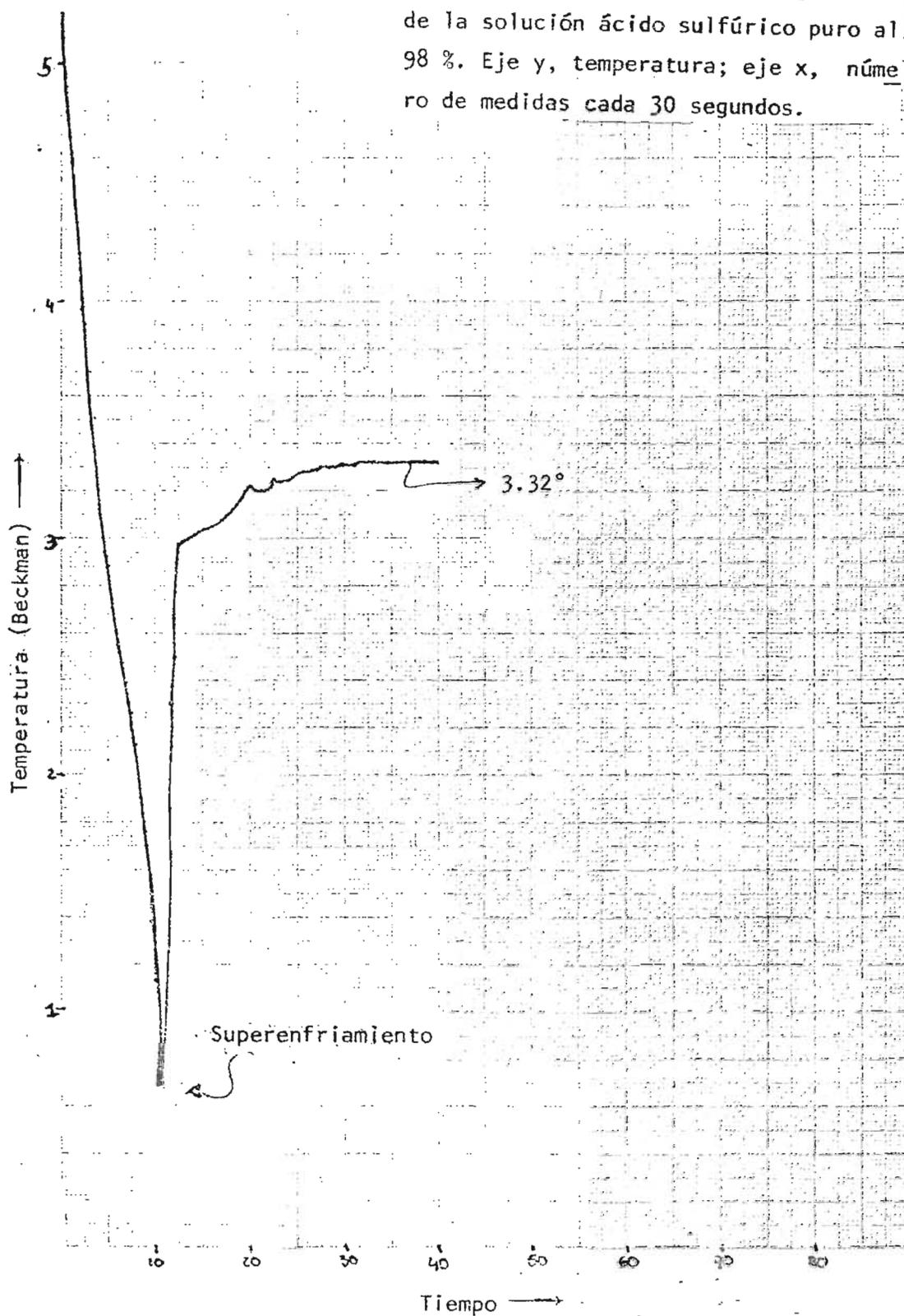
Figura 3. Esquema del aparato montado para hacer las determinaciones de descenso crioscópico.

valores de temperatura conforme transcurre el tiempo (cada 30 segundos) hasta que la temperatura permanezca constante por un período largo de tiempo.

4. Por la entrada lateral del tubo crioscópico se agrega una cantidad pesada de p-nitrotolueno (~ 0.1 g) y se disuelve en el ácido sulfúrico, calentando levemente si es necesario. Luego se determina el punto de congelación de igual manera que en la etapa 3.
5. A la misma cantidad de una nueva porción de ácido sulfúrico se agrega trifenilcarbinol<sup>11</sup> en cantidad equimolar a la del soluto no-electrolito (etapa 4). Se determina el punto de congelación de la solución resultante.
6. Con los datos emanados de las etapas 3, 4 y 5 se obtienen gráficos temperatura contra tiempo. Ver figuras 4, 5 y 6.
7. Las mesetas de las curvas que aparecen en las figuras 5 y 6 nos indican la temperatura a la cual el solvente sólido se separa de las soluciones, restando estas temperaturas de la temperatura de congelación del solvente se encuentran los respectivos descensos crioscópicos y utilizando la ecuación 1.13 se obtiene el factor  $\hat{z}$  de Van't Hoff.

11. Vogel Arthur I.; *A Text-book of Practical Organic Chemistry.*; 813 - 814.; Third Edition. Longmans, Green and Co. Ltd. (1956).

Figura 4. Representación gráfica de la determinación del punto de congelación de la solución ácido sulfúrico puro al 98 %. Eje y, temperatura; eje x, número de medidas cada 30 segundos.



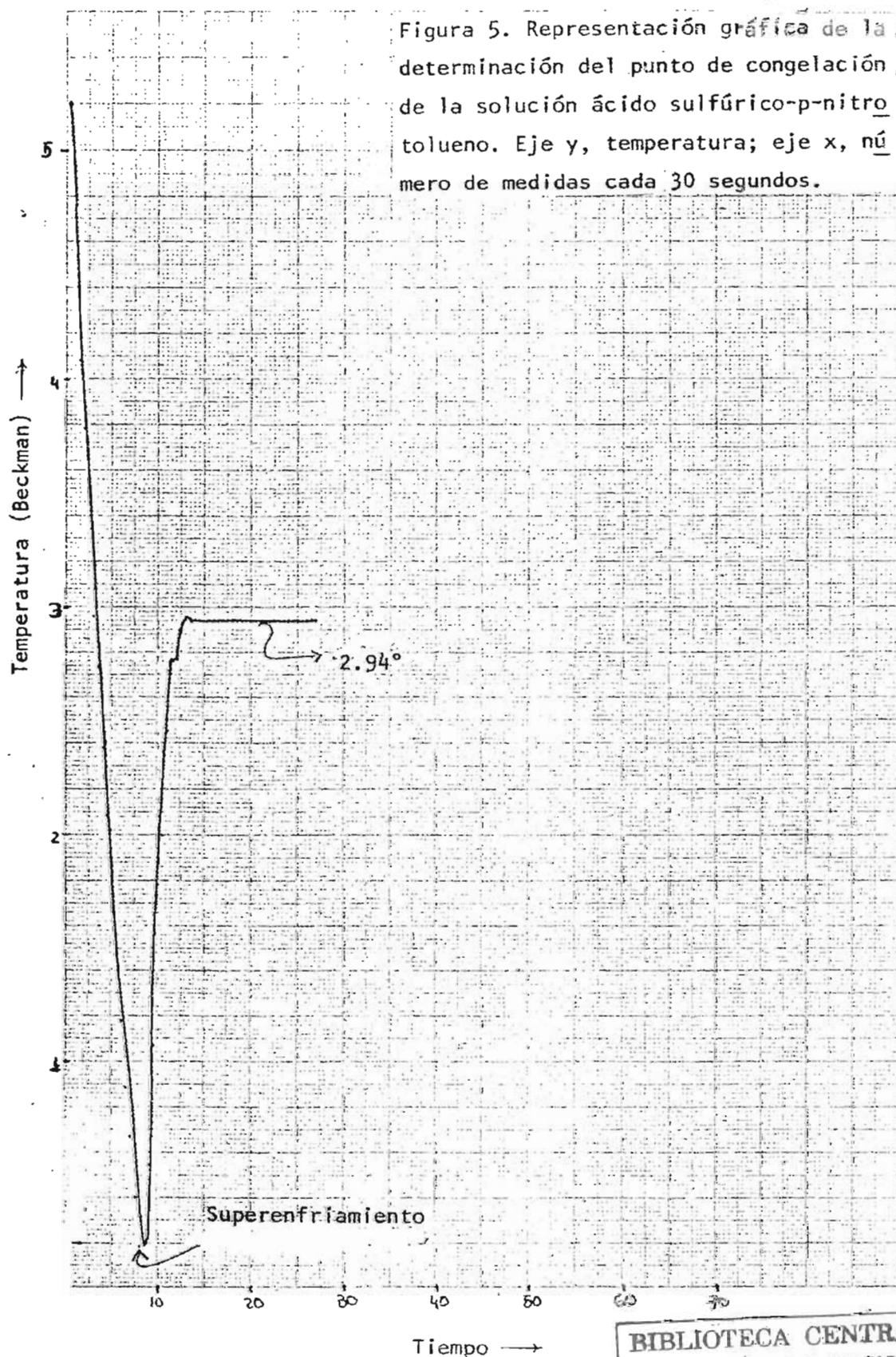
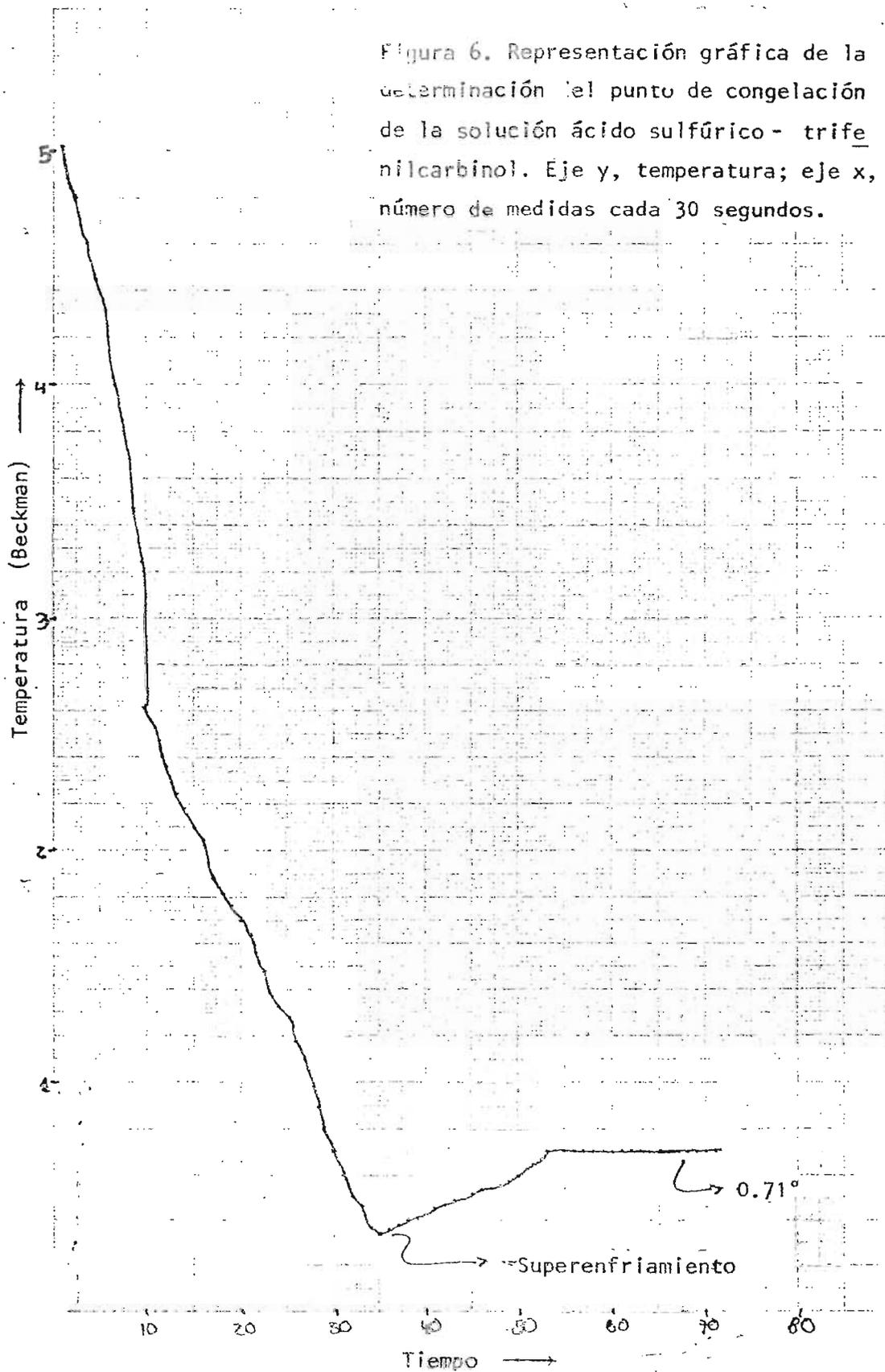


Figura 6. Representación gráfica de la determinación del punto de congelación de la solución ácido sulfúrico - trifenilcarbinol. Eje y, temperatura; eje x, número de medidas cada 30 segundos.



### 1.3 GUIA DE LECTURA Y DISCUSION.

1. Escriba las formas canónicas de resonancia del trifenilcarbonio.
2. ¿Qué tipo de interacciones aparecen entre las partículas de soluto cuando la solución es concentrada?
3. Explique el descenso de la presión de vapor de un solvente en función de la presencia de un soluto.
4. Obtenga la ecuación 1.3 , restando 1.2 de 1.1.
5. ¿Cómo encontrar experimentalmente la constante crioscópica para un solvente determinado?
6. Explique la basicidad de los alcoholes frente al ácido sulfúrico.
7. ¿Con qué objeto se usa la camisa de vidrio en el tubo crioscópico?
8. ¿Por qué razón debe ser uniforme la temperatura de la solución en el proceso crioscópico?
9. Explique la formación del pico de superenfriamiento.
10. Muestre la autoprotonación del ácido sulfúrico.
11. ¿Cómo influye la autoprotonación del solvente en el descenso crioscópico de una solución?

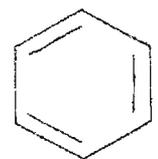
12. ¿Cuál es el efecto de la presencia de agua en el solvente que se ha usado?
13. ¿Además de la autoprototonación, en que otra disociación participa el  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ?
14. Calcule el peso molecular del p-nitrotolueno a partir de los datos obtenidos experimentalmente, utilizando la ecuación 1.14 y aplicando la definición de molalidad.

## §2. ARINOS, INTERMEDIARIOS ALTAMENTE REACTIVOS.

Objetivo: Evidenciar la existencia del bencino como intermediario, capturándolo mediante la formación de un aducto de Diels-Alder e identificando el producto resultante por resonancia magnética nuclear.

### 2.1 TEORIA.

Los intermediarios encontrados en Química Orgánica presentan diferentes reactividades relativas, las cuales están relacionadas con sus respectivas estructuras electrónicas. Los intermediarios cargados, tales como iones carbonio o carbaniones, son generalmente muy reactivos: su preparación y aislamiento comúnmente requieren precauciones especiales. Los intermediarios sin carga son muy a menudo moléculas estables que pueden ser fácilmente aisladas procurando las condiciones de reacción apropiadas. Sin embargo debido a su alta reactividad, muchos intermediarios neutros no pueden ser fácilmente aislados. Los arinos constituyen una familia de compuestos neutros muy reactivos, que pueden ser considerados ciclohexadieninos, deriva



Bencino

dos del bencino, compuestos que debido a la gran tensión resultante de la presencia de un triple enlace en el anillo bencénico no ha sido posible aislarlo, pero hay evidencias espectroscópicas de su existencia.

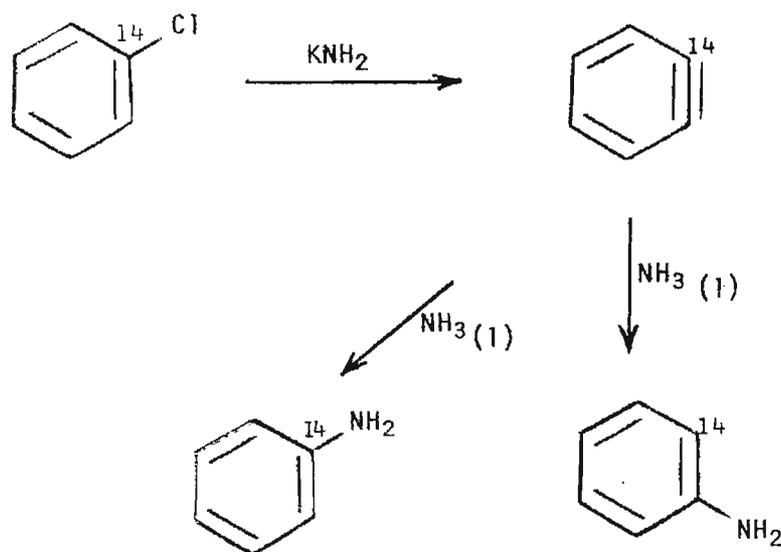
Idealmente, en un derivado acetilénico, los dos carbonos unidos por el triple enlace y los dos átomos unidos a ellos deben estar en línea recta, dada la orientación espacial que presentan los orbitales híbridos  $sp$  que participan en el enlace. Tal disposición, o meramente una aproximación a ella, es, sin duda, imposible cuando la ligadura triple está incorporada a un anillo de cuatro, cinco o seis miembros, las longitudes y los ángulos de enlace de estos compuestos serían muy alejados de los deseados, resultando por tanto, extremadamente INESTABLES. Por esta razón se debería ser muy escéptico acerca de la existencia de un compuesto intermediario como el bencino, sino fuera porque la evidencia en su favor es tan definitiva.

Se han reportado evidencias experimentales sobre la reacción de una base fuerte con un haluro aromático reemplazando el halógeno por hidrógeno e introduciendo se la base atacante en la posición orto<sup>1</sup>.

Aunque a principios de siglo algunos autores<sup>2-3</sup>

1. Haussermann, C., *Ber.*, 33, 939 (1900) ; 34, 38 (1901).
2. Stoermer, R. and Kahlert, B., *Ber.*, 35, 1633 (1902).
3. Morton, A. A., Davidson, J. B., and Hakan, J. *Am. Chem. Soc.* ; 64, 2242 (1942).

habían considerado la posibilidad de un intermediario aromático conteniendo un triple enlace para explicar el mecanismo de las reacciones arriba mencionadas, fué hasta la década del 50, cuando las investigaciones de Robert y Witting condujeron a una evidencia convincente de la existencia de intermediarios como el bencino y sus derivados. Se encontró que el benceno marcado con  $C^{14}$  en el átomo que enlaza al cloro, reacciona con amida de potasio en amoníaco líquido para dar anilina, en donde solamente la mitad del  $C^{14}$  original resulta estar enlazado con el grupo amino<sup>4</sup>.



Esquema 2.1.

4. Roberts, J. D., Simmons, H. E., Carlsmith, L. A. and Vaughan, C. W.;  
*J. Am. Chem. Soc.*, 75, 3290 (1953).

Se concluyó que la reacción probablemente consiste en una deshidrohalogenación dando un intermediario e léctricamente neutro, el bencino , al cual el amoníaco puede adicionarse de dos modos posibles, dado que la si metría del bencino permite que el nitrógeno en trante pueda atacar tanto a la posición de la que se eli mina el halógeno como a la posición adyacente.

Además si el mecanismo propuesto para la ami nación es el correcto, los halobencenos sin hidrógenos or to no sufrirán aminación. Se ha comprobado experimentalmente que reactivos como el bromodureno y el bromomesitileno, que no poseen hidrógenos orto son inertes fren te al  $\text{KNH}_2$  en amoníaco líquido<sup>5-6</sup>.

La formación del bencino puede considerarse como una reacción de ELIMINACION, es decir, como un proceso en el cual dos átomos o grupos de átomos son removidos de una molécula sin ser reemplazados por otros. Cuando los átomos o grupos a ser eliminados están enlazados a átomos de carbono adyacentes se forma un enlace múlti ple.

En nuestro caso específico uno de los grupos es el hidrógeno (H) y el otro un halógeno (X). Entonces, el hecho de que el hidrógeno sea removido antes, después o junto al halógeno da lugar a tres mecanismos diferentes.

5. Roberts, J. D., Semenov, D. A., Simmons, H. E. and Carlsmith, L. A.; *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 601 (1956).
6. Roberts, J. D., Vaughan, C. W., Carlsmith, L. A. and Semenov, D. A.; *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 611 (1956).

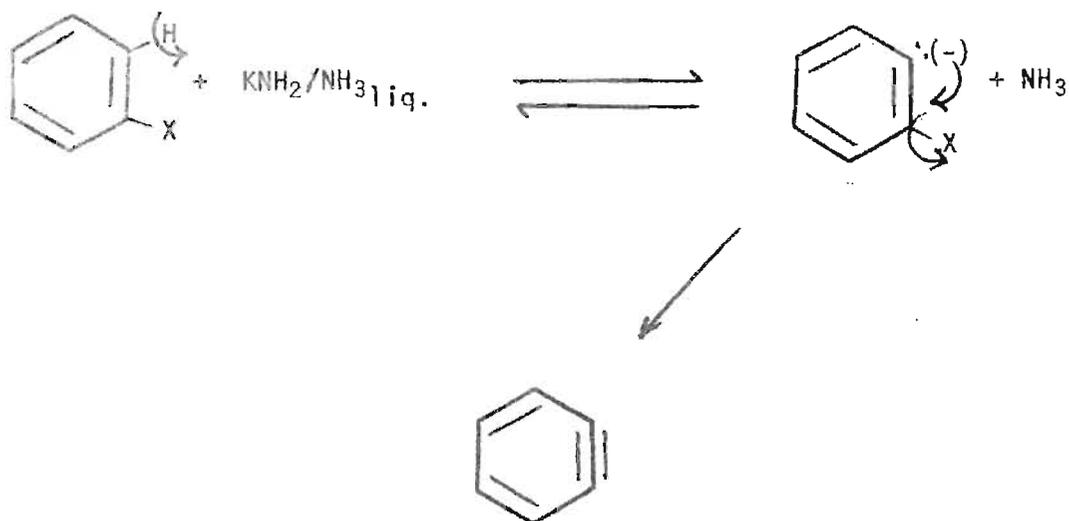
El primer mecanismo, es un proceso de dos etapas, envolviendo la formación intermediaria de un carbanión que pierde subsecuentemente el halógeno para dar el enlace múltiple. En el segundo mecanismo primero es removido el halógeno para dar un ión carbonio, el cual luego pierde un hidrógeno beta para formar el enlace múltiple y el tercer mecanismo es una reacción concertada en la cual una base remueve H, se forma el enlace múltiple y X es expulsado, todo en un solo paso.

En amoníaco líquido conteniendo amida de potasio, el orto-deuterio fluorobenceno intercambia deuterio mucho más rápido que formar anilina, mostrando que en este caso el bencino es formado por el mecanismo de carbanión<sup>7</sup>.

Con clorobenceno, bajo las mismas condiciones, el carbanión intermediario regresa a los reactantes y va hacia los productos a velocidades comparables; y con bromobenceno no es posible decir si la deshidrohalogenación es concertada o si hay formación de un carbanión intermediario. En ningún caso, sin embargo, se ha encontrado evidencia para la formación de un bencino por una eliminación concertada.

Dadas las pruebas experimentales mencionadas podemos proponer el mecanismo vía carbanión como el más probable para la eliminación, así:

7. Hall, G. E., Piccolini, R. and Roberts, J. D.; *J. Am. Chem. Soc.* 77, 4540 (1955).



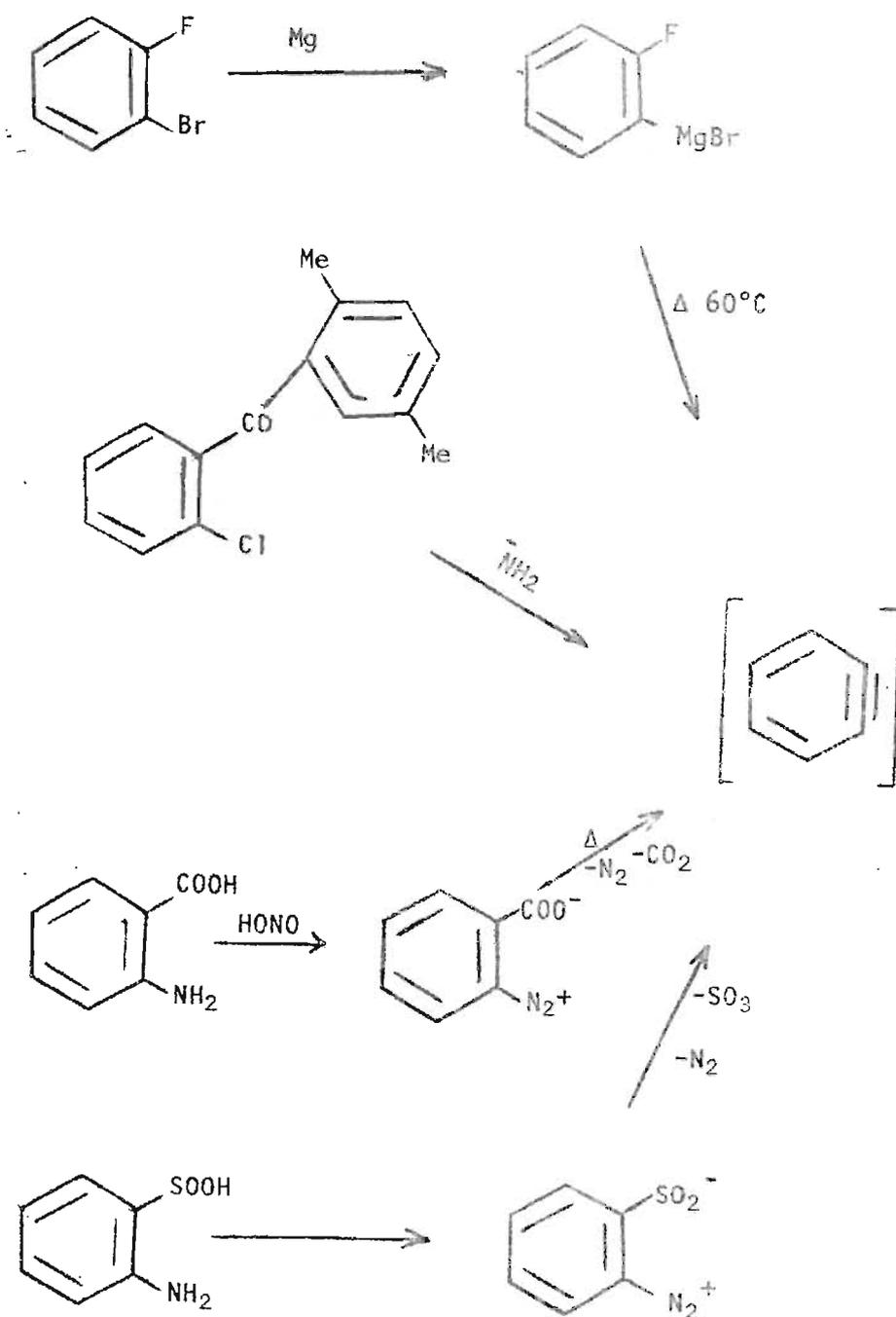
Esquema 2.2

En la formación de un bencino removiendo HX de un ArX dado, la remoción de H o de X involucra un paso limitante de velocidad en donde el estado de transición posee un carácter carbaniónico. Las velocidades de formación del bencino dependen por tanto, de la basicidad del reactivo nucleofílico y de la estabilidad del carbanión. Otros factores de importancia son la facilidad de desplazamiento de X con el par electrónico que participaba en el enlace y el impedimento estérico<sup>8</sup>.

Los arinos han sido también generados bajo una variedad de condiciones, por fragmentación de bencenos ortosustituídos<sup>9</sup>.

8. Hine, J., *Physical Organic Chemistry.*, 396-398, McGraw Hill Book Co. inc., 2nd Edition (1962).

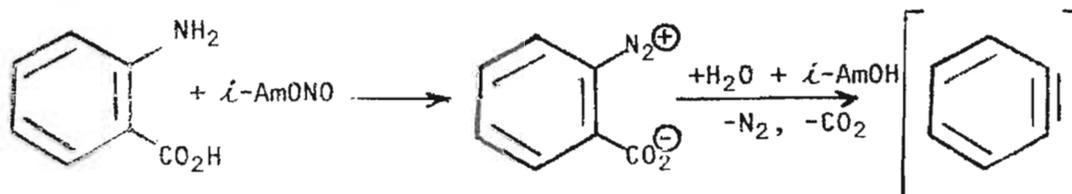
9. Le Goff, E.; *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 3786 (1962).



Esquema 2.3.

La mayoría de los métodos sufre de la accesibilidad limitada del compuesto precursor al bencino. Uno de los precursores más atractivos es el 2-carboxilato bencendiazonio<sup>10</sup> a partir del cual puede formarse el bencino en un medio neutro aprótico a temperaturas moderadas. Sin embargo este precursor es inestable pudiendo ser altamente explosivo, particularmente cuando está seco y sujeto a choque, resultando por tanto muy peligroso su uso. De tal manera que el bencino no ha sido estudiado en la gran extensión en que podría hacerse.

En 1962 fué reportado<sup>11</sup> que las arilaminas pueden ser diazotizadas por nitrito de iso-amilo en exceso de benceno, para dar especies de diazonio que se descomponen "in situ" dando biarilos. Si los ácidos antranílicos son diazotizados de manera similar, producen 2-carboxilatos bencendiazonio, el cual puede descomponerse para formar arinos, nitrógeno y dióxido de carbono<sup>12</sup>.



Esquema 2.4

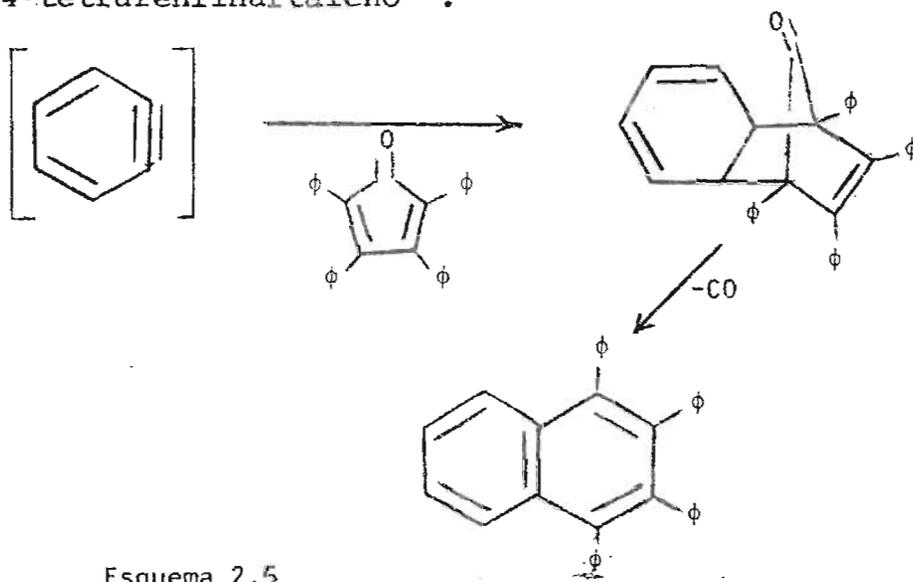
10. Stiles, M., Burekhardt, U. and Haag, A.; *J. Org. Chem.*, 27, 4715 (1962).

11. Cadogan, J. I. G.; *J. Chem. Soc.*, 4257 (1962).

12. Friedman, Lester and Logullo, Francis; *J. Org. Chem.*, 34, 10, 3089 (1969).

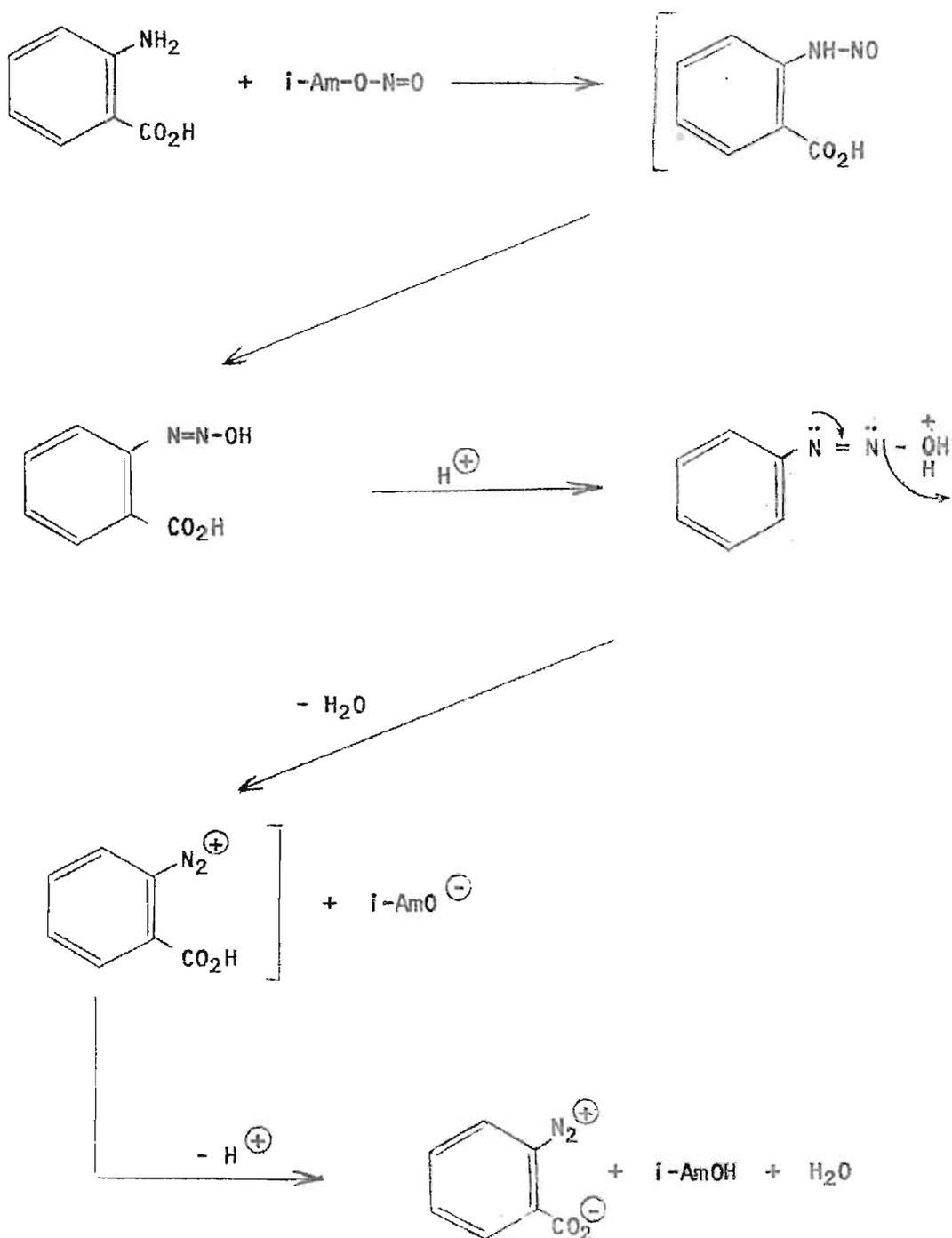
Según hemos visto, la tremenda inestabilidad del bencino ha hecho imposible hasta la fecha, su aislamiento. Cuando esto ocurre es posible evidenciar la existencia del intermediario atrapándolo con un compuesto que sea capaz de reaccionar con él para dar un producto fácilmente aislable e identificable.

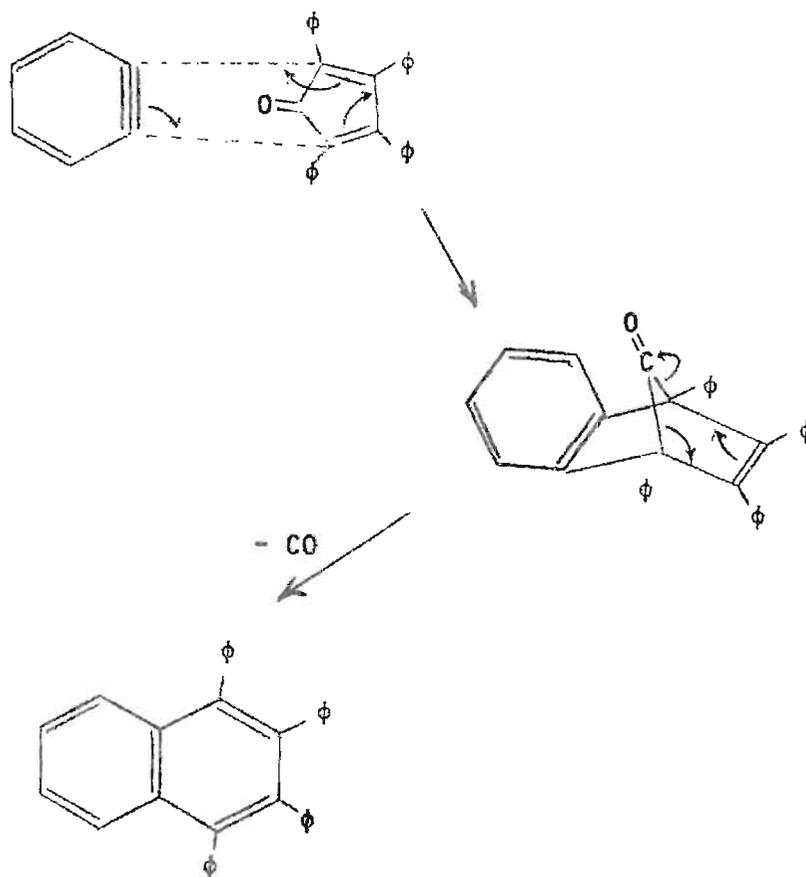
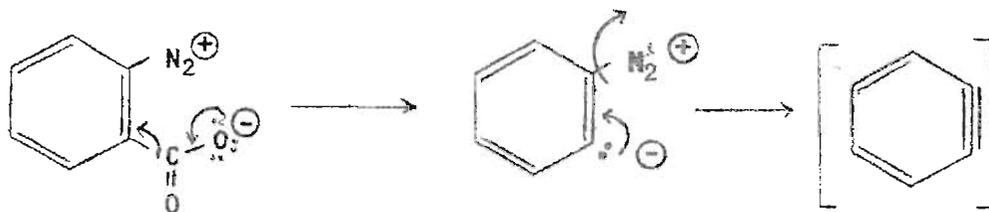
Una de las reacciones más importantes y útiles de el bencino es cuando actúa como dienófilo en la reacción de Diels-Alder frente a dienos conjugados ciclizando moléculas. Así el bencino producido según el esquema 2.4, lo atraparemos con tetraciclona (tetrafenilciclopentadienona) que actuando como dieno produce un aducto de Diels-Alder, el cual pierde subsecuentemente monóxido de carbono para dar un producto más estable: 1,2,3,4-tetrafenilnaftaleno<sup>13</sup>.



13. Dougherty, C. M., Baumgarten, R. L. y otros; *J. Chem. Educ.*, 54, 10, 643 (1977).

El mecanismo completo del conjunto de reacciones que llevaremos a cabo en la parte experimental de este artículo es el siguiente:





Esquema 2.6.

## 2.2 PARTE EXPERIMENTAL.

Esta experiencia constituye una evidencia de la formación de un arino, el bencino, atrapando este intermediario con tetraciclona de acuerdo al esquema 2.5; como precursor del bencino se usa el ácido antranílico según se ilustra en el esquema 2.4.

1. Se disuelven 3.84 g de tetrafenilciclopentadienona<sup>14</sup> (tetraciclona) en 30 ml de 1,2-dimetoxietano y se calienta hasta lograr reflujo, utilizando el equipo adecuado.
2. Se disuelven 1.5 g de ácido antranílico en 15 ml de 1,2-dimetoxietano y se disuelven 2 ml de nitrito de iso-amilo<sup>15</sup> en otros 15 ml de 1,2-dimetoxietano. Estas soluciones se agregan simultáneamente gota a gota a la mezcla de reacción que se encuentra en reflujo en un período de 45 min. El progreso de la reacción puede seguirse por el desvanecimiento del color púrpura profundo de la tetraciclona, que al final se torna naranja pálido.
3. El solvente se separa usando un evaporador rotatorio. El residuo amarillento se tritura con metanol y se aísla en un embudo Büchner. Se recristaliza en una mezcla de dioxano-metanol 1:1.
4. El producto obtenido se identifica por resonancia magnética nuclear, figura 7a; espectro infrarrojo, figura 7b; o, punto de fusión, 203 - 204 °C.

14. La síntesis de este compuesto se encuentra en Grummit, O., *Organic Synthesis, Coll., Vol. III, 806 (1955)*.

15. Vogel Arthur I.; *Obra citada, pp. 302 - 306.*

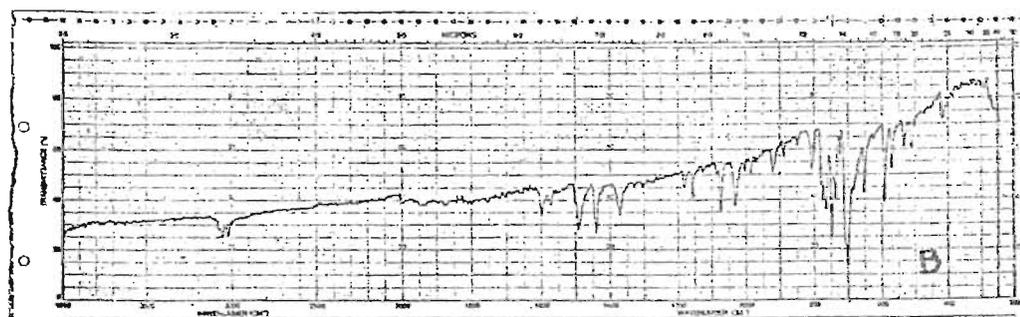
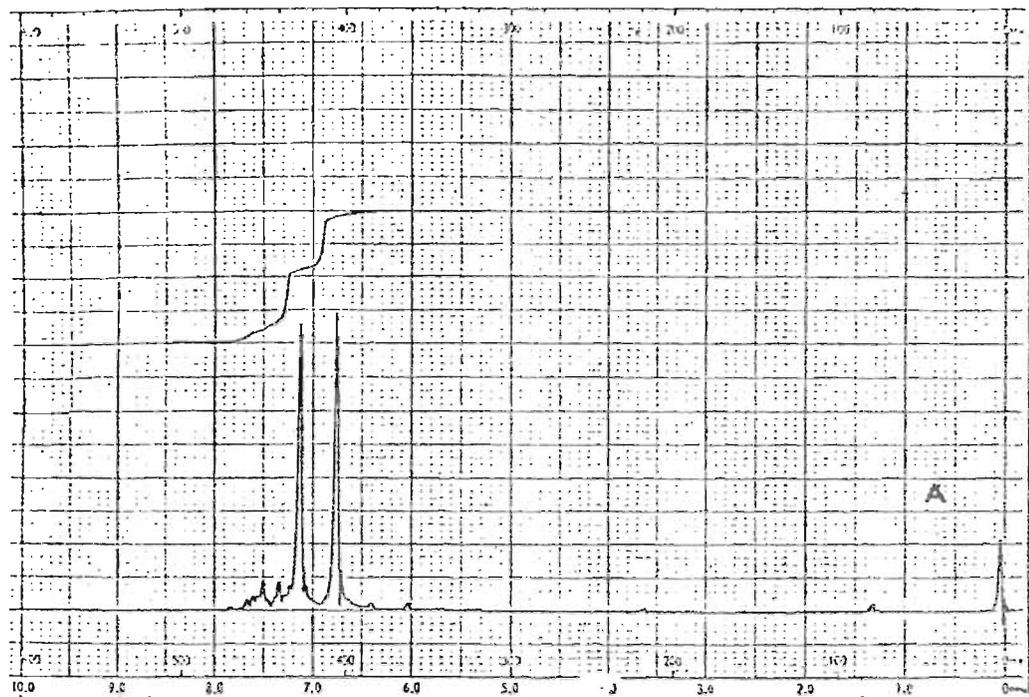
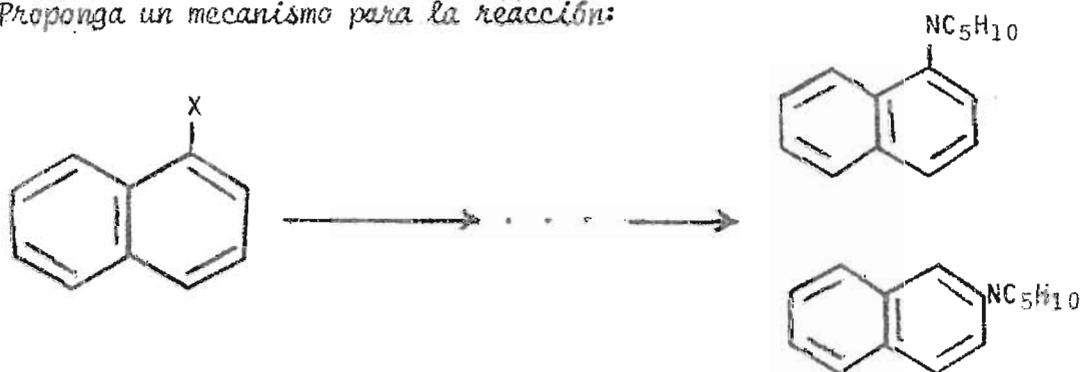


Figura 7. A) Espectro de resonancia magnética nuclear y B) espectro infrarrojo del 1,2,3,4-tetraferilnaftaleno.

### 2.3 GUA DE LECTURA Y DISCUSION.

1. Mencione otros intermediarios neutros que sean extremadamente i nestables.
2. Elabore un diagrama ilustrando la orientaci3n espacial de orbitales at3micos y moleculares en un enlace doble y triple.
3. Compare el 3ngulo de enlace en un anillo de 4, 5 o 6 miembros con el 3ngulo necesario para formar un triple enlace estable.
4. Que otros mecanismos se propongan para la reacci3n indicada en el diagrama 1.1, antes de demostrarse la formaci3n del bencino.
5. Escriba la estructura del bromomesitileno y del bromodureno y demuestre te3ricamente la imposibilidad de reacci3n con el  $\text{KNH}_2$ .
6. Adem3s de las evidencias mencionadas en este art3culo sobre el bencino, qu3 otras se conocen?
7. De que factores depende la estabilidad del arilcarban3n formado como intermediario en la formaci3n del bencino?
8. Compare la dificultad de desplazamiento del i3n fluoruro con los iones de los otros hal3genos, se ve favorecida la formaci3n del bencino cuando  $X = \text{F}$ ?
9. Mediante la estructura molecular del 2-carboxilato bencendiazonio, que aparece en el diagrama 1.4, explique la ubicaci3n de la carga positiva.

10. Desarrolle el mecanismo de la reacción de formación del nitrito de iso-amilo.
11. Por qué razón deben usarse solventes apróticos en la generación del bencino ?
12. Cuál es el fenómeno molecular que ocurre en un reflujo y cuál es su efecto macroscópico en la mezcla reaccionante ?
13. Realice la distribución electrónica en los orbitales atómicos y moleculares del monóxido de carbono.
14. Analice detalladamente el espectro RMN del producto final.
15. En base a los resultados obtenidos demuestre lógicamente la formación del bencino como intermediario.
16. Proponga un mecanismo para la reacción:



17. Discuta la diferencia conceptual entre intermediario y estado de transición.

SECCIÓN II.

E S T U D I O S

C I N É T I C O S.

Lo que la sección anterior comprende es parte de lo que se conoce como estudios no-cinéticos, hemos dejado para esta sección uno de los métodos más empleados para la investigación de un mecanismo: los estudios cinéticos.

Para todas las reacciones hay en principio, una relación cuantitativa entre la velocidad de reacción a una temperatura dada y la concentración de los reactivos. El principal objetivo de un estudio cinético es la determinación de esa relación lo cual se reduce a encontrar el valor de la constante de proporcionalidad en dicha relación conocida como constante de velocidad.

La velocidad puede expresarse como la disminución de los reactivos o el aumento de los productos y está relacionado con la concentración de los reactantes elevados a un exponente que generalmente se presupone y se comprueba experimentalmente. La sumatoria de estos exponentes se conoce como orden de reacción.

Pueden surgir a veces indicios en cuanto a la mecanística de una reacción a partir de la medición de las variaciones de la velocidad de reacción con la temperatura, con la fuerza iónica del medio o

con la composición del solvente. La mayoría de las reacciones orgánicas son complejas, efectuándose en una serie de pasos, uno de estos debe de ser más lento que los otros y a menudo este paso determina la velocidad de reacción total. El estudio cinético de una reacción no permitirá afirmar que especies participan en este paso determinante de la velocidad.

El éxito de un estudio cinético depende en gran parte de la selección de un método apropiado para seguir el curso de la reacción. Muy frecuentemente se emplean análisis químicos. Cuando sea posible, es preferible seguir la reacción midiendo alguna propiedad física de la solución que varíe a medida que la reacción progresa. Los métodos espectrofotométricos son particularmente valiosos, también se han empleado mediciones en cambios de rotación óptica, índice de refracción, conductividad y constante dieléctrica. En esta sección utilizaremos espectrofotometría (artículo §3) y rotación óptica (artículo §4). En el artículo §5 se estudia un tema muy especial dentro de la cinética: la catálisis homogénea.

### §3. UNA CINÉTICA DE PSEUDO PRIMER ORDEN.

Objetivo. Demostrar cinéticamente las diferentes reactividades de varios derivados del benceno en la sustitución electrofílica aromática, específicamente en la bromación.

#### 3.1 TEORIA.

Mecanísticamente hablando, la sustitución electrofílica aromática está suficientemente estudiada, como puede consultarse en cualquier texto de química orgánica fundamental. Esto incluye el efecto de los grupos presentes en el anillo sobre la reactividad del compuesto aromático hacia nuevos sustituyentes, así como también, la orientación que resulta (orto, meta, para).

Aunque normalmente se hable de reactividad en términos de activación o desactivación de la molécula con respecto al benceno, se pueden establecer diferencias cuantitativas a partir de estudios cinéticos. El propósito de este artículo es dar al estudiante algún sentido de la magnitud de las diferencias reales en la reactividad.

Se encuentran tabulados<sup>1</sup> datos de velocidades relativas del tolueno (comparadas al benceno) para una serie -

1. Stock, L. M. and Brown, H. C.; *Advances in Physical Organic Chemistry*; 50 - 52.; Academic Press. New York. (1963).

de reacciones de sustitución electrofílica, siendo, la mayoría de ellas llevadas a cabo bajo las mismas condiciones para que la comparación numérica tenga validez. Así nos damos cuenta que la bromación del tolueno es 605 veces más rápida que la del benceno. Esto soporta la idea de que el grupo metilo activa al anillo y lo hace más reactivo frente a un electrófilo. Cinéticamente también se puede determinar la reactividad de un grupo sustituyente, obteniéndose valores de sus velocidades relativas al anillo no sustituido. Si estas velocidades relativas son mayores que la unidad el grupo sustituyente activa al anillo y si son menores lo desactivarán.

Este tipo de reacciones se representa en forma general de la siguiente manera:



donde: Ar-H = aromático  
 $\text{E}^{\oplus}$  = electrófilo.

Esquema 3.1.

Aunque el esquema 3.1 representa la reacción neta correctamente, es únicamente en forma simplificada, puesto que, usualmente el electrófilo se genera en el transcurso de la reacción a partir de los compuestos iniciales.

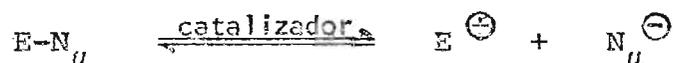
Para la mayoría de los casos, más no en todos, se

ha encontrado<sup>2</sup> que la velocidad de sustitución es de primer orden con respecto al aromático y también con respecto al electrófilo:

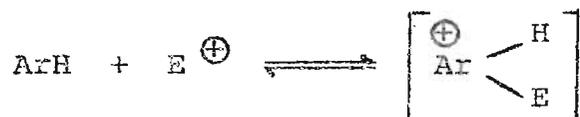
$$v = k_2 [\text{ArH}] [\text{E}^{\oplus}] \quad \text{--- 3.1}$$

El mecanismo que se describe a continuación está soportado por evidencias considerables, especialmente a partir de estudios de efecto isotópico:

Paso 1. Formación del electrófilo:



Paso 2. Reacción del electrófilo con el aromático (lento).



Paso 3. Pérdida del protón (rápido):



Esquema 3.2.

2. Roberts, Gilbert, Rodewald and Wingrove.; *An Introduction to Modern Experimental Organic Chemistry.*; 149. Holt Rinehart and Winston, Inc. New York. (1944).

El carácter de segundo orden de esta reacción se relaciona con el paso 2 del esquema 3.2 en el cual dos moléculas reaccionan para dar un intermediario, siendo el paso más lento de la reacción.

Los dos pasos más importantes en el mecanismo de sustitución electrofílica son los siguientes:

- a) El ataque del electrófilo sobre el anillo aromático abundante en electrones.
- b) La pérdida del protón.

Sin embargo el mecanismo completo, particularmente su influencia en la velocidad de reacción, difiere según el sustrato y las condiciones de reacción. Parte del problema reside en el papel del catalizador y se cree que algunas diferencias en el mecanismo están relacionadas a la velocidad con que el electrófilo ( $E^{\oplus}$ ) es generado y consumido, dependiendo esto último del solvente, en nuestro caso específico veremos que la cantidad de agua presente en el medio altera la velocidad de reacción.

En este experimento, será posible para el estudiante medir velocidades y diferencias de velocidades para una reacción de sustitución aromática electrofílica. La reacción tomada para estudio es la bromación por bromo elemental, de una serie de compuestos aromáticos típicos.

La expresión de velocidad está dada en la ecuación 3.2, en donde  $Br_2$  ocupa el lugar de  $E^{\oplus}$  de la ecuación 3.1, puesto que se sabe que el bromo es el precursor del

electrófilo:

$$v = k_2 [\text{ArH}] [\text{Br}_2] \quad \text{--- 3.2}$$

La bromación de los compuestos aromáticos menos reactivos requiere el uso de un ácido de Lewis como catalizador para obtener la reacción a una velocidad razonable. El agua, en pequeñas cantidades, acelera la velocidad de estas reacciones electrofílicas. Sin embargo usando una concentración conveniente (96 % de ácido acético y 4 % de agua) se excluyen las complicaciones sobre las reacciones estudiadas.

La expresión de velocidad, según la ecuación 3.2 establece que la velocidad de reacción es proporcional a la concentración del sustrato aromático y a la concentración del bromo, lo cual indicaría trabajar con una reacción de segundo orden siendo los cálculos más complicados que si fuera de primer orden. Este experimento está diseñado para proveer una reacción de "pseudo primer orden" para simplificar los cálculos. Esto se logra manteniendo la concentración del sustrato aromático a un nivel lo suficientemente alto que no cambie apreciablemente a través del curso de la reacción.

Bajo estas condiciones la expresión de velocidad, se transforma a:

$$v = k_1 [\text{Br}_2] \quad \text{--- 3.3}$$

donde  $k_1$  es una nueva constante de velocidad que contiene los valores de reactivos y solventes.

La forma integrada de la ecuación 3.3 es:

$$[\text{Br}_2]_t = [\text{Br}_2]_0 \cdot e^{-k_1 t} \quad \text{--- 3.4}$$

la cual puede reorganizarse como:

$$\ln \frac{[\text{Br}_2]_0}{[\text{Br}_2]_t} = k_1 t \quad \text{--- 3.5}$$

o

$$2.303 \log \frac{[\text{Br}_2]_0}{[\text{Br}_2]_t} = k_1 t \quad \text{--- 3.6}$$

donde:

$[\text{Br}_2]_0$  = concentración inicial del bromo.

$[\text{Br}_2]_t$  = concentración del bromo al tiempo  $t$ .

A partir de los datos experimentales, se puede graficar  $\log [\text{Br}_2]_0 / [\text{Br}_2]_t$  vs. tiempo  $t$ . Si la reacción es de primer orden, el gráfico resultará en una razonable línea recta cuya pendiente será  $k_1/2.303$ . Es importante hacer notar que  $[\text{Br}_2]_t$  es el bromo remanente - al tiempo  $t$  y no la cantidad de bromo que ha reaccionado.

La temperatura de reacción y la concentración inicial de los reactantes deben ser controlados. El uso de un baño de agua y la preparación cuidadosa de las concen

traciones de los reactivos asegurarán que estos factores permanezcan constantes.

Una de las razones principales al escoger la bromación como objeto de estudio es la facilidad para seguir el desaparecimiento del color del bromo cuando este reactivo reacciona con el sistema aromático.

Una limitación muy importante debe tomarse en cuenta en cuanto a los tipos de compuestos aromáticos a ser estudiados. Como no habrá presencia de ácido de lewis como catalizador, el estudio estará restringido a compuestos más reactivos que el benceno. El benceno y otros compuestos menos reactivos reaccionarían tan lentamente, en ausencia de catalizador, que no sería posible obtener datos cinéticos lo suficientemente simples como para ser realizados pedagógicamente.

Los experimentos cuantitativos requieren el uso de un espectrómetro visible, es recomendable por su bajo costo un Spectronic 20. Este instrumento no posee graficador pero los datos pueden ser tomados de la escala del medidor.

Cuando un compuesto, como el bromo, absorbe luz fuertemente, la posibilidad de la luz de pasar a través de él será disminuida, el espectrómetro mide la cantidad de luz que es absorbida, parámetro conocido como absorbancia y definido como

$$\text{absorbancia } (A) = \log \frac{I_0}{I} \quad \text{--- 3.7}$$

a menudo llamada densidad óptica. En la ecuación 3.7 -  $I_0$  es la intensidad de la luz incidente,  $I$  es la intensidad de la luz transmitida a una longitud de onda determinada, característica de la naturaleza de la sustancia.

La absorbancia también depende de otras variables como son la concentración de la especie absorbente y la longitud de la celda que contiene la solución. La relación es lineal en ambos casos y se conoce como ley de Beer - Lambert:

$$A = k c l \quad \text{--- 3.8}$$

donde

$k$  : constante de proporcionalidad.

$c$  : concentración de la muestra.

$l$  : longitud de la celda

En nuestro experimento se usará la misma celda y la especie absorbente (el bromo) será la misma de tal manera que  $k$  y  $l$  permanecerán constantes. Entonces si se pueden medir las absorbancias de dos soluciones de concentraciones diferentes, se puede operar como sigue:

$$A_1 = k c_1 l$$

$$A_2 = k c_2 l$$

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{k c_1 l}{k c_2 l} = \frac{c_1}{c_2} \quad \text{--- 3.9}$$

y la relación expresada en la ecuación 3.6 podrá escribirse

$$2.303 \log \frac{A_0}{A} = k_1 t$$

en donde

$A_0$  será la absorbancia inicial, y

$A$  la absorbancia en el tiempo  $t$ .

### 3.2 PARTE EXPERIMENTAL.

Para la ejecución adecuada de este experimento, es necesaria la participación de dos estudiantes trabajando simultáneamente. La obtención de los datos necesarios para la determinación cuantitativa del bromo remanente en la reacción de sustitución aromática electrofílica estudiada en este artículo requiere:

1. El uso de un espectrofotómetro visible-ultravioleta (es adecuado un "Spectronic 20" Bausch and Lomb). Tres tubos de muestra, incluidos como accesorios del mismo instrumento.
2. Determinar la absorbancia del ácido acético al 96 % (sin bromo o sustrato), colocando 4 ml del ácido en un tubo de muestra y ta parlo. Este será usado como blanco durante el experimento. El ins tructor le demostrará como usar el espectrofotómetro y como colo car el cero de absorbancia para el blanco.
3. Determinar la lectura del blanco y todas las lecturas futuras a 525 m $\mu$ , la longitud de onda a la cual absorbe luz el bromo ele mental.
4. Tener a su disposición soluciones de concentraciones exactas (0.5 M) de ácido acetilsalicílico, éter difenílico y acetanilida en ácido acético al 96 % y una solución 0.02 M de bromo en ácido acético al 96 %.
5. Para preparar y ejecutar el experimento, es necesario, estar bien organizado, de tal manera que puedan trabajar rápido. Para obte ner resultados razonables deberán hacerse varios intentos para

determinar las lecturas. Las mediciones se hacen procurando man tener la temperatura constante. Lo que se logra utilizando un ba ño de agua calibrado a la temperatura requerida.

6. Antes de comenzar, equilibrar muestras de 10 ml de cada una de las soluciones en el baño de agua a 28°C, la cual es una tempera tura adecuada para los propósitos de este experimento.
7. Medir exactamente en un tubo de muestra 2 ml de la solución de a cetanilida y equilibrar a 28°C, manteniendo el tubo tapado. inme diata y rápidamente, y en el orden listado, realizar las siguien tes operaciones:
  - a) Destapar el tubo de muestra;
  - b) Añadir 2 ml de la solución de bromo equilibrada;
  - c) Tapar y agitar rápido, una sola vez;
  - d) Destapar el tubo de la muestra;
  - e) Sacar el tubo de la muestra del baño de agua y secarlo con papel toalla;
  - f) Colocar el tubo de la muestra en el espectrofotómetro, en sustitución del blanco.

Una segunda persona deberá anotar el tiempo exacto de mezcla, que será usado como tiempo cero.

8. Tomar lecturas de absorbancia en valores exactos directamente de la escala del medidor del espectrofotómetro, anotando simultánea mente los tiempos correspondientes a cada lectura de absorbancia, hasta que los intervalos de tiempo se hagan largos para los cam bios de absorbancia.
9. Sacar el tubo con la muestra del espectrofotómetro, taparlo y co

locarlo en el baño de agua. Tomar lecturas de absorbancia a intervalos de 15 minutos, afín de obtener una lectura de absorbancia a tiempo infinito. (Hasta que la lectura no varíe).

10. Es conveniente repetir el procedimiento anterior afín de comprobar los resultados obtenidos.
11. Repetir este experimento para el éter difenílico y para el ácido acetilsalicílico.

#### TRATAMIENTO DE DATOS.

- a. Graficar los datos de absorbancia obtenidos (en el eje y) contra los tiempos registrados (eje x). Extrapolar cada curva al tiempo cero; el punto en el cual la curva cruza el tiempo cero es el valor de  $A_0$  (Absorbancia al tiempo  $t = 0$ ).
- b. Calcular, para cada sustrato, valores de  $A_0/A$  (lo que corresponde a  $[Br_2]_0 / [Br_2]_t$ ). Determinar el  $\ln A_0/A$  o el  $\log A_0/A$  y graficar estos valores contra el tiempo. La pendiente es la constante de velocidad en el caso de los logaritmos naturales y es 1/2.303 veces la constante de velocidad para los logaritmos comunes. El hecho de obtener una línea recta, es una prueba de que la reacción es de primer orden con respecto al bromo.

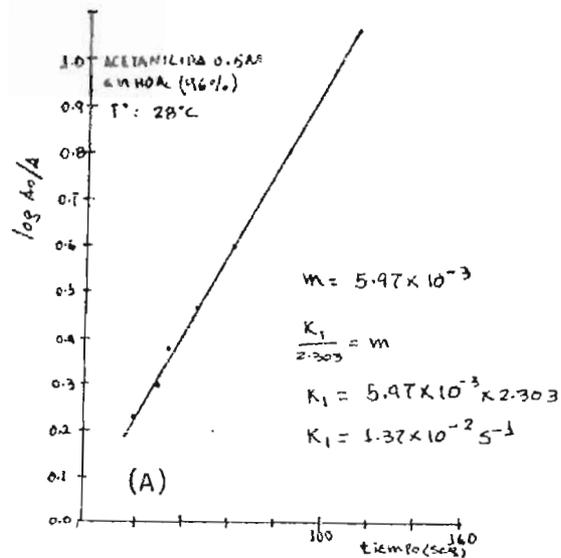
Determinar las constantes de velocidad para la bromación de cada sustrato estudiado y determinar las reactividades relativas frente a la sustitución aromática electrófila.

La figura 8 muestra las gráficas de  $\log A_0/A$  contra el tiempo en segundos, de las cuales se determinan las reactividades de los sustratos estudiados, frente a la sustitución aromática electrofílica. De acuerdo a esto el orden decreciente de reactividad de éstos es:

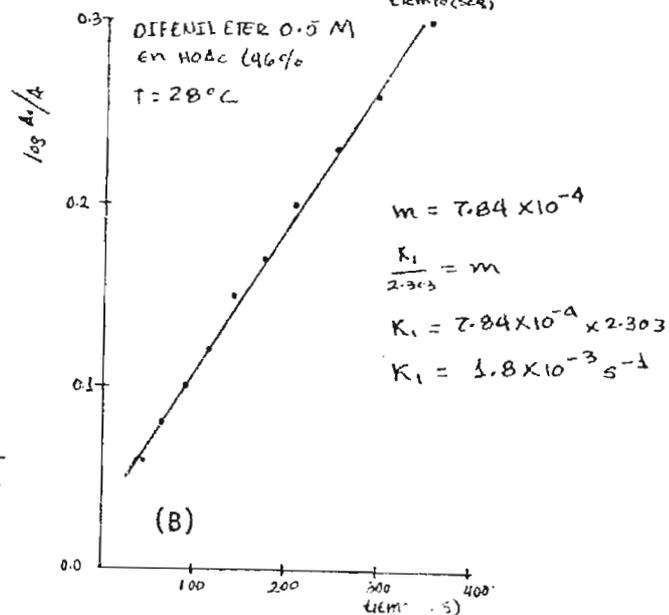
Acetanilida > Eter difenílico > Acido Acetilsalicílico

Figura 8. Gráficas de  $\log A_0/A$  contra el tiempo en segundos.

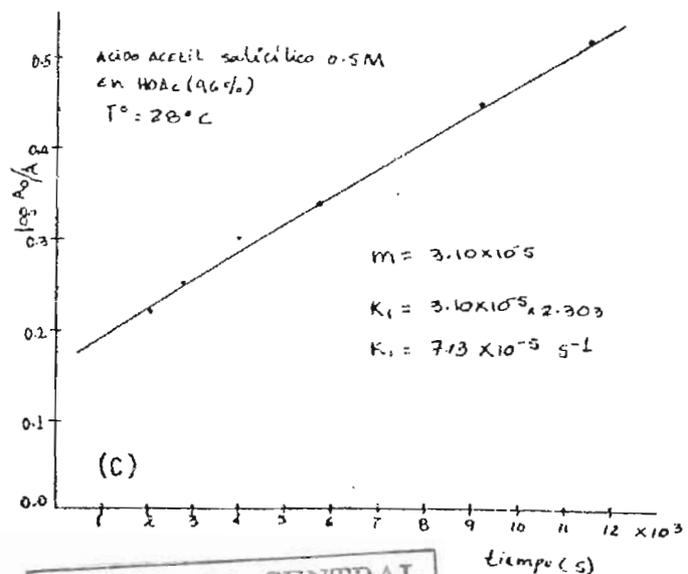
(A) Representa la cinética de la reacción entre acetanilida 0.5M en HOAc 96 % y  $\text{Br}_2$  0.02M en HOAc 96 %.



(B) Representa la cinética de la reacción entre éter difenílico 0.5M en HOAc 96 % y  $\text{Br}_2$  0.02M en HOAc 96 %.



(C) Representa la cinética de la reacción entre ácido acetilsalicílico 0.5M en HOAc 96% y  $\text{Br}_2$  0.02M en HOAc 96 %.



### 3.3 GUIA DE LECTURA Y DISCUSION.

1. Explique el efecto de los sustituyentes en el anillo aromático sobre la reactividad en la bromación.
2. Elabore una lista de sustituyentes que activan el anillo aromático.
3. Mencione varios sustituyentes que desactivan el anillo aromático.
4. En general, cual es el orden de la cinética de la reacción estudiada.
5. Desglose en la totalidad de pasos el mecanismo bosquejado en el esquema 3.2.
6. Bajo que condiciones, esta cinética puede estudiarse como de primer orden?
7. Que significa cinética de pseudo primer orden.
8. Obtenga la ecuación 3.4 integrando la ecuación 3.3.
9. Investigue la desviación de la ley de Beer - Lambert.
10. Investigue experimentalmente el efecto del cambio en la composición del solvente y la temperatura sobre las velocidades de las reacciones estudiadas. Se sugiere una composición del 90 % para el ácido acético y control de la temperatura, utilizando un baño de agua a 35 °C.

#### §4. CINETICA DE LA HIDROLISIS DE ESTERES POR POLARIMETRIA.

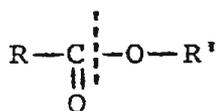
Objetivo. Utilizar el método polarimétrico para el estudio cinético de una reacción reversible: la hidrólisis de ésteres.

##### 4.1 TEORIA.

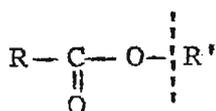
Como la esterificación y la hidrólisis de ésteres forman parte del mismo equilibrio, puede obtenerse información sobre ambos mecanismos estudiando solamente uno de ellos, siendo sobre la hidrólisis, la mayoría de los estudios que se han hecho.

Existen varios caminos por los cuales pueden realizarse las esterificaciones y las hidrólisis. Veremos a que se debe esta situación.

La hidrólisis de ésteres puede involucrar ruptura de enlace en dos lugares distintos. Generalmente, el enlace que se rompe es el acilo-oxígeno:

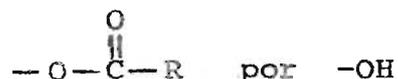


pero a veces lo hace la ligadura alquilo-oxígeno:



En el primer caso, la hidrólisis de ésteres es u

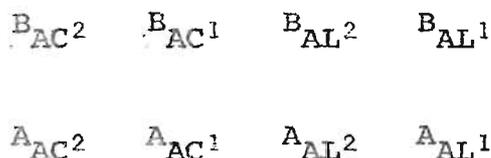
na sustitución nucleofílica (-OR por -OH) sobre el carbono del acilo; en el segundo caso, la reacción puede ser considerada como una sustitución nucleofílica:



sobre el carbono del alquilo. Es de esperarse que cualquiera de estas dos reacciones, a semejanza de las descritas en el artículo anterior, transcurra por un mecanismo mono o bimolecular.

Además la hidrólisis de ésteres puede hacerse a través de un ataque sobre el éster mismo (en soluciones básicas o neutras) o alternativamente, a través de un ataque sobre su ácido conjugado (en solución ácida).

De estas tres dicotomías mecanísticas resultan  $2^3$  (8) mecanismos posibles para la hidrólisis de ésteres. - Hasta la fecha han sido observados 6 de ellos. Los ocho mecanismos se representan, de acuerdo a la notación abreviada por Ingold<sup>1</sup>, de la manera siguiente:



1. Ingold.; *Structure and Mechanism in Organic Chemistry.*; 754. Ithaca; Cornell. University Press. (1953).

En donde: B y A estipulan si es el sustrato o su ácido conjugado el que es atacado.

AC y AL indican si hay ruptura del enlace acilo-oxígeno ó alquilo-oxígeno.

1 y 2 se refieren a la molecularidad de la etapa determinante de la velocidad de la reacción.

De los ocho mecanismos, los más comunes son:  $B_{AC}2$ , que incluye la mayoría de las hidrólisis básicas de ésteres y  $A_{AC}2$ , que incluye la hidrólisis ácida de ésteres - de alcoholes primarios y la mayoría de los secundarios, y la mayor parte de las reacciones ordinarias de esterificación<sup>2</sup>.

Se recordará que un ácido carboxílico en un medio básico se transforma en un ión carboxilato  $RCOO^-$ , el cual, debido a su carga negativa, no está sujeto al ataque nucleofílico de alcoholes o sus bases conjugadas; por consiguiente no se observan esterificaciones en medios básicos. De tal manera que resulta de mayor interés el mecanismo  $A_{AC}2$  puesto que la hidrólisis ácida de ésteres es experimentalmente reversible, siendo su inversa la esterificación catalizada por ácidos. Algunas de las primeras experiencias que demostraron el fenómeno de reversibilidad y equilibrio en Química, fueron precisamente las relacionadas con la esterificación e hidrólisis de ésteres<sup>3</sup>.

2. Una descripción completa de los mecanismos postulados, se encuentra en Gould, Edwin S.; "Mecanismos y Estructuras en Química Orgánica"; Editorial Kapelusz. Buenos Aires. (1967). pp. 346.

3. Berthelot y Saint Gilles.; *Ann. Chim.*, 65, 385 (1862); 68, 225 (1863). Guldberg y Waage., *J. Prakt. Chem.*, 19, 69 (1879).

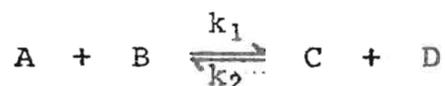
El hecho de que en las reacciones reversibles el mecanismo de la reacción inversa se conoce con igual exactitud que el de la reacción directa es consecuencia del llamado PRINCIPIO DE REVERSIBILIDAD MICROSCOPICA<sup>4</sup>, el cual establece que, si una secuencia dada de etapas constituye el mecanismo más probable para la reacción directa, la secuencia inversa de estas etapas constituye el mecanismo más probable para la reacción inversa.

Veremos cuando una reacción es cinéticamente reversible.

Aunque teóricamente ninguna reacción es "completa", un gran número de ellas transcurre hasta que la concentración de uno o más de los reactivos es incommensurablemente pequeña, es decir que en estos casos el equilibrio está desplazado hacia los productos. Cuando sucede así, los productos formados inician una reacción en sentido contrario al proceso directo, cuya velocidad se incrementa al acumularse los productos y eventualmente se iguala a la velocidad de reacción directa. En este punto la velocidad neta se vuelve cero y el sistema se encuentra en equilibrio. Las reacciones que exhiben esta tendencia a regresar a los compuestos iniciales son llamadas REVERSIBLES U OPUESTAS.

Para el tipo de reacciones al que pertenece la hidrólisis de ésteres:

4. Para una discusión teórica rigurosa sobre este principio se puede consultar Tolman., *Statistical Mechanics.*, 163., Oxford., Oxford University Press. (1938).

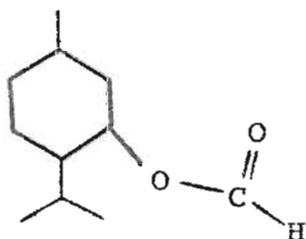
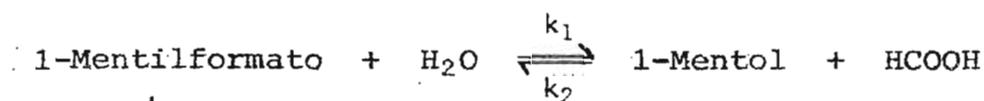


la velocidad neta será igual a la velocidad de la reacción directa menos la velocidad de la reacción opuesta:

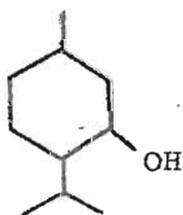
$$v = k_1 [A][B] - k_2 [C][D] \quad \text{--- 4.1}$$

en donde  $[A]$  y  $[B]$  son las concentraciones de los reactivos en el tiempo  $t$  y  $[C]$  y  $[D]$  las respectivas concentraciones de los productos.

En este artículo estudiaremos la cinética de la hidrólisis ácida siguiente:



1 - Mentil formato



1 - Mentol

Esquema 4.1

De la reacción puede observarse que por cada molécula de éster que se hidrolice, se formará una de ácido y una de alcohol; de tal manera que las concentraciones

de estos compuestos en un tiempo  $t$  tendrán el valor de la fracción de productos formados en la reacción directa ( $x$ ) y serán iguales entre sí, si las concentraciones iniciales de los productos es cero. La ecuación de velocidad 4.1 se convierte en:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)(b-x) - k_2x^2 \dots \dots \dots \text{--- 4.2}$$

en donde  $a$  y  $b$  son las concentraciones iniciales del éster y del agua respectivamente,  $k_1$  y  $k_2$  las constantes de velocidad directa e inversa,  $dx/dt$  representa la velocidad neta de reacción puesto que es el incremento de la concentración de un producto con respecto al tiempo.

Cuando el sistema alcanza el equilibrio:

$$\frac{dx}{dt} = 0 \quad \text{y} \quad x = x_e \quad \text{--- 4.3}$$

$x_e$  = fracción formada cuando se alcanza el equilibrio y por lo tanto una constante.

Tomando en cuenta estas condiciones, la ecuación 4.2 para el estado de equilibrio es:

$$0 = k_1(a-x_e)(b-x_e) - k_2x_e^2$$

De donde podemos obtener  $k_2$  en función de  $k_1$ :

$$k_2 = \frac{k_1(a-x_e)(b-x_e)}{x_e^2} \quad \text{--- 4.4}$$

Luego sustituyendo 4.4 en 4.2, tenemos:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a-x) (b-x) - \frac{k_1 (a-x_e) (b-x_e)}{x_e^2} x^2 \quad \text{--- 4.5}$$

Para encontrar una relación únicamente entre las concentraciones y el tiempo y no de la velocidad de reacción, resolveremos la ecuación diferencial 4.5.

Primeramente separaremos las variables:

$$\frac{dx}{k_1 (a-x) (b-x) - \frac{k_1 (a-x_e) (b-x_e)}{x_e^2} x^2} = dt \quad \text{--- 4.6}$$

$$\text{Si} \quad M = k_1 \quad \text{--- 4.7}$$

$$\text{y} \quad P = \frac{k_1 (a-x_e) (b-x_e)}{x_e^2} \quad \text{--- 4.8}$$

y realizando las operaciones algebraicas del caso, la ecuación 4.6 se reduce a la forma:

$$\frac{dx}{Ax^2 + Bx + C} = dt \quad \text{--- 4.9}$$

$$\text{en donde:} \quad A = (M - P) \quad \text{--- 4.10}$$

$$B = -M(a + b) \quad \text{--- 4.11}$$

$$C = Mab \quad \text{--- 4.12}$$

Luego, integrando a ambos lados de 4.9:

$$\int \frac{dx}{Ax^2 + Bx + C} = \int dt \quad \text{--- 4.13}$$

Utilizando el método de fracciones parciales se encuentra el resultado del integral del lado izquierdo de la ecuación 4.13:

$$\int \frac{dx}{Ax^2 + Bx + C} = \frac{1}{\sqrt{B^2 - 4AC}} \ln \frac{2Ax + B - \sqrt{B^2 - 4AC}}{2Ax + B + \sqrt{B^2 - 4AC}} \quad \text{--- 4.14}$$

colocando los valores de A, B y C dados por las ecuaciones 4.10, 4.11 y 4.12 en la ecuación 4.14, tenemos:

$$\frac{1}{\sqrt{M^2(a+b)^2 - 4(M-P)Mab}} \ln \frac{2(M-P)x - M(a+b) - \sqrt{M^2(a+b)^2 - 4(M-P)Mab}}{2(M-P)x - M(a+b) + \sqrt{M^2(a+b)^2 - 4(M-P)Mab}} \quad \text{--- 4.15}$$

Ahora, sustituyendo en 4.15 los valores de M y P dados por las ecuaciones 4.7 y 4.8:

$$= \frac{1}{Q} \ln \frac{2 \left[ k_1 - k_1 \frac{(a-x_e)(b-x_e)}{x_e^2} \right] x - k_1(a+b) - Q}{2 \left[ k_1 - k_1 \frac{(a-x_e)(b-x_e)}{x_e^2} \right] x - k_1(a+b) + Q} \quad \text{--- 4.16}$$

$$\text{donde: } Q = \sqrt{k_1^2 \left[ (a+b)^2 - 4ab \left( 1 - \frac{(a-x_e)(b-x_e)}{x_e^2} \right) \right]}$$

efectuando un algebra considerable, la ecuación 4.16 se reduce a la siguiente expresión:

$$= \frac{2.303x_e}{k_1 [2ab - (a+b)x_e]} \log \frac{x - \frac{x_e}{[(a+b)/ab]} x_e^{-1}}{x - x_e}$$

y la ecuación diferencial 4.6 tiene como resolución:

$$t + c = \frac{2.303x_e}{k_1 [2ab - (a+b)x_e]} \log \frac{x - \frac{x_e}{[(a+b)/ab]} x_e^{-1}}{x - x_e} \quad \text{--- 4.17}$$

la constante de integración  $c$  puede evaluarse tomando en cuenta que, cuando  $t = 0$ ,  $x = 0$

$$c = \frac{2.303x_e}{k_1 [2ab - (a+b)x_e]} \log \frac{1}{[(a+b)/ab] x_e^{-1}} \quad \text{--- 4.18}$$

sustituyendo este valor en la ecuación 4.17 y despejando  $t$ :

$$t = \frac{2.303x_e}{k_1 [2ab - (a+b)x_e]} \left\{ \begin{array}{l} \log \frac{x - \frac{x_e}{[(a+b)/ab]} x_e^{-1}}{x - x_e} \\ - \log \frac{1}{[(a+b)/ab] x_e^{-1}} \end{array} \right\}$$

utilizando propiedades de las funciones logarítmicas se llega a:

$$t = \frac{2.303x_e}{k_1 [2ab - (a+b)x_e]} \log \frac{x \frac{x_e}{[(a+b)/ab] x_e - 1}}{x - x_e} \left[ \frac{(a+b)}{ab} x_e - 1 \right]$$

--- 4.19

De acuerdo a la introducción, resulta conveniente seguir el curso de una reacción por medio de una propiedad física de la solución reaccionante que varíe a medida que la reacción progresa. Una de estas propiedades físicas usadas es la rotación óptica, veremos en que consiste esta propiedad, que clase de compuestos la presentan y como se relaciona con la concentración, para poder expresar la ecuación 4.19 en función de las medidas de rotación óptica.

Sabemos que la luz es una onda electromagnética - compuesta por campos eléctrico y magnético alternantes y perpendiculares entre si, cuyas vibraciones ocurren en direcciones perpendiculares a la dirección en la cual -- viaja la luz. Existe un número infinito de planos a través de la línea de propagación y la luz ordinaria vibra en todos esos planos.

Se llama luz plano-polarizada a aquella cuyas vibraciones toman lugar solamente en uno de todos los planos posibles; por facilidad, nos referiremos a ella sim-

plemente como luz polarizada. La luz ordinaria se polariza haciéndola pasar por un sistema óptico especial conocido como prisma de Nicol o a través de un material llamado polaroid.

Cuando la luz polarizada, vibrando en un solo plano, se hace pasar a través de ciertas sustancias y emerge vibrando en un plano diferente, se dice que la sustancia rota la luz polarizada y ésta se conoce como un compuesto ópticamente activo. ¿Qué sustancias rotan el plano de la luz polarizada? es decir, ¿Qué clase de compuestos son ópticamente activos?. En lo que a familias químicas concierne, la respuesta es: a todas las clases. Estos compuestos difieren ampliamente en sus propiedades químicas pero se ha encontrado una característica en común: una molécula de cualquier compuesto ópticamente activo no puede ser superpuesta a su imagen especular. Entonces un compuesto será ópticamente inactivo si sus moléculas pueden superponerse a sus imágenes especulares.

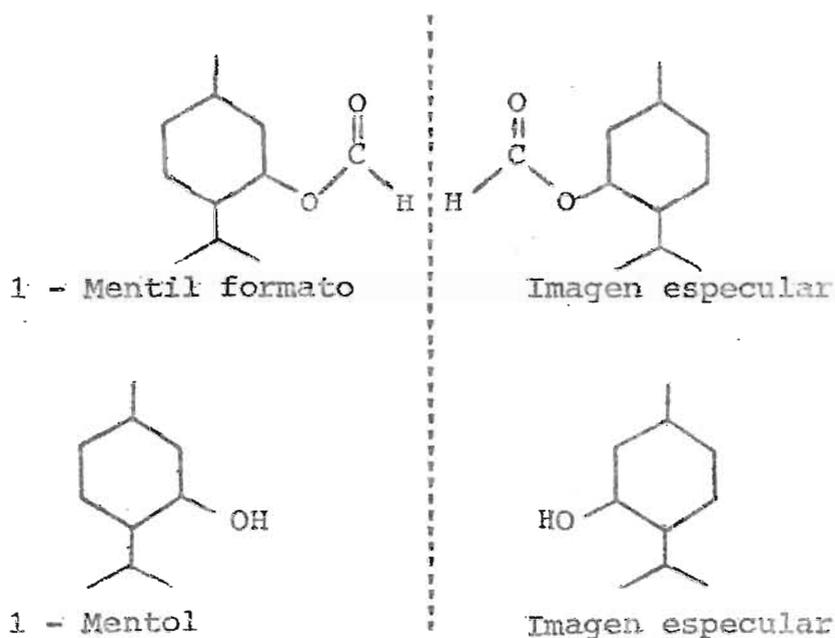
Diremos que una molécula y su imagen especular pueden superponerse si ellas:

- a) son idénticas.
- b) pueden hacerse idénticas por simple rotación de los enlaces simples.

Una molécula que contenga un átomo de carbono asimétrico (definido como un átomo de carbono enlazado a cuatro grupos diferentes) es siempre no-superponible sobre su imagen especular y por lo tanto el compuesto que representa será ópticamente activo. Sin embargo, la pre

sencia de un átomo de carbono asimétrico no es condición necesaria ni suficiente para la actividad óptica, puesto que ésta puede estar presente en moléculas que no poseen carbonos asimétricos; además algunas moléculas con dos o más carbonos asimétricos son superponibles sobre su imagen especular y por lo tanto ópticamente inactivas. Existen, sin embargo, consideraciones teóricas que relacionan la disimetría de las moléculas con su actividad óptica<sup>5</sup>.

Apliquemos el criterio de superponibilidad a las moléculas correspondientes a los compuestos involucrados en la hidrólisis que estamos estudiando



Esquema 4.2.

5. Káuzmann., *Quantum Chemistry* .; 615 - 635.; Academic Press Inc. New York, (1957).

Del esquema 4.2 puede verse que las moléculas de ácido y alcohol no son superponibles sobre sus respectivas imágenes especulares, y por lo tanto son ambas ópticamente activas. Es decir que si hacemos pasar luz polarizada a través de una solución que contenga 1-Mentil formato y 1-Mentol, el plano de polarización deberá ser rotado.

La rotación del plano de luz polarizada queda determinada experimentalmente por el ángulo de rotación, es decir, el ángulo entre el plano de vibración de la luz incidente y el plano de vibración de la luz después que ha atravesado cierta cantidad de sustancia ópticamente activa. Si la rotación del plano es hacia la derecha se dice que la sustancia es dextrorrotatoria y si la rotación es hacia la izquierda, levorrotatoria. El ángulo de rotación se mide utilizando un aparato óptico llamado polarímetro, cuya descripción y funcionamiento se detallará en la parte experimental.

Como la rotación óptica es causada por las moléculas individuales del compuesto activo, la magnitud de la rotación depende de la cantidad de moléculas que la luz encuentra a su paso. Por tanto la rotación óptica está relacionada con la longitud del tubo en que se coloca la muestra y con la concentración de la misma.

Estableciendo una longitud y una concentración determinadas se ha encontrado que la cantidad de rotación, así como su dirección son características de cada compuesto ópticamente activo. Para tal efecto se define la ROTACION ESPECIFICA como el número de grados de rotación observados si se usa un tubo de 1 dm de largo y el compues

to se encuentra presente en la cantidad de 1 g por cc. Es to es generalmente calculado a partir de observaciones - con tubos de otras longitudes y a diferentes concentra-- ciones mediante la ecuación:

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l \times d} \quad \text{--- 4.20}$$

en donde

- $[\alpha]$  : rotación específica
- $\alpha$  : rotación observada
- $l$  : longitud del tubo en dm
- $d$  : densidad para líquidos puros ó con centración en g/cc para soluciones.

Como la rotación óptica varía según la temperatu ra y la longitud de onda de la luz utilizada, es necesa rio reportar estos datos. Generalmente se trabaja a 20°C y se usa la línea D del sodio (5893 Å) y se representan así:

$$[\alpha]_D^{20}$$

cuando se trabaja con soluciones, la ecuación 4.20 queda mejor expresada de la siguiente manera:

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l \times \frac{w_l}{w} d} \quad \text{--- 4.21}$$

en donde

- $w_l$  : peso de la sustancia ópticamente activa.
- $w$  : peso de la solución.
- $d$  : densidad de la solución.

Como las unidades de concentración que nos interesan para nuestra cinética son las molaridades, transformaremos la ecuación 4.21 utilizando las definiciones de molaridad y densidad.

$$m_i = \frac{w_i}{M_i V} \quad \text{--- 4.22}$$

$$d = \frac{w}{v} \quad \text{--- 4.23}$$

$m_i$  : molaridad.

$M_i$  : peso molecular.

$V$  : volúmen en litros.

$v$  : volúmen en mililitros.

Relacionando las ecuaciones 4.22 y 4.23, y efectuando la correspondiente reducción de volúmen tenemos:

$$m_i = \frac{w_i d 1000}{M_i w} \quad \text{--- 4.24}$$

Combinando 4.24 con 4.21 y despejando  $\alpha$  encontramos una relación lineal entre la rotación observada y la concentración de la sustancia opticamente activa:

$$\alpha_i = \left( \frac{[\alpha]_i \ell M_i}{1000} \right) m_i \quad \text{--- 4.25}$$

En el transcurso de una reacción, la rotación óptica medida en el tiempo  $t$ , será igual a la suma de las

rotaciones debidas a cada una de las sustancias optica-  
mente activas presentes en la solución:

$$\alpha = \sum_{\lambda} \alpha_{\lambda} \quad \text{--- 4.26}$$

Utilizando los subindices F para el 1-Mentil for-  
mato y M para el 1-Mentol, la rotación óptica medida en  
cualquier tiempo queda expresada en función de las mola-  
ridades del éster ( $a - x$ ) y del alcohol ( $x$ ) en ese tiem-  
po

$$\alpha = \left( \frac{[\alpha]_F \ell M_F}{1000} \right) (a - x) + \left( \frac{[\alpha]_M \ell M_M}{1000} \right) x \quad \text{--- 4.27}$$

$$\alpha = \frac{[\alpha]_F \ell M_F a}{1000} - \left( [\alpha]_F M_F - [\alpha]_M M_M \right) \frac{\ell x}{1000}$$

pero  $a = \frac{w_F d 1000}{M_F w}$

entonces

$$\alpha = [\alpha]_F \ell \frac{w_F}{w} d - \left( [\alpha]_F M_F - [\alpha]_M M_M \right) \frac{\ell x}{1000}$$

de donde

$$x = \frac{[\alpha]_F \ell \frac{w_F}{w} d - \alpha}{\left( [\alpha]_F M_F - [\alpha]_M M_M \right) \ell 10^{-3}} \quad \text{--- 4.28}$$

$$y \quad x_e = \frac{[\alpha]_F \ell \frac{w_F}{w} d - \alpha_e}{\left( [\alpha]_F M_F - [\alpha]_M M_M \right) \ell 10^{-3}} \quad \text{--- 4.29}$$

sustituyendo 4.28 y 4.29 en la ecuación 4.19 y haciendo las simplificaciones algebraicas del caso, la expresión cinética resulta

$$t = \frac{2.303x_e}{k_1 [2ab - (a+b)x_e]} \log \frac{D - \alpha}{\alpha - \alpha_e} \left[ 1 - \left( \frac{a+b}{ab} \right) x_e \right]$$

--- 4.30

en donde

$$D = [\alpha]_F \ell \frac{w_F}{w} d - \frac{[\alpha]_F \ell \frac{w_F}{w} d - \alpha_e}{\left( \frac{a+b}{ab} \right) x_e - 1}$$

Al graficar  $t$  vs.  $\log \frac{D - \alpha}{\alpha - \alpha_e}$  obtendremos una línea recta en donde:

$$\text{pendiente} = \frac{2.303x_e}{[2ab - (a+b)x_e]} \frac{1}{k_1}$$

--- 4.31

$$\text{intercepto} = \left( \log \left[ 1 - \frac{a+b}{ab} x_e \right] \right)$$

De la ecuación 4.31 podemos conocer el valor de  $k_1$  obteniendo la pendiente de la gráfica; y por la ecuación 4.4 podemos encontrar el valor de  $k_2$ .

## 4.2 PARTE EXPERIMENTAL.

### A. TRABAJO PRELIMINAR.

1. Síntesis del éster mentilformato<sup>6</sup>. Se colocan 85.0 g de 1-Mentol, 56.2 g de ácido fórmico (98-100%) y 35.0 ml de tolueno, bajo reflujo por dos horas en un baño de vapor. El azeótropo agua-tolueno se separa por destilación a 90.0-95.0°C. El azeótropo agua-ácido fórmico ebulle cerca de 107°C arrastrando tolueno cuyo punto de ebullición es 110°C. Cuando la temperatura alcanza un valor cerca de los 219°C el residuo se transfiere a un balón menor y se destila a 219-220°C a 730 mm de Hg. Otras constantes físicas del éster son:  $D_{25}^{25} = 0.9329$ .;  $n_{25}^D = 1.4480$ .;  $\alpha_{25}^D = -79.1$ .
  2. Solución de (t-ButOH - HCl - H<sub>2</sub>O). A partir de HCl 37% preparar una solución (t-ButOH - HCl - H<sub>2</sub>O) de tal manera que la concentración del ácido sea 0.37 molar, tomando en cuenta la cantidad de agua presente en la solución original de ácido clorhídrico. Sugerencia: utilizar una relación de 18 ml de HCl a 9 ml de t-ButOH. Una alícuota de la solución resultante se titula con NaOH 0.1 N.
  3. El polarímetro. Este aparato consiste, fundamentalmente, de una fuerza de luz, dos lentes (polaroid o nicol) y entre los dos lentes, un tubo que contiene la sustancia cuya actividad óptica está siendo examinada. Estos elementos están arreglados de tal manera que la luz pase a través de uno de los lentes (polarizador), luego el tubo, después el segundo lente (analizador) y finalmente alcanza el ojo del observador. Cuando el tubo está vacío encontramos que una cantidad máxima de luz llega al ojo cuando los dos -
6. Wilson, J. M., New Combe, R.J., Renero, A.R., Ricket, R.M.; *Experiment in Physical Chemistry*,; 191.; The Mc Millan Co. (1962).

lentes están arreglados de tal manera que por ellos la luz pasa vibrando en el mismo plano. Si nosotros rotamos el lente que está más cerca del ojo, encontramos que la cantidad de luz disminuye y alcanza un mínimo cuando el lente se ha rotado  $90^\circ$  con respecto a su posición original.

Para realizar una medida, primeramente se ajustan los lentes de tal manera que se permita pasar la mayor cantidad de luz. Luego se coloca la muestra en el tubo. Si la sustancia es ópticamente inactiva la intensidad de luz permanece en un máximo, en cambio si la sustancia es ópticamente activa, el lente más cercano al ojo debe rotarse hasta alcanzar un máximo nuevamente, puesto que el plano de vibración ha rotado. La cantidad de rotación es simplemente el número de grados que debemos rotar el lente para conformar con la luz. Los símbolos + y - se usan para indicar rotaciones a la derecha y a la izquierda respectivamente. Para detalles puramente técnicos es conveniente consultar el manual del aparato provisto por el fabricante.

## B. DESARROLLO DE LA CINÉTICA.

1. Utilizando una pipeta, se colocan 5 ml de 1-mentilformato en la sección central del frasco de reacción previamente pesado, el cual se muestra en la figura. Después de colocar el ester se pesa nuevamente.



Sección central

Frasco de Reacción. Utilizar un frasco de índice de Iodo de 500 ml, haciéndole la siguiente modificación: soldar en la pared interna del fondo un depósito de vidrio, de 10 ml de volumen, como se muestra en el dibujo.

2. Con ayuda de una pipeta se colocan 10 ml de la mezcla (t-ButOH-HCl-H<sub>2</sub>O) en la sección externa del frasco de reacción y se pesa nuevamente.
3. El frasco de reacción se suspende en un termostato a 25°C. Mientras se espera que el equilibrio térmico se alcance, se ajusta el polarímetro vacío. Luego el frasco se saca del termostato, el contenido se mezcla rápidamente, se anota el tiempo y la mezcla se coloca en el tubo del polarímetro evitando la presencia de burbujas de aire. Se toma una lectura del polarímetro tan pronto como sea posible y luego cada 10 a 15 minutos, anotando el tiempo para cada medida. Cuando la velocidad de reacción ha disminuido, los intervalos de tiempo pueden ser mayores. El equilibrio se indica cuando no hay cambios en la lectura del polarímetro.
4. Determine la densidad de la mezcla de reacción en el equilibrio, mediante un picnómetro.

#### D. CALCULOS.

1. Utilizando la definición de molaridad y transformándola a los parámetros ocupados en este experimento, se calcula  $a$ ,  $b$  y  $x_e$ .

$$a = \frac{w_F d 1000}{M_F w} \quad (\text{Molaridad del éster})$$

$$b = \frac{w_a d 1000}{M_a w} \quad (\text{Molaridad del agua})$$

$$x_e = \frac{[\alpha]_F \ell \frac{w_F}{w} d - \alpha_e}{([\alpha]_F M_F - [\alpha]_M M_M) \ell 10^{-3}}$$

donde:  $\alpha_e$  = ángulo de rotación medido en el equilibrio.

$$[\alpha]_F^D = -70.0$$

$$[\alpha]_M^D = -43.0$$

2. Según se expuso en la teoría, la expresión cinética toma la forma de la ecuación 4.30, de donde graficaremos  $t$  vrs.,  $\log \frac{D - \alpha}{\alpha - \alpha_e}$ . Entonces se calcula  $D$  de la siguiente manera:

$$D = [\alpha]_F \ell \frac{w_F}{w} d - \frac{[\alpha]_F \ell \frac{w_F}{w} d - \alpha_e}{\left(\frac{a+b}{ab}\right) x_e - 1}$$

3. Conociendo  $D$  y  $\alpha_e$  se calcula  $\log \frac{D - \alpha}{\alpha - \alpha_e}$  para cada valor de  $\alpha$  medido y se grafican estos valores contra los tiempos correspondientes. Ver figura 9. Utilizando una calculadora programable, se obtiene la mejor línea recta, por mínimos cuadrados, y su pendiente.
4. Utilizando la ecuación 4.31 calcule el valor de  $k_1$  y con la ecuación 4.4 se encuentra el valor de  $k_2$ .

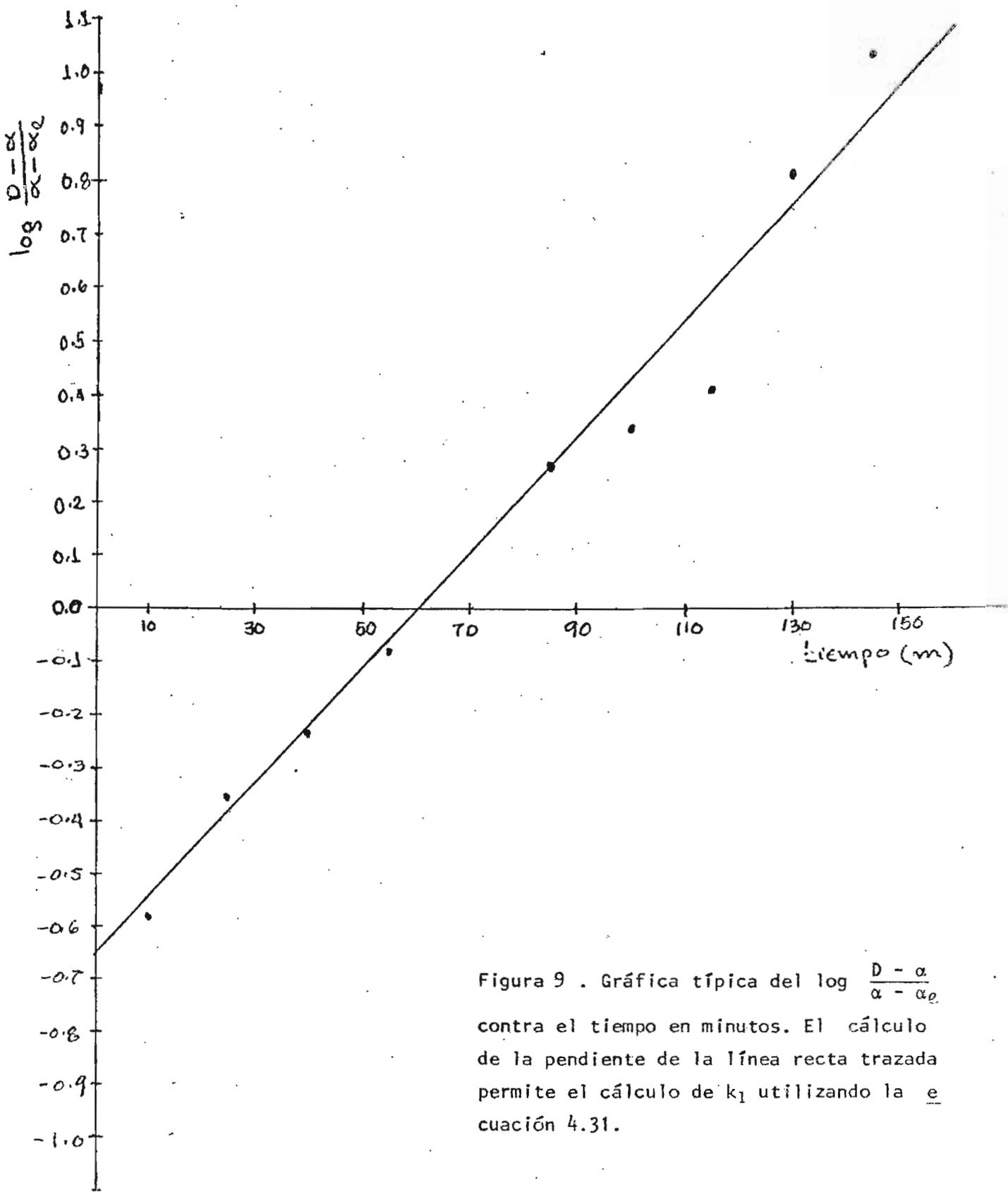


Figura 9 . Gráfica típica del  $\log \frac{D - \alpha}{\alpha - \alpha_0}$  contra el tiempo en minutos. El cálculo de la pendiente de la línea recta trazada permite el cálculo de  $k_1$  utilizando la ecuación 4.31.

#### 4.3. GUIA DE LECTURA Y DISCUSION.

1. Investiga detalladamente los mecanismos de hidrólisis de ésteres.
2. ¿Cómo sería la expresión de velocidad para la reacción estudiada si inicialmente hubiera cierta cantidad del producto en el sistema?
3. Utilizando las ecuaciones 4.7 y 4.8 reduzca la ecuación 4.6 a la forma expresada en la ecuación 4.9.
4. Discuta los criterios químicos que se utilizan para evaluar la constante de integración que aparece en la ecuación 4.17.
5. Además de la rotación óptica, que otras propiedades físicas de las soluciones pueden utilizarse para seguir cinéticas de reacción?
6. ¿Existen polarizaciones diferentes a la polarización en un plano?
7. ¿Cuál es el mecanismo microscópico de polarización de la luz?
8. El último criterio sobre la actividad óptica es la superposición sobre la imagen especular, pero existen otros test que pueden ser usados, los cuales son más simples aunque no siempre exactos, investiguéllos.
9. Realice una lectura sobre la causa de la actividad óptica en :  
March, Jerry., *Advanced Organic Chemistry.*, pp. 86.

10. *¿Qué es un azeótropo?*
11. *¿Cómo varía el punto de ebullición de un compuesto a bajas presiones?*
12. *¿Cómo se podría calcular la rotación óptica de la solución en el tiempo  $t = 0$  ?*

Objetivo. Determinar el coeficiente catalítico del ión hidronio en la hidrólisis de la sacarosa.

5.1 TEORIA.

A comienzos del siglo pasado se había descubierto un número de reacciones cuyas velocidades eran influenciadas por la presencia de sustancias que permanecían sin cambiar al final del proceso. Tales reacciones fueron clasificadas por Berzelius<sup>1</sup> en 1836 bajo el título colectivo de PROCESOS CATALIZADOS y a las sustancias que alteraban la velocidad de dichas reacciones se les llamó CATALIZADORES.

Aunque se han dado varias definiciones de catalizador, todas ellas coinciden en el hecho de excluir de la categoría de catalizador a las sustancias que aceleran la velocidad de reacción, participando en ella de manera tal que la posición de equilibrio resulte alterada; tales sustancias son reactantes en el sentido ordinario.

1. Berzelius, J. T.; *Jahresber. Chem.*; 15, 237 (1836).

El hecho de que la cantidad de catalizador debe permanecer sin cambiar al final de la reacción no implica que éste no participe en la reacción química a medida que la reacción procede. A través del desarrollo del conocimiento químico se ha descubierto que durante el proceso el catalizador forma un complejo con la sustancia reaccionante llamada sustrato. En el caso de existir más de un sustrato, el complejo envuelve dos o más moléculas de sustratos combinadas con el catalizador. Estos complejos son formados como intermediarios y se descomponen para dar los productos de la reacción con la regeneración de la molécula catalizadora. Así, en la catálisis ácida se forma un complejo intermediario, envolviendo el sustrato y un ión hidrógeno, que subsecuentemente reacciona (podría ser con el solvente) liberando el ión hidrógeno y formando los productos de reacción.

Como el catalizador permanece sin cambiar al final de la reacción, no brinda ninguna cantidad de energía al sistema, situación que, de acuerdo a la termodinámica no deberá influenciar la posición de equilibrio. Recordando que la constante de equilibrio es la razón entre las constantes de velocidad de las reacciones directa e inversa, nos damos cuenta que el catalizador deberá influenciar las dos reacciones, directa e inversa, en la misma proporción. Esta conclusión ha sido verificada experimentalmente<sup>2</sup>.

2. *Mcarron, S. H. and La Mer, V. K.; J. Am. Chem. Soc.; 61, 2018 (1939).*  
*Alberty, R. A. and Bock, H. M.; J. Am. Chem. Soc.; 75, 1921 (1953).*

Las dos leyes más generales de la catálisis son<sup>3</sup>:

- i) La velocidad instantánea del cambio químico es proporcional a la concentración del catalizador.
- ii) La energía de activación de la reacción catalizada es menor que la correspondiente a la reacción no-catalizada.

Aplicaremos la primera de estas dos leyes a la catálisis en solución.

Si una reacción no catalizada  $A \longrightarrow P$  es acompañada por las reacciones catalizadas  $A + B \longrightarrow P + B$  y  $A + D \longrightarrow P + D$ , la velocidad instantánea del cambio químico es

$$v = k_0 C_A + k_B C_B C_A + k_D C_D C_A$$

en donde las  $C_i$  son las concentraciones,  $k_0$  una constante de primer orden y las constantes de segundo orden  $k_B$  y  $k_D$  son conocidas como los coeficientes catalíticos correspondientes a B y D.

Como para toda reacción de primer orden

$$k_1 = \frac{v}{C_A}$$

3. Moelwyn, Hughes.; *Physical Chemistry*.; 1257 - 1259.; *Second Edition*, Mc Millan Co. (1964).

tenemos que

$$k_1 = k_0 + k_B C_B + k_D C_D$$

en general

$$k_1 = k_0 + \sum k_i C_i \quad \text{--- 5.1}$$

Para solutos reaccionando en agua, existen al menos tres procesos posibles, que segun la ecuacion 5.1 nos brindan la siguiente expresion para la constante de velocidad:

$$k_1 = k_0 + k_H C_H + k_{OH} C_{OH} \quad \text{--- 5.2}$$

La segunda ley se ilustra a continuacion: Un catalizador incrementa la velocidad de una reaccion incrementando el numero de conversiones de moleculas de reaccionante a moleculas de producto que suceden en la unidad de tiempo. La velocidad de una reaccion quumica esta determinada por la magnitud de la energua de activacion, de acuerdo a la expresion de Arrhenius:

$$k = A e^{-E_A/RT} \quad \text{--- 5.3}$$

donde  $k$  es la constante de velocidad,  $E_A$  la energua de activacion y  $A$  es una constante que usualmente es conocida como factor de frecuencia. Entonces, el papel del catalizador consiste en disminuir, de alguna manera, el valor de la energua de activacion para incrementar la velocidad de la reaccion. Esta situacion se ilustra en el -

diagrama de energía para la descarboxilación del ión oxalacetato catalizada y no catalizada mostrado en la siguiente figura .

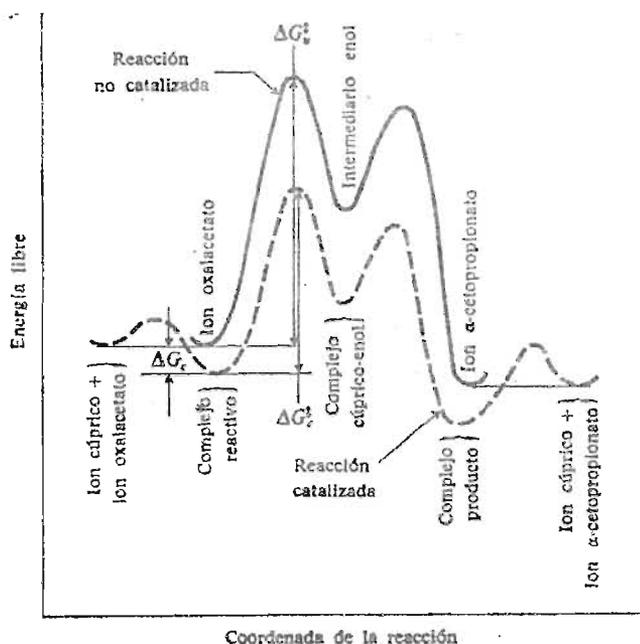


Figura 10 . Diagrama esquemático de energía libre para la descarboxilación del ión oxalacetato. La línea a trazos representa la reacción catalizada por ión cúprico.

Se conocen varias maneras mediante las cuales los catalizadores efectúan la disminución de energía de activación<sup>4</sup>:

- i) Cambiando la distribución de energía interna.
- ii) Brindando un acercamiento de los reactantes.

4. Moelwyn . Hughes.; *Chemical Statics and Kinetics of Solutions.* 342. - 344.; Academic Press. London. (1971).

iii) Rompiendo un enlace en uno de los reactantes.

iv) Alterando la estructura de uno de los reactantes.

Resulta conveniente clasificar las reacciones catalizadas de acuerdo a si éstas ocurren en una sola fase (homogéneas) o en dos fases (heterogéneas). En este artículo además de discutir algunos principios generales de la catálisis, veremos lo particular al estudiar un caso especial de catálisis homogénea: la catálisis ácida en la inversión de la sacarosa.

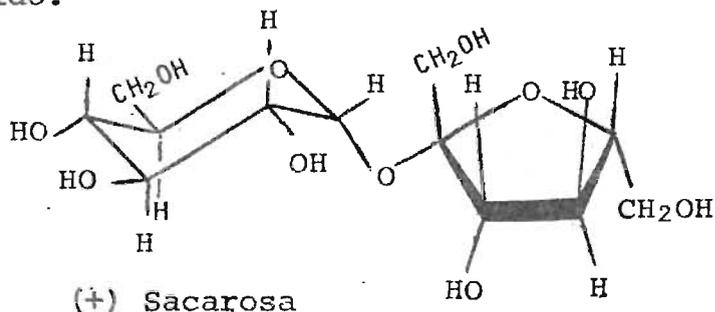
La catálisis por ácidos y bases es extraordinariamente común en las reacciones químicas. Incluso los complejos catalizadores bioquímicos, las enzimas, utilizan la catálisis por ácidos y bases.

De las definiciones que se han dado sobre ácidos y bases, la más conveniente para nuestros propósitos es la que fué dada por Brønsted en Dinamarca y Lowry en Inglaterra en 1923. Implícita en esta definición está la admisión de que el protón, no existe como una especie química separada, sino que está siempre unido a alguna otra molécula o ión. En realidad el ión hidronio es también una representación simplificada del verdadero estado de los hechos puesto que se sabe que está muy fuertemente asociado con otras tres moléculas de agua por lo menos.

Las primeras investigaciones en cinéticas catalizadas por ácidos y bases fueron llevadas a cabo al mismo

tiempo que la teoría de la disociación electrolítica. La inversión de la sacarosa y la hidrólisis de ésteres fueron las reacciones más estudiadas. Ostwald<sup>5</sup> y Arrhenius<sup>6</sup> establecieron que la habilidad de un ácido para catalizar estas reacciones es independiente de la naturaleza del anión pero es aproximadamente proporcional a la conductividad eléctrica. De acuerdo a la teoría desarrollada por ellos, la conductividad de un ácido es una medida de la concentración de iones hidrógeno. Así que los únicos responsables de la catálisis son los iones hidrógeno. Similarmente fué demostrado que para la catálisis básica las especies activas son los iones hidróxido.

La hidrólisis de la sacarosa es un caso particular de la hidrólisis de un acetal catalizada por ácidos. La sacarosa es nuestro común azúcar de mesa, obtenida de la caña de azúcar. Químicamente es un disacárido constituido por una unidad de D-fructosa y una unidad de D-glucosa, como no hay grupo carbonilo "libre" es a la vez D-glucósido y D-fructósido.



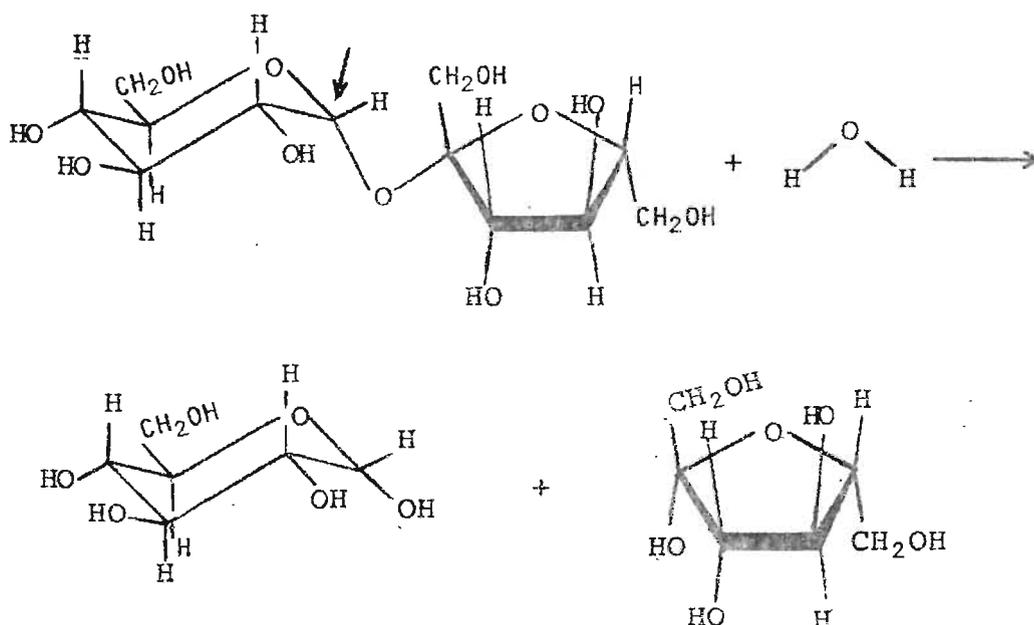
$\alpha$  - D - glucopiranosil  $\beta$  - D - fructofuranósido  
 $\beta$  - D - fructofuranosil  $\alpha$  - D - glucopiranosido.

5. Ostwald, W.; *J. Prakt. Chem.*; 30, 39 (1884)

6. Arrhenius, S.; *Z. Physik. Chem.*; 2, 495 (1888).

Cuando la (+)-sacarosa es hidrolizada en ácido acuoso diluido rinde cantidades iguales de D-(+)-glucosa y D-(-)-fructosa. Aunque la sacarosa tiene una rotación específica de  $+66.5^\circ$  y la D-(+)-glucosa posee una de  $+52.7^\circ$ , la D-(-)-fructosa tiene una gran rotación específica de  $-92.4^\circ$  resultando un valor neto negativo para la rotación de la mezcla al alcanzar el equilibrio. Este fenómeno es conocido comúnmente como inversión de la sacarosa y la mezcla levorrotatoria obtenida como azúcar invertida.

La reacción neta de la hidrólisis de la sacarosa, es la siguiente:

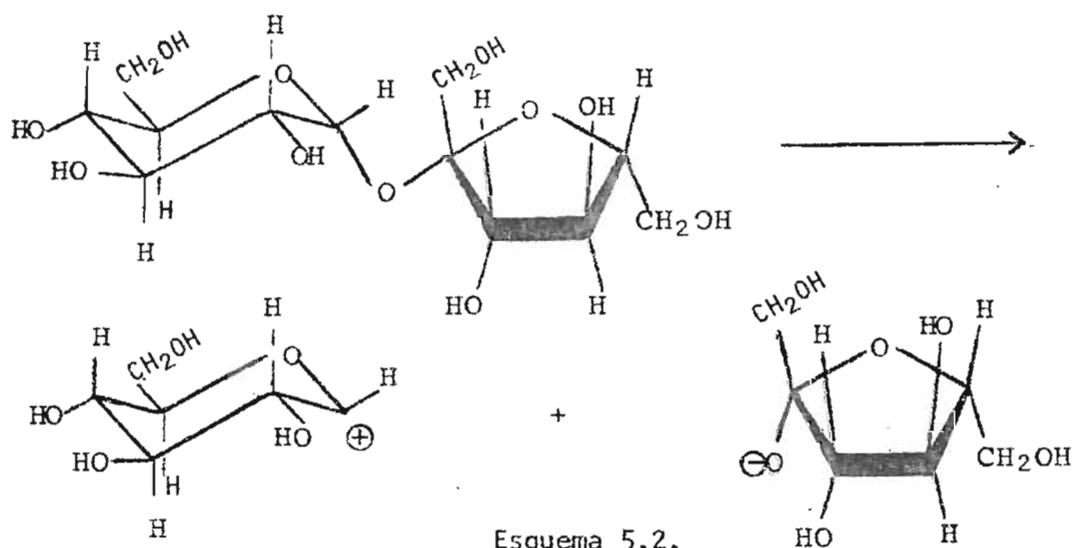


Esquema 5.1.

en donde el enlace entre el carbono acetal (indicado por la flecha) y el átomo de oxígeno se hidroliza y se añade una molécula de agua a ambos fragmentos. El resultado ne

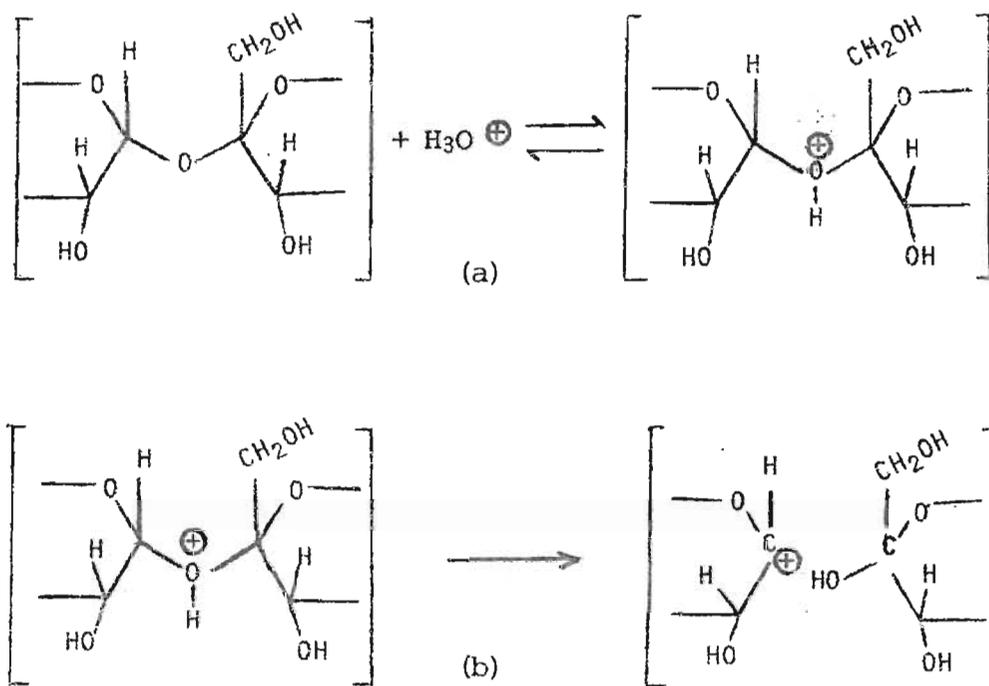
to es que se rompen dos enlaces y se forman dos nuevos enlaces. La rotura y formación de estos cuatro enlaces requiere considerable energía y no sucede directamente. En lugar de ello, la reacción probablemente sucede en cuatro pasos, un paso para cada enlace que es producido o roto. El más lento de estos pasos determina la velocidad de reacción. El ión hidronio cataliza la reacción solayando el paso más lento a través de una nueva reacción que requiera menos energía.

El paso más lento de esta reacción es el primero, la rotura del enlace entre carbono y oxígeno en la molécula de la sacarosa:



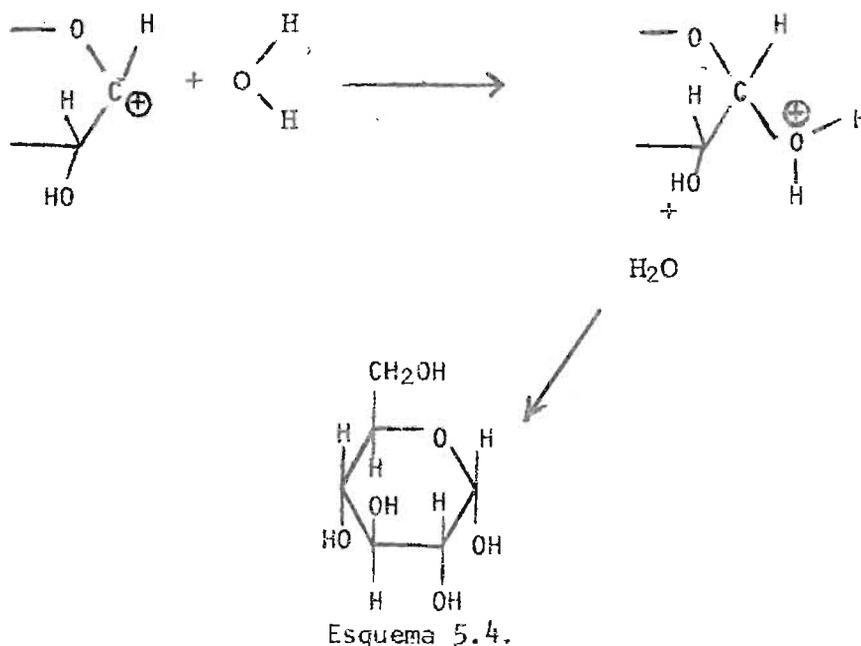
El ión hidronio cataliza la hidrólisis de la sacarosa suministrando una vía ligeramente diferente para la rotura del enlace C-O, una reacción de energía considerablemente menor. El ión hidronio (producido en solución - al añadir un ácido fuerte tal como el ácido sulfúrico) -

transfiere un protón al átomo de oxígeno de la sacarosa como se muestra en el esquema 5.3 y el enlace carbono-oxígeno de esta nueva molécula protonada se rompe más fácilmente que en una molécula no protonada. (Solo se muestra la parte de la molécula que reacciona).



Esquema 5.3.

El fragmento que resulta de la ruptura del enlace, en el cual el átomo de carbono está cargado positivamente, reacciona rápidamente con una molécula de agua y el producto de esta reacción transfiere un protón a otra molécula de agua:



La razón de que observemos catálisis por ión hidronio en la hidrólisis de la sacarosa es que el enlace carbono-oxígeno en la sacarosa protonada (esquema 5.3.b) se rompe más fácilmente que en la sacarosa no protonada, (esquema 5.2). La presencia de la carga positiva en la molécula protonada hace que la probabilidad de encontrar el par electrónico del enlace en las cercanías del átomo de oxígeno aumente de tal manera que el proceso de rotura del enlace carbono-oxígeno, que implica una transferencia completa de este par electrónico al átomo de oxígeno, involucra un gasto de energía menor que el correspondiente a la rotura del mismo enlace en la molécula no protonada.

Aún en la hidrólisis catalizada de la sacarosa, el paso determinante de la velocidad de reacción es la rotura

ra del enlace carbono-oxígeno. Por consiguiente la expresión de velocidad será:

$$v = k [SH^{\oplus}] \quad \text{--- 5.4}$$

donde  $SH^{\oplus}$  : sacarosa protonada.

De la constante de equilibrio para la reacción inversa de la mostrada en el esquema 5.3.a:

$$k_a = \frac{[S][H_3O^{\oplus}]}{[SH^{\oplus}]} \quad \text{--- 5.5}$$

tenemos que

$$[SH^{\oplus}] = \frac{[S][H_3O^{\oplus}]}{k_a} \quad \text{--- 5.6}$$

sustituyendo 5.6 en 5.4 encontramos que:

$$v = \frac{k}{k_a} [S][H_3O^{\oplus}]$$

$$v = k_{H^{\oplus}} [S][H_3O^{\oplus}] \quad \text{--- 5.7}$$

En cualquier reacción, para una concentración dada de catalizador, parte del sustrato reaccionará a través del proceso no catalizado y el resto a través del proceso catalizado. La ecuación 5.7 nos representa la velocidad del proceso catalizado, la velocidad total será:

$$v = k_0 [S] + k_{H^+} [H_3O^+] [S] \quad \text{--- 5.8}$$

$$v = k_0 + k_{H^+} [H_3O^+] [S] \quad \text{--- 5.9}$$

como el catalizador no se consume durante la reacción, su concentración permanecerá constante y la reacción será de pseudoprimer orden

$$v = k_{\text{aparente}} [S] \quad \text{--- 5.10}$$

$$\text{en donde: } k_{\text{ap}} = k_0 + k_{H^+} [H_3O^+] \quad \text{--- 5.11}$$

Es decir que si corremos la cinética a diferentes concentraciones de catalizador y graficamos las constantes observadas ( $k_{\text{ap}}$ ) contra las concentraciones de iones hidronio, de acuerdo a la ecuación 5.11 obtendremos una línea recta para la cual el intercepto será  $k_0$  (la constante de la reacción no catalizada) y la pendiente nos dá el valor de  $k_{H^+}$ , constante conocida como coeficiente catalítico del ión hidronio. Hay que tomar en cuenta que las constantes de velocidad aumentan con la temperatura (ver ecuación 5.3), por lo tanto las rectas resultarán diferentes al variar la temperatura; de tal manera que el coeficiente catalítico del ión hidronio para la inversión de la sacarosa variará con la temperatura.

Ha sido bien establecido que en la hidrólisis de la sacarosa, cuando el agua está presente en gran exceso, la reacción sigue una cinética de primer orden con res-

pecto a la sacarosa<sup>7</sup>. Según se ha dicho tanto la sacarosa como sus productos de hidrólisis son ópticamente activos<sup>8</sup>, de tal manera que el progreso de la reacción puede ser fácilmente seguida midiendo el ángulo de rotación de la luz polarizada. En el artículo §3 encontramos que la ecuación integrada para una reacción de primer orden es la siguiente:

$$2.303 \log \frac{a}{(a - x)} = kt \quad \text{--- 5.12}$$

En nuestro caso particular:

$a$  = concentración inicial de sacarosa.  
 $(a-x)$  = concentración de sacarosa en el tiempo t.

Si  $\alpha_0$  y  $\alpha_\infty$  son los ángulos de rotación, incluyendo los signos correctos, al comienzo y cuando la reacción es completa respectivamente y  $\alpha_t$  es el valor de la rotación en el tiempo t, entonces  $(\alpha_0 - \alpha_\infty)$  será proporcional a la concentración inicial de sacarosa, de acuerdo a las ecuaciones 4.25 y 4.26, y  $(\alpha_t - \alpha_\infty)$  será proporcional a  $(a - x)$  cantidad de sacarosa no transformada. La ecuación 5.12 puede escribirse:

7. De Souza, Arthur.; *Inversión de la Saccharose est Sans Doute une Reaction du Premier Ordre.*; Rev. Fac. Cien.; Univ. Lisboa., 2° Ser, B, 3, 181 - 190 (1954).
8. Una discusión detallada de este fenómeno se encuentra en el artículo §4.

$$2.303 \log \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} \quad \text{--- 5.13}$$

La constante de reacción aparente para concentración de catalizador y temperatura determinados es obtenida a partir de la pendiente de la línea recta resultante de graficar  $\log (\alpha_0 - \alpha_\infty) / (\alpha_t - \alpha_\infty)$  contra el tiempo. De la ecuación 5.13 puede verse que la pendiente  $m$  obtenida de la gráfica será igual a

$$m = - \frac{k_{ap}}{2.303}$$

de donde

$$k_{ap} = - 2.303 m \quad \text{--- 5.14}$$

En la parte experimental de este artículo determinaremos las constantes aparentes de velocidad para la hidrólisis ácida de la sacarosa para varias concentraciones de catalizador y varias temperaturas y de acuerdo a la ecuación 5.11 graficaremos las constantes aparentes contra la concentración del catalizador ; determinando, mediante la evaluación de la pendiente, el coeficiente catalítico para el ión hidronio, para cada temperatura.

## 5.2. PARTE EXPERIMENTAL.

1. 20 ml de sacarosa al 20 % (p/V) en agua y 5 ml de ácido sulfúrico 0.025N se colocan en un balón volumétrico de 100 ml y se afora con agua.
2. En el menor tiempo posible se lee la rotación de la luz polarizada, y se continúa leyendo cada 5 minutos durante media hora. El valor del ángulo de rotación para un tiempo infinito ( $\alpha_{\infty}$ ) se mide 24 horas después de iniciada la reacción y luego de mantener la mezcla de reacción a 80°C durante 10 minutos.
3. Con los datos obtenidos en la etapa 2 se grafica  $\log \frac{(\alpha_t - \alpha_{\infty})}{(\alpha_0 - \alpha_{\infty})}$  vs.  $t$  y se obtiene la gráfica mostrada en la figura 11. De la pendiente de la gráfica resultante y utilizando la ecuación 5.14, se obtiene la constante aparente para la hidrólisis de la sacarosa a temperatura ambiente (debe anotarse).
4. Las etapas 1, 2 y 3 se realizan nuevamente para diferentes concentraciones de  $H_2SO_4$ : 0,05N, 0,1N, 0,15N. Manteniendo la temperatura constante.
5. Se repiten las etapas 1, 2, 3 y 4 para diferentes temperaturas del rango 40 - 50 °C.
9. *Antes de realizar las mediciones es necesario conocer el funcionamiento del polarímetro. En la parte experimental del artículo 54 se encuentra descrito brevemente.*

6. Para cada temperatura de reacción se grafican los valores de constantes aparentes obtenidos en la etapa 4 contra la normalidad del ácido sulfúrico. De acuerdo a la ecuación 5.11 el coeficiente catalítico puede determinarse a partir de la pendiente de la mejor recta que se adecúe a los datos experimentales (corrección por mínimos cuadrados). Resultados típicos se muestran en la figura 12.

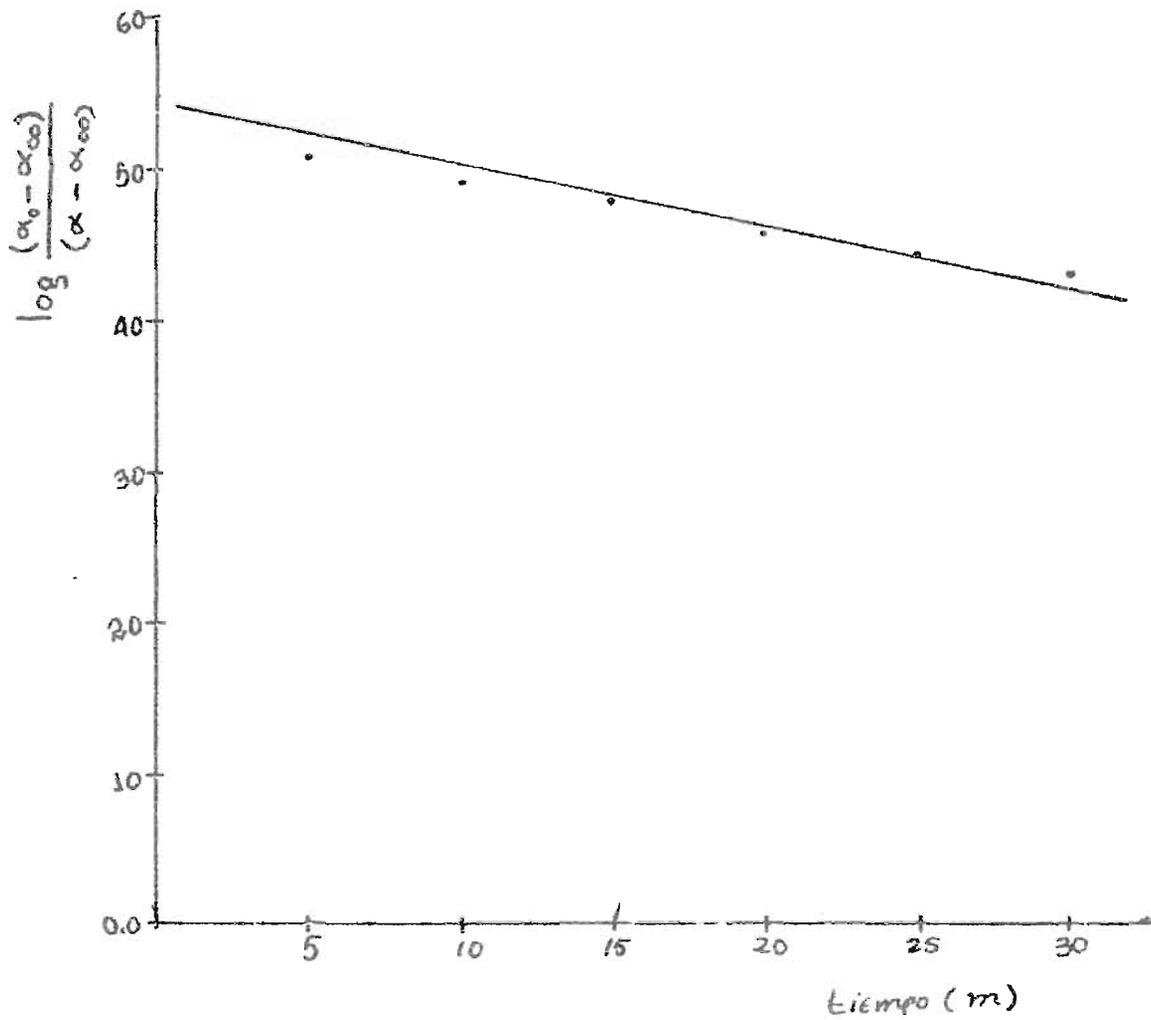


Figura 11. Gráfica del  $\log \frac{(\alpha_0 - \alpha_{\infty})}{(\alpha - \alpha_{\infty})}$  contra el tiempo en minutos. Estos resultados corresponden a una concentración de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1.25 \times 10^{-3}$  N a  $40^\circ \text{C}$ .

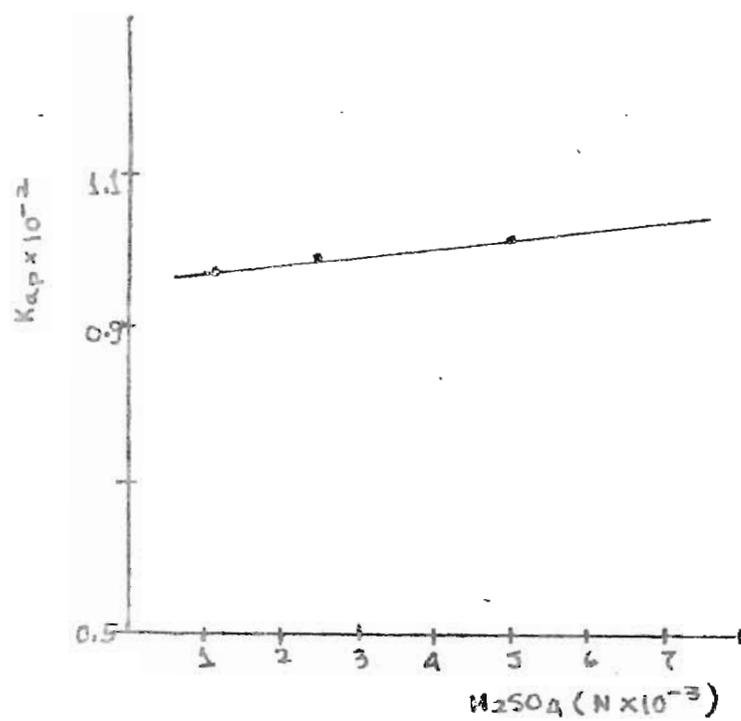


Figura 12. Representa la gráfica de valores de  $k_{ap}$  (eje y) contra concentraciones diferentes de  $H_2SO_4$  (eje x) a  $40^\circ C$ .

### 5.3 GUIA DE LECTURA Y DISCUSION.

1. Investigue el mecanismo de formación de los compuestos conocidos como acetales.
2. Investigue la derivación de la expresión de Arrhenius.
3. Sugiera un mecanismo para la conversión, catalizada por ácido, de un hemiacetal a acetal.
4. Explique por qué los ácidos anhídros favorecen la formación de acetales, mientras que los ácidos acuosos producen su hidrólisis.
5. ¿Cómo justifica las siguientes diferencias en la facilidad de hidrólisis?
 

a)	$RC(OR')_3$	$\gg$	$RCH(OR')_2$	$\gg$	$RCH_2OR'$
	un orto éster		un acetal		un éter
- |    |               |       |              |       |               |
|----|---------------|-------|--------------|-------|---------------|
| b) | $R_2C(OR')_2$ | $\gg$ | $RCH(OR')_2$ | $\gg$ | $H_2C(OR')_2$ |
|    | un acetal     |       | un acetal    |       | un formal     |
6. Investigue la participación del solvente (agua) en la catálisis planteada.
7. Escriba un mecanismo para la hidrólisis ácida de la maltosa.
8. Mencione mecanismos de activación de los catalizadores negativos.
9. Investigue la importancia de la catálisis heterogénea, en el proceso de craqueo del petróleo.

10. Investigue como están relacionadas la catálisis heterogénea y la catálisis enzimática.
11. ¿Qué conclusiones pueden obtenerse del gráfico presentado en la figura 11 ?
12. Que significado químico tiene la pendiente de la gráfica mostrada en la figura 12.

SECCIÓN III.

ESTUDIOS

ESPECTROSCOPICOS.

## INTRODUCCION.

La espectroscopía infrarroja es un arma muy valiosa para el análisis químico, especialmente el orgánico. Fundamentalmente consiste en la interacción de radiación electromagnética con las uniones entre los átomos que componen las moléculas, resultando éstas alteradas en sus movimientos vibracionales. La radiación infrarroja se refiere a una parte del espectro electromagnético situada entre la luz visible y la región de las microondas, siendo de mayor importancia para el químico orgánico la porción comprendida en el intervalo cerrado:  $4000 \text{ cm}^{-1}$  -  $666 \text{ cm}^{-1}$ .

Es de notarse que aún una molécula muy simple puede brindar un espectro complejo. El químico se aprovecha de esa complejidad comparando el espectro de una sustancia desconocida con los espectros de sustancias conocidas, los cuales en la actualidad se encuentran archivados en una cantidad enorme. La correlación pico a pico es una evidencia excelente para la identidad de la muestra.

Como toda espectroscopía, posee dos parámetros a medirse: la frecuencia de absorción y la intensidad de luz absorbida. En esta sección utilizamos la frecuencia de absorción para detectar la presencia de uniones de hidrógeno (puentes de hidrógeno) y la medida de intensidad (utilizando la ley de Beer) para determinar la composición de una mezcla cetoenólica. Los fundamentos teóricos se tratan con suficiente detalle en el artículo §6.

## §6. CONSTANTE DE FUERZA DEL SISTEMA C-H,

Objetivo. Determinar la constante de fuerza del enlace C-H (en el cloroformo) a partir de estudios teóricos y con ayuda de datos experimentales.

### 6.1 TEORIA.

La energía total de una molécula consiste de la combinación de la energía cinética y potencial de todas las partículas que la constituyen. El cero arbitrario de energía se toma usualmente cuando los electrones y los núcleos están separados infinitamente y permanecen sin movimiento. Relativamente a este cero la molécula posee energía traslacional, rotacional, vibracional y electrónica. Frecuentemente estamos interesados en el movimiento relativo al centro de masas de la molécula, de tal manera que definiremos la energía interna total como

$$E_{IT} = E_{rot} + E_{vib} + E_{elec} \quad \text{---6.1}$$

Esta separación es puramente a nivel de conocimiento, la vibración y la rotación no son precisamente separables, ni hay estados electrónicos separables del movimiento de los núcleos. Sin embargo podemos en principio, estudiar separadamente estas energías resolviendo la ecuación de Schrodinger apropiada para cada tipo de movimiento. El acoplamiento entre esos movimientos requiere estudios más avanzados.

Aunque el conocimiento completo de la espectroscopía requiere el estudio de varios volúmenes, en este artículo se tratará sobre un tipo determinado de espectroscopía, la infrarroja; derivando las ecuaciones más importantes que nos brinden información estructural acerca de las moléculas. Siendo el deseo natural del químico poseer conocimiento estructural sobre su objeto, la razón para el estudio de los espectros moleculares.

Todos los tipos de espectroscopía consisten fundamentalmente, en la interacción entre la partícula, átomo o molécula a ser estudiada y la radiación electromagnética, involucrando una absorción o emisión de radiación por la muestra estudiada. Sabemos que la radiación electromagnética no es más que campos vectoriales eléctricos y magnéticos oscilantes que se propagan a través del espacio, entonces, para que una molécula absorba energía de una onda electromagnética, debe interactuar de alguna manera con el campo eléctrico o el magnético que la onda transporta. En la mayoría de los tipos de espectroscopía, la interacción de interés es con el campo eléctrico, existiendo no obstante, algunas espectroscopías fundamentadas en la interacción con el campo magnético.

Dependiendo de la región del espectro a que pertenece la radiación que se hace interactuar con la materia tendremos diversas clases de espectroscopía: de resonancia magnética nuclear (radiofrecuencia), resonancia del spin del electrón (microondas), rotacional (microondas e infrarrojo lejano), vibracional (infrarrojo), electrónico (ultravioleta y visible), Mössbauer (gamma). En todas

estas espectroscopías que corresponden a diferentes frecuencias involucran también diferentes cantidades de energía intercambiada, de tal manera que los efectos que produzcan dichas absorciones en las moléculas, se verán reflejados en las diversas clases de energías, así vemos, que para alterar la energía electrónica se necesita luz más energética (visible, ultravioleta) que para variar la energía vibracional (infrarroja) y esta a su vez, mayor que para cambiar la energía rotacional de la molécula (microondas, infrarrojo lejano).

Cualquier vibración de una molécula poliatómica puede ser considerada como una superposición de sus modos normales de vibración, cada uno de los cuales envuelve la oscilación de cada átomo en la molécula. El espectro infrarrojo observado refleja cambios en las energías vibracionales y las bandas observadas pueden asociarse con modos normales particulares. En muchos casos un modo normal puede aproximadamente atribuirse al estiramiento de un enlace particular o a la deformación de un grupo dado. Este es el caso del estiramiento C-H, el átomo de hidrógeno, por ser más ligero, es el que lleva a cabo la mayor parte del movimiento en esta vibración y el modo se considera localizado en este enlace. Esta idea se apoya en la constancia notoria de las frecuencias características de los enlaces C-H y ha sido demostrada recientemente en forma teórica por Bernstein<sup>1</sup>.

1. Bernstein, R. J. ; *Spectrochim Acta.*, 18, 161 (1962).

Entonces, una molécula que sólo posee un enlace C-H, como el cloroformo, es un ejemplo excelente para un estudio cuantitativo, puesto que el estiramiento puede considerarse formalmente como el caso diatómico.

Los núcleos del modelo diatómico no se encuentran rígidamente separados una distancia  $r_e$ , sino que se mueven en la dirección del eje  $r$  que los une, bajo el potencial debido a su mutua repulsión eléctrica y al efecto de la presencia de los electrones.

La relación entre la energía potencial del sistema y la distancia que separa los núcleos, se muestra en la siguiente figura (línea continua)<sup>2</sup>

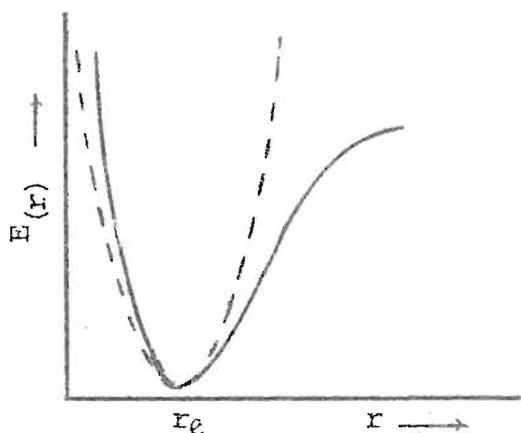


Figura. 13. Representación gráfica de la relación de energía potencial y la distancia que separa a los núcleos en un sistema diatómico.

Aunque los movimientos vibracionales de un enlace en una molécula se realizan en dimensiones tan pequeñas

2. La Paglia, S. R.; *Introduction to Quantum Chemistry*, 203., Harper and Row, Publishers., New York (1971).

del espacio, correspondiendo por tanto, a la mecánica - cuántica su estudio; debemos primeramente conocer la ecuación clásica que nos representa la energía del sistema : función de Hamilton, para encontrar el operador mecano-cuántico apropiado (Hamiltoniano).

Entonces, desde el punto de vista clásico veremos en primera aproximación las oscilaciones que ocurren con pequeños desplazamientos respecto a la posición de equilibrio  $r_0$ , donde, tal como se muestra en la figura 13, el gráfico de la función de energía potencial se aproxima a una parábola centrada en  $r_0$  (línea punteada), esta aproximación se conoce como oscilador armónico. Esta forma muy corriente del movimiento de los sistemas mecánicos - (v. gr: dos masas puntuales unidas por un resorte) consiste en pequeñas oscilaciones de un sistema alrededor de su posición de equilibrio estable.

Un sistema está en equilibrio estable cuando su energía potencial,  $U(r)$ , es mínima, el valor de  $r$  correspondiente a la posición de equilibrio ( $r_0$ ) de nuestro sistema (un enlace diatómico) se muestra en la figura 13; Cuando esta distancia internuclear ( $r$ ) es alterada, aparece una fuerza  $-dU/dr$ , que tiende a devolver al sistema a la situación de equilibrio.

De la figura 13, puede verse que para oscilaciones pequeñas la relación entre la energía potencial y la distancia internuclear puede expresarse mediante la ecuación de una parábola:

$$U(q) = \frac{1}{2} Kq^2 = v \quad \text{--- 6.2}$$

donde  $q = r - r_e$  : es el desplazamiento con respecto a la distancia internuclear de equilibrio en coordenada generalizada.

El sistema estudiado es el "clásico de dos cuerpos" que se puede reducir al movimiento de una partícula en un campo central, cuya masa es la masa reducida del sistema:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad \text{--- 6.3}$$

Para nuestro caso especial:

$m_1$  = masa del átomo de carbono.

$m_2$  = masa del átomo de hidrógeno.

y la energía cinética vendrá expresada:

$$T = \frac{1}{2} \mu \dot{q}^2 \quad \text{--- 6.4}$$

donde:

$\dot{q}$  = derivada de  $q$  respecto al tiempo.

La función de Lagrange  $L(q, \dot{q})$  es definida como<sup>3</sup>:

$$L = T - V \quad \text{--- 6.5}$$

$$L = \frac{1}{2} \mu \dot{q}^2 - \frac{1}{2} Kq^2 \quad \text{--- 6.6}$$

3. Landau y Lifshitz.; *Mecánica, Curso de Física Teórica.*; 9., Editorial Reverté S. A., Barcelona (1970).

La ecuación de movimiento correspondiente a esa función se obtiene aplicando a este lagrangiano las ecuaciones de lagrange<sup>4</sup>.

$$\frac{d}{dt} (\mu \dot{q}) + Kq = 0 \quad \text{--- 6.7}$$

de donde

$$\ddot{q} = - \frac{K}{\mu} q \quad \text{--- 6.8}$$

$\ddot{q}$  = segunda derivada de  $q$  con respecto al tiempo.

Esta última es la ecuación para el movimiento armónico simple, cuya solución es conocida<sup>5</sup>:

$$q = A \cos \left[ \left( \frac{K}{\mu} \right)^{1/2} t \right] \quad \text{--- 6.9}$$

El período del oscilador,  $\tau$ , es el tiempo requerido para una oscilación completa y es igual al recíproco de la frecuencia del oscilador. Si  $t$  se incrementa a partir de un valor inicial  $t_0$  al valor  $t_0 + \tau$ ,  $q$  debe permanecer sin cambiar. Esto es verdad, solamente si el argumento del coseno es incrementado por  $2\pi$ . Entonces tendremos:

$$\begin{aligned} q_0 = q_{\tau} &= A \cos \left[ \left( \frac{K}{\mu} \right)^{1/2} t_0 \right] \\ &= A \cos \left[ \left( \frac{K}{\mu} \right)^{1/2} (t_0 + \tau) \right] \quad \text{--- 6.10} \end{aligned}$$

4. Landau y Lifshitz ., *Obra citada.*, pp. 2-3.

5. Esta solución puede verse en cualquier libro básico de ecuaciones diferenciales.

$$y \quad 2\pi = \tau \left[ \frac{K}{\mu} \right]^{1/2} \quad \text{---6.11}$$

$$\text{Por lo tanto} \quad \omega_e = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{2\pi} \left[ \frac{K}{\mu} \right]^{1/2} \quad \text{----6.12}$$

Entonces, la frecuencia de un oscilador es proporcional a la raíz cuadrada de la CONSTANTE DE FUERZA Y al recíproco de la raíz cuadrada de la masa reducida.

Para resolver el problema mecano-cuántico, primeramente escribiremos la función de Hamilton, y luego transformaremos al operador mecano-cuántico apropiado.

La función de Hamilton nos representa la energía total del sistema en función de las coordenadas y los momentos.

$$H = T + V \quad \text{--- 6.13}$$

en nuestro caso

$$H = \frac{1}{2\mu} P_q^2 + \frac{1}{2} Kq^2 \quad \text{--- 6.14}$$

en donde:

$$P_q = \mu \dot{q} \quad \text{--- 6.15}$$

El operador mecano-cuántico correspondiente es llamado operador Hamiltoniano:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad \text{--- 6.16}$$

$\hat{T}$  : representa el operador mecano-cuántico para la energía cinética<sup>6</sup>

$$\hat{T} = - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \quad \text{--- 6.17}$$

$\hat{V}$  : resulta ser una función de las coordenadas que nos representa la energía potencial.

Para el oscilador armónico unidimensional:

$$\hat{T} = - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dq^2} \quad \text{--- 6.18}$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \quad , \quad \mu$$

$$\hat{V} = \frac{1}{2} Kq^2 \quad \text{--- 6.19}$$

Entonces:

$$\hat{H} = - \frac{\hbar^2}{2\mu dq^2} + \frac{1}{2} Kq^2 \quad \text{--- 6.20}$$

Para encontrar los valores de energía permitidos y las funciones de onda que representan al sistema, se debe resolver la ecuación de Schrödinger correspondiente:

$$- \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\psi}{dq^2} + \frac{1}{2} Kq^2\psi = E\psi \quad \text{--- 6.21}$$

6. Hanna, Melvin.; *Quantum Mechanics in Chemistry.*; 43 - 44.; W. A. Benjamin.; New York.

Reordenando la ecuación 6.21, la podemos escribir en la siguiente forma:

$$\frac{d^2\psi}{dq^2} + (\alpha - \beta^2q^2) = 0 \quad \text{--- 6.22}$$

en donde:

$$\alpha = \frac{2\mu E}{\hbar^2} \quad \text{y} \quad \beta^2 = \frac{\mu K}{\hbar^2} \quad \text{--- 6.23}$$

Para resolver la ecuación 6.22, haremos la sustitución:

$$\xi = \sqrt{\beta}q$$

entonces:

$$\frac{d^2}{dq^2} = \beta \frac{d^2}{d\xi^2} \quad \text{--- 6.24}$$

y la ecuación 6.22 se convierte en:

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} + \left[ \frac{\alpha}{\beta} - \xi^2 \right] \psi = 0 \quad \text{--- 6.25}$$

Como  $\psi$  debe ser normalizable, es necesario que tienda a cero para valores grandes de  $\xi$ . La forma asintótica de 6.25 para  $\xi \rightarrow \infty$  es:

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} - \xi^2\psi = 0 \quad \text{--- 6.26}$$

puesto que  $\frac{\alpha}{\beta}$  es despreciable frente a  $\xi \rightarrow \infty$ .

La solución general de la ecuación 6.25 es:

$$\psi = Ae^{\xi^2/2} + Be^{-\xi^2/2} \quad \text{--- 6.27}$$

Si la función 6.27 debe estar acotada cuando  $\xi \rightarrow \infty$ , se debe tomar  $A = 0$ ; así, para  $\xi$  muy grande, la función propia deberá tener la forma:

$$\psi(\xi) = Be^{-\xi^2/2} \quad \text{--- 6.28}$$

lo anterior sugiere la búsqueda de soluciones a la ecuación 6.25, de la forma:

$$\psi(\xi) = H(\xi) e^{-\xi^2/2} \quad \text{--- 6.29}$$

donde  $H(\xi)$  es una función que hay que determinar. Sustituyendo 6.29 en 6.25 resulta, después de simplificar, que  $H(\xi)$  es solución de la ecuación diferencial:

$$H'' - 2\xi H' + \left(\frac{\alpha}{\beta} - 1\right)H = 0 \quad \text{--- 6.30}$$

(las primas designan derivadas respecto a  $\xi$ ).

Expresando  $H$  mediante una serie de potencias:

$$H(\xi) = a_0 + a_1\xi + a_2\xi^2 + \dots = \sum a_p \xi^p \quad \text{--- 6.31}$$

de modo que

$$H'(\xi) = a_1 + 2a_2\xi + 3a_3\xi^2 + \dots = \sum p a_p \xi^{p-1}$$

$$y \quad \xi H(\xi) = \sum p a_p \xi^p$$

$$H'' = 2a_2 + 6a_3\xi + \dots = \sum p(p-1)a_p \xi^{p-2}$$

$$H'' = \sum (p+2)(p+1)a_{p+2} \xi^p$$

sustituyendo los valores encontrados en 6.30 y agrupando términos de igual potencia de  $\xi$ :

$$\sum p \left[ (p+2)(p+1)a_{p+2} - 2pa_p + \left( \frac{\alpha}{\beta} - 1 \right) a_p \right] \xi^p = 0$$

como esta expresión es una identidad en  $\xi$  es necesario que cada término, considerado individualmente, se anule. Así, encontramos la fórmula de recurrencia para los coeficientes de la serie 6.31:

$$(p+2)(p+1)a_{p+2} = \left( 2p+1 - \frac{\alpha}{\beta} \right) a_p \quad \text{--- 6.32}$$

que nos permite calcular un coeficiente de la serie conociendo el precedente. Observese que 6.32 sólo relaciona coeficientes alternos, de modo que la serie 6.31 contiene solamente potencias pares o impares. Si se calculan los coeficientes  $a_p$  empleando 6.32 y se sustituyen en 6.31, se observa que si la serie  $H(\xi)$  es infinita tiende a sintóticamente a  $e^{\xi^2}$ , de modo que  $\psi$  según la ecuación 6.29 tiende a  $e^{\xi^2}/2$  y no es por lo tanto normalizable. Luego, la condición de normalización exige que  $H(\xi)$  sea un polinomio, en lugar de una serie infinita, lo cual se obtiene si a partir de un valor de  $p = n$  se anulan todos los coeficientes. Los polinomios que resultan se llaman POLINOMIOS DE HERMITE. Haciendo  $p = n$ :

$$a_{p+2} = 0$$

En 6.32, resulta:  $\frac{\alpha}{\beta} = 2n + 1$  --- 6.33

$$n = 1, 2, 3, 4, \dots$$

para la condición de existencia de funciones normalizables, donde  $v$  es el grado del polinomio.

Las correspondientes funciones de onda normalizadas para el oscilador armónico, son entonces:

$$\psi_n(\xi) = \left[ \frac{\sqrt{\frac{\beta}{\pi}}}{2^n n!} \right] H_n(\xi) e^{-\xi^2/2} \quad \text{--- 6.34}$$

donde  $\left[ \frac{\sqrt{\frac{\beta}{\pi}}}{2^n n!} \right]$  es la constante de normalización.

Sustituyendo la ecuación 6.23 en 6.33, encontramos que:

$$E_n = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad \text{--- 6.35}$$

y de acuerdo a la ecuación 6.12:

$$E_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) h \omega_e \quad \text{--- 6.36}$$

donde la energía del sistema está restringida al conjunto discreto de valores  $1/2, 3/2, 5/2, \dots$  veces la energía  $h\nu$  asociada con la frecuencia de oscilación. Debe notarse que aún en su estado más bajo ( $n=0$ ), un oscilador

armónico mecano-cuántico posee una energía igual a  $\frac{1}{2} h\nu$ . Este es el llamado punto cero de energía vibracional. La diferencia de energía de punto cero entre los enlaces carbono-hidrógeno y carbono-deuterio, la causa fundamental del efecto isotópico usado en el estudio cinético de los mecanismos de reacción.

La población de los estados vibracionales dados en la ecuación 6.36 está gobernada por la función de distribución de Boltzman. Un cambio de estado molecular vibracional debido a la interacción con la radiación electromagnética puede ocurrir solamente si el momento dipolar de la molécula cambia durante un ciclo vibracional. De acuerdo a esta condición, el modelo del oscilador armónico predice que sólo pueden ocurrir transiciones entre niveles vibracionales adyacentes<sup>7</sup>, lo cual se expresa en la siguiente regla de selección:

$$\Delta n = \pm 1 \quad \text{--- 6.37}$$

La frecuencia ( $\nu$ ) de la radiación absorbida (ó emitida) está relacionada, entonces, con el cambio de energía de la siguiente manera:

$$\Delta E = h\nu \quad \text{--- 6.38}$$

El oscilador armónico es un modelo muy usado pero para muchos propósitos resulta inadecuado; por ejemplo, falla al no predecir la disociación que ocurre cuando una molécula alcanza la suficiente energía vibracional;

7. Díaz Peña M., *Revista Mexicana de Química Física*; 473 - 475; Editorial Alhambra, Madrid (1972).

situación que se muestra en el gráfico de la función parabólica.

Además, la regla de selección  $\Delta n = \pm 1$  no predice completamente el espectro infrarrojo observado, donde no sólo aparece la banda FUNDAMENTAL que corresponde a la transición  $\Delta n = \pm 1$ , sino también otras bandas más débiles asociadas a las transiciones  $\Delta n = \pm 2, 3, \dots$ ; para explicar estas observaciones el modelo teórico debe ser modificado de tal manera que el espectro observado se puede predecir y que la disociación molecular sea una consecuencia del modelo.

La desviación de la curva experimental de energía potencial con respecto a la curva parabólica es una medida de la anarmonicidad de la vibración. De la figura 13 resulta claro que los efectos debidos a la anarmonicidad son más importantes para valores grandes del número cuántico vibracional  $n$ .

Para tomar en cuenta la anarmonicidad de la vibración, se obtiene una función de energía potencial  $U(r)$  - por aproximación expandiendo esta función como una serie de potencias alrededor del punto  $r = r_e$ .

$$\begin{aligned}
 U(r) = & \frac{1}{0!} U^0(r_e) (r - r_e)^0 + \frac{1}{1!} U'(r_e) (r - r_e)^1 \\
 & + \frac{1}{2!} U''(r_e) (r - r_e)^2 + \frac{1}{3!} U'''(r_e) (r - r_e)^3 + \\
 & + \dots \dots \dots
 \end{aligned}$$

--- 6.39

De donde, en la aproximación del oscilador armónico se ha tomado hasta el término de orden 2:

$$U(r) = \frac{1}{2} U''(r_e) (r - r_e)^2$$

El primer término, como es constante, no se toma en cuenta pues únicamente interesan diferencias de energía potencial; el segundo término se hace cero, dado que la primera derivada de la función está evaluada en un mínimo y  $U''$  representa la constante de fuerza en el tercer término.

La función:

$$U(r) = D_e \left[ 1 - e^{-a(r-r_e)} \right]^2 \quad \text{--- 6.40}$$

propuesta por Morse<sup>8</sup> es una mejor aproximación, donde  $D_e$  es la energía de disociación del enlace y  $a$  es un parámetro que expresa el rango de convergencia en las cercanías de  $r=r_e$  para la serie correspondiente a la función 6.40.

El problema mecano-cuántico se resuelve tomando en cuenta la función de Morse para la energía potencial (ecuación 6.40), aplicando un procedimiento de aproximación llamado teoría de la perturbación<sup>9</sup>; encontrándose

8. Morse, P.M., *Phys. Rev.*; 34, 57 (1929).

9. La discusión de este aspecto se sale de los límites del texto, quedando para un nivel más elevado su resolución.

que la energía del enésimo estado vibracional es:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\omega_e - \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 h\omega_e X_e \quad \text{--- 6.41}$$

comparando 6.41 con 6.36 nos damos cuenta que el segundo término representa la anarmonicidad, denominándose  $X_e$  como la constante de anarmonicidad.

Las expresiones de frecuencia para las bandas fundamentales y sobretonos pueden obtenerse fácilmente de la ecuación 6.41 y usando las reglas de selección para el modelo de morse:

$$\Delta n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \text{ etc.}$$

$$v_{\text{fundamental}} = \omega_e (1 - 2X_e) \quad n = 0 \rightarrow 1 \quad \text{--- 6.42}$$

$$v_{\text{primer sobretono}} = 2\omega_e (1 - 3X_e) \quad n = 0 \rightarrow 2 \quad \text{--- 6.43}$$

$$v_{\text{segundo sobretono}} = 3\omega_e (1 - 4X_e) \quad n = 0 \rightarrow 3 \quad \text{--- 6.44}$$

La energía de disociación  $D_e$  se obtiene derivando la ecuación 6.41 e igualando a cero, evaluando así, la energía mínima:

$$D_e = \frac{h\omega_e}{4X_e} \quad \text{--- 6.45}$$

Tomando en cuenta la ecuación 6.12 y buscando en tablas el valor de la energía de disociación experimental se encuentra el valor de la constante de fuerza, combinando lo anterior con cualquiera de las ecuaciones 6.42, 6.43 y 6.44.

## 6.2 PARTE EXPERIMENTAL.

La obtención de los datos necesarios para la determinación de la fuerza de enlace del sistema C-H, requiere:

1. La obtención del espectro infrarrojo del cloroformo puro en condiciones de gran precisión. Estas condiciones conciernen la mejor resolución del espectrofotómetro, tiempo de barrido (se recomienda velocidad media o lenta) e incremento de la ganancia. Es necesario además, tomar en cuenta la utilización de un espesor de celda adecuado (0.1 mm es recomendable). Una celda de longitud variable es un accesorio adecuado para la obtención de este espectro<sup>10</sup>; siendo adecuadas para estos fines los cristales de NaCl o KBr. El espectro debe ser corrido en la región de 4000 a 2200  $\text{cm}^{-1}$ . El espectro mostrado en la figura 14, fué corrido bajo las condiciones mencionadas en un espectrómetro Perkin Elmer 467.
  2. Determinar la frecuencia de absorción del pico correspondiente al enlace C-H (alrededor de los 2380  $\text{cm}^{-1}$ ).
  3. Se utiliza el dato experimental reportado<sup>11</sup> de energía de enlace C-H:  $96 \pm 1$  Kcal/mol, para calcular con ayuda de la ecuaciones 6.45 y 6.42, la constante de fuerza del enlace.
10. El uso de este accesorio se encuentra detallado en el artículo 57.
11. Boobyer, G. and Cox, P.; C-H Bond Strengths.; J. Chem. Educ., 45, 1, 18 (1968).

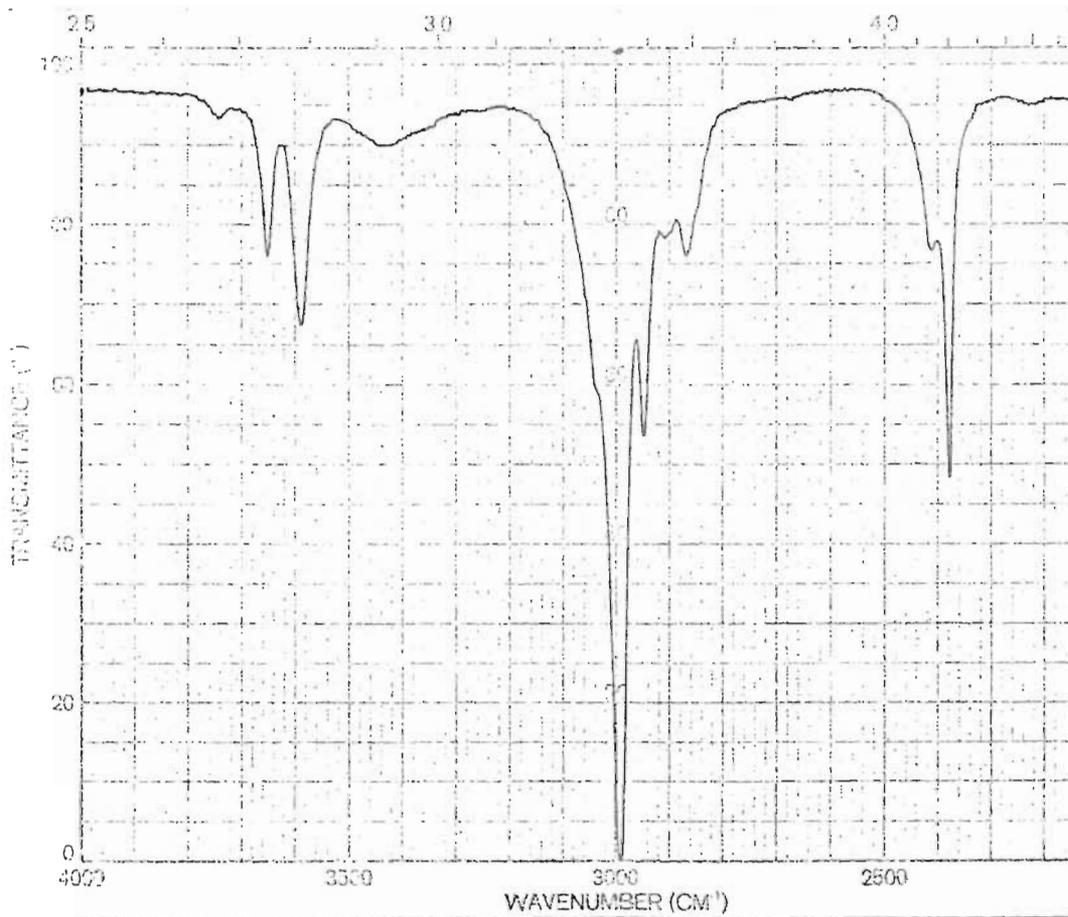


Figura 14. Espectro infrarrojo del cloroformo.  
Espesor de la celda 0.1 mm. Región:  
2.5 - 5.0  $\mu$ .

### 6.3 GUIA DE LECTURA Y DISCUSION.

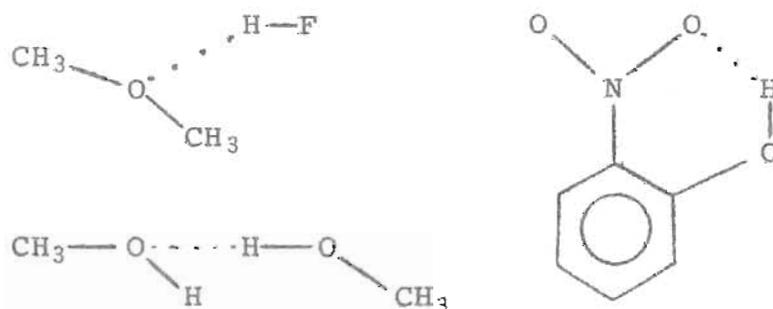
1. *Discuta la ecuación de la parábola.*
2. *¿Qué es lo que se conoce como "pequeñas oscilaciones"?*
3. *¿Qué significa "coordenadas generalizadas" y cuál es su utili  
dad?*
4. *Investiga como influyen en el comportamiento de un resorte ideal los valores que toma la constante de fuerza K.*
5. *Sustituye la ecuación 6.27 en la ecuación 6.26 y comprueba que es su solución.*
6. *¿Qué es una función normalizable?*
7. *Escriba los primeros cinco polinomios de Hermite que resultan ser solución del oscilador armónico.*
8. *¿En que consiste la función de distribución de Boltzman?*
9. *Como se relaciona, en el oscilador armónico, la frecuencia de ví  
bración con la frecuencia de la luz incidente.*
10. *¿Porqué razón se usa cloroformo en esta experiencia?*
11. *Investigue los términos técnicos: resolución, tiempo de barrido y ganancia.*
12. *A que magnitudes físicas se refieren las unidades que aparecen en la carta [espectro]:  $\mu$  y  $\text{cm}^{-1}$ .*

## §7. UNIONES DE HIDROGENO.

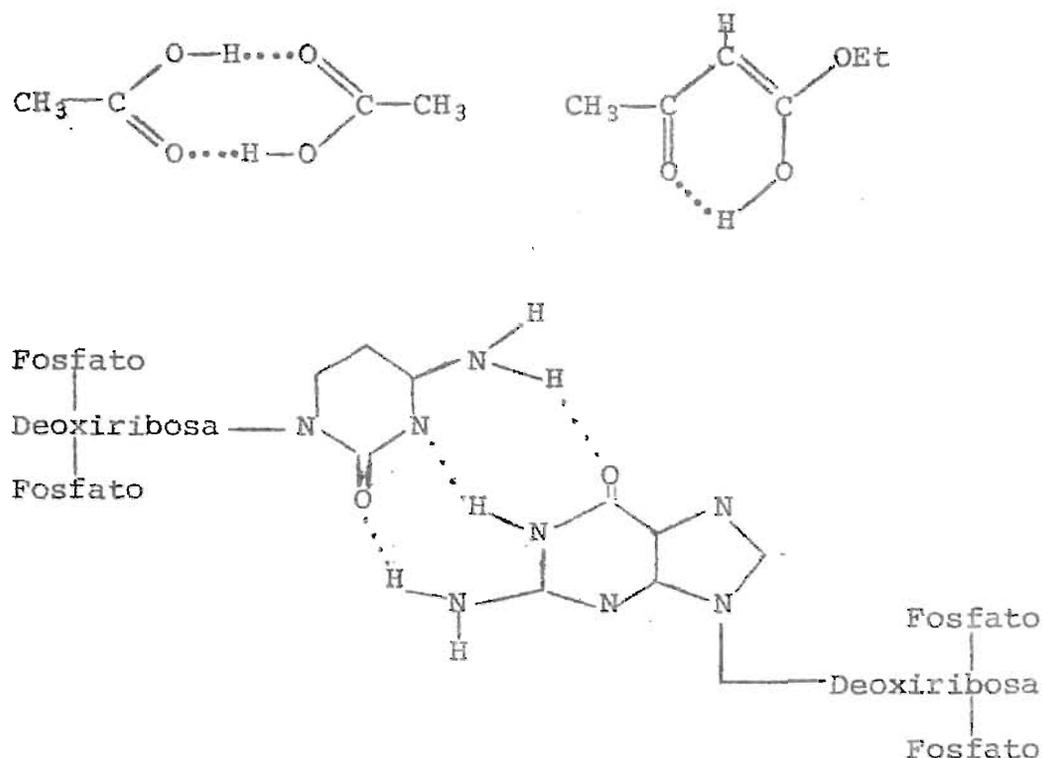
Objetivo. Demostrar los efectos del ambiente químico en la unión de hidrógeno y vibración de estiramiento del grupo hidróxilo por espectroscopía infrarroja.

### 7.1 TEORIA.

Una unión de hidrógeno es un enlace débil entre un grupo funcional A-H y un átomo o grupo B en la misma o en una molécula diferente<sup>1</sup>. Con algunas excepciones que serán citadas después, la unión de hidrógeno se forma sólo cuando A es oxígeno, nitrógeno o flúor, y cuando B es oxígeno, nitrógeno o flúor. El oxígeno puede estar formando un enlace simple o doble y el nitrógeno puede estar enlazado por un enlace simple, doble o triple. Las uniones de hidrógeno generalmente son representados por líneas punteadas, como se muestra en los siguientes ejemplos:



1. Un tratado exhaustivo acerca del tema es Pimentel u Mc Clellan. "The Hydrogen Bond". W. H. Freeman and Co. San Francisco (1960).



Esquema 7.1. Ejemplos de uniones de Hidrógeno.

Las uniones de hidrógeno pueden existir en las fases sólida y líquida, y en solución. No obstante en la fase gaseosa, los compuestos que se asocian por unión de hidrógeno, forman uniones particularmente fuertes. El ácido acético por ejemplo, existe en la fase gaseosa como dímero, ver esquema 7.1, excepto a presiones muy bajas<sup>2</sup>.

En Solución y en fase líquida, las uniones de hidrógeno se forman y se rompen rápidamente, el tiempo de vida de la unión formada por  $\text{NH}_3 \cdots \cdots \text{H}_2\text{O}$  es de

2. Para una revisión de la unión de hidrógeno de los ácidos carboxílicos, ver Allen and Caldin, *Quart. Rev. (London)* 7, 255-278., (1953).

$2 \times 10^{-12}$  seg.<sup>3</sup> Con la excepción de la unión  $\text{FH} \cdots \text{F}^{\ominus}$ , la cual tiene una energía de 40 Kcal/mol, las uniones de hidrógeno más fuertes son  $\text{FH} \cdots \text{F}$  y las uniones que se forman por la interacción de dos moléculas de ácido carboxílico. Las energías de estas uniones están en el rango de 6 a 8 Kcal/mol (para los ácidos carboxílicos, está referida a la energía de cada unión). Para otras uniones  $\text{OH} \cdots \text{O}$  (alcoholes por ejemplo) y  $\text{NH} \cdots \text{N}$  (en las aminas) estas energías están en el rango de 3 a 6 Kcal/mol. Se ha establecido como una primera aproximación que la fuerza de la unión de hidrógeno se incrementa con el incremento de la acidez de A-H y la basicidad de B<sup>4</sup>.

La geometría de las uniones de hidrógeno es difícil de determinar, ya que la unión de hidrógeno no se detecta fácilmente por medidas de difracción de rayos x, pero existe alguna evidencia (por difracción neutrónica)<sup>5</sup> que es consistente con que el átomo de hidrógeno se encuentra sobre una línea recta entre A y B de la cual se desvía aproximadamente  $15^{\circ}$ , por lo que puede considerarse que la unión de hidrógeno es aproximadamente lineal. Excepto para los casos de uniones de hidrógeno intramoleculares, donde esta geometría no es permitida<sup>6</sup>. Es signi

3. Emerson, Grunwald, Kaplan and Krownhast.; *J. Am. Chem. Soc.*; 82, 6307 (1960).
4. Gordon.; *J. Org. Chem.*; 26, 738 (1961).
5. Pauling, Linus.; *Uniones Químicas.*; XII, 465.; Editorial Kapelusz. Buenos Aires. (1965).
6. Para una revisión de la estereoquímica de la unión de hidrógeno, ver Hunter, *Prog. Stereochem.* 1, 223-249. (1954).

ficante que la gran mayoría de las uniones de hidrógeno intramoleculares, ocurren como anillos de seis miembros, contando al hidrógeno como uno de los seis, de tal forma que la linealidad de la unión de hidrógeno es favorecida geométricamente, mientras que para anillos de cinco miembros esta linealidad no es favorecida y son por lo tanto muy raras las uniones de hidrógeno intramoleculares en las que se forme un anillo de cinco miembros. Con la excepción del caso especial  $\text{FH}\cdots\text{F}^{\ominus}$ , el hidrógeno no es equidistante entre A y B. Por ejemplo, en el hielo la distancia O-H es de 0.97 Å, mientras que la distancia  $\text{H}\cdots\text{O}$  es de 1.79 Å<sup>7</sup>.

Además de los sistemas que contienen oxígeno, nitrógeno o flúor, a los que se ha hecho referencia, existen uniones de hidrógeno débiles en otros sistemas. Así se han hecho muchas investigaciones para uniones de hidrógeno donde A es carbono<sup>8</sup>; se han encontrado solo tres tipos de enlace C-H lo suficientemente acídicos para formar dichas uniones débiles. Estos se han encontrado en los acetilenos terminales  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ , cloroformo y algunos otros alcanos halogenados, y en HCN. Los compuestos que contienen el enlace S-H forman uniones de hidrógeno débiles<sup>9</sup>. Ha habido muchas especulaciones relacionadas con otras posibilidades para B. Existe evidencia de que el

7. March, Jerry.; *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure.*; III, 64.; *International Student Ed.*, Mc Graw-Hill. Kogakusha, Ltd. (1968).
8. Para una investigación de la unión de hidrógeno C-H, ver Allehand and Schleyer.; *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 1715 (1963).
9. Marcus y Miller.; *J. Am. Chem. Soc.*; 88, 321 (1966).

cloro puede formar uniones débiles (por ejemplo, es conocido que el o-clorofenol exhibe una unión intramolecular) pero la evidencia para I y Br es mucho menos convincente<sup>10</sup>.

Sin embargo, los iones  $\text{Cl}^\ominus$ ,  $\text{Br}^\ominus$  y  $\text{I}^\ominus$  forman uniones de hidrógeno que son mucho más fuertes que aquellos sistemas cuyos átomos se enlazan covalentemente<sup>11</sup>. Como se ha visto, la unión  $\text{HF} \cdots \text{F}^\ominus$  es especialmente fuerte. En este caso el hidrógeno es equidistante de los átomos de flúor. Un sistema en el que se han detectado puentes de hidrógeno fuertes, es el sistema isonitrilo  $\text{R}-\text{N}=\text{C}^{12}$ . Existe evidencia de que los dobles y triples enlaces y los anillos aromáticos podrían ser el componente B de las uniones de hidrógeno<sup>13</sup>, pero estas uniones son muy débiles. El deuterio también forma este tipo de unión; en algunos sistemas se han detectado uniones más fuertes que las correspondientes a las de hidrógeno; en otros esta unión (con deuterio) es más débil<sup>14</sup>.

La unión de hidrógeno ha sido detectada de muchas maneras, incluyendo medidas de momentos dipolares, comportamiento de solubilidades, disminución de los puntos

10. West, Powell, Whatley y otros, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 3221 (1962).

11. Allerhand y Schleyer., *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 1233 (1963).

12. Ferstendig, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 3553 (1962).; Allerhand y Schleyer., *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 866 (1963).

13. Ver por ejemplo, *J. Am. Chem. Soc.*: West, 81, 1614 (1959); Basila, Sailer y Cousins, 87, 1665 (1955); y, De Puy y Storg, *Tetrahedron Let.*, 6, 20 (1955).

14. Nahlgren y Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 1303 (1960); Creswell y Allred, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 3966 (1962).

de congelamiento y calores de solución, pero los métodos más importantes están relacionados con el efecto de la unión de hidrógeno sobre los espectros de IR, Raman y el espectro electrónico<sup>15</sup>.

La unión de hidrógeno es importante debido a los efectos que produce en las propiedades de los compuestos que los contienen, entre estos efectos se citan<sup>16</sup>:

1. La unión de hidrógeno intermolecular produce - puntos de ebullición y fusión altos. Ejemplo, - compárese los puntos de ebullición de los alcoholes con los de los alcanos de peso molecular similar.
2. Si la unión de hidrógeno es posible entre el soluto y el solvente, la solubilidad se incrementa en gran proporción resultando una solubilidad elevada o solubilidad infinita. Ejemplo, la solubilidad de los alcoholes de bajo peso - molecular en agua.
3. La unión de hidrógeno causa la pérdua de idealidad en las leyes de los gases y las soluciones. Ejemplos, los gases a bajas temperaturas y altas presiones se licúan debido a estas uniones.

15. Para una discusión del efecto de la unión de hidrógeno sobre el espectro electrónico, ver Lees y Burawog. *Tetrahedron*, 19, 419, (1963).

16. March, *Obra citada*, pp. 64.

4. Las uniones de hidrógeno, especialmente las intramoleculares cambian muchas propiedades químicas. Por ejemplo, son responsables de la gran cantidad del enol presente en ciertos equilibrios tautoméricos<sup>17</sup>, y a menudo juegan un papel significativo en la determinación de las velocidades de reacción.
5. La unión de hidrógeno cambia la posición de - las bandas en todas las clases de espectros, incluyendo la R. M. N.

Así, en este artículo se demuestra el efecto del medio ambiente sobre el espectro infrarrojo, particularmente el efecto de la unión de hidrógeno sobre la vibración de estiramiento del grupo hidroxilo.

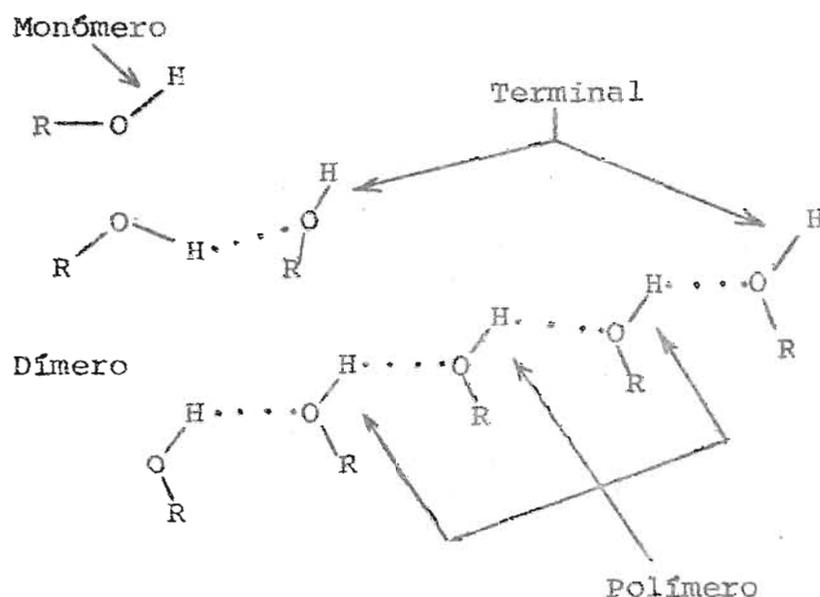
Como ya se ha mencionado, los grupos hidroxilo de los alcoholes y otros grupos funcionales que comprenden un átomo de hidrógeno enlazado a un átomo fuertemente electronegativo, se asocian por uniones de hidrógeno. Cuando un átomo de hidrógeno se asocia de esta manera, la - constante de fuerza del enlace<sup>18</sup> covalente entre el protón y el elemento electronegativo experimenta una disminución<sup>19</sup>, ya que el campo de fuerza alrededor del átomo

17. Ver artículo §8.

18. Ver artículo §6.

19. Swinehart J. S., *Organic Chemistry an Experimental Approach*, 210. Appleton-Century Crofts, Meredith Corporation, New York (1969).

de hidrógeno está modificado como un resultado de la formación del enlace  $A-H \cdots B^{20}$ . En los alcoholes esto ocasiona una absorción de estiramiento hidrógeno-oxígeno a frecuencias menores que las frecuencias que producen grupos no asociados. Como un resultado los alcoholes muestran tres absorciones de estiramiento para el grupo hidroxilo, las cuales corresponden a tres maneras diferentes de asociación y no asociación de las moléculas de alcohol por uniones de hidrógeno, como se muestra en el esquema 7.2.



Esquema 7.2. Uniones de hidrógeno de los alcoholes.

Una de estas tres absorciones se origina del mono

20. Colthup N. B., Daly L. H. and Wiberley S.E.; *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 189., Academic Press, International Edition., New York (1964).

mero cuyos protones hidroxílicos no están enlazados por unión de hidrógeno. Esta absorción es difícil de distinguir de la absorción de un hidroxilo terminal que ocurre al final de todos los grupos asociados, ya que esta última absorción generalmente es más débil y desplazada a solo  $20 \text{ cm}^{-1}$  de número de onda más bajos con relación a la absorción del monómero. En éste artículo ambas absorciones son referidas como bandas monómeras. Una segunda absorción es originada por la vibración de estiramiento de protones enlazados por unión de hidrógeno a otra molécula de alcohol y enlazados covalentemente a un átomo de oxígeno que no participa en una unión de hidrógeno. Esto ocurre en el otro extremo de los grupos asociados y a menudo se refiere como hidroxilo dímero. La tercera banda de absorción es originada por la frecuencia de estiramiento en la que ambos átomos, hidrógeno y oxígeno, enlazados covalentemente participan en uniones de hidrógeno. Este último tipo sólo puede ocurrir cuando tres o más moléculas están asociadas por estas uniones, y a menudo se refiere como banda de absorción polímera.

La demostración del efecto de la unión de hidrógeno sobre las vibraciones de estiramiento del grupo hidroxilo, requiere que los espectros sean obtenidos a diferentes concentraciones con diferentes longitudes de celda, ya que si se mantiene la longitud fija, las bandas de absorción infrarroja útiles en el estudio de los fenómenos de asociación, sólo pueden ser obtenidos de rangos de concentración relativamente limitados, en tanto que variando la longitud de la celda, el espectro puede ser obtenido en un rango amplio de concentraciones<sup>21</sup>. Una -

21. Swinehart. *Obra citada*, pp. 211.

celda de longitud variable es un accesorio conveniente y adecuado para cambiar la longitud de la celda. En la parte experimental de este artículo, será descrita en sus partes y se darán las indicaciones para su uso y cuidado.

## 7.2 PARTE EXPERIMENTAL.

### A. EFECTOS DE LA CONCENTRACION SOBRE LA UNION DE HIDROGENO.

Utilizando una celda de longitud variable obtener espectros de alcohol isopropílico en  $\text{CCl}_4$ , a diferentes concentraciones. Utilizar las especificaciones de la tabla siguiente:

Tabla 7.1. Especificaciones para la concentración de las soluciones y longitud de la celda.

Concentración (M = molar)	Long. de la celda (mm)	Región ( $\mu$ )
0.012	4.00	2.7-3.2
0.050	1.00	2.7-3.2
0.160	0.30	2.7-3.2
0.500	0.10	2.7-3.2
1.000	0.05	2.7-3.2

Además, también debe obtenerse un espectro de alcohol isopropílico puro como película capilar. Comparar los resultados obtenidos con los espectros mostrados en la figura 15; donde A muestra el efecto del cambio de la concentración de alcohol isopropílico en  $\text{CCl}_4$ , compensando la dilución con el aumento de la longitud de la celda. Lo que produce en el rayo de muestra que la cantidad de moléculas se mantenga constante. La línea base se ajusta para evitar el traslape de las bandas; y, B muestra el espectro del alcohol isopropílico puro. Los espectros mostrados en la figura 15, fueron obtenidos en un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo 467. El material de los cristales de la celda fué ioduro de cesio,  $\text{CsI}$ .

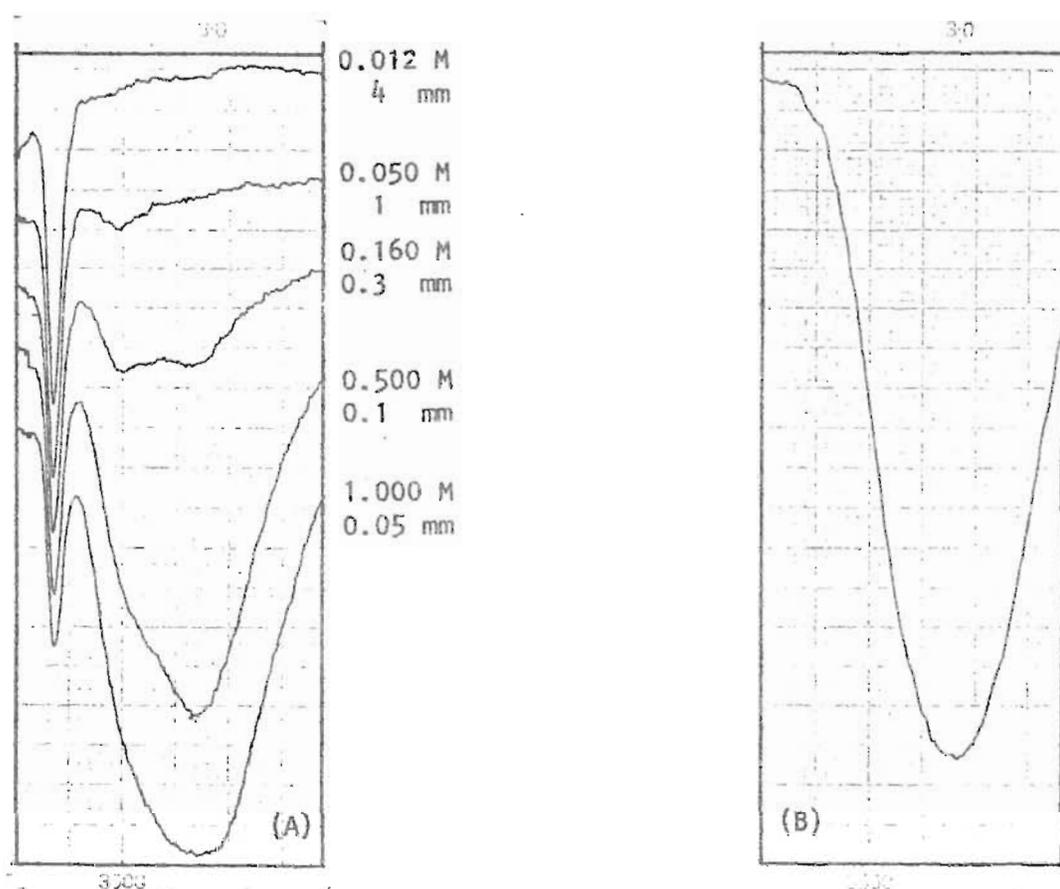


Figura 15. Efecto de la unión de hidrógeno sobre la vibración de estiramiento del alcohol isopropílico.

#### B. DESCRIPCIÓN, CUIDADO Y USO DE LA CELDA DE LONGITUD VARIABLE.

En la figura 16 se identifican y señalan las diferentes partes de una celda de longitud variable. Para mantenerla en buen estado son necesarias ciertas precauciones:

1. La longitud sólo se puede variar si la temperatura de la celda es menor que 30°C y está destapada.

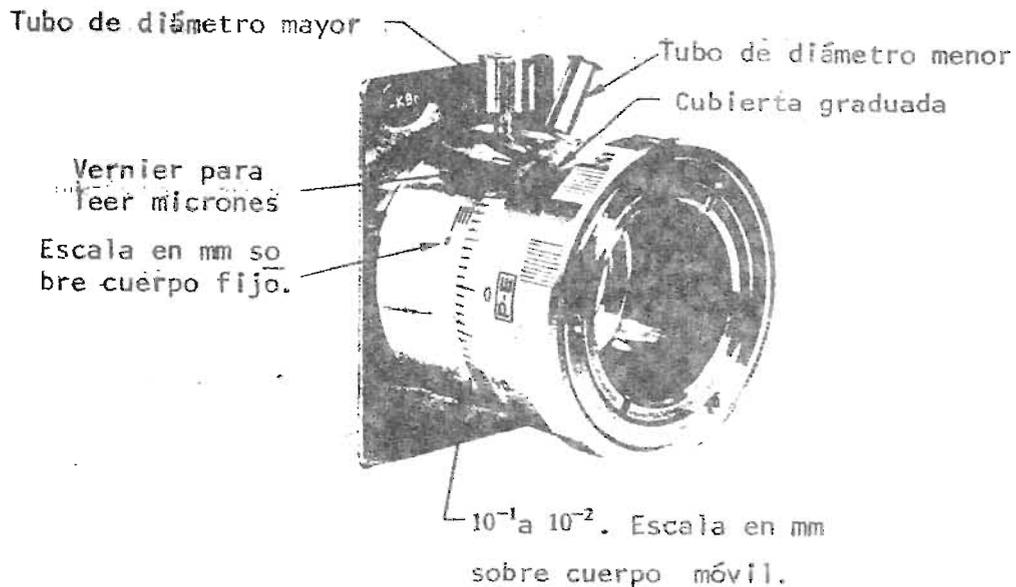


Figura 16. Celda infrarroja de longitud variable.

2. La celda puede calentarse hasta un máximo de  $35^{\circ}\text{C}$ .
3. La celda deberá ser llenada con soluciones de líquidos y nunca con soluciones que puedan precipitar sólidos o que puedan hacerse muy viscosas, si una pequeña porción del solvente se evapora, los materiales que tienden a polimerizarse dañan la celda.
4. Los solventes orgánicos derramados sobre la celda pueden borrar las marcas oscuras de las escalas calibradas. Cuando el solvente se derrama dejar que corra o se evapore; no intente limpiarlo.

5. Para mantener ajustada la calibración de la celda, es necesario no marcar espesores menores que 0.030 mm o mayores que 6.4 mm.
6. Por ser el material de los cristales de la celda de un haluro de metal alcalino, se debe ser cuidadoso en lo que respecta a la solubilidad y materiales que atacan este tipo de cristales, evitando su uso.

#### USO DE LA CELDA.

Para usar la celda de longitud variable debe operarse de la siguiente manera:

1. Destapar la celda removiendo ambos tapones.
2. Para marcar la longitud deseada se hace girar la pieza móvil leyendo las escalas así:  
  
Para leer la longitud en milímetros usar las marcas verticales sobre el cuerpo fijo de la celda; para leer de  $10^{-1}$  a  $10^{-2}$  mm usar la escala sobre la pieza móvil y el vernier sobre el cuerpo fijo, para obtener aproximaciones de  $10^{-3}$  mm (micras).
3. La celda se llena usando una jeringa hipodérmica, introduciendo el líquido en el tubo de diámetro menor o vertiéndolo cuidadosamente en el tubo de diámetro mayor.
4. Asegúrese que no hay burbujas de aire dentro de la celda, mirando a través de ésta. Si las hubiera añadir más líquido por el tubo de diámetro mayor y tratar de sacar la

burbuja, rotando la celda un arco de  $30^\circ$ . Todas estas operaciones requieren que la celda esté destapada. El ajuste final de la longitud se hace tapando la celda con uno de los tapones (preferiblemente el del tubo de mayor diámetro) y cuando la celda está en el soporte de celdas del espectrofotómetro; hecho esto se coloca el segundo tapón y se corre el espectro deseado.

5. Limpiar la celda inmediatamente después de usarla vertiendo el líquido fuera de la celda. Obtener una longitud de 0.1 mm y lavarla varias veces con un solvente volátil. Secar la celda, colocándola en el rayo de muestras del espectrofotómetro y haciendo pasar aire seco por medio de una jeringa hipodérmica.

### 7.3 GUIA DE LECTURA Y DISCUSION.

1. La figura 17, muestra disposiciones diferentes para las escalas de una celda de longitud variable. ¿Cuál es el valor de longitud leído en cada caso?

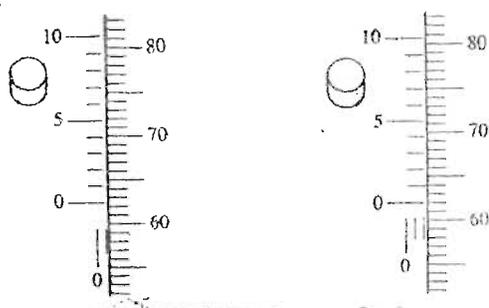


Figura 17. Lecturas de escala sobre celdas de longitud variable.

2. De los espectros obtenidos en la parte experimental, determine las frecuencias de estiramiento del hidroxilo "monómero", "dímero" y "polímero" del alcohol isopropílico. Exponga las razones por las cuales las determina como tales.
3. ¿Es posible calcular una constante de equilibrio para la asociación del alcohol isopropílico, utilizando los datos obtenidos en la parte experimental de este artículo?. Si es posible, ¿Cómo calcularla esta constante?. Si no es posible, ¿Qué otra información es necesaria?. Sea específico con respecto a las frecuencias, concentraciones y cálculo de los valores obtenidos. Sugerencia: la ley de Beer es útil para el cálculo de esta constante.
4. Indique el orden relativo de la fuerza de enlace covalente hidrógeno-oxígeno para el alcohol isopropílico dímero, monómero, polímero y terminal.

5. ¿Cuál es el efecto de la concentración sobre las intensidades de las varias frecuencias de estiramiento del hidroxilo?
6. Utilizando fórmulas estructurales, indique cómo se ordenarían las moléculas de alcohol isopropílico por unión de hidrógeno y señale los hidroxilos dimeros, polímeros y terminales.
7. ¿Cómo sería la interacción y ordenamiento de las moléculas de alcohol isopropílico en soluciones acuosas? Utilice fórmulas estructurales.
8. ¿Cuál es la acción de las moléculas de  $\text{CCl}_4$  sobre las uniones de hidrógeno, establecidas por las moléculas de alcohol isopropílico? Utilice representaciones estructurales.

## 58. EQUILIBRIO CETO-ENOLICO.

Objetivo. Demostrar, utilizando la espectroscopía - infrarroja, los efectos de la concentración y el solvente en el equilibrio ceto-enólico, determinando las proporciones de las formas ceto y enol en el éster acetoacetato de etilo.

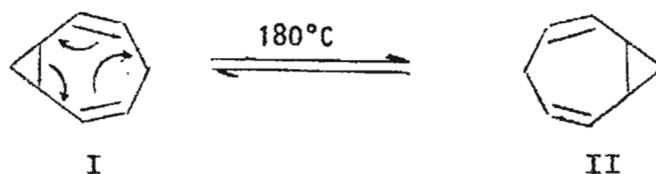
### 8.1 TEORIA.

Dos estructuras isómeras que difieren significativamente en las posiciones relativas de sus átomos, que no pueden ser consideradas como formas resonantes, por ser dos compuestos isómeros que pueden ser identificados, se llaman TAUTOMEROS. En muchos casos los tautómeros son de energía similar y son interconvertibles por el movimiento apropiado de átomos; esto es una reacción (cambio tautomérico o tautomerismo), no una descripción de resonancia, y es distinguido simbólicamente por la familiar doble flecha de equilibrio  $\rightleftharpoons$ . El tautomerismo siempre involucra la formación y ruptura de enlaces simples ( $\sigma$ ) en el curso de este cambio de geometría<sup>1</sup>. Pueden distinguirse dos clases de tautomerismo: Tautomerismo de valencia y Tautomerismo protónico.

1. Hendrickson, J. B., Cram, D. J., Hammond, G. S.; *Organic Chemistry.*, 160. Third Edition. Mc Graw-Hill, Kogakusha Ltd. Tokyo. (1970).

## TAUTOMERISMO DE VALENCIA.

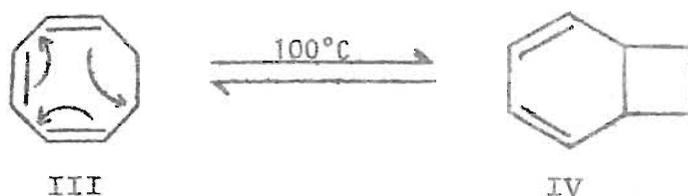
A temperatura ambiente el espectro de R.M.N. del 3,4-homotropilideno (forma I, esquema 8.1) está de acuerdo con la estructura mostrada. A 180°C este puede ser convertido por un reordenamiento de Cope<sup>2</sup> a un compuesto isómero de la forma I.



Esquema 8.1

Esto significa que a esta temperatura la molécula establece un intercambio rápido entre las dos formas (más rápido que  $10^3$  veces por segundo); tal fenómeno se conoce como tautomerismo de valencia y es completamente distinto de la resonancia, aunque sólo sean los electrones los que son desplazados<sup>3</sup>. Debe notarse que las posiciones de los núcleos no son las mismas en las dos estructuras. En el tautomerismo de valencia es necesario que ambas estructuras no sean equivalentes. Otro ejemplo de tautomerismo de valencia está ilustrado por el compuesto 1,3,5-ciclooctatrieno (III) y el biciclo (4.2.0) octadieno<sup>4</sup> (IV):

2. March, Jerry.; *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure.*; 842. International Student Edition., Mc Graw-Hill, Kogakusha, Ltd., (1968)
3. March, Jerry. *Ibid.*, 842.
4. Cope, Haven, Ramp and Trumbell.; *J. Am. Chem. Soc.*; 74, 4867 (1952).



Esquema 8.2

A temperatura ambiente cada isómero es estable, - pero a 100°C están en un verdadero equilibrio tautomérico, formando una mezcla que contiene el 85 % del compuesto monocíclico y el 15 % del compuesto bicíclico. Se dice de las moléculas que exhiben tautomerismo de valencia, tal como en los dos casos anteriores, que sus estructuras son FLUXIONALES<sup>5</sup>.

Otros dos compuestos que están en capacidad de - presentar estructuras fluxionales son los compuestos bulvaleno (V) y barbaraleno (VI). El bulvaleno es especialmente interesante. En el esquema 8.3 el rearrreglo de Cope - muestra cambio de posición del anillo ciclopropano de - 4,5,10 a 1,7,8 :

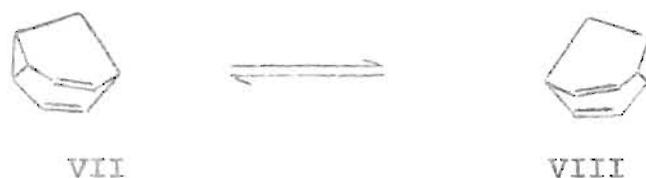


Esquema 8.3

5. March, Jerry. *Obra citada*, pp. 842.

Sin embargo, la molécula también podría realizar reordenamientos para colocar este anillo en 1,2,8 ó 1,2,7. Cualquiera de estos reordenamientos podría entonces realizar muchos reordenamientos de Cope. En total son  $10!/3$ , o sea más de 1.2 millones de formas tautoméricas, y el anillo ciclopropano podría estar entre cualquier grupo de 3 carbonos adyacentes. Ya que cada uno de estos tautómeros es equivalente a los demás, este fenómeno ha sido llamado reordenamiento degenerado de Cope. El bulvaleno ha sido sintetizado y se ha registrado su espectro R.M.N. A  $-25^{\circ}\text{C}$  presenta dos señales con un área de 6:4. La señal cuya área corresponde a 6 se asigna a los protones vinílicos y la señal que corresponde a 4 se asigna a los protones alílicos. Lo que está de acuerdo con una estructura simple no tautomérica. Sin embargo, a  $100^{\circ}\text{C}$  el compuesto sólo muestra una señal en la R.M.N., indicando que se tiene entonces una situación realmente única en la que el compuesto intercambia rápidamente su estructura en aproximadamente 1.2 millones de formas equivalentes.

En el caso del barbaraleno (VII) (un bulvaleno en el que se ha reemplazado una unidad  $\text{HC}\equiv\text{CH}$  por un grupo metileno  $\text{CH}_2$ ) :



Esquema 8.4.

sólo hay dos tautómeros equivalentes. El espectro de

R.M.N. indica sin embargo que a temperatura ambiente ocurre un intercambio rápido de ambos tautómeros, que se hace lento a una temperatura de  $-100^{\circ}\text{C}$ , a tal grado que el espectro está de acuerdo con una estructura simple. Los barbaralenos sustituidos, exhiben un comportamiento similar a  $25^{\circ}\text{C}$  y  $-100^{\circ}\text{C}$ ; cuando el grupo  $\text{CH}_2$  está sustituido por  $\text{CHOH}$ ,  $\text{CHCl}$  y  $\text{C}(\text{SR})_2$ <sup>6</sup>.

En el caso del compuesto 7-ciano-7-trifluorometil-1,3,5-heptatrieno (IX), el espectro de R.M.N. indica que a temperatura ambiente existe un verdadero tautomerismo de valencia<sup>7</sup>. En este caso un isómero (X) tiene la estructura del cis-1,2-divinilciclopropano, en tanto que la otra no.



Esquema 8.5.

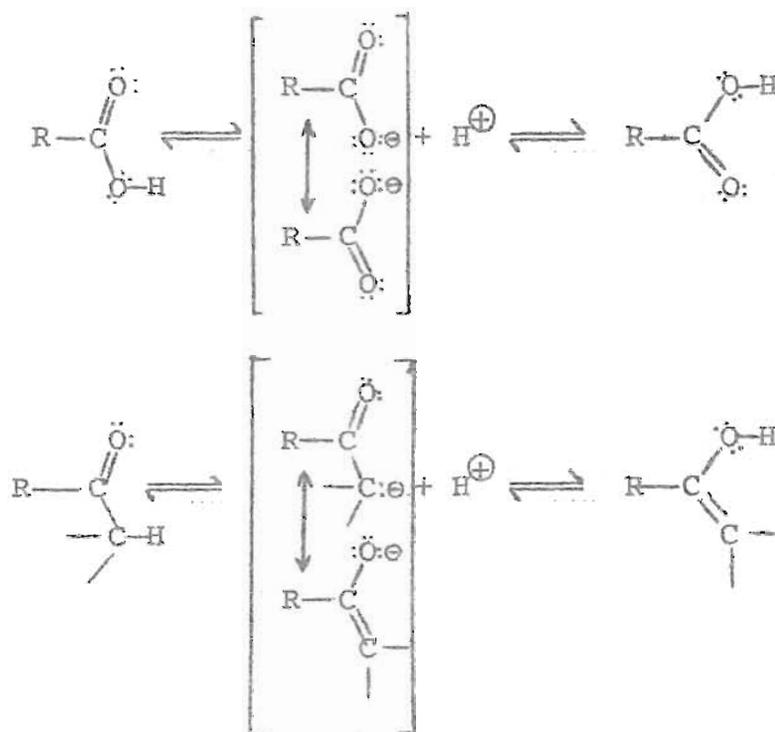
#### TAUTOMERISMO PROTONICO.

A diferencia del tautomerismo de valencia el tautomerismo protónico se distingue por el traslado de un protón de una molécula a un átomo diferente de la misma

6. March, Jerry., *Obra citada.* pp. 843.

7. Ciganek., *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 1149, (1965).

molécula. Tal cambio químico es considerado generalmente, como tautomerismo sólo si el protón es fácil y rápidamente desplazado en los tautómeros enlazándose a oxígeno o a nitrógeno. El esquema 8.6 muestra los tautómeros correspondientes a un ácido carboxílico. Indicando que en el anión carboxilato las dos formas resonantes exhiben la carga negativa sobre cada átomo de oxígeno (siendo el híbrido un anión con la mitad de la carga sobre cada uno de éstos). Así mismo se consideran los tautómeros con el átomo de hidrógeno sobre ambos oxígenos; en este caso los dos tautómeros ácidos son dos moléculas idénticas físicamente (éstos no lo serían si los dos oxígenos fueran isótopos diferentes). Este tautomerismo se realiza de una manera fácil y rápida al igual que el tautomerismo ceto-enólico, con el que se compara en este mismo esquema

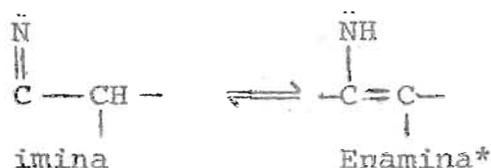
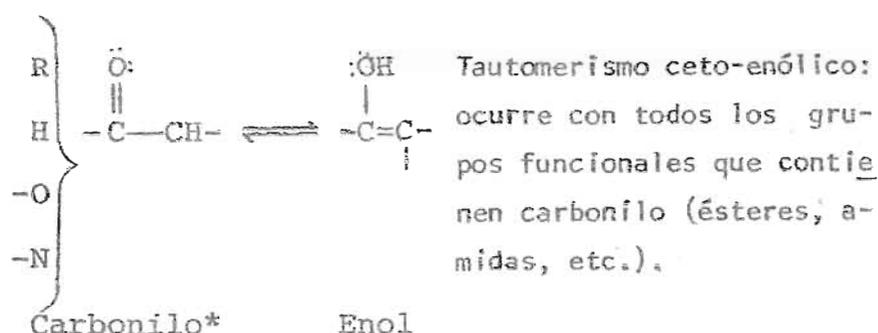


Esquema 8.6.

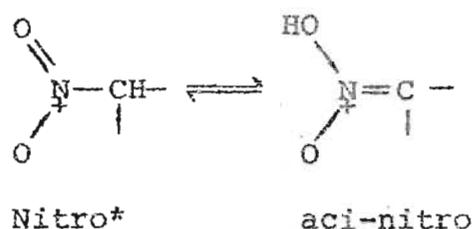
En el último caso la cetona o su tautómero enólico pueden perder un protón y formar un intermediario simple llamado anión enolato (donde sus formas resonantes muestran el origen de ambos tautómeros) los cuales pueden entonces reenlazar el protón para producir el otro tautómero. En la tabla 8.1 se muestran otras formas de tautomerismo protónico, las cuales son muy similares al tautomerismo ceto-enólico y su comportamiento está relacionado al de las cetonas, presentando de la misma manera un anión intermediario deslocalizado comparable al anión enolato.

Tabla 8.1. Ejemplos de tautomerismo protónico.

(\* = Tautómero más estable).

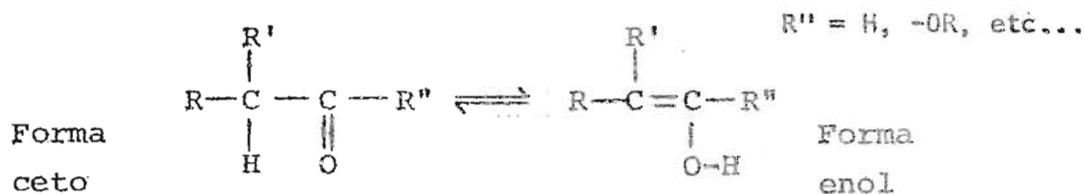


Continuación tabla 8.1.



Las energías, o estabilidades relativas de dos tautómeros pueden ser calculadas con alguna aproximación de los enlaces que cambien en el tautomerismo. Se encuentra de esta manera que una cetona simple es sustancialmente más estable que su correspondiente enol, y de hecho los enoles simples (no conjugados) no pueden ser aislados y sólo son conocidos como intermediarios de reacción<sup>8</sup>.

La tabla 8.2 muestra el porcentaje de contenido enólico de algunos compuestos carbonilos comunes. La información contenida en esa tabla muestra que los casos más simples del equilibrio:



Esquema 8.7

8. Hendricson J.B., Cram D.J., Hammond G.S., Obra citada. pp.162-164.

está desplazado a la izquierda; por esta razón los compuestos con grupo OH y un enlace doble sobre el mismo átomo de carbono sólo se consideran hipotéticamente.

Tabla 8.2. Contenido enólico de algunos compuestos carbonilos<sup>9</sup>.

Compuesto	Contenido enólico, %
Acetona	$1.5 \times 10^{-4}$
Acetaldehído	no presenta forma enólica <sup>10</sup>
CH <sub>3</sub> COOEt	no presenta forma enólica <sup>10</sup>
ciclohexanona	$1.2 \times 10^{-1}$
CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> COOEt	8.0
CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>	76.4
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>	89.2
EtOOCCH <sub>2</sub> COOEt	$7.7 \times 10^{-3}$
NCCH <sub>2</sub> COOEt	$2.5 \times 10^{-1}$

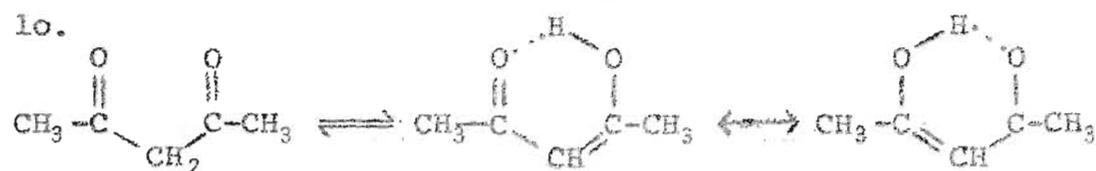
En contraste, cuando R contiene un enlace doble que puede ser conjugado con el doble enlace enólico, el sentido del equilibrio puede invertirse<sup>11</sup>, tal como en el caso de la acetilacetona; o en el caso del éster acetato de etilo, aumentar en una cantidad apreciable - el contenido de la forma enólica. Este comportamiento es típico de los compuestos 1,3-dicarbonilos. Para tales compuestos, existe una razón importante que explica dicho comportamiento.

9. Gero.; *J. Org. Chem.*, 19, 469, 1960 (1954).

10. Menos de una parte en 10 millones. March, J., *Obra citada*. pp. 60.

11. March, Jerry., *Ibid* pp. 60.

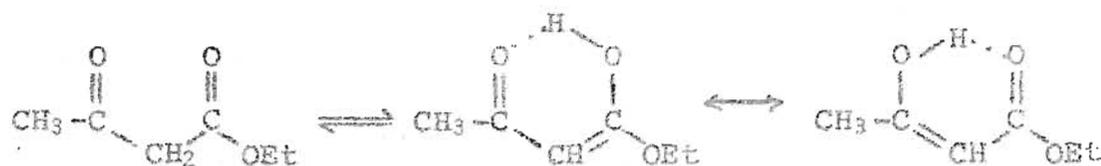
La razón es la capacidad del enól para formar una unión de hidrógeno intramolecular, favorecida especialmente cuando se forman anillos de seis miembros. Además, la estabilización de la forma enólica también está favorecida por resonancia de una manera tal que no es posible para la forma ceto<sup>12</sup>. El esquema 8.8 representa las formas tautoméricas de la acetilacetona y el acetoacetato de etilo.



84. %

16 % (solución acuosa)<sup>13</sup>

8 %

92 % (en hexano)<sup>13</sup>

99.6 %

0.4 % (solución acuosa)<sup>14</sup>

80.2 %

19.2 % (en tolueno)<sup>14</sup>

Esquema 8.8

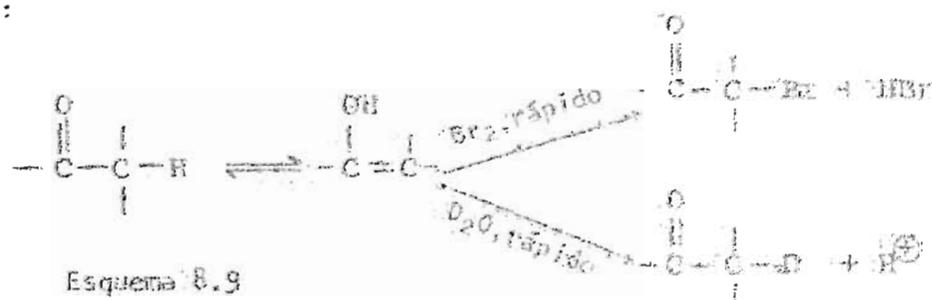
12. Streitwieser, Andrew Jr., Heathcock, Clayton.; *Introduction To Organic Chemistry.*; 746., Mac Millan Publishing Co, Inc., New York (1976).

13. Streitwieser, Andrew Jr., Heathcock, Clayton.; *Ibid.* pp. 749.

14. March Jerry., *Obra citada.* pp. 60.

El grado de enolización es afectado en gran medida por el solvente, concentración y temperatura. Note en el esquema 8.8 que el porcentaje de la forma enólica con el equilibrio es alto en solventes no proticos y apróticos debido a que en tales solventes se favorece la formación de la unión de hidrógeno intramolecular. En otros casos, el agua reduce la concentración del enol por unión de hidrógeno con el grupo carbonilo, haciéndolo menos accesible para la formación de la unión de hidrógeno interna. Frecuentemente, cuando el contenido enólico es alto, ambas formas pueden ser aisladas. La forma ceto pura del éster acetoacetato de etilo funde a  $-39^{\circ}\text{C}$ , en tanto que el enol es un líquido a  $-78^{\circ}\text{C}$ . Cada uno de estos puede ser guardado a temperatura ambiente, si se excluyen los catalizadores ácidos o básicos, por varios días<sup>15</sup>.

El estudio del equilibrio ceto-enólico adquiere importancia si se considera el hecho de que muchas de las reacciones de los carbonos  $\alpha$  al grupo carbonilo, ocurren vía enol. Por ejemplo, la bromación y el intercambio de deuterio ocurren a la misma velocidad indicando que la etapa que determina la velocidad de la reacción es la misma en ambos casos, particularmente la enolización:



15. March, Jerry.; *Op. citada.*, pp. 80-81.

## MÉTODOS DE DETECCIÓN DEL EQUILIBRIO CETO-ENOLICO.

El método clásico para estimar el contenido enólico es realizando una rápida bromación por titulación<sup>16</sup>. Los métodos espectroscópicos electrónicos, infrarrojo, y R.M.N. proporcionan métodos alternativos de análisis, para determinar el contenido de la forma enólica.

En los sistemas tautoméricos y otros equilibrios, las dos formas del compuesto existiendo absorben en diferentes posiciones del espectro electrónico. De tal forma que el análisis cuantitativo de cada componente puede dar concentraciones en el equilibrio y de aquí constantes de equilibrio<sup>17</sup>.

En el artículo anterior se ha demostrado por medio de la espectroscopía infrarroja que las frecuencias de los grupos  $\text{-OH}$  son desplazadas cuando se enlazan por unión de hidrógeno<sup>18</sup>. Mediante la espectroscopía infrarroja también puede distinguirse las uniones de hidrógeno intermoleculares de las intramoleculares ya que los picos de las intermoleculares son intensificados por incremento de la concentración en tanto que los picos intramoleculares no son afectados<sup>19</sup>.

16. Feakes, Niels S., *Experiments In Physical Organic Chemistry*, 132-133, The Mc Millan Company, London (1948).

17. March, Jerry; *Chemical Abstracts*, pp. 174.

18. Ver artículo 17.

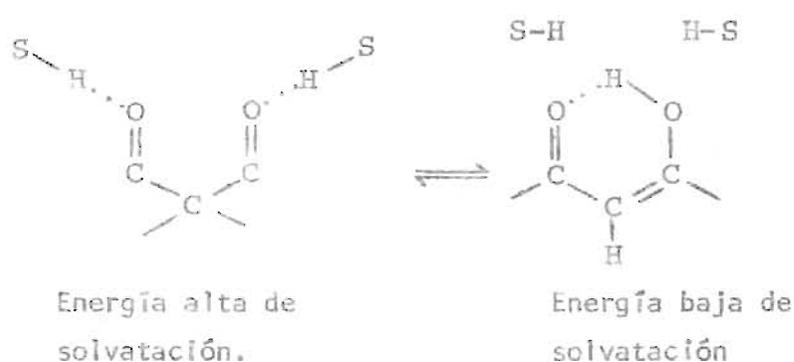
19. March, Jerry; *Ibid.*, pp. 134-131.

Para las formas tautómeras del equilibrio ceto-enólico, de los compuestos 1,3-dicarbonilos (ver esquema 8.8) es posible determinar por el método infrarrojo las concentraciones de las formas ceto y enol respectivamente, haciendo uso de las densidades ópticas de los picos de las bandas C=O. La frecuencia en la forma ceto será normal y ocurrirá aproximadamente en  $1725 \text{ cm}^{-1}$  ( $5.8 \mu$ ) - en tanto que en la forma enol el carácter de enlace doble es disminuido y de aquí que vibre a frecuencias más bajas (longitudes de onda mayores) , ver figura . Asumiendo que los coeficientes de extinción son iguales para cada banda, la proporción de ceto a enol es determinada por la razón de sus intensidades. De igual forma utilizando la espectroscopía infrarroja es posible examinar los efectos del solvente sobre el equilibrio ceto-enólico. Lo anterior es posible si se considera el hecho de que la forma enólica, que es estabilizada por la existencia de una unión de hidrógeno interna, no será capaz de formar cualquier otra unión de esta misma naturaleza con moléculas de solvente; en tanto que la forma ceto abierta es capaz de enlazarse a dos moléculas hidroxílicas lo que produce disminución de su contenido de energía. Por lo tanto, los solventes hidroxílicos favorecerán el incremento de la proporción de la forma ceto y los solventes no polares favorecerán el incremento de la forma enol<sup>20</sup>, ver esquema 8.10.

Cuando los tautómeros se interconvierten a velocidades menores que  $10^3 \text{ seg}^{-1}$ , la espectroscopía de R.M.N.

20. Isaacs, Niels S., *Obra citada*, , pp. 133.

muestra señales separadas para cada tautómero. La comparación de las áreas bajo la señal dan las proporciones de cada tautómero, y la constante de equilibrio puede ser determinada<sup>21</sup>. No siempre es fácil distinguir cual señal es originada por cada compuesto, pero en algunos casos ocurre acoplamiento de uno de los compuestos y para el otro no<sup>22</sup>. Mediante el uso de este método también es posible analizar otras mezclas en equilibrio<sup>23</sup>.



Esquema 8.10.

S-H = molécula de solvente prótico.

En la parte experimental de este artículo se estudia el efecto de la concentración en el equilibrio ceto-enólico del  $\beta$ -cetoéster acetoacetato de etilo en soluciones diluidas de tetracloruro de carbono. De igual forma se estudia el efecto del solvente en el mismo equilibrio, utilizando la espectroscopía infrarroja como método de análisis.

21. Burdett and Rogers.; *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 2105 (1964).

22. Dudek.; *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 694 (1963).

23. March, Jerry.; *Obra citada.*, pp. 193.

## 8.2 PARTE EXPERIMENTAL.

### A. DEMOSTRACION DEL EFECTO DE LA CONCENTRACION EN EL EQUILIBRIO CETO-ENOLICO.

La demostración del efecto de la concentración en el equilibrio ceto-enólico del éster acetoacetato de etilo, requiere:

1. La obtención de espectros infrarrojos de soluciones diluidas del  $\beta$ -cetoéster en tetracloruro de carbono a las siguientes concentraciones: 5, 4, 3, 2, 1 % en peso.
2. El espectrómetro infrarrojo, deberá ser dispuesto de tal forma que produzca la mejor resolución posible. Lo que se obtiene disminuyendo la abertura de la rejilla, además de utilizar una velocidad de barrido lenta o media, e incrementando su ganancia.
3. Se registra el espectro de cada solución entre 1800-1540  $\text{cm}^{-1}$  (5,5 - 6,5  $\mu$ ).
4. Se utilizan celdas desmontables selladas con un espesor de 0.1 mm (los espaciadores de teflón son útiles en la obtención de este espesor). Pueden usarse cristales de cloruro de sodio.
5. Además de la celda de muestra debe usarse una celda de compensación en el rayo de referencia del espectrómetro. Esta celda deberá ser llenada con solvente.

El uso y cuidado de las celdas selladas desmontables se describe en el manual de Técnicas Experimentales Infrarrojas - publicado por Perkin-Elmer Inc.

6. Se identifican las bandas correspondientes a las formas tautómeras del éster acetoacetato de etilo, asignando las bandas centradas aproximadamente en  $1725\text{ cm}^{-1}$  y  $1625\text{ cm}^{-1}$ . Ver espectros mostrados en la figura 19; corridos en un espectrómetro Perkin-Elmer 467.
7. Del examen de los espectros se explica cómo afecta la concentración a las dos formas tautómeras del  $\beta$ -cetoéster - en soluciones diluidas de tetracloruro de carbono.
8. Ya que la Ley de Beer es obedecida en las condiciones empleadas, las densidades ópticas de las dos bandas carbonilo pueden ser usadas para medir la concentración de la forma ceto y enol respectivamente<sup>24</sup>. Las densidades ópticas son determinadas, midiendo las intensidades relativas de cada banda. Estas mediciones se representan como  $A_e$  (absorbancia de la forma enol), y  $A_c$  (absorbancia de la forma ceto). Estos valores se grafican contra la concentración y se tira la mejor de las líneas rectas posibles en cada caso. La razón de las pendientes da las proporciones de las dos formas en las soluciones diluidas de tetracloruro de carbono<sup>25</sup>.

24. *Powling, J. and Bernstein, H. J.; J. Am. Chem. Soc.; 73,4354 (1951).*

25. *Isaacs, Niels.; Obra citada., pp. 135.*

9. Las medidas de absorbancia de las bandas de la forma ceto y enol pueden ser obtenidas haciendo uso del método "densidad de la línea base"<sup>26</sup>, usado muy a menudo en el análisis cuantitativo por espectroscopía infrarroja.

En este método se registra el espectro del compuesto en la región de la banda analítica, que tenga un máximo de absorción a una frecuencia  $\nu$ . Se traza una línea base que sea tangente a los hombros (máximos de transmitancia,  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  en la figura 18) de la banda de absorción seleccionada. Luego se levanta una línea perpendicular desde la línea cero de transmitancia (absorbancia infinita) en el valor de  $\nu$ , hasta interceptar la línea base. Este punto determina el valor de la radiación incidente  $P_0$  (o sea la distancia de la línea cero hasta la línea base). Luego el valor de la radiación transmitida  $P$ , se determina midiendo la distancia de la línea cero hasta la banda de absorción seleccionada.  $P_0$  y  $P$  se determinan a la misma frecuencia. La densidad óptica o absorbancia se determina entonces de la ecuación  $A = \log P_0/P$ .

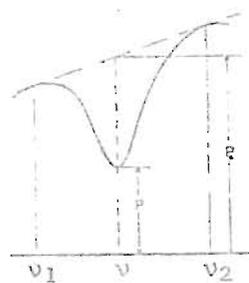


Figura 18. Ilustración gráfica del método "densidad de la línea base".

26. Colthup N.B., Daly L.H., Wiberley S.E.; *Introduction To Infrared and Raman Spectroscopy*; 74-75., Academic Press, International Edition, New York (1964).

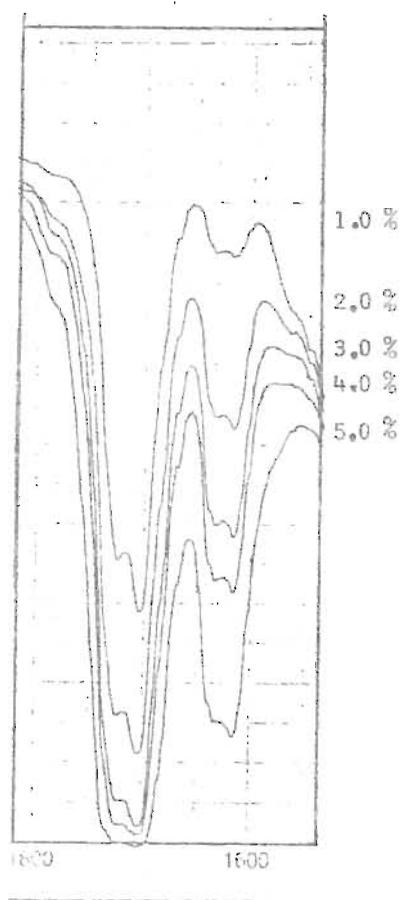


Figura 19 . Efecto de la concentración en el equilibrio ceto-enólico del éster acetoacetato de etilo. Los espectros han sido obtenidos de soluciones diluidas en tetracloruro de carbono, en la región de  $1800 \text{ cm}^{-1}$  a  $1540 \text{ cm}^{-1}$  ( $5.5 - 6.5 \mu$ ) utilizando celdas desmontables de 0.1 mm de espesor.

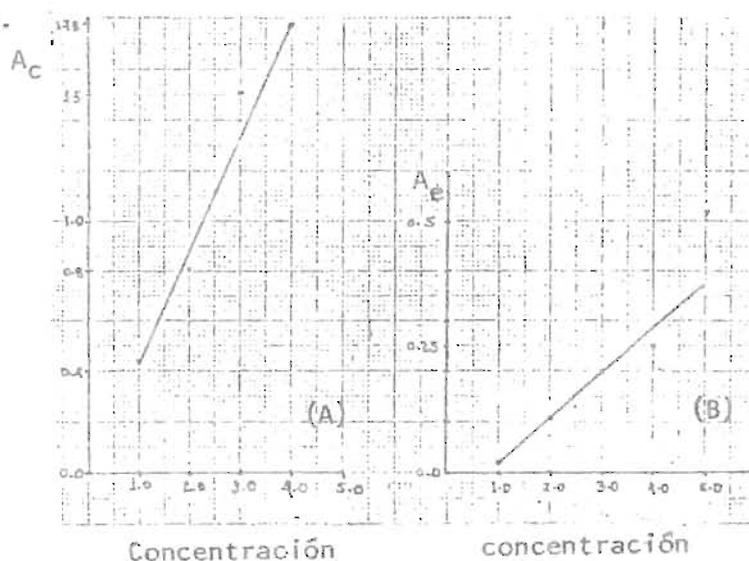
Los valores de absorbancia mostrados en la tabla 8.3 , se han obtenido utilizando el método descrito antes, aplicado en los espectros de la figura 19 .

Tabla 8.3. Valores de absorbancia para la forma ceto y enol del éster acetoacetato de etilo, en soluciones diluidas de tetracloruro de carbono.

Concentración % (en peso)	$A_c$	$A_e$
1	0.44	0.02
2	0.81	0.11
3	1.51	0.20
4	1.78	0.25
5	$\infty$	0.52

Los datos contenidos en esta tabla, son utilizados para obtener gráficos separados de absorbancia contra concentración de la forma ceto y enol respectivamente. Estos gráficos se muestran en la figura 20, (A y B). Los valores de las pendientes en estos gráficos, son  $m_c = 0.44$  y  $m_e = 0.09$ . Del cociente de estos valores  $m_c/m_e$  se obtiene que la razón de la forma ceto a enol en soluciones diluidas de tetracloruro de carbono es de 4.88, de donde el porcentaje de ambas formas ceto y enol en el equilibrio establecido es de 83 % y 17 % respectivamente.

Figura 20. Gráficos de absorbancia contra concentración, para las formas ceto (A) y enol (B) del éster acetoacetato de etilo en tetracloruro de carbono.



## B. DEMOSTRACION DEL EFECTO DEL SOLVENTE EN EL EQUILIBRIO CETO-ENOLICO.

La demostración del efecto del solvente en el equilibrio ceto-enólico requiere la obtención de espectros infrarrojos del acetato de etilo en soluciones diluidas (3%, p/p) en ciclohexano u otra parafina, eter etílico, metanol, etanol, cloroformo o cualquier otro solvente que no absorba en la región del grupo carbonilo. Los espectros deberán ser corridos en las mismas condiciones que se han descrito en la parte A. Puede medirse de igual forma la razón  $A_C/A_E$  y tabular los solventes en orden creciente de estabilización del enol<sup>27</sup>. La figura 21, muestra los espectros obtenidos en estas condiciones. Los valores de absorbancia se obtienen de estos espectros utilizando el método de "densidad de la línea base". La tabla 8.4, ordena los solventes en orden creciente de estabilización del enol.

La estabilización del enol en los diferentes solventes utilizados, demuestra que los solventes próticos, capaces de asociarse por medio de uniones de hidrógeno, desplazan a la izquierda el equilibrio entre los tautómeros del  $\beta$ -cetoéster, estabilizando la forma ceto. En tanto que los solventes apróticos como el ciclohexano, favorecen este equilibrio de una manera inversa estabilizando el enol (ver figura 21). Lo anterior está de acuerdo con las consideraciones hechas en la discusión teórica de este artículo.

27. Isaacs, Niels S.; *Obra citada.*, pp. 135.

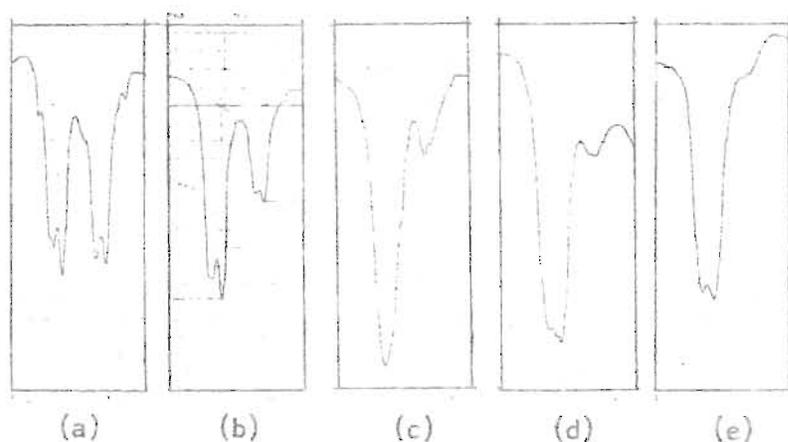


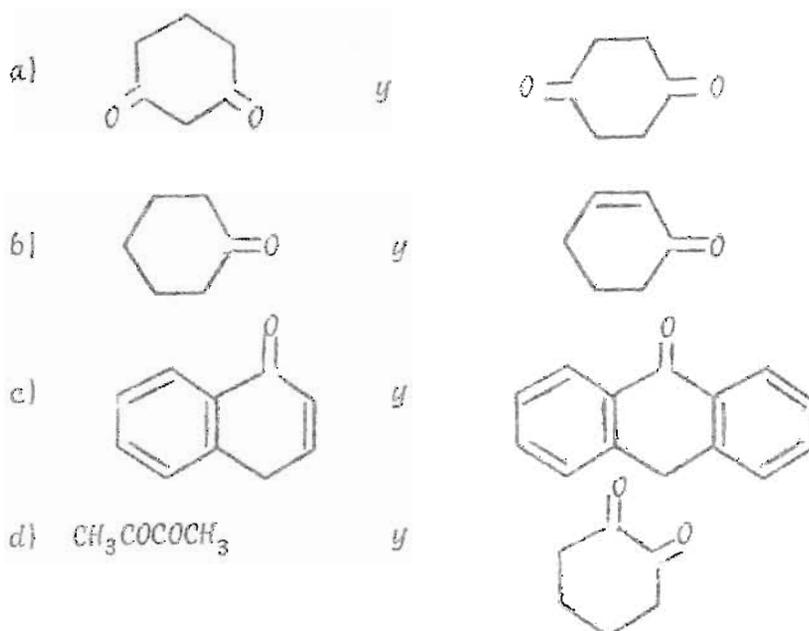
Figura 21. Espectros infrarrojos de las soluciones del éster acetoacetato de etilo en: a) ciclohexano, b) éter etílico, c) cloroformo, d) etanol y e) metanol. Concentración: 3 %, p/p. Espesor de las celdas de muestra y referencia 0.1 mm. Región del espectro 5.5 a 6.5  $\mu$ .

Tabla 8.4. Orden creciente de la forma enol por efecto del solvente en el equilibrio ceto-enólico.

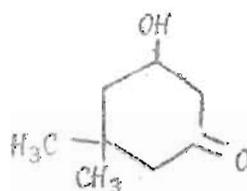
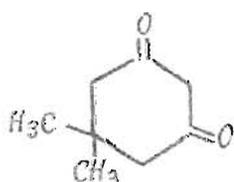
SOLVENTE.	$A_c$	$A_e$	$A_c/A_e$
Metanol	0.543	0.016	33.93
Etanol	0.767	0.041	18.70
Cloroformo	1.110	0.080	13.87
Eter Etílico	0.582	0.178	3.26
ciclohexano	0.383	0.358	1.06

8.3 GUIA DE LECTURA Y DISCUSION.

1. Sugiera una razón por la cual la acetilacetona contiene más enol en el equilibrio que el acetoacetato de etilo. ¿Cuánto contenido enólico predeciría encontrar en el malonato de dietilo? ¿En acetilacetaldehído? Explique.
2. Para los siguientes pares de compuestos pronostique cuáles experimentarán con más intensidad la enolización:



3. La unión de hidrógeno interna, es un factor estabilizante del enol en los compuestos 1,3,-dicarbonílicos. ¿Qué características estructurales pueden argüirse como estabilizantes de la forma enol, en los derivados de la 1,3-ciclohexanodiona?



4. Investigue, que relación guardan entre sí, los términos:
- Conformero y tautómero.
  - Formas canónicas y tautómero.
5. Escriba un esquema de reacciones que ilustre el comportamiento de las formas ceto y enol en presencia de una base. ¿Cuál es la representación real del anión resultante (ión enolato)?
6. Sugiera mecanismos para las siguientes reacciones:

