

Te  
B57  
1978

UNIVERSIDAD DEL VALLE DE GUATEMALA  
FACULTAD DE CIENCIAS Y HUMANIDADES

BIBLIOTECA  
DE LA  
UNIVERSIDAD DEL VALLE DE GUATEMALA

RELACIONES LINEALES DE ENERGIA LIBRE: UN ESTUDIO  
EN ACIDOS CARBOXÍLICOS ALFA - BETA- INSATURADOS.

MARIO BLANCO MATA

TRABAJO DE INVESTIGACION PRESENTADO PARA OPTAR  
AL GRADO ACADEMICO DE:

LICENCIADO EN QUIMICA

GUATEMALA  
1978

178 P

178

RELACIONES LINEALES DE ENERGIA LIBRE : UN ESTUDIO  
EN ACIDOS CARBOXILICOS  $\alpha$ - $\beta$  INSATURADOS.

UNIVERSIDAD DEL VALLE DE GUATEMALA  
FACULTAD DE CIENCIAS Y HUMANIDADES

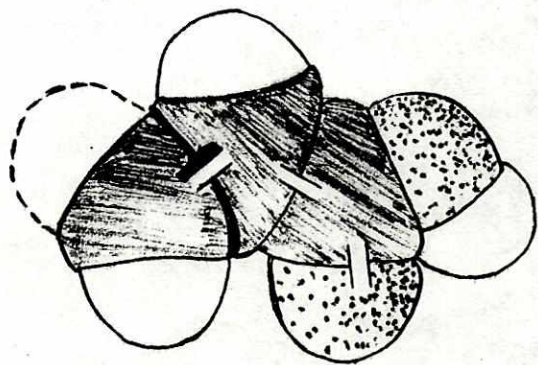
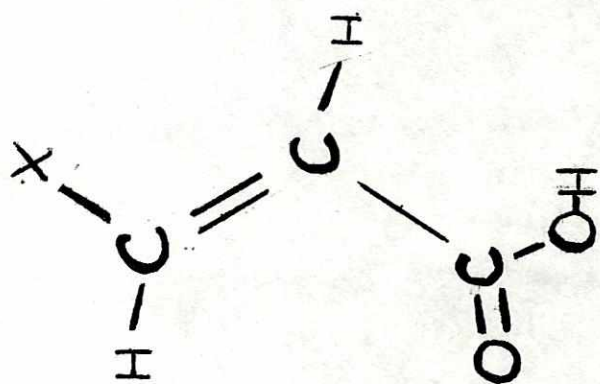
RELACIONES LINEALES DE ENERGIA LIBRE: UN ESTUDIO  
EN ACIDOS CARBOXILICOS  $\alpha$ - $\beta$  INSATURADOS

MARIO BLANCO MATA

Trabajo de investigación presentado para optar  
al grado académico de:  
LICENCIADO EN QUIMICA

Guatemala

1978



Vo. Bo. :

(f) Sergio Aragón  
DR. SERGIO ARAGON  
ASESOR

Tribunal:

(f) Sergio Aragón

(f) \_\_\_\_\_

(f) \_\_\_\_\_

Fecha de aprobación:      Noviembre de 1978.

A mis padres:

Francisco Manuel Blanco Palencia

Petrona de María Mata de Blanco

A mis hermanos

A mis padres académicos:

Profesores de esta institución

A mis amigos

A mi novia:

Maira L. Arias Flores

Especialmente:

Al Licenciado Carlos Enrique Blanco Aguirre

para quien la amistad es una virtud inmarcesible.

## AGRADECIMIENTOS

Estoy en deuda con muchas personas por sus ideas y sugerencias a través de los años; temo que haya olvidado el origen de algunas de ellas, sin embargo, mas concretamente estoy en deuda con el Dr. Sergio Aragón por ayudarme a tornar un conjunto laberíntico de ideas en el trabajo de graduación que hoy presento. Así también deseo agradecer al Ing. Miguel A. Canga-Argüelles por haberme iniciado en el estudio de la química.

Guatemala, noviembre de 1978.

## CONTENIDO

	INTRODUCCION	1
I.	ENERGIA LIBRE DE GIBBS Y EQUILIBRIO QUIMICO	5
II.	PRINCIPIO LINEAL DE ENERGIA LIBRE	13
	II.2 Ecuación de Hammett	15
	II.3 Extensión a velocidades de reacción	21
	II.4 Interpretación física de $\rho$ y $\sigma$	26
	II.5 Enunciado del principio lineal de energía libre	29
III.	EL PROBLEMA TEORICO	
	III.2 La aproximación de Leffler y Grunwald	33
IV.	LIMITACIONES DE LA ECUACION DE HAMMETT	36
V.	RELACIONES LINEALES DE ENERGIA LIBRE EN ACIDOS $\alpha$ - $\beta$ INSATURADOS	40
	V.2 Correlaciones de Charton	
	V.3 Hidrólisis de etil cinamatos	48
	V.4 Determinación de pK's en medios no acuosos por medicion de pH	50
	V.5 Diseño experimental	54
	V.6 Coeficientes de actividad	61
	V.7 Valores reportados	66
	V.8 Correlaciones	68
	V.9 Método de optimización de $\rho$ y $\sigma$	75
	V.10 Discusión de resultados	83
VI.	RELACIONES LINEALES EN ESPECTROSCOPIA DE ACIDOS $\alpha$ - $\beta$ INSATURADOS	87

VII.	PROPUESTAS DE INVESTIGACION	97
VII.1	Efecto de la constante dieléctrica	97
VII.2	$\rho$ vs. Concentración de etanol	99
VII.3	Comportamiento anómalo de la vibración $\nu_{C=O}$ para el ácido acrílico	100
	APENDICE I: PROGRAMAS DE COMPUTACION	102
	APENDICE II: EJEMPLOS Y APLICACIONES	116
	BIBLIOGRAFIA	118

## INTRODUCCION

"La química orgánica aparece ante mis ojos como una selva tropical llena de cosas curiosas, una jungla terrible, sin fin, donde nadie osa entrar por temor a no encontrar la salida."

Friedrich Wöhler, (1835)

(1)

La jungla aún está allí, aún ampliamente inexplorada llena de cosas curiosas que Wöhler jamás soñó. Pero ahora nos atrevemos a explorarla, levantándonos sobre hombros de gigantes (Kekulé, Kossel, Lewis, Schrödinger, Pauling, Pauli, etc...) observamos, investigamos por sendas útiles que ellos trazaron.

Desde la teoría estructural original hasta la mecánica cuántica, la química orgánica ha sufrido grandes transformaciones. Aunque se ha desarrollado un elegante cuerpo teórico, debemos admitir que sólo una parte del problema de predecir reactividad química en base a la estructura molecular ha sido resuelto. El químico orgánico que desea predecir y controlar el curso de una reacción tiene que recurrir a métodos empíricos y semi-empíricos para lograr su propósito. Una de estas reglas empíricas y cualitativas se refiere a que las sustancias estructuralmente parecidas reaccionan similarmente, y que cambios análogos en dos compuestos de este tipo producen cambios similares en reactividad.

Aún la aplicación de estas reglas requiere de un buen ejercicio de juicio, que se adquiere sólo con la experiencia, la intuición, provocando que en esta área la química orgánica parezca más un arte que una ciencia.

Dentro de ciertos límites, sin embargo la regla puede alcanzar una expresión cuantitativa en la forma de el principio lineal de energía libre. El nombre es una abreviación para cantidades que involucran diferencias en la energía libre de Gibbs, ó potencial químico.

Los estudios de relaciones entre estructura molecular y reactividad tomaron impulso a raíz de los reportes de Hammett (2) y Burkhardt (3) reconociendo un número considerable de relaciones lineales en cambios de energía libre para reacción en base a datos de equilibrio.

Estos efectos eran exclusivamente de tipo inductivo electrónico sobre sistemas aromáticos. seguidamente se hicieron investigaciones sobre efectos polares y estéricos en sistemas alifáticos por Taft (4) inspirado en las ideas de Ingold (5). Marvin Charton (6) fue el precursor de estudios en sistemas no-aromáticos insaturados en 1958.

En nuestros días se han presentado fundamentos teóricos más rigurosos del método basados en la teoría de Orbitales moleculares de Hückel (7), y su aplicación se ha extendido a otras áreas de la química, como compuestos inorgánicos, (Ej: Hidratación de cobaltaminas (8), e incluso hacia variables no directamente termodinámicas como Espectros de absorción de energía electromagnética (9) (ver capítulo VI).-

En resumen, el principio hace uso de conceptos familiares al químico, como efectos inductivos, estéricos y resonantes de una forma cuantitativa, permitiendo la predicción de equilibrios y velocidades de reacción, espectros de absorción, con la ayuda de unos cuantos parámetros a determinarse experimentalmente.

Cuando en una serie de compuestos estructuralmente relacionados, (que poseen una estructura básica en común), se prueba la aplicabilidad del principio, es posible hacer predicciones dentro de un margen del 15% de precisión, considerablemente exitosas, para constantes de equilibrio y de velocidad de reacción.

La aplicación más importante de este principio no reside, sin embargo en efectuar predicciones sencillas de esta naturaleza, sino en establecer una mayor extensión tanto hacia nuevos compuestos como a nuevas reacciones. Los datos pueden usarse en forma más general para obtener información sobre el mecanismo de determinadas reacciones, así como de posibles interpretaciones teóricas del principio mismo.

Basado en lo anterior el presente trabajo tiene como principal motivación el estudio de relaciones lineales de energía libre en ácidos carboxílicos  $\alpha$ - $\beta$ -insaturados. No está de más decir la importancia que dichos compuestos poseen en la síntesis orgánica (condensación Diels-Alder), así como en la fabricación de productos industriales (acrílicos), derivados poliméricos (acrilonitrilos), metabo-

litos biosintéticos (fumarato), etc.. (10). Los resultados obtenidos pueden aplicarse después de un análisis adecuado a dichos campos, permitiendo una mejor planificación de síntesis, nuevos polímeros, o en la comprensión de procesos bioquímicos basados en cambios del potencial químico (cambios en la energía libre de Gibbs).

En los capítulos I, II y III se dan bases teóricas apropiadas para introducirse al tema. Un curso de fisicoquímica (termodinámica), así como algunos de química orgánica básica son necesarios para su mejor comprensión.

En el capítulo III se consideran las limitaciones del método. El lector familiarizado con el tema puede dirigirse a los capítulos V y VI donde se presentan los resultados.

El capítulo VII se reserva a aquellos que interesados en el tema desearan profundizar en el mismo aportando su valiosa contribución. Por último en los apéndices se presentan los programas utilizados en el análisis de datos así como una sección de problemas resueltos a manera de ejemplos y aplicaciones.

### I.1 ENERGIA LIBRE DE GIBBS Y EQUILIBRIO QUIMICO

La energía libre de Gibbs es una de las funciones termodinámicas de mayor utilidad y aplicación en los procesos químicos. Las preguntas que más frecuentemente nos hacemos acerca de una reacción son: ¿Es espontánea la reacción bajo ciertas condiciones de presión y temperatura? Si lo es, ¿Cuál es la distribución final de productos y reactivos?

Como los procesos que más nos interesan son los que suceden a temperatura y presión constantes (isotérmicos e isobáricos) es adecuado escribir la energía libre de Gibbs con sus variables naturales:  $G = G(T, P)$

$$dG = -SdT + VdP$$

(1-1)

Utilizamos únicamente cambios en energía libre ya que para esta función de estado no existe un punto de referencia absoluto para medir diferencias de energía libre (11).

La ecuación (1-1) es aplicable cuando el número de moles de cada sustancia presente permanece constante, durante el proceso (cambios de estado por ejemplo), pero como "no puede haber química sin al menos dos especies" (12), es útil definir el potencial químico de la especie  $i$  como:

$$\mu_i \equiv \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} \quad (1-2)$$

$\mu_i$  representa la rapidez de cambio de  $G$  respecto al número de moles ( $n_i$ ) de un componente a la temperatura y presión constantes. Así tenemos:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_j \mu_j dn_j$$

(1-2a)

Para gases ideales, un cambio en el potencial químico de la especie  $j$  viene dado por: (13)

$$\Delta \mu_j = \mu_j(2) - \mu_j(1) = RT \ln P_j(2)/P_j(1) \quad (1-3)$$

Es útil establecer un nivel de referencia desde donde podamos medir potenciales químicos. El estado estándar comúnmente empleado para estos propósitos es aquél en que la presión parcial del componente  $j$  es 1 atm. Con esta definición podemos escribir:

$$\mu_j(P_j, T) = \mu_j^0(T) + RT \ln \frac{P_j(\text{atm})}{1 \text{ atm}} \quad (1-3a)$$

ó simplemente:

$$\mu_j(P_j, T) = \mu_j^0(T) + RT \ln P_j \quad (1-3b)$$

La forma de la ecuación (1-3b) es conveniente extenderla a sustancias en solución. En vez de presiones parciales ( $P_j$ ) definimos la "actividad" del componente  $j$  de la solución, como la cantidad  $a_j$  que satisface la ecuación (1-3c):

$$\mu_j(a_j, T) = \mu^\circ(T) + RT \ln a_j \quad (1-3c)$$

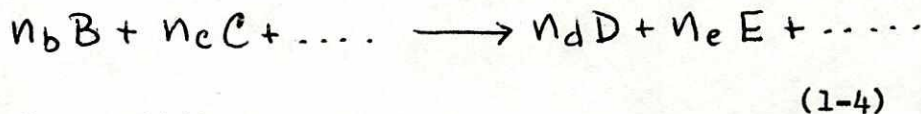
donde el estado estándar para un componente de la solución se define como el potencial del componente puro (fracción molar unitaria).

Para una reacción que sucede a T y P constantes el cambio de energía libre es:

$$dG = \sum_j \mu_j dn_j \quad (1-2a)$$

La ecuación (1-2a) puede tomar una forma más útil si definimos convenientemente una coordenada de reacción que mida el progreso de los componentes como un todo.

Una reacción química general:



puede escribirse como:

$$\sum_j \nu_j A_j = 0 \quad \nu_j \begin{cases} -n_j \text{ reactivos} \\ +n_j \text{ productos.} \end{cases} \quad (1-4a)$$

Los cambios en el número de moles de cada sustancia están relacionados con sus coeficientes estequiométricos de la siguiente manera:

$$\frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_2}{\nu_2} = \dots = \frac{dn_j}{\nu_j} = d\xi \quad (1-5)$$

donde  $\xi$  es llamada el progreso de la reacción.  $\xi$  varía entre 0 y 1,  $\xi = 0$  cuando sólo existen reactivos  $\xi = 1$  cuando la reacción se llevó a cabo 100% a productos.

El número de moles de un componente dado, consumido ó producido, está relacionado con  $\xi$  por:

$$dn_j = \nu_j d\xi \quad (1-6)$$

Empleando esta nueva variable, el cambio de energía libre de un proceso a T y P constantes puede escribirse como:

$$dG = \left( \sum_j \mu_j \nu_j \right) d\xi \quad (1-7)$$

donde el término  $\left( \sum_j \mu_j \nu_j \right)$  recibe el nombre especial de potencial de reacción:

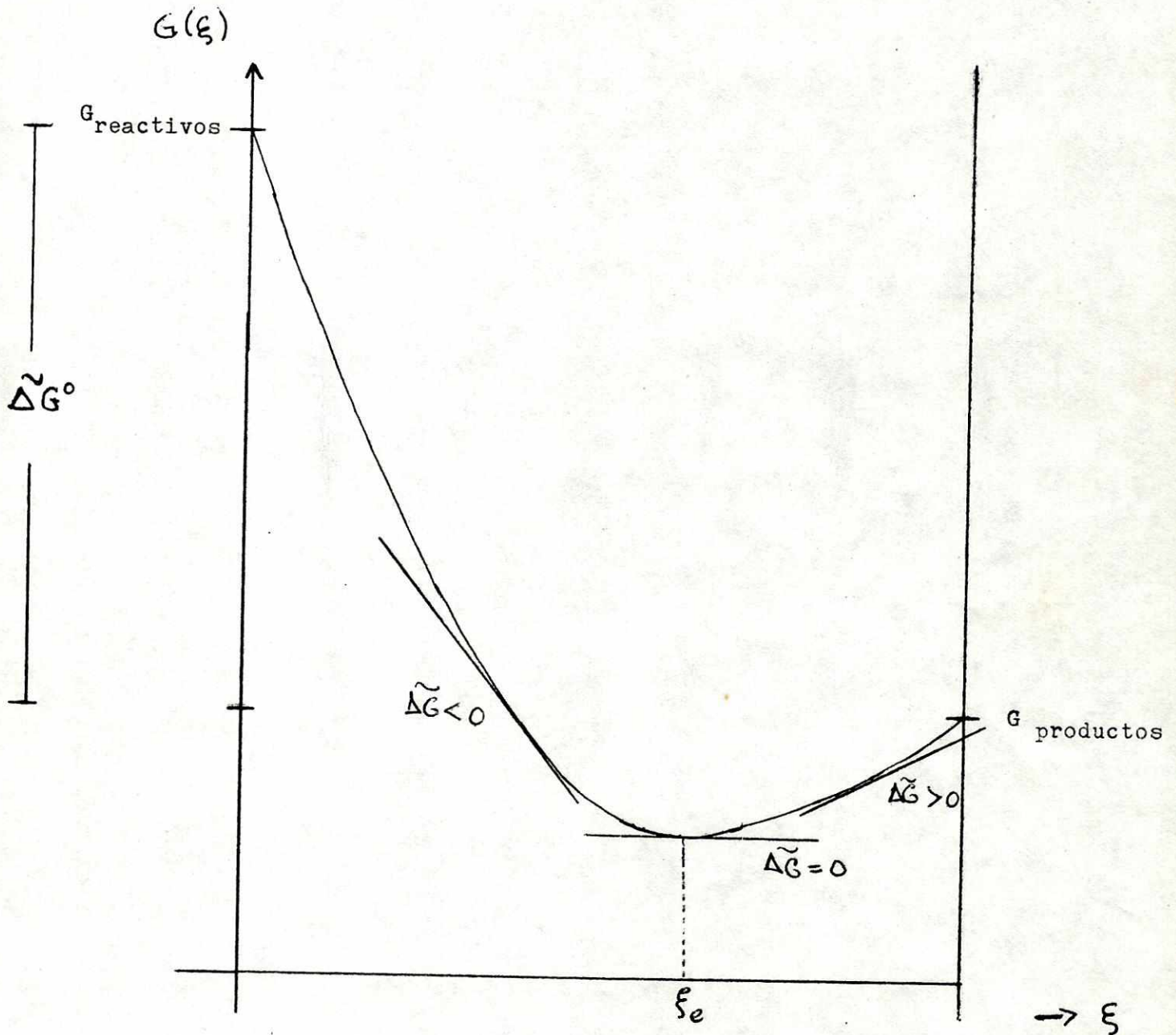
$$\tilde{\Delta G} = \sum_j \mu_j \nu_j \quad (1-8)$$

El potencial de reacción es la pendiente de una gráfica de  $G = G(\xi)$  como se ilustra en la gráfica (I-1).

$$\tilde{\Delta G} = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} \quad (1-8a)$$

El potencial de reacción estándar es el cambio de energía libre calculado de los valores tabulados de energía libre de formación: (Handbook of Physics and Chemistry).

$$\tilde{\Delta G}^\circ = \sum_j \mu_j^\circ \nu_j \quad (1-8b)$$



Gráfica I-1 : Energía libre de Gibbs en función del progreso de la reacción.

de la ecuación (1-3c) y (1-8b) tenemos:

$$\tilde{\Delta G} = \tilde{\Delta G}^{\circ} + RT \ln \prod_j a_j^{\nu_j} \quad (1-9)$$

En el punto de equilibrio ( $\xi_e$ ) la energía libre de Gibbs tiene un mínimo (ver gráfica I-1)

$$\tilde{\Delta G} = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P,T} = \tilde{\Delta G}^{\circ} + RT \ln \left[ \prod_j a_j^{\nu_j} \right]_{eq} = 0 \quad (1-10)$$

por lo que:

$$\tilde{\Delta G}^{\circ} = -RT \ln \left[ \prod_j a_j^{\nu_j} \right] \quad (1-11)$$

El término en corchetes es llamado "la constante de equilibrio" de la reacción:

$$K \equiv \left[ \prod_j a_j^{\nu_j} \right]_{eq} \quad (1-12)$$

y

$$K = \exp(-\tilde{\Delta G}^{\circ}/RT) \quad (1-13)$$

K está relacionada con la distribución de productos y reactivos en el equilibrio. Valores altos de K indican predominio de productos y por el contrario valores pequeños indican predominio de reactivos en la mezcla en equilibrio.

El signo de  $\tilde{\Delta G}$  se encuentra relacionado con la espontaneidad de la reacción así:

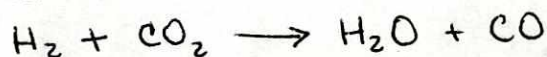
$\tilde{\Delta G} < 0$                       reacción espontánea

$\tilde{\Delta G} = 0$                       equilibrio

$\tilde{\Delta G} > 0$                       reacción inversa  
espontánea

Ejemplo: (14)

Para la reacción



En fase gaseosa a  $298^\circ\text{K}$ , el cambio de energía libre estándar es:<sup>a</sup>

$$\begin{aligned}\tilde{\Delta G}^\circ &= \sum_j \mu_j^\circ \nu_j = \mu^\circ(\text{H}_2\text{O}) + \mu^\circ(\text{CO}) - \mu^\circ(\text{CO}_2) - \mu^\circ(\text{H}_2) \\ &= +6.81 \text{ Kcal/mole}\end{aligned}$$

Si todos los componentes estuvieran en condiciones estándar (Presiones parciales 1 atm.) la reacción sería espontánea en reversa. Si reducimos la presión parcial de CO:

$$P_{\text{H}_2} = P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{CO}_2} = 1 \text{ atm}; \quad P_{\text{CO}} = 0.1 \text{ atm.}$$

a

En tablas de funciones termodinámicas, puede aparecer como  $\Delta\mu^\circ$  donde  $\mu$  indica energía libre de formación.

entonces:

$$\Delta \tilde{G} = +6.81 + 0.593 \ln \frac{1 \times 0.1}{1 \times 1} = +5.45 \text{ Kcal/mole}$$

y los reactivos aún se encuentran favorecidos sobre los productos. Para hacer la reacción espontánea se necesitan condiciones más drásticas:

$$P_{H_2} = P_{CO_2} = 100 \text{ atm} ; \quad P_{H_2O} = P_{CO} = 0.1 \text{ atm.}$$

entonces:

$$\Delta \tilde{G} = 6.81 + 0.593 \ln 10^{-6} = -1.38 \text{ Kcal/mole}$$

esto muestra que tan alta puede ser una barrera de 6.81 Kcal/mole.

Nota:

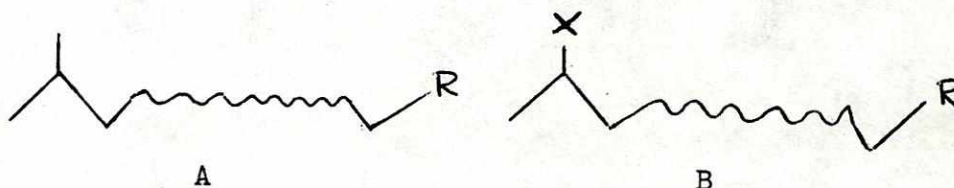
El lector interesado en extender más estos conceptos puede consultar (15).

## II. PRINCIPIO LINEAL DE ENERGIA LIBRE:

### II.1 Efectos de sustituyentes sobre reactividad:

La estructura molecular influye determinantemente sobre la reactividad de una sustancia. Una estructura molecular inestable reaccionará para dar productos más estables.

Con el objeto de estudiar relaciones entre estructura y reactividad podemos empezar haciéndonos la pregunta ¿qué efectos provocan sobre una zona reactiva R diferentes sustituyentes en posiciones "lejanas" al sitio reactivo?



Los efectos son de tipo comúnmente llamados inductivos. X desaloja o proporciona densidad electrónica a la región R. Si R se ve favorecida por un desalojo de electrones y si X atrae electrones, la molécula B será más reactiva que A y por el contrario, si X proporciona electrones, B será menos reactiva que A.

Si R es un grupo  $-\text{COOH}$  (grupo carboxilo), podemos medir los efectos de los sustituyentes en la disociación de dichos ácidos a  $25^{\circ}\text{C}$  en agua definiendo arbitrariamente:

$$\sigma_x \equiv pK_0 - pK_x = \log K_x/K_0 \quad (2-1)$$

donde  $K_0$  es la constante de disociación de la molécula A y  $K_x$  es la constante de disociación de B.

Enfatizando un poco más, a A es una molécula no sustituida y B es una serie de moléculas donde lo que varía es el sustituyente X.

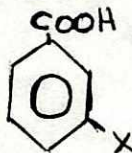
Si consideramos, por ejemplo, la molécula A:



B serán los ácidos benzóicos meta y para sustituidos:



y/o



Así tenemos para ácido meta-nitrobenzónico:

$$\sigma(m-\text{NO}_2) = pK_0 - pK(m-\text{NO}_2)$$

y para ácido para-clorobenzónico:

$$\sigma(p-\text{Cl}) = pK_0 - pK(p-\text{Cl})$$

Fischer et al estudiaron las constantes de disociación para ácidos de este tipo (X = m-Cl, p-Cl, m-NO<sub>2</sub>, p-NO<sub>2</sub>, p-OCH<sub>3</sub>, etc...) en butanol a 25°C.

Lo interesante del trabajo de Fischer es que al hacer una gráfica de  $\log K_x$  (Butanol) versus  $\sigma_x$  se obtiene una línea recta.

Existe pues una relación lineal entre el logaritmo de las constantes de disociación de los ácidos benzóicos meta y para sustituidos en butanol y los valores definidos por

$\sigma_x$ .

Por lo que podemos escribir:

$$\log K_x (\text{Butanol}) = \rho \sigma_x + c.$$

$\rho$  = Pendiente de la recta

$c$  = Intercepto

(2-2)

Para el ácido benzóico no sustituido:

$$\sigma_0 = \rho K_0 - \rho K_0 = 0$$

Por lo que:

$$\log K_0 (\text{But}) = \rho \overset{\rightarrow 0}{\sigma_0} + c = c.$$

Rearreglando un poco tenemos;

$$\log K_x (\text{But}) / K_0 (\text{But}) = \rho \sigma_x$$

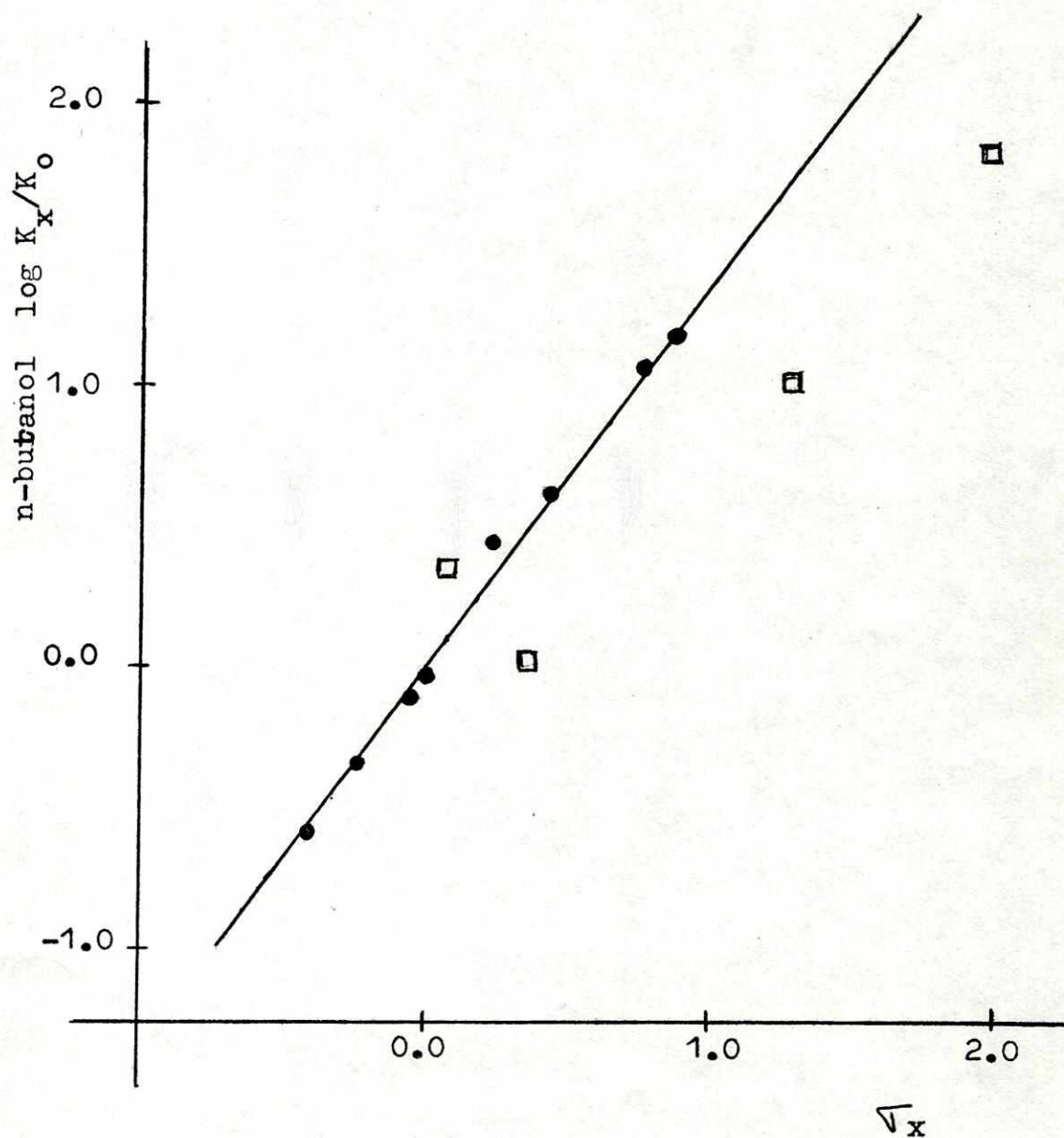
que es conocida como la ecuación de Hammett. (ver gráfica II-1)

## II.2 ECUACION DE HAMMETT:

La ecuación de Hammett tiene la forma general:

$$\log K_x / K_0 = \rho \sigma_x. \quad (2-3)$$

Aunque la disociación de ácidos benzóicos se tomó como reacción de referencia para definir  $\sigma_x$ ; arbitrariamente podemos escoger otra reacción como estándar. Es obvio que dos series de constantes de equilibrio relacionados linealmente por la ecuación (2-3) con  $\sigma_x$  es-



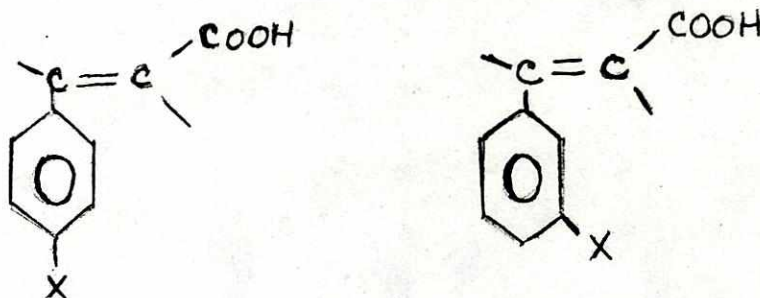
Gráfica II-1.

Comparación de  $\log K_x/K_o$  para la ionización de ácidos benzoicos en n- butanol vs.  $\sqrt{x}$ .

- meta y para sustituidos
- orto sustituidos.

tán linealmente relacionadas entre sí.<sup>a</sup> (final pag.18)

Aunque en el último ejemplo, se conservó la estructura de los ácidos, bien puede variarse la zona reactiva R, como por ejemplo:



ACIDOS CINAMICOS

y estudiar ahora la disociación de dichos ácidos en agua a 25°C y compararlos en la misma forma como se hizo anteriormente. De hecho se obtiene una línea recta con los siguientes datos: (16)

$$\log (K_x / K_0)_{ac.cin.} = 2.23 \sigma_x \quad (2-4)$$

Entonces, para poder predecir los cambios en el equilibrio de reacciones producidos por los sustituyentes X basta con conocer los valores de  $\sigma_x$  y determinar el valor de  $\rho$  (si existe), para la reacción en particular. Los valores

aceptados de  $\sigma_x$  para sustituyentes meta y para en anillos aromáticos aparecen en la tabla II-I y fueron determinados en la forma usual (ecuación (2-1)). Es claro, para la intuición del químico orgánico, que el efecto que un sustituyente tiene sobre la parte reactiva de la molécula depende de la posición que esté ocupando, por eso los valores de las constantes  $\sigma_x$  se dan para ambas posiciones: meta y para por separado. Para las sustituciones orto sin embargo, aparece un efecto más el efecto estérico, es decir un bloqueo físico sobre la zona reactiva R. Dicho efecto se estudia en el capítulo IV-2. Veamos algunos valores de la tabla II-1; sabemos que el grupo metilo es un grupo inductor de electrones, dichos electrones eventualmente llegan a la zona reactiva, que para el caso de la reacción estándar es el grupo COOH, lo que hace menos ácido al compuesto, por lo tanto  $pK_0 - pK(p-CH_3)$  es menor que cero. Por definición éste es el valor de  $\sigma_{p-CH_3}$ ; en la tabla vemos que  $pK_0 - pK(p-CH_3) = -0.170$  de acuerdo con lo esperado. Para OH notemos que es 0.121 en la posición meta y -0.37 en la posición para, es decir atrae electrones en la primera posición y dona en la segunda .

$$\overset{a}{\log(K_x/K_0)_1 = \rho_1 \sigma_x ; \quad \log(K_x/K_0)_2 = \rho_2 \sigma_x}$$

$$\Rightarrow \log(K_x/K_0)_1 = \left(\frac{\rho_1}{\rho_2}\right) \log(K_x/K_0)_2$$

TABLA II-1 (17)

<u>Sustituyente</u>	$\sigma$ (meta)	$\sigma$ (para)
CH <sub>3</sub> -	-0.069	-0.170
t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	-0.10	-0.197
OCH <sub>3</sub>	0.115	-0.268
OH-	0.121	-0.37
OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0.252	-0.320
F-	0.337	0.062
Cl-	0.373	0.227
COCH <sub>3</sub>	0.376	0.502
Br-	0.391	0.232
CN	0.56	0.660
NO <sub>2</sub>	0.710	0.778

---

Valores de  $\rho$  para distintas reacciones aparecen en la tabla II-2. Aunque todas las correlaciones lineales se refieren exclusivamente a equilibrio, veremos como podemos extender dicho concepto a velocidades de reacción.

La determinación de constantes de velocidad resulta por lo general más difícil que la determinación de las constantes de equilibrio de la reacción. Si el método resulta aplicable a estas constantes, entonces es de mayor utilidad y por lo tanto de mayor interés para estudios posteriores.

TABLA II-2 (20)

<u>Reacción:</u>	<u><math>\rho</math></u>
Disociación de ácidos benzóicos en agua a 25°C	1.00 <sup>a</sup>
Disociación de ácidos benzóicos en etanol a 25°C	1.96
Disociación de ácidos benzóicos en butanol a 25°C	1.355
Disociación de ácidos cinámicos en agua a 25°C	2.230
Disociación de fenoles en agua a 25°C	2.11

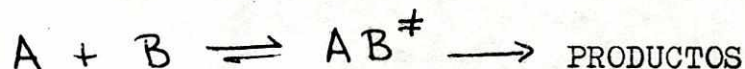
<sup>a</sup> por la definición de  $\sigma_x$

Nota: para familiarizarse con el uso de las constantes  $\sigma_x$  y  $\rho$  en la predicción de equilibrios, consultar la sección de aplicaciones y ejemplos (capítulo VII).

### II.3 EXTENSION A VELOCIDADES DE REACCION

Una de las teorías más ampliamente empleadas para la interpretación de datos de velocidades de reacción es la teoría del complejo activado. (21)

Dicha teoría establece que en una reacción química existe un intermediario entre reactivos y productos llamado el complejo activado:



La constante de reacción se expresa con la ecuación de Eyring:

$$k(T) = \frac{kT}{h} \exp(-\tilde{\Delta G}^\ddagger / RT) \quad (2-5)$$

donde  $\tilde{\Delta G}^\ddagger$  es llamada la energía libre de activación.

En una serie de compuestos, como los descritos en la sección II.2, con estructura muy similar entre sí, podemos suponer que los cambios en la energía libre del complejo activado son proporcionales a las variaciones inducidas por los sustituyentes en el potencial químico estándar de reacción (éste último mide las diferencias de energía libre entre reactivos y productos):

$$\tilde{\Delta G}_x^\ddagger - \tilde{\Delta G}_o^\ddagger = \rho_o (\tilde{\Delta G}_x^o - \tilde{\Delta G}_o^o) \quad (2-6)$$

Entonces comparando las constantes de velocidad para el reactivo no sustituido y el sustituido tenemos:

$$\frac{k_x}{k_o} = \frac{\exp(-\tilde{\Delta G_x^\ddagger}/RT)}{\exp(-\tilde{\Delta G_o^\ddagger}/RT)} = \frac{\exp(-\rho_o \tilde{\Delta G_x^\circ}/RT)}{\exp(-\rho_o \tilde{\Delta G_o^\circ}/RT)} \quad (2-7)$$

$$\Rightarrow \frac{k_x}{k_o} = \left(\frac{K_x}{K_o}\right)^{\rho_o} \quad (2-8)$$

tomando logaritmos a ambos lados de (2-8):

$$\log \frac{k_x}{k_o} = \rho_o \log \left(\frac{K_x}{K_o}\right) \quad (2-8a)$$

La ecuación (2-8a) difiere de la ecuación de Hammett en que las constantes de equilibrio  $K_x, K_o$  se refieren a la reacción con velocidades  $k_x$  y  $k_o$  respectivamente y no a los equilibrios de ácidos benzóicos.

Si se encuentra una relación lineal entre ambos equilibrios:

$$\log(K_x/K_o) = \rho' \sigma_x \quad (2-9)$$

entonces se obtiene inmediatamente la ecuación de Hammett

$$\log \frac{k_x}{k_o} = (\rho_o \rho') \sigma_x = \rho \sigma_x \quad (2-10)$$

Vemos entonces que cuando se cumple la ecuación (2-6), las correlaciones lineales para equilibrios nos aseguran la existencia de correlaciones lineales para las velocidades de reacción de moléculas sustituidas.

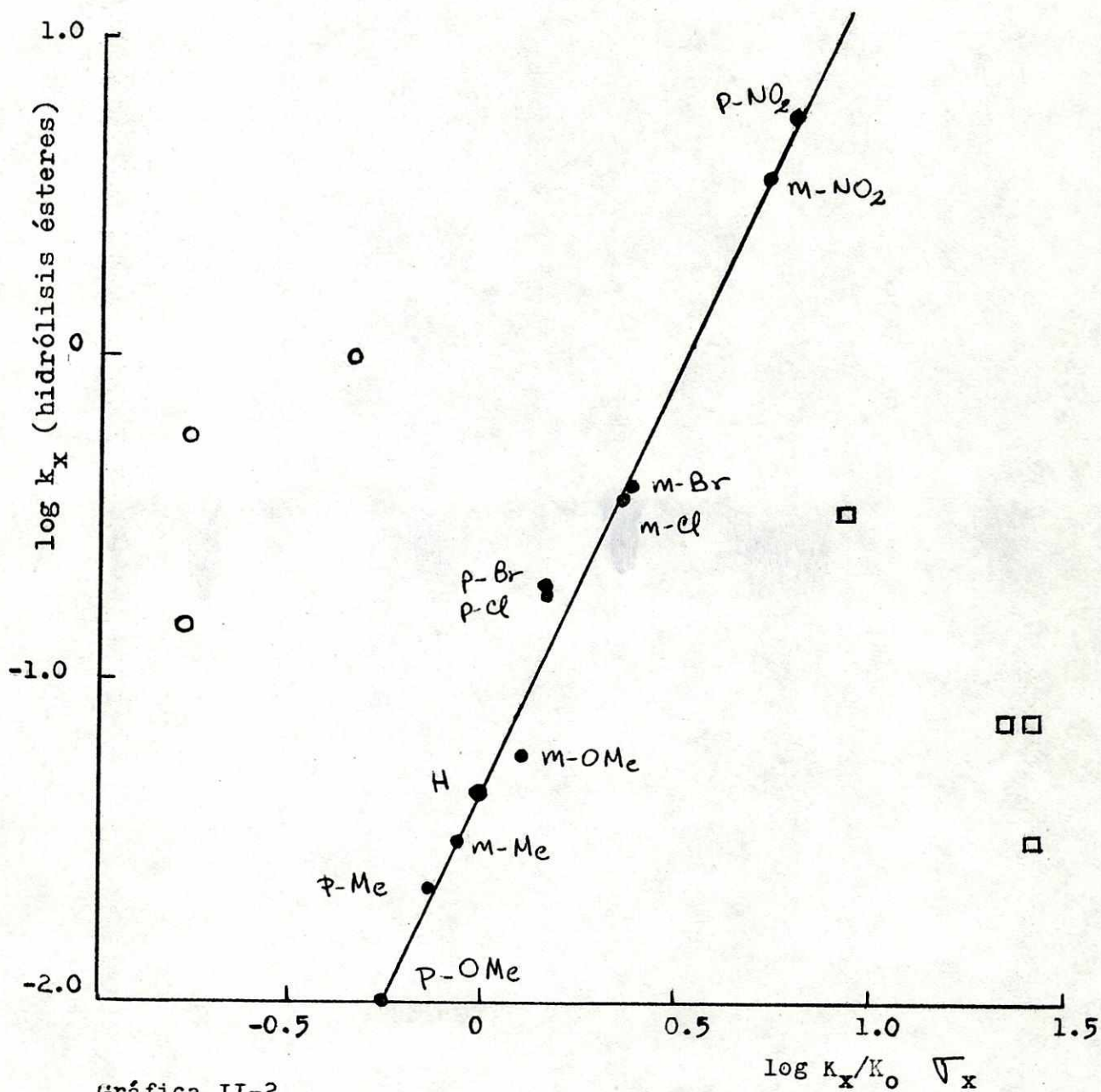
Las suposiciones hechas hasta ahora son: -Es aplicable la teoría del complejo activado. -Las variaciones en la energía libre del complejo activado, producidas por cambios estructurales, son una fracción constante  $\rho_0$  de los cambios correspondientes en la energía libre estándar de reacción. -Que existen relaciones lineales de energía libre entre los equilibrios de las reacciones consideradas y los valores de  $\sigma_x$ .

Es difícil desde un punto de vista teórico esperar la validez de todas estas suposiciones.

En vista de ellas, pareciera ser que sólo un pequeño número de reacciones darán resultados exitosos. Por el contrario en la práctica las correlaciones han logrado estar entre las más exactas y generales en la cinética química (23).

#### Ejemplo:

Las velocidades de hidrólisis de ésteres de ácidos benzóicos meta y para sustituidos muestran correlaciones lineales con los valores de  $\sigma_x$  de los ácidos correspondientes, como se muestra en la gráfica II-2.



Gráfica II-2

comparación de la hidrólisis (constantes de velocidad) de los ésteres de ácidos benzóicos con las constantes de ionización de los ácidos. (24)

- meta y para sustituidos
- orto-sustituidos
- compuestos alifáticos.

Una tabla de valores de  $\rho$  (para velocidades) en otras reacciones se presentan en la tabla II-3. Junto con los valores de  $\sqrt{x}$  de la tabla II-1 se pueden utilizar para la predicción de velocidades de reacción.

Algunos ejemplos del cálculo de velocidades relativas de reacciones se presentan en el apéndice II.

TABLA II-3<sup>a</sup>

Reacción	
Hidrólisis Básica de benzoatos de etilo en 85% etanol a 50°C	2.12
Hidrólisis ácida de benzoatos de etilo en 60% etanol 100°C	0.14
Hidrólisis básica de cloruros de benzofilo en agua a 30°C	0.33
Reacción de $\text{Ar}^1\text{Ar}^2\text{CHCl}$ $\text{CH}_3\text{OH}$ para formar ésteres metílicos en $\text{CH}_3\text{OH}$ a 25°C	-4.07
$\text{ArNH}_2$ con $2,4\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}$ en etanol a 25°C	-3.190
$\text{ArNH}_2$ con $\text{PhCOCl}$ en benceno (25°C)	-2.694
Hidrólisis de $\text{ArCH}_2\text{Cl}$ en acetona aq. (69.8°C)	-1.875
$\text{ArO}^-$ con $\text{EtI}$ en etanol a 25°C	-0.991
$\text{ArCO}_2\text{H}$ con $\text{MeOH}$ (esterificación) catalizada por ácido a 25°C	-0.085
Hidrólisis de $\text{ArCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ (base) en etanol-agua a 30°C	0.824
$\text{ArCH}_2\text{Cl}$ con $\text{I}^-$ en acetona a 20°C	0.785

<sup>a</sup>  
(20), (25)

#### II.4 INTERPRETACION FISICA DE $\sigma$ Y $\rho$ :

El valor de  $\rho$  para la ionización de los ácidos benzóicos es +1.00 en agua a 25°C. Es una reacción en que la constante de equilibrio es incrementada por sustituyentes atrayentes de electrones, por lo tanto los sustituyentes con constantes  $\sigma_x$  positivas son atractores y aquéllos de  $\sigma_x$  negativa son donadores de electrones.

$$\sigma_x > 0$$

atractores de electrones

$$\sigma_x < 0$$

donadores de electrones

Muchos de los valores de  $\sigma_x$  han sido determinados por medio de la ecuación (2-1), esto es a partir de las constantes de ionización del ácido benzóico sustituido correspondiente en agua a 25°C. Compilaciones extensas de  $\sigma_x$  están disponibles (26), (27), (28).

Si la reacción escogida como estándar hubiese sido favorecida por donadores de electrones, es claro que los valores de  $\sigma_x$  para sustituyentes donadores de electrones serían positivos y  $\sigma_x < 0$  para sustituyentes atractores de electrones. Por lo tanto, el significado físico de  $\sigma_x$  está íntimamente ligado a la reacción escogida como estándar.

Es conveniente escoger la ionización de ácidos como reacción estándar porque la determinación de constantes de ácido puede hacerse con muy buena precisión.

Hay un número de sustituyentes en los cuales el átomo unido al anillo tiene electrones no compartidos y es ligeramente electronegativo. Estos sustituyentes, de los cuales los alógenos, alcóxi, hidroxí, y amino son algunos ejemplos, retiran electrones de todas las partes del anillo por efectos polares (inductivos y electrostáticos), y enriquecen las posiciones orto y para por efectos de resonancia de los pares de electrones no compartidos que posee. Entonces, en posiciones meta estos sustituyentes tienden a ejercer sólo el efecto de atraer electrones (efecto polar), y tienen constantes  $\sigma_x$  positivas. En la posición para la distancia al sitio reactivo es mayor, lo que hace débil el efecto polar, y se hace presente el efecto de resonancia por lo que tienen constantes  $\sigma_x$  negativas. Recordamos que en la posición orto la ecuación de Hammett tiene limitaciones por efectos estéricos.

El significado de la constante de la reacción, independientemente si correlaciona equilibrios o velocidades de reacción, también está relacionada con la reacción estándar.

Si la reacción se ve favorecida por un sustituyente que atrae electrones de la zona reactiva, y además X es un grupo atractor de electrones:  $\log k_x/k_o = \rho \sigma_x > 0$ ,

como para estos grupos  $\sigma_x$  es mayor que cero, se sigue que  $\rho$  es mayor que cero, por lo que para reacciones que se comporten como la estándar (en este caso favorecida por atractores de electrones) tendrán valores positivos de  $\rho$ , y por el contrario, para reacciones que se comporten en forma inversa, respecto a los sustituyentes, tendrán valores negativos de  $\rho$ .  $\rho = 0.0$  indicaría que la reacción no es afectada por los sustituyentes, cosa que en general no es de esperarse.

El valor numérico de  $\rho$  se encuentra relacionado con la magnitud en que la reacción responde al desplazamiento (positivo o negativo) de electrones. Por ejemplo una reacción con  $\rho = 2.0$  se ve doblemente favorecida por el efecto producido por un sustituyente atractor de electrones, comparada con la reacción estándar ( $\rho = 1.0$ ).

Como puede verse, el significado físico de  $\rho$  y  $\sigma_x$ , puede utilizarse también en la interpretación de mecanismos de reacción (ver apéndice II), siendo esta otra aplicación importante de las relaciones lineales de energía libre.

## II.5 ENUNCIADO DEL PRINCIPIO LINEAL DE ENERGIA LIBRE:

Hemos considerado correlaciones lineales en los logaritmos de las constantes de equilibrio y reacción. De la ecuación (1-11) y de la definición de K tenemos:

$$\tilde{\Delta G}^{\circ} = -RT \ln K$$

(2-11)

por lo que a temperatura fija, una relación lineal en el logaritmo de K es lineal en el cambio de energía libre, o mejor dicho, en el cambio del potencial químico estándar de reacción. (El nombre de "Relaciones lineales de Energía Libre" es una abreviación, sin afán de introducir confusiones, utilizada para cantidades que envuelven cambios en el potencial estándar de energía libre de reacción).

Como hemos visto el método que hemos utilizado sirve bien a nuestros propósitos de correlacionar efectos de sustituyentes en una serie de compuestos "estructuralmente" relacionados.

Llamaremos Z a la zona reactiva de la molécula y R a la zona no reactiva. Las sustituciones se llevan a cabo sobre R, produciendo efectos que se observan sobre constantes de equilibrio y velocidades de reacción. En ausencia de una fuerte interacción especializada entre R y Z (como efectos estéricos y resonantes, ver capítulo IV),

podemos enunciar el "Principio Lineal de energía libre", el cual se divide en dos partes, a saber:

PARTE I

Los cambios en el valor de  $\tilde{\Delta G}^\ddagger$  para cualquier reacción involucrando Z, producidos por una serie de cambios en R, están linealmente relacionados con los cambios en  $\tilde{\Delta G}^\circ$  para la misma reacción.

PARTE II

Los cambios en el valor de  $\tilde{\Delta G}^\ddagger$  o de  $\tilde{\Delta G}^\circ$  para una reacción involucrando un grupo reactivo  $Z_1$ , producidos por una serie de cambios en R, están linealmente relacionados con los cambios en los valores correspondientes para otra reacción involucrando  $Z_1$  y también con los cambios correspondientes para una reacción involucrando un grupo diferente  $Z_2$ . (29).

En términos del operador de Leffler-Grunwald,  $\int_R$ , (22), que representa el cambio producido en una función termodinámica por un cambio en estructura a temperatura constante, el principio lineal está representado por dos ecuaciones:

$$\int_R \tilde{\Delta G}_1^\ddagger = a_1 \int_R \tilde{\Delta G}_1^\circ \quad (2-12)$$

y

$$\int_R \tilde{\Delta G}_1^\ddagger = b_{12} \int_R \tilde{\Delta G}_2^\ddagger = a_2 b_{12} \int_R \tilde{\Delta G}_2^\circ \quad (2-13)$$

$\tilde{\Delta G}_1^\ddagger$ ,  $\tilde{\Delta G}_1^\circ$  se refieren a la reacción 1 y  $\tilde{\Delta G}_2^\ddagger$ ,  $\tilde{\Delta G}_2^\circ$

a otra reacción. Las cantidades  $a_1$ ,  $a_2$ , y  $b_{12}$  son independientes de  $R$  pero dependen de la reacción involucrada.

Ya que  $\int_R$  representa un cambio en estructura a temperatura constante y bajo estas condiciones los cambios en energía libre son proporcionales a los logaritmos de las constantes de reacción (ecuaciones (2-5) y (2-11)) entonces las ecuaciones (2-12) y (2-13) pueden también escribirse como:

$$\int_R \log k_1 = a_1 \int_R \log K_1 \quad (2-12a)$$

y

$$\int_R \log k_1 = b_{12} \int_R \log k_2 = a_2 b_{12} \int_R \log K_2 \quad (2-13a)$$

las cuales son idénticas a la ecuación de Hammett ya que:

$$\int_R \log k_1 \equiv \log k_{1x} - \log k_{1c}; \quad \int_R \log K_2 \equiv \log K_{2x} - \log K_{2c}$$

y por lo tanto, para disociación de ácidos como reacción 2:

$$\log(k_x/k_c) = a_2 b_{12} \log(K_x/K_c) = \rho \sigma_x \quad (2-13-b)$$

El principio ha sido aplicado a un gran número de reacciones que no exhiben una fuerte interacción especializada entre  $R$  y  $Z$ . Otros intentos han sido hechos para tomar en cuenta estas interacciones, dando lugar a nuevas relaciones de energía libre que no caben dentro del presente principio, (30).

### III.1 EL PROBLEMA TEORICO:

Desde un punto de vista teórico nos aproximaríamos al problema de encontrar relaciones de estructura y reactividad calculando los valores de  $G^\circ$  tanto para productos como para reactivos, siguiendo el siguiente procedimiento:

1.-Para calcular  $G^\circ$  y  $G^\ddagger^\circ$  necesitamos conocer las funciones de partición  $Q$  tanto de reactivos, productos como del complejo intermediario. Para éste último, los calculos se realizan en base a la superficie de energía potencial de reacción, utilizando algún modelo para las interacciones moleculares de los reactivos, se computa la estructura electrónica del estado intermediario y su contribución a la función de partición.

2.-Agregando las contribuciones vibracionales de las estructuras se obtiene la función de partición;  $Q$

3.-En base de la función de partición  $Q$  se obtienen los valores de la energía libre estándar y entalpía para un estado de gas diluido:

$$G^\circ = E_0 - RT \ln (Q/N_0V) \quad (3-1)$$

y

$$\bar{H}^\circ = E_0 + RT^2 \frac{d(\ln(Q/N_0V))}{dT} \quad (3-2)$$

4.-Finalmente los valores de  $\Delta G^\circ$  y  $\Delta H^\circ$  se obtienen como las diferencias entre los valores  $G^\circ$  y  $H^\circ$  para los reactivos y productos,  $\Delta G^\ddagger$  y  $\Delta H^\ddagger$  se obtienen de las diferencias entre los valores para los reactivos y el estado de transición (32).

Debe admitirse que sólo una fracción mínima de este programa "ab initio" (es decir, cálculos teóricos sin hacer uso de cantidades obtenidas experimentalmente) ha sido realizado aún para gases (35). El químico que siente la necesidad de predecir y controlar el curso de una reacción química debe entonces investigar reglas empíricas y semiempíricas para obtener resultados prácticos y de manera más directa. Dentro de este contexto se encuentran las relaciones lineales de energía libre, como un método auxiliar entre otros muchos, para predecir y controlar el curso de reacciones químicas, en espera del día en que el uso de computadoras cada vez más eficientes y rápidas permitan obtener todo tipo de información exacta y necesaria en las predicciones "ab initio".

### III.2 LA APROXIMACION DE LEFFLER Y GRUNWALD: (33)

Una aproximación teórica interesante a la ecuación de Hammett es el tratamiento de Leffler y Grunwald. Asumimos que el cambio de energía libre de una reacción es una función de un número de factores separables como factores polares (p), resonantes (r), estéricos (s), etc...

$$-\Delta G^{\circ} = f(p, r, s, \dots) \quad (3-3)$$

Cuando se hace un cambio en la estructura del reactivo, en el solvente, en la temperatura, etc...,  $\Delta G^{\circ}$  cambiará por una cantidad  $\int \Delta G^{\circ}$  como resultado de cambio en las variables p, r, s, etc...

$$-(\Delta G^{\circ} + \int \Delta G^{\circ}) = f(p + \Delta p, r + \Delta r, s + \Delta s, \dots) \quad (3-4)$$

Una expansión en series de Taylor dá:

$$\begin{aligned} -(\Delta G^{\circ} + \int \Delta G^{\circ}) &= f(p, r, s, \dots) + \Delta p \frac{\partial f}{\partial p} + \frac{\Delta p^2}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial p^2} + \dots \\ &+ \Delta r \frac{\partial f}{\partial r} + \frac{\Delta r^2}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial r^2} + \dots + \Delta s \frac{\partial f}{\partial s} + \frac{\Delta s^2}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial s^2} + \\ &\dots + \Delta p \Delta r \frac{\partial^2 f}{\partial p \partial r} + \dots \\ &\dots \text{ etc.} \end{aligned}$$

(3-5)

Si los cambios en p, r, s, etc., son suficientemente pequeños, exceptuando las primeras derivadas podemos ignorar los términos de orden superior:

$$-\int \Delta G^{\circ} = \Delta p \frac{\partial f}{\partial p} + \Delta r \frac{\partial f}{\partial r} + \Delta s \frac{\partial f}{\partial s} + \dots \quad (3-6)$$

Si sólo uno de los términos de lado derecho de la ecuación (3-6) es significativo, por ejemplo el término  $\Delta p$ , tenemos:

$$-\delta \Delta G^\circ = \Delta p \frac{\partial f}{\partial p} \quad (3-7)$$

En el caso en que  $\delta \Delta G^\circ$  es producido por la introducción de un sustituyente  $x$  dentro del compuesto de referencia, el efecto polar cambia por una cantidad  $\Delta p_x$  y podemos escribir:

$$-\delta_R \Delta G_x^\circ = \Delta p_x \frac{\partial f}{\partial p} \quad \text{ó} \quad \log \frac{k_x}{k_0} = \frac{\Delta p_x}{2.3RT} \frac{\partial f}{\partial p} \quad (3-8)$$

Si definimos  $\Delta p_x / 2.3RT$  como la constante del sustituyente  $\sigma_x$ , y  $\partial f / \partial p$  como la constante de reacción tenemos:

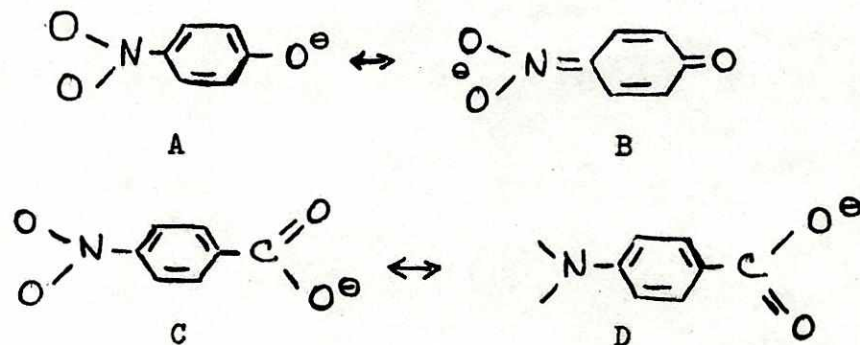
$$\log \frac{k_x}{k_0} = \rho \sigma_x \quad (3-9)$$

Entonces la forma de la ecuación de Hammett puede ser aplicable si  $\Delta G^\circ$  puede expresarse como una función de varios factores,  $p, r, s$ , etc... y si sólo uno de estos factores es importante en el caso considerado, y el cambio en este factor no es muy grande.

Si otros términos son significativos, dan lugar al apareamiento de otras ecuaciones de correlaciones de energía libre y reactividad como la ecuación de Tsuno yukawa que considera factores resonantes y polares (33), (34).

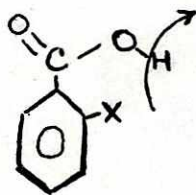
IV.-LIMITACIONES DE LA ECUACION DE HAMMETT:

Quizá la limitación más evidente de la ecuación de Hammett es que toma en cuenta únicamente efectos polares de los sustituyentes. Como puede verse de la ecuación (3-8)  $\rho$  es proporcional al cambio de energía libre producido únicamente por efectos polares inductivos del sustituyente. Sin embargo, un sustituyente aporta también otros efectos que pueden ser significativos, además del efecto polar inductivo. Tal es el caso de los sustituyentes que interaccionan con el sitio reactivo por efectos de resonancia y/o estéricos, como el caso del para-nitrofenol, cuya constante de acidez calculada a partir de su constante  $\rho$  (p-NO<sub>2</sub>) es muy baja comparada con el valor real (K(calc) =  $48 \times 10^{-10}$  ; K (real) =  $690 \times 10^{-10}$ ) (36). La explicación se encuentra en la estructura resonante B que estabiliza al anión resultante de la disociación del fenol mucho más que la estructura D estabiliza a C en el caso del para-nitrobenzoato:

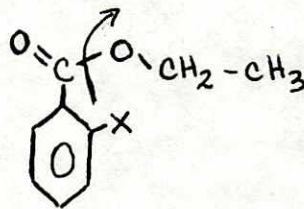


El valor de  $\sigma_{(p-NO_2)}$  toma en cuenta únicamente el efecto polar ya que no existe resonancia en la estructura D entre el grupo- $NO_2$  y el  $-COO^-$ , mientras que en la estructura B sí existe resonancia entre- $NO_2$  y  $-O^-$ .

Estos efectos son llamados también efectos no polares de largo alcance. Efectos de corto alcance, como los efectos estéricos, también evitan que la ecuación de Hammett sea aplicable al caso de compuestos orto-sustituídos del benceno. Veamos el caso ya estudiado de la hidrólisis de ésteres de ácidos benzóicos orto-sustituídos. Como puede verse en la gráfica II-2 los compuestos Orto-sustituídos no correlacionan con los meta y para-sustituídos. Mientras los efectos polares a través del esqueleto de carbonos permanece aproximadamente constante, el efecto estérico varía apreciablemente como puede verse de las estructuras E y F:



E

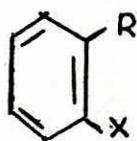


F

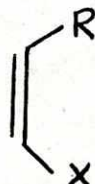
Así pues debemos reconocer las limitaciones que la ecuación de Hammett posee en estos tipos de sustituyentes.

La hipótesis que el efecto estérico es la causa de la falla de la ecuación de Hammett se ve comprobada por el hecho que el efecto desaparece cuando la zona reactiva va está más distante de la posición orto, (por ejemplo, la reacción de estéres benzóicos con trimetilamina, donde el sitio reactivo está un enlace más apartado del orto-sustituyente), obteniéndose correlaciones apropiadas tanto para los derivados meta y para como para los orto-sustituídos (37).

Analizando detenidamente la posición orto del anillo bencénico podemos hacer una observación: -los enlaces  $\phi$ -R y  $\phi$ -X (donde R es la zona reactiva y X el sustituyente) son enlaces ecuatoriales dirigidos ambos hacia afuera del anillo:



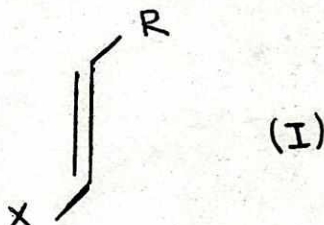
G



H

nótese la similitud que existe entre la estructura G y H, esta última correspondiente a un compuesto insaturado cis-sustituído.

La posición análoga a un compuesto insaturado trans-sustituído no puede existir en el anillo bencénico, pues los enlaces ecuatoriales dirigidos hacia afuera no lo permiten.



Como se ha comprobado (37), el efecto estérico desaparece cuando la zona reactiva está más distante del sustituyente X.

Podemos pues, hacer dos observaciones muy importantes para los compuestos con estructura I (compuestos insaturados trans-sustituídos), a saber:

- 1.-El sustituyente se encuentra más alejado de la zona reactiva, lo que disminuye considerablemente el efecto estérico presente en la forma cis (estructura H).
- 2.-El doble enlace de los compuestos insaturados posee electrones  $\pi$  que fácilmente transmiten los efectos polares de los sustituyentes a la zona reactiva R en forma similar a como lo hacen los electrones  $\pi$  del anillo bencénico.

La motivación del presente trabajo nació de estas observaciones y fue realizado con la finalidad de estudiar la aplicabilidad de la idea de Hammett a compuestos insaturados no-aromáticos.

V.-1 RELACIONES LINEALES DE ENERGIA LIBRE EN ACIDOS

$\alpha$ - $\beta$ -INSATURADOS:

Cuando se estudian correlaciones de tipo Hammett en una serie de compuestos de sustituyentes variables, se persiguen dos objetivos principales:

- 1.-Hacer una extensión del principio lineal de energía libre. Si es aplicable, entonces se investigan los valores más adecuados para  $\sigma_x$  en la serie y se obtienen y reportan nuevos valores para constantes  $\rho$  de reacción, contribuyendo así a la predicción de velocidades y equilibrios.
- 2.-Obtener un conocimiento más preciso de las interacciones electrónicas a través de la estructura base, entre sustituyentes y zonas reactivas, y así proponer mecanismos de reacciones en los compuestos que forman la serie.

De las consideraciones previas del capítulo IV podemos estimar que es apropiado investigar este tipo de correlaciones entre estructura y reactividad en los compuestos insaturados no-aromáticos persiguiendo alcanzar ambos objetivos.

Como la ecuación de Hammett toma en cuenta factores polares, es preciso que:

- a.-La distancia entre la zona reactiva Z y la región que sufre sustituciones R sea suficiente para evitar efectos de corto alcance: efectos estéricos.

b) que la zona reactiva Z y la región R no se encuentren muy distantes para que los efectos polares no sufran un enmascaramiento por la presencia de otros grupos o una atenuación muy grave que no permita que se manifiesten.



Las condiciones a y b son cumplidas por los compuestos aromáticos para y meta sustituidos: a) no existen efectos estéricos entre los sustituyentes y la zona reactiva, b) los efectos polares no sufren atenuación porque la nube  $\pi$  transmite apropiadamente dichos efectos hacia la zona reactiva; a esto se debe el éxito alcanzado en estos compuestos.

Los compuestos insaturados trans-sustituidos también poseen las mismas propiedades, a) la posición trans elimina los efectos estéricos propios de la estructura cis, b) el doble enlace transmite los efectos hacia la zona reactiva Z principalmente por la relativa facilidad de deslocalización del orbital  $\pi$  en contraposición con la rigidez de los orbitales  $\sigma$  en caso de estructuras alifáticas saturadas.

Por analogía con los ácidos benzóicos resulta apropiado considerar los ácidos carboxílicos  $\alpha$ - $\beta$ insaturados como la serie de prueba para los objetivos mencionados anteriormente, recordando que la medición de constantes de ionización se logra con buena precisión, por lo que esta reacción es aconsejable como estándar. (Ver sección V.5)

## V.2 CORRELACIONES DE CHARTON:

En 1958, Marvin Charton del Brooklyn College (6), reportó las primeras aplicaciones de la ecuación de Hammett a compuestos insaturados no aromáticos. La correlación fue hecha entre las constantes de ionización de los ácidos  $\alpha$ - $\beta$ insaturados 3-trans-sustituídos (3-trans-acrílicos), y las constantes de los sustituyentes tomadas de los ácidos benzóicos (basándose en la parte II del principio lineal de energía libre, cuando la zona reactiva  $Z_1$  es reemplazada por otra  $Z_2$ ).

$$\sigma_p = \log \left[ \frac{K_{p-\chi\phi\text{COOH}}}{K_{\phi\text{COOH}}} \right]$$

(5-1)

Se escogieron las posiciones para en vez de meta por la mayor separación del sitio reactivo.

Las correlaciones se hicieron con el método de Jaffé (37), que consiste en graficar  $\log K_x$  versus  $\sigma_x$  y por mínimos cuadrados se hace una regresión lineal determinan-

do la pendiente ( $\rho$ ) de la mejor recta que atraviase la distribución. Para estimar el grado de correlación de los datos se utiliza el coeficiente de correlación  $r$  definido por:

$$r^2 = \frac{\sum_i (Y_i - \bar{Y})^2 - \sum_i (Y_i - Y_{ci})^2}{\sum_i (Y_i - \bar{Y})^2} \quad (5-2)$$

donde  $Y_i = \log K_i$ ,  $\bar{Y}$  es el promedio de  $\log K_i$ , y  $Y_{ci}$  es el valor calculado de  $\log K_i$  con la ecuación de la recta.  $r$  varía entre 0 y 1; mientras más cerca de la unidad, los datos se ajustan más a la regresión lineal. Jaffé sugiere una escala arbitraria para determinar el grado de correlación en base a  $r$ :

$r$ mayor que	calificativo
0.99	excelente
0.95	satisfactoria
0.90	ligera correlación

Los resultados de Charton pueden compararse con esta escala y aparecen en la tabla V-1.

TABLA V-1

Serie de compuestos	$\rho$	$r$	$s^a$	$n^b$
Acidos acrílicos 3 trans-sustituídos	2.230	0.975	0.11	18
Acidos metilacrílicos 3-trans-sustituídos	2.977	0.991	0.12	5
Acidos 3-carboxiacrílicos 3-trans-sustituídos	1.918	0.923	0.21	6
<sup>a</sup> desviación estándar	<sup>b</sup> número de compuestos			

Los resultados son por lo tanto satisfactorios para ácidos acrílicos 3-trans-sustituídos. A continuación podríamos investigar otras reacciones cambiando la zona reactiva Z (grupo-COOH) por otro grupo  $Z_2$ .

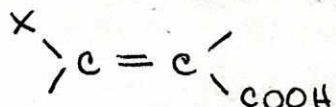
Las constantes de los sustituyentes en el método de Charton, fueron tomadas de otra estructura distinta (ácidos benzóicos) de los compuestos  $\alpha$ - $\beta$ -insaturados. Podemos pensar sin embargo, que para hacer correlaciones en compuestos  $\alpha$ - $\beta$  insaturados, es mejor tomar esta misma estructura para definir constantes de los sustituyentes, con el objeto de conseguir una mejor medida de los sustituyentes en el esqueleto insaturado no aromático.

Si definimos las constantes de los sustituyentes en base a la disociación ácida de los ácidos 3-trans-acrílicos:

$$\sigma_x = \log K_x / K_0$$

(5-3)

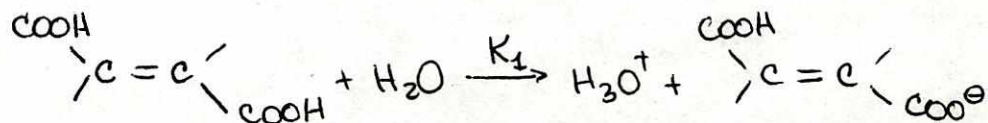
donde  $\log K_x$  es el logaritmo de la constante de disociación del ácido acrílico con el sustituyente x en posición trans:



y  $K_0$  es la constante de disociación del ácido acrílico no sustituido, podemos preguntarnos si estas constantes son más útiles en correlacionar estructura y reactividad.

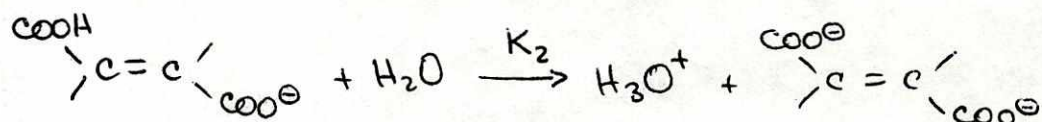
La tabla V-2 presenta las constantes de disociación de algunos ácidos carboxílicos  $\alpha$ - $\beta$  insaturados 3-trans-sustituídos así como los valores de  $\sigma_p$  y  $\sigma_x$  definidos anteriormente. El caso del ácido fumárico es digno de mención, ya que presenta algunas diferencias con los demás de la serie.

El ácido fumárico es dicarboxílico y la primera constante de ionización es alta por la existencia de dos grupos carboxilo que aumentan al doble la probabilidad de disociarse:



Para tomar en cuenta el efecto de uno sólo de los grupos carboxilo hay que multiplicar la constante  $K_1$  por factor de 1/2 como corrección estadística, (6).

En forma similar, la segunda constante de disociación se corrige con un factor de 2, porque el ión dicarboxilato resultante tiene el doble de probabilidad de ser protonado, comparado con el monocarboxilato de cualquier otro ácido:



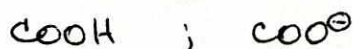
así pues:

$$\sigma(-\text{COOH}) = \log (K_1/2K_0)$$

y

$$\sigma(-\text{COO}^-) = \log (2K_2/K_0)$$

Este procedimiento no debe parecer "artificial" ya que con estos valores de  $\sigma_x$  se logran mejores correlaciones para ambos sustituyentes:



y están basados en juiciosas observaciones acerca de la simetría de los ácidos. Otro caso interesante es el  $\text{C}_6\text{H}_5$ ; como para-sustituyente en el ácido benzóico atrae ligeramente electrones, mientras que como sustituyente en el ácido acrílico realmente dona electrones, por lo que  $\sigma_p$  falla en predecir los efectos de dichos sustituyentes en la ionización del ácido cinámico.

TABLA  $\bar{V}$ -2

Valores para ácidos acrílicos 3-trans-sustituídos.

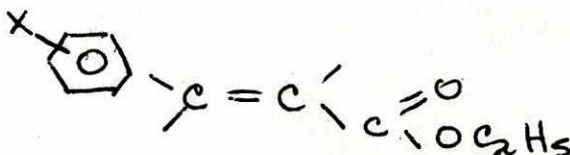
Sustituyente	$10^5 K$	$\sigma_p^b$	$\sigma_x$	Ref (K)
H	5.56	0.00 <sup>c</sup>	0.00 <sup>c</sup>	38
Me	2.03	-0.17	-0.44	38
CO <sub>2</sub> H	95.7	0.45	0.93 <sup>a</sup>	39
CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	4.13	0.132	0.17 <sup>a</sup>	39
CF <sub>3</sub>	70	0.54	1.10	40
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3.65	0.009	-0.18	41
4'-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3.86	0.081	-0.16	42
4'-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2.73	-0.48	-0.31	43
3'-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	7.58	0.183	0.13	43
4'-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	8.99	0.229	0.21	43
CH <sub>2</sub> Cl	7.25	0.184	0.12	44
CO <sub>2</sub> Et	47.3	0.45	0.93	45

<sup>a</sup> valores estadísticamente corregidos. <sup>b</sup> (6)

<sup>c</sup> por definición:  $\log K_o/K_o = 0$

### V.3 HIDROLISIS DE ETIL CINAMATOS:

Para contestar la pregunta que nos hicimos en la sección V.2 sobre la aplicabilidad de las constantes  $\nabla_x$  podemos tomar como prueba la hidrólisis de etil cinamatos:



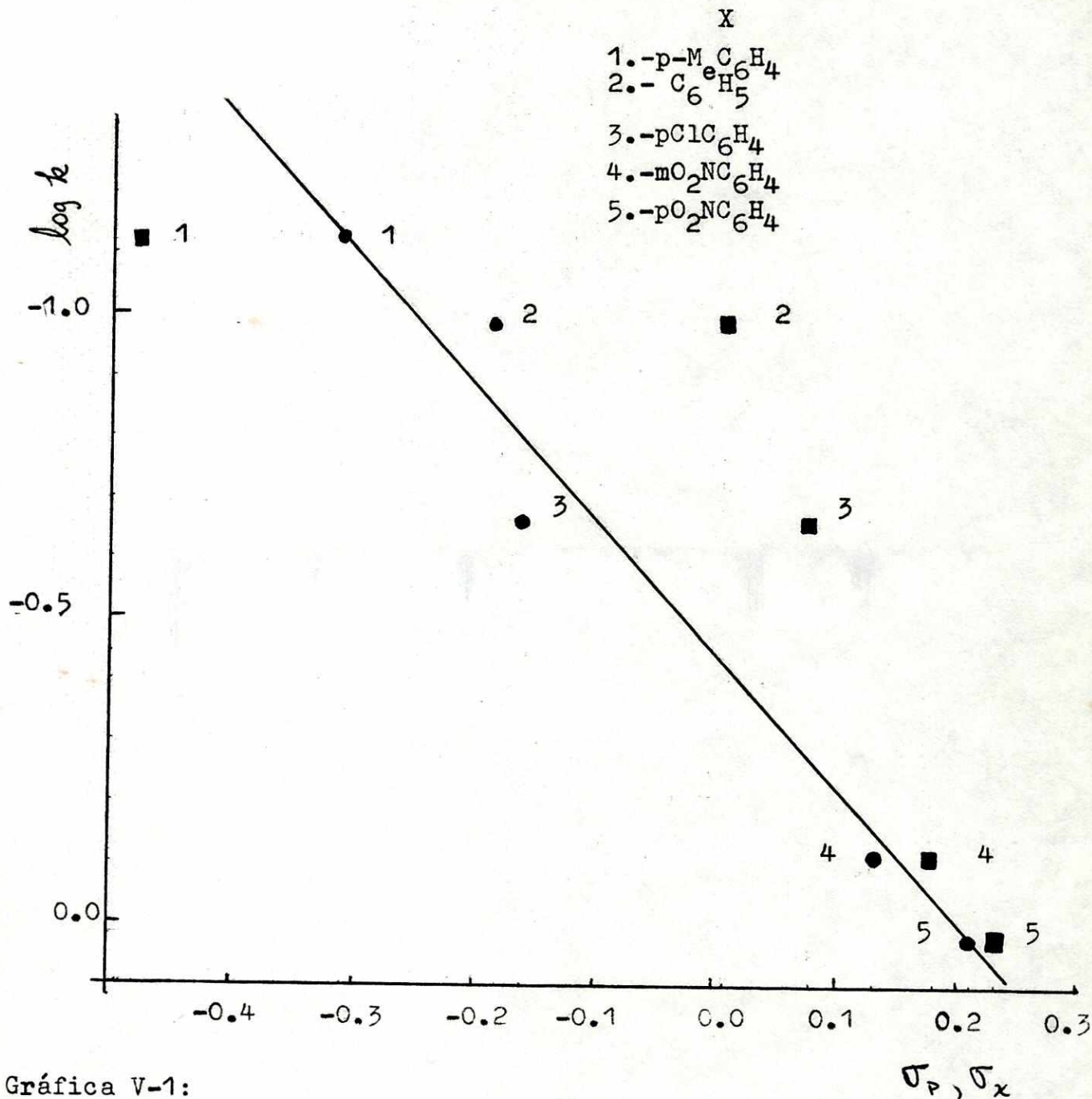
a 30°C. Las constantes de velocidad fueron determinadas por Kindler en medio alcalino (46). La gráfica V-1 muestra la correlación de constantes de velocidad  $h$  con  $\nabla_x$ .

Puede notarse que las constantes de velocidad  $K$  correlacionan mejor con las constantes  $\nabla_x$  ( $r$  0.98) que con  $\nabla_p$  ( $r$  0.83).

Las razones de estas diferencias ya fueron explicadas, los etil cinamatos se parecen más estructuralmente a los ácidos acrílicos 3-trans-sustituídos que a los ácidos benzóicos correspondientes. Por lo tanto podemos concluir que mientras más semejantes sean las estructuras utilizadas en la correlación se obtendrán mejores resultados.

La ecuación de la recta para la hidrólisis de etil cinamatos resultante es:

$$\log h = 2.205 \nabla_x - 0.44$$



Gráfica V-1:

Correlación de las constantes de velocidad  $k$  de la hidrólisis alcalina de etil cinamatos (46) con  $\sigma_x$  y  $\sigma_p$ . Nótese la distribución bastante lineal con  $\sigma_x$  y la dispersión con  $\sigma_p$ .

$$\log k = 2.205 \sigma_x - 0.44$$

- correlaciones con  $\sigma_x$
- correlaciones con  $\sigma_p$

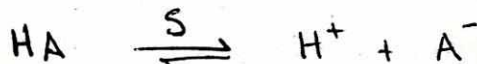
Motivados por el éxito alcanzado con  $\gamma_x$  en esta reacción, investigamos otras. El resto de este capítulo se dedica a ellas.

Se escogió la ionización de ácidos  $\alpha$ - $\beta$ insaturados en mezclas de etanol y agua para hacer nuevas correlaciones. Entre otros motivos para esta elección está en parte el interés en observar los efectos que el solvente tiene sobre una reacción, y así lograr una mejor comprensión de las interacciones moleculares que se suceden en una reacción. Previamente a entrar en detalles del diseño experimental y resultados hacemos un preámbulo para conocer un poco mejor las mediciones de pH (útiles en determinar las constantes de ionización) en medios no acuosos o parcialmente acuosos (mezclas de solventes).

#### V.4 DETERMINACION DE pK's EN MEDIOS NO ACUOSOS POR MEDICION

##### DE pH:

La constante de ionización de un ácido se define como la constante de equilibrio de la reacción:



(5-5)

donde S es el solvente.

$$K = \frac{a_{H^+} a_{A^-}}{a_{HA}} = \frac{a_{H^+} \gamma_{A^-} m_{A^-}}{\gamma_{HA} m_{A^-}} \quad (5-6)$$

Los iones producidos en la reacción (5-5) no se encuentran libres en el solvente, sino se encuentran "solvatados" es decir unidos a algunas moléculas de solvente. La habilidad que el solvente tiene para disminuir las interacciones electrostáticas y por tanto el potencial de los iones resultantes, determina el grado de disociación del ácido.

Cuando cambiamos de solvente, cambiamos la constante dieléctrica del medio, ésta a su vez cambia la constante de ionización de los ácidos. Las mezclas de etanol-agua proveen de un solvente adecuado para estudiar estas interacciones (la constante dieléctrica varía entre 78.3 para el agua y 24.3 para el etanol) y observar si existen correlaciones de Hammett entre las constantes de ionización en estos solventes y las constantes de ionización en agua a 25°C que definen  $\sigma_x$ .

Para establecer la relación entre pK y pH observamos que la ecuación (5-6) puede escribirse como:

$$pK = p a_H - \log \frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}} - \log \frac{M_{A^-}}{M_{HA}} \quad (5-7)$$

Cuando realizamos una titulación de una solución de ácido débil con una base fuerte, notamos que en el punto medio de la titulación (cuando se ha agregado la mitad de ba-

se necesaria para neutralizar el ácido presente) la concentración de  $A^-$  es igual a la concentración de ácido no disociado HA:

$$m_{A^-} = m_{HA} \quad (5-8)$$

entonces:

$$pK = \left( paH^+ - \log \frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}} \right)_{1/2} \quad (5-7a)$$

Haciendo la aproximación de coeficientes de actividad  $\approx 1.0$  para especies moleculares en soluciones diluidas:

$\gamma_{HA} \approx 1.0$  tenemos:

$$pK = \left( paH^+ - \log \gamma_{A^-} \right)_{1/2} \quad (5-7b)$$

Ahora bien, la actividad del ión H es función del medio solvente, Bates (47) estima que la actividad del ión  $H^+$  para medios no acuosos puede escribirse como:

$$paH = pH - \delta \quad (5-9)$$

donde pH es el pH determinado en la forma convencional (con estandarización por amortiguadores acuosos) y  $\delta$  es una corrección por los efectos del solvente.

$\delta$  toma en cuenta también el potencial eléctrico resultante de la interacción entre la solución interna del electrodo de referencia (para determinaciones potenciométricas de pH)

y el solvente no acuoso (potencial de unión líquida).

Así pues, podemos escribir (5-7b) como:

$$pK = (pH - \delta - \log \gamma_{A^-})_{1/2} \quad (5-7c)$$

donde el subíndice 1/2 se refiere a cantidades tomadas a 1/2 de la titulación. Los coeficientes de actividad del ión  $A^-$  pueden estimarse bastante bien con la teoría de Debye-Hückel conociendo la densidad, constante dieléctrica y fuerza iónica del solvente (ver sección V.6), por lo tanto la ecuación (5-7c) define constantes con valor termodinámico, tomando en cuenta actividades en vez de simples concentraciones, y así pueden utilizarse apropiadamente en funciones termodinámicas como G.

La tabla V.3 presenta algunos datos necesarios para el cómputo de coeficientes de actividad, así como los valores de  $\delta$  para diferentes concentraciones de etanol.

TABLA V.3

% en peso etanol	$\delta^a$	$\rho_0^b$	$D^c$
20	0.02	0.9687	67.0
35	0.10	0.9449 <sup>d</sup>	58.0
65	0.24	0.8771	40.6
80	0.11	0.8436	32.8

<sup>a</sup>unidades de pH. (47)    <sup>b</sup>(48) densidad a 25°C  
<sup>c</sup>(49) constante dieléctrica    <sup>d</sup>valores interpolados

#### V.5 DISEÑO EXPERIMENTAL:

La determinación de constantes de acidez (K) se puede hacer por tres métodos:

- i) Métodos conductimétricos.
- ii) Neutralizar la mitad del ácido presente en una solución y medir el pH de la solución una vez establecido el equilibrio.
- iii) Titular una solución de ácido y registrar el pH a intervalos de volumen de base agregada, hasta el punto equivalente. Conociendo el punto final (volumen equivalente de base) se interpola el pH cuando se agregó  $1/2$  del volumen equivalente.

El primer método mide la conductividad de una celda conductimétrica; conociendo este valor y la concentración molar de ácido podemos determinar el grado de disociación del mismo.

El segundo método presupone que podemos medir volúmenes con bastante precisión, (con cristalería calibrada a una temperatura dada), una alta pureza de reactivos (ya que para calcular la cantidad de base necesitamos conocer la normalidad del ácido) o en todo caso una titulación para determinar la normalidad del ácido.

El punto final no puede determinarse con indicadores sin conocer previamente el comportamiento de los mismos en

medios no acuosos.

El tercer método nos pareció más apropiado por varios motivos:

- Aunque el primer método es el mejor no lo utilizamos por falta de equipo.
- Una titulación hasta el punto final registrando los valores de pH a pequeños intervalos de volumen es independiente de errores en la medición del volumen inicial de ácido, pues no se calculan cantidades de base a ser agregadas.
- Los únicos contaminantes interferentes son las impurezas ácidas.
- La tabla de valores de pH versus volumen de titulante puede analizarse con un programa, facilitando el análisis de datos.

Se escogió este método para la medición de constantes de acidez en mezclas etanol-agua. El programa utilizado en el análisis de datos así como una explicación de su uso aparece en el apéndice I. Estos valores de  $pH_{1/2}$  se utilizan en la ecuación (5-7c) para obtener los valores finales de pK.

El sistema experimental usado aparece en la figura 1. Consiste principalmente de:

- a.-baño de temperatura constante: Las mediciones se hicieron a temperatura constante:  $25^{\circ}\text{C}$ . La temperatura osciló entre  $24.8$  y  $25.2^{\circ}\text{C}$  de una a otra titulación.
- b.-Agitador mecánico: Se utilizó agitación durante la titulación, pero las mediciones de pH se tomaron con la solución en reposo, ya que la fricción del fluido con el electrodo produce cambios significativos en el pH indicado por el instrumento. Para concentraciones altas de etanol, el equilibrio se alcanza más lentamente, la agitación favorece la mezcla íntima de titulante y solución lográndose acelerar un poco el equilibrio.
- c.-Bureta de precisión: Una vez establecidas las zonas más importantes de titulación, ( a saber, el punto final y el punto medio de titulación) se utilizó una bureta de graduación fina (5ml graduada en 0.01ml lográndose estimar hasta 0.005ml de titulante) en dichas regiones. Se utilizó grase excenta de contaminantes ácidos o básicos en la llave de la misma.
- d.-pH-metro: Se utilizó un pH-metro marca "Orion" con las siguientes especificaciones:
- precisión de 0.004 unidades de pH en la escala expandida.
  - Control de temperatura: con graduación de  $1^{\circ}\text{C}$ , por lo que se encuentra dentro del rango de variación descrito en (a).
  - % Slope: control que indica si la respuesta del pH metro bajo la estandarización con buffers es lineal. Las deter-

minaciones se hicieron dentro del rango de lo recomendado:  
92% mínimo de slope.

-Salida para recorder: Puede utilizarse un recorder (graficador) externo con la condición que se logre flujo constante de titulante, para que la escala de volumen sea lineal en todo el rango de la titulación. Para concentraciones altas de etanol, sin embargo, debe utilizarse flujos muy pequeños de titulante, para que el sistema logre alcanzar el equilibrio mientras se hace la medición correspondiente.

-Electrodo de vidrio: El electrodo utilizado es del tipo "incorporado" es decir el electrodo de referencia y el detector se encuentran en un solo bulbo. El electrodo de referencia es:

Ag/AgCl, solución saturada KCl:: (solución x). El nivel de la solución de referencia (KCl) fue ajustado regularmente. El electrodo permaneció en un buffer de pH 7.0 cuando no era utilizado. Mostró pequeñas irregularidades en la reproducibilidad (del orden de 0.02 unidades de pH) cuando se utilizó concentración alta de etanol (80%).

e.- Termómetros: Se utilizaron dos termómetros, uno para el baño de temperatura constante graduado en décimas y otro para la solución ácida graduado en centésimas.

Procedimiento:

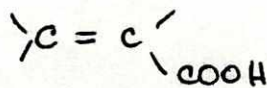
Se prepararon soluciones etanol-agua en las concentraciones indicadas en la tabla V.3 utilizando etanol absoluto Merck

y Riedel de Haeñ (99.8%). La incertidumbre en la concentración de etanol es 1%. Las soluciones fueron guardadas en frascos de poliestireno de 1 lt. mientras no se utilizaban.

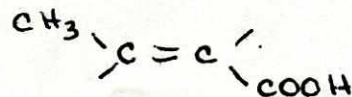
Así como también se prepararon soluciones de titulante en dichos solventes: NaOH aproximadamente 0.05 N. Dichas soluciones fueron estandarizadas con ftalato ácido de potasio, recomendado por Day (50) como estándar primario: Fisher Sc. Co. 99.99%, desecado durante tres horas en el horno a 105°C y guardado en pesafiltros dentro de un desecador con CaCl<sub>2</sub>. Se pesó una cantidad y se disolvió en agua destilada de bajo contenido de CO<sub>2</sub> (según prueba de Day (51)).

Se prepararon soluciones aproximadamente 0.025N de los ácidos en los solventes mixtos. Para el presente trabajo se utilizaron los siguientes ácidos:

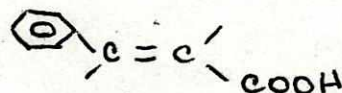
Acido acrílico



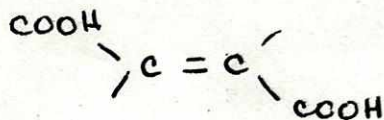
Acido trans-crotónico



Acido cinámico



Acido fumárico



Las determinaciones de  $pH_{1/2}$  se llevaron a cabo por triplicado según el siguiente procedimiento:

- a) se colocan 100 ml. de la solución ácida en el beaker de la figura 1, y se espera a equilibrio térmico.
- b) se titula con la solución NaOH estandarizada hasta llegar a las cercanías de  $pH_{1/2}$  donde se registran los respectivos pH's a intervalos de 0.1-0.3 ml de titulante.
- c) La titulación prosigue hasta las cercanías del punto final donde se vuelve a registrar los valores de pH a intervalos de 0.1-0.2 ml de titulante.

Los residuos no utilizados de soluciones ácidas fueron almacenados en botellas de poliestireno (250 cc.) para ser utilizadas posteriormente.

Los valores de  $pH_{1/2}$  se calculan con el programa "PEKAS" determinando primero el punto final con el método de encontrar el punto de máximo cambio en pH ( $DpH/dV$ ), e interpolando el valor de  $pH_{1/2}$  alrededor de 1/2 del volumen equivalente de titulante.

Para obtener finalmente los valores de pK para los distintos ácidos nos hace falta hacer consideraciones sobre los coeficientes de actividad, tema de la próxima sección.

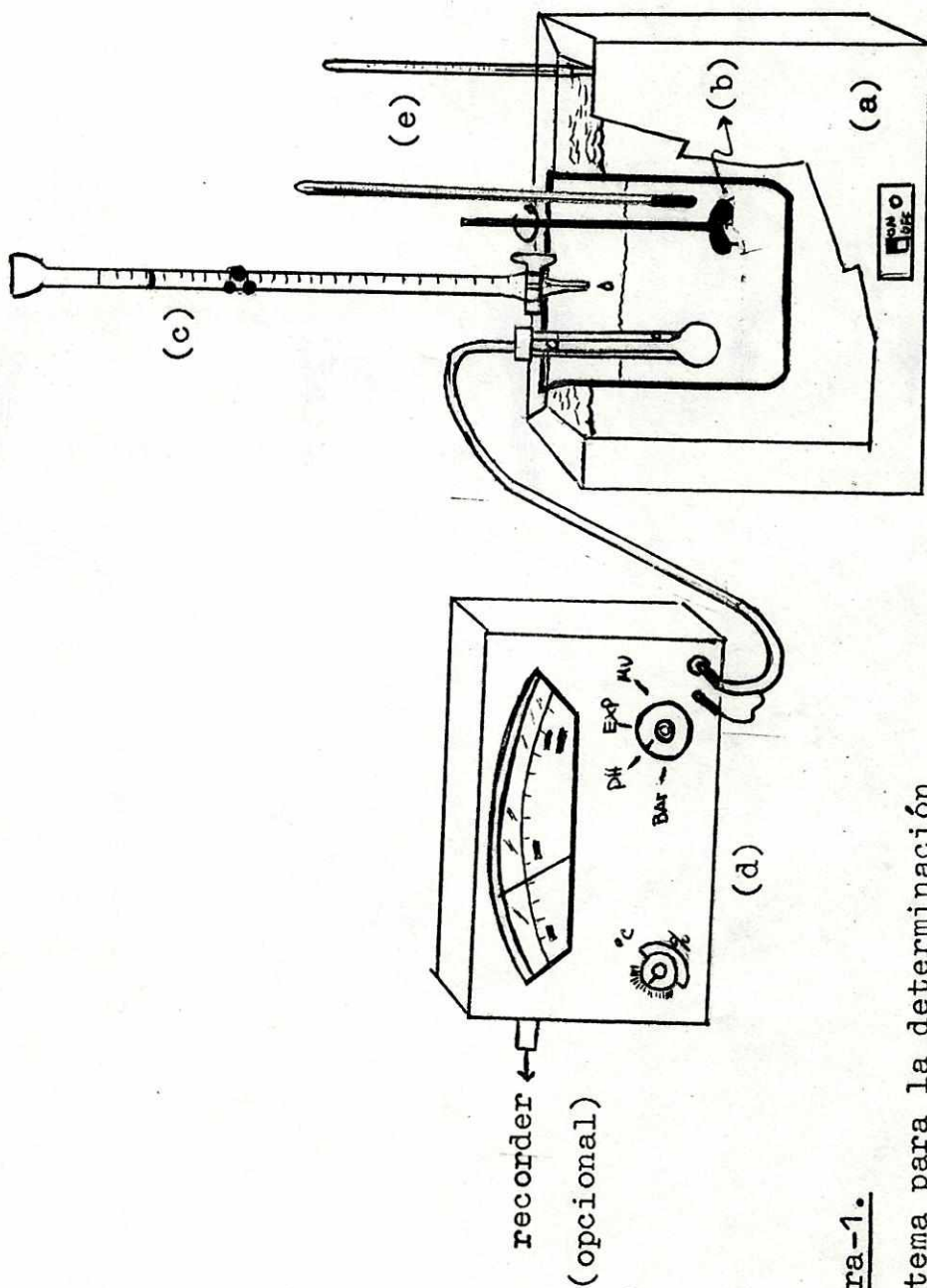


figura-1.

Sistema para la determinación de pK de ácidos por el método de titulación.

### V.6 COEFICIENTES DE ACTIVIDAD:

Hemos visto la necesidad de determinar coeficientes de actividad  $\gamma_{A^-}$ , por medio de la teoría de Debye-Hückel. Estrictamente no podemos observar coeficientes de actividad individuales, porque no podemos variar la concentración de un solo ión a la vez. La solución como un todo debe permanecer eléctricamente neutra. En vez de ello utilizamos coeficientes de actividad media  $\gamma_{\pm}$  que representan la actividad promedio de todos los iones en solución.

Para soluciones de molaridad hasta 0.1 m la teoría de Debye-Hückel se ajusta muy bien (52). Aunque no es nuestro propósito hacer una exposición detallada de la teoría, sin embargo, deseamos describir el uso de la misma en la estimación de coeficiente de actividad media, dado por la ecuación (5-10):

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{-A |z^+ z^-| I^{1/2}}{(1 + Ka)}$$

(5-10)

donde  $z$  y  $z^-$  son el número de cargas de los iones que se disocian en el solvente (ej:  $KCl \rightarrow K^+ + Cl^-$ ;  $z^+ = 1$ ,  $z^- = -1$ ) dando una solución de fuerza iónica  $I$ :

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$$

(5-11)

$m_i$  es la molaridad del ión  $i$  de carga  $z_i$ .

$$A = \frac{K e^2}{2.303 (2 D k T I^{1/2})}$$

donde:

$e = 4.802 \times 10^{-10}$  coulombios (la carga de un electrón).

$D =$  constante dielectrica del solvente.

$K =$  constante de Boltzman  $1.38044 \times 10^{-16}$  erg/deg.

$T =$  temperatura absoluta  $^{\circ}K$ .

$$K = \left( \frac{8\pi N_0 e^2 \rho_0 I}{1000 D R T} \right)^{1/2}$$

donde:

$N_0 =$  número de avogadro  $6.023 \times 10^{23}$

$\rho_0 =$  densidad del medio a temperatura  $T$

$R = 8.3147 \times 10^7$  erg/deg-mole.

$a$  es el diámetro medio efectivo de los iones en solución:

$$a = \frac{1}{2} (a^+ + a^-)$$

(5-12)

Para disociación de ácidos a  $25^{\circ}C$  tenemos:



$z^+ = 1$ ,  $z^- = -1$ , la ecuación (5-10) se transforma:

$$\log \lambda_{\pm} = \frac{-354.32 (\rho_0 I/D)^{1/2}}{D (1 + 2.912 \times 10^8 (\rho_0 I/D)^{1/2} a)}$$

(5-10a)

El promedio de diámetros efectivos en solución "a" debe aproximarse tomando en cuenta la siguiente consideración:  
-Las especies más abundantes en el punto medio son  $A^-$  y  $Na^+$ , por ser ácidos débiles la concentración de  $[H^+] = 10^{-pH/2}$  no es significativa (la concentración de  $Na^+$  es aproximadamente  $10^{-2} \pm 10^{-4}$  moles/litro, la incertidumbre es del mismo orden que  $[H^+]$ ). Debemos tomar en cuenta únicamente los diámetros efectivos en solución de  $A^-$  y  $Na^+$ . Para  $Na^+$  el diámetro efectivo en soluciones acuosas: (53)

$$a^+ = 4.2 \text{ \AA}$$

Para  $A^-$  podemos tomar los diámetros efectivos de moléculas similares: (53)

$A^-$	valor conocido para	<u>a</u> (Å)
$C_6H_5CH=CHCOO^\ominus$	$C_6H_5CH_2COO^\ominus$	6
$CH_3CH=CHCOO^\ominus$	$CH_2=CH-CH_2COO^\ominus$	6
$CH_2=CHCOO^\ominus$		
$COOHCH=CHCOO^\ominus$		

En general para este tipo de iones orgánicos el diámetro efectivo está entre 5 y 8 Å ... (a = 5.1 Å)

Finalmente tenemos:

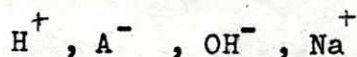
$$\log \delta_{\pm} = \frac{-354.32 (\rho_0 I / D)^{1/2}}{D(1 + 14.85 (\rho_0 I / D)^{1/2})} \quad (5-10b)$$

Los valores de densidad y constante dieléctrica se dieron en la tabla V.3 para distintas concentraciones de etanol.

#### Fuerza Iónica I:

La fuerza iónica I se mide a 1/2 de la titulación.

En el punto medio las especies iónicas presentes son:



las concentraciones de cada especie son:  $[H^+] = 10^{-pH}$   
 $[OH^-] = 10^{-(14-pH)} \approx 0$ ;  $[A^-] \approx [Na^+]$

$$[Na^+] = N_{NaOH} \frac{V_{eq}}{2} / \left( \frac{V_{eq}}{2} + 100 \right)$$

donde  $V_{eq}$  es el volumen equivalente de base.

por lo que la fuerza iónica es:

$$I = N_{NaOH} \frac{V_{eq}}{2} / (V_{eq} + 200) \quad (100) \quad (5-13)$$

donde hemos despreciado el término  $10^{-pH}$  ( $\sim 10^{-4}$  del mismo orden que la incertidumbre en  $[Na^+]$ ). En la tabla V.4 se resumen las condiciones utilizadas y los valores computados de  $\delta_{\pm}$ , para cada uno de los ácidos estudiados: acrílico, crotónico, cinámico y fumárico.

TABLA V.4

ÁCIDO	%et.	N <sub>NaOH</sub> <sup>e</sup>	V <sub>eq</sub> <sup>a</sup>	I x 10 <sup>3</sup>	(-log M <sub>t</sub> ) x 10 <sup>2</sup>
ACRILICO	20	0.0504	47.44	9.66	5.31
Crotónico	"	"	48.88	9.89	5.37
Cinámico	"	"	10.40	2.49	2.91
Fumárico	"	"	46.31	9.47	5.27
-----					
ACRILICO	35	0.049	47.59	9.41	6.38
Crotónico	"	"	51.18	9.98	6.55
Cinámico	"	"	31.96	6.75	5.54
Fumárico	"	"	78.02	13.75	7.48
"	"	"	39.30	8.04	5.97 <sup>b</sup>
-----					
ACRILICO	65	0.051	46.61	9.64	10.37
Crotónico	"	"	49.44	10.10	10.57
Cinámico	"	"	46.17	9.56	10.33
Fumárico	"	"	46.77	9.66	10.38
-----					
ACRILICO	80	0.044	47.56	8.45	13.06 <sup>b</sup>
"	"	"	57.50	9.82	13.89 <sup>b</sup>
Crotónico	"	"	26.25	5.10	10.57
Cinámico	"	0.134	18.45	11.31	14.70
FUMARICO	"	"	19.25	11.76	14.93

<sup>a</sup>En promedio de tres titulaciones ( $\pm 0.01$  ml es la incertidumbre en el volumen de cada titulación)

<sup>b</sup>Titulaciones con distinta concentración de ácido.

<sup>c</sup>  $\pm 0.0005 N$ .

V.7 VALORES REPORTADOS:

Los pK's reportados se presentan en la tabla V.5. Se incluyen los distintos solventes utilizados :20,35, 65, y 80% etanol-agua así como la incertidumbre en las constantes (pK). La incertidumbre es la desviación estándar de las tres determinaciones realizadas (excepto para 80% etanol donde las titulaciones se hicieron por duplicado).

$$s = \sqrt{\frac{\sum (pK_i - \bar{pK})^2}{N-1}} \quad (5-14) \quad N=3$$

Para una confiabilidad del 90%, el intervalo de confiabilidad es en promedio 0.04 unidades de pH. La principal limitación del método resulta en el número de puntos necesarios de pH-volumen debe ser grande para obtener datos más cercanos y lograr mejores interpolaciones en  $pH_{1/2}$ . Para concentraciones altas de etanol, sin embargo, la limitación principal es la pequeña falla en la reproducibilidad de pH ya descrita.

TABLA V.5

pK's de ácidos  $\alpha$ - $\beta$  insaturados en mezclas etanol-agua.

% etanol	acrílico	crotónico	cinámico	fumárico
20	4.64 $\pm$ .03 <sup>a</sup>	5.09 $\pm$ .03	4.84 $\pm$ .05	4.07 $\pm$ .02
35	5.02 $\pm$ .01	5.56 $\pm$ .01	5.35 $\pm$ .01	4.44 $\pm$ .10
65	5.99 $\pm$ .07	6.48 $\pm$ .02	6.10 $\pm$ .01	5.46 $\pm$ .05
80	6.75 $\pm$ .01	7.22 $\pm$ .02	6.81 $\pm$ .01	6.22 $\pm$ .08

<sup>a</sup> Desviación estándar.

## V.8 CORRELACIONES:

Las correlaciones entre las constantes de ionización de ácidos  $\alpha$ - $\beta$ insaturados en medios mixtos de etanol-agua (tabla V.6) versus  $\sigma_p$  y  $\sigma_x$  aparecen las gráficas V.2 a V.5. Las incertidumbres en los valores de  $\log K$  han sido omitidas para mayor claridad, sin embargo, en la sección V.9 se presentan los datos con sus respectivas desviaciones estándar.

Las correlaciones se presentan en la forma:

$$\log K_x = \rho \sigma_x + b$$

(5-15)

donde  $\rho$  es la pendiente y  $b$  el intercepto (en la ecuación de Hammett el valor de  $b = \log K_0$ ). Los valores de  $\rho$  y  $b$  se obtuvieron por el método de mínimos cuadrados (regresión lineal simple con el programa "REL" que aparecen en el apéndice I). Los datos obtenidos y los coeficientes de correlación se presentan en función de la concentración de etanol en la tabla V.6.

La ecuación (5-15) no tiene la forma de la ecuación de Hammett, donde el intercepto es  $b = \log K_0$ , en vez de ello, la ecuación (5-15) permite que el intercepto sea otro grado más de libertad para lograr una mejor correlación (sin embargo, puede verse en la tabla V.6 que los valores de  $b$  se encuentran cercanos a  $\log K_0$ ). Para utilizar la ecuación de

Hammett en su forma exacta con un alto grado de correlación, es necesario optimizar los valores de  $\sigma$  para que la recta definida así tenga un coeficiente de correlación cercano a 1.0 y pase por  $b = \log K_0$ .

Por métodos de mínimos cuadrados de Gauss, es posible encontrar valores óptimos para  $\sigma$  que permitan lograr estas correlaciones para varios equilibrios o velocidades de reacción simultáneamente. El método de optimización se presenta en la siguiente sección, y los resultados de las tres correlaciones:  $\sigma_p, \sigma_x, \sigma_i$  (valores óptimos  $\sigma'_i$ ), se discuten en la sección V.10.

Es interesante el hecho que la pendiente ( $\rho$  o  $\rho'$ ) de las rectas no tiene un comportamiento monótono creciente o decreciente, sino un máximo en un punto entre 35 y 65% de etanol.

Este efecto del solvente amerita una investigación más detallada (ver capítulo VII).

% etanol en peso	$\rho$	$\rho'$	b	b'	r	r'	$\frac{b}{r}$
20	1.576	3.233	-4.483	-4.636	0.95	0.92	
35	1.777	3.535	-4.893	-5.067	0.95	0.89	
65	1.555	3.285	-5.833	-5.984	0.96	0.96	
80	1.506	3.232	-6.580	-6.726	0.96	0.97	

a Datos para las correlaciones:

$$\log K_x = \rho \sigma_x + b \quad (A)$$

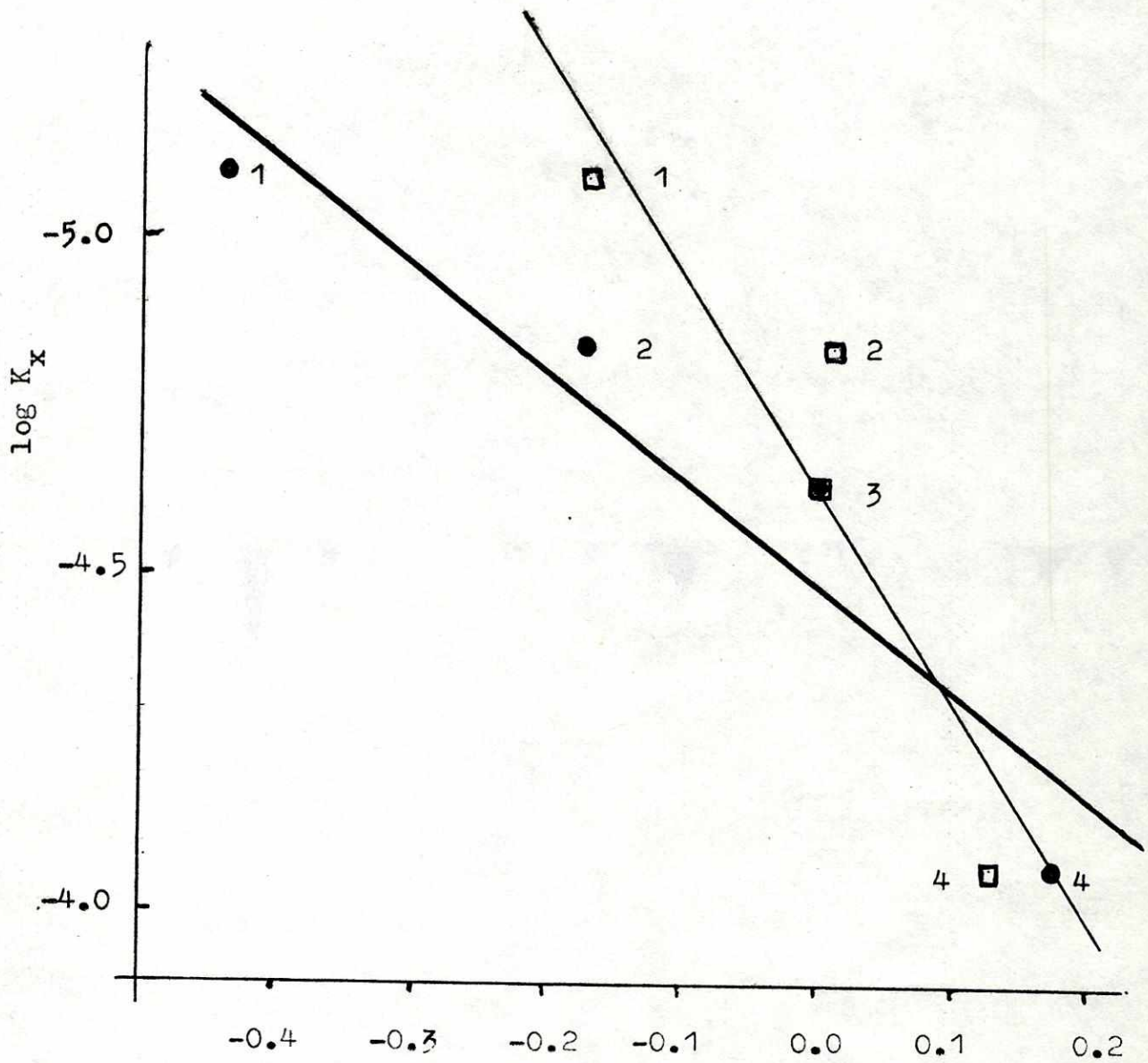
o bien:

$$\log K_x = \rho' \sigma_p + b' \quad (B)$$

donde  $K_x$  es la constante de ionización del ácido acrílico con sustituyente x en el solvente mixto etanol-agua.

b r y r' son los coeficientes de correlación de (A) y (B) respectivamente.

TABIA V.6 <sup>a</sup>



Gráfica V.2

$\sigma_p$  °  $\sigma_x$

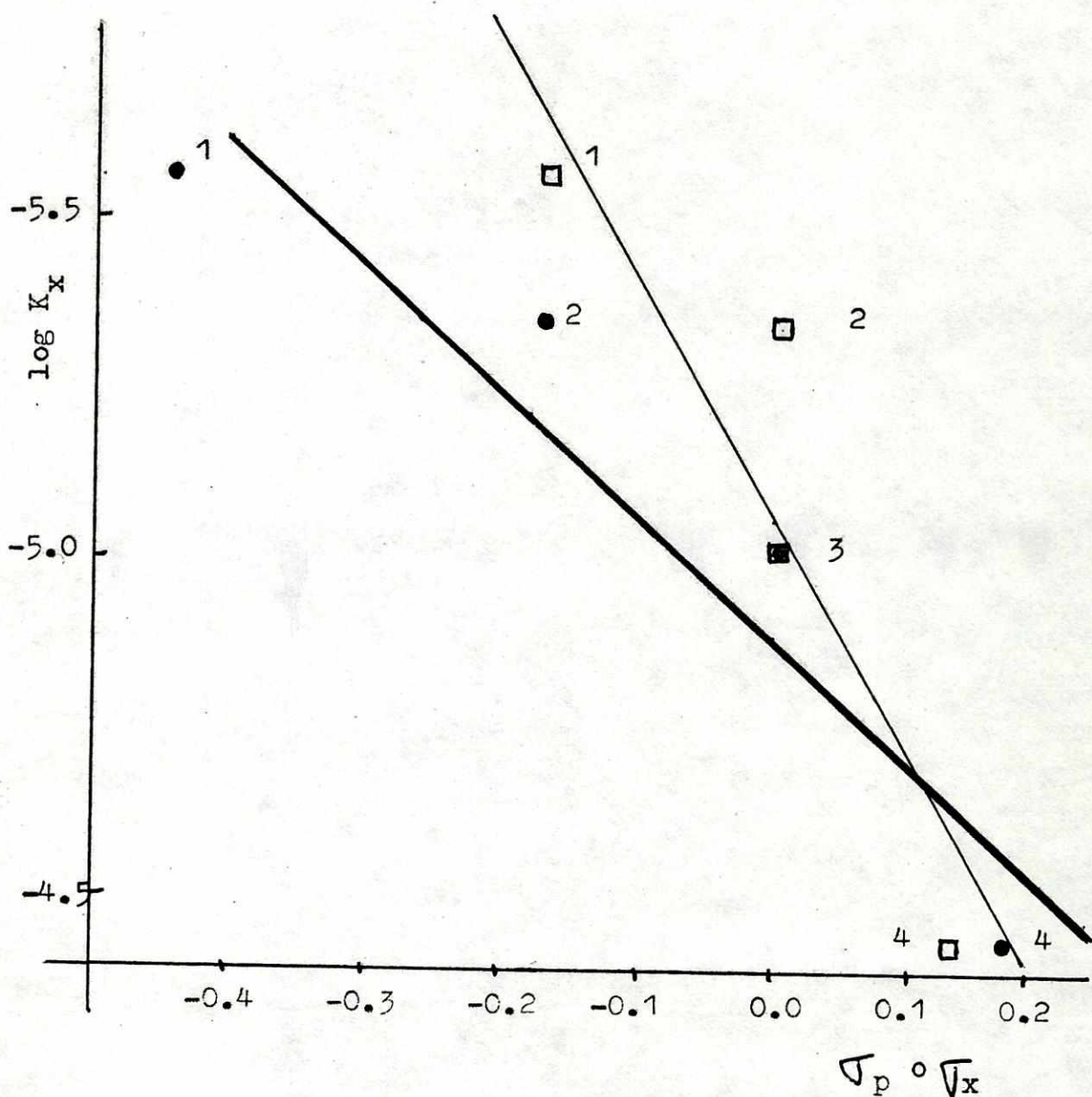
Correlaciones lineales de disociación de ácidos acrílicos X-trans-sustituídos en 20% etanol agua:

$$\log K_x = 1.576 \sigma_x - 4.483$$

o bien :

$$\log K_x = 3.233 \sigma_p - 4.636$$

1.-Crotónico 2.-Cinámico 3.-Acrílico 4.-Fumárico.



Gráfica V.3

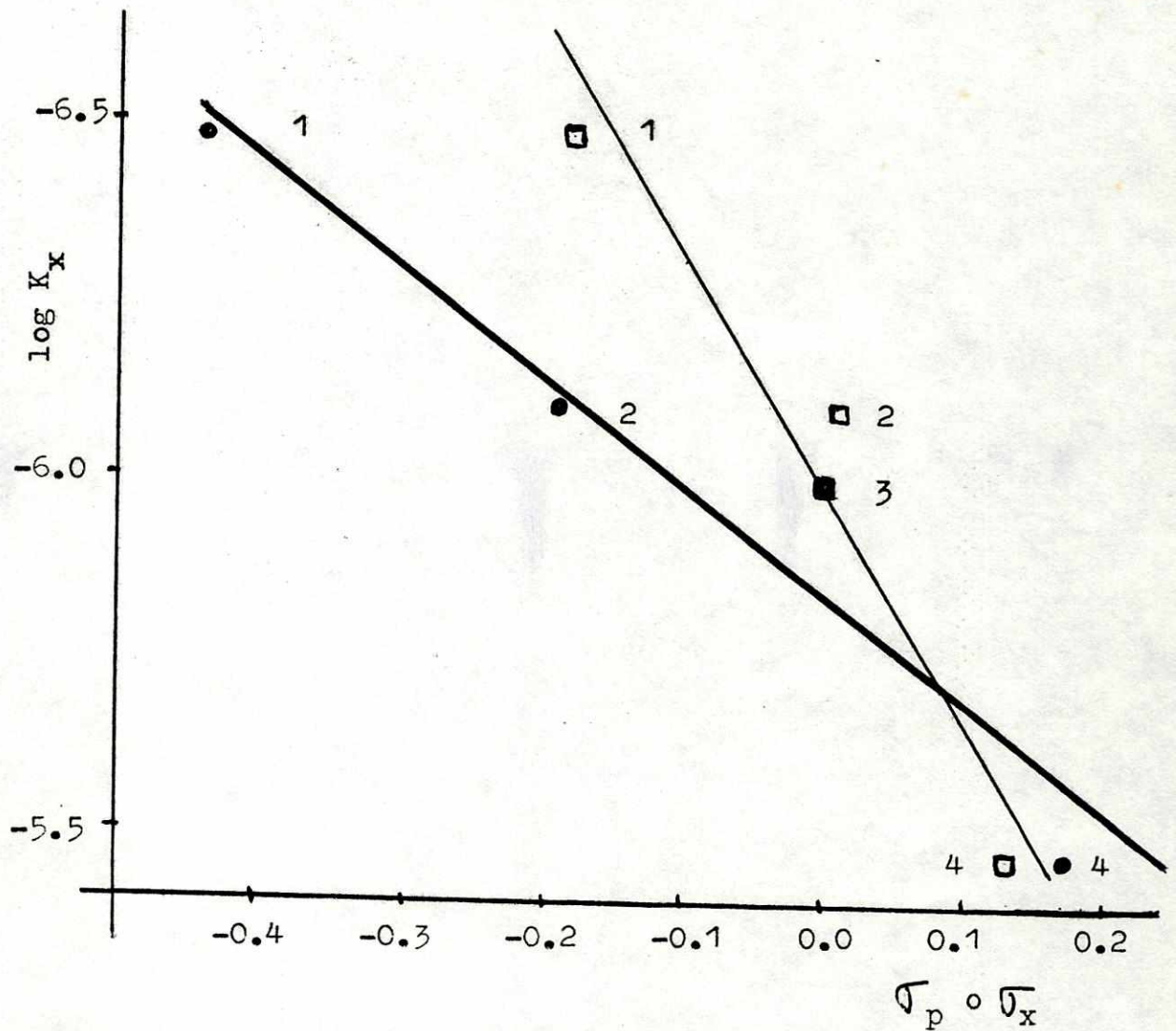
Correlaciones lineales de disociación de ácidos acrílicos X-trans-sustituídos en 35% etanol-agua :

$$\log K_x = 1.777 \sigma_x - 4.893$$

o bien:

$$\log K_x = 3.535 \sigma_p - 5.067$$

- 1.- Crotónico      2.- Cinámico      3.- Acrílico  
4.- Fumárico.



Gráfica V.4

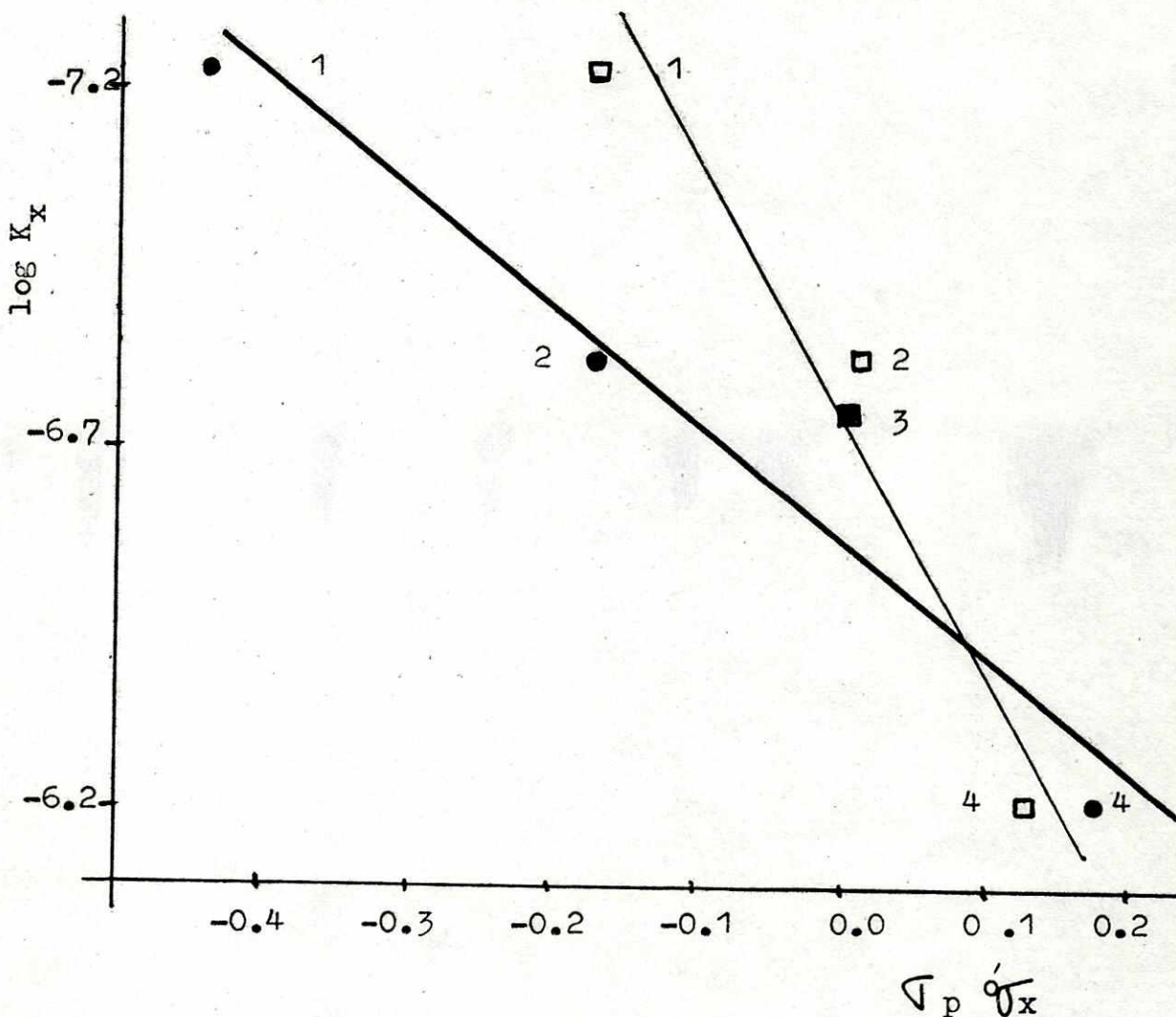
Correlaciones lineales de disociación de ácidos acrílicos X-trans-sustituídos en 65% etanol-agua:

$$\log K_x = 1.555 \sigma_x - 5.833$$

o bien:

$$\log K_x = 3.285 \sigma_p - 5.984$$

1.-Crotónico 2.-Cinámico 3.-Acrílico 4.-Fumárico



Gráfica V.5

Correlaciones lineales de disociación de ácidos acrílicos X-trans-sustituídos en 80% etanol-agua:

$$\log K_x = 1.506 \sigma_x - 6.580$$

o bien:

$$\log K_x = 3.232 \sigma_p - 6.726$$

1.-Crotónico 2.-Cinámico 3.-Acrílico 4.-Fumárico.

V.9 METODO DE OPTIMIZACION DE  $\sigma$  Y  $\rho$ :

Si tenemos varias reacciones para una serie de compuestos estructuralmente similares que se ajustan a una ecuación del tipo:

$$\log K_i = \rho \sigma_i + b$$

(5-15a)

donde b no necesariamente es  $\log K_0$ , podemos preguntarnos cómo lograr correlaciones para todas estas reacciones que posean la forma de la ecuación de Hammett donde  $b = \log K_0$

$$\log K_i = \rho \sigma_i + \log K_0$$

(5-15b)

Indudablemente los valores de  $\sigma_i$  no pueden ser los mismos en (5-15a) y (5-15b) si  $b \neq \log K_0$ . Por lo tanto, para la búsqueda de estos valores de  $\sigma_i$  necesitamos un proceso de optimización para  $\sigma$ , que permita hacer las mejores correlaciones simultáneamente en todas las reacciones.

Al modificar los valores de  $\sigma_i$  para cada sustituyente i de la serie, se definen nuevos valores de  $\rho_j$  (constante de la reacción j).

Ambas constantes pueden trarse como variables en una función f:

$$f = f(\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_n, \sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_k)$$

(5-16)

Si definimos  $f$  como:

$$f = \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^K (\log (k_i/k_0)_j - \rho_j \sigma_i)^2 \quad (5-16a)$$

donde  $j$  numera la reacción correspondiente e  $i$  el compuesto de la serie con sustituyente  $i$ , entonces  $f$  es la suma de todas las diferencias cuadráticas entre el valor real y el calculado de las constantes de reacción. El mínimo de  $f$  nos dará los valores óptimos de  $\rho_j$  y  $\sigma_i$  para obtener las mejores correlaciones posibles para todas las reacciones  $j$ .

Entonces, derivando respecto a cada una de las variables:

$$\frac{\partial f}{\partial \rho_n} = -2 \sum_{i=1}^K (\log (k_i/k_0)_n - \rho_n \sigma_i) \sigma_i = 0 \quad (5-17)$$

$$\frac{\partial f}{\partial \sigma_k} = -2 \sum_{j=1}^N (\log (k_k/k_0)_j - \rho_j \sigma_k) \rho_j = 0 \quad (5-18)$$

las ecuaciones (5-17) y (5-18) nos proveen de un método analítico de optimización. Despejando  $\rho_n$  de (5-17) tenemos:

$$\rho_n = \frac{\sum_{i=1}^K \log (k_i/k_0)_n \sigma_i}{\sum_i \sigma_i^2} \quad (5-17a)$$

despejando  $\sigma_k$  de (5-18) tenemos:

$$\sigma_k = \frac{\sum_j \log (k_k/k_0)_j \rho_j}{\sum_j \rho_j^2} \quad (5-18a)$$

Estas relaciones son implícitas por lo que se necesita un método iterativo para resolverlas.

Aplicación del método:

Utilizando los valores  $\nabla_x$  definidos en la forma usual ( $pK_o - pK_x$ ) determinamos los valores de  $\rho_j$  con la ecuación (5-17a).

Estos valores se usan en (5-18a) para obtener nuevos valores de  $\nabla_i$  esto es  $\nabla_i^{(1)}$  (donde el supraíndice 1 indica la primera iteración para  $\nabla_i$ ) los que a su vez pueden utilizarse en la ecuación (5-17a) para definir nuevos valores de  $\rho_j$ , esto es  $\rho_j^{(1)}$ . El proceso continúa hasta obtener constancia en la cifra significativa deseada para los valores de  $\nabla_i$ . Para el presente caso bastaron dos iteraciones para conseguir constancia en la 2a. cifra decimal, como se muestra en la tabla V.7.

Las correlaciones logradas con  $\nabla_i^{(2)}$  se presentan en las gráficas V.6 a V.9. Los resultados obtenidos son discutidos en la siguiente sección.

TABLA V.7

Convergencia de  $\nabla_i^{(n)}$

Acido	$\nabla_x^a$	$\nabla_i^{(1)}$	$\nabla_i^{(2)}$
Acrílico	0.00	0.00	0.00
Grotónico	-0.44	-0.364	-0.364
Cinámico	-0.18	-0.137	-0.135
Fumárico	0.17	0.411	0.412

<sup>a</sup>Valores de arranque.

TABLA V.8

<sup>a</sup>

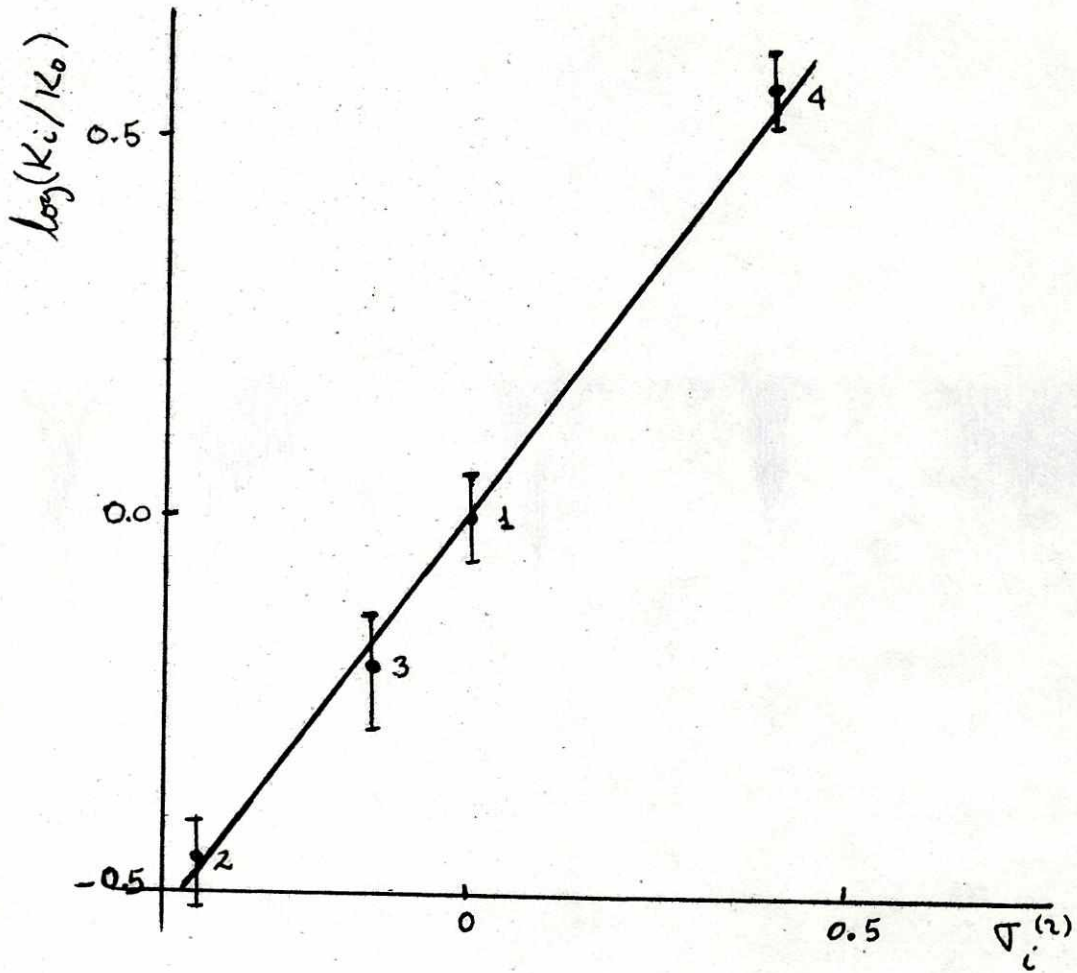
Convergencia de  $\rho_j^{(n)}$

$\rho_j$	$\rho_j^{(1)}$	$\rho_j^{(2)}$
1.576	1.298	1.326
1.777	1.552	1.497
1.555	1.277	1.282
1.506	1.207	1.238

<sup>a</sup>Las reacciones de ionización en solventes mixtos aparecen en el orden: 20% etanol, 35%, 65%, 80%

<sup>b</sup>Los valores  $\rho_j^{(2)}$  fueron los utilizados con  $\nabla_i^{(2)}$  para hacer las correlaciones:

$$\log K_x/K_o = \rho_j^{(2)} \nabla_i^{(2)}$$



Gráfica V.6

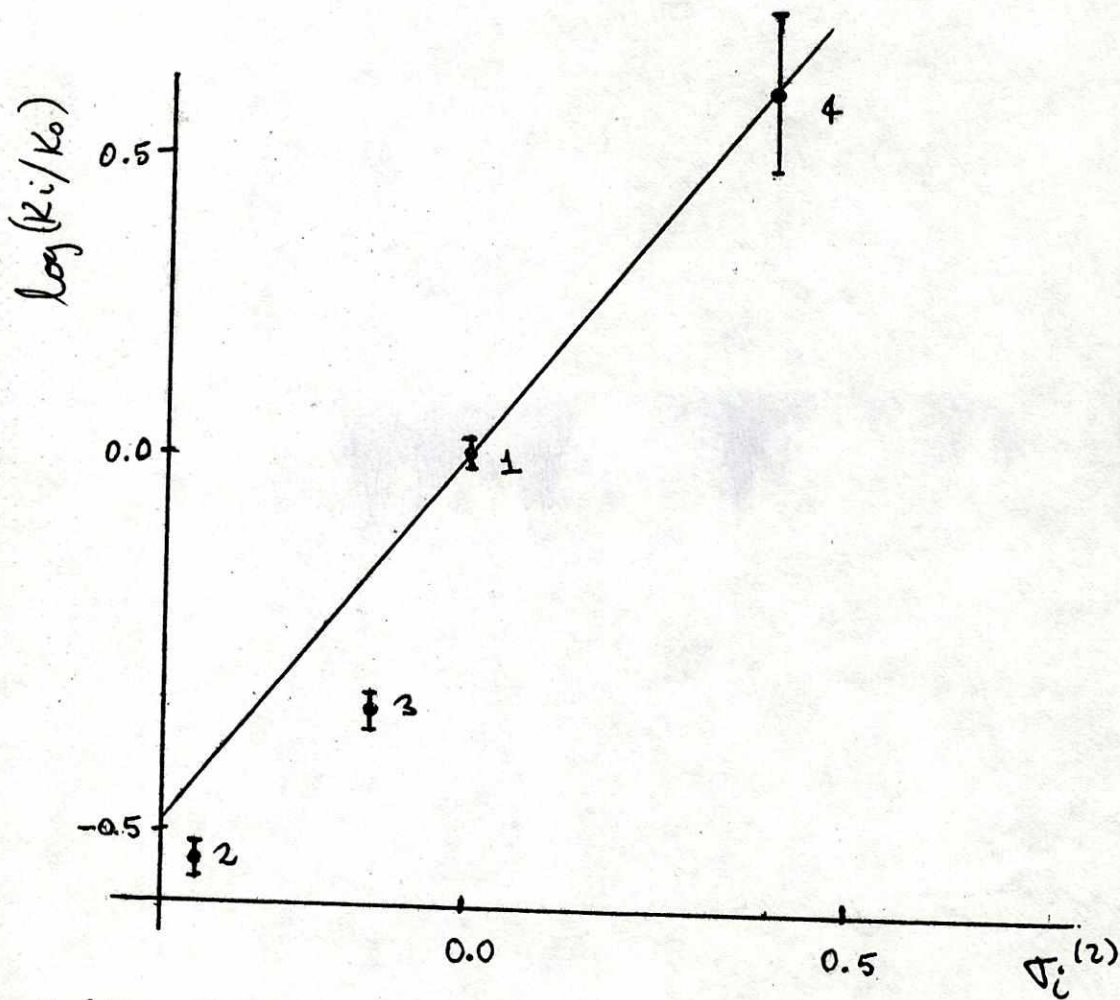
Correlaciones lineales de disociación de ácidos X-trans-sustituídos en 20% etanol agua:

$$\log(K_i/K_o) = 1.326 \sigma_i^{(z)}$$

1.-Acrílico 2.-Crotónico 3.-Cinámico 4.-Fumárico.

Incertidumbre :

• = desviación estándar.  
| =

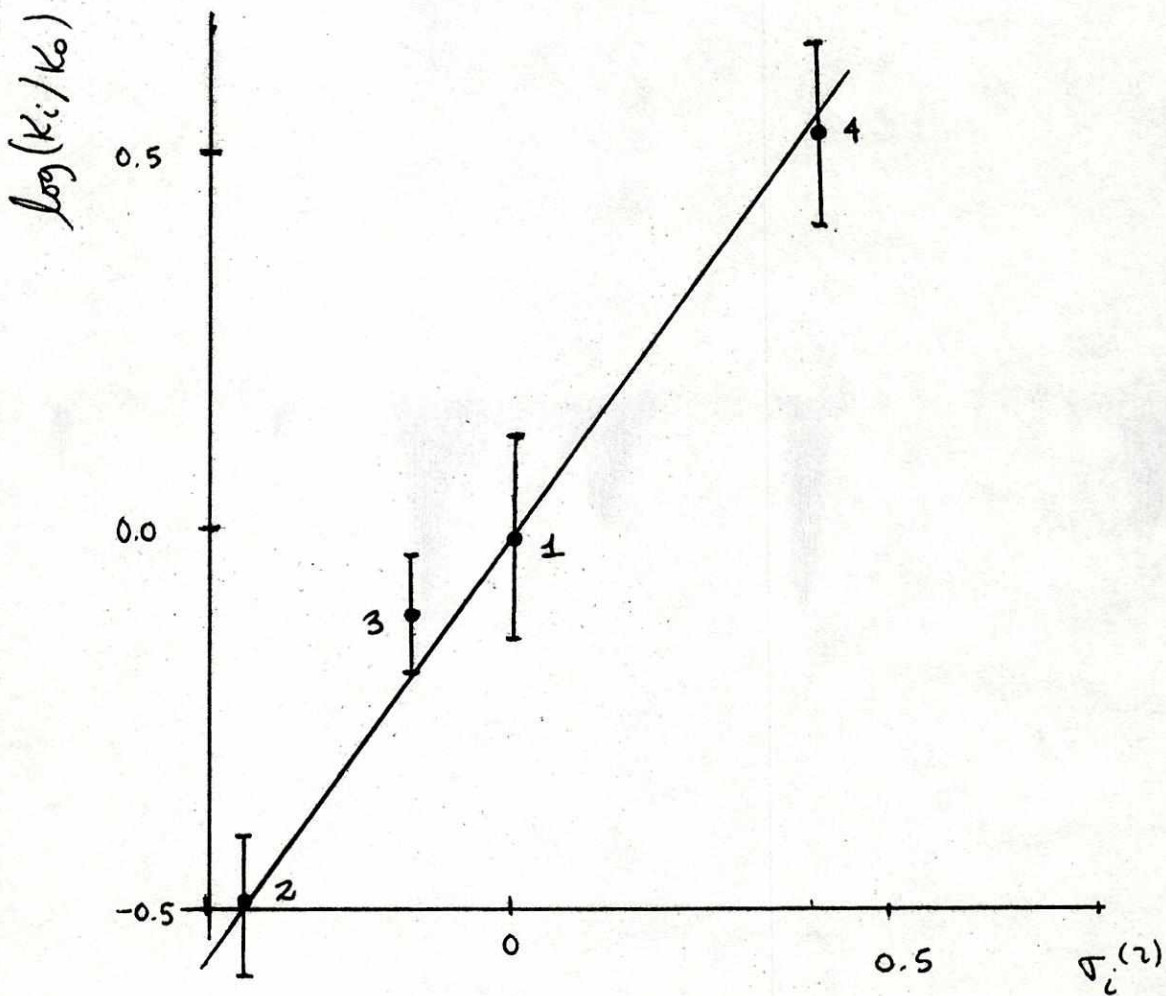


Gráfica V.7

Correlación lineal de disociación de ácidos X-trans-sustituídos en 35% etanol agua :

$$\log(K_1/K_0) = 1.497 \sigma_i^{(2)}$$

1.-Acrílico 2.-Crotónico 3.-Cinámico 4.-Fumárico.

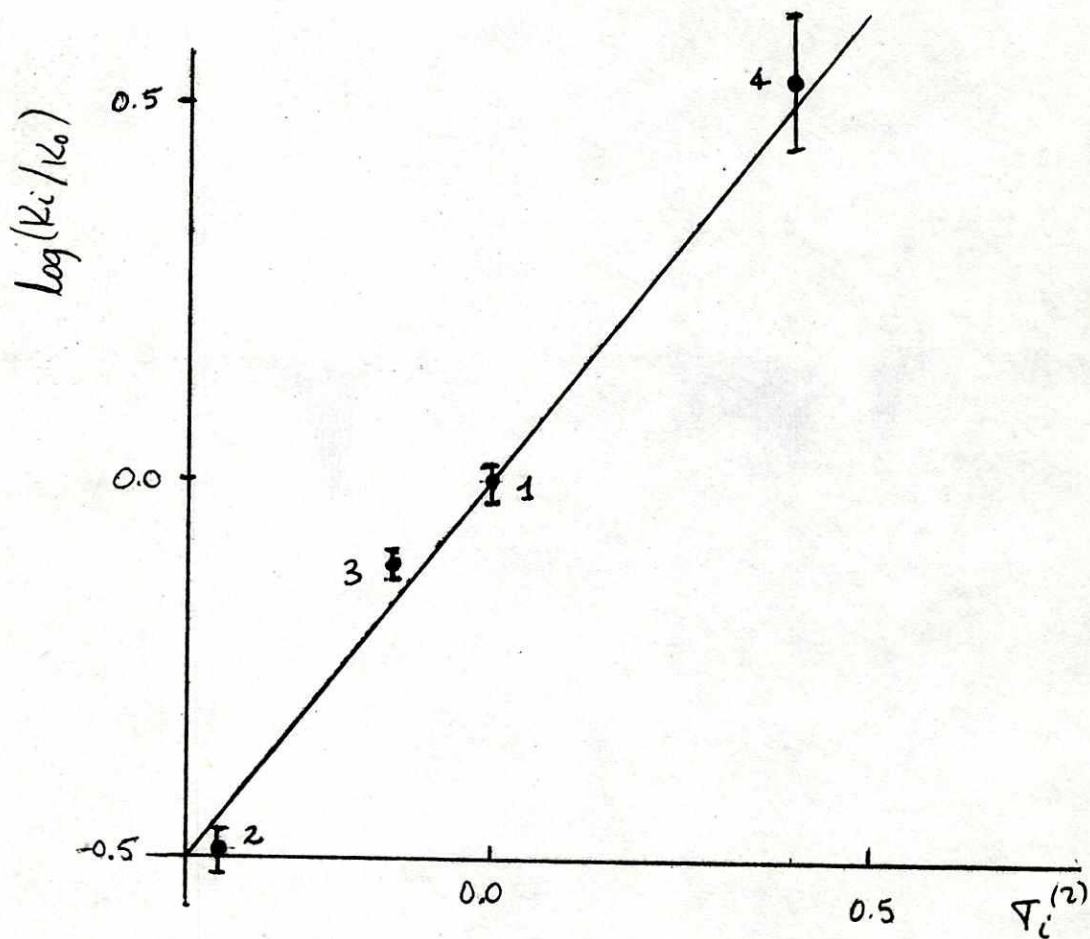


Gráfica V.8

Correlación lineal de disociación de ácidos  
X-trans-sustituídos en 65% etanol-agua:

$$\log(K_i/K_o) = 1.282 \sigma_i^{(z)}$$

1.-Acrílico 2.Grotónico 3.-Cinámico 4.-Fumárico.



Gráfica V.9

Correlación lineal de disociación  
de ácidos X-trans-sustituídos en 80% etanol-agua :

$$\log(K_i/K_o) = 1.238 \sigma_i^{(2)}$$

1.-Acrílico 2.-Crotónico 3.-Cinámico 4.-Fumárico.

V.10 DISCUSION DE RESULTADOS

Con los valores de constantes de ionización de ácidos acrílicos hemos hecho tres tipos de correlación:

- 1.-  $\log K_x = \rho \sigma_x + b$
- 2.-  $\log K_x = \rho' \sigma_x + b'$
- 3.-  $\log K_x = \rho^{(2)} \sigma_i^{(2)} + \log K_0$

Podemos utilizar el criterio de Jaffé para comparar entre las distintas correlaciones, esto es utilizando el coeficiente de correlación de cada una de las aproximaciones. La tabla V.9 resume los coeficientes de correlación para cada concentración de etanol usada.

TABLA V.9

Coefficientes de correlacion r

Ionización en % etanol en peso	$r(\sigma_p)$	$r(\sigma_x)$	$r(\sigma_i^{(2)})$
20	0.92	0.95	0.9982
35	0.89	0.95	0.9875
65	0.96	0.96	0.9957
80	0.97	0.96	0.9878

Podemos concluir entonces que las constantes  $\sigma_x$  sugeridas en este trabajo para los ácidos  $\alpha\beta$  insaturados son útiles para la predicción de constantes de ionización en solventes mixtos etanol-agua.

Las constantes  $\sigma_p$  (definidas en los ácidos benzóicos) son deficientes en 20 y 35% etanol; este efecto puede atribuirse a un mayor distanciamiento del comportamiento de los sustituyentes en los ácidos benzóicos. Nótese que los coeficientes de correlación son aproximadamente constantes para  $\sigma_x$  mientras que son muy variables para  $\sigma_p$ .

Por último, para poner en evidencia el carácter de aproximación de la ecuación de Hammett y sus limitaciones intrínsecas podemos utilizar las constantes  $\sigma_i^{(2)}$  (que se ajustan óptimamente a la ecuación de Hammett) para hacer una predicción: las constantes de disociación de los ácidos acrílicos en agua a 25°C. Como hemos escogido esta reacción como estándar  $\rho = 1.00$  por lo que tendríamos:

$$\log(K_x/K_0)_{H_2O} = \rho \sigma_i^{(2)} \quad (5-19)$$

$$\log(K_x/K_0)_{H_2O} = \sigma_i^{(2)} \quad (5-19a)$$

Pero  $\log (K_x/K_o)_{H_2O}$  es por definición  $\rho_x$ , por lo que (5-19a) predice que ambas constantes son iguales. Como puede verse en la tabla V.10 hay diferencias significativas entre ambas, sin embargo, puede notarse que los valores de  $\rho_x$  están más cercanos a los valores óptimos que las correspondientes  $\rho_p$ .

Podemos agregar que las constantes  $\rho_i^{(2)}$  correlacionan muy bien la disociación de ácidos acrílicos en etanol-agua, es decir la ecuación de Hammett es bastante exacta para cambios moderados en las reacciones, mientras que para cambios drásticos no puede olvidarse su carácter <sup>de</sup> aproximación (ver aproximación de Leffler y Grunwald página 35).

El proceso de optimización es general y puede ser aplicado a cualquier conjunto de reacciones, especialmente cuando estas difieren entre sí por cambios moderados en la naturaleza de la reacción (como cambios en la constante dieléctrica del solvente en nuestro caso). Las constantes de los sustituyentes son constantes aproximadas que se pueden ajustar para lograr las mejores correlaciones simultáneamente en varias reacciones similares, entonces la optimización nos dará resultados mucho más ajustados a una línea recta con coeficientes de correlación de hasta 99%.

Dentro de una misma reacción las constantes de Hammett para sustituyentes  $\rho$  sí toman en cuenta los efectos aún para

cambios drásticos en el comportamiento de los mismos, lo cual implica que la teoría de Hammett falla más en decir que  $\sigma$  es independiente de la reacción, que en el aseverar que el cambio de energía libre es lineal para cambios de sustituyentes en la misma reacción.

TABLA V.10

Resumen de las constantes de sustituyentes

Acido	$\sigma_p$	$\sigma_x$	$\sigma_i^{(2)}$
Acrílico	0.00	0.00	0.00
Crotónico	-0.17	-0.44	-0.364
Cinámico	0.009	-0.18	-0.135
Fumárico	0.132	0.17	0.412

En la siguiente sección pasamos a considerar otro tipo de relaciones que es posible obtener con las constantes  $\sigma$  de los sustituyentes.

Estas relaciones están más estrechamente vinculadas con la estructura molecular de las sustancias y se refieren a los espectros de absorción de energía electromagnética. Es necesario que el lector se encuentre familiarizado con los conceptos de la espectroscopía infrarroja, para obtener mejor provecho del material expuesto. La referencia (54) es una buena fuente de información al respecto.

## VI. RELACIONES LINEALES EN ESPECTROSCOPIA DE ACIDOS

### $\alpha$ - $\beta$ INSATURADOS

En los capítulos anteriores hemos visto como el principio lineal de energía libre es aplicable a la predicción de constantes de equilibrio.

Nos dimos cuenta que el significado físico de  $\sigma$  depende de la reacción escogida como estándar. Para el caso de disociación de ácidos acrílicos a 25°C en agua, valores positivos de  $\sigma$  denotan sustituyentes atrectores de electrones y valores negativos denotan sustituyentes donadores de electrones respecto al ácido acrílico no sustituido (ver sección II.4)

Entonces  $\sigma$  contiene información acerca del desplazamiento de electrones que un sustituyente provoca sobre un sitio determinado de la molécula del ácido: el grupo carboxilo. Si el sustituyente provee electrones al grupo carboxilo, aumenta el "orden" de los enlaces que constituyen dicho grupo y en particular el enlace OH, por lo cual la acidez del compuesto disminuye respecto a un sustituyente que atrae electrones. Otra cantidad que también se ve afectada por este desplazamiento electrónico es la energía necesaria para provocar excitaciones vibracionales de enlaces intramoleculares, ya que la distribución electrónica en un enlace determina la constante de fuerza del mismo. En la aproximación de oscilador armónico:

$$E_v = h\omega (v + 1/2)$$

(6-1)

donde  $E_v$  es la energía vibracional,  $h$  la constante de Planck,  $v$  es el número cuántico vibracional y  $\omega$  es la frecuencia fundamental de vibración:

$$\omega = \frac{1}{2\pi} (k/\mu)^{1/2}$$

(6-2)

$$\Rightarrow E_v \propto k^{1/2}$$

(6-1a)

donde  $k$  es la constante de restauración del enlace, a su posición de equilibrio y  $\mu$  la masa reducida de los dos núcleos que vibran. Debido a que la constante de restauración  $k$  es una medida de la fortaleza del enlace podemos decir que el "orden" del enlace (distribución electrónica) determina la posición de la banda de absorción vibracional en el espectro electromagnético. Para ejemplificar este hecho tomemos las posiciones de las bandas para los distintos enlaces Carbon-carbón, como puede observarse en la tabla VI.1

TABLA VI.1 (55)

Enlace	banda(modos estrechamiento) cm <sup>-1</sup>
C - C	800-900
C = C	1640-1680
C ≡ C	en 2,100-2,260

Cabe preguntarse entonces si las constantes  $\nabla$  son útiles también para correlacionar frecuencias de vibración de enlaces afectados por el desplazamiento electrónico que provocan los distintos sustituyentes.

Si existe tal correlación, las frecuencias de vibración pueden entonces ajustarse a la ecuación:

$$\bar{\nu}_i = \beta_s \nabla_i + c \quad (6-3)$$

donde  $\bar{\nu}_i$  es la frecuencia de vibración del enlace afectado en la molécula con sustituyente  $i$ , y  $\beta_s$  la constante de proporcionalidad. Para  $\bar{\nu}_0$  la frecuencia de vibración del ácido no sustituido:

$$\bar{\nu}_0 = \beta_s \nabla_0 + c \quad (6-3a)$$

pero  $\nabla_0 = 0.0$  por lo que:

$$\bar{\nu}_0 = c \quad (6-4)$$

combinando (6-3) y (6-4) tenemos:

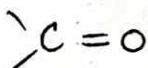
$$\bar{\nu}_i = \beta_s \nabla_i + \bar{\nu}_0 \quad (6-3b)$$

$\beta_s$  tendría que ser una constante para la serie y dependería del solvente, temperatura y otros factores físicos presenten (como presión para gases). La ecuación (6-3) es preferible a (6-3b) pues al dejar libre el intercepto se agrega otro grado de libertad más, que puede contribuir a obtener mejores correlaciones lineales. Si las correlaciones existen, se abre la posibilidad de predicción de bandas de absorción de energía electromagnética.

Además aún más importante, midiendo la posición de la banda en el espectro de una molécula con un particular sustituyente podríamos calcular su constante  $\nu_x$ . Este método sería de gran utilidad para todo tipo de sustituyente, pero en especial para aquellos cuya determinación de  $\nu_x$  en la forma usual no fuera adecuada por la existencia de factores enmascarantes (como estéricos), ya que  $\nu_x$  determinada espectroscópicamente es más específica en la localización del punto donde deseamos medir los efectos de los sustituyentes: el enlace mismo, evitando así enmascaramientos por efectos estéricos. La dependencia funcional de  $\beta_s$  sobre parámetros de temperatura, constante dieléctrica del solvente, etc.. es de interés para un trabajo futuro y arrojaría valiosa información sobre este tipo de interacciones moleculares. Motivados por estos propósitos decidimos medir espectros de ácidos  $\alpha\beta$  insaturados en la búsqueda de este tipo de correlaciones.

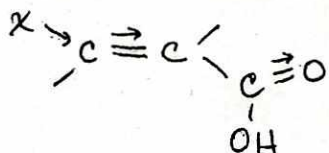
Debido a que los espectros infrarrojos presentan un gran número de bandas correspondientes a las vibraciones posibles

de toda la estructura molecular fue necesario decidir sobre la banda escogida para buscar relaciones lineales con  $\sqrt{x}$ . Se prefirió la banda del grupo carbonilo.



por dos motivos:

-Es la banda más característica de los ácidos carboxílicos en general, presentando una forma bien definida (banda estrecha) y localizada en una región de pocos interferentes, alrededor de  $1700 \text{ cm}^{-1}$ ). El enlace  $\text{C}=\text{O}$  se ve afectado significativamente por los sustituyentes ya que pertenece al grupo carboxilo (donde ya se estudiaron relaciones de energía libre) y el efecto de los sustituyentes llega hasta esta región vía la conjugación de dobles enlaces:



#### PROCEDIMIENTO:

Soluciones:

-Se prepararon soluciones de ácidos acrílicos (acrílico, crotonico, cinámico y fumárico) en  $\text{CCl}_4$  aproximadamente  $0.025N$ . Aunque era preferible hacer las mediciones en solventes mixtos etanol-agua para ser consistentes con la la. parte del trabajo (disociación de ácidos acrílicos en mezclas etanol-agua) no fue posible por falta de equipo, (celda de referencia).

#### Espectrofotómetro

-Se utilizó el espectrofotómetro IR Perkin-Elmer modelo 735B,

del departamento de Química para trazar los espectros. Debido a que las diferencias en la posición de las bandas de los distintos ácidos se esperaban fueran pequeños, del orden de  $10 \text{ cm}^{-1}$  (54) hubo necesidad de una expansión de escala por medio del recorder Single-pen-chart de la HeathCo. modelo SR-205 para facilitar la lectura de datos y reducir la incertidumbre.

#### Celda de líquidos

-Se utilizaron dos celdas del tipo desmontables para medir los espectros de soluciones en  $\text{CCl}_4$ , una de NaCl en la referencia (con  $\text{CCl}_4$  puro) y otra de KBr con la muestra. Se trazó un espectro de ambas celdas en sus respectivas posiciones pero sin muestra para observar posibles limitaciones del arreglo mismo, pero se encontró que el espectro consistía únicamente del patron de interferencia propio de las celdas y de una banda de absorción de NaCl a  $650 \text{ cm}^{-1}$  la que no interfiere con las bandas estudiadas.

#### Calibración

-Se trazaron los espectros infrarrojos de los cuatro ácidos de interés: acrílico, crotonico, cinámico y fumárico en la región entre  $1450\text{-}1920 \text{ cm}^{-1}$ . Se tomaron en una sola sesión del laboratorio y la temperatura ambiente fue de  $22^\circ\text{C}$ . Los espectros fueron calibrados con dos bandas de poliestireno ( $1601.8$  y  $1905.0 \text{ cm}^{-1}$ ).

Las mediciones se hicieron por duplicado. Los resultados obtenidos, así como las incertidumbres calculadas (a partir de

las limitaciones en la escala y en la calibración) se presentan en la tabla VI.1

TABLA VI.1

Acido	Frecuencia $\nu_C = 0$ en $CCl_4$	
Acrílico	1706.4	$\pm 0.6 \text{ cm}^{-1}$
Crotónico	1703.0	1.5 "
Cinámico	1694.4	0.9 "
Fumárico	1660.36	0.06 "

Estos valores fueron correlacionados con las constantes de sustituyentes  $\nabla_x$  y las óptimas  $\nabla_i^{(2)}$  por medio de la ecuación (6-3). Para los ácidos acrílico crotónico y cinámico se usaron los valores de  $\nabla_x$  y  $\nabla_i^{(2)}$  definidas en el capítulo anterior. Para el ácido fumárico, sin embargo, no podemos usar el valor de  $\nabla(COO^-) = 0.17$  correspondiente al ácido disociado, ya que en el solvente apolar ( $CCl_4$ ) los ácidos no se encuentran disociados. En vez de ellos utilizamos el valor  $\nabla(COOH) = 0.93$  (ver pag. 47). El valor de  $\nabla(COOH)^{(2)}$  (optimizado) es desconocido, sin embargo, podemos suponer que el cambio que sufriría en una optimización fuera en la misma fracción que cambió  $\nabla(COO^-)$  al optimizarse a  $\nabla(COO^-)^{(2)}$ , entonces:

$$\nabla_i^{(2)}(COOH) = \frac{\nabla_i^{(2)}(COO^-)}{\nabla_x(COO^-)} \quad \nabla_x(COOH) = 2.254$$

La gráfica VI.1 muestra las correlaciones obtenidas:

$$\bar{\nu}_x = -22.98 \sigma_x + 1696.18 \quad (6-5)$$

$$\bar{\nu}_i = -16.582 \sigma_1^{(2)} + 1698.32 \quad (6-6)$$

Los coeficientes de correlación son 0.82 para (6-5) y 0.959 para (6-6). La pendiente es del signo esperado, ya que pendientes negativas implican que sustituyentes atractores de electrones ( $\sigma > 0$ ) reducen el orden del enlace  $C=O$  y bajan la energía de vibración, por lo tanto la absorción aparece a frecuencias más bajas.

Observando la gráfica VI.1 nos damos cuenta que todos los ácidos exceptuando el acrílico caen en una línea muy bien definida especialmente en el caso de  $\sigma_x$  en que los tres ácidos restantes poseen un coeficiente de correlación de 0.99992! Este efecto del ácido acrílico está por fuera de toda incertidumbre experimental por lo que nos interesó particularmente.<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Para que caiga sobre la línea habría que asignar un valor muy negativo a  $\sigma_o$ , o pensando en mover los otros puntos tendrían hasta que cambiar de signo los valores de  $\sigma_x$ .

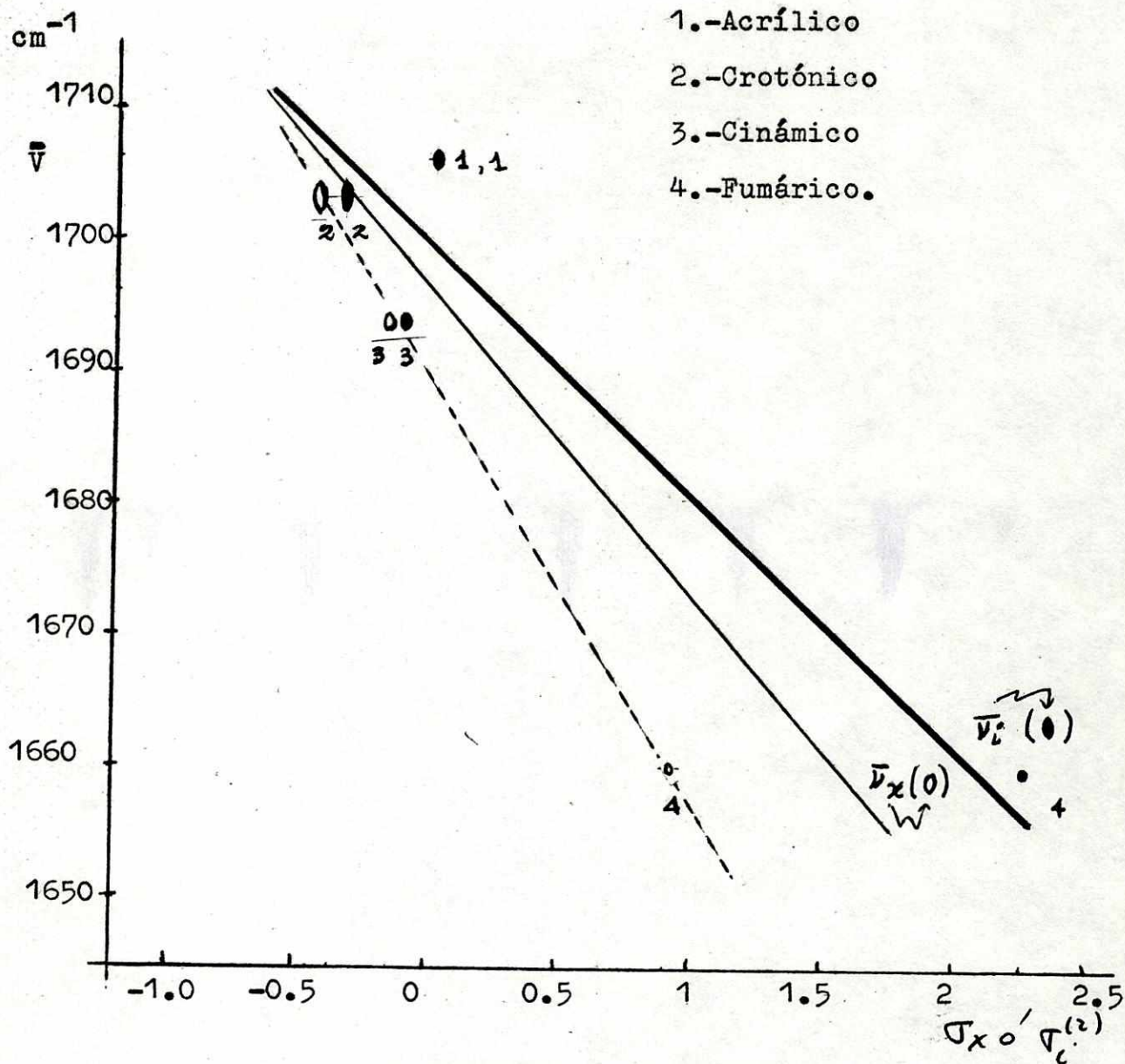
Una posible interpretación se presenta en el siguiente capítulo.

Resumiendo los resultados de esta sección podemos decir:  
-Existen correlaciones lineales de datos espectroscópicos (vibración  $\nu_{C=O}$ ) para ácidos  $\alpha$ - $\beta$  insaturados. Un estudio sobre más ácidos de la serie podría aumentar nuestros elementos de juicio para decidir que tan bien se ajustan a la correlación lineal en una primera aproximación. Sin embargo, hay que

aceptar la posibilidad que al agregar datos de otros ácidos la dispersión de los datos sea mayor y la correlación se debilita.

-Más importante aún, es el hecho que la mejor correlación ( $r=0.959$ ) se logró con los datos  $\nabla_i^{(2)}$  óptimos, es decir los datos usados anteriormente con mayor éxito en equilibrios. La optimización en reacciones de equilibrio de los ácidos no aseguraba que se optimizaran las correlaciones espectroscópicas, sin embargo, el coeficiente de correlación fue satisfactorio (0.959) y superior al obtenido con las constantes no optimizadas (0.820).

El campo de las relaciones lineales de energía libre es muy amplio. Basta decir que anualmente se presentan entre 20 y 40 nuevas investigaciones (Chemical Abstracts) que van desde fundamentos teóricos hasta aplicaciones a química inorgánica, enzimática, espectroscopia nmr etc... En la siguiente sección se presentan para el estudiante interesado algunos temas de investigación propuestos que guardan una u otra relación con el presente trabajo.



Gráfica VI.1 : CORRELACIONES ESPECTROSCOPICAS

$$\bar{\nu}_i = -16.5827 \sigma_i^{(2)} + 1698.32 ; r= 0.959$$

$$\bar{\nu}_x = -22.980 \sigma_x + 1696.18 ; r=0.820$$

La línea punteada corresponde a una correlación con los ácidos 2,3,4  $r=0.99992$ . Respecto a esta correlación el ácido acrílico presenta un comportamiento anómalo. (La incertidumbre está dada por los radios de las elipses.)

## VII. PROPUESTAS DE INVESTIGACION

Durante el desarrollo del presente trabajo se encontraron diversos puntos interesantes de investigación. Entre los principales dignos de mención se encuentran los siguientes:

- Efecto de la constante dieléctrica del solvente sobre la disociación de ácidos carboxílicos.
- Factores que determinan la constante de reacción  $\beta$  para disociación de ácidos  $\alpha\beta$  insaturados en mezclas etanol-agua.
- Investigación de la banda  $\text{VC}=\text{O}$  del ácido acrílico.

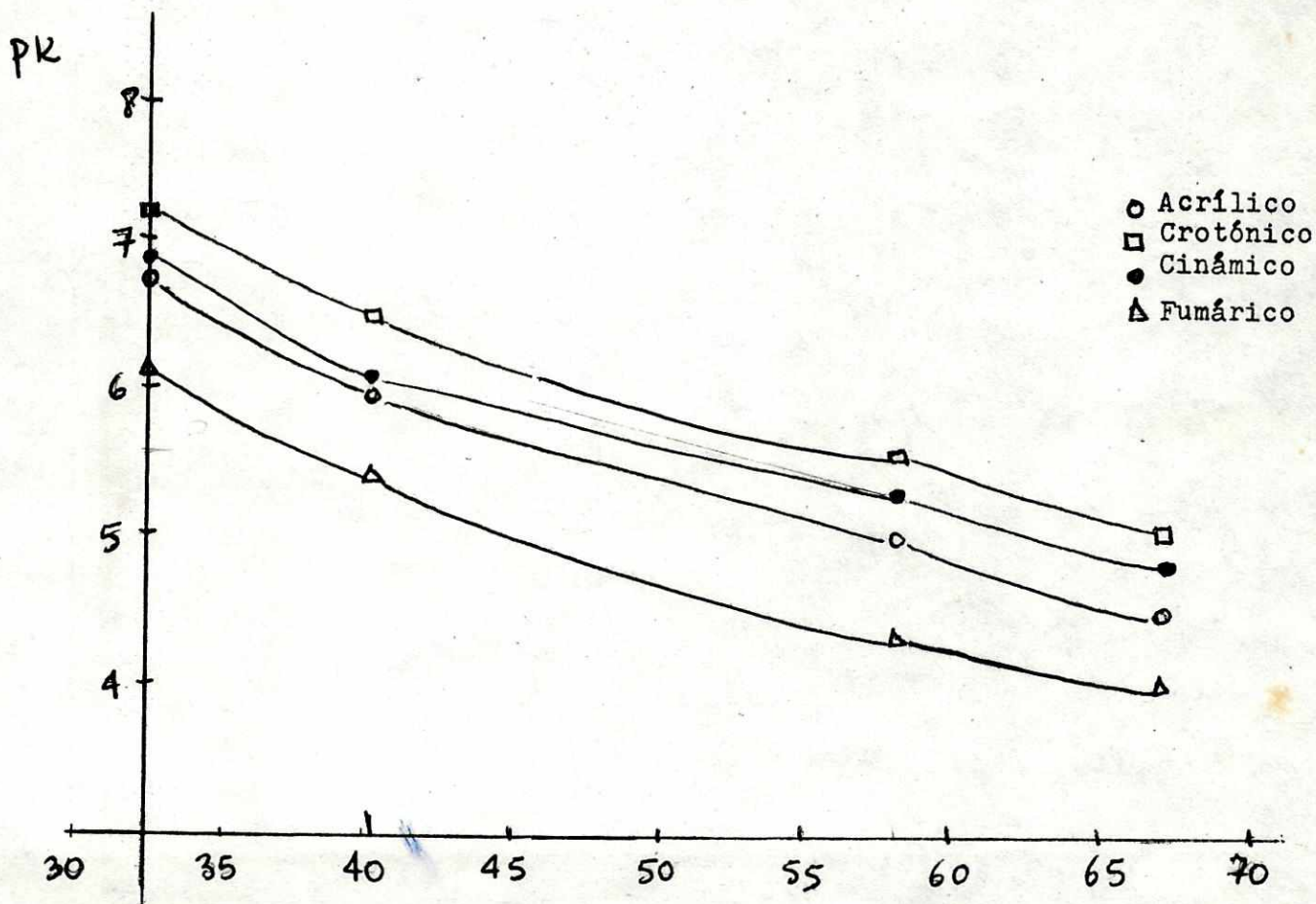
### VII.1 EFEECTO DE LA CONSTANTE DIELECTRICA

La gráfica VII.1 muestra la relación que existe entre los pK's de ácidos acrílicos estudiados y la constante dieléctrica.

El aumento en la concentración de etanol en el solvente hace que la constante dieléctrica del mismo baje significativamente. El efecto general es que las constantes de acidez disminuyan (pK más altos) debido a que el solvente tiene menor capacidad de dispersar carga eléctrica libre cuando su constante dieléctrica  $D$  es menor. (En muchos textos la constante dieléctrica aparece con el símbolo  $K$ , pero en este se prefirió utilizar  $D$  para evitar confusión con la constante de disociación de los ácidos  $K$  ).

Podemos observar que existe una función inversa entre el pK y la constante dieléctrica del solvente. Una investigación más detallada de la misma podría ser útil para la predicción de constantes de acidez en función de la constante dieléctrica del solvente. Se sugiere hacer una investigación sobre solventes tales como dioxano-etanol, cubriendo un rango aún mayor de constantes dieléctricas que el cubierto en él presenta tabajo. Un buen fundamento teórico puede encontrarse en Benson (56) y en (17).

GRAFICA VII.1.

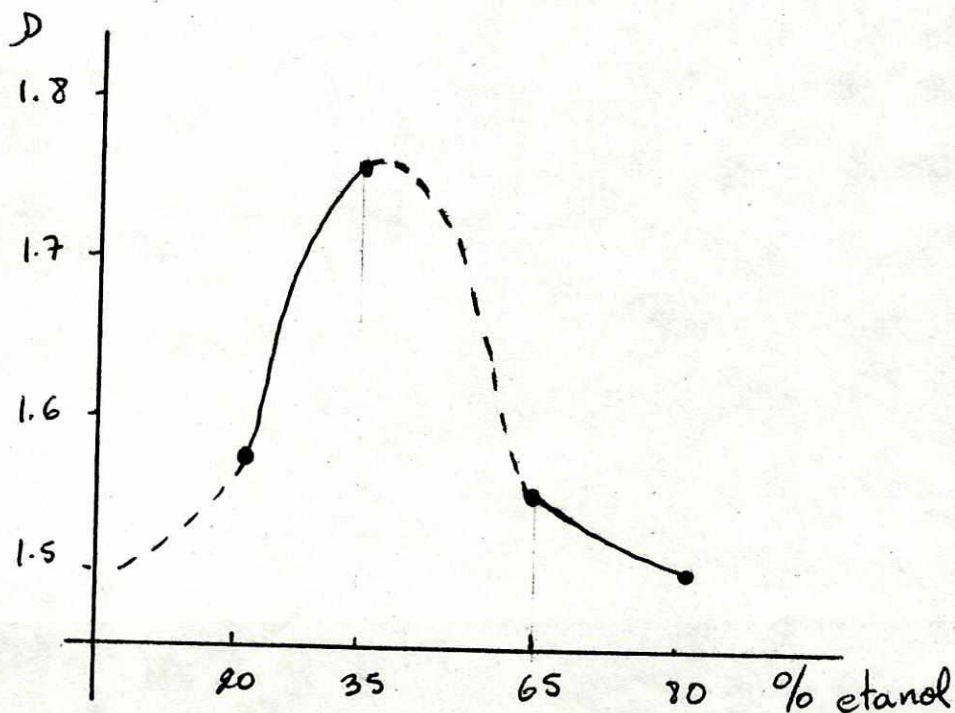


## VII.2 $\rho$ vs. CONCENTRACION DE ETANOL

En el capítulo V hicimos la observación que la constante de reacción  $\rho$  para disociación de ácidos  $\alpha\beta$  insaturados no tenía un comportamiento monótono creciente o decreciente en función de la concentración de etanol. (Puede verse la tabla V.6).

Una gráfica de  $\rho$  en función de la concentración de etanol presenta un máximo entre 35 y 65% de etanol como puede observarse en la gráfica VII.2. Una investigación más detallada en este rango de etanol podría permitir la localización del máximo con mayor precisión, agregando a esto una propuesta del tipo de interacciones que existen para causar este efecto sería una excelente contribución a esta área de la fisico orgánica.

FIGURA VII.2



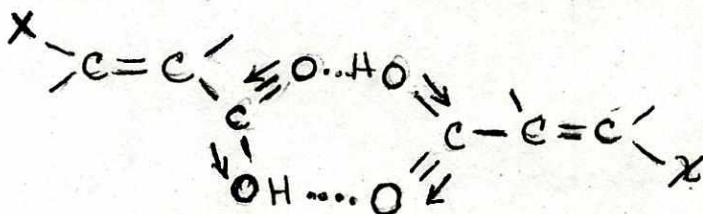
Puede explicarse la existencia de un máximo en  $\rho$  por las características mismas del solvente. Cuando disminuye la concentración de agua, la constante dieléctrica del solvente se hace menor, lo que desfavorece la disociación del ácido.

A una concentración entre 35 y 65% etanol, sin embargo, la reacción se ve más desfavorecida (ver gráfica VII.1) esto es  $pK$  es mayor de lo que esperabamos de la simple influencia de la constante dieléctrica. Se puede suponer que a esas concentraciones, las interacciones entre las moléculas del solvente (agua-etanol) sean óptimas por lo que el ácido se vé competido para su disociación, en las interacciones Et-H<sub>2</sub>O.

VII.3 COMPORTAMIENTO ANOMALO DE LA VIBRACION VC=O PARA EL ACIDO ACRILICO:

En la correlación de datos espectroscópicos (capítulo VI) se observó que la frecuencia de vibración del enlace C=O resulta mayor de lo previsto para el ácido acrílico fuera de toda incertidumbre experimental (ver rangos de incertidumbres). En tetracloruro de carbono la especie existente del ácido es el dímero de la figura 2.

FIGURA 2



La vibración detectada corresponde a la indicada en las flechas del "anillo dicarboxílico" resultante en el dímero. Notamos que los grupos sustituyentes ejercen un torque considerable sobre esta estructura de anillo, provocando inestabilidad que se traduce en menor energía para hacer vibrar la estructura, por lo que la frecuencia de absorción es menor. El grupo sustituyente menos masivo (y por lo tanto el que ejerce menor torque) es el H (ácido acrílico "no sustituido"), entonces la estructura más estable es el anillo dicarboxílico formado por el dímero del ácido acrílico, y por lo tanto tiene una frecuencia de absorción más alta que todos los otros. Un estudio sobre ácido acrílico trans-deuterado podría dar mayor información acerca de este tipo de interacciones, ya que la masa del deuterio es doble, el efecto se vería duplicado.

## APENDICE I: PROGRAMAS DE COMPUTACION

El uso de la computadora para el análisis de datos ha pasado a ser una necesidad en muchos campos de la ciencia.

Para el presente trabajo el uso de los programas "REL" y "PEKAS" facilitó grandemente el análisis de datos.

### PROGRAMA REL:

Este programa fue utilizado para ajustar una dispersión de puntos por una recta. Utiliza el método de regresión lineal simple por mínimos cuadrados de Gauss. El programa requiere como datos de entrada:

L = el número de datos (parejas ordenadas  $(x,y)$ ).

LEI e IMP las unidades de lectura e impresión de resultados, se tratan como parámetros de la subrutina "RMPAR" y se almacenan en las posiciones IPAR(1) e IPAR(2) respectivamente.

$(x,y)$  el conjunto de L parejas ordenadas.

Como datos de salida da las constantes K y C de la aproximación:  $Y = KX + C$ , y el coeficiente de correlación r correspondiente. Un listado de "REL" se da a continuación.

FTN 4, L

```
PROGRAM REL
C ESTE PROGRAMA ESTA DISENADO PARA APROXIMAR UNA
C DISPERSION DE PUNTOS (PAJEAS (X,Y)) A UNA LINEA
C RECTA:  $KX + C$ , POR MEDIO DE MINIMOS CUADRADOS
C DE GAUSS (REGRESION LINEAL SIMPLE). LOS DATOS
C DE ENTRADA SON PAJEAS ORDENADAS (X,Y), EL NUMERO DE
C DATOS : L. COMO DATOS DE SALIDA DA LOS VALORES
C DE K Y C ASI COMO EL COEFICIENTE DE CORRELACION R.
DIMENSION X(100),Y(100),YC(100),RES(100),IPAR(5)
CALL RMPAR (IPAR)
LEI=IPAR(1)
IMP=IPAR(2)
IF(IMP.EQ.0)IMP=LEI
WRITE(LEI,100)
100 FORMAT(10X,"CUANTAS PAJEAS DE DATOS TIENE?"/)
READ(LEI,*)L
C=L
WRITE(LEI,200)
200 FORMAT(10X,"ESCRIBA UNA PAJEJA EN CADA LINEA"/)
C LECTURA DE DATOS
DO 1 I=1,L
READ(LEI,*)X(I),Y(I)
1 CONTINUE
WRITE(IMP,300)
300 FORMAT(//,9X,"LA APROXIMACION LINEAL(Y=KX +C) OPTIMA
```

G RESULTA CON LOS DATOS SIGUIENTES")

SX=0.0

SXX=0.0

SXY=0.0

SY=0.0

DO 2 M=1,L

SX= SX + X(M)

SXX= SXX + X(M)\*\*2

SXY= SXY + X(M)\*Y(M)

SY= SY+ Y(M)

2 CONTINUE

FK= (SXY-SY\*SX/C)/(SXX-(SX\*\*2)/C)

FC= (SY-FK\*SX)/C

YM= SY/C

PF=0.0

PC=0.0

DO 3 N=1,L

YC(N)= FK\*X(N) + FC

PF=PF + (Y(N)-YM)\*\*2

PC= PC + (Y(N)-YC(N))\*\*2

3 CONTINUE

PF= (PF-PC)/PF

F= PF\*\*0.5

WRITE(IMP,400)FK,FC,F

400 FORMAT(4X,"K= "E11.4,4X,"C= " E11.4,4X,"F = "E11.4,//)

WRITE(IMP,500)

```
500  FORMAT(15X,"X",11X,"Y",11X,"RESIDUO=Y-YCALCULADO"//)
      DO 4 I=1,L
          RES(I)= Y(I)-YC(I)
          WRITE(IMP,600)X(I),Y(I),RES(I)
600  FORMAT(10X,E11.4,6X,E11.4,6X,E11.4//)
      4  CONTINUE
          WRITE(IMP,700)
700  FORMAT(5X,"ESTO ES TODO...GRACIAS!!!"//)
      END
      ENDS
```

PROGRAM "PEKAS":

Este programa fue adaptado del programa "MASTER CRVY" que aparece en (56) se modificó principalmente los formatos de entrada y salida, la precisión del cómputo (doble), dimensiones de arreglos, formatos common y se agregó una parte para el cómputo de  $pH_{1/2}$ .

Objetivos:

El cálculo del pK (no termodinámico) de un ácido por medio de el ajuste polinomial de una tabla de valores de pH y volumen de titulante.

Procedimiento:

El programa solicita los siguientes datos:

- Un título para identificar la tabla de resultados, puede ser por ejemplo: "titulación de ácido crótónico en 35% etanol"
- El número de parejas de vol-pH : L
- El parámetro "RUIDO" que indica las desviaciones no significativas en  $dpH/dV$  debidas a incertidumbres experimentales.
- La tabla de valores de vol-pH.
- 3 valores de vol-pH cercanos al punto medio de la titulación indicado por el programa durante la ejecución.

Un ejemplo de la "salida" de datos se da a continuación del listado del programa.

FTN4

PROGRAM PEKAS

C ESTE PROGRAMA ESTA DISENADO PARA ENCONTRAR EL PUNTO FINAL  
C DE UNA TITULACION ACIDO-BASE. LOS DATOS DE ENTRADA SE  
C PROPORCIONAN EN FORMA DE UNA TABLA DE VOLUMEN (VOL(I)),  
C Y PH (PH(I)). LA ENTRADA AL PROGRAMA DEBE PROVEER:  
C IDENTIFICACION DE LAS UNIDADES LOGICAS DE LECTURA (LEI),  
C E IMPRESION (IMP), UN ENCABEZADO DE LA TITULACION (EL  
C NOMBRE DEL ACIDO), EL PARAMETRO "RUIDO" QUE INDICA LA  
C MAGNITUD DE LAS VARIACIONES NO SIGNIFICATIVAS EN DPH/DV  
C (1.00 PARA MUCHAS TITULACIONES). SOLICITA 3 PUNTOS CER-  
C CANOS A 1/2 DEL VOLUMEN EQUIVALENTE PARA INTERPOLAR EL  
C PH CERCANO AL PK.

DOUBLE PRECISION VOL, PH, DPH, A, Y, YCALC, PF, X, RUIDO,  
G PFMED, PK, AC, B, BNK, PSTORE, VEND, PEND, VSTORE, SX, ONE,  
G TWO, THREE

DIMENSION VOL(40), PH(40), DPH(40)

DIMENSION PF(10), IH(20), IPAR(5)

COMMON A(40), Y(40), NP, YCALC(40), N, X(10, 10), LEI, IMP

CALL RMPAR (IPAR)

IF (IPAR(1).EQ.0)IPAR(1)= 11

LEI= IPAR(1)

IMP=IPAR(2)

IF(IMP.EQ.0)IMP=LEI

WRITE(LEI, 500)

500 FORMAT(5X, "MUESTRA TITULADA?"/)

```
5      READ(LEI, 200)(IH(I), I=1, 20)
      WRITE(IMP, 300)(IH(I), I=1, 20)

200    FORMAT(20A2)
300    FORMAT(/, 10X, 20A2/)
      WRITE(LEI, 600)

600    FORMAT(5X, "MAGNITUD DEL RUIDO EN DBH/DV? ")
      READ(LEI, *) RUIDO
      WRITE(LEI, 700)

700    FORMAT(5X, "CUANTOS DATOS DE VOL-FH TIENE? ")
      READ(LEI, *) M
      IO=2
      WRITE(LEI, 400)

400    FORMAT(5X, "ESCRIBA UNA PAPEJA EN CADA LINEA"/)
      DO 75 IM=1, M
      WRITE(LEI, 901)

75     READ(LEI, *) VOL(IM), FH(IM)
901    FORMAT(" ")
50     DO 11 I=1, 3
      J=IO+I-1
      A(I)=VOL(J)
11     Y(I)=FH(J)

      NP=3
      N=3
      CALL FOLY
      K=IO+1
      DBH(K)=X(2, 4) + 2*X(3, 4)*VOL(K)
```

```
IF((IO+2).EQ.M) GO TO 12
IO= IO + 1
GO TO 50

12 CONTINUE
WRITE(IMP,101)

101 FORMAT(/,5X,"VOL/CM3",11X,"PH",12X,"DPH/DV"/)
DO 4 I=1,M

WRITE(IMP,3) VOL(I),PH(I),DPH(I)
3 FORMAT(/ 4X,F6.3,3X,F6.3,11X,F6.3)
4 CONTINUE
IP= 1

C ENCUESTRA EL PUNTO FINAL
DO 67 INDP=1,10

67 PFC(INDP)=0.0
I2= M-2
DO 60 IPT= 2,I2
ITEST= 0
ONE=DAES(DPH(IPT))
TWO=DAES(DPH(IPT+1))
THREE=DAES(DPH(IPT-1))
IF(ONE.GT.PUI DO.AND.TWO.LT.ONE.AND.THREE.LT.ONE) ITEST=1
IF(ITEST.EQ.0) GO TO 60
DO 62 IT= 1,3
JT= IPT + IT - 2
A(IT)= VOL(JT)
62 Y(IT)=DAES(DPH(JT))
```

```
CALL POLY
PSTORE=0.0
ENK= (A(3)-A(1))/100
DO 63 ISTEP= 1,101
VEND= A(1) + (ISTEP*ENK)
PEND= X(1,4) + X(2,4)*VEND+X(3,4)*VEND**2
IF(PEND.LT.PSTORE) GO TO 63
VSTORE=VEND
PSTORE= PEND
63 CONTINUE
IF((VSTORE-PF(IP)).GT.2.0) IP=IP+1
PF(IP)= VSTORE
60 CONTINUE
IPN= IP - 1
WRITE(IMP,66) IPN
66 FORMAT(1H,"NUM. DE PUNTOS FINALES**",15,2X,"**")
WRITE(IMP,64)(PF(1K),1K=2,IP)
64 FORMAT(//,"PUNTO FINAL/CM 3 : " 6F3.3,"ML"/)
PFMED= PF(IP)/2.0
WRITE(LEI,300)PFMED
300 FORMAT(5X,"ESCRIBA 3 PUNTOS CERCAOS A " F3.3,2X,"ML")
DO 76 IP= 1,3
WRITE(LEI,901)
76 READ(LEI,*)A(IP),Y(IP)
CALL POLY
PK= X(1,4) + X(2,4)*PFMED + X(3,4)*(PFMED**2)
```

```
WRITE(IMP,900)PFMED,PK
900 FORMAT(5X,"P H A : "F8.3 "ML DE TITULANTE= "F8.3)
WRITE(LEI,901)
STOP
END
SUBROUTINE POLY
DOUBLE PRECISION A,Y,YCALC,X
COMMON A(40),Y(40),NP,YCALC(40),N,X(10,10),LEI,IMP
C AJUSTA CON UN POLINOMIO HASTA DE GRADO 20
NVAR= N
DO 8 I=1,NVAR+1
DO 8 J=1,NVAR+1
8 X(I,J)= 0.0
DO 2 I=1,NVAR
DO 2 J=1,NVAR
IF((I+J).EQ.2)GO TO 2
DO 6 K=1,NP
6 X(I,J)= X(I,J)+(A(K))**(I+J-2)
2 CONTINUE
X(1,1)=NP
DO 3 I=2,NVAR
DO 3 K=1,NP
3 X(I,NVAR+1)=X(I,NVAR+1)+(Y(K))*(A(K))**(I-1)
DO 4 K=1,NP
4 X(1,NVAR+1)=X(1,NVAR+1) + Y(K)
CALL SIML
```

DO 5 J=1,NP

YCALC(J)=0.0

DO 5 I=1,NVAF

5 YCALC(J)=YCALC(J)+X(I,(NVAF+1))\*((A(J))\*\*(I-1))

RETURN

END

SUBROUTINE SIML

C SUBROUTINA PARA SOLUCION DE ECUACIONES SIMULTANEAS  
DOBLE PRECISION A,Y,YCALC,X

DIMENSION LFW(20),LAE(20)

COMMON A(40),Y(40),NP,YCALC(40),N,X(10,10),LEI,IMP

M=N+1

DO 2 I=1,M

LFW(I)=I

2 LAE(I)=I

M1=N-1

DO 13 I=1,M1

IF(DABS(X(I,1))-0.001)3,3,11

3 DO 4 JJ=1,N

DO 4 III=1,N

IF(DABS(X(III,JJ))-0.001)4,4,5

4 CONTINUE

WRITE(LEI,25)

GO TO 22

25 FORMAT(1X,"\*\*\*NO TIENE SOLUCION EC. NORMALES DE GAUSS\*\*\*")

5 IF(JJ-1)3,3,6

```
6   LAE(M)=LAE(I)
    LAE(I)=LAE(JJ)
    LAE(JJ)=LAE(M)
    DO 7 JJJ=1,N
    X(JJJ,M+1)=X(JJJ,I)
    X(JJJ,I)=X(JJJ,JJ)
7   X(JJJ,JJ)=X(JJJ,M+1)
8   IF(III-I) 11, 11, 9
9   DO 10 IK=1,M
    X(N+1,IK)=X(I,IK)
    X(I,IK)=X(III,IK)
10  X(III,IK)=X(N+1,IK)
    LPOW(M)=LPOW(I)
    LPOW(I)=LPOW(III)
    LPOW(III)=LPOW(M)
11  CONTINUE
    AC=X(I,I)
    LI=I+1
    DO 13 J=LI,N
    E=X(J,I)
    IF(DABS(E)-.001) 13, 13, 12
12  DO 13 K=1,M
    X(J,K)=X(J,K)-(E*X(I,K)/AC)
13  CONTINUE
    IF(DABS(X(N,N))- .0001) 14, 14, 15
14  WRITE(LEI, 30)X(N,N)
```

```
30  FORMAT("***"D11.4"DI VI DE A X(3,4) EN 179")
15  X(N,M)=X(N,M)/X(N,N)
    L=M
    DO 17 J=1,M1
    L=L-1
    L1=L-1
    SX=0.0
    DO 16 I=L,N
16  SX= SX+X(L1,I)*X(I,M)
17  X(L1,M)=(X(L1,M)-SX)/X(L1,L1)
    DO 21 L=1,N
    IF(LAB(L)-L)18,21,18
18  DO 20 J=1,N
    IF(LAB(J)-L)20,19,20
19  X(M+1,M)=X(L,M)
    X(L,M)=X(J,M)
    X(J,M)= X(M+1,M)
    LAB(M)=LAB(L)
    LAB(L)=LAB(J)
    LAB(J)=LAB(M)
    GO TO 22
20  CONTINUE
21  CONTINUE
22  CONTINUE
    RETURN
    END
    ENDS
```

EJEMPLO DE SALIDA DE RESULTADOS DEL PROGRAMA "PEKAS"

ACIDO FUNARICO I 65% ET-H2O TIT=0.051N

VOL/CM3	PH	DPH/DV
40.000	6.775	.000
41.000	6.900	.000
42.000	7.000	.111
42.500	7.070	.241
43.000	7.150	.174
44.000	7.330	.267
45.000	7.550	.261
45.500	7.730	.396
46.000	8.000	.930
46.500	8.660	1.884
46.800	10.870	5.772
47.000	11.470	1.193
47.300	11.850	.933
47.600	12.030	.496
48.010	12.200	.000

NUM. DE PUNTOS FINALES\*\* 1 \*\*

PUNTO FINAL/CM 3 I 46.505

PH A I 23.252ML DE TITULANTE= 5.586

APENDICE II: EJEMPLOS Y APLICACIONES:

1.- La hidrólisis ácida de benzamidas en 60% etanol a 80° C tiene un valor de  $\rho = -0.298$ . Calcular la velocidad relativa de hidrólisis de m-nitrobenzamida en estas condiciones.

Aplicando la ecuación de Hammett tenemos:

$$\log k(m-\text{NO}_2)/k_0 = \rho \sigma(m-\text{NO}_2)$$

donde  $k_0$  es la velocidad de hidrólisis de la benzamida y  $\sigma(m-\text{NO}_2) = 0.710$  (ver tabla II-1). Introduciendo estos valores calculamos que la m-nitrobenzamida se hidroliza sólo 0.615 veces tan rápido como la benzamida.

2.- Calcular las velocidades relativas de hidrólisis ácida de meta y para metoxibenzoato de etilo en 60% etanol a 100° C .

$$\log k(m-\text{OCH}_3)/k_0 = \rho \sigma(m-\text{OCH}_3)$$

$$\log k(p-\text{OCH}_3)/k_0 = \rho \sigma(p-\text{OCH}_3)$$

restando tenemos:  $\log \frac{k(m-\text{OCH}_3)}{k(p-\text{OCH}_3)} = \rho (\sigma(m-\text{OCH}_3) - \sigma(p-\text{OCH}_3))$

de la tabla (II-3) obtenemos  $\rho$  para esta reacción es 0.14, entonces predecimos que:

$$\frac{k(m-\text{OCH}_3)}{k(p-\text{OCH}_3)} = 10^{\rho (\sigma(m) - \sigma(p))} = 1.13$$

el meta-metoxibenzoato de etilo se hidroliza 1.13 veces más rápido que el compuesto para. Es fácil comprender que la reacción sea mas rápida pues se ve favorecida por atractores de electrones ( $\rho > 0$ ) y por lo tanto sustituyentes con  $\sigma > 0$  favorecen la reacción. Este es un ejemplo de como  $\sigma$  cambia de acuerdo a la posición que ocupa en la molécula sustituida de donador a atractor de electrones.

3.-Suponga que para compuestos insaturados cis sustituidos existen correlaciones apropiadas de Hammett. Encuentre una expresión que relacione las velocidades ó equilibrios entre un compuesto cis y otro trans sustituido.

$$\log \frac{k(\text{cis})}{k_0} = \rho \sigma(\text{cis})$$

y

$$\log \frac{k(\text{trans})}{k_0} = \rho \sigma(\text{trans})$$

por lo tanto:

$$\log \frac{k(\text{cis})}{k(\text{trans})} = \rho (\sigma(\text{cis}) - \sigma(\text{trans}))$$

$$\Rightarrow k_{\text{cis}} / k_{\text{trans}} = 10^{\rho \Delta \sigma}$$

4.- Suponga que la frecuencia de absorción en  $\text{CCl}_4$  del  $\text{C}=\text{O}$  grupo carbonilo en el ácido para-clorocinámico es  $1700.97 \text{ cm}^{-1}$ . Calcule la constante de disociación del ácido en agua a  $25^\circ\text{C}$ .

Considerando la correlación espectroscópica óptima

$$\bar{\nu} = -16.582 \sigma_i^{(2)} - 1698.32$$

tenemos:

$$\sigma_i^{(2)} = -(\bar{\nu}_i - 1698.32) / 16.582$$

de donde:

$$\sigma_i^{(2)} = -0.16 \approx \log K (p\text{-ClC}_6\text{H}_4) / K_0$$

y

$$\Rightarrow K (p\text{-ClC}_6\text{H}_4) = 3.89 \times 10^{-5}$$

Aunque el caso es hipotético, ilustra cómo cantidades espectroscópicas nos servirían para la predicción de datos de equilibrio termodinámico, si existieran correlaciones lineales perfectas para éstos datos.

5.- ¿Cuál es la constante de disociación del ácido 3-trifluorometil acrílico en 65 % etanol a 25 ° C ?

De las correlaciones del capítulo V (gráfica V.4)

tenemos:

$$\log K (\text{CF}_3\text{-}) = 1.555 \sigma (\text{CF}_3\text{-}) - 5.833$$
$$\sigma (\text{CF}_3\text{-}) = 1.10$$

por lo que:

$$K = 7.542 \times 10^{-5}$$

BIBLIOGRAFIA

- (1) En Morrison R., Boyd R.N: "Organic Chemistry" 3rd edition Allyn And Bacon, Inc., N.Y. 1973, pp.3.
- (2) Hammett, L.P., and H.L. Pfluger: J. Am. Chem. Soc., 55: 571 (1933)
- (3) Burkhardt, G.N.: Nature, 136: 684 (1935)
- (4) R.W. Taft, Jr., J. Amer. Chem. Soc., 74,2729,3120 (1952); 75 , 4231 (1953)
- (5) C.K. Ingold, J. Chem. Soc., 1032 (1930)
- (6) Marvin Charton and Herbert Meislich, J. Amer. Chem. Soc., 80, 5940-43 (1958).
- (7) Krygouski, T.M.; Perjessy, A. (Inst Fundam. Probl. Chem., Univ. Pasteura, Warsaw, Pol.) Bull. Acad. Pol. Scie., Ser. Sci: Chem. 1974, 22(5), 439-44.-
- (8) Chemical Abstract No. 177,057 X (1974).
- (9) Perjessy, A., Hernciar, P.; Frim, R. (Fac. Nat. Sci., Komensky Univ., Bratislava, Czech.,) Acta Fac. Rerum. Natur. Univ. Comeniana, Chim. 1973, No 18, 89-101.
- (10) Morrison R., Boyd R.N. opcit, chapt. 27.-
- (11) Dickerson, Richard E. "Molecular Thermodynamics" W.A. Benjamin Inc; 1969. Chapt 4.pp 204-206
- (12) Dickerson, Richard E., opcit; chapt 5 pp. 241
- (13) Dickerson, Richard E., op cit pp. 252

- (14) Dickerson, Richard E., op cit pp. 257
- (15) Dickerson, Richard E., op cit capítulos 4 y 5.
- (16) Charton, M. and Herber Meislich, op cit pp. 5,941
- (17) Louis P. Hammett, "Physical Organic Chemistry",  
Reaction rates and mechanisms, 2nd. edition, McGraw-Hill  
Kogakusha, Ltd. pp 356.
- (18) L. P. Hammett, op cit pp 101.
- (19) Daniels F. "Curso de fisicoquímica experimental" Centro regional de ayuda técnica, 1972, pp. 140
- (20) Gordon B. Skinner, "Introduction to Chemical Kinetics" pp. 122.
- (21) Gardiner, W.C. Jr. "Rates and mechanisms of chemical reactions", W.A. Benjamin Inc., 1969 pp 154, 156.
- (22) Leffler, J.E. and E. Grunwald "Rates and equilibria of organic reactions", John Wiley and Sons, Inc., New York, 1963.
- (23) Gardiner, W.C. Jr., op cit pp. 164.
- (24) L. P. Hammett, op cit pp. 353.
- (25) Sykes, Peter "Investigación de mecanismos de reacción en química orgánica" Ed. español Editorial Reverté, S.A. 1975.
- (26) Barlin, G.B. and D.D. Perrin, Quart. Rev. (London), 20:75 (1966)
- (27) Jaffé, H.H.: Chem.Rev., 53: 191(1953)
- (28) Ritchie, C.D., and W.F. Sager: Progre. Phys. Org. Chem., 2 :323 (1964).

BIBLIOGRAFIA (conti.)

- (30) L.P Hammett, op cit. pp 363 y Peter Sykes, op cit  
pp. 196.
- (31) Dickerson, Richard E. op cit, pp 26.
- (32) L. P. Hammett, op cit pp. 347-348.
- (33) Hine, J., "Estructure effects on mechanisms of Or-  
ganic reactions", Limusa-Wiley, 1970. pp. 63-65.
- (34) L.P. Hammett, op cit. pp. 363-365.
- (35) William H. Miller, "Dynamics of molecular colissions"  
Plenum-Press, New York. 1976.
- (36) Sykes, Peter, op cit pp. 182
- (37) H.H Jaffé, Chem. Revs. 53, 191 (1953).
- (38) J.F.J. Dippy and R.H. Lewis, J. Chem. Soc., 1008(1937)
- (39) W. L. German, G.H. Jeffry and A. I. Vogel, J. Chem. Soc.,  
1604(1937).
- (40) R.N. Hanzeldine, J. Chem. Soc., 922 (1953)
- (41) J.F.J. Dippy, Chem. Revs., 25, 151 (1939)
- (42) J.F.J. Dippy and R.H. Lewis, J. Chem. Soc., 1426 (1937)
- (43) J.F.J Dippy and J.E. Page, *ibid.*, 357(1938)
- (44) A. Kirrmann, R. Schmitz, P. Federlin and M.L. Dondon,  
Bull. Soc. Chim. France, 612 (1952)
- (45) J. Walker, J. Chem. Soc., 61,714 (1892)
- (46) En Burchardt, G., W.G Kenneth and Eric Singleton, J.  
Chem. Soc., 1936, 17.
- (47) R.G. Bates, "Determination of pH" 2nd edition, John Wiley  
& Sons, New York, 1973.

- (48) CRC, "Handbook of Chemistry and Physics", 58th edition, 1977-1978, pp. D-227.
- (49) R.G. Bates, op cit, pp. 222
- (50) R.A. Day Jr., A.L. Underwood, "Quantitative analysis" 2nd. edition A.W. pp. 68-69.
- (51) D.A. Day Jr., op cit, pp. 66.
- (52) Dickerson, Richard E. op cit pp. 325-333
- (53) Kelland, Jacob, Journ. Am. Chem. Soc. 59(1937) pp. 1676-77.
- (54) Avram Margareta, G.H. Mateescu: "Infrared Spectroscopy" Wiley Interscience., N.Y. 1972.
- (55) Avram, Margareta, G.H. Mateescu, op cit pp. 125, 168, 196.
- (56) Beech, G. "Fortran IV in Chemistry", John Wiley & Sons., 1975. pp 82-83.