

**UNIVERSIDAD DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**  
Sección de Químicas



TESIS DOCTORAL

## **Efectos isotópicos en la prototropia de sistema alílicos**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**José Guillermo Santos Blanco**

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD DE MADRID  
FACULTAD DE CIENCIAS.—SECCION DE QUIMICAS



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5326700203

T1  
544  
SAIV

EFFECTOS ISOTOPICOS EN LA PROTOTROPIA  
DE SISTEMAS ALILICOS

TESIS

para aspirar al grado de Doctor en Ciencias

por

JOSE GUILLERMO SANTOS BLANCO

b 25140620  
i 37660421

Instituto de Química Física "Rocasolano"

C. S. I. C.

Madrid, septiembre de 1970

## INDICE

	<u>pág.</u>
1. INTRODUCCION .....	1
2. PARTE EXPERIMENTAL Y RESULTADOS .....	10
2.1. SINTESIS DEL CIS 1,3-DIFENIL-2-METIL-PROPENO ...	10
2.1.1. <u>Síntesis del alcohol cis <math>\alpha</math>-metil-cinámico según la reacción de Reformatsky</u> .	12
2.1.1.1. Preparación del ácido $\alpha$ -bromo-propiónico .....	14
2.1.1.2. Preparación del $\alpha$ -bromo-propionato de etilo .....	15
2.1.1.3. Preparación del 2-metil-3-fenil-3-hidroxi-propionato de etilo .....	16
2.1.1.4. Preparación del $\alpha$ -metil-cinamato de etilo .....	18

	<u>pag.</u>
2.1.2. <u>Síntesis del alcohol <math>\alpha</math>-metil-cinámico por método fotoquímico</u> .....	19
2.1.2.1. Preparación del ácido trans $\alpha$ -metil-cinámico .....	20
2.1.2.2. Preparación de mezcla cis-trans de ácido $\alpha$ -metil-cinámico ....	22
2.1.2.3. Separación de los isómeros cis y trans del ácido $\alpha$ -metil-cinámico .....	24
2.1.2.4. Preparación de la mezcla cis-trans de $\alpha$ -metil-cinamato de etilo .....	25
2.1.2.5. Separación de los isómeros cis y trans del $\alpha$ -metil-cinamato de etilo .....	27
2.1.2.6. Preparación del alcohol cis $\alpha$ -metil-cinámico .....	29
2.1.3. Síntesis del cis 1,3-difenil-2-metilpropeno .....	31

	<u>pag.</u>
2.1.3.1. Preparación del cis mesitoato de $\alpha$ -metil-cinamilo .....	31
2.1.3.2. Preparación del cis 1,3-difenil- 2-metil-propeno .....	33
2.2. <u>ESTUDIO CINETICO</u> .....	36
2.2.1. <u>Técnica cinética experimental</u> .....	36
2.2.1.1. Preparación de tubos de reac- ción .....	37
2.2.1.2. Preparación de soluciones ca- talíticas .....	38
2.2.1.3. Preparación de etanol tritiado superseco .....	38
2.2.1.4. Análisis radioquímico de incor- poración de tritio a etanol ..	40
2.2.2. <u>Productos resultantes de las reacciones y medios para analizarlos</u> .....	41
2.2.2.1. Análisis de cis y trans 1,3-di- fenil-2-metil-propeno .....	43

	<u>pag.</u>
2.2.2.2. Análisis de cis y trans 1,3-difenil-propeno .....	44
2.2.3. <u>Técnica de ozonolisis reductora</u> .....	45
2.2.3.1. Productos de la ozonolisis reductora y evaluación .....	46
2.2.4. <u>Calibrado del cromatógrafo</u> .....	48
2.2.5. <u>Calibrado de la cámara de ionización</u> .....	48
2.2.6. <u>Técnicas matemáticas</u> .....	52
2.2.6.1. Reacciones de dos componentes ..	52
2.2.6.2. Reacciones de tres componentes .	54
2.2.6.3. Reacciones con más de tres componentes .....	56
2.3. <u>RESULTADOS CINETICOS</u> .....	59
2.3.1. <u>Estudio de la cinética cis <math>\rightleftharpoons</math> trans en el 1,3-difenil-propeno</u> .....	60

	<u>pag.</u>
2.3.2. <u>Estudio de la cinética trans-1-<sup>14</sup>C</u> <u>↔ trans-3-<sup>14</sup>C en el 1,3-difenil-propeno</u> .....	61
2.3.3. <u>Estudio cinético del trans 1,3-difenil-propeno en medio catalítico tritiado</u> ...	63
2.3.4. <u>Estudio cinético del cis 1,3-difenil-propeno en medio catalítico tritiado</u> .....	64
2.3.5. <u>Estudio de la cinética cis ↔ trans en el 1,3-difenil-2-metil-propeno</u> .....	65
2.3.5.1. Cinética a 111°C .....	66
2.3.5.2. Cinética a 121,6°C .....	66
2.3.5.3. Cinética a 130,5°C .....	66
2.4. <u>APLICACION DEL MECANISMO DE INGOLD, B-S<sub>E</sub>2' A LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES</u> .....	67
2.4.1. <u>Isomerización de cis 1,3-difenil-propeno a trans 1,3-difenil-propeno</u> .....	75

	<u>pág.</u>
2.4.2. <u>Reacción trans 1,3-difenil-propeno-1-<sup>14</sup>C</u> <u>⇌ trans 1,3-difenil-propeno-3-<sup>14</sup>C..</u>	76
2.4.3. <u>Estudio de la reacción del trans 1,3-difenil-propeno en medio tritiado</u> .....	78
2.4.4. <u>Estudio de la reacción del cis 1,3-difenil-propeno en medio tritiado</u> .....	82
2.4.5. <u>Reacciones del cis 1,3-difenil-propeno-1-<sup>14</sup>C</u> .....	89
2.5. <u>APLICACION DEL MECANISMO DE CRAM A LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES</u> .....	91
2.5.1. <u>Reacción trans 1,3-difenil-propeno-1-<sup>14</sup>C</u> <u>⇌ trans 1,3-difenil-propeno-3-<sup>14</sup>C..</u>	97
2.5.2. <u>Reaccion de isomerización del 1,3-difenil-propeno</u> .....	103
2.5.3. <u>Reacciones del trans 1,3-difenil-propeno en medio tritiado</u> .....	107

2.5.4. <u>Reacciones del cis 1,3-difenil-propeno en medio tritiado</u> .....	114
2.5.5. <u>Estudio en el 1,3-difenil-2-metilpropeno</u> .....	128
2.5.6. <u>Cálculo de los parámetros de activación</u> .....	131
3. DISCUSION DE RESULTADOS .....	136
4. CONCLUSIONES .....	158
APENDICE I .....	161
APENDICE II .....	163
APENDICE III .....	168
APENDICE IV .....	175
BIBLIOGRAFIA .....	183

## I. INTRODUCCION

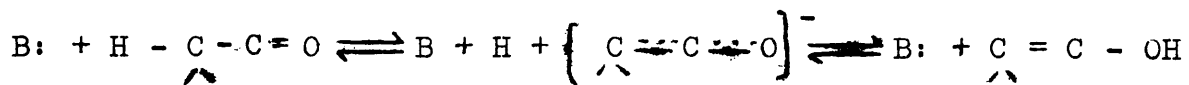
El concepto de prototropía, cambio de posición de un hidrógeno en forma de catión dentro de una molécula, data de 1896. En esta fecha Claisen encontró que la velocidad con que alcanza el equilibrio tautomérico el acetyl-dibenzoil-metano (1) aumenta con el poder de disociación del medio.

Observaciones similares obtenidas por Knorr(2) fueron expresadas de la siguiente manera por Wisliscenus (3): "en este tipo de sustancias siempre hay una cierta disociación, dejando libre el átomo de hidrógeno como catión; el anión resultante sufrirá los cambios de enlace más fácilmente al no tener que transportar el átomo de hidrógeno". Durante más de un cuarto de siglo no hubo avances significativos en este campo, debido más que nada a la falta de una teoría del enlace químico adecuada. Trás un considerable progreso, hacia 1930, el conocimiento de la prototropía había alcanzado el estado siguiente: primero, el mecanismo unimolecular se había establecido (4) mediante comparaciones de sus exigencias con los resultados experimentales; y segundo, se había propuesto el mecanismo bimolecular (5) encontrando cierta oposición.

Los mecanismos mencionados pueden escribirse para el caso de catálisis básica de la siguiente manera:

Mecanismo unimolecular

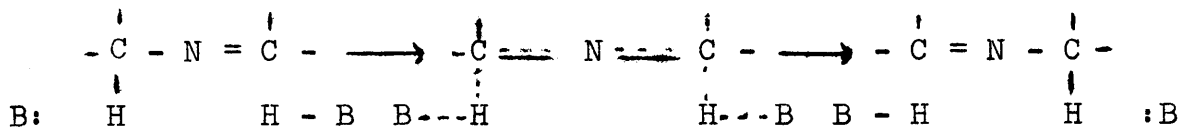
Es el mecanismo clásico de la tautomería ceto-enólica



B puede ser cualquier base capaz de sustraer un protón a la cetona y a su enol correspondiente. Ingold (6) llama a este mecanismo B-S<sub>E</sub>1' que equivale a sustitución electrofílica unimolecular con transposición catalizada por bases.

Mecanismo bimolecular

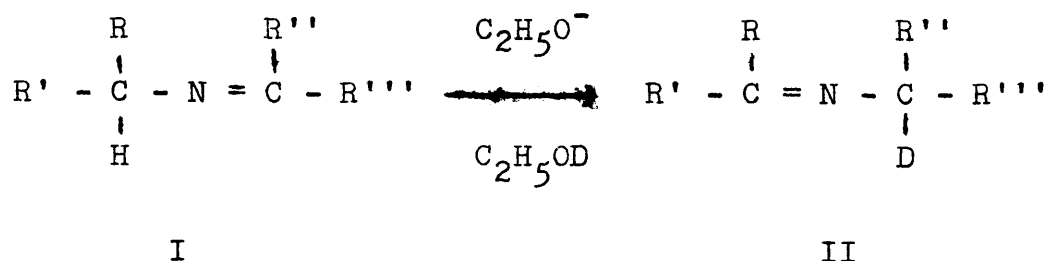
Este modelo se aplicó a sistemas de poca movilidad, que necesitan una base fuerte para reaccionar; el sistema clásico es el de las metilnazometinas (7) que puede formularse de la siguiente manera:



Ingold (8) lo denominó B-S<sub>E</sub>2', sustitución electrofílica bimolecular con transposición catalizada por bases.

La prueba de la existencia de un mecanismo bimolecular de

prototropía, se basó en la comparación de la velocidad de reordenamiento de la metilenzometina I a la II, catalizada por etóxido sódico en etanol-O-d o dioxano + etanol-O-d



Los sistemas estudiados fueron

Sistemas	R	R'	R''	R'''
a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	p-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
b	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
c	p-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H

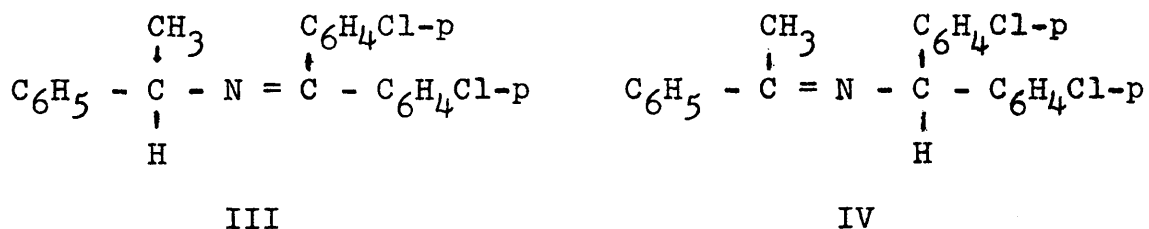
encontrándose que la constante de velocidad inicial de isomerización de la forma I era igual a la velocidad inicial de pérdida de actividad óptica (9, 10, 11), lo que se tomó como demostración de la ausencia de un intermediario carbaniónico y de la existencia de un proceso bimolecular para la transferencia protónica. Esta interpretación se vio reforzada al observar que en

el sistema Ic (12) la velocidad inicial de incorporación de deuterio al sistema es igual a las otras dos.

Hasta el año 1965 la situación quedó estacionaria. Pérez Ossorio y colaboradores (13 a 21) estudiaron la racemización e isomerización de muchas N-bencilidenbencilaminas alquil sustituidas, posteriormente se sustituyó el átomo de nitrógeno central de la triada por carbono (22, 23) y en todos los casos el mecanismo bimolecular explicó satisfactoriamente los resultados experimentales.

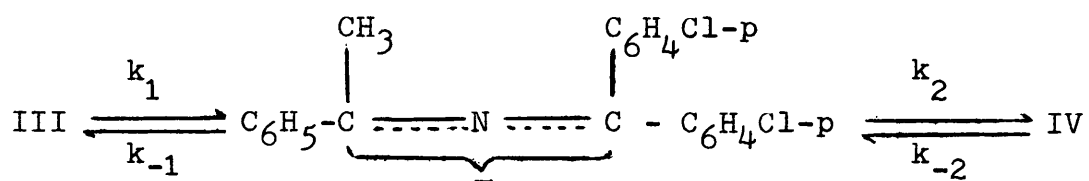
Sin embargo en investigaciones realizadas por Cram y colaboradores (24, 25, 26) se encuentra que en el reordenamiento de 3-fenil-1-buteno hay un componente intramolecular y que además el reordenamiento compite con el intercambio isotópico sencillo; estos hechos no explicables por el mecanismo B-S<sub>E</sub>2', llevaron a Cram a proponer un mecanismo carbaniónico que da cuenta de sus observaciones y a suponer que en las reacciones de las metilenoazometinas pudieran observarse hechos semejantes.

Cram llevó a cabo el estudio del sistema III - IV (27)



en dos medios diferentes: dioxano + etilenglicol- $O-d_2$  + etilenglicóxido potásico y en t-butanol- $O-d$  + t-butóxido de potasio, observando que la velocidad de intercambio isotópico de IV es mucho mayor que la de isomerización en ambos medios.

El mecanismo bimolecular no explica los hechos; pero si un mecanismo carbaniónico en dos etapas

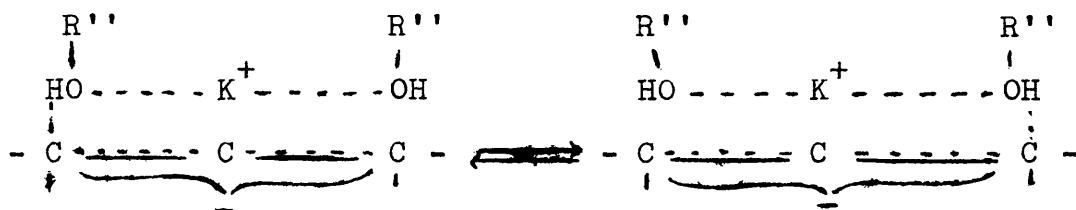


El carbanión formado colapsa más rápidamente hacia IV que hacia III, con lo que la reacción de intercambio isotópico se produce sin que tenga lugar transposición del doble enlace. El principio de reversibilidad microscópica exige que si IV se transforma en III mediante un producto intermedio carbaniónico, la conversión de III en IV debe proceder según el mismo camino.

Por otra parte las condiciones que según Ingold prueban la existencia del mecanismo  $B-S_E2'$  se dan en la reacción de III a IV sólo para bajas conversiones; pero para que estas velocidades sean iguales, no hace falta recurrir al mecanismo bimolecular, basta que  $k_{-2} \left[ \frac{k_2}{k_2 + k_{-1}} \right]$  sea suficientemente mayor que  $k_1$  en el esquema indicado

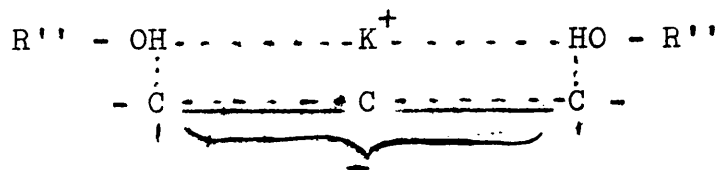
Los trabajos realizados por Cram y colaboradores en sistemas prototrópicos (28 a 41) han llegado a establecer el mecanismo carbaniónico con gran detalle.

Quizás el punto más interesante encontrado es que en el sistema formado por los 1,3-alquil-indenos, las pruebas experimentales indican la existencia de dos carbaniones capaces de interconvertirse entre sí



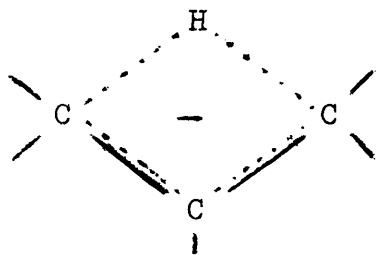
Es muy interesante hacer notar que en estos pares iónicos de contacto figura una molécula del ácido conjugado de la base que podría explicar el hecho encontrado por Gómez Herrera e Hidalgo (18) de la dependencia, dentro de ciertos límites, de la velocidad de isomerización y la concentración de etanol.

Finalmente puede pensarse que en sistemas con menores dificultades estéricas, que en el de los 1,3-alquil-indenos, los dos carbaniones se reduzcan a uno de la forma



Es sumamente interesante comparar este par iónico de contacto carbanión-catión con el estado de transición propuesto por Ingold; pues es formalmente muy parecido con la diferencia de que lo que para Ingold es un máximo de energía, en la coordenada de reacción, para Cram es un mínimo relativo.

Sin embargo un carbanión como el anterior no es capaz de explicar la intramolecularidad observada en muchas de estas reacciones, por lo que es necesario admitir un carbanión de la forma



en el que el hidrógeno que forma el puente puede o no intercambiarse con el medio y en el que el par iónico queda no especificado.

A la vista de estos hechos se decidió el estudio del mecanismo de la tautomería de los cis y trans 1,3-difenil-propeno (sistema de poca movilidad), teniendo como meta primaria discernir entre los mecanismos de Ingold y Cram, en un medio dioxano-etanol utilizando como catalizador el etóxido sódico.

En este trabajo se hace un amplio uso de las técnicas radio

cromatográficas. Carbono-<sup>14</sup> y tritio se utilizan como trazadores y además el segundo como posible fuente de efectos isotópicos.

Se ha elegido un enfoque del problema basado en la resolución completa, mediante el uso de ordenadores electrónicos, de las ecuaciones cinéticas correspondientes; a diferencia del método clásico fundado en aproximaciones cinéticas y la isomería óptica.

El caso más complejo ha sido el estudio de las reacciones del isómero cis en un medio de etanol tritiado. La aplicación de los modelos de Ingold y Cram a esta reacción conduce a los esquemas de las figuras 9 y 16 que por su complejidad no son resolubles directamente.

El método elegido, para determinar las constantes de velocidad ha sido el resolver ecuaciones sencillas e ir introduciendo nuevos términos hasta llegar a hacer posible la solución de los sistemas más complicados.

El trabajo ha comprendido las fases siguientes:

- 1.- Síntesis y purificación de los compuestos necesarios para el estudio cinético (\*). 1,3-difenil-2-metil-propeno.

---

(\*) Se disponía de cis y trans 1,3-difenil-propeno y solo fué necesario, en algunos casos, purificarlos por cromatografía en fase vapor preparativa.

- 2.- Estudio y caracterización de los compuestos sintetizados.
- 3.- Puesta a punto de métodos químicos y radioquímicos para el análisis de los productos de reacción.
- 4.- Estudio cinético experimental de la prototropía en un medio dioxano + etanol + etóxido sódico y dioxano + etanol + etanol-O-t + etóxido sódico.
- 5.- Resolución matemática, mediante ordenadores electrónicos, de ecuaciones cinéticas de primer orden consecutivas y paralelas.
- 6.- Aplicación de los modelos de Ingold y de Cram a los resultados experimentales.
- 7.- Discusión de los resultados: Velocidades relativas de colapso de los carbaniones, fenómenos de "inmersión isotópica" (41), estabilidad termodinámica relativa de los carbaniones, su resistencia al giro y conclusiones.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

### 2.1. SINTESIS DEL CIS 1,3-DIFENIL-2-METIL-PROPENO

Se pretende que el método de síntesis sea aplicable a la preparación del compuesto marcado con  $^{14}\text{C}$ . Dado el costo de los compuestos marcados, se han rechazado todos los métodos de síntesis que impliquen una separación de los isómeros en una etapa posterior al marcaje del compuesto, y por otra parte se ha intentado encontrar un método que permita introducir el  $^{14}\text{C}$  en el paso de síntesis mas avanzado posible.

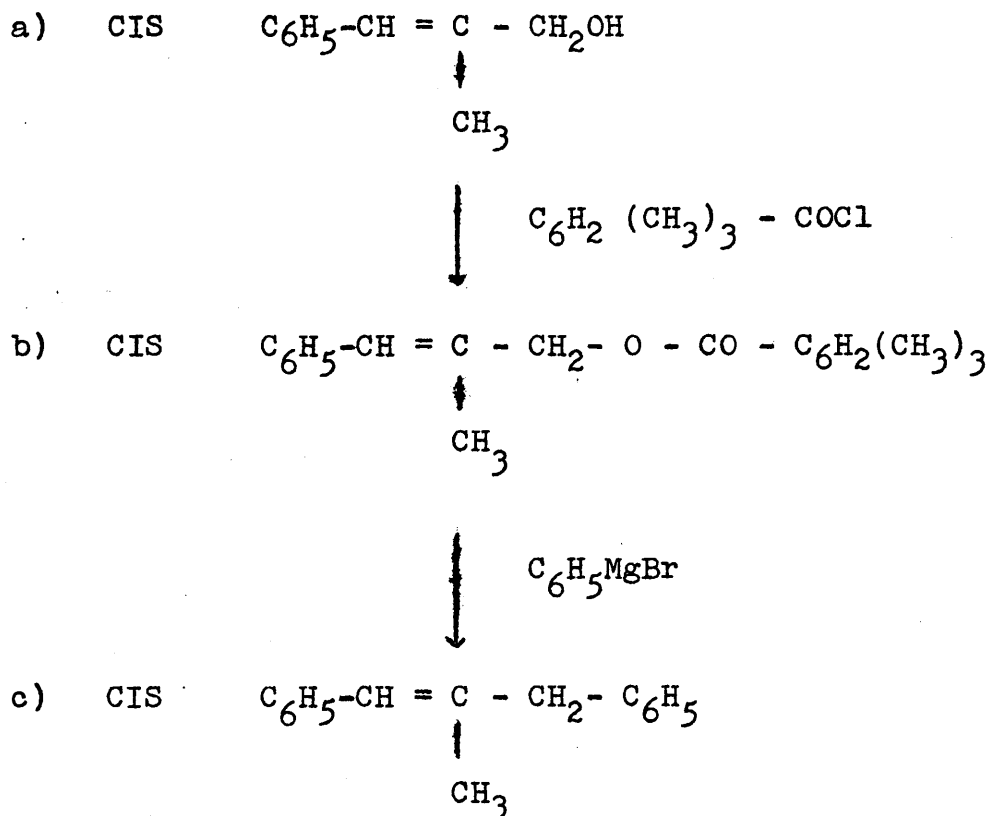
El método de síntesis propuesto por Gamboa, J.M., Pérez-Ossorio, R. y Rapún, R. (42), fué desechado ya que conduce a mezcla de isómeros de la olefina, igual cosa ha sucedido con la deshidratación de los 1,3-difenil-2-metil-propanoles (43) ya que aún partiendo de cada diastereoisómero por separado, conduce a mezcla de isómeros de la olefina.

La síntesis propuesta por Seyferth y Fogel (44) también conduce a mezcla de isómeros de la olefina y aunque indica las condiciones para la purificación por cromatografía en fase vapor, su rendimiento no resulta satisfactorio debido a la

separación; aunque permite el marcaje en el último paso de síntesis.

La descomposición térmica de los xantatos de los carbinoles (45) aunque es estereoespecífica, se logra con muy escaso rendimiento, razón por la que no ha sido tomada en cuenta.

En virtud de lo expuesto, se ha dejado como posible el método de Higgins, Saville y Evans, (46) reseñado a continuación:



ya que permite introducir el  $^{14}\text{C}$  en el último paso de la síntesis.

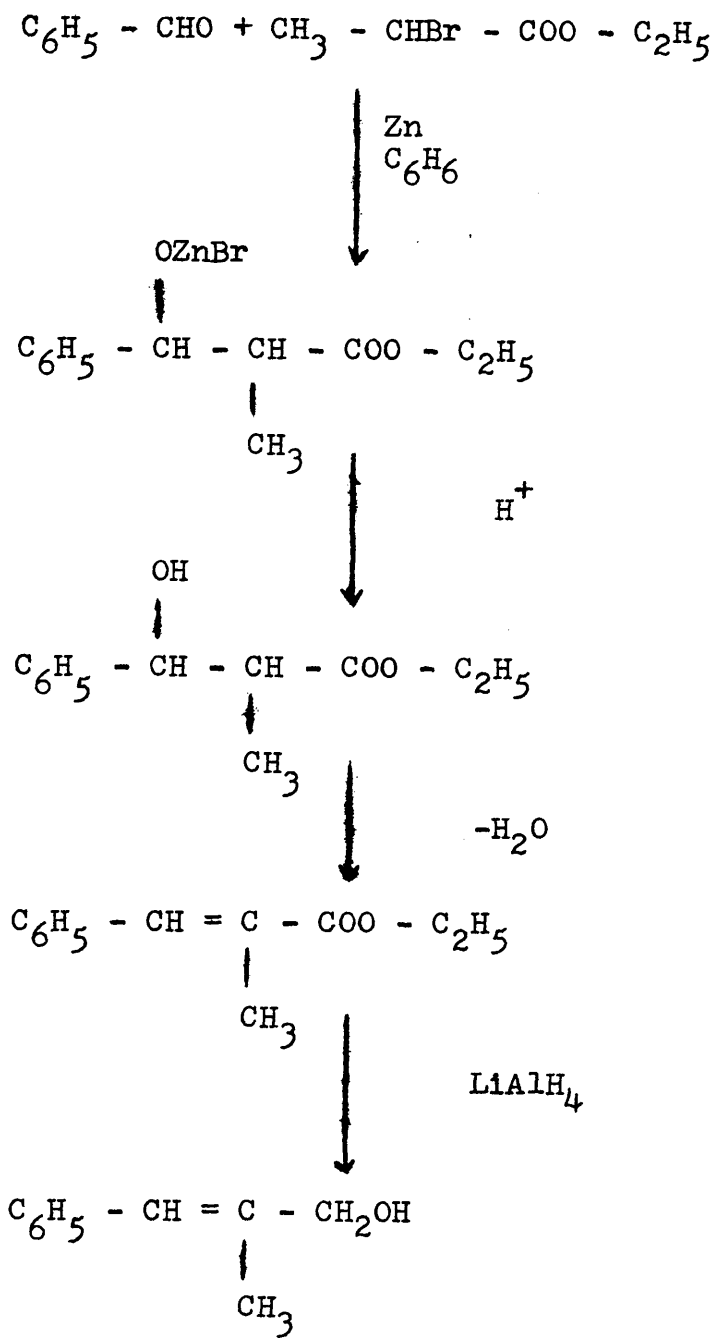
sis, utilizando bromobenceno marcado en carbono y por otra parte permite sustituir grupos hidroxilos en alcoholes  $\alpha$ ,  $\beta$  no saturados sin alterar la configuración respecto del doble enlace.

El alcohol cis  $\alpha$ -metil-cinámico a) se intentará preparar por los siguientes dos métodos:

- 1) Preparación del cis  $\alpha$ -metil-cinamato de etilo a través de la síntesis de Reformatsky (47), seguida de reducción con hidruro de litio y aluminio, según Liang-Li y Elliot (48) y
- 2) Preparación del ácido cis  $\alpha$ -metil-cinámico por método fotoquímico ( 49 a 54 ), seguido de esterificación y reducción con hidruro de litio y aluminio.

#### 2.1.1. Síntesis del alcohol cis $\alpha$ -metil-cinámico según la reacción de Reformatsky.

El esquema de síntesis seguido es el siguiente:

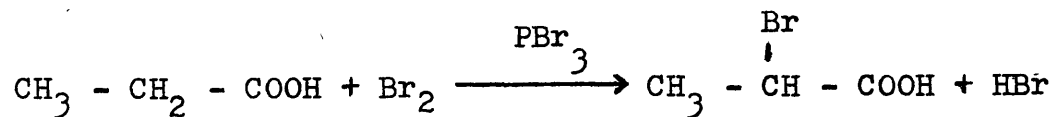


Generalmente la reacción de Reformatsky produce mezcla de los isómeros cis y trans; pero llegado el momento de la deshidratación, ésta se intentó con  $\text{POCl}_3$  y se siguió la reacción por espectroscopía RMN, observándose que la deshidratación progresaba hasta lograrse un 40 % del ester y que casi todo el producto pertenece a la forma trans.

Se logró una deshidratación total del carbinol con  $\text{KHSO}_4$  (43); pero el espectro RMN indica que todo el ester obtenido es trans.

Un hecho que demuestra la validez del camino de síntesis elegido es el hecho de que en el paso previo a la deshidratación se aprecia, por espectroscopía RMN, que existe una mezcla de las formas eritro y treo del carbinol. Esta mezcla fue también puesta de manifiesto por cromatografía en fase vapor.

#### 2.1.1.1. Preparación del ácido $\alpha$ -Bromo-propiónico



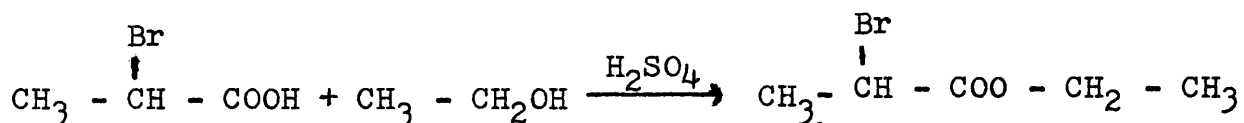
En un matraz de 250 ml se colocan 64 g de ácido propiónico recién destilado (P.E. =  $141^\circ\text{C}$ ), 150 g de bromo seco y 1,5 ml de tribromuro de fósforo.

El sistema se equipa con un refrigerante de reflujo, se introduce en un baño de agua y la mezcla se refluje a la vez que destila el exceso de  $\text{Br}_2$ . Los vapores efluyentes  $\text{Br}_2 + \text{HBr}$  se recogen en solución de  $\text{NaOH}$ . La reacción finaliza cuando desaparece de la mezcla todo el  $\text{Br}_2$ .

Una vez terminada la reacción, se destiló a presión normal la fracción de bajo punto de ebullición y luego se recogieron 105 g del ácido a  $74,5^\circ\text{C}$  y 1 mm de Hg :  $n_D^{20} = 1,4753$ .

El rendimiento es de 80,1 % y no se detectan impurezas en los espectros obtenidos tanto IR como RMN.

#### 2.1.1.2. Preparación del $\alpha$ -Br-propionato de etilo



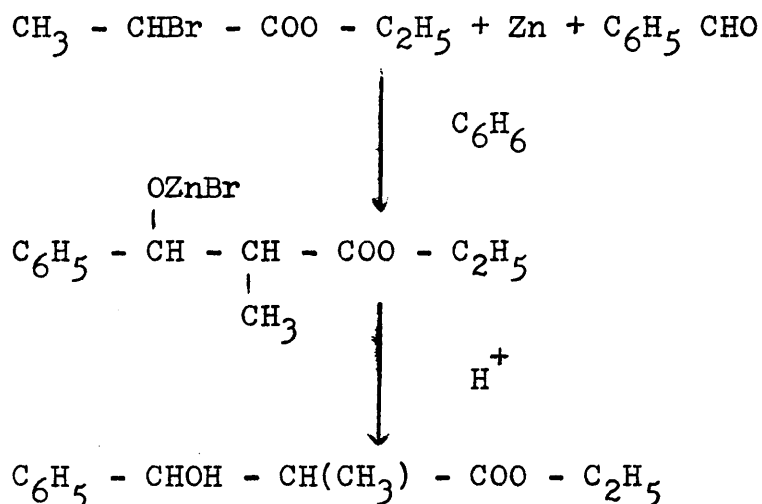
En un matraz de 500 ml se colocaron 35 g (0,23 moles) de ácido  $\alpha$ -Br-propiónico, 150 ml (2,58 moles) de etanol y 3 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y la mezcla se mantuvo a reflujo suave durante 7 horas.

Una vez acabado el reflujo, se agregaron 100 ml de benceno, y se lavó la mezcla con agua hasta la total eliminación del  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . La capa bencénica se secó con  $\text{CaCl}_2$  y se destiló el  $\alpha$ -bromo-pro-

propionato de etilo a 23°C y 1 mm de Hg, previa eliminación del benceno a presión normal. Se obtuvieron 27,2 g (0,15 moles), que corresponde a un 65,2 % de rendimiento.

La fracción principal presenta  $n_D^{20} = 1,4431$ , y no se detectan impurezas en los espectros IR y RMN.

### 2.1.1.3. Preparación del 2-metil-3-fenil-3-hidroxipropionato de etilo.



En un matraz de 250 ml de cuello largo equipado para reflujo, se colocan 12,72 g (0,12 moles) de benzaldehído recién destilado, 23,5 g (0,13 moles) de  $\alpha$ -bromo-propionato de etilo, 8,5 g (0,13 moles) de polvo de Zn activado y 50 ml de benceno anhidro.

La reacción se inicia violentamente, sea por agitación si el cinc es muy activo, sea por calentamiento cuidadoso. Inmediatamente que la reacción se ha iniciado, debe rodearse el matraz con hielo para que la reacción transcurra suavemente; una vez que la reacción comienza a calmarse, se continúa el calentamiento a reflujo en baño maría, durante el tiempo necesario para que desaparezca la mayor parte del Zn.

Se deja enfriar y se hidroliza el compuesto organometálico por adición lenta de 75 ml de  $H_2SO_4$  al 20 %. La capa bencénica se decanta y se extrae la capa acuosa dos veces con porciones de 20 ml de benceno. Los extractos bencénicos reunidos se lavan sucesivamente con  $H_2SO_4$  al 5 %,  $K_2CO_3$  al 10 % y solución saturada de NaCl. La solución bencénica se seca sobre  $MgSO_4$  y se destila el hidroxiester a  $48^\circ C$  y 1,5 mm de Hg, previa eliminación del benceno.

Se obtuvieron 22,5 g (0,108 moles) que corresponde a un 83 % de rendimiento.

El hidroxiester así obtenido, se analizó por espectroscopía RMN y se observó que corresponde a una mezcla de diastereoisómeros eritro y treo, y denominándolos según el método de las configuraciones absolutas, la mezcla está formada por 57 % eritro y 43 % treo.

Además de RMN se utilizó como método de análisis la cromatografía en fase vapor, encontrándose que el eritro posee un tiempo de retención de 7,1 minutos, y el treo de 8,5 minutos en las condiciones siguientes:

Cromatógrafo: PERKIN-ELMER F-7

Columna: 4 % APIEZON sobre CHROMOSORB G AW DMCS de 80/100  
mallas por  $\text{cm}^2$

Longitud de la columna: 2 metros

Diámetro de la columna: 6,35 mm

Temperatura de la columna  $195^{\circ}\text{C}$

Gas portador: NITROGENO

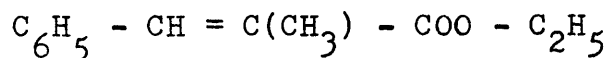
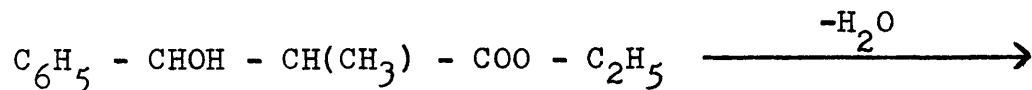
Flujo de gas portador: 50 ml/min.

Temperatura de inyección:  $270^{\circ}\text{C}$

Detector: LLAMA DE HIDROGENO

Temperatura del detector:  $270^{\circ}\text{C}$

#### 2.1.1.4. Preparación del $\alpha$ -metil cinamato de etilo



a) La solución bencénica del hidroxiester (sin destilar)

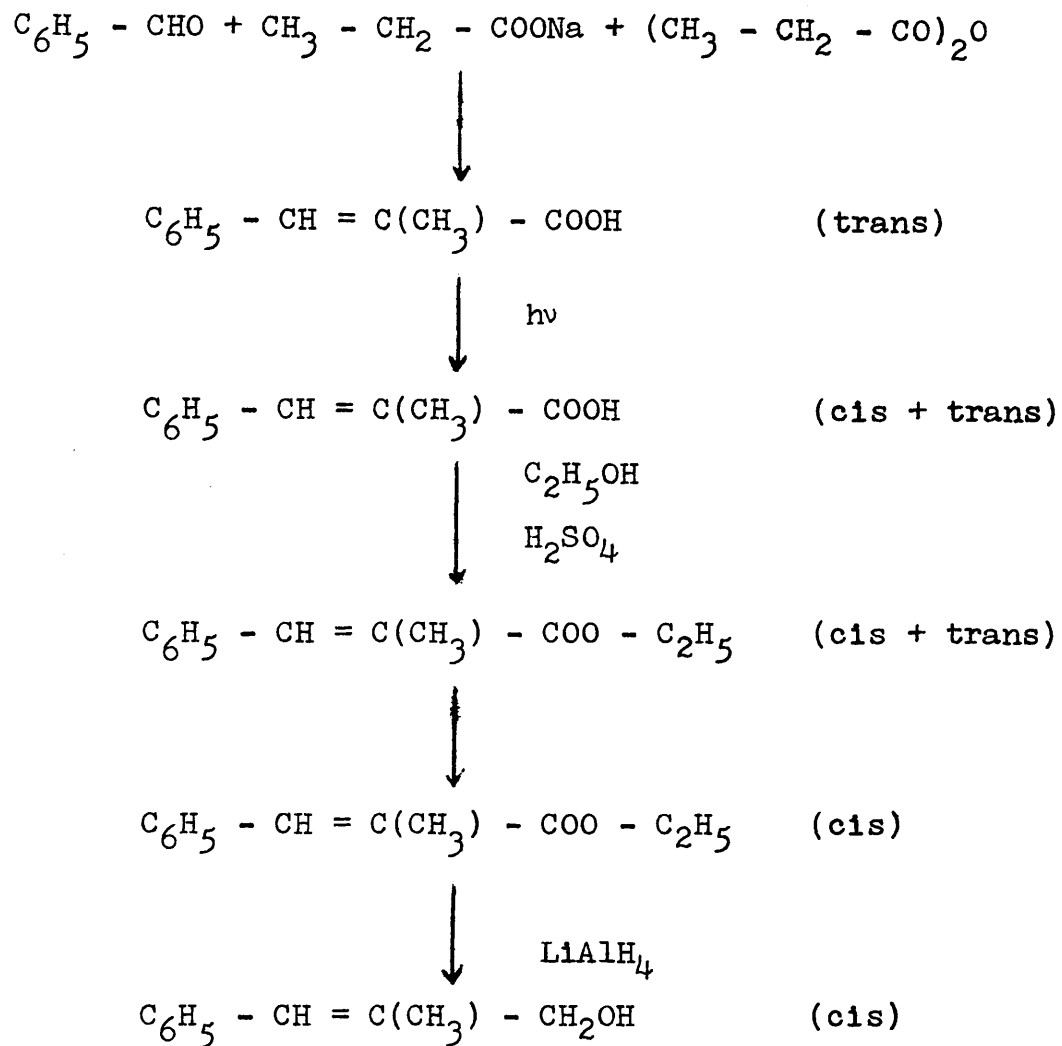
se somete a deshidratación calentando a reflujo con 8 ml de oxiclорuro de fósforo en 100 ml de benceno anhidro. El proceso de deshidratación se siguió por espectroscopía RMN y se observó que la deshidratación progresa sólo hasta un 40 % y que casi todo el producto corresponde a la forma trans, y en un espectro correspondiente a una fracción del producto después de 30 horas de reflujo se observan trazas de olefina cis.

b) Se logró la deshidratación total del hidroxiester calentando con  $\text{KHSO}_4$  a  $160^\circ\text{C}$  durante 3 horas; pero el espectro RMN indicó que todo el producto de reacción pertenecía a la forma trans.

Además de RMN se realizaron análisis cromatográficos en las mismas condiciones que para la mezcla de diastereoisómero, y se encontró que el isómero trans presenta un tiempo de retención de 7,7 minutos y el isómero cis de 4,5 minutos.

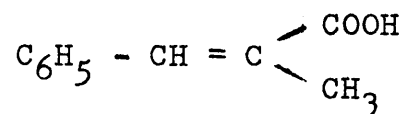
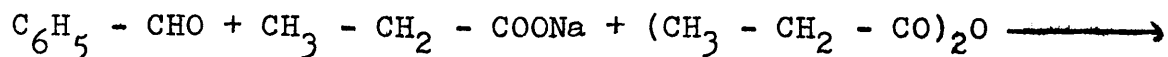
#### 2.1.2. Síntesis del alcohol $\alpha$ -metil cinamílico por método fotoquímico.

El esquema de síntesis es el siguiente:



#### 2.1.2.1. Preparación del ácido trans $\alpha$ -metil cinámico

El método seguido para la preparación del ácido es el de condensación de Perkin (55)



En un matraz de 2.000 ml se colocan 212 g (2 moles) de benzaldehído recién destilado, 325 g (2,5 moles) de anhídrido propiónico, y 192 g (2 moles) de propionato sódico fundido y se mantiene la mezcla a 130°C durante 30 horas con agitación ocasional. A la mezcla aún caliente se le agregan 800 ml de agua y se separa el benzaldehído que no ha reaccionado mediante arrastre por corriente de vapor.

Una vez separado el exceso de benzaldehído, se hierve la solución con carbón decolorante y se filtra en caliente, recogiendo el filtrado sobre solución de HCl con hielo picado, con agitación continua.

Después que el ácido ha cristalizado completamente, se recoge con succión, se lava con agua y se recristaliza en mezcla etanol-agua, resultando 205 g (1,26 moles) de ácido puro. El rendimiento obtenido es de 63 %.

El ácido así obtenido funde a 81°C, y presenta las siguientes

tes características espectroscópicas:

I.R. (KBr)	$\lambda_{\text{máx.}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupo
	2000-3500	OH asociado
	1650	C = O
	1605	C = C
	1255	- C - O - H
	1118	- C - OH
	680 y 760	mono sustitución aromática

R.M.N. en $\text{CDCl}_3$	Valores de $\tau$ (ppm)	Grupo
	2,19	H olefínico
	2,67	H aromáticos
	7,9	C = C - $\text{CH}_3$

#### 2.1.2.2. Preparación de mezcla cis-trans de ácido $\alpha$ -metil cinámico.

a) En un matraz de 500 ml se irradiaron con una lámpara de mercurio OSRAM HQA-125W desprovista de la envoltura externa de vidrio a través de un tubo de cuarzo de 32 mm de diámetro (fig. 1), 23,3 g de ácido trans  $\alpha$ -metil cinámico en 350 ml de benceno

# REACTOR DE ISOMERIZACION

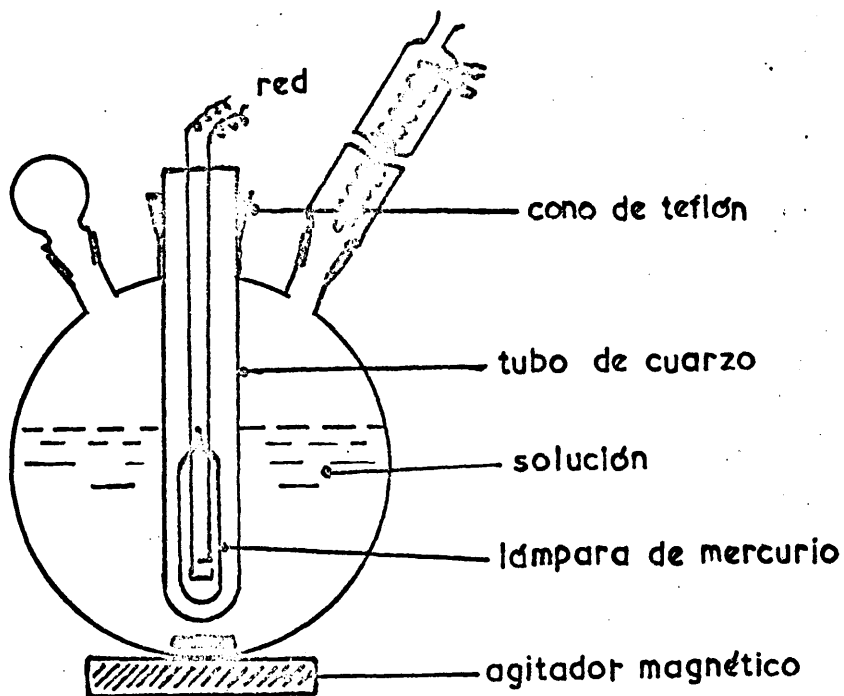


Figura 1

Curva de isomerización del ácido trans  $\alpha$ -metil cindmico por irradiación con lámpara de mercurio OSRAM HQA-125W

5 10 15  
t (horas)

Figura 2

seco, manteniendo la solución a reflujo.

El proceso se siguió mediante espectroscopía RMN, y se encontró que se alcanza el equilibrio representado en la figura 2 (42 % isómero cis y 58 % de isómero trans).

Una vez terminada la irradiación se elimina por destilación gran parte del benceno y luego se deja el resto cristalizar lentamente con lo cual se logra obtener en primer lugar algunos prismas incoloros correspondientes al isómero cis.

El ácido así obtenido funde a 91-92°C lo que está de acuerdo con los valores citados en bibliografía.

La reacción de isomerización pudo ser seguida analizando directamente, por espectroscopía RMN, muestras del reactor en disolución bencénica gracias a que en este solvente las señales debidas a los grupos metilo de uno y otro isómero aparecen separadas por unos 6 Hz, lo que permite llevar a cabo fácilmente el análisis de mezclas de isómeros.

b) En el matraz de la figura 1 se irradiaron 34 g de la sal sódica del ácido trans  $\alpha$ -metil cinánico en 350 ml de agua. El proceso se siguió mediante espectroscopía RMN comparando las señales debidas a los protones aromáticos y se observó que el equilibrio corresponde al representado en la figura 3 (67 % isómero cis y 33% isómero trans).

Curva de isomerización de la sal sódica del ácido trans  
α-metil cinámico por irradiación con lámpara de mercurio  
OSRAM HQA-125W

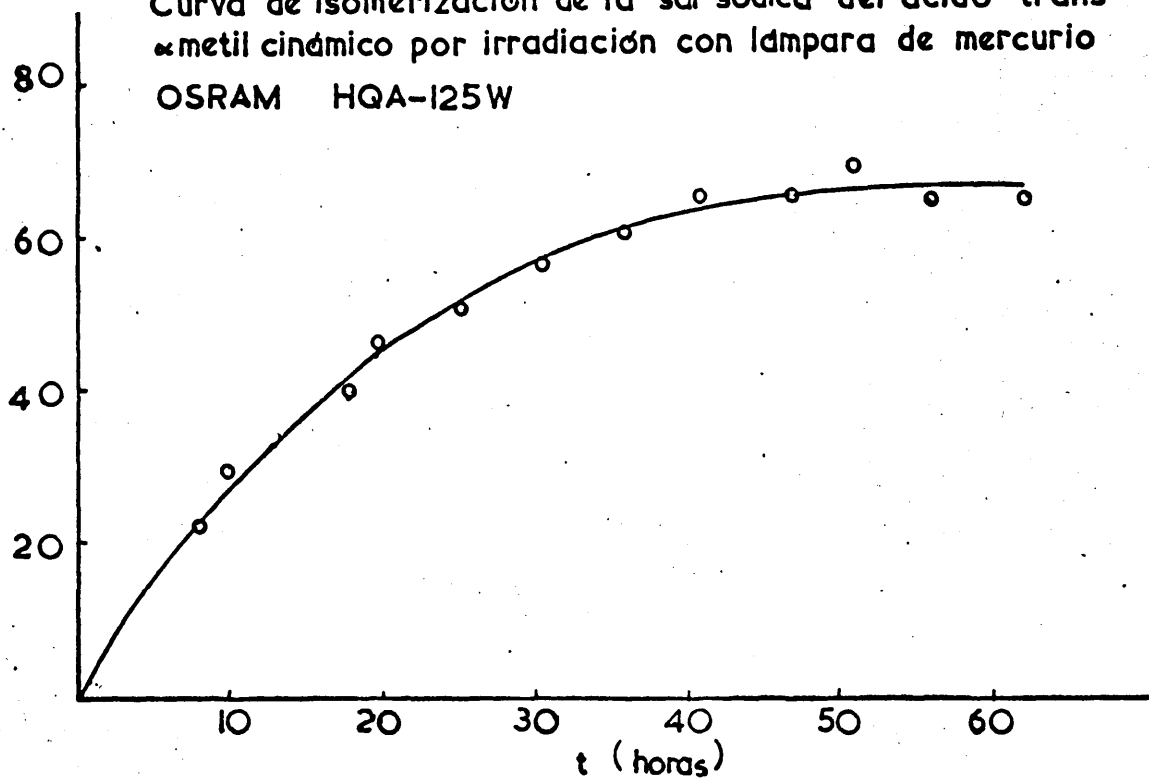


Figura 3

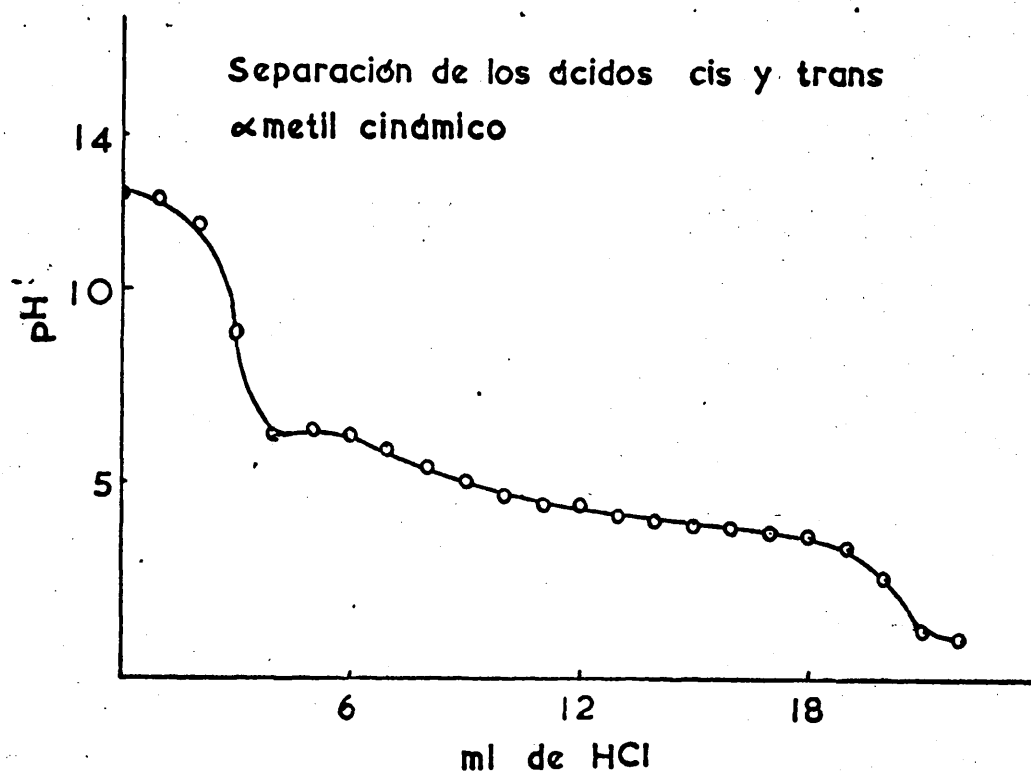


Figura 4

### 2.1.2.3. Separación de los isómeros cis y trans del ácido $\alpha$ -metil cinámico

La mezcla de ácidos obtenida por irradiación se disuelve en disolución de NaOH y con agitación continua se agrega ácido clorhídrico para efectuar la precipitación de los ácidos.

Con la ayuda de pHmetro se construyó la curva pH/ml de HCl agregados, representada en la figura 4.

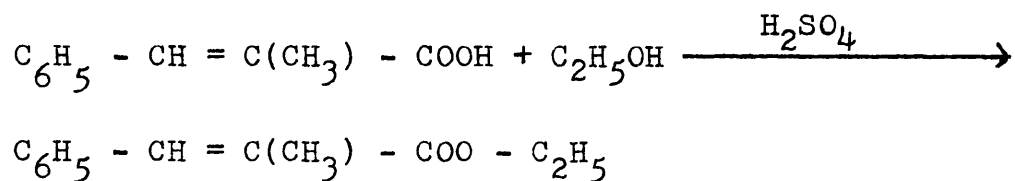
Los análisis efectuados a las fracciones precipitadas indican que el primer isómero en precipitar es el trans y que a pH = 5 ya ha precipitado todo este isómero, que puede ser retirado de la mezcla por filtración.

El filtrado se precipita con ácido clorhídrico y se recristaliza en mezcla etanol-agua obteniendo el isomero cis de P.F. = 91-92°C y que presenta las siguientes características espectroscópicas:

I.R. (KBr)	$\lambda_{\text{máx.}}$ (cm <sup>-1</sup> )	Grupo
	2000-3500	OH asociado
	1680	C = O
	1632	C = C
	1245	- C - O - H
	1125	- C - OH
	688 y 740	mono sustitución aromática

R.M.N. en $\text{CDCl}_3$	Valores de $\tau$ (ppm)	Grupo
	2,72	H aromaticos
	3,17	H olefnico
	7,91	C = C - $\text{CH}_3$

2.1.2.4. Preparación de la mezcla cis-trans de  $\alpha$ -metil cinamato de etilo.



a) La mezcla de ácidos obtenidos por irradiación con luz ultravioleta, se disuelven en 350 ml de etanol y se refluje la mezcla durante 8 horas en presencia de 3 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Una vez acabado el reflujo se vierte la solución sobre 500 ml de agua y se extrae la mezcla tres veces con éter sulfúrico.

Los extractos etéreos reunidos se lavan con  $\text{NaHCO}_3$  10 % y luego con agua.

Se seca sobre  $\text{MgSO}_4$  y se destila a  $91^\circ\text{C}$  y 2 mm de Hg previa eliminación del éter a presión normal.

Se obtuvieron 24,9 g (95 % de rendimiento) de ester y la mezcla corresponde según espectroscopía RMN a la misma composición que el ácido original.

También se analizó la mezcla por cromatografía en fase vapor.

b) También se preparó la mezcla de esterés al irradiar directamente 30 g de trans  $\alpha$ -metil cinamato de etilo en 350 ml de etanol.

El proceso de irradiación se siguió por análisis cromatográficos en fase vapor y se encontró que se alcanza el equilibrio representado en la figura 5.

c) Un tercer método se llevó a cabo para preparar la mezcla de los esterés isómeros. El proceso consistió en una irradiación y esterificación simultánea de 23,3 g de ácido trans  $\alpha$ -metil cinámico disueltos en 350 ml de etanol y en presencia de 3 ml de  $H_2SO_4$ .

Después de 10 horas de irradiación y reflujo se analizó la mezcla por espectroscopía RMN y se encontró que correspondía a una mezcla de esterés formada por 59 % de isómero cis y 41 % de trans.

50

40

30

20

10

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10  
t (horas)

Figura 5.- Curva de isomerización del trans- $\alpha$ -metil-cinamato de etilo por irradiación con lámpara de mercurio OSRAM HQA-125 W.

La mezcla se vertió sobre agua, se lavó, secó y destiló en las mismas condiciones reseñadas anteriormente.

#### 2.1.2.5. Separación de los isómeros cis y trans del $\alpha$ -metil cinamato de etilo.

Después de fracasar el intento de separar los isómeros cis y trans del  $\alpha$ -metil cinamato de etilo por destilación fraccionada, se efectuó ésta por cromatografía en fase vapor, en escala preparativa.

La separación se efectuó en un cromatógrafo Perkin-Elmer F-21 en las condiciones siguientes:

Columna: 20 % Gona de silicona (ciano etil) sobre CHROMOSORB  
W AW 60/80 mallas por  $\text{cm}^2$

Longitud de la columna: 3 metros

Diámetro de la columna: 8 mm

Temperatura de la columna:  $200^{\circ}\text{C}$

Gas portador: NITROGENO

Sobrepresión:  $0,8 \text{ Kg/cm}^2$

Temperatura de inyección:  $300^{\circ}\text{C}$

Temperatura horno múltiple:  $200^{\circ}\text{C}$

Temperatura tubo conexión:  $200^{\circ}\text{C}$

Tiempo retención isómero cis: 8 minutos

Tiempo retención isómero trans: 10,8 minutos

Los isómeros cis y trans del  $\alpha$ -metil cinamato de etilo presentan las siguientes características espectroscópicas:

Isómero cis

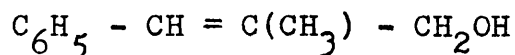
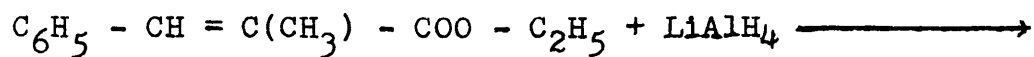
I.R. (líquido)	$\lambda_{\text{máx.}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupo
	1710	(C = O)
	1638	(C = C)
	1220 y 1115	(- C - O - C -)
	690 y 740	(mono sustitución aromática)
R.M.N. ( $\text{CDCl}_3$ )	Valores de $\tau$ (ppm)	Grupo
	2,75	(H aromáticos)
	3,32	(H olefínico)
	5,91	(C - O - $\text{CH}_2$ - C)
	7,93	(C = C - $\text{CH}_3$ )
	8,94	(C - O - C - $\text{CH}_3$ )

Isómero trans

I.R. (líquido)	$\lambda_{\text{máx.}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupo
	1700	(C = O)
	1625	(C = C)
	1245 y 1100	(- C - O - C -)
	690 y 755	(mono sustitución aromática)

R.M.N. ( $\text{CDCl}_3$ )	Valores de $\tau$ (ppm)	Grupo
	2,31	(H olefínico)
	2,66	(H aromáticos)
	5,76	(- C - O - $\text{CH}_2$ - C)
	7,9	(C = C - $\text{CH}_3$ )
	8,7	(C - O - C - $\text{CH}_3$ )

2.1.2.6. Preparación del alcohol cis- $\alpha$ -metil-cinamílico

En un matraz de 500 ml equipado con refrigerante de reflujo, embudo de decantación y sistema de agitación, se colocaron 1,4 g

(0,0368 moles) de  $\text{LiAlH}_4$  (33 % de exceso) y 100 ml de éter seco y se enfrió la mezcla en baño de hielo y sal hasta  $-5^\circ\text{C}$ . Una vez frío se agregan desde el embudo de decantación, cuidadosamente, 10,8 g (0,0568 moles) de *cis*  $\alpha$ -metil cinamato de etilo en el transcurso de una hora y se continúa la agitación por otra media hora, luego se cambia el baño por uno de agua a  $15^\circ\text{C}$  y se agita otra media hora, al cabo de la cual se hidroliza el exceso de  $\text{LiAlH}_4$  con la adición cuidadosa de algunos ml de agua y luego se agregan 100 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 10 %.

Se separa la capa etérea, y la capa acuosa se extrae 3 veces con éter sulfúrico y los extractos etéreos reunidos se lavan con  $\text{NaHCO}_3$  y luego agua.

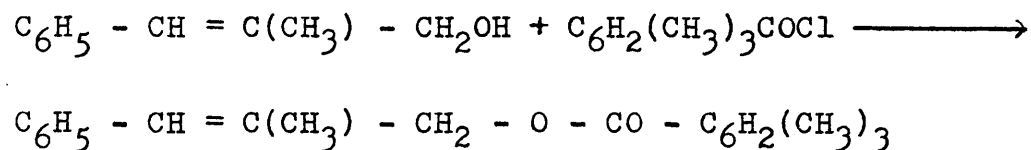
Los extractos etéreos se secan sobre  $\text{MgSO}_4$  y se destila el alcohol a  $101-2^\circ\text{C}$  y 0,6 mm de Hg previa eliminación del éter a presión normal. Se obtuvieron así 5,8 g (0,0392 moles) de alcohol, lo que corresponde a un 69 % de rendimiento.

El compuesto fué analizado por cromatografía en fase vapor y su pureza es satisfactoria, y presenta el siguiente espectro:

R.M.N. (líquido)	Valores de $\tau$ (ppm)	Grupo
	3,71	(H olefínico)
	2,86	(H aromáticos)
	5,79	(C = C - $\text{CH}_2$ - O)
	8,11	(C = C - $\text{CH}_3$ )

### 2.1.3. Síntesis del cis 1,3-difenil-2-metil-propeno

#### 2.1.3.1. Preparación del cis mesitoato de $\alpha$ -metil-cinamilo



En un matraz de tres bocas de 100 ml equipado con refrigerante de reflujo y embudo de decantación se colocaron 6,4 g (0,035 moles) de cloruro de mesitilo y 9 ml de cloroformo exento de etanol y se enfrió en un baño de hielo y sal. Desde el embudo de decantación se agregó suavemente con agitación y sin dejar que la temperatura subiera de  $-2^\circ\text{C}$ , una mezcla formada por 5,8 g (0,0392 moles) de alcohol cis  $\alpha$ -metil-cinámico, 9 ml de cloroformo exento de etanol y 5,2 ml de piridina anhidra.

Una vez acabada la adición se ~~mantuvo~~ mantuvo la agitación durante una hora y luego se dejó reposar 15 horas a baja temperatura, al cabo de las cuales se lavó la mezcla con HCl 5 % y agua.

Se elimina el cloroformo por destilación en corriente de vapor de agua hasta que el destilado de negativo el ensayo de Beilstein.

Se elimina la capa acuosa y se extrae la sustancia orgánica con éter de petróleo. Se seca sobre  $MgSO_4$  y se destila el éter de petróleo con objeto de concentrar el ester.

El cis mesitoato de  $\alpha$ -metil-cinamilo se purifica por cromatografía en columna de alúmina básica de grado de actividad 1 (según Brockmann).

Se obtuvieron 6,76 g (0,023 moles) lo que corresponde a un 66,1 % de rendimiento.

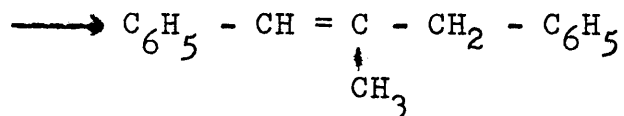
Los análisis espectroscópicos en IR y RMN y en cromatografía en fase vapor indican que posee una alta pureza.

El compuesto posee las siguientes características espectroscópicas:

I.R. (líquido)	$\lambda_{\text{máx.}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupo
	1720	(C = O)
	1610	(C = C)
	1250 y 1160	(- C - O - C -)
	695 y 730	(mono sustitución aromática)

R.M.N. (CCL <sub>4</sub> )	Valores de τ (ppm)	Grupo
	2,82	H aromáticos (cinamilo)
	3,27	H aromáticos (mesitileno)
	3,5	(H olefínico)
	5,11	(C = C - CH <sub>2</sub> - O)
	7,72	(2CH <sub>3</sub> del mesitileno)
	7,81	(1CH <sub>3</sub> del mesitileno)
	8,03	(C = C - CH <sub>3</sub> )

### 2.1.3.2. Preparación del cis 1,3-difenil-2-metil-propeno



En un matraz provisto de refrigerante de reflujo, embudo de decantación y de agitación, se colocan 2,6 g de Mg, unos ml de bromobenceno, unos trozos de Mg activado con yodo, y 20 ml de éter anhidro. Desde el embudo se agregan 23,1 ml de bromobenceno a una velocidad suficiente para mantener un reflujo algo vivo. Una vez terminada esta adición, se mantiene a reflujo durante otras 2 horas, al cabo de las cuales se agregan

desde el embudo 18 g de cis mesitoato de  $\alpha$ -metil cinamilo en 20 ml de éter anhidro. Se mantiene a reflujo hasta que haya reaccionado todo el cis mesitoato de  $\alpha$ -metil cinamilo.

Se hidroliza el exceso de bromuro de fenil magnesio con unos ml de agua destilada y se disuelven las sales de magnesio con ácido acético diluido.

Se separa la capa orgánica, y la capa acuosa se extrae 3 veces con éter. Los extractos etéreos reunidos se lavan con disolución de carbonato sódico hasta la eliminación total del ácido mesitoico.

El extracto etéreo se seca sobre  $MgSO_4$  y se destila a presión reducida previa eliminación del éter a presión normal. El producto destilado se purificó por cromatografía en fase vapor en escala preparativa en un cromatógrafo Perkin-Elmer F-21 en las condiciones siguientes:

Columna: 5 % Goma de silicona (metil fenil) sobre  
CHROMOSORB G AW - DMCS 60/80 mallas por  $cm^2$

Longitud de la columna: 4,5 metros

Diámetro de la columna: 8 mm

Temperatura de la columna:  $230^{\circ}C$

Gas portador: NITROGENO

Sobrepresión: 1,2 Kg/cm<sup>2</sup>

Temperatura de inyección: 320°C

Temperatura horno múltiple: 380°C

Temperatura tubo de conexión: 350°C

Se obtuvieron 6,5 g de compuesto puro, lo que corresponde a un 55 % de rendimiento.

El compuesto presenta las siguientes características espectroscópicas:

I.R.	$\lambda_{\text{máx.}}$ (cm <sup>-1</sup> )	Grupo
	1650	(C = C)
	730	(C = C - H)
	700 y 750	(mono sustitución aromática).
R.M.N.	Valores de $\tau$ (ppm)	Grupo
	2,81	H aromáticos
	2,84	H aromáticos
	3,52	H olefínico
	6,44	(C = C - CH <sub>2</sub> - Ph)
	8,23	(C = C - CH <sub>3</sub> )

## 2.2. ESTUDIO CINETICO

### 2.2.1. Técnica cinética experimental

En todos los casos estudiados se ha trabajado con una concentración de olefina 0,3 M en la mezcla catalítica.

En los estudios de isomerización  $\text{cis} \rightleftharpoons \text{trans}$ , dado que la muestra no debía sufrir ningún tratamiento químico para su análisis, se intentó hacer todo el estudio cinético en un tubo único, del cual se tomaban muestras con una microjeringa a través de un tapón de silicona, a intervalos de tiempo variables, las que se inyectaban directamente al cromatógrafo; pero se observó que al hacer el estudio cinético con estos resultados experimentales, la curva  $\frac{x_e}{a} \ln \frac{x_e}{x_e - x}$  frente a  $t$  que debe ser una recta para reacciones cinéticas de primer orden, como esta, se curva lentamente. La observación de este hecho experimental nos impulsó a llevar a cabo el estudio cinético en tubos separados; puesto que dicha desviación, solo podía provenir de una descomposición gradual del catalizador, probablemente provocada por la entrada de humedad al tubo de reacción que se producía cada vez que se perforaba la goma.

Para cada punto cinético se empleó al menos un tubo y para cada tubo, solo hacía falta 10  $\mu\text{l}$  de olefina.

Una vez estabilizada la temperatura del termostato, se introducen los tubos en él y se dejan reaccionar intervalos de tiempo diferente, al cabo del cual, se saca el tubo deseado y se detiene la reacción rápidamente sumergiéndolo en nitrógeno líquido.

Se abre el tubo y se destruye el catalizador (óxido sódico) por adición de agua, se extrae la olefina con éter, se hacen repetidos lavados con agua, se seca la capa etérea y luego se elimina el éter por corriente de aire.

#### 2.2.1.1. Preparación de tubos de reacción

En un tubo de ensayo provisto de una rótula y al que se le ha hecho un estrechamiento, se mezclan 10  $\mu$ l de olefina y 0,16 ml de mezcla catalítica. El tubo se tapa rápidamente y se introduce en una mezcla frigorífica con el objeto de que no se inicie la reacción. El tubo así llenado se desgasifica en una línea de vacío, se llena con nitrógeno seco y se cierra el tubo a la llana. Estos tubos hasta el momento de ser usados deben conservarse a baja temperatura para evitar que la mezcla reaccione y conduzca luego a resultados equivocados

#### 2.2.1.2. Preparación de soluciones catalíticas.

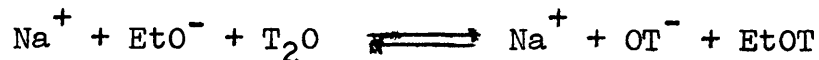
La mezcla catalítica es etóxido sódico 1,3 M, etanol 9 M en dioxano y se ha preparado de la siguiente manera:

En un matraz de 20 ml provisto de boca esmerilada y previamente secado, se ponen 4 ml (0,047 moles) de dioxano seco y se pesan sobre él 0,299 g (0,013 moles) de sódio metálico, se refrigera el matraz y se agregan 6 ml (0,103 moles) de etanol super seco, se protege la mezcla de la humedad mediante un tubo desecador y se deja hasta que cese el desprendimiento de hidrógeno, se quita el tubo desecador, se tapa y se conserva en nevera.

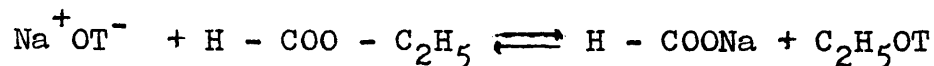
#### 2.2.1.3. Preparación de etanol tritiado superseco.

El procedimiento consistió en poner en contacto etanol superseco y agua tritiada y secar esta mezcla de manera tal que el tritio existente en el agua se incorporara al etanol, para ello se hicieron ligeras modificaciones al método general propuesto por Vogel (56).

La mezcla etanol agua tritiada se vierte sobre etóxido sódico para establecer el siguiente equilibrio:



Este equilibrio se desplaza hacia la formación de etanol tritiado, retirando NaOT del medio. Esto se logra haciéndole saponificar formiato de etilo, con la ventaja de incorporar el resto del tritio como etanol tritiado.



El exceso de formiato de etilo se descompone catalíticamente en presencia de etóxido sódico a la temperatura de ebullición del etanol.



Al final de este tratamiento solo tenemos en el matraz de reacción etanol y formiato de sodio, por destilación se separa el etanol tritiado superseco.

Se preparó una mezcla de 25 ml de etanol superseco y 0,1 ml de agua tritiada\*. Se preparó en un matraz de 50 ml la cantidad

---

\* Este compuesto ha sido suministrado por The Radiochemical Centre (Amersham-England) y posee 5 C/ml.

de etóxido sódico necesario para eliminar dicha cantidad de agua (0,00548 moles), se vierte la mezcla etanol-agua sobre el etóxido sódico y se agrega 1 ml de formiato de etilo; enseguida aparece un precipitado blanco de formiato de sódio, muy poco soluble en etanol. La mezcla se refluyó durante 3 horas y luego se destiló devolviendo los primeros mililitros de destilado a la vasija de reacción.

Dado que las reacciones de etóxido sódico con agua y la de descomposición catalítica del formiato de etilo conducen a la formación de etanol, la actividad a incorporar sufre una dilución; los 25 ml iniciales de etanol se transforman en 28,4 ml finales.

#### 2.2.1.4. Análisis radioquímico de incorporación de tritio a etanol.

Los análisis se efectuaron mediante la técnica de centelleo líquido en un aparato Packard de tres canales.

Como patrón tritio se utilizaron 5  $\lambda$  de tolueno con una actividad de 2,26 dpn/ml en 2 ml de líquido Bray.

Se han medido muestras de etanol antes y después de secar por el método reseñado en el epígrafe anterior, en ambos casos hubo de diluirse la actividad de las muestras a una milésima parte.

Los resultados obtenidos son de 20,8 mC/ml para el etanol antes de secar y 16,1 mC/ml para el etanol superseco. Teniendo en cuenta la dilución que se logra al secar, el rendimiento de incorporación de tritio en etanol ha sido de 87 %.

#### 2.2.2. Productos resultantes de las reacciones y medios para analizarlos.

El estudio realizado en el 1,3-difenil-2-metil-propeno ha sido sólo de isomerización  $cis \rightleftharpoons trans$  y el análisis puede ser efectuado perfectamente por la técnica de cromatografía en fase vapor.

En el estudio del 1,3-difenil-propeno, tenemos varios tipos de productos según el tipo de reacción.

Las mezclas  $cis-trans$  de olefina, en el estudio cinético de isomerización con productos inactivos, pueden ser analizados por cromatografía en fase vapor.

Cuando el estudio se lleva a cabo con producto marcado con  $^{14}\text{C}$  o en catalizador marcado con  $^3\text{H}$ , debe acoplarse a la salida del cromatógrafo un sistema de medida de radiactividad. En la figura 6 aparece esquematizado el aparato y consiste en:

- a) Cromatógrafo
- b) Bloque de inyección del cromatógrafo
- c) Sistema de control y medida de flujo en el cromatógrafo
- d) Salida del cromatógrafo y detector cromatográfico
- e) Registro cromatográfico
- f) Sistema de control y medida de flujo de dilución
- g) Dispositivo de mezcla de gases
- h) Cámara de ionización
- i) Preamplificador
- j) Electrómetro
- k) Registro de radiactividad

La calidad de la medida de radiactividad es dependiente de la calidad de la separación cromatográfica. Si la diferencia de tiempo de retención es grande, variando el flujo de dilución, se puede conseguir que toda la fracción correspondiente a una sustancia pura, se encuentre contenida en la cámara de ionización y obtener así la máxima respuesta posible

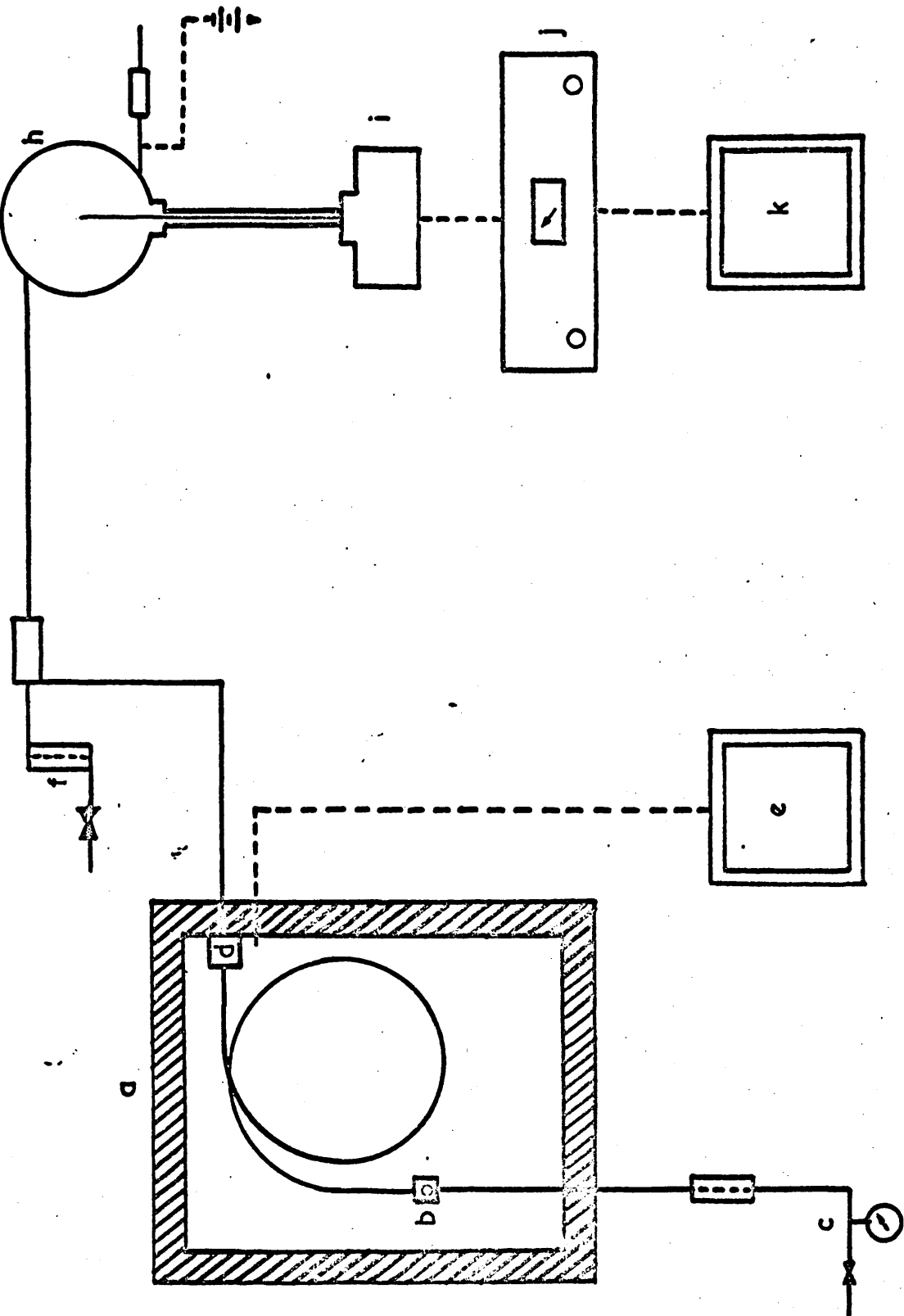


Figura 6.- Esquema del aparato para medidas radio cromatográficas.

en el electrómetro. En el mismo caso se encuentran las separaciones en picos estrechos. Si las sustancias no están muy separadas, al operar, se mezclarán en la cámara y es preciso disminuir el tiempo de permanencia, aumentando el flujo de dilución, con la correspondiente pérdida de sensibilidad.

En el estudio de la reacción  $\text{trans I} \rightleftharpoons \text{trans II}$  en que los productos inicial y final de la reacción solo se diferencian en la posición del  $^{14}\text{C}$ , no es suficiente sólo con el análisis directo en cámara de ionización; sino que la muestra debe ser previamente sometida a un proceso de ozonólisis reductora con el fin de poder diferenciar moléculas marcadas en el carbono 1 o en carbono 3.

#### 2.2.2.1. Análisis de cis y trans 1,3-difenil-2-metil-propeno

Los análisis cis-trans del 1,3-difenil-2-metil-propeno se llevan a cabo por cromatografía en fase vapor en las condiciones siguientes:

Columna: 8 % succinato de 1,4-butanodiol sobre CHROMOSORB  
W HMDS, 80/100 mallas por  $\text{cm}^2$

Longitud de la columna: 2 metros

Diámetro de la columna: 6,35 mm

Temperatura de la columna: 200°C

Gas portador: HELIO

Flujo del gas portador: 60 ml/min.

Temperatura de inyección: 250°C

Detector: Hilo caliente

Temperatura del detector: 250°C

Tiempo de retención del isómero cis: 11,3 min.

Tiempo de retención del isómero trans: 14,5 min.

#### 2.2.2.2. Análisis de cis y trans 1,3-difenil-propeno.

Los análisis cis-trans del 1,3-difenil-propeno se llevan a cabo por cromatografía en fase gaseosa:

Columna: 20 % Goma de silicona (ciano etil) sobre CHROMO-SORB W AW, 60/80 mallas por cm<sup>2</sup>

Longitud de la columna: 2 metros

Diámetro de la columna: 6,35 mm

Temperatura de la columna: 210°C

Gas portador: HELIO

Flujo de gas portador: 60 ml/min.

Temperatura de inyección: 250°C

Detector: Hilo caliente

Temperatura del detector: 250°C

Tiempo de retención del isómero cis: 11,6 min.

Tiempo de retención del isómero trans: 15 min.

Para los análisis de cis y trans tritiados las condiciones de la cámara de ionización son las siguientes:

Gas de dilución: ARGON

Flujo de dilución: 750 ml/min.

Temperatura de la cámara: 200°C

Temperatura de la línea de conexión cromatógrafo-cámara:  
250°C.

### 2.2.3. Técnica de ozonólisis reductora

#### a) Preparación de ozónidos:

Una vez llevada a cabo la reacción y proceso de aislamiento de la mezcla de olefinas, se disuelven en pentano y se procede a la ozonización mediante el borboteo de ozono a través de la disolución, enfriada a -40°C, durante 45 minutos, al cabo de los cuales aparece el ozónido como un precipitado blanco de aspecto pulverulento insoluble en pentano.

b) Reducción de los ozónidos:

Los ozónidos de alquenos reaccionan con  $\text{LiAlH}_4$  en cantidades equimoleculares para dar los alcoholes correspondientes (57) (58) y desprendiendo hidrógeno, razón por la cual la reacción debe hacerse con cuidado. La reacción es fuertemente exotérmica y se inicia violentamente, por lo que es conveniente enfriar bastante al principio.

Los ozónidos se aislan eliminando el pentano por corriente de aire y se disuelven en éter. En frío se agrega  $\text{LiAlH}_4$  en exceso y se deja reaccionar durante algunas horas a temperatura ambiente. Se destruye el exceso de hidruro por adición de agua, se disuelven las sales con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  20 % y se extraen los alcoholes con éter, se lava la capa etérea hasta que no haya reacción ácida, se seca y se elimina el éter por corriente de aire.

#### 2.2.3.1. Productos de la ozonólisis reductora y evaluación

Como se dijo en el epígrafe anterior, la ozonólisis reductora de olefinas conduce a mezclas de alcoholes.

Este tratamiento en el 1,3-difenil-propeno, produce una mezcla equimolecular de alcohol bencílico y fenil-etanol.

La diferenciación de radioisómeros se basa en que, según la posición en que se encuentre marcada la olefina ozonizada, producirá uno u otro alcohol marcado y entonces el análisis de radiactividad de los alcoholes nos dará cuenta de la proporción en que se encuentran los radioisómeros en la mezcla y con esto el progreso de la reacción de prototropía.

La mezcla de alcohol bencílico y fenil-etanol ha sido analizada por cromatografía en fase vapor en las condiciones siguientes:

Columna: 20 % Goma de silicona (ciano etil) sobre CHROMO-SORB W AW 60/80 mallas por  $\text{cm}^2$

Longitud de la columna: 2 metros

Diámetro de la columna: 6,35 mm

Temperatura de la columna: 200°C

Gas portador: HELIO

Flujo de gas portador: 60 ml/min.

Temperatura de inyección: 250°C

Detector: Hilo caliente

Temperatura del detector: 250°C

Tiempo de retención del alcohol bencílico: 9,6 min.

Tiempo de retención del fenil-etanol: 12,7 min.

Las condiciones de la cámara de ionización son las siguientes:

Gas de dilución: ARGON

Flujo de dilución: 750 ml/min.

Temperatura de la cámara: 200°C

Temperatura de línea de conexión cromatógrafo-cámara:  
250°C

#### 2.2.4. Calibrado del cromatógrafo

Con objeto de poder determinar la cantidad exacta en moles a que corresponde un determinado pico cromatográfico, se ha hecho un calibrado con la olefina, inyectando cantidades medidas de ésta y relacionando con el área del pico, figura 7

La pendiente en la recta nos da un factor de calibrado que en este caso resultó ser de  $3.013 \text{ mm}^2/\mu\text{mol}$ .

La olefina se inyectó al cromatógrafo en disolución de alcohol bencílico con objeto de minimizar los errores de medida y para calibrar la zona de áreas a que corresponden las soluciones problema en las medidas cinéticas.

#### 2.2.5. Calibrado de la cámara de ionización

Para poder relacionar la cantidad en moles de olefina

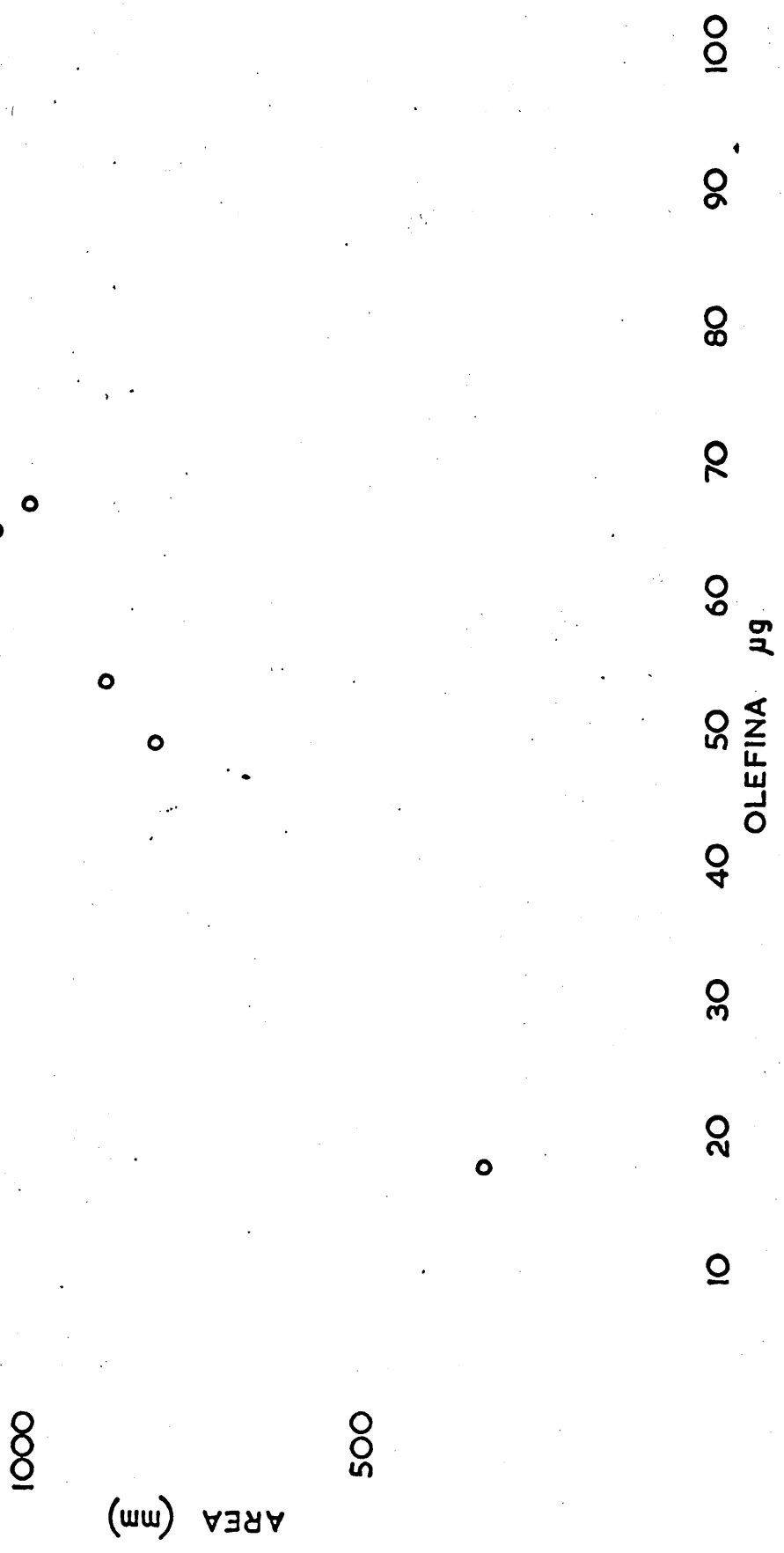


Figura 7.- Calibrado de la respuesta del cromatógrafo para 1,3-difenil-propeno

radiactiva, la cámara de ionización en flujo, debe ser calibrada, puesto que el área de pico radiactivo es dependiente del tiempo de permanencia del compuesto en la cámara.

Se preparó 1,3-difenil-propeno trans marcado en  $^3\text{H}$  y resultó tener una actividad de 0,301 C/mol, medida por centelleo líquido. Se inyectó esta olefina al cromatógrafo y se relacionó el área del pico radiactivo con el área del pico cromatográfico, obteniéndose la curva de calibrado de la figura 8.

La pendiente de esta curva de calibrado puede variar si varían las condiciones de la cámara, por lo tanto debe verificarse cada vez que se va a hacer mediciones, con objeto de no cometer errores.

Este calibrado se pretendió hacer con etanol tritiado en oxidrilo; pero al ser este tritio lábil, se intercambia con facilidad, contaminando las columnas y conduciendo a resultados equivocados.

De la figura 8 se deduce que una olefina de actividad 0,301 C/mol nos da en nuestro sistema de medida una respuesta

$$6,66 \frac{\text{área medida por la cámara (10 mV)}}{\text{área medida por el cromatógrafo (S = 1)}}$$

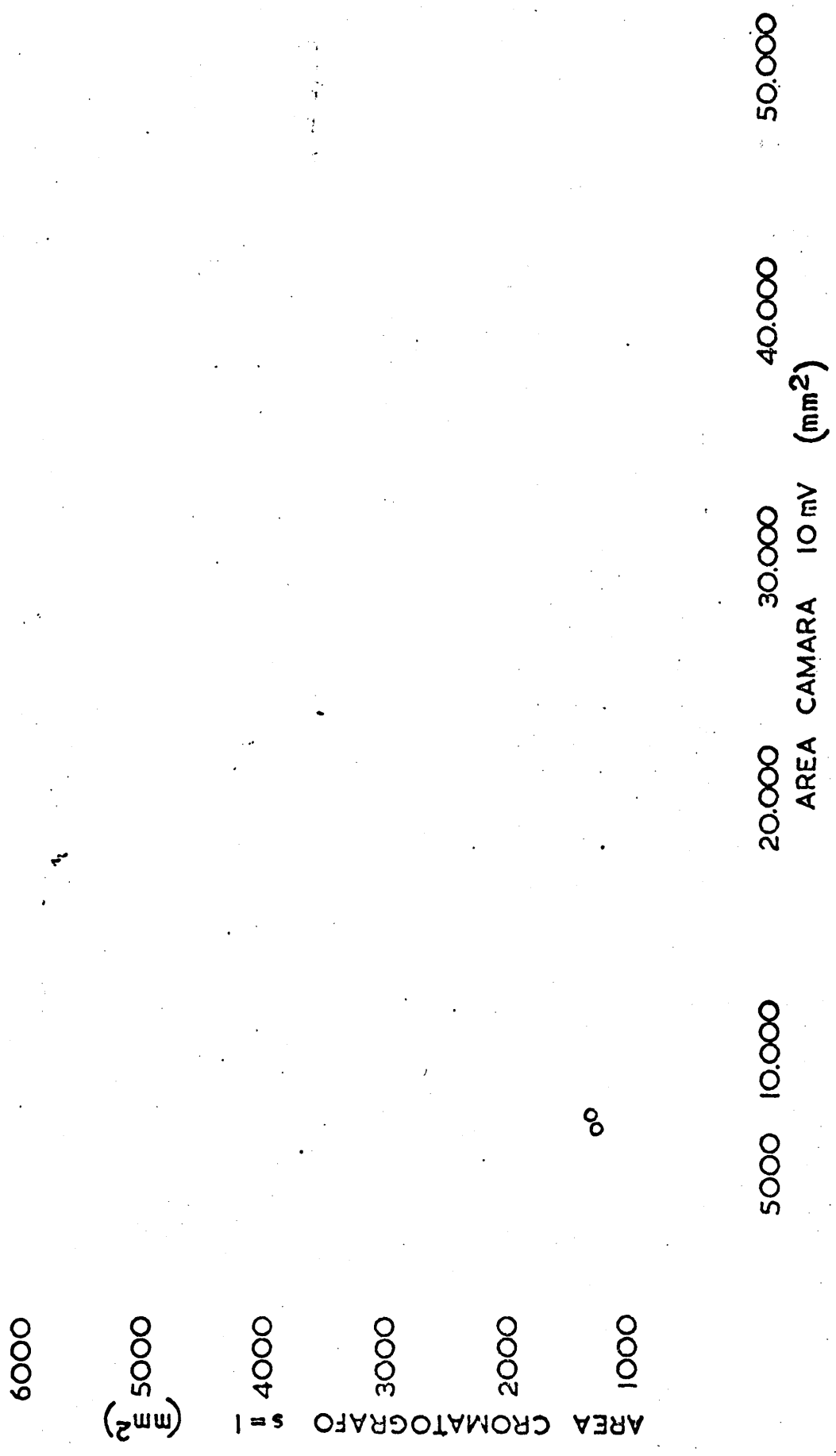


Figura 8.- Calibrado de la respuesta de la cámara de ionización.

Nos interesa encontrar un factor que relacione las respuestas de nuestro sistema de medida con la concentración de sustancias radiactivas existente en la mezcla de olefina. Con este objeto vamos a expresar la actividad específica de la olefina patron en moles de olefina tritiada/100 moles de olefina total; suponiendo iguales las respuestas del cromatógrafo y de la cámara de ionización para ambos isómeros y diferentes posiciones de marcaje en tritio.

Primeramente encontraremos el número de átomos de tritio equivalente al de moléculas de olefina tritiada (despreciando la doble tritiación) existente en una muestra de nuestra actividad.

La constante de velocidad de desintegración  $\lambda$  puede expresarse (59) por

$$\lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$$

para tritio  $t_{1/2} = 12,26$  años

$$\lambda = 1,792 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$$

Calculado el valor de  $\lambda$  y sustituyéndolo en la expresión

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N$$

en que  $-\frac{dN}{dt} = 0,301 \text{ C} \times 3,7 \times 10^{10} \text{ dps/C}$

$$N = \frac{-\frac{dN}{dt}}{\lambda}$$

dividiendo por el número de Avogadro tenemos que

$$N = \frac{0,301 \times 3,7 \times 10^{10} \text{ C} \cdot \frac{\text{dps}}{\text{C}}}{1,792 \times 10^{-9} \times 6,0225 \times 10^{23} \frac{\text{moléculas}}{\text{moles}} \text{ s}^{-1}}$$

de donde  $N = 10,337 \times 10^{-6} \text{ moles}$

Con lo que se obtiene que 0,301 C/mol equivalen a  $10,337 \times 10^{-6}$  moles de olefina tritiada/mol de olefina total o  $10,337 \times 10^{-4}$  moles de olefina tritiada/100 moles de olefina total.

El valor medido por nosotros es el área del pico procedente de la cámara de ionización (medida de radiactividad) dividi-

do por el total del area de las dos olefinas (procedente del cromatógrafo).

Mediante el calibrado hemos determinado que una olefina que dá una relación de areas en nuestro sistema de 6,66 tiene un contenido de  $1,0337 \times 10^{-3}$  moles de olefina tritiada por cada 100 moles de olefina **total**.

De dividir una cantidad por otra obtenemos un factor que nos transforma directamente la relación de areas obtenida, para un caso cualquiera en nuestro sistema radiocromatográfico de medida, en su concentración en tanto por ciento

$$F = \frac{1,0337 \times 10^{-3}}{6,66} \frac{\text{moles de olefina tritiada}}{\text{100 moles de olefina total}} = 0,155 \times 10^{-3} \frac{\text{área de la cámara (10 mV)}}{\text{área cromatográfica (S=1)}}$$

Ejemplo: Si una muestra problema tiene una relación de areas igual a 25 sabemos que aplicando el factor encontramos su concentración en tanto por ciento, y esta es

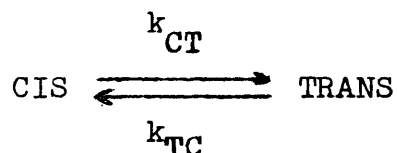
$$25 \times F = 25 \times 0,155 \times 10^{-3} = 3,875 \times 10^{-3} \%$$

## 2.2.6. Técnicas matemáticas

### 2.2.6.1. Reacciones de dos componentes

En las reacciones en que aparecen involucrados dos componentes, como en las experiencias de isomerización de olefina

inactiva en medio catalítico también inactivo, se utilizó el método clásico descrito para una reacción de primer orden



El tratamiento es el siguiente:

$$d \frac{[\text{Trans}]}{dt} = k_{CT} [\text{Cis}] - k_{TC} [\text{Trans}] \quad (1)$$

$$\text{Para } t = 0, [\text{Cis}] = a \text{ y } [\text{Trans}] = 0$$

$$\text{Para } t = 0, [\text{Cis}] = a - x \text{ y } [\text{Trans}] = x$$

Sustituyendo en (1) tenemos:

$$\frac{dx}{dt} = k_{CT} (a - x) - k_{TC} x \quad (2)$$

$$\text{Para } t = \infty [\text{Cis}] = a - x_e, [\text{Trans}] = x_e \text{ y } \frac{dx}{dt} = 0$$

$$k_{CT} (a - x_e) = k_{TC} x_e \quad (3)$$

$$k_{TC} = k_{CT} \frac{a - x_e}{x_e}$$

Sustituyendo  $k_{TC}$  en (2) tenemos:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{a}{x_e} (x_e - x) k_{CT}$$

y en su forma integrada:

$$\frac{x_e}{a} \ln \frac{x_e}{x_e - x} = k_{CT} t$$

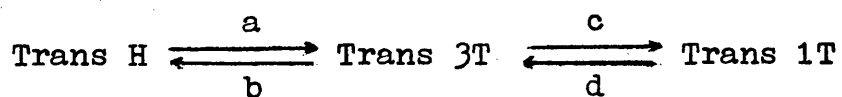
Los valores de  $k_{CT}$  se obtienen gráficamente; puesto que es la pendiente de la recta resultante al representar

$$\frac{x_e}{a} \ln \frac{x_e}{x_e - x} \text{ frente a } t.$$

Los valores de  $k_{TC}$  se obtienen sustituyendo  $k_{CT}$  en la ecuación (3).

#### 2.2.6.2. Reacciones de tres componentes.

En las reacciones en que parecen involucrados tres componentes, como en el caso obtenido en el primer esquema simplificado del mecanismo de Ingold (epigrafe 2.4.2.)



El tratamiento es el siguiente (60):

$$\left[ \text{Trans H} \right] = \left[ \text{Trans H} \right]^0 \frac{bd}{y_1 y_2} + \frac{a(y_1 - c - d)}{y_1(y_1 - y_2)} \exp(-y_1 t) +$$

$$\frac{a(c + d - y_2)}{y_2(y_1 - y_2)} \exp(-y_2 t)$$

$$\left[ \text{Trans 3T} \right] = \left[ \text{Trans H} \right]^0 \frac{ad}{y_1 y_2} + \frac{a(d - y_1)}{y_1(y_1 - y_2)} \exp(-y_1 t) +$$

$$\frac{a(y_2 - d)}{y_2(y_1 - y_2)} \exp(-y_2 t)$$

$$\left[ \text{Trans 1T} \right] = \left[ \text{Trans H} \right]^0 \frac{ac}{y_1 y_2} + \frac{ac}{y_1(y_1 - y_2)} \exp(-y_1 t) -$$

$$\frac{ac}{y_2(y_1 - y_2)} \exp(-y_2 t)$$

en que  $y_1 = 1/2 (p + q)$

$y_2 = 1/2 (p - q)$

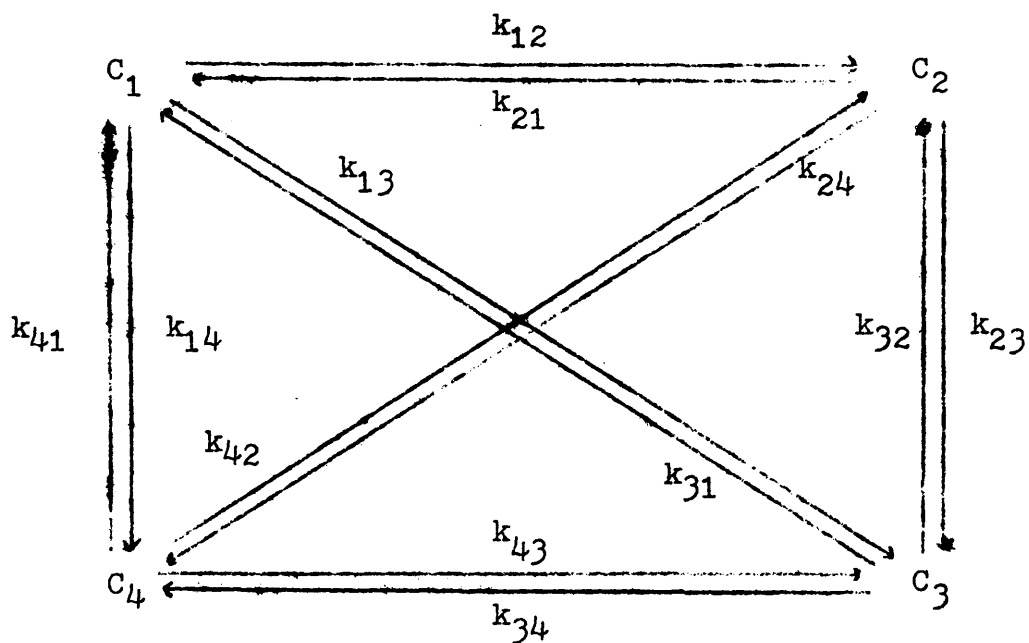
$\left[ \text{Trans H} \right]^0 =$  concentración inicial de Trans H

donde  $p = a + b + c + d$  y  $q = p^2 - 4(ac + bd + ad)^{1/2}$

### 2.2.6.3. Reacciones con más de tres componentes

El problema de cálculo en los sistemas de más de tres componentes es lo suficientemente laborioso como para justificar el uso de un ordenador electrónico.

El caso más general de cuatro componentes para un sistema de reacciones de primer orden paralelas, está representado en el esquema siguiente:



Para un caso de  $n$  sustancias la fórmula general que nos da la velocidad de formación del componente  $i$  será:

$$\frac{d C_1}{dt} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq 1}}^n k_{j1} C_j - C_1 \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq 1}}^n k_{1j}$$

La solución clásica de un sistema de ecuaciones de este tipo se obtenía a través de una ecuación determinantal (60) y así se resolvió en trabajos anteriores (23) para el caso de cuatro componentes utilizando para el cálculo, el ordenador IBM 7070 del Centro de Cálculo del C.S.I.C.

En el presente trabajo se planteaban problemas de un mayor número de sustancias que hacía pensar en variar el método de ataque al problema, es bien sabido los formidables problemas que plantean las ecuaciones determinantes que en muchos casos no pueden resolverse por métodos numéricos.

El método escogido ha sido la integración directa del sistema de ecuaciones diferenciales, usando el método de Runge-Kutta (61,62).

La programación se efectuó en Fortran IV para la IBM 7090 del Centro de Cálculo de la Universidad de Madrid, que nos suministró una copia de la rutina de integración. Una de las características del método de integración es que, como es lógico,

su precisión aumenta al disminuir el intervalo de integración, por lo que este dato lo hemos considerado una variable para leer mediante ficha. La rutina se ha ampliado para aceptar sistemas de hasta 12 sustancias sin ninguna limitación, excepto que las reacciones sean de primer orden.

El programa necesita los datos siguientes: a) concentraciones iniciales de los doce componentes, b) constantes de velocidad, c) paso de integración, d) paso de tabulación expresado en múltiplo del anterior, e) número de valores que se desea calcular y f) tiempo inicial.

El programa calcula las concentraciones en función del tiempo para los valores introducidos.

En cada caso hay que comprobar si el sistema matemático resulta estable, es decir si los resultados tienen significado físico. En casos particulares se ha tenido que usar un paso de integración de una milésima del paso de tabulación, es decir que si por ejemplo se deseaba las concentraciones cada hora, el programa necesitaba hacer mil integraciones sucesivas (que no imprime ) para llegar a cubrir este intervalo, con el consiguiente gasto de tiempo de máquina. Pero en cualquier caso el gasto de ordenador se ha mantenido en límites razonables, desde unos segundos para los casos sencillos hasta alrededor

de media hora para los mas complicados.

El problema real es que el método operativo es por tanteos sucesivos, introduciendo valores de las constantes de velocidad y variandolas hasta encontrar valores que mejor se ajusten a las concentraciones experimentales. Este hecho hace el método bastante laborioso.

Resulta de especial utilidad la introducción, mediante ficha, del valor de tiempo inicial; pues permite tantear los primeros puntos y si estos se ajustan, continuar con el experimento a partir de estos valores, con el consiguiente ahorro de tiempo de maquina.

### 2.3 RESULTADOS CINETICOS

El estudio cinético realizado con el 1,3-difenil-propeno tiene como objetivo principal el establecer, mediante la medida de efectos isotópicos, el mecanismo de prototropía que sufre este compuesto en el medio catalítico básico antes reseñado.

En vista de los resultados cinéticos obtenidos anteriormente (23) hemos realizado nuestro trabajo a la temperatura de  $49,85 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$ , y en estas condiciones se han llevado a cabo

cinéticas de cis 1,3-difenil-propeno inactivo y trans 1,3-difenil-propeno-3-<sup>14</sup>C en medio catalítico inactivo y de cis y trans 1,3-difenil-propeno en medio catalítico tritiado.

También se han llevado a cabo estudios de la cinética cis  $\rightleftharpoons$  trans en 1,3-difenil-2-metil-propeno a diferentes temperaturas.

### 2.3.1. Estudio de la cinética cis $\rightleftharpoons$ trans en el 1,3-difenil-propeno.

Este estudio se realiza con olefina cis inactiva en medio catalítico también inactivo. La olefina procedente de trabajos anteriores ha sido purificada por cromatografía en fase gaseosa en una columna de grasa de silicona (cianoetil ) de 2,7 m y 8 mm sobre Chromosorb W AW (60/80 mallas/cm<sup>2</sup>) con lo que se logra una pureza mayor de 99 %.

Los análisis de mezclas cis-trans se han realizado según el método antes reseñado (epígrafe 2.2.2.2.)

<u>t (horas)</u>	<u>% trans</u>
0,1667	8,7
0,3333	15,4
0,5	23,4
0,75	29,8
1	38,2
1,25	48,6
1,5	58,6
2,5	78,8
3	83,6
4	89,5
5	95,1
10 (*)	98,7

2.3.2. Estudio de la cinética trans-1-<sup>14</sup>C  $\rightleftharpoons$  trans-3-<sup>14</sup>C  
en el 1,3-difenil-propeno.

Para este estudio se utiliza olefina trans marcada con <sup>14</sup>C en medio catalítico inactivo. La olefina procedente de trabajos anteriores posee una pureza de 98,6 %.

(\*) El valor de la concentración en el equilibrio no se ha determinado con precisión pues ya se conocía del trabajo de Gamboa, Pérez-Ossorio y Figuera (23) y es igual a 97,8 % de trans y este es el valor que se utiliza en las discusiones posteriores.

En este estudio se ha recurrido a la técnica de reducción de ozónidos (epígrafe 2.2.3.) con objeto de diferenciar reactante de producto. Los análisis cromatográficos y de radiactividad se llevan a cabo según el método reseñado en el epígrafe 2.2.3.1.

<u>t (horas)</u>	<u>actividad en</u> <u>% de fenil-etanol (*)</u> <u>% de trans-3-<sup>14</sup>C</u>
0,25	4,8
0,5	8,8
0,75	13,6
1	18,3
1,25	20
1,5	22,7
2	26,2
20	50

Análisis efectuado a la olefina (epígrafe 2.2.2.2.) permiten constatar que la concentración de cis se mantiene dentro de límites pequeños.

(\*) Dado que la respuesta del cromatógrafo es proporcional a la cantidad de sustancia en peso (63) el cociente de áreas del pico procedente de la cámara por el cromatográfico nos da una actividad específica por gramo y las medidas comparables son actividades específicas molares por lo que la relación de áreas debe dividirse por el peso molecular del alcohol correspondiente. Esto permite por otra parte, que no sea necesaria la recuperación cuantitativa de los alcoholes (epígrafe 2.2.3.).

2.3.3. Estudio cinético del trans-1,3-difenil-propeno en medio catalítico tritiado.

El trans 1,3-difenil-propeno utilizado en esta reacción procede de trabajos anteriores y tiene una pureza del 99 %.

Los análisis se efectuaron según el método indicado en el epígrafe 2.2.2.2. y el cálculo de concentraciones según lo expresado en el epígrafe 2.2.5.

<u>t (horas)</u>	<u>area cámara (10 mV) area cromatográfica (S = 1)</u>	<u>% trans T x 10<sup>3</sup></u>
2	1,71	0,265
4	3,114	0,482
8	6,075	0,942
12	9,492	1,471
18	13,109	2,032
28	16,461	2,551
43	25,96	4,02
67	33,78	5,22
91	40,00	6,18
144	45,42	7,02
250	50,82	7,88
286	50,8	7,87
480	50,9	7,9
680	51,2	7,94

Las concentraciones de cis H y cis T observadas en el equilibrio son del orden de 2 % y  $0,18 \times 10^{-3}$  % respectivamente.

2.3.4. Estudio cinético del cis 1,3-difenil-propeno en medio catalítico tritiado.

La olefina utilizada es la procedente de la purificación indicada en el epígrafe 2.3.1. El método de análisis es el indicado en el epígrafe 2.2.2.2. y el cálculo de las concentraciones se ha realizado según lo expresado en el epígrafe 2.2.5.

t (horas)	area cámara (10 mV) area cromatográfica (S = 1)		% x 10 <sup>3</sup>	
	<u>trans T</u>	<u>cis T</u>	<u>trans T</u>	<u>cis T</u>
0,1667	0,19	0,22	0,029	0,031
0,3333	0,46	0,49	0,071	0,076
0,5	0,75	0,69	0,116	0,107
0,75	1,11	1,00	0,172	0,155
1	1,4	1,19	0,217	0,184
1,25	2,0	1,24	0,31	0,192
1,5	2,54	1,21	0,394	0,188
2,5	4,08	1,20	0,632	0,186
3	4,95	1,25	0,767	0,194

t (horas)	<u>area cámara (10 mV)</u> <u>area cromatográfica (S = 1)</u>		<u>% x 10<sup>3</sup></u>	
	<u>trans T</u>	<u>cis T</u>	<u>trans T</u>	<u>cis T</u>
4	6,98	0,89	1,082	0,138
5	7,75	0,78	1,201	0,121
7	8,49	0,56	1,316	0,087
9	11,67	0,47	1,809	0,073
14	16,4	0,34	2,542	0,053
19	20,6	0,38	3,193	0,059
25	26,6	0,43	4,076	0,067
46	27,8		4,31	
112	43,2		6,7	
480	51,9	1,18	8,04	0,18

2.3.5. Estudio de la cinética cis  $\rightleftharpoons$  trans en el 1,3-difenil-2-metil-propeno.

Este estudio se realiza con olefina cis inactiva en medio catalítico también inactivo. La olefina utilizada es la preparada en la primera parte de este trabajo y posee una pureza mayor de 99 %.

Los análisis de mezclas cis-trans se han realizado según el método antes indicado (epígrafe 2.2.2.1.).

## 2.3.5.1. Cinética a 111°C

<u>t (horas)</u>	<u>% trans</u>
1	14
4	40,2
6	52
9	57,1
25	69,4

## 2.3.5.2. Cinética a 121,6°C

<u>t (horas)</u>	<u>% trans</u>
1,5	42
3	56
5	65,1
7,5	67,8
12	68,5

## 2.3.5.3. Cinética a 130,5°C

<u>t(horas)</u>	<u>% trans</u>
0,1	8,2
0,25	16,5
0,5	28,1
0,75	39,1
1,25	51
10	69,7



Las consideraciones que con este modelo deben hacerse sobre la prototropía de los 1,3-difenilpropenos cis y trans son las siguientes:

1) En estas condiciones cada vez que una molécula experimenta la transformación prototrópica, el doble enlace pasa de la posición 1-2 a la posición 2-3. En el presente caso, en que los compuestos inicial y final pueden ser iguales, el marcaje con C-14 en uno de los extremos de la triada de carbono elimina esta dificultad y nos permite distinguirlos.

2) El ataque de la base y su ácido conjugado se efectúa por lados opuestos del sustrato (ataque en trans). En cada isómero del 1,3-difenil-propeno, existe un enlace C-C en la triada central que tiene libre giro (prescindiendo de efectos estéricos), y puede por lo tanto adoptar varias conformaciones que conducen a estados de transición diferentes que a su vez llevan a diferentes isómeros (cis o trans) (se admite que el estado de transición es rígido y no permite la rotación a través de los enlaces  $C_1-C_2$  y  $C_2-C_3$  a los que se atribuye cierto carácter de doble enlace (23)). La reacción vendría cinéticamente regida por la energía relativa de estos estados.

3) El uso de etanol tritiado debe conducir, según este modelo, a efectos isotópicos primarios cuando tiene lugar incor-

poración o desaparición de tritio en el sustrato, y a efectos isotópicos secundarios en las moléculas en las que el tritio se encuentra en el sustrato pero no interviene directamente en la prototropía. Los efectos secundarios no se toman en consideración por su influencia relativamente pequeña.

4) Las concentraciones de etanol, etanol-O-t y etóxido sódico se han mantenido constantes, por lo que las constantes de velocidad experimentales son de pseudo-primer orden. La constante de velocidad termolecular,  $^3k$  estará ligada a la experimental  $k$  por la relación:

$$k = ^3k \left[ \text{EtOH} \right] \left[ \text{EtO}^- \right] \quad \text{I}$$

Cuando el tritio esté presente, la velocidad termolecular de incorporación de tritio  $^3k$  estará relacionada con la experimental  $k$  según:

$$k = ^3k \left[ \text{EtOT} \right] \left[ \text{EtO}^- \right] \quad \text{II}$$

Debido a la baja concentración de etanol tritiado utilizada, ( $0,29 \times 10^{-3}$  M) la constante de velocidad experimental de tritización es muy pequeña, sucediendo lo mismo por lo tanto, a

la concentración relativa de sustrato tritiado frente al no tritiado. Esto hace que la posibilidad de doble trititación sea tan pequeña que pueda despreciarse sin dar lugar a errores experimentales apreciables.

Finalmente hay que tener en cuenta que en la moléculas no tritiadas hay dos hidrógenos metilénicos equivalentes, capaces de reaccionar con el ión etóxido; pero si en el carbono metilénico tenemos sustituido uno de los átomos de hidrógeno por tritio es necesario incluir un factor estadístico considerando que ambas posiciones de ataque ya no son equivalentes y pueden conducir a productos distintos.

Basándose en lo anterior es posible deducir el esquema de reacción del *cis* 1,3-difenil-propeno en medio dioxano + etanol + etanol-*O*-t + etóxido sódico que se encuentra en la figura 9, pagina 71.

La nomenclatura abreviada usada en el esquema y en las discusiones siguientes se detallan a continuación:

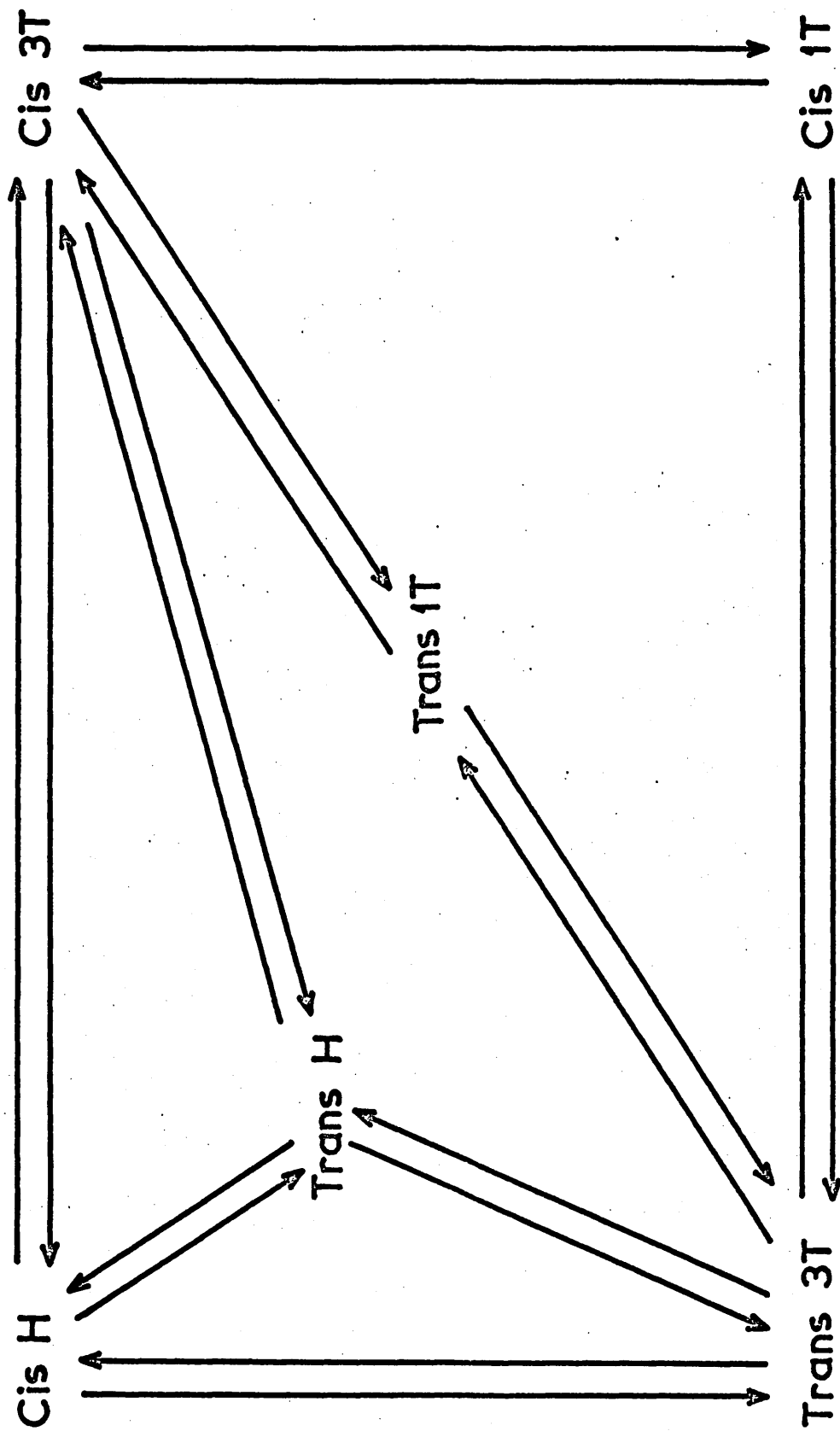


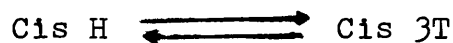
Figura 9.- Esquema de reacciones del 1,3-difenil-propeno según el mecanismo B-S<sub>E</sub>2' de Ingold

Fórmula	Nombre y abreviaturas
	<p>cis 1,3-difenil-propeno Cis H (cH)</p>
	<p>trans 1,3-difenil-propeno Trans H (tH)</p>
	<p>trans 1,3-difenil-propeno-3-<sup>3</sup>H Trans 3T (t3T)</p>
	<p>trans 1,3-difenil-propeno-1-<sup>3</sup>H Trans 1T (t1T)</p>
	<p>cis 1,3-difenil-propeno-3-<sup>3</sup>H Cis 3T (c3T)</p>

Fórmula	Nombre y abreviaturas
	<p>cis 1,3-difenil-propeno-1-<sup>3</sup>H</p> <p>Cis 1T (c1T)</p>
	<p>trans 1,3-difenil-propeno-3-<sup>14</sup>C</p> <p>Trans 3C</p>
	<p>trans 1,3-difenil-propeno-1-<sup>14</sup>C</p> <p>Trans 1C</p>
	<p>cis 1,3-difenil-propeno-3-<sup>14</sup>C</p> <p>Cis 3C</p>
	<p>cis 1,3-difenil-propeno-1-<sup>14</sup>C</p> <p>Cis 1C</p>

Las concentraciones que se miden experimentalmente corresponden a la suma cis 3T + cis 1T y trans 3T + trans 1T y se abreviará como cis T y trans T respectivamente.

Las constantes de velocidad experimentales (de pseudo-primer orden) se identifican con la letra k y dos subíndices, separados por una coma, el primero de los cuales es el reactante y el segundo el producto de la reacción correspondiente (usando la abreviaturas que aparecen en la tabla anterior entre paréntesis). Por ejemplo la constante de velocidad de pseudo-primer orden directa e inversa para una reacción



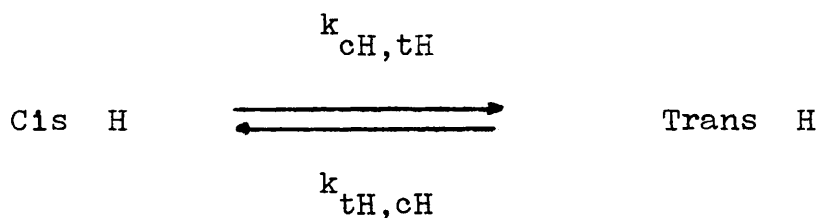
se expresaran como  $k_{\text{cH,c3T}}$  y  $k_{\text{c3T,cH}}$  respectivamente. Las correspondientes termoleculares se representan mediante el superíndice 3 e idénticos subíndices. En el caso anterior se expresaran como  ${}^3k_{\text{cH,c3T}}$  y  ${}^3k_{\text{c3T,cH}}$

La resolución del esquema, debido a su complejidad, no puede abordarse directamente; debiendo recurrir a esquemas más sencillos, con menor número de sustancias, que hagan posible calcular algunas de las constantes de velocidad del esquema completo. De esta manera se ha ido incrementando el número de sustancias consideradas hasta llegar a resolver el esquema general.

El procedimiento quedará suficientemente explicado en los párrafos siguientes.

2.4.1. Isomerización de cis 1,3-difenil-propeno a trans 1,3-difenil-propeno.

Esta reacción utilizando la nomenclatura abreviada puede expresarse por



Se ha aplicado la resolución matemática descrita en 2.2.6.1.; representando la función

$$\frac{x_e}{a} \ln \frac{x_e}{x_e - x}$$

frente al tiempo utilizando los datos que se encuentran en 2.3.1. (fig. 10) donde " $x_e$ " representa la concentración de Trans H en el equilibrio, " $x$ " es la concentración de Trans H al tiempo " $t$ " y " $a$ " es la concentración inicial de Cis H. La

$$\ln \frac{x_1 - x_e}{x_2 - x_e} = \frac{D}{2l}$$

3

2

1

5 t (horas)

Figura 10.- Ajuste de los resultados experimentales de la reacción de isomerización según el modelo  $\text{Cis H} \rightleftharpoons \text{Trans H}$   
 "x" concentración de Trans H a un tiempo "t"; "a" concentración inicial de Cis H y "x<sub>e</sub>" concentración de Trans H en el equilibrio.

pendiente de la recta obtenida representa la constante de velocidad directa, de pseudo-primer orden y con esta y con la concentración en el equilibrio " $x_e$ " se determina la constante de velocidad inversa:

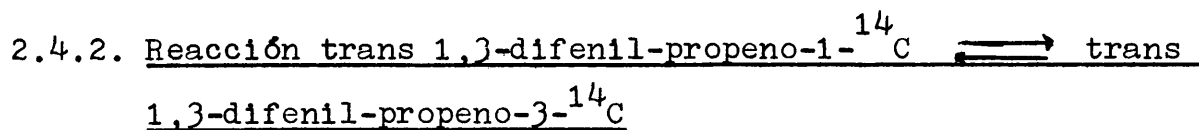
$$k_{cH,tH} = 0,6 \text{ h}^{-1}$$

$$k_{tH,cH} = 0,135 \times 10^{-1} \text{ h}^{-1}$$

Con estos valores según la expresión I página 69 , se calculan las constantes de velocidad termoleculares siguientes

$${}^3k_{cH,tH} = 0,513 \times 10^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ l}^2 \text{ moles}^{-2}$$

$${}^3k_{tH,cH} = 0,115 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ l}^2 \text{ moles}^{-2}$$

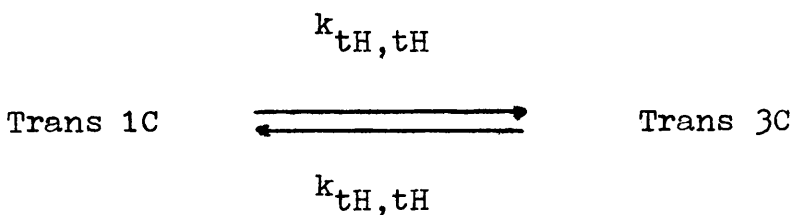


Esta reacción no se encuentra en el esquema de la figura 9 en el que no aparece productos marcados con carbono-14; sin embargo nos va a resultar de gran utilidad para calcular el valor de la constante  $k_{tH,tH}$

En el estudio de esta reacción se han hecho las siguientes suposiciones: a) los efectos isotópicos debidos al carbono-14 son despreciables y b) se prescinde de la concentración del isómero cis.

La primera suposición es perfectamente válida pues el valor de los efectos isotópicos del carbono-14 es pequeño; la segunda se justifica teniendo en cuenta que los resultados experimentales muestran que el equilibrio está desplazado casi totalmente hacia el isómero trans, por lo tanto los errores cometidos con esta aproximación se mantienen dentro de límites muy pequeños.

Con esto, el sistema queda reducido a dos compuestos que se pueden tratar matemáticamente de forma análoga al caso anterior



La representación de la función

$$\frac{x_e}{a} \ln \frac{x_e}{x_e - x}$$

frente al tiempo es también una recta (fig. 11), cuya pendiente es la constante de velocidad de pseudo-primer orden:

$$k_{tH,tH} = 0,203 \text{ h}^{-1}$$

La constante de velocidad termolecular deducida de la anterior según I (pag. 69) vale:

$${}^3k_{tH,tH} = 0,174 \times 10^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ l}^2 \text{ moles}^{-2}$$

#### 2.4.3. Estudio de la reacción del trans 1,3-difenil-propeno en medio tritiado.

Los datos experimentales muestran que tanto la concentración de Cis H como la de Cis T toman valores máximos de alrededor de un 2 % de Trans H y Trans T siendo por lo tanto el error que se comete al despreciarlas inferior a los errores experimentales de medida de la concentración. Suponiendo además los efectos isotópicos secundarios poco importantes y teniendo en cuenta los factores estadísticos correspondientes (pag. 70) se llega al esquema siguiente:

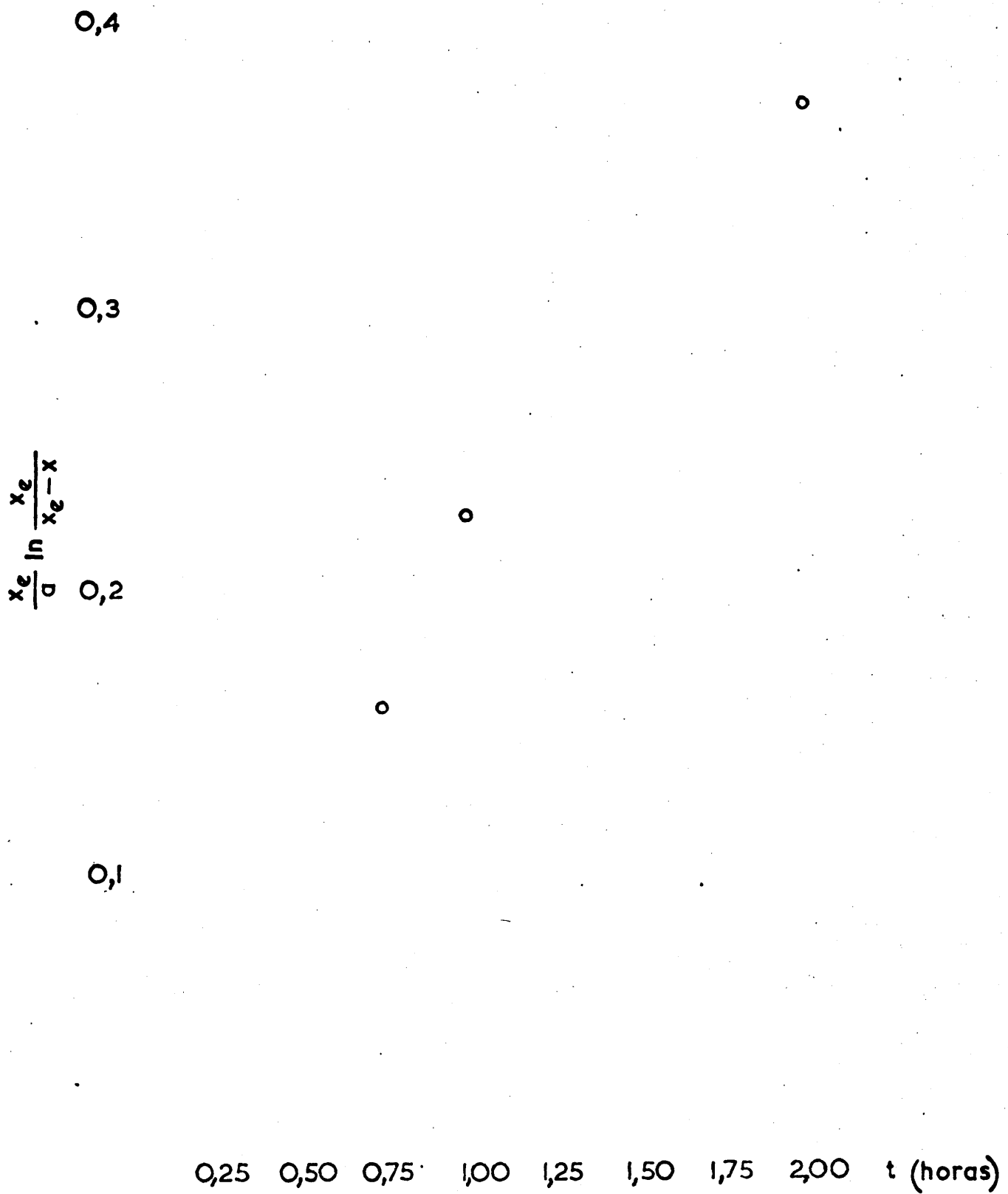
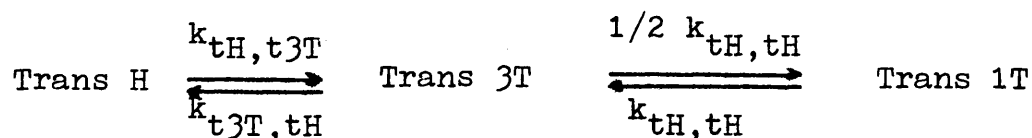


Figura 11.- Ajuste de los resultados experimentales de la transposición del doble enlace mediante el esquema  $\text{Trans 1C} \rightleftharpoons \text{Trans 3C}$ .  
 "x" concentración de Trans 3C a un tiempo "t"; "a" concentración inicial de Trans 1C y "x<sub>e</sub>" concentración de Trans 3C en el equilibrio.



donde el valor de la constante de tautomerización de pseudo-primer orden  $k_{tH,tH}$  es el obtenido en el caso anterior. Para hallar los valores de las restantes constantes de velocidad  $k_{tH,t3T}$  y  $k_{t3T,tH}$  se han integrado las ecuaciones cinéticas utilizando el método de cálculo mencionado (epígrafe 2.2.6.3.). El procedimiento seguido ha sido aproximar la constante de velocidad directa haciéndola igual a la pendiente inicial de la curva obtenida representando la concentración experimental de trans tritiado (pag. 63) frente al tiempo y a continuación mediante tanteo calcular los valores de ambas constantes que mejor aproximen los datos experimentales.

Las curvas calculadas que mejor se ajustan gráficamente están representadas en la figura 12 junto a los datos experimentales.

Los valores de las constantes de velocidad de pseudo-primer orden que así se encuentran son:

$$k_{tH,t3T} = 0,13 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$$

$$k_{t3T,tH} = 0,247 \times 10^{-1} \text{ h}^{-1}$$

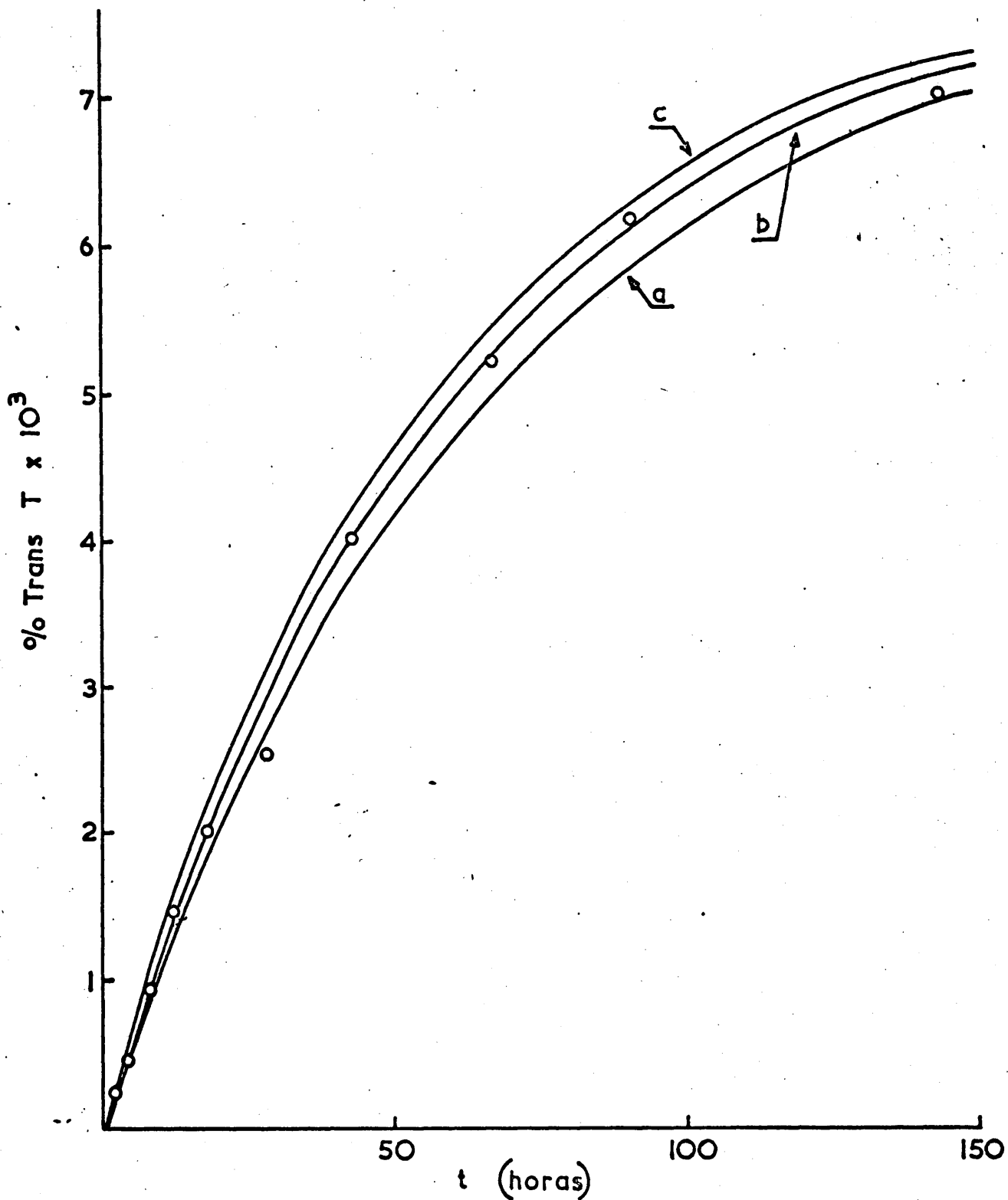


Figura 12.- Ajuste de los resultados experimentales de la reacción del trans 1,3-difenil-propeno en medio tritiado con los obtenidos teóricamente según el esquema  $\text{Trans H} \rightleftharpoons \text{Trans 3T} \rightleftharpoons \text{Trans 1T}$ .  
 Curva a:  $k_{tH,t3T} = 0,121 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$  y  $k_{t3T,tH} = 0,23 \times 10^{-1} \text{ h}^{-1}$   
 Curva b:  $k_{tH,t3T} = 0,13 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$  y  $k_{t3T,tH} = 0,247 \times 10^{-1} \text{ h}^{-1}$   
 Curva c:  $k_{tH,t3T} = 0,143 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$  y  $k_{t3T,tH} = 0,27 \times 10^{-1} \text{ h}^{-1}$

La relación entre estas constantes calculadas coinciden con la que se deduce a partir de las concentraciones experimentales de equilibrio según se expone a continuación.

En el equilibrio las velocidades directas e inversas para cualquier paso de la reacción deben ser iguales. Aplicando esta condición al esquema se obtiene

$$\left[ \text{Trans H} \right]_e k_{tH,t3T} = \left[ \text{Trans 3T} \right]_e k_{t3T,tH} \quad \text{I}$$

$$\left[ \text{Trans 3T} \right]_e \frac{1}{2} k_{tH,tH} = \left[ \text{Trans 1T} \right]_e k_{tH,tH}$$

de la ecuación anterior dividiendo por  $k_{tH,tH}$

$$\frac{1}{2} \left[ \text{Trans 3T} \right]_e = \left[ \text{Trans 1T} \right]_e \quad \text{II}$$

los subíndices "e" indican que las concentraciones son en el equilibrio.

De la expresión II y teniendo en cuenta

$$\left[ \text{Trans 1T} \right]_e + \left[ \text{Trans 3T} \right]_e = \left[ \text{Trans T} \right]_e$$

donde  $[\text{Trans T}]_e$  es la concentración medida experimentalmente.

Se deduce que

$$[\text{Trans } 3\text{T}]_e = 2/3 [\text{Trans T}]_e$$

que sustituido en I nos dá

$$\frac{[\text{Trans T}]_e}{3/2 [\text{Trans H}]_e} = \frac{k_{tH,t3T}}{k_{t3T,tH}}$$

El valor así deducido para la relación de constantes coincide con el obtenido a partir de los valores antes calculados ( $0,528 \times 10^{-4}$  y  $0,526 \times 10^{-4}$  respectivamente).

A partir de las constantes de velocidad de pseudo-primer orden podemos determinar las termoleculares:

$${}^3k_{tH,t3T} = 0,345 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ l}^2 \text{ moles}^{-2}$$

$${}^3k_{t3T,tH} = 0,211 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ l}^2 \text{ moles}^{-2}$$

El efecto isotópico se define como la relación entre las

constantes de velocidad de las moléculas tritiadas y de las que contienen hidrógeno, según esto:

$$\frac{{}^3k_{tH,t3T}}{{}^3k_{tH,tH}} = 0,20$$

$$\frac{{}^3k_{t3T,tH}}{1/2 {}^3k_{tH,tH}} = 0,24$$

#### 2.4.4. Estudio de la reacción del cis 1,3-difenil-propeno en medio tritiado.

Teniendo en cuenta las restricciones que impone el modelo de Ingold se llega al esquema de reacciones que figuran en la página 71.

De los apartados anteriores hemos podido deducir las siguientes constantes de velocidad de pseudo-primer orden  $k_{cH,tH}$  ;  $k_{tH,cH}$  ;  $k_{tH,t3T}$  ;  $k_{t3T,tH}$  ;  $k_{t3T,t1T}$  y  $k_{t1T,t3T}$  teniendo en cuenta los factores estadísticos debidos a la diferente disponibilidad de hidrógenos metilénicos y suponiendo los efectos iso-

tópicos secundarios nulos podemos deducir las constantes

$$k_{t3T,c1T} ; k_{c1T,t3T} ; k_{t1T,c3T} \text{ y } k_{c3T,t1T}$$

Aun así el problema sigue siendo formidable pues nos quedan ocho constantes de velocidad indeterminadas, por lo que antes de intentar un tanteo es preciso reducir el número de incógnitas.

Los resultados experimentales (pag. 64 y fig. 13) muestran un rápido crecimiento de Cis T que pasa por un máximo para luego descender rápidamente; este hecho indica que la reacción Cis H  $\rightleftharpoons$  Cis 3T no es despreciable, una formación rápida a partir de un producto Cis H que a su vez desaparece rápidamente es cinéticamente aceptable. Por otro lado la velocidad inicial de formación de Cis T es, dentro de los errores experimentales, igual a la de formación de Trans T (pag. 64) por lo tanto podemos escribir:

$$k_{cH,c3T} = k_{cH,t3T} \quad (I)$$

Siguiendo el modelo de Ingold estas constantes pueden ser expresadas en función de las constantes termoleculares.

$$k_{cH,c3T} = {}^3k_{cH,c3T} [\text{EtOT}] [\text{EtO}^-]$$

$$k_{cH,t3T} = {}^3k_{cH,t3T} [\text{EtOT}] [\text{EtO}^-]$$

De acuerdo con la suposición generalmente admitida de que reacciones análogas con parecida energía de activación deben presentar similares efectos isotópicos (64) se obtiene la igualdad:

$$\frac{{}^3k_{\text{cH,c3T}}}{{}^3k_{\text{cH,cH}}} = \frac{{}^3k_{\text{cH,t3T}}}{{}^3k_{\text{cH,tH}}} \quad (\text{II})$$

de donde se deduce, teniendo en cuenta las ecuaciones anteriores, que:

$${}^3k_{\text{cH,cH}} = {}^3k_{\text{cH,tH}}$$

teniendo en cuenta que

$$k_{\text{cH,cH}} = {}^3k_{\text{cH,cH}} \left[ \text{EtOH} \right] \left[ \text{EtO}^- \right]$$

$$k_{\text{cH,tH}} = {}^3k_{\text{cH,tH}} \left[ \text{EtOH} \right] \left[ \text{EtO}^- \right]$$

se deduce que la constante aparente (de pseudo-primer orden)  $k_{\text{cH,cH}}$  es igual a la  $k_{\text{cH,tH}}$  (cuyo valor se conoce de los apartados anteriores). A partir de este valor teniendo en cuenta los factores estadísticos correspondientes y suponiendo los efectos isotópicos secundarios nulos podemos asignar valores a las constantes de pseudo-primer orden  $k_{\text{c1T,c3T}}$  y  $k_{\text{c3T,c1T}}$ .

Por las mismas razones anteriormente expuestas se puede admitir la igualdad de los siguientes efectos isotópicos:

$$\frac{{}^3k_{cH,t3T}}{{}^3k_{cH,tH}} = \frac{{}^3k_{tH,c3T}}{{}^3k_{tH,cH}} \quad (\text{III})$$

Puesto que en esta expresión son conocidos los denominadores, la asignación de un valor para  ${}^3k_{cH,t3T}$  determina un valor correspondiente de  ${}^3k_{tH,c3T}$  y teniendo en cuenta la relación existente entre constantes aparentes de pseudo-primer orden y las termoleculares la dependencia indicada se mantiene igualmente para aquellas.

Por otra parte, admitiendo la igualdad de efectos isotópicos, en las reacciones  $\text{Cis } 3T \rightleftharpoons \text{Cis H}$ ,  $\text{Trans } 3T \rightleftharpoons \text{Cis H}$  y  $\text{Cis } 3T \rightleftharpoons \text{Trans H}$  tenemos que las constantes de velocidad correspondientes termoleculares están ligadas por la siguiente expresión

$$\frac{{}^3k_{c3T,cH}}{{}^3k_{cH,cH}} = \frac{{}^3k_{t3T,cH}}{{}^3k_{tH,cH}} = \frac{{}^3k_{c3T,tH}}{{}^3k_{cH,tH}} \quad (\text{IV})$$

como las constantes de velocidad termoleculares que figuran en los denominadores son conocidas, es suficiente la determinación

de una constante termolecular cualquiera de las que aparecen en los numeradores y consecuentemente para las de pseudo-primer orden.

De acuerdo con todo lo anteriormente expuesto la resolución del esquema cinético se reduce a la determinación de dos constantes de velocidad  $k_{cH,c3T}$  y  $k_{c3T,cH}$ .

Para la resolución práctica del problema cinético se ha procedido del siguiente modo: Las doce constantes de velocidad que se deducen de los epígrafes anteriores se mantienen fijas. De la pendiente inicial de la curva que se obtiene representando Cis T frente al tiempo se deduce un valor aproximado para  $k_{cH,c3T}$  y de esta, según las relaciones anteriormente deducidas (I y III) valores para  $k_{cH,t3T}$  y  $k_{tH,c3T}$ . A continuación se le atribuye a la constante  $k_{c3T,cH}$  un cierto valor a partir del cual mediante la expresión IV deducimos valores para  $k_{t3T,cH}$  y  $k_{c3T,tH}$ .

Aplicando el método de cálculo descrito en el epígrafe 2.2.6.3. a las constantes de velocidad así obtenidas, las concentraciones teóricas de Trans T y Cis T se comparan con los resultados experimentales y se procede a variar las constantes de velocidad  $k_{cH,c3T}$  y  $k_{c3T,cH}$ , así como las que de ellas se deducen según I, III y IV, hasta encontrar los valores de estas que mejor concuerdan con los datos experimentales.

Es preciso mencionar que ha sido necesario modificar la constante  $k_{tH,t3T}$ , obtenida en el caso anterior (reacción Trans H  $\rightarrow$  Trans 3T) de un valor de  $0,13 \times 10^{-5}$  hasta hacerle tomar un valor de  $0,19 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$ . Teniendo en cuenta que esta constante tiene influencia cuando prácticamente se ha llegado al equilibrio cis  $\rightleftharpoons$  trans, o sea cuando prácticamente el esquema nos queda reducido al anterior, la diferencia obtenida se debe probablemente a errores experimentales. Se ha observado que la constancia de temperatura del termostato se reduce sensiblemente para periodos de trabajo largos (mayores de 24 horas) que es el caso en que nos encontramos. Este hecho, sobradamente conocido, puede explicar estas discrepancias.

Las curvas deducidas teóricamente que mejor se ajustan a los datos experimentales, así como éstos, se encuentran en las figuras 13 y 14. Los valores de las constantes de velocidad de pseudo-primer orden utilizadas para la obtención de dichas curvas se encuentran en la tabla siguiente

$$k_{cH,c3T} = k_{cH,t3T} = 0,28 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$$

$$k_{c3T,cH} = k_{c3T,tH} = 0,8 \times 10^{-1} \text{ h}^{-1}$$

$$k_{c3T,cH} = 0,24 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$$

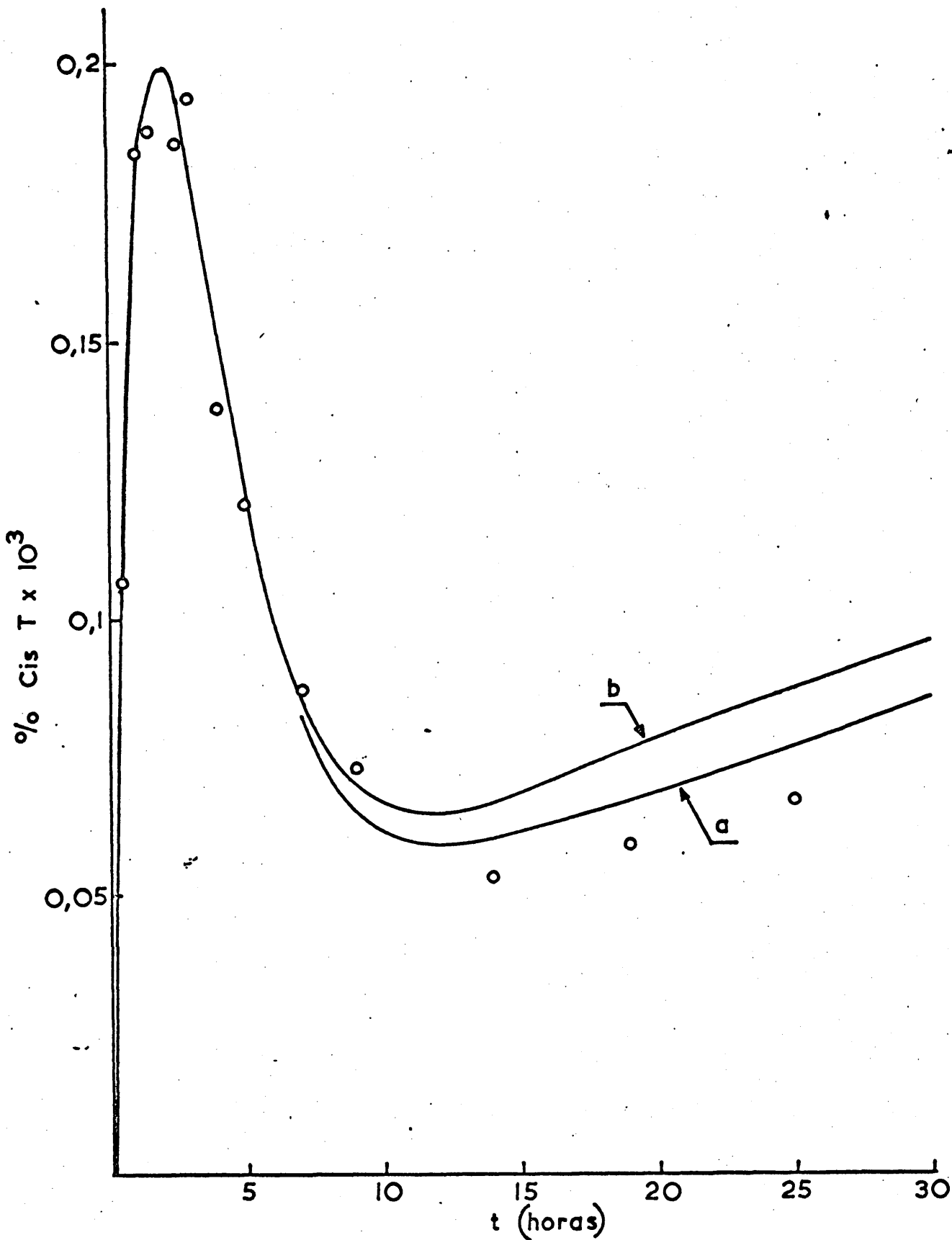


Figura 13.- Ajuste de los resultados experimentales<sup>(o)</sup> en el Cis T de la reacción del Cis 1,3-difenil-propeno en medio tritiado con los obtenidos teóricamente según el modelo de Ingold.  
 Curva a:  $k_{tH, t3T} = 0,13 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$   
 Curva b:  $k_{tH, t3T} = 0,19 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$

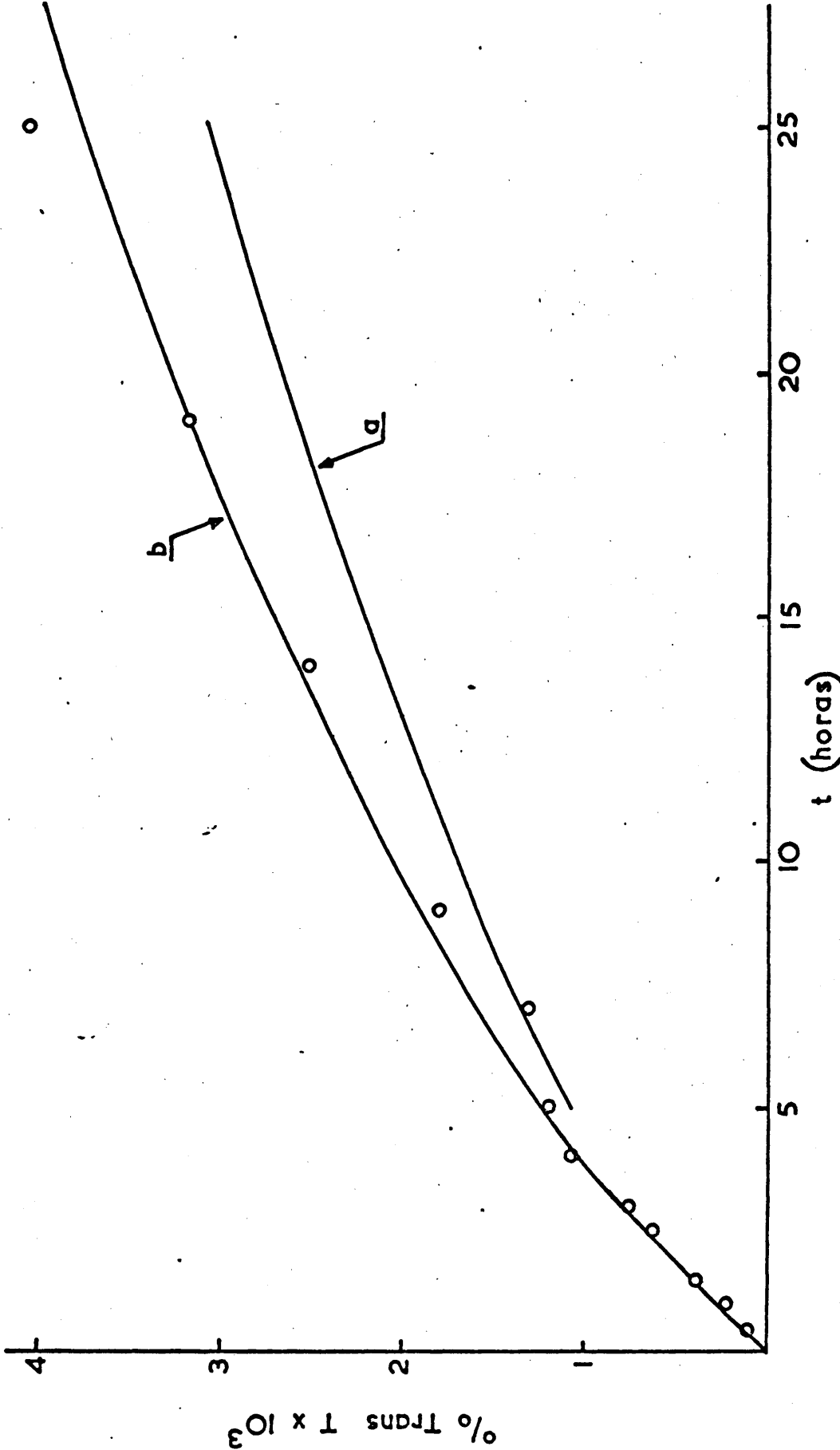


Figura 14.- Ajuste de los resultados experimentales en Trans T de la reacción del Cis 1,3-difenil-propeno en medio tritiado con los obtenidos teóricamente según el modelo de Ingold.

Curva a:  $k_{tH}, t_{3T} = 0,13 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$

Curva b:  $k_{tH}, t_{3T} = 0,19 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$

$$k_{tH,c3T} = 0,705 \times 10^{-7} \text{ h}^{-1}$$

$$k_{tH,t3T} = 0,19 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$$

$$k_{t3T,tH} = 0,361 \times 10^{-1} \text{ h}^{-1}$$

$$k_{cH,tH} = k_{c1T,t3T} = k_{c1T,c3T} = 0,6 \text{ h}^{-1}$$

$$k_{c3T,c1T} = k_{c3T,t1T} = 0,3 \text{ h}^{-1}$$

$$k_{tH,cH} = k_{t1T,c3T} = 0,135 \times 10^{-1} \text{ h}^{-1}$$

$$k_{t3T,c1T} = 0,675 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$$

$$k_{t1T,t3T} = 0,203 \text{ h}^{-1}$$

$$k_{t3T,t1T} = 0,1015 \text{ h}^{-1}$$

De donde, teniendo en cuenta las concentraciones de etanol, etanol-O-t y etóxido sódico se deduce fácilmente los siguientes efectos isotópicos:

$$\frac{{}^3k_{cH,c3T}}{{}^3k_{cH,cH}} = 0,145$$

$$\frac{{}^3k_{c3T,cH}}{{}^3k_{cH,cH}} = 0,266$$

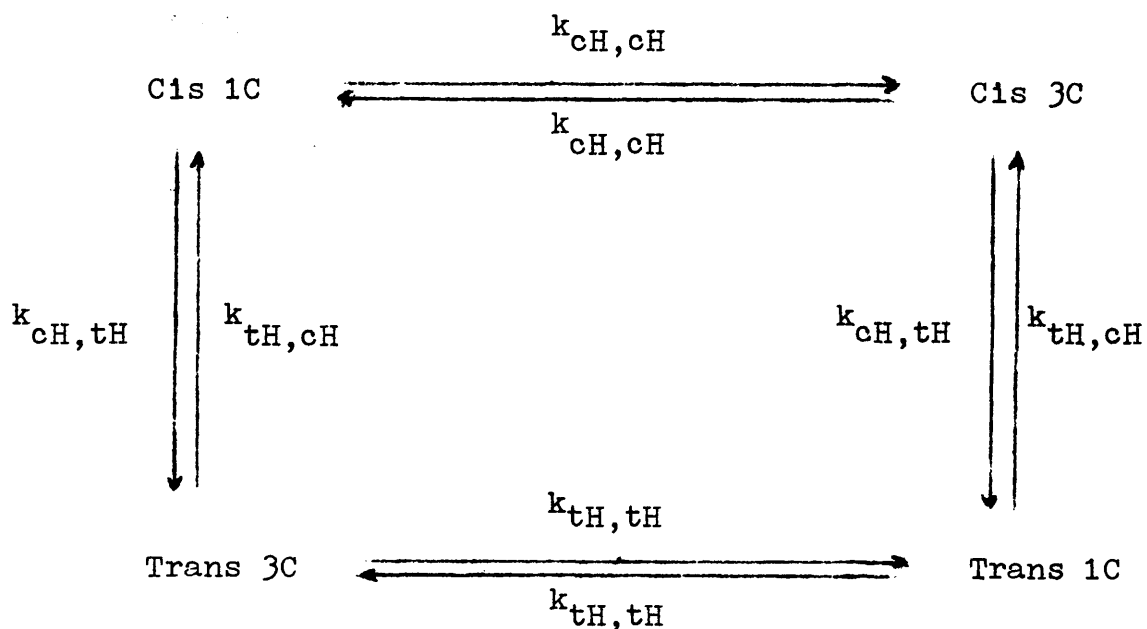
La conclusión mas importante que se deduce de estos experimentos es que para ajustar los datos experimentales mediante el mecanismo B-S<sub>E</sub>2' de Ingold es necesario incluir un valor para la constante de velocidad  ${}^3k_{cH,c3T}$  muy próximo o igual a la de la constante  ${}^3k_{cH,t3T}$  con lo que de acuerdo con la expresión II nos lleva a la conclusión de que

$$k_{cH,cH} = k_{cH,tH}$$

#### 2.4.5. Reacciones del cis 1,3-difenil-propeno-1-<sup>14</sup>C

Esta reacción ha sido estudiada en estos laboratorios previamente (23). La razón que nos ha inducido a reconsiderarla es que en su estudio se había supuesto que la constante de velocidad  $k_{cH,cH}$  tiene un valor muy pequeño, contradictoriamente a lo que se deduce del apartado anterior.

El esquema de reacciones que se deduce del modelo de Ingold es el siguiente:



donde las constantes de velocidad que intervienen han sido determinadas previamente (epígrafes 2.3.1. y 2.3.2.).

Las ecuaciones cinéticas correspondientes se han integrado de la manera usual para dos casos extremos  $k_{cH,cH} = 0$  y  $k_{cH,cH} = k_{cH,tH}$ . Los resultados teóricos para las concentraciones (Cis-3C + Trans 3C) frente al tiempo se han representado junto con los datos experimentales (\*) en la figura 15.

Se deduce de estos datos que el suponer una constante de velocidad  $k_{cH,cH}$  igual o próxima a la  $k_{cH,tH}$  es incompatible con los resultados experimentales, en desacuerdo con las conclusiones del epígrafe anterior.

(\*) Obtenidos de (23) y suponiéndoles un error de  $\pm 5\%$  de acuerdo con la técnica experimental usada.

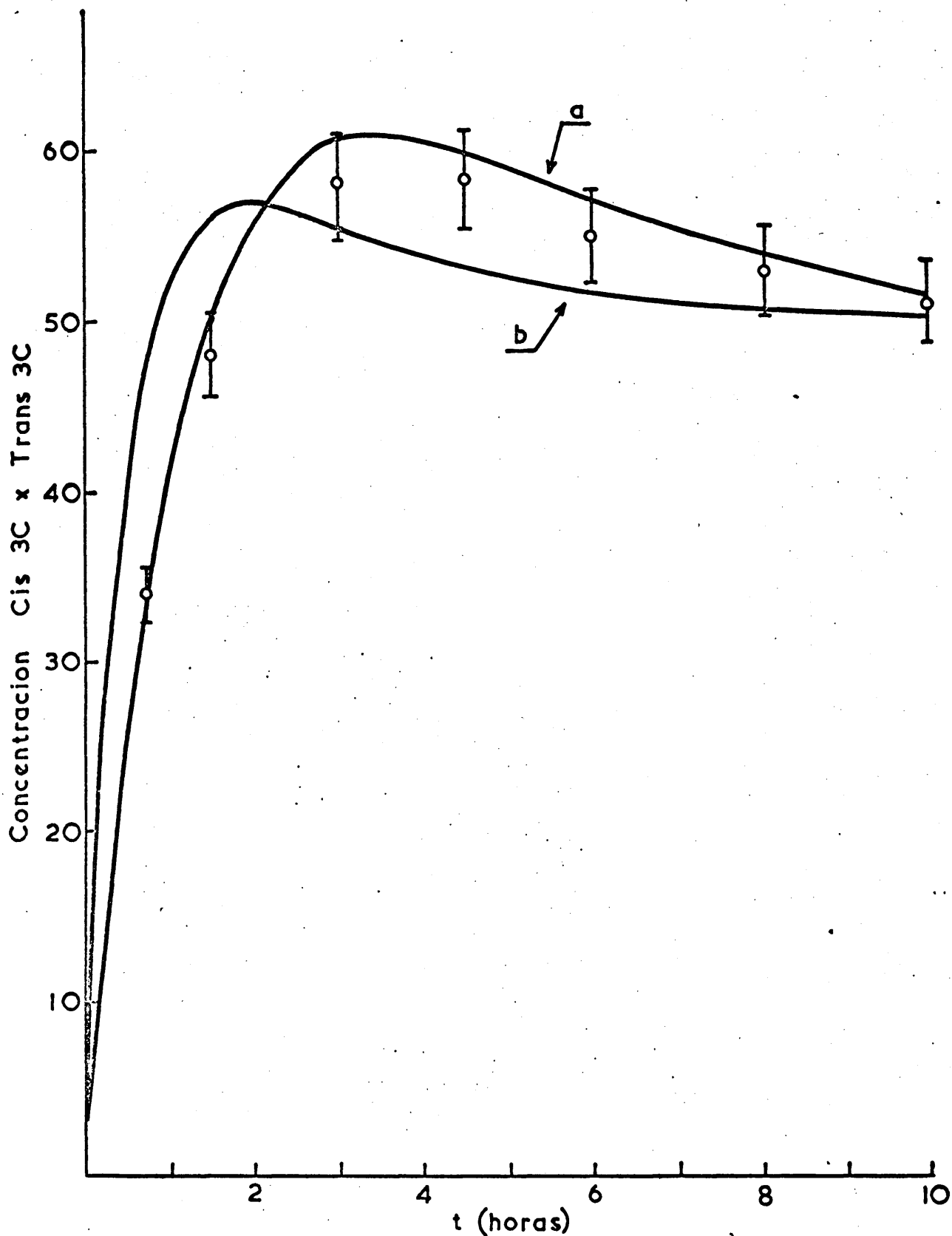


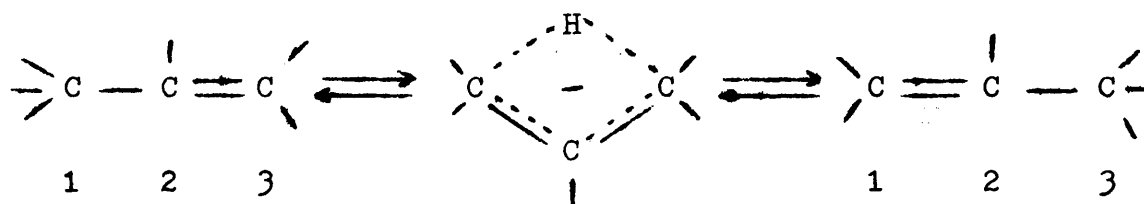
Figura 15.- Ajuste de los resultados experimentales<sup>(b)</sup> de la reacción del Cis 1,3-difenil-propeno-1-<sup>14</sup>C con las curvas teóricas obtenidas según el modelo de Ingold.

Curva a:  $k_{cH,cH} = 0$

Curva b:  $k_{cH,cH} = k_{cH,tH}$

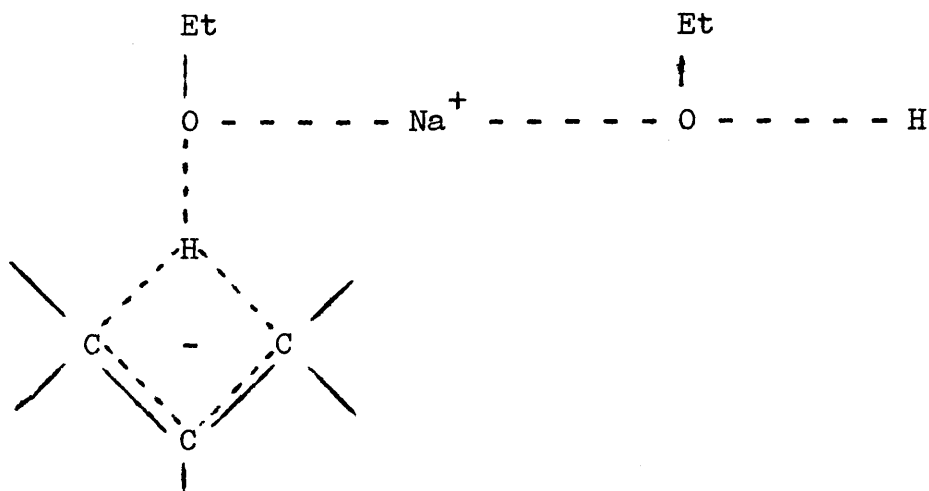
2.5. APLICACION DEL MECANISMO DE CRAM A LOS RESULTADOS EXPERI-  
MENTALES.

El mecanismo de Cram (65) puede escribirse:



es decir la reacción transcurre a través de un producto inter-  
medio de naturaleza carbaniónica.

En el medio de reacción utilizado por nosotros es proba-  
ble que el carbanión exista como par iónico de contacto que  
puede formularse como



aunque su geometría detallada queda fuera del propósito de es-  
te estudio.

El esquema de la figura 16 página 93 en que se presentan los posibles productos de la reacción de Cis 1,3-difenil-propeno en un medio prototrópico dioxano + etanol + etanol-O-t + etóxido sódico se ha deducido teniendo en cuenta las consideraciones siguientes:

1.- Ha sido establecido (34 - 66) que los carbaniones alílicos formados como productos intermedios transitorios, mantienen la geometría impuesta por las olefinas de que proceden un tiempo suficiente, por resistir la rotación (\*) alrededor de sus dobles enlaces parciales.

2.- Del párrafo anterior se deduce que los carbaniones presentan isomería cis-trans. En nuestro caso tendremos los isómeros geométricos siguientes: tt, cc, ct y tc, los dos últimos son equivalentes en ausencia de un trazador radiactivo en posición adecuada.

3.- El enlace  $C_1 - C_2$  de la olefina presenta libre giro, pudiendo por lo tanto cada isómero del sustrato formar dos carbaniones diferentes. Su velocidad de formación dependerá, según la regla de Hammond (68) de su estabilidad relativa. Si

---

(\*) Un cálculo de Hückel para el 1,3-difenil-alil anión da 27 Kcal/mol como barrera rotacional (67).

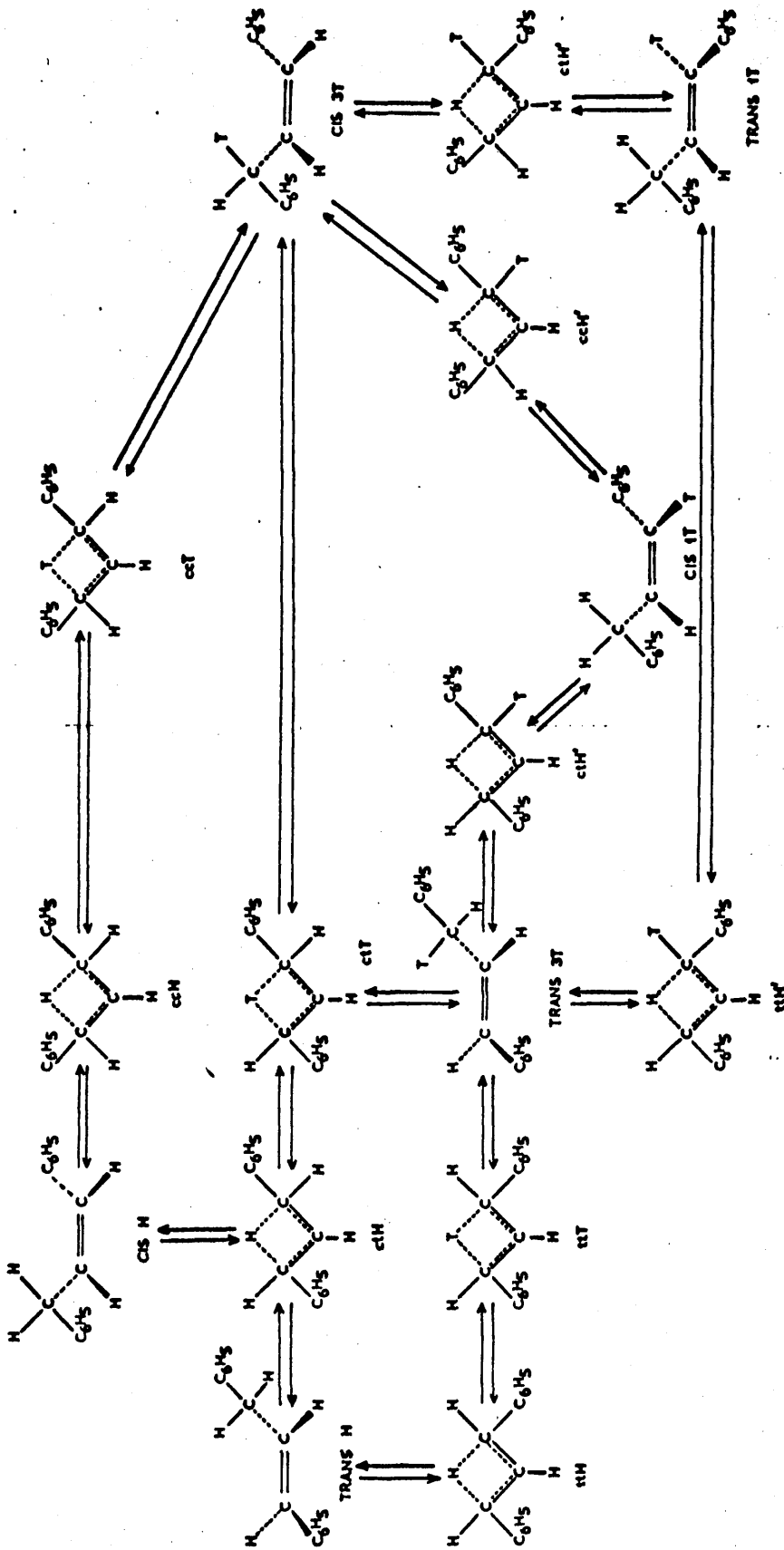
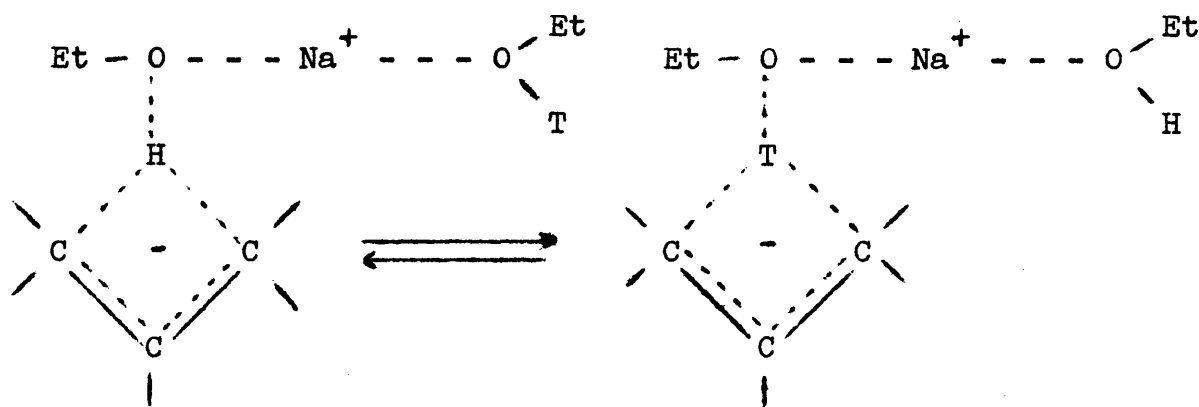


Figura 16.- Esquema de reacciones del 1,3-difenil-propeno en medio catalítico tritiado según el mecanismo de Cram.

existe tritio unido al C-1 del sustrato el número de carbaniones que pueden formarse aumenta a cuatro, dos con hidrógeno y dos con tritio en el puente.

4.- Debido a la elevada intramolecularidad observada en determinados casos (24, 25 y 26) se postula que en el carbanión el hidrógeno (tritio) del puente procede del carbono C-1 y luego es capaz de intercambiarse con el medio de reacción mediante rotación del par iónico, según:



5.- Cada carbanión puede dar lugar a la formación de dos productos, si los carbaniones son simétricos (cc y tt) ambos productos son idénticos. La introducción de tritio o C-14 en posición adecuada (rompiendo la simetría) elimina esta identidad.

6.- Las constantes de velocidad utilizadas pueden agrupar

se como sigue:

a) Constantes de velocidad aparentes experimentales: son las que se refieren a transformaciones observables experimentalmente, por ejemplo las correspondientes a la transformación  $\text{cis H} \rightleftharpoons \text{trans H}$ .

b) Constantes de velocidad según el modelo de Cram que podemos subdividir en: constantes de velocidad de formación de carbaniones, constantes de velocidad de intercambio de hidrógeno (o tritio) de los carbaniones con el medio y constantes de colapso de los carbaniones para dar productos. Según se deduce de los puntos anteriores las dos primeras corresponden a procesos bimoleculares en que toma parte la base y su ácido conjugado respectivamente. Las últimas constantes son unimoleculares.

Los experimentos se han realizado manteniendo constante la concentración de la base y su ácido conjugado. Mientras que en los experimentos realizados con etanol no se altera la concentración de éste durante el proceso, al utilizar etanol-O-t se produce una incorporación de tritio del etanol-O-t a la olefina, sin embargo en el equilibrio esta incorporación representa una fracción muy pequeña del tritio existente en el medio (del orden de  $10^{-4}$ ) pudiéndose por lo tanto considerar constan

te la concentración de etanol-O-t sin dar lugar a errores detectables experimentalmente.

Basándonos en lo anterior estas constantes bimoleculares se expresan como constantes de pseudo-primer orden en las que queda englobada la concentración de la base o su ácido conjugado:

Formación

$$k = {}^2k \left[ \text{EtO}^- \right]$$

Intercambio hidrógeno por tritio

$$k = {}^2k \left[ \text{EtOT} \right]$$

Intercambio tritio por hidrógeno

$$k = {}^2k \left[ \text{EtOH} \right]$$

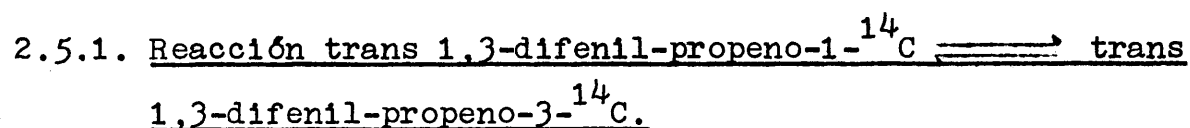
Aquí como a lo largo de la discusión posterior se indicarán como  ${}^2k$  las constantes bimoleculares.

La introducción de esta simplificación facilita enormemente la resolución de las ecuaciones diferenciales cinéticas.

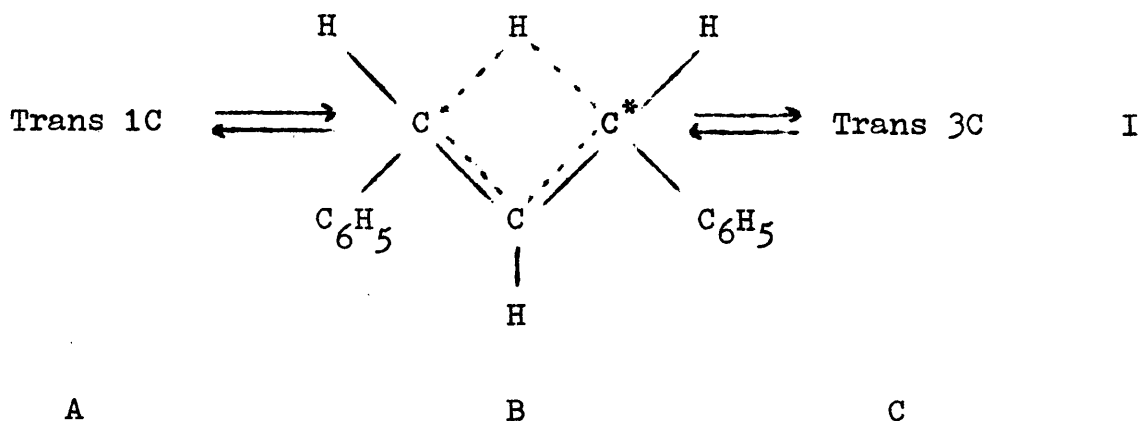
Para la resolución del citado esquema de la página 93 se procede de manera análoga a la expuesta anteriormente (pág. 74) resolución de esquemas parciales y su extensión gradual hasta

completar el esquema. La aplicación de la condición de estado estacionario a los intermedios carbaniónicos permite una serie de simplificaciones (ver apéndices I, II y III) que facilitan extraordinariamente el cálculo matemático, discutiéndose en cada caso la validez de su aplicación.

Los carbaniones se identifican según su isomería e isótopo de hidrógeno que forma el puente; así ttT significa que es un carbanión trans-trans y que tiene un átomo de tritio en el puente; cuando el tritio se encuentra fuera del puente se identifica con una prima. Se ha prescindido de la posibilidad de doble trititación en carbaniones y olefinas por las razones expuestas anteriormente (pág. 69). Los subíndices de las constantes hacen referencia a los productos inicial y final relacionados por la mencionada constante.



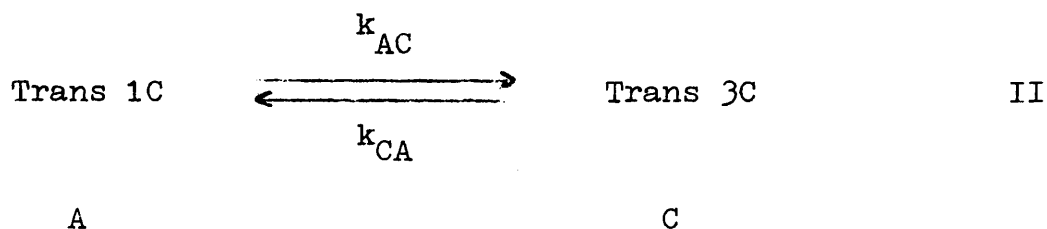
De acuerdo con el mecanismo de Cram el esquema de esta reacción es:



Esta reacción representa el cambio de posición del doble enlace en el trans 1,3-difenil-propeno a través de un producto intermedio (B), el carbanión ttH, en el que los enlaces 1-2 y 2-3 presentan configuración trans. Para distinguir los compuestos A y C, químicamente idénticos, se utiliza C-14 como trazador radiactivo. Se ha prescindido de la reacción que conduce al isómero cis, a través del carbanión de configuración cis-trans, puesto que las concentraciones de este isómero durante el curso de la reacción (pág. 62) no afectan a los resultados experimentales.

La reacción I no aparece en el esquema general; pero a partir de ella podemos deducir varias constantes de velocidad que allí figuran. Suponiendo nulos los efectos isotópicos debidos al C-14 y utilizando las constantes de velocidad de pseudo-primer orden podemos hacer las siguientes consideraciones.

Si el carbanión ttH cumple la condición de estado estacionario podemos aplicar los resultados deducidos del apendice I (pág.161) en el que se demuestra que la reacción es cinéticamente equivalente a una transformación directa



en que las constantes de velocidad aparentes ( $k_{AC}$  y  $k_{CA}$ ) se expresan en función de las del esquema I según

$$k_{AC} = \frac{k_{BC} k_{AB}}{k_{BA} + k_{BC}} \quad \text{y} \quad k_{CA} = \frac{k_{CB} k_{BA}}{k_{BA} + k_{BC}}$$

Dada la identidad de los productos inicial y final las constantes de velocidad de colapso del carbanión hacia Trans 1C y Trans 3C serán iguales si excluimos los efectos isotópicos.

$$k_{BA} = k_{BC}$$

con lo que obtendremos

$$k_{AC} = \frac{1}{2} k_{AB} \quad \text{y} \quad k_{CA} = \frac{1}{2} k_{CB}$$

Como las constantes de velocidad de formación de carbanión  $k_{AB}$  y  $k_{CB}$  a partir de productos químicamente iguales deben ser idénticos, llegamos a la igualdad

$$k_{AC} = k_{CA}$$

que también puede deducirse directamente del esquema II

De lo anterior se concluye que es posible aplicar a la reacción I la solución hallada para dos componentes (epígrafe 2.2.6.1.) de forma análoga a la resolución del modelo de Ingold (epígrafe 2.4.2. pág. 76).

Representando la función  $\frac{x_e}{a} \ln \frac{x_e}{x_e - x}$  frente al tiempo (figura 11) se obtiene el valor de la constante  $k_{AC} = 0,203 \text{ h}^{-1}$  y a partir de ella podemos calcular la constante de velocidad de formación del carbanión  $k_{AB}$

$$k_{AB} = 2k_{AC} = 0,406 \text{ h}^{-1}$$

Las constantes de velocidad de colapso del carbanión no son calculables; pues desaparecen de las expresiones cinéticas si se cumple la condición de estado estacionario.

La validez de esta suposición se ha confirmado por la in-

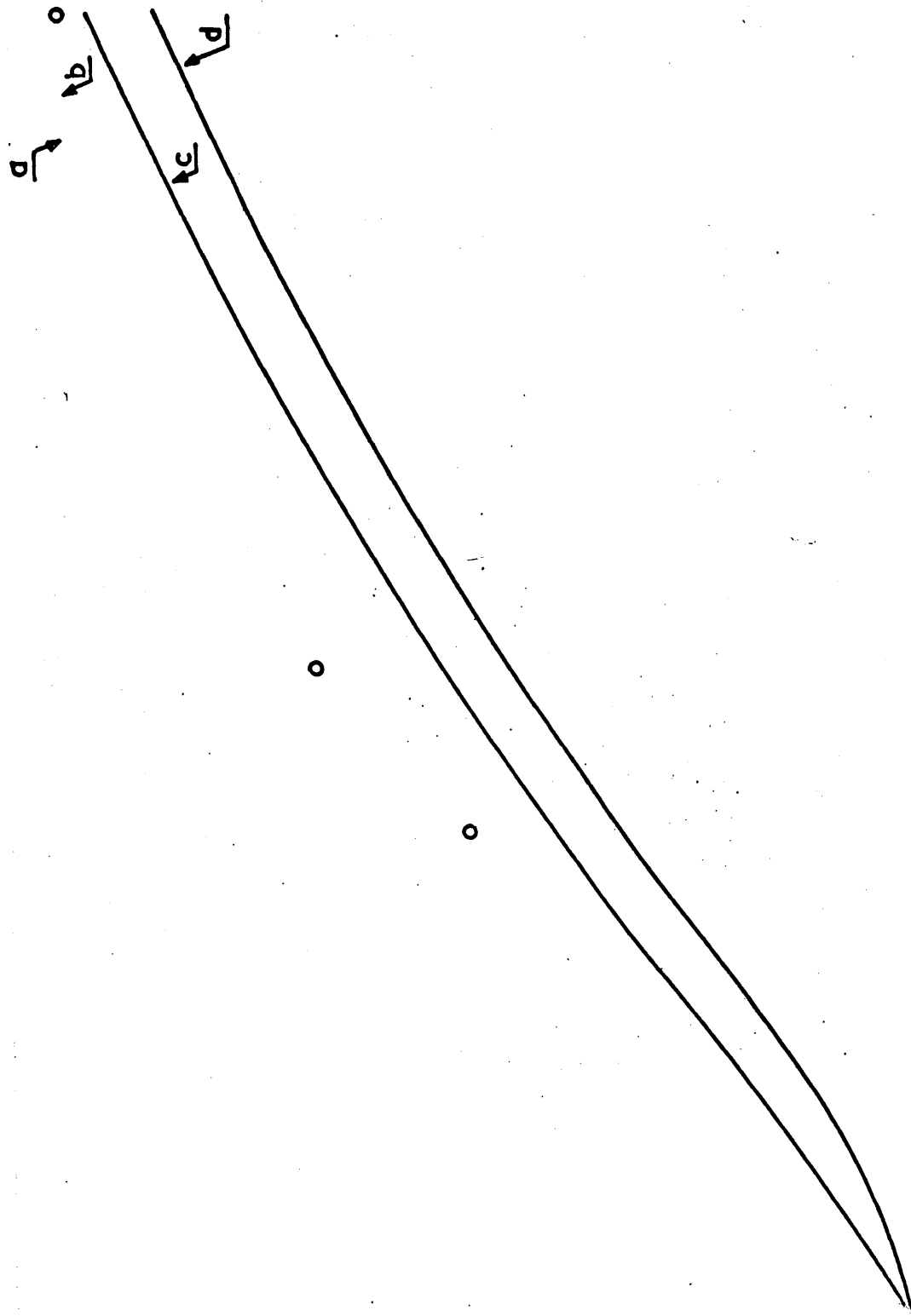
tegración de las ecuaciones diferenciales correspondientes al esquema I según el método descrito en 2.2.6.3. para distintos valores de la relación  $k_{\text{colapso}}/k_{\text{formación}}$ , cuya correlación con los datos experimentales y los deducidos aplicando la condición de estado estacionario se representan en la figura 17

Es suficiente que la relación  $k_{\text{colapso}}/k_{\text{formación}}$  sea superior a 100 para que el error cometido sea del orden del experimental, según se pone de manifiesto en los datos de la tabla siguiente, en que se expresa la variación del porcentaje de Trans 3C en la mezcla de reacción para una velocidad de formación del carbanión ttH de  $0,406 \text{ h}^{-1}$

Tiempo (horas)	Esquema I		Esquema II	Experimentales
	$\frac{k_{\text{colapso}}}{k_{\text{formación}}} = 100$	$\frac{k_{\text{colapso}}}{k_{\text{formación}}} = 1000$		
0,25	4,58	4,80	4,83	4,8
0,50	8,9	9,16	9,18	8,8
0,75	12,9	13,1	13,1	13,6
1,00	16,4	16,7	16,7	18,3
1,25	19,7	19,9	19,9	20,0
1,50	22,6	22,8	22,8	22,7
1,75	25,2	25,4	25,4	----
2,00	27,6	27,8	27,8	26,2

20

% Trans 3C  
10



t (horas)	0,25	0,5	0,75	1	1,25	1,5	1,75	2
-----------	------	-----	------	---	------	-----	------	---

Figura 17.- Reacción Trans 1C  $\rightleftharpoons$  tth  $\rightleftharpoons$  Trans 3C

Cúvra a: obtenida con el modelo de estado estacionario y con el modelo completo de Cram para  $k_{colapso}/k_{formación} = 1000$ . (Ambos casos se superponen).

Cúvras b, c y d: obtenidas para el modelo completo de Cram para  $k_{colapso}/k_{formación} = 100$ , 10 y 5 respectivamente.

(o) PUNTOS EXPERIMENTALES

La correlación entre los datos experimentales y los teóricos deducidos según las distintas expresiones cinéticas y los valores de las constantes mencionadas se representan en la figura 17.

Teniendo en cuenta que la relación  $k_{\text{colapso}}/k_{\text{formación}}$  puede estimarse a grosso modo en  $10^{10}$  (calculadas aplicando la distribución de Boltzmann y suponiendo que el carbanión excede en 15 Kcal/mol su energía libre a la del isómero trans) se concluye que en nuestras condiciones experimentales podemos sustituir un esquema del tipo I en otro cinéticamente equivalente como el II, en el que no figura el carbanión.

De lo anteriormente expuesto se deduce que en estas condiciones los mecanismos de Cram e Ingold son equivalentes desde el punto de vista cinético.

Resumiendo, la constante de velocidad de pseudo-primer orden, de formación del carbanión ttH a partir del trans 1,3-difenil-propeno es igual a

$$k_{\text{tH,ttH}} = 0,406 \text{ h}^{-1}$$

La constante bimolecular correspondiente de Cram  ${}^2k_{\text{tH,ttH}}$  se deduce según

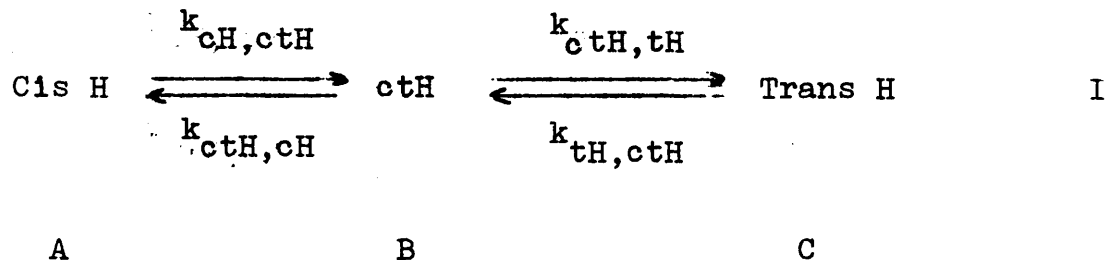
$$k_{\text{tH,ttH}} = {}^2k_{\text{tH,ttH}} [\text{EtO}^-]$$

siendo igual a

$$^2k_{tH,ttH} = 0,3123 \text{ l h}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

### 2.5.2. Reacción de isomerización del 1,3-difenil-propeno

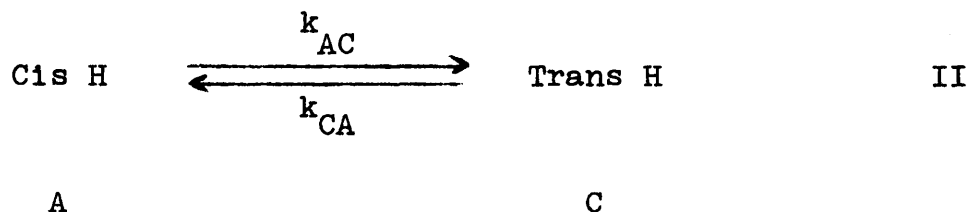
Según el esquema general (pág. 93) esta reacción puede escribirse:



El esquema I describe la conversión del cis 1,3-difenil-propeno a trans 1,3-difenil-propeno según el mecanismo de Cram. El carbanión intermedio ctH presenta configuración cis y trans en sus enlaces 1-2 y 2-3 y según que el hidrógeno del puente colapse hacia un extremo u otro de la triada alílica el producto será Cis H o Trans H. También se forman los carbaniones cCH y tTH en esta reacción que no deben considerarse en el esquema I; pues no conducen a reacciones observables al colapsar únicamente hacia el isómero del cual proceden.

Igual que anteriormente usaremos las constantes de pseudo-primer orden en la siguiente discusión.

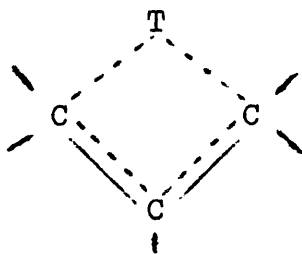
Análogamente al caso anterior hemos aplicado la condición de estado estacionario al carbanión (apéndice I) obteniendo una expresión para la transformación global



en que las constantes de velocidad  $k_{AC}$  y  $k_{CA}$  pueden expresarse en función de las que aparecen en el esquema I como

$$k_{AC} = \frac{k_{BC} k_{AB}}{k_{BA} + k_{BC}} \quad \text{y} \quad k_{CA} = \frac{k_{CB} k_{BA}}{k_{BA} + k_{BC}}$$

En este caso no hay, en principio, razón alguna para considerar que las velocidades de colapso del carbanión hacia Cis y Trans 1,3-difenil-propeno sean iguales, sin embargo hemos encontrado para el carbanión ctT



que ambas velocidades de colapso resultan ser iguales o al menos muy próximas (epígrafe 2.5.4. pág.114). La sustitución del tritio por hidrógeno no debe alterar esta relación por lo que de las expresiones anteriores se deduce para  $k_{BA} = k_{BC}$

$$k_{AC} = \frac{1}{2} k_{AB} \quad \text{y} \quad k_{CA} = \frac{1}{2} k_{CB}$$

Representando  $\frac{x_e}{a} \ln \frac{x_e}{x_e - x}$  frente al tiempo (fig. 10) la pendiente de la recta resulta igual a  $k_{AC}$  y de esta y de la concentración en el equilibrio se calcula  $k_{CA}$  (epígrafe 2.2.6.1.) Los valores encontrados de  $k_{AC}$  y  $k_{CA}$  y los hallados a partir de ellos para  $k_{AB}$  y  $k_{CB}$  son:

$$k_{AC} = 0,6 \text{ h}^{-1}$$

$$k_{CA} = 0,135 \times 10^{-1} \text{ h}^{-1}$$

$$k_{AB} = 1,2 \text{ h}^{-1}$$

$$k_{CB} = 0,27 \times 10^{-1} \text{ h}^{-1}$$

La constante de velocidad de colapso queda indeterminada como en la reacción anterior y cualquiera de los modelos da resultados prácticamente idénticos si en el esquema I,  $k_{\text{colapso}} / k_{\text{formación}} \gg 1.000$  (figura 18)

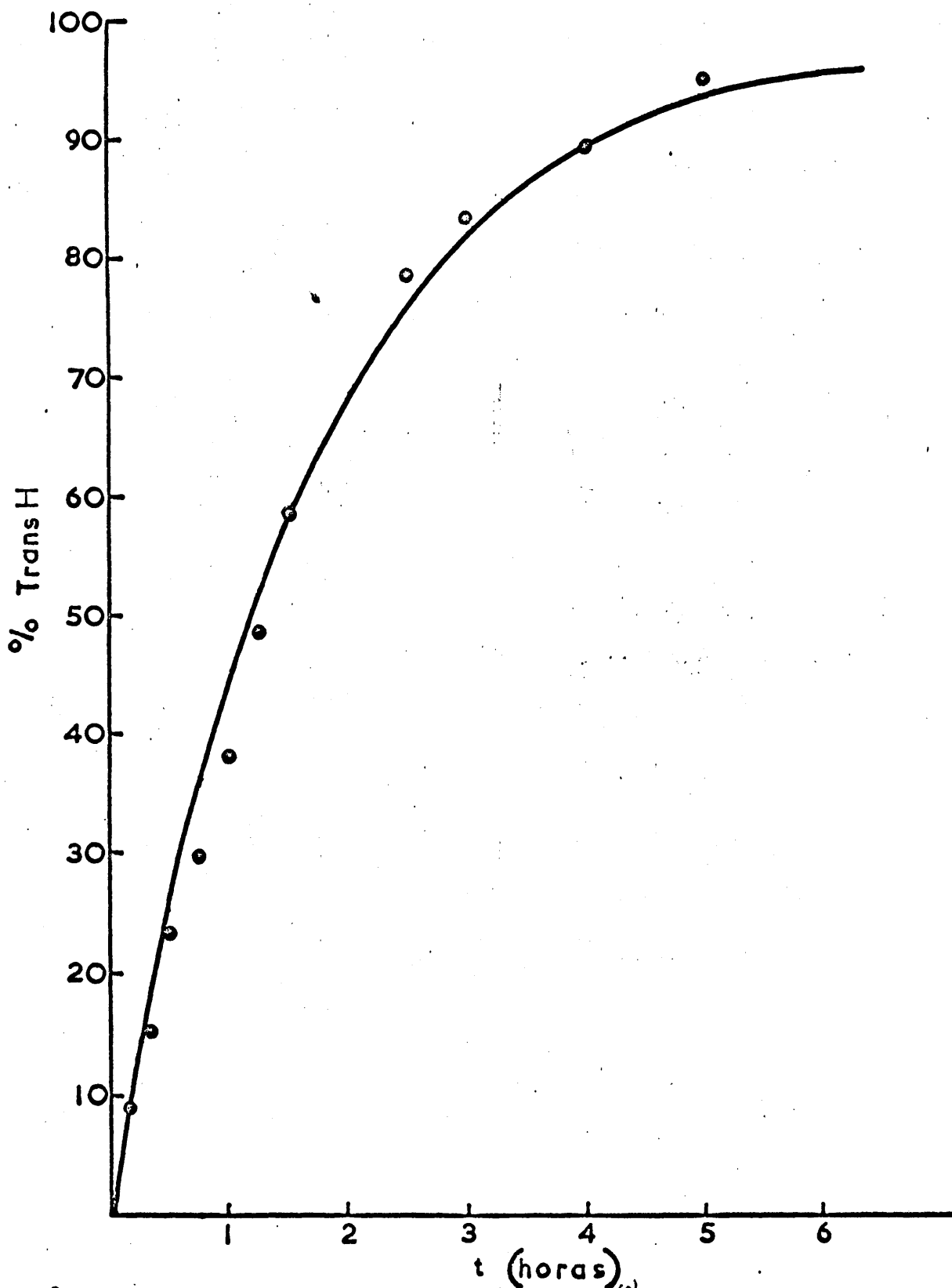


Figura 18.- Ajuste de los resultados experimentales<sup>(6)</sup> de la reacción del Cis 1,3-difenil-propeno en medio<sup>v</sup> tritiado con la curva obtenida teóricamente del esquema  $\text{Cis H} \rightleftharpoons \text{ctH} \rightleftharpoons \text{Trans H}$  para  $k_{\text{ctH, cH}} = k_{\text{ctH, tH}} = 1000k_{\text{cH, ctH}}$

En la tabla siguiente se comparan los valores de la concentración de Trans H obtenidos de integrar las ecuaciones diferenciales del esquema I por el método descrito en 2.2.6.3 con los obtenidos mediante la resolución del esquema II

Tiempo (horas.)	% Trans H	
	Mecanismo carbaniónico $k_{\text{colapso}}/k_{\text{formación}} =$ 1.000	Mecanismo directo
0,5	25,81	25,83
1,0	44,82	44,84
1,5	58,80	58,83
2,0	69,09	69,13
2,5	76,66	76,70
3,0	82,23	82,27
3,5	86,33	86,37
4,0	89,34	89,39
4,5	91,56	91,61
5,0	93,19	93,24

Por esto en este caso también los mecanismos de Cram e Ingold son cinéticamente equivalentes.

Resumiendo, las constantes de velocidad de pseudo-primer

orden de formación del carbanión ctH a partir de cis y trans 1,3-difenil-propeno tienen los valores

$$k_{cH,ctH} = 1,2 \text{ h}^{-1}$$

$$k_{tH,ctH} = 0,27 \times 10^{-1} \text{ h}^{-1}$$

Las constantes bimoleculares de formación correspondientes al modelo de Cram resultan iguales a

$${}^2k_{cH,ctH} = 0,923 \text{ h}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$$

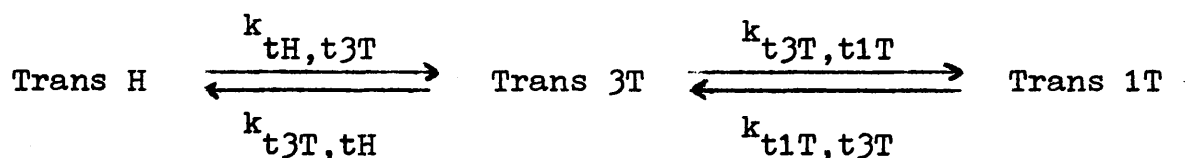
$${}^2k_{tH,ctH} = 0,208 \times 10^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$$

### 2.5.3. Reacciones del trans 1,3-difenil-propeno en medio tritiado.

El esquema de reacciones del trans 1,3-difenil-propeno en medio catalítico tritiado que se deduce al aplicar el mecanismo de Cram (epígrafe 2.5.) está representado en la figura 16 página 93. Las cantidades de Cis H y Cis T medidas experimentalmente son, referidas porcentualmente a Trans H y Trans T respectivamente, muy pequeños (como máximo del orden de los errores experimentales) por lo que está justificado el

no considerarlas, reduciendo así el esquema al de la figura 19.

Aplicando la condición de estado estacionario, a los carboniones implicados  $t_{tT}$ ,  $t_{tH}$  y  $t_{tH'}$  se obtiene (apéndices I y II) que el sistema es cinéticamente equivalente a



donde las constantes de velocidad aparentes vendrán expresadas en función de las de pseudo-primer orden según las fórmulas de los apéndices I y II.

Este modelo cinético es equivalente al utilizado para esta reacción en el mecanismo B-S<sub>E</sub>2' y de él conocemos los valores de las constantes de velocidad aparente que mejor ajustan con los valores experimentales,

$$k_{t_{H},t_{3T}} = 0,13 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$$

$$k_{t_{3T},t_H} = 0,247 \times 10^{-1} \text{ h}^{-1}$$

$$k_{t_{3T},t_{1T}} = 0,1015 \text{ h}^{-1}$$

$$k_{t_{1T},t_{3T}} = 0,203 \text{ h}^{-1}$$

Considerando sólo la reacción  $\text{Trans H} \rightleftharpoons \text{Trans 3T}$  y

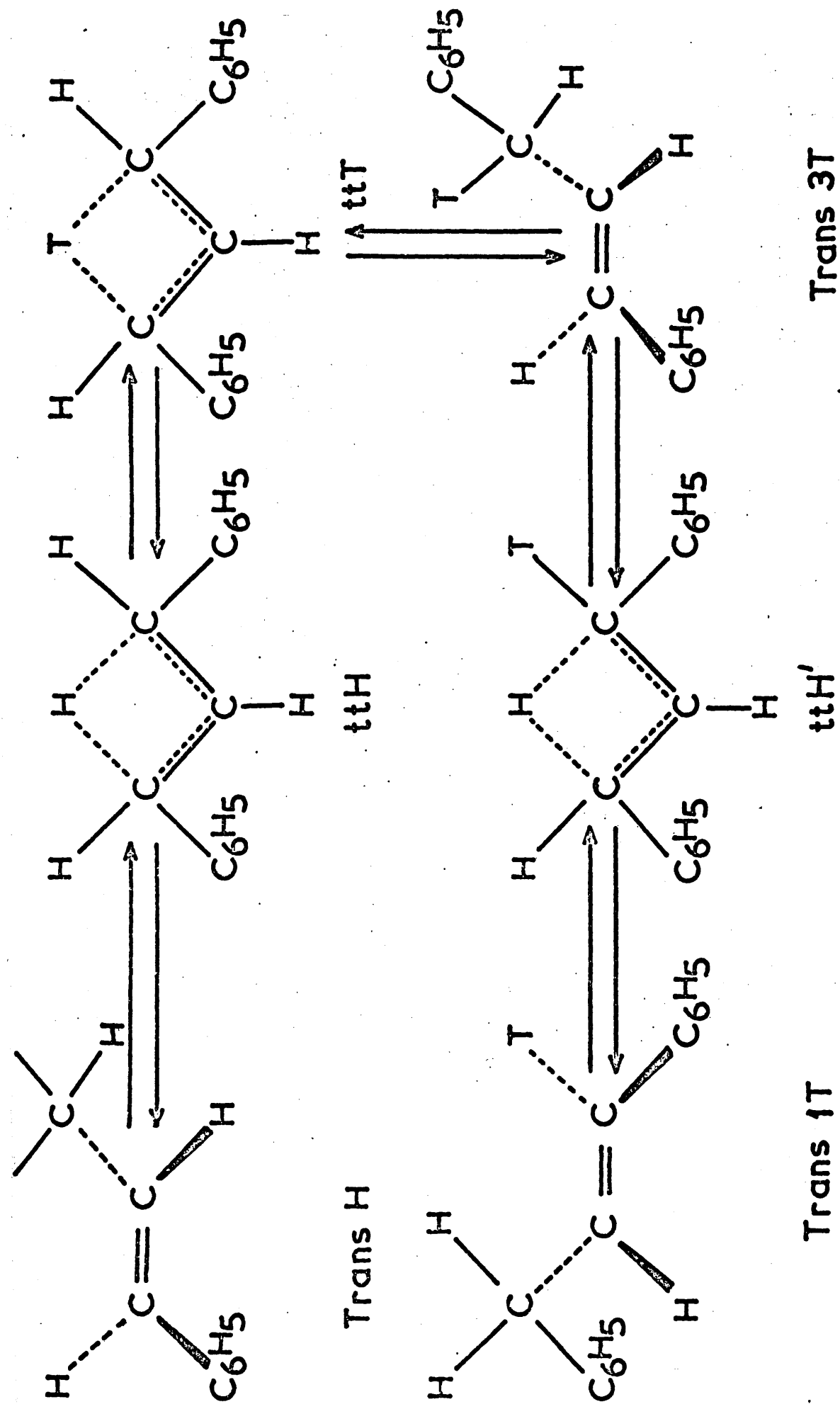


Figura 19.- Esquema simplificado de reacciones del Trans 1,3-difenil-propeno en medio catalítico trimerizado según el mecanismo de Cram.

dividiendo miembro a miembro las expresiones deducidas en el apendice II para las constantes de velocidad aparentes que corresponden a esta reacción

$$\frac{k_{DA}}{k_{AD}} = \frac{k_{DC} k_{CB} k_{BA}}{k_{AB} k_{BC} k_{CD}}$$

que usando la nomenclatura particular del presente caso se convierte en:

$$\frac{k_{t3T,tH}}{k_{tH,t3T}} = \frac{k_{t3T,ttT} k_{ttT,ttH} k_{ttH,tH}}{k_{tH,ttH} k_{ttH,ttT} k_{ttT,t3T}}$$

Sustituyendo las constantes de pseudo-primer orden por las correspondientes bimoleculares (epigrafe 2.5., página 96) se obtiene

$$\frac{k_{t3T,tH}}{k_{tH,t3T}} = \frac{{}^2k_{t3T,ttT} [EtO^-] {}^2k_{ttT,ttH} [EtOH] k_{ttH,tH}}{{}^2k_{tH,ttH} [EtO^-] {}^2k_{ttH,ttT} [EtOT] k_{ttT,t3T}}$$

Reordenando

$$\frac{k_{t3T,tH} [EtOT]}{k_{tH,t3T} [EtOH]} = \frac{{}^2k_{t3T,ttT}}{{}^2k_{tH,ttH}} \frac{{}^2k_{ttT,ttH}}{{}^2k_{ttH,ttT}} \frac{k_{ttH,tH}}{k_{ttT,t3T}}$$

Que podemos escribir del siguiente modo teniendo en cuenta el factor estadístico:

$$\frac{2 k_{t3T,tH} [EtOT]}{k_{tH,t3T} [EtOH]} = \left( \frac{k_T}{k_H} \right)_{\text{formación}} \left( \frac{k_T}{k_H} \right)_{\text{intercambio}} \left( \frac{k_H}{k_T} \right)_{\text{colapso}}$$

La expresión que figura a la izquierda representa el efecto isotópico experimental de la reacción, corregido por la diferencia de concentraciones de etanol y etanol-0-t, así como por el hecho de que la reacción inversa tiene la mitad de probabilidades de producirse que la directa (el Trans H tiene dos hidrógenos metilénicos susceptibles de ataque frente a un solo tritio del Trans 3T); el valor encontrado para este efecto isotópico experimental resulta ser 1,22.

De la igualdad anterior se deduce que el efecto isotópico experimental es el producto de los efectos isotópicos, sobre la velocidad de formación del carbanión, sobre la velocidad de intercambio del carbanión con el medio y del inverso del efecto isotópico sobre las velocidades de colapso del carbanión.

Para poner de manifiesto la posibilidad de aplicar las ecuaciones deducidas del estado estacionario a los carbaniones ttH y ttT se ha procedido de la siguiente manera: las constan-

tes de velocidad de formación del carbanión trans-trans se han hecho iguales a la deducida en el epígrafe 2.5.1. (equivalente a suponer los efectos isotópicos tanto primarios como secundarios nulos). Para poder utilizar las fórmulas que se presentan a continuación, es necesario asignar un valor arbitrario a la constante de velocidad de colapso de los carbaniones. En los epígrafes anteriores se ha demostrado que en los casos descritos el estado estacionario se cumple si esta constante de colapso es mayor de un determinado valor; en este caso se ha elegido  $k_{\text{colapso}} = 1000 k_{\text{formación}}$ . Introduciendo además las constantes de velocidad aparentes (experimentales) se pueden calcular valores para las constantes de velocidad de intercambio según las formulas deducidas en el apéndice II ; suponiendo todo el efecto isotópico en el paso intermedio de la reacción:

$$k_{ttT,ttH} = \frac{2 k_{ttT,t3T} k_{t3T,tH}}{2 k_{t3T,ttT} - 2 k_{t3T,tH} - k_{tH,t3T}}$$

$$k_{ttH,ttT} = \frac{k_{tH,t3T} k_{ttT,ttH}}{2 k_{t3T,tH}}$$

Como se puede observar, los valores que deduzcamos para estas constantes son dependientes de los valores que asignemos a las constantes de velocidad de colapso y a las de formación por lo que estos valores según lo dicho anteriormente, solo son útiles para comprobar el que se cumple la condición de estado

estacionario.

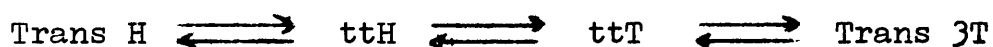
Con los valores así calculados y las constantes de velocidad de colapso y formación utilizados para su cálculo se realiza la integración de las ecuaciones diferenciales, correspondientes al esquema cinético de la figura 19, según el método indicado en el epígrafe 2.2.6.3. Los resultados obtenidos según este modelo para la concentración de Trans T frente al tiempo se encuentran en la tabla siguiente junto con los deducidos de la formulación simplificada obtenida de la aplicación de estado estacionario utilizando las constantes de velocidad aparentes

t (horas)	% Trans T x 10 <sup>3</sup>	
	Integración directa	Aproximación de estados estacionarios
5	0,614	0,616
10	1,17	1,18
15	1,69	1,69
20	2,17	2,17
25	2,60	2,61
30	3,01	3,02
35	3,38	3,39
40	3,73	3,74
45	4,05	4,06
50	4,34	4,35
55	4,61	4,63
60	4,86	4,88
65	5,10	5,11
70	5,31	5,32
75	5,51	5,52

Como se puede apreciar, la concordancia demuestra que ambas aproximaciones son cinéticamente equivalentes. En la curva b de la figura 12 se representa el ajuste de los resultados experimentales con la curva calculada teóricamente según el mecanismo de Ingold cuyo modelo es equivalente al obtenido de la aplicación de la condición de estado estacionario al esquema de la figura 19.

Relación entre las constantes de velocidad de intercambio y de colapso.

En las reacciones



podemos determinar las relaciones  $k_{\text{intercambio}}/k_{\text{colapso}}$  en los carbaniones ttH y ttT utilizando las relaciones deducidas en el apéndice II supuesta la ausencia de efectos isotópicos en las constantes de velocidad de formación y de intercambio con lo que estos quedan arbitrariamente acumulados en las constantes de velocidad de colapso.

Sustituyendo las constantes bimoleculares en dichas expresiones llegamos a las siguientes igualdades:

$$\frac{{}^2k_{ttH,ttT}}{k_{ttH,tH}} = \frac{k_{tH,t3T}}{({}^2k_{tH,ttH} [EtO^-] - k_{t3T,tH} - k_{tH,t3T}) [EtOT]}$$

$$\frac{{}^2k_{ttT,ttH}}{k_{ttT,t3T}} = \frac{k_{t3T,tH}}{({}^2k_{t3T,ttT} [EtO^-] - k_{t3T,tH} - k_{tH,t3T}) [EtOH]}$$

Suponiendo  ${}^2k_{tH,ttH} = 2 {}^2k_{t3T,ttT}$  debido al factor estadístico que incluimos al tener el isómero Trans 3T la mitad de probabilidades de formar dicho carbanión por poseer sólo un tritio en posición metilénica.

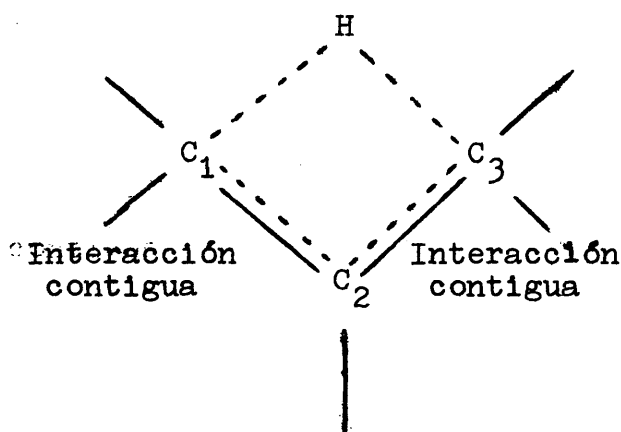
$$\frac{{}^2k_{ttH,ttT}}{k_{ttH,tH}} = 1,18 \times 10^{-2} \quad y \quad \frac{{}^2k_{ttT,ttH}}{k_{ttT,t3T}} = 1,54 \times 10^{-2}$$

#### 2.5.4. Reacciones del cis 1,3-difenil-propeno en medio tritiado

El cis 1,3-difenil-propeno, según el mecanismo de Cram, en un medio catalítico tritiado debe sufrir diversos cambios prototrópicos para dar diversos isómeros relacionados entre sí según el esquema general deducido en el epígrafe 2.5. que aparece representado en la figura 16, página 93.

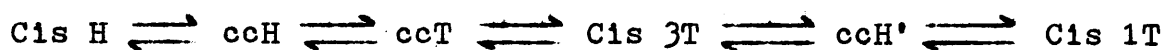
En los carbaniones pueden presentarse dos tipos de interacción entre los sustituyentes; interacciones 1-3 e interacciones contiguas

### Interacción 1-3



Ela y Cram (34) han demostrado, para el caso de que el sustituyente en posición 2 sea un hidrógeno, la estabilidad relativa de los carbaniones depende primordialmente de las interacciones 1-3 y que dicha estabilidad relativa es la responsable de los productos formados en la reacción, encontrándose que los productos minoritarios provienen de los carbaniones en los que la interacción 1-3 es máxima. Esta tendencia se pone igualmente de manifiesto en el presente trabajo donde puede observarse que las constantes de velocidad de formación de los carbaniones trans - trans y trans - cis a partir de Trans H (epígrafes 2.5.1. y 2.5.2.) disminuyen al aumentar las interacciones 1-3.

Basándonos en lo anteriormente expuesto podemos suponer que los carbaniones cis - cis (ccH, ccT y ccH') no juegan papel de importancia en el esquema ya que presentan una fuerte interacción 1-3 y con ello una estabilidad relativa pequeña, por lo que podemos omitirlos en el esquema, desapareciendo las siguientes reacciones

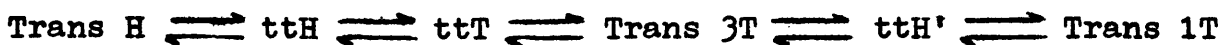


Con esta aproximación hemos transformado el esquema general de 16 componentes en otro de 13 componentes y hemos hecho desaparecer del esquema 10 constantes de velocidad, con lo que la simplificación es importante desde el punto de vista de resolución matemática del esquema.

Del epígrafe 2.5.2. sabemos que la reacción  $\text{Cis H} \rightleftharpoons \text{ctH} \rightleftharpoons \text{Trans H}$  cumple la condición de estado estacionario en el carbanión y que es cinéticamente equivalente a  $\text{Cis H} \rightleftharpoons \text{Trans H}$ . Aplicando este resultado a las reacciones análogas  $\text{Cis 3T} \rightleftharpoons \text{ctH}' \rightleftharpoons \text{Trans 1T}$  y  $\text{Trans 3T} \rightleftharpoons \text{ctH}' \rightleftharpoons \text{Cis 1T}$ , podemos sustituirlas en el esquema por sus equivalentes  $\text{Cis 3T} \rightleftharpoons \text{Trans 1T}$  y  $\text{Trans 3T} \rightleftharpoons \text{Cis 1T}$  cuyas constantes de velocidad conocemos y sólo debemos tener en cuenta el factor estadístico 1/2 debido a la diferente disponibilidad de protones metilénicos (ambos isómeros 3T al tener uno de los dos protones metilénicos sustituido por tritio, tienen la mi-

tad de probabilidades, frente a los isómeros 1T, de formar el carbanión respectivo).

De acuerdo a los resultados del epígrafe anterior la reacción

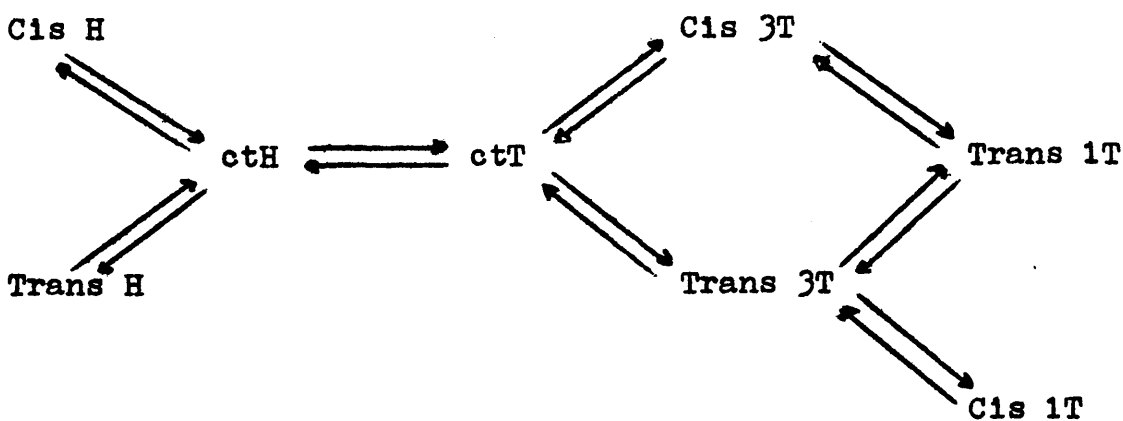


es cinéticamente equivalente a

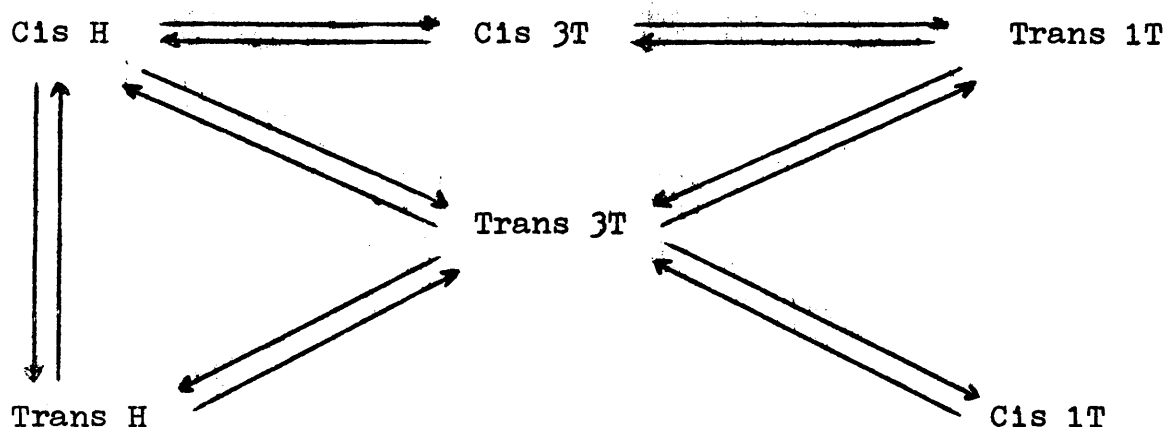


cuyas constantes de velocidad aparentes han sido determinadas.

Por lo expuesto hasta ahora, el esquema general de la figura 16, página 93, es equivalente desde un punto de vista cinético a:



Si en este esquema los carbaniones,  $ctH$  y  $ctT$  cumplen la condición de estado estacionario, deben cumplirse las relaciones deducidas en el apéndice III con lo que el esquema queda reducido a:



En este esquema conocemos del epígrafe anterior las constantes de velocidad  $k_{tH,t3T}$  ;  $k_{t3T,tH}$  ;  $k_{t3T,t1T}$  y  $k_{t1T,t3T}$  y del epígrafe 2.5.2. las constantes de velocidad  $k_{c1T,t3T}$  ;  $k_{t1T,c3T}$  ;  $k_{cH,tH}$  y  $k_{tH,cH}$  y aplicando el factor estadístico  $1/2$ ;  $k_{t3T,c1T}$  y  $k_{c3T,t1T}$  . Nos quedan pues las constantes  $k_{cH,c3T}$  ;  $k_{c3T,cH}$  ;  $k_{cH,t3T}$  y  $k_{t3T,cH}$  sin determinar.

Los resultados experimentales muestran (pág. 64) que las concentraciones de Cis T y Trans T son similares en los primeros momentos de la reacción, por lo que podemos suponer igua-

les las constantes aparentes  $k_{cH,c3T}$  y  $k_{cH,t3T}$  y asignarle valores próximos a la pendiente inicial de la curva resultante de representar las concentraciones experimentales de Cis T frente al tiempo.

En cuanto a las constantes  $k_{c3T,cH}$  y  $k_{t3T,cH}$ , no hay un criterio experimental para asignarles valores, por lo que para cada valor atribuido a las constantes directas, se modifica sistemáticamente el valor de las constantes inversas, utilizando el método de cálculo indicado en el epígrafe 2.2.6.3. La relación entre la constante  $k_{c3T,cH}$  y la  $k_{t3T,cH}$  debe tomar un cierto valor que se deduce de su definición en el apéndice III (supuestas todas las velocidades de colapso iguales):

$$k_{c3T,cH} = \frac{k_{c3T,ctT} \cdot k_{ctT,ctH} \cdot k_{colapso}}{2 k_{colapso} (k_{ctT,ctH} + 2 k_{colapso} + k_{ctH,ctT})}$$

$$k_{t3T,cH} = \frac{k_{t3T,ctT} \cdot k_{ctT,ctH} \cdot k_{colapso}}{2 k_{colapso} (k_{ctT,ctH} + 2 k_{colapso} + k_{ctH,ctT})}$$

dividiendo ambas se obtiene

$$\frac{k_{c3T,cH}}{k_{t3T,cH}} = \frac{k_{c3T,ctT}}{k_{t3T,ctT}}$$

Las constantes que aparecen en el miembro de la derecha se conocen del epígrafe 2.5.2. si se suponen los efectos isotópicos iguales.

Estas constantes de velocidad inversas tienen una gran influencia sobre el máximo que se obtiene en las curvas teóricas (concentración de Cis T frente al tiempo); esto se pone de manifiesto en las curvas representadas en la figura 20. Se puede observar que si bien se consigue ajustar una curva teórica con los valores experimentales en el máximo, para tiempos mayores se presenta una discrepancia. A la vista de este resultado se procedió a una nueva determinación de la constante de equilibrio de la reacción Cis H  $\rightleftharpoons$  Trans H y de ello el valor de la constante de velocidad aparente  $k_{tH,cH}$  demostrándose la importancia de las reacciones Trans  $\longrightarrow$  Cis en este caso, como se pone de manifiesto en la figura 21.

Para conseguir el ajuste con los resultados experimentales correspondientes al Trans T fué preciso modificar el valor de la constante  $k_{tH,t3T}$  obtenido en el epígrafe anterior ( $0,13 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$ ) hasta un valor de  $0,19 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$ . Esto obliga a su vez a modificar el valor de la constante  $k_{c3T,cH}$  ; obteniéndose las familias de curvas representadas en las figuras 22, 23, 24 y 25.

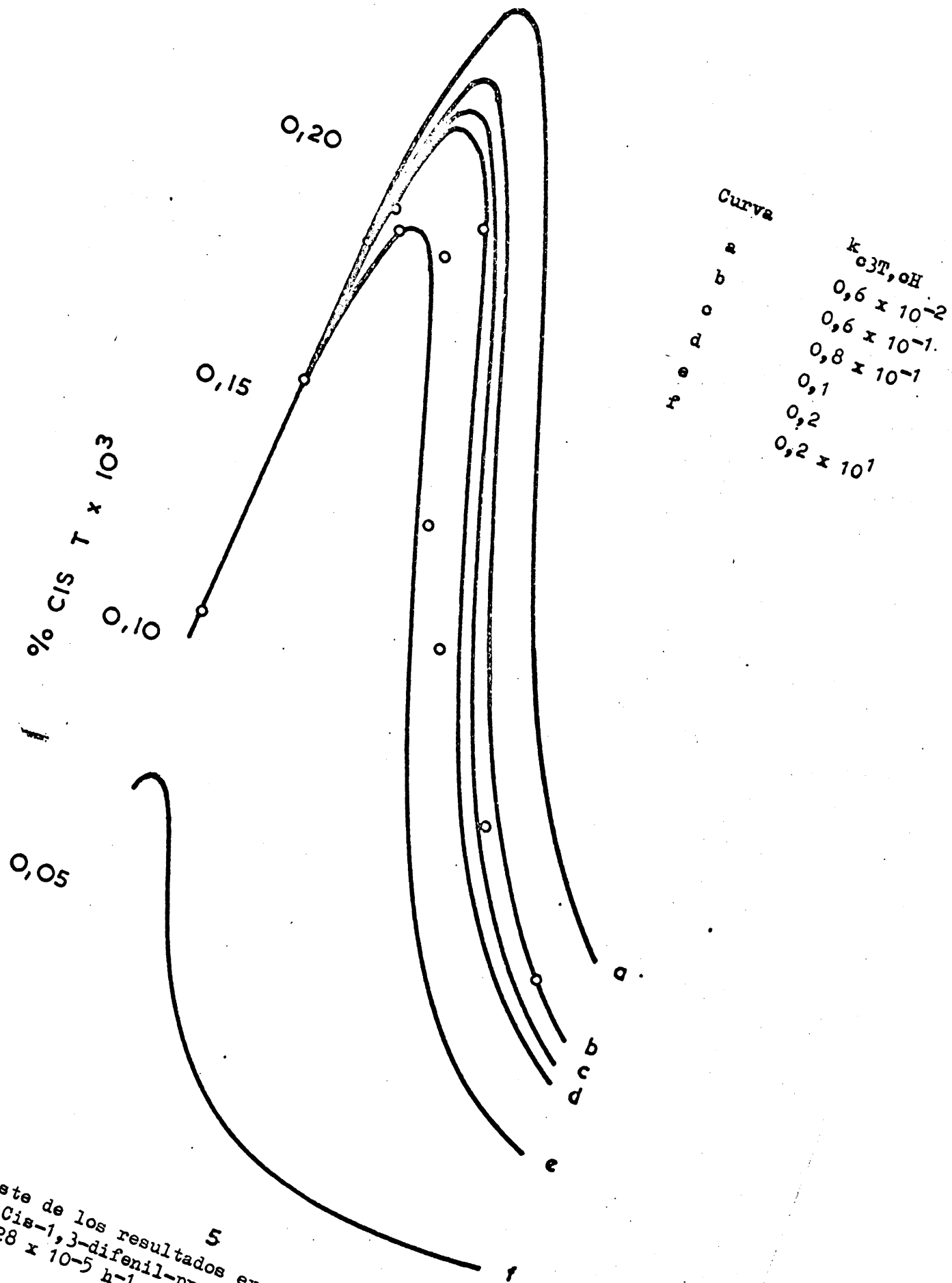


Figura 20.- Ajuste de los resultados experimentales<sup>(e)</sup> en Cis T de la reacción del Cis-1,3-difenil-propeno en medio tritiado para  $k_{eH, e3T} = 0,28 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$ .

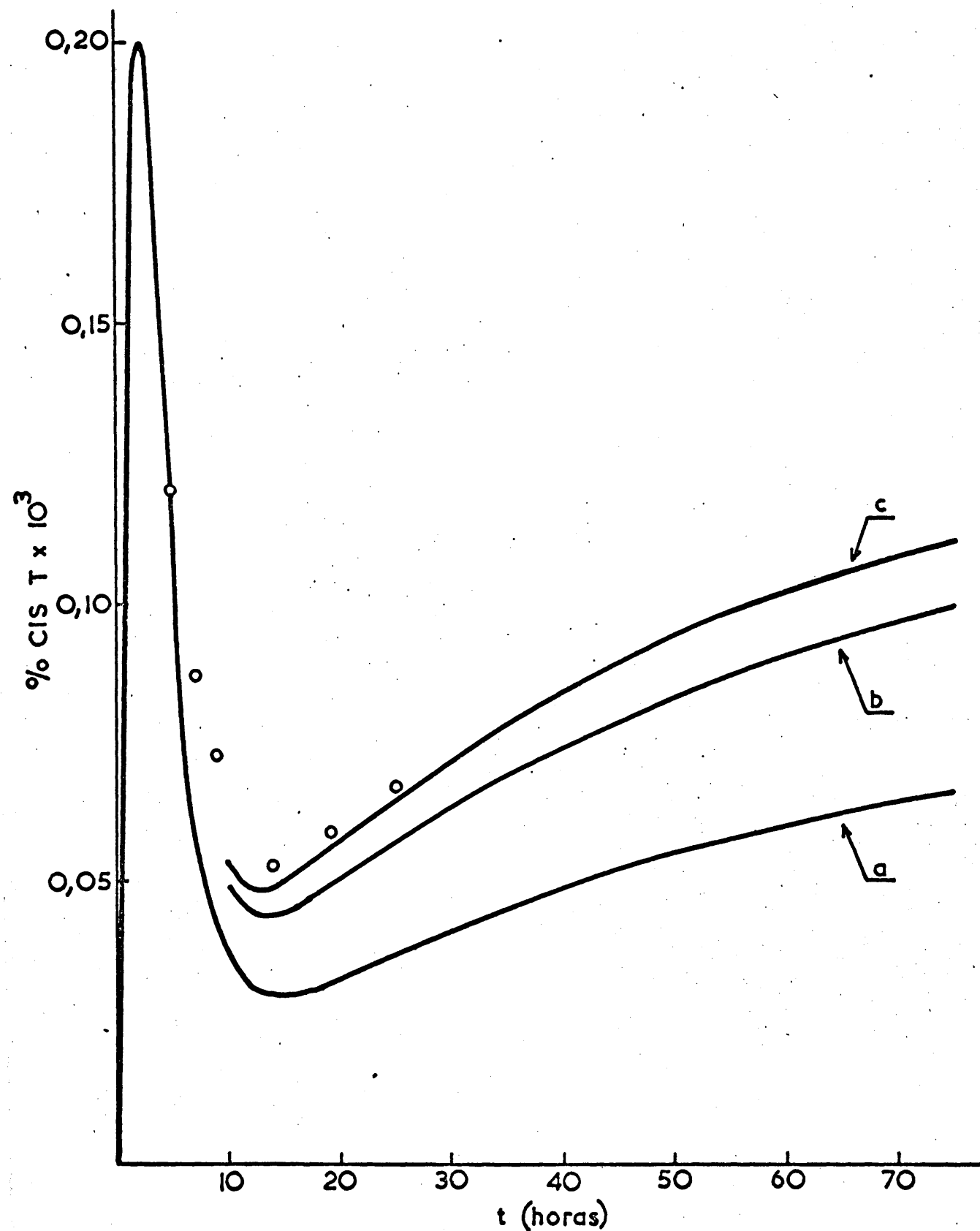


Figura 21.- Influencia de  $k_{tH,OH}$  en el ajuste de los resultados experimentales<sup>(6)</sup> en Cis T en la reacción del Cis 1,3-difenil-propeno en medio tritiado.  
 Curva a:  $k_{tH,OH} = 0,79 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ . Curva b:  $k_{tH,OH} = 0,12 \times 10^{-1} \text{ h}^{-1}$   
 Curva c:  $k_{tH,OH} = 0,135 \times 10^{-1} \text{ h}^{-1}$

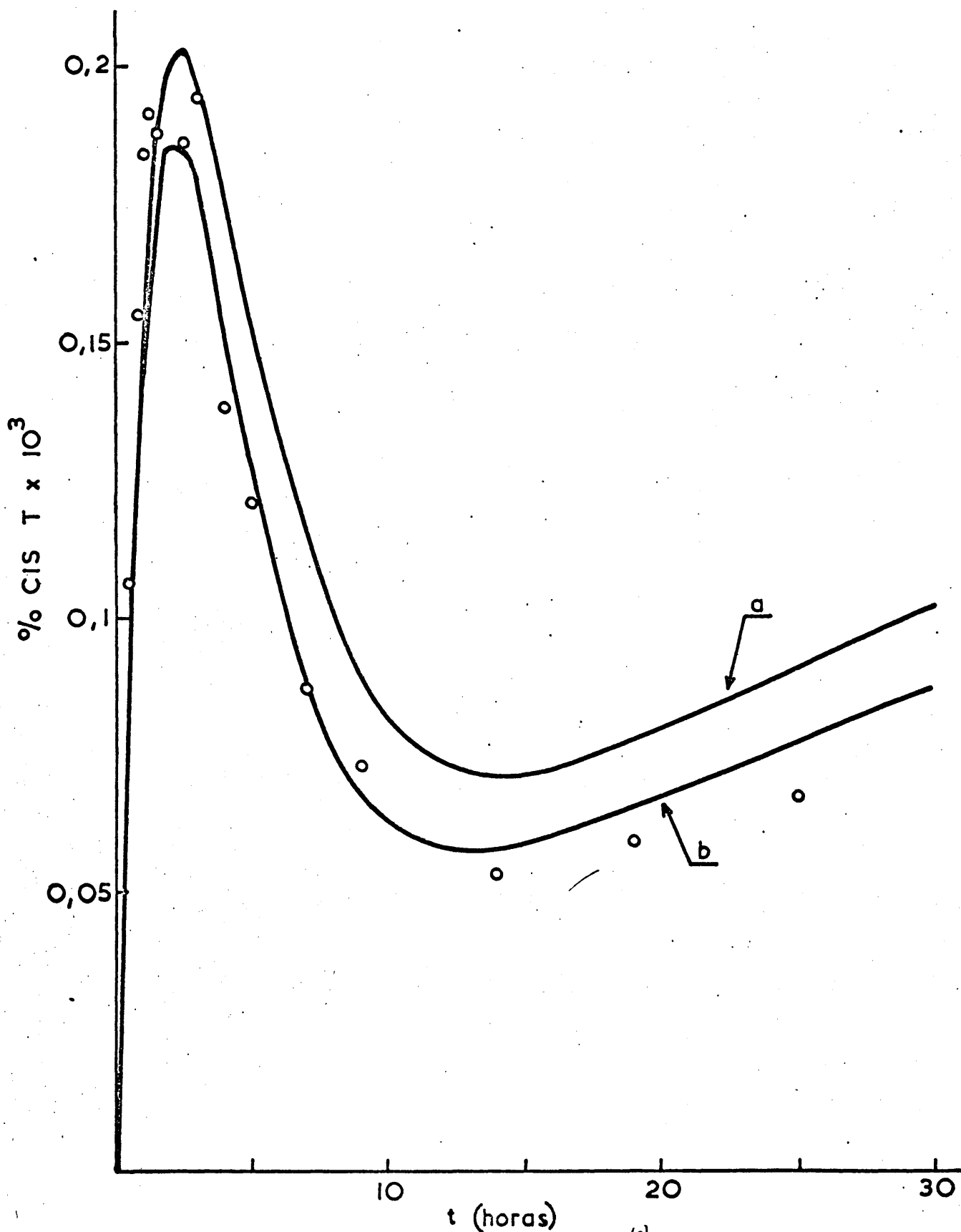


Figura 22.- Ajuste de los resultados experimentales<sup>(a)</sup> en Cis T de la reacción del Cis 1,3-difenil-propeno en medio tritiado con la curva teórica obtenida para  $k_{cH, t3T} = 0,24 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$   
 Curva a:  $k_{o3T, cH} = 0,1 \times 10^{-1} \text{ h}^{-1}$ . Curva b:  $k_{o3T, cH} = 0,8 \times 10^{-1} \text{ h}^{-1}$

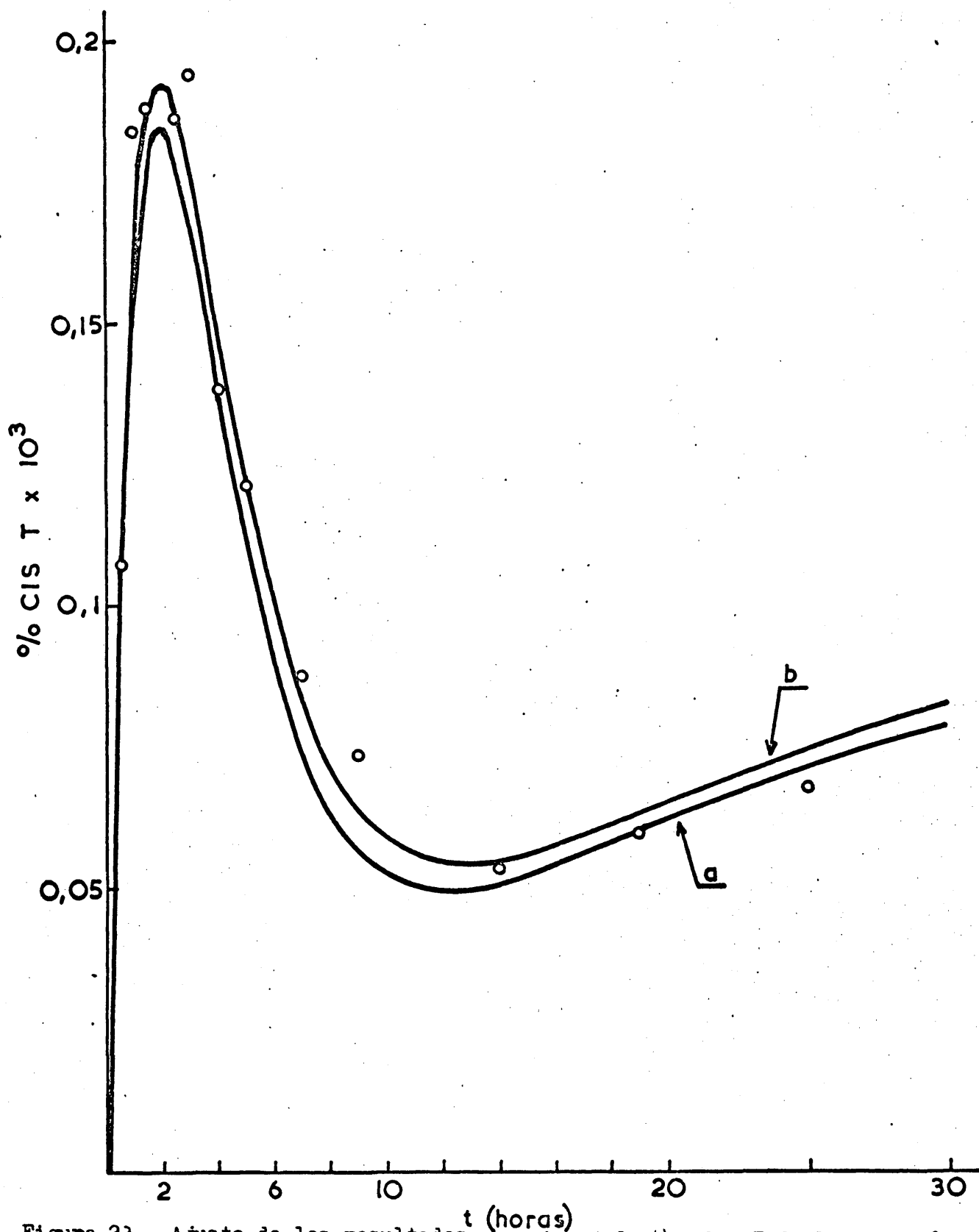


Figura 23.- Ajuste de los resultados experimentales (en Cis T) de la reacción del Cis 1,3-difenil-propeno en medio tritiado con la curva teórica obtenida para  $k_{oH, o3T} = 0,26 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$ .

Curva a:  $k_{o3T, oH} = 0,16 \text{ h}^{-1}$ . Curva b:  $k_{o3T, oH} = 0,12 \text{ h}^{-1}$

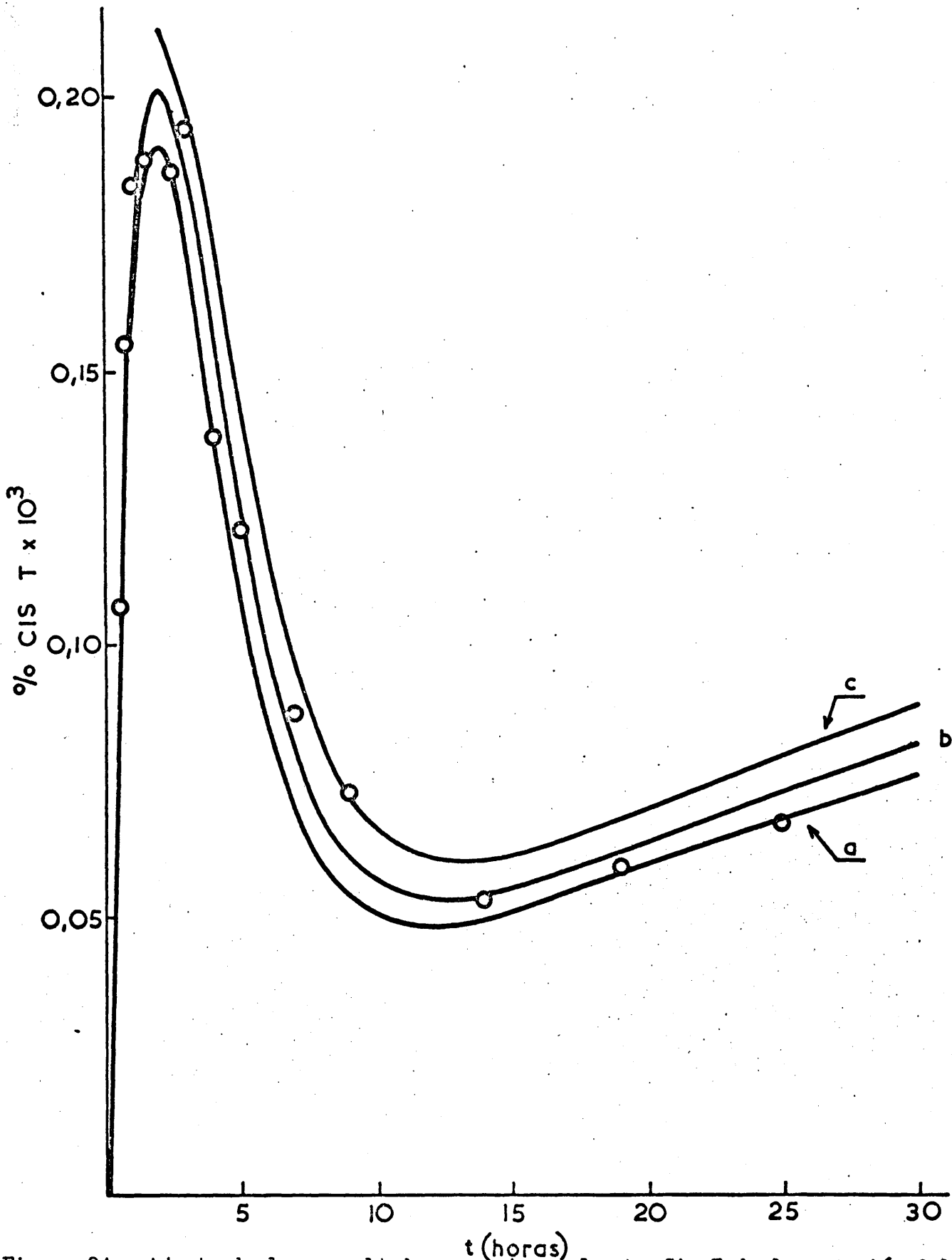


Figura 24.- Ajuste de los resultados experimentales en Cis T de la reacción del Cis 1,3-difenil-propeno en medio tritiado con la curva teórica obtenida para  $k_{oH,o3T} = 0,28 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$ .

Curva a:  $k_{c3T,cH} = 0,2 \text{ h}^{-1}$ . Curva b:  $k_{o3T,oH} = 0,15 \text{ h}^{-1}$

Curva c:  $k_{o3T,aH} = 0,1 \text{ h}^{-1}$

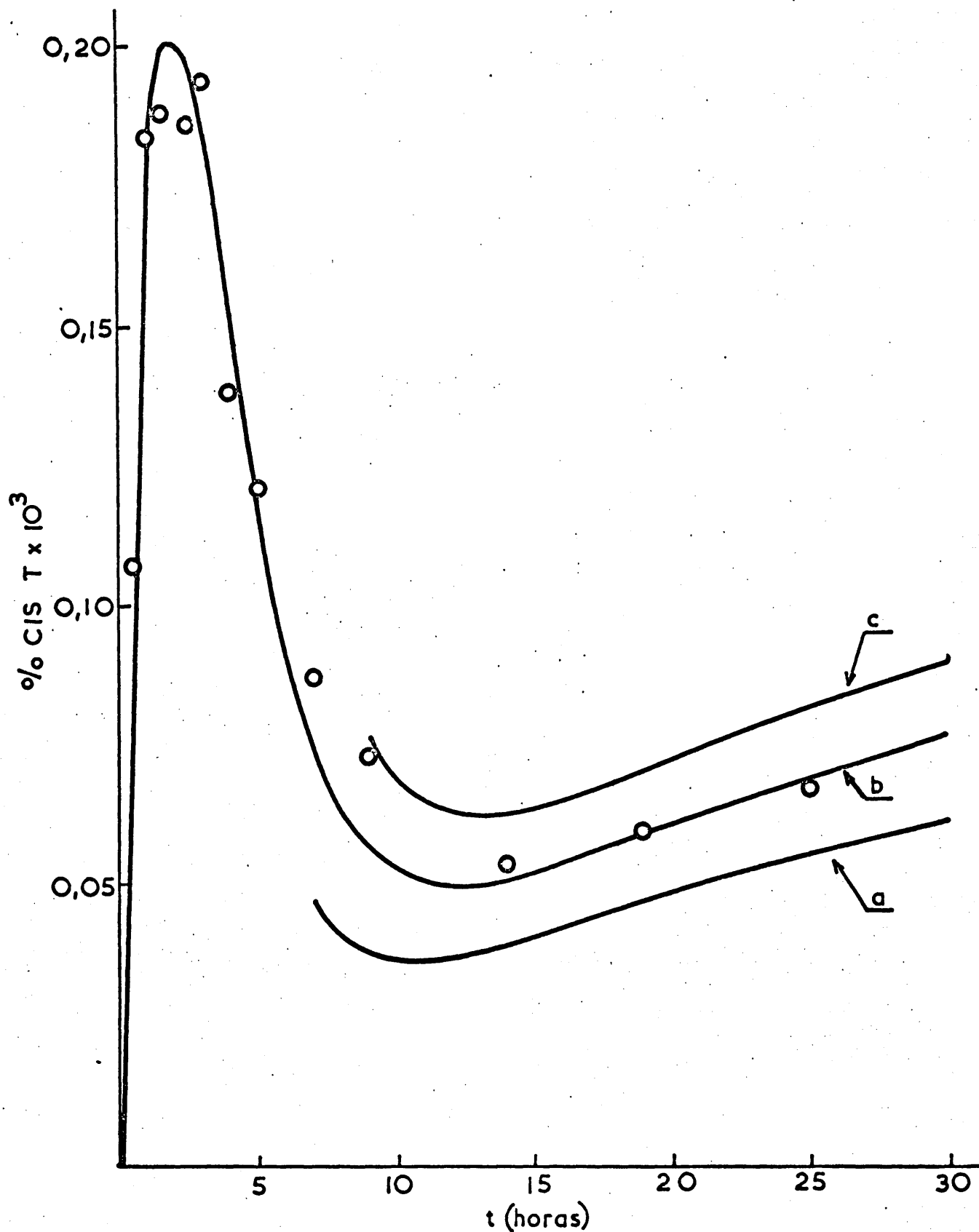


Figura 25.- Ajuste de los resultados experimentales (o) en Cis T de la reacción del Cis 1,3-difenil-propeno en medio tritiado con la curva teórica obtenida para  $k_{oH,o3T} = 0,30 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$ .

Curva a:  $k_{o3T,oH} = 0,4 \text{ h}^{-1}$ . Curva b:  $k_{o3T,oH} = 0,2 \text{ h}^{-1}$

Curva c:  $k_{o3T,oH} = 0,1 \text{ h}^{-1}$

Teniendo en cuenta las condiciones de equilibrio podemos deducir las siguientes relaciones

$$1.- \quad k_{t3T,t1T} [\text{Trans } 3T]_e = k_{t1T,t3T} [\text{Trans } 1T]_e$$

$$\frac{k_{t3T,t1T}}{k_{t1T,t3T}} = \frac{[\text{Trans } 1T]_e}{[\text{Trans } 3T]_e} = 1/2$$

$$[\text{Trans } 3T]_e = 2 [\text{Trans } 1T]_e$$

$$\text{Como } [\text{Trans } 3T]_e + [\text{Trans } 1T]_e = [\text{Trans } T]_e$$

Tenemos que

$$[\text{Trans } 3T]_e = 2/3 [\text{Trans } T]_e \quad \text{I}$$

$$[\text{Trans } 1T]_e = 1/3 [\text{Trans } T]_e \quad \text{II}$$

2.-

$$k_{t3T,c1T} [\text{Trans } 3T]_e = k_{c1T,t3T} [\text{Cis } 1T]_e = k_{t3T,c1T} \cdot 2/3 [\text{Trans } T]_e$$

$$k_{t1T,c3T} [\text{Trans } 1T]_e = k_{c3T,t1T} [\text{Cis } 3T]_e = k_{t1T,c3T} \cdot 1/3 [\text{Trans } T]_e$$

$$[\text{Cis } 1\text{T}]_e = \frac{k_{t3\text{T},c1\text{T}}}{k_{c1\text{T},t3\text{T}}} \frac{2}{3} [\text{Trans T}]_e \quad \text{III}$$

$$[\text{Cis } 3\text{T}]_e = \frac{k_{t1\text{T},c3\text{T}}}{k_{c3\text{T},t1\text{T}}} \frac{1}{3} [\text{Trans T}]_e \quad \text{IV}$$

Como  $k_{t1\text{T},c3\text{T}} = 2 k_{t3\text{T},c1\text{T}} = k_{t\text{H},c\text{H}}$

$$k_{c1\text{T},t3\text{T}} = 2 k_{c3\text{T},t1\text{T}} = k_{c\text{H},t\text{H}}$$

$$\text{Cis } 3\text{T}_e + \text{Cis } 1\text{T}_e = \text{Cis T}_e$$

$$[\text{Cis T}]_e = \frac{1}{2} \frac{k_{t\text{H},c\text{H}}}{k_{c\text{H},t\text{H}}} \frac{2}{3} [\text{Trans T}]_e + \frac{k_{t\text{H},c\text{H}}}{\frac{1}{2} k_{c\text{H},t\text{H}}} \frac{1}{3} [\text{Trans T}]_e$$

$$\frac{[\text{Cis T}]_e}{[\text{Trans T}]_e} = \frac{k_{t\text{H},c\text{H}}}{k_{c\text{H},t\text{H}}} \quad \text{V}$$

Esta condición V está de acuerdo con la reconsideración hecha del valor de la constante  $k_{t\text{H},c\text{H}}$

3.-

$$k_{c\text{H},c3\text{T}} [\text{Cis H}]_e = k_{c3\text{T},c\text{H}} [\text{Cis } 3\text{T}]_e$$

$$\frac{k_{cH,c3T}}{k_{c3T,cH}} = \frac{[Cis\ 3T]_e}{[Cis\ H]_e}$$

Sustituyendo la ecuación IV en esta última expresión

$$\frac{k_{cH,c3T}}{k_{c3T,cH}} = \frac{\frac{1}{3} \frac{k_{t1T,c3T}}{k_{c3T,t1T}} [Trans\ T]_e}{[Cis\ H]_e}$$

$$\frac{k_{cH,c3T}}{k_{c3T,cH}} = \frac{k_{tH,cH} [Trans\ T]_e}{6 k_{cH,tH} [Cis\ H]_e} \quad VI$$

Esta relación para los valores medidos experimentalmente  $[Trans\ T]_e = 8,04 \times 10^{-3} \%$  y  $[Cis\ H]_e = 2,2 \%$  y para las constantes deducidas anteriormente ( $k_{cH,tH} = 0,6\ h^{-1}$  y  $k_{tH,cH} = 0,135 \times 10^{-1}\ h^{-1}$ ) toma el valor  $0,137 \times 10^{-4}$ .

Se observa que de los varios conjuntos de constantes de velocidad que dan resultados teóricos acordes con la experimentación, solamente la curva a, de figura 24 correspondientes a los valores que se indican en la tabla siguiente cumplen la relación VI ( $\frac{k_{cH,c3T}}{k_{c3T,cH}} = 0,14 \times 10^{-4}$ )

$$k_{cH,c3T} = k_{cH,t3T} = 0,28 \times 10^{-5}$$

$$k_{c3T,cH} = 0,2$$

$$k_{t3T,cH} = 0,45 \times 10^{-2}$$

$$k_{cH,tH} = k_{c1T,t3T} = 0,6$$

$$k_{tH,cH} = k_{t1T,c3T} = 0,135 \times 10^{-1}$$

$$k_{tH,t3T} = 0,19 \times 10^{-5}$$

$$k_{t3T,tH} = 0,361 \times 10^{-1}$$

$$k_{t1T,t3T} = 0,203$$

$$k_{t3T,t1T} = 0,1015$$

$$k_{t3T,c1T} = 0,675 \times 10^{-2}$$

$$k_{c3T,t1T} = 0,3$$

El ajuste de los resultados experimentales de Trans T con la curva teórica obtenida empleando los valores de las constantes referidos en la tabla anterior se encuentran representados en la figura 26.

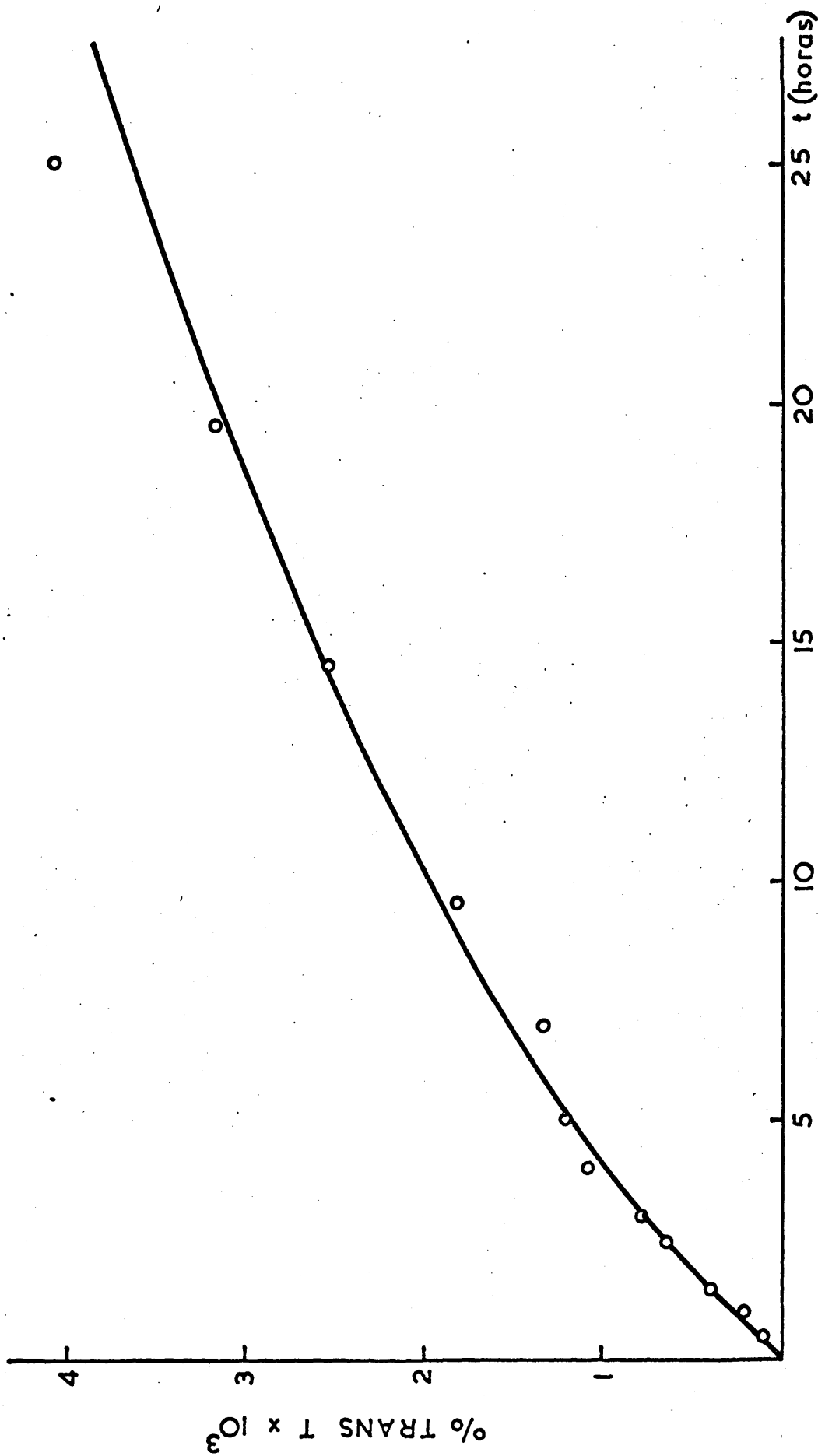


Figura 26.- Ajuste de los resultados experimentales en Trans T de la reacción del Cis 1,3-difenil-propeno en medio tritlado con la curva teórica obtenida utilizando las mismas constantes que en la curva a de la figura 24.

Determinación del efecto isotópico experimental.

Dividiendo miembro a miembro las relaciones deducidas en el apéndice III para el valor de las constantes de velocidad aparentes tenemos

$$\frac{k_{c3T,cH}}{k_{cH,c3T}} = \frac{k_{c3T,ctT} \quad k_{ctT,ctH} \quad k_{ctH,cH}}{k_{cH,ctH} \quad k_{ctH,ctT} \quad k_{ctT,c3T}}$$

Expresando las constantes de velocidad aparentes en función de las bimoleculares (epígrafe 2.5.):

$$\frac{k_{c3T,cH}}{k_{cH,c3T}} = \frac{{}^2k_{c3T,ctT} [EtO^-] \quad {}^2k_{ctT,ctH} [EtOH] \quad k_{ctH,cH}}{{}^2k_{cH,ctH} [EtO^-] \quad {}^2k_{ctH,ctT} [EtOT] \quad k_{ctT,c3T}}$$

Redistribuyendo tenemos:

$$\frac{k_{c3T,cH} [EtOT]}{k_{cH,c3T} [EtOH]} = \frac{{}^2k_{c3T,ctT}}{{}^2k_{cH,ctH}} \quad \frac{{}^2k_{ctT,ctH}}{{}^2k_{ctH,ctT}} \quad \frac{k_{ctH,cH}}{k_{ctT,c3T}}$$

que podemos escribir del siguiente modo teniendo en cuenta el factor estadístico:

$$\frac{2 k_{c3T, cH} [EtOT]}{k_{cH, c3T} [EtOH]} = \left( \frac{k_T}{k_H} \right)_{\text{formación}} \left( \frac{k_T}{k_H} \right)_{\text{intercambio}} \left( \frac{k_H}{k_T} \right)_{\text{colapso}}$$

Al igual que en el caso anterior (pág. 110) se ha incorporado un factor estadístico 1/2 en la constante de velocidad de formación del carbanión ya que el isómero Cis 3T posee solo un tritio metilénico de las dos posiciones susceptibles de formar carbanión.

El efecto isotópico experimental es el que aparece en el término de la izquierda de la igualdad indicada y corresponde al producto de efectos isotópicos indicado en el término de la derecha. El valor encontrado para este efectos isotópico experimental resulta ser 4,61.

Relación entre las constantes de velocidad de intercambio y de colapso.

Podemos determinar las relaciones  $k_{\text{intercambio}}/k_{\text{colapso}}$  en los carbaniones ctH y ctT utilizando las expresiones deducidas en el apéndice III para el caso en que las constantes de velocidad de intercambio sean iguales y que las de formación

tambien lo sean. Se supone también que los carbaniones colapsan a igual velocidad hacia Cis H y Trans H el ctH y hacia Cis 3T y Trans 3T el carbanión ctT. Lo que se hace en suma es suponer todo el efecto isotópico en las constantes de velocidad de colapso  $k_{ctH,CH}$  y  $k_{ctT,c3T}$ .

Utilizando las expresiones de las constantes bimoleculares llegamos a:

$$\frac{{}^2k_{ctH,ctT}}{k_{ctH,CH}} = \frac{{}^4k_{cH,c3T}}{({}^2k_{cH,ctH}[EtO^-] - 2k_{c3T,CH} - 2k_{cH,c3T}) [EtOH]}$$

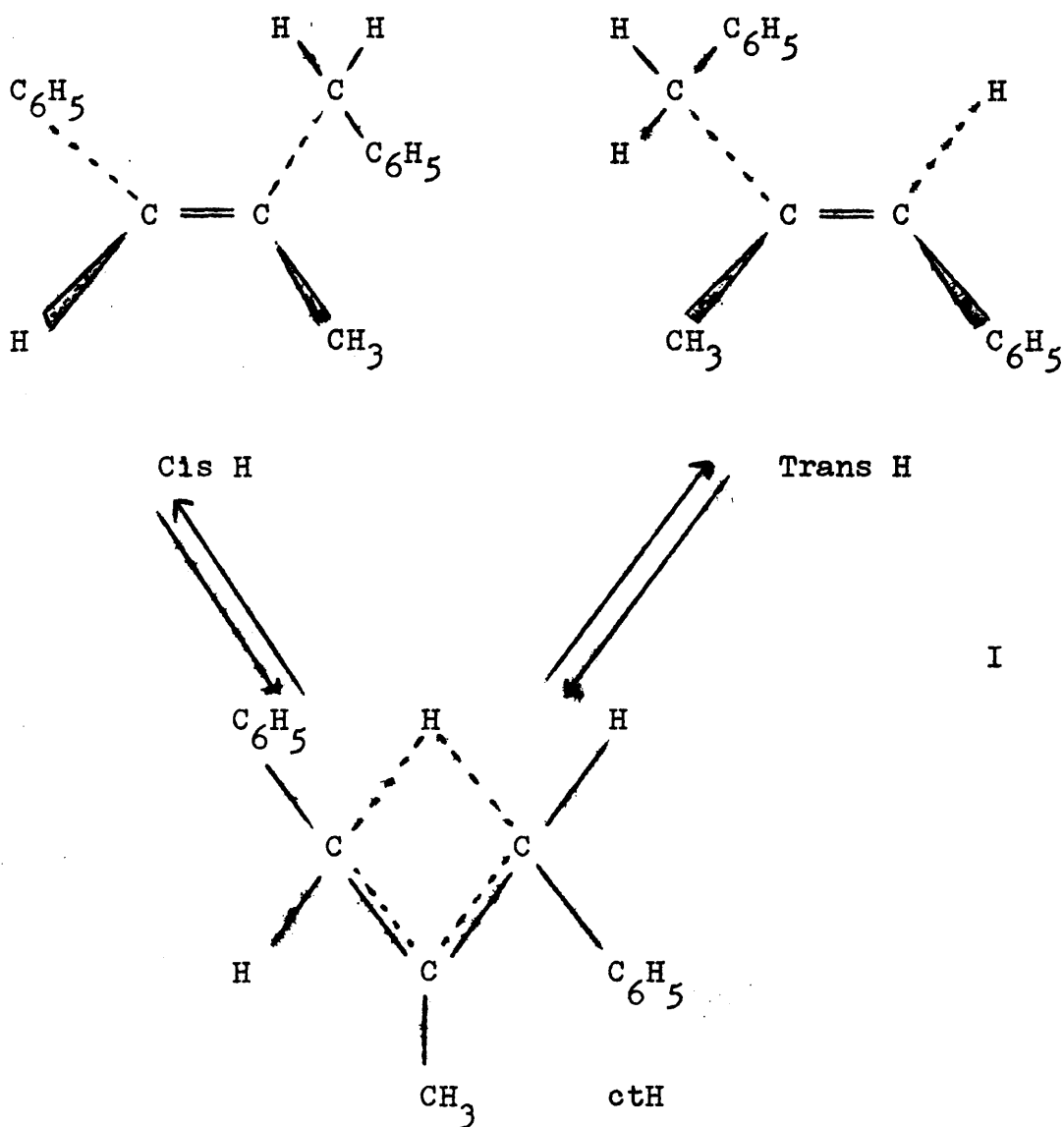
$$\frac{{}^2k_{ctT,ctH}}{k_{ctT,c3T}} = \frac{{}^4k_{c3T,CH}}{({}^2k_{c3T,ctT}[EtO^-] - 2k_{c3T,CH} - 2k_{cH,c3T}) [EtOH]}$$

Suponiendo  ${}^2k_{cH,ctH} = 2{}^2k_{c3T,ctT}$  debido a la disponibilidad de tritio metilénico encontramos que

$$\frac{{}^2k_{ctH,ctT}}{k_{ctH,CH}} = 0,483 \times 10^{-1} \quad y \quad \frac{{}^2k_{ctT,ctH}}{k_{ctT,c3T}} = 0,222$$

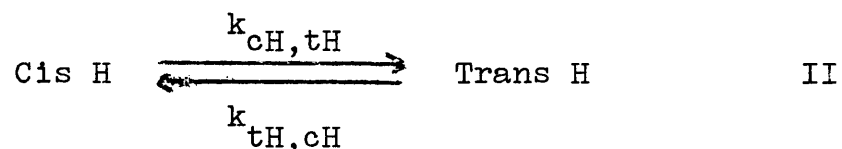
2.5.5. Estudio en el 1,3-difenil-2-metil-propeno.

Según el mecanismo de Cram, el esquema de la reacción de isomerización del 1,3-difenil-2-metil-propeno es:



En este esquema solo se considera uno de los dos carboniones posibles de formarse a partir de cada isómero ya que los otros al ser simétricos (ccH y ttH) únicamente pueden colapsar hacia el isómero de partida y sus reacciones no son observables en las condiciones empleadas (ausencia de trazadores radiactivos).

Si aplicamos la condición de estado estacionario al carbonión ctH obtenemos una expresión para la transformación global



en que las constantes de velocidad aparentes vienen expresadas en función de las del esquema I según las expresiones deducidas en el apéndice I cuya validez ha sido demostrada en los epígrafes 2.5.1. y 2.5.2. Análogamente al caso correspondiente del 1,3-difenil-propeno, las velocidades de colapso del carbonión ctH hacia Cis H y Trans H se han supuesto iguales ( $k_{\text{ctH,cH}} = k_{\text{ctH,tH}}$ ). La discusión de esta suposición se deja para más adelante (ver página 141).

Representando la expresión  $\frac{x_e}{a} \ln \frac{x_e}{x_e - x}$  frente al tiempo obtenemos una recta (epígrafe 2.2.6.1.) cuya pendiente resulta igual a  $k_{\text{cH,tH}}$  y de ésta y del valor de la concentración en

el equilibrio obtenemos  $k_{tH,cH}$ . En la figura 27, se encuentran representadas estas rectas para los tres valores de la temperatura a que se han llevado a cabo los experimentos.

Los valores encontrados para estas constantes de velocidad aparentes se encuentran en la siguiente tabla

	111°C	121,6°C	130,5°C
$k_{cH,tH} \text{ (h}^{-1}\text{)}$	0,14	0,4	0,685
$k_{tH,cH} \text{ (h}^{-1}\text{)}$	$0,62 \times 10^{-1}$	0,184	0,297

Las constantes de velocidad de formación del carbanión de pseudo-primer orden deducidas (apéndice I ... página 161) a partir de las aparentes son:

	111°C	121,6°C	130,5°C
$k_{cH,ctH} \text{ (h}^{-1}\text{)}$	0,28	0,8	1,37
$k_{tH,ctH} \text{ (h}^{-1}\text{)}$	0,124	0,368	0,594

Los ajustes de los resultados experimentales con las cur-

130,5°C

111°C

2

$$\ln \frac{x_c - x}{x_c - x_0} = \frac{D}{2x} t$$

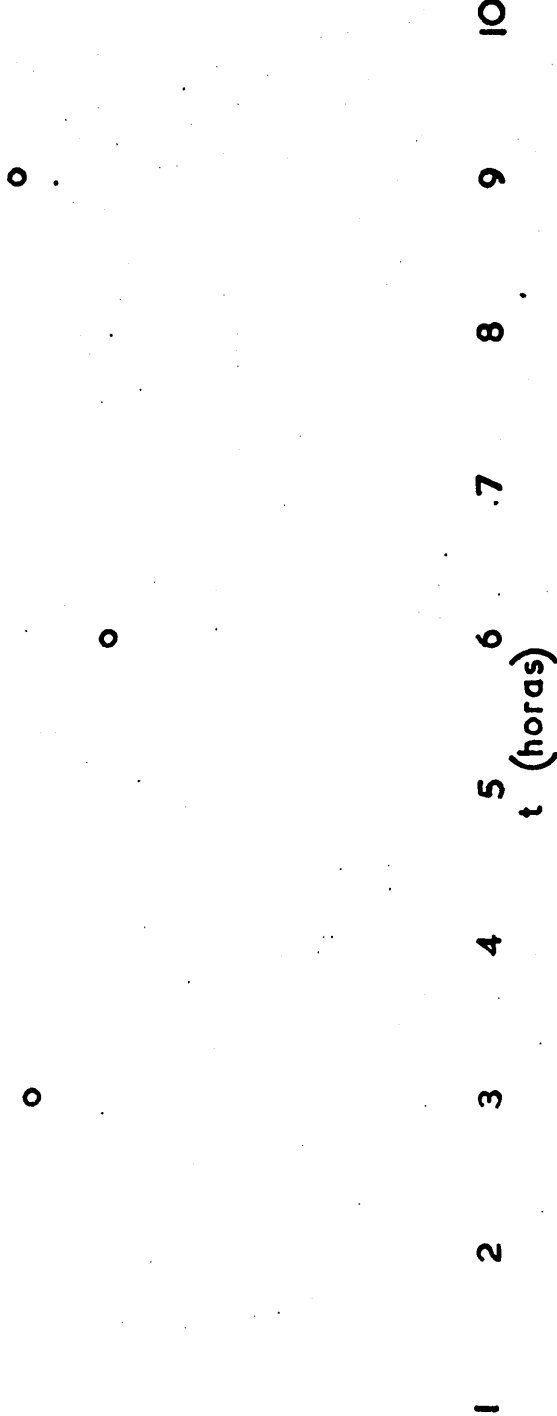


Figura 27.- Obtención de las constantes de velocidad aparentes en la reacción de isomerización del 1,3-difenil-2-metil-propeno a las temperaturas utilizadas.  
 "x" concentración de Trans H a un tiempo "t"; "a" concentración inicial de Cis H y "x<sub>e</sub>" concentración de Trans H en el equilibrio.  
 (o) puntos experimentales

vas teóricas deducidas a partir de estos valores para las constantes de velocidad de formación y con valores para las velocidades de colapso 1000 veces mayor que la de formación del carbanión a partir de Cis H, aparecen representados en las figuras 28, 29 y 30.

Los valores de las constantes bimoleculares de formación del carbanión ctH se obtienen de las de pseudo-primer orden según (epigrafe 2.5. página 96):

$${}^2k_{\text{formación}} = \frac{k_{\text{formación}}}{[\text{EtO}^-]}$$

y se encuentra en la siguiente tabla

	111°C	121,6°C	130,5°C
${}^2k_{\text{cH,ctH}}$ (l mol <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	0,215	0,615	1,054
${}^2k_{\text{tH,ctH}}$ (l mol <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	0,954 x 10 <sup>-1</sup>	0,283	0,457

#### 2.5.6. Cálculo de los parámetros de activación (69)

Se ha representado la ecuación Arrhenius (figura 31) pa-

50

40

% Trans

30

20

10

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10

t (horas)

Figura 28.- Ajuste de los resultados experimentales de la reacción de isomerización a 111 °C del Cis 1,3-difenil 2-metil-propeno con la curva teórica obtenida del modelo Cis H  $\rightleftharpoons$  ctH  $\rightleftharpoons$  Trans H para  $k_{ctH}$ ,  $k_{ctH}$  =  $k_{ctH}$ ,  $k_{ctH}$ .

60

50

40  
% Trans H

30

20

10

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10  
t (horas)

Figura 29.- Ajuste de los resultados experimentales de la reacción de isomerización a 121,6 °C del Cis 1,3-difenil-2-metil-propeno con la curva teórica obtenida del modelo Cis H  $\rightleftharpoons$  ctH  $\rightleftharpoons$  Trans H para  $k_{ctH,CH} = k_{ctH,tH} = 1000 k_{CH,ctH}$ .

50

40

30  
% Trans H

20

10

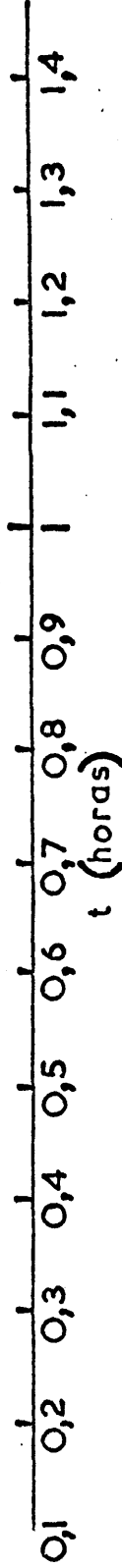
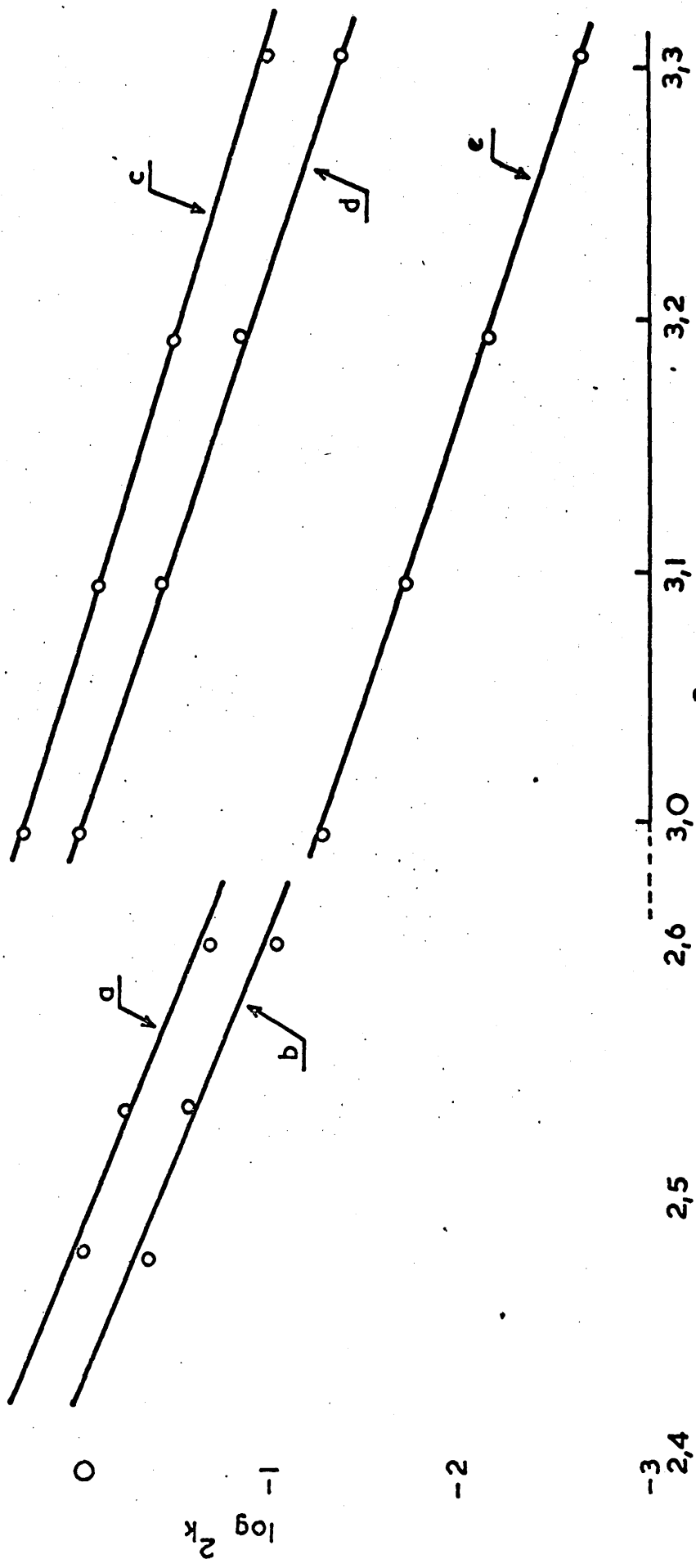


Figura 30.- Ajuste de los resultados experimentales de la reacción de isomerización a 130,5 °C del Cis 1,3-difenil-2-metil-propeno con la curva teórica obtenida del modelo Cis H  $\rightleftharpoons$  ctH  $\rightleftharpoons$  Trans H para  $k_{ctH, cH} = k_{ctH, tH} = 1000 k_{cH, ctH}$ .

1



-2

-3  
2,4

Figura 31.- Representación de las rectas de Arrhenius para los procesos siguientes:  
 Curva a: cH → ctH en el 1,3-difenil-2-metil-propeno. Curva b: tH → ctH en el 1,3-difenil-2-metil-propeno. Curva c: cH → ctH en el 1,3-difenil-propeno. Curva d: tH → ttH en el 1,3-difenil-propeno. Curva e: tH → ctH en el 1,3-difenil-propeno.

ra las constantes de velocidad de formación del carbanión ctH a partir de Cis H y Trans H en el 1,3-difenil-2-metil-propeno y en el 1,3-difenil-propeno (\*) y además en este último la correspondiente a la constante de velocidad de formación del carbanión ttH.

Según la ecuación de Arrhenius la constante de velocidad puede expresarse en función del factor de frecuencia (A), energía de activación (E), temperatura (T) y de la constante de los gases (R)

$$\log k = \log A - \frac{E}{2,303 R} \frac{1}{T}$$

de la pendiente de la recta podemos determinar el valor de la energía de activación (E) del proceso y con estos valores de la energía se calculan los factores de frecuencia (A), en los diferentes procesos indicados.

---

(\*)

Se han calculado los valores de estas constantes a partir de los valores de las constantes aparentes, determinados en trabajos anteriores (23).

Energías de activación (Kcal/mol) y factores de frecuencia  
( $1 \text{ mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$ )

	En el 1,3-difenil-propeno.	En el 1,3-difenil-2-metil-propeno
E cH $\longrightarrow$ ctH	19,1	25,6
E tH $\longrightarrow$ ctH	20,5	25,5
E tH $\longrightarrow$ ttH	20,3	----
A cH $\longrightarrow$ ctH	$7,11 \times 10^{12}$	$8,59 \times 10^{13}$
A tH $\longrightarrow$ ctH	$1,45 \times 10^{12}$	$3,42 \times 10^{13}$
A tH $\longrightarrow$ ttH	$2,06 \times 10^{13}$	-----

La formulación termodinámica de la teoría de velocidades absolutas expresa la constante de velocidad en función de los incrementos de entalpía ( $\Delta H^\ddagger$ ) y entropía ( $\Delta S^\ddagger$ ) del estado activado y de la temperatura (T) así como de varias constantes universales: constantes de Boltzmann ( $k$ ), de Planck (h) y de los gases (R)

$$k = \frac{k T}{h} \exp (-\Delta H^\ddagger/RT) \exp (\Delta S^\ddagger/R)$$

Diferenciando esta ecuación y comparando con la de Arrhenius se deduce que

$$E = \Delta H^\ddagger + RT$$

de donde obtenemos los valores de  $\Delta H^\ddagger$  a una temperatura intermedia de las estudiadas (85°C) en las dos olefinas

Valores de  $\Delta H^\ddagger$  (Kcal/mol)

	En el 1,3-difenil-propeno	En el 1,3-difenil-2-metil-propeno
cH $\longrightarrow$ ctH	18,4	24,9
tH $\longrightarrow$ ctH	19,8	24,8
tH $\longrightarrow$ ttH	19,6	----

Tomando logaritmos en la ecuación de velocidades absolutas, ordenando y sustituyendo  $k$  y  $h$  por sus valores respectivos de  $1,38054 \times 10^{-16}$  erg Kelvin<sup>-1</sup> y  $6,6256 \times 10^{-27}$  erg seg<sup>-1</sup> (70) se llega a la ecuación siguiente:

$$\Delta S^\ddagger/4,576 = \log k - 10,753 - \log T + E/4,576T$$

Sustituyendo en esta ecuación los valores de las constantes de velocidad, teniendo en cuenta que la formula es válida únicamente si la constante de velocidad está expresada utilizando el segundo como unidad de tiempo obtenemos los siguientes valores para  $\Delta S^\ddagger$ .

Valores de  $\Delta S^\ddagger$  (cal Kelvin<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>)

	En el 1,3-difenil-propeno	En el 1,3-difenil-2-metil-propeno
cH $\longrightarrow$ ctH	-18,35	-13,26
tH $\longrightarrow$ ctH	-21,61	-15,15
tH $\longrightarrow$ ttH	-16,08	-----

### 3. DISCUSION DE RESULTADOS

#### Mecanismo de la reacción (\*)

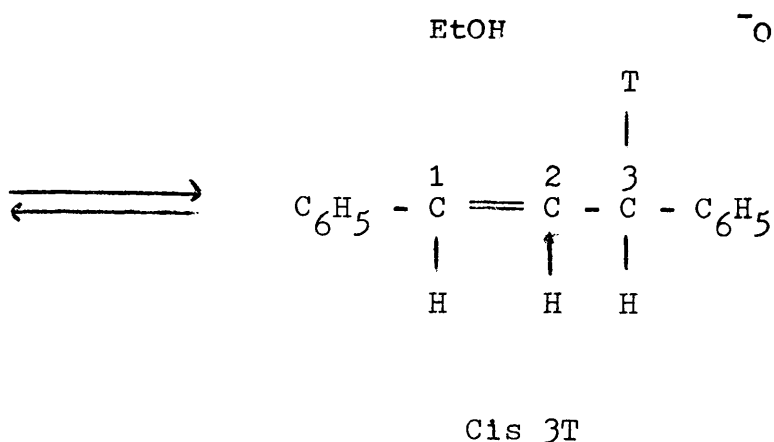
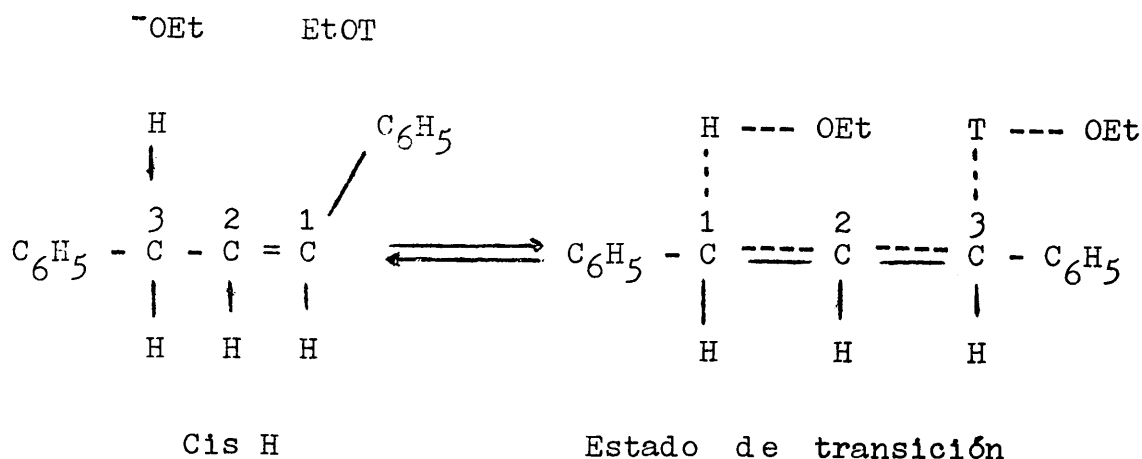
Los modelos de Ingold y Cram (suponiendo que se cumple la condición de estado estacionario para los carbaniones implicados) resultan cinéticamente equivalentes en todos los casos estudiados excepto en el correspondiente al cis 1,3-difenil-propeno en medio catalítico tritiado ( 2.4.4. y 2.5.4.). Es este último caso el que va a poner de manifiesto que no es posible aplicar el mecanismo B-S<sub>E</sub>2' de Ingold a la prototropía estudiada.

La formación de isómeros Cis T desde el momento inicial de la reacción con una velocidad análoga a la de la formación de Trans T, solamente es explicable si ambos productos se originan con velocidades similares a partir del reactante inicial Cis H. Dentro del mecanismo de Ingold esta reacción puede únicamente explicarse mediante el proceso:

---

(\*)

La aplicación detallada de los modelos de Ingold y Cram y la nomenclatura utilizada se encuentran en las secciones 2.4 y 2.5.



Si el ataque de la base se efectúa sobre el otro hidrógeno del grupo metilénico, el producto resultante sería el Trans 3T\*

\*Las formulas planas, evidentemente son solo una representación aproximada; pero ilustran con claridad lo que puede observarse más exactamente mediante el uso de modelos moleculares tridimensionales. En (63) se encuentra una exposición más detallada del problema estereo-químico, aunque conviene resaltar que las consideraciones sobre la influencia de las diferentes conformaciones del sustrato sobre la velocidad de reacción carecen de base experimental suficiente y violan el principio de Curtin-Hammet (71):

La reacción que conduce al Cis 3T no es detectable en ausencia de radiotrazadores al ser idénticos los productos inicial y final. En la sección 2.4.5. se demuestra que es necesario suponer que las constantes de velocidad de producción de Cis 3T y Trans 3T a partir de Cis H son iguales entre sí para obtener resultados concordantes con los datos experimentales.

Si en el proceso antes indicado se marca el Cis H en la posición 1 con carbono-14 y se prescinde del tritio como trazador, el producto resultante sería Cis H marcado en la posición 3, reacción observable por los métodos radioquímicos utilizados. El ataque de la base por el lado opuesto de la olefina conduciría a Trans H marcado en la posición 3. En resumen, el mismo proceso produce, dependiendo de la conformación de la molécula que reacciona, en un caso Cis 3T y Trans 3T y en el otro Cis 3C y Trans 3C. La diferencia estriba en que en el primer caso el tritio debe ser fuente de efectos isotópicos primarios y en el segundo solamente se da un efecto isotópico secundario del carbono-14, despreciable. Sin embargo el efecto isotópico del tritio, aunque importante, debe tener un valor muy próximo para las dos reacciones, producción de Cis 3T y Trans 3T, debido a que el estado inicial es idéntico y los estados de transición no pueden ser muy diferentes. De esto se deduce que las constantes de velocidad de las reacciones de formación de Cis 3C y Trans 3C deben ser iguales o muy pró-

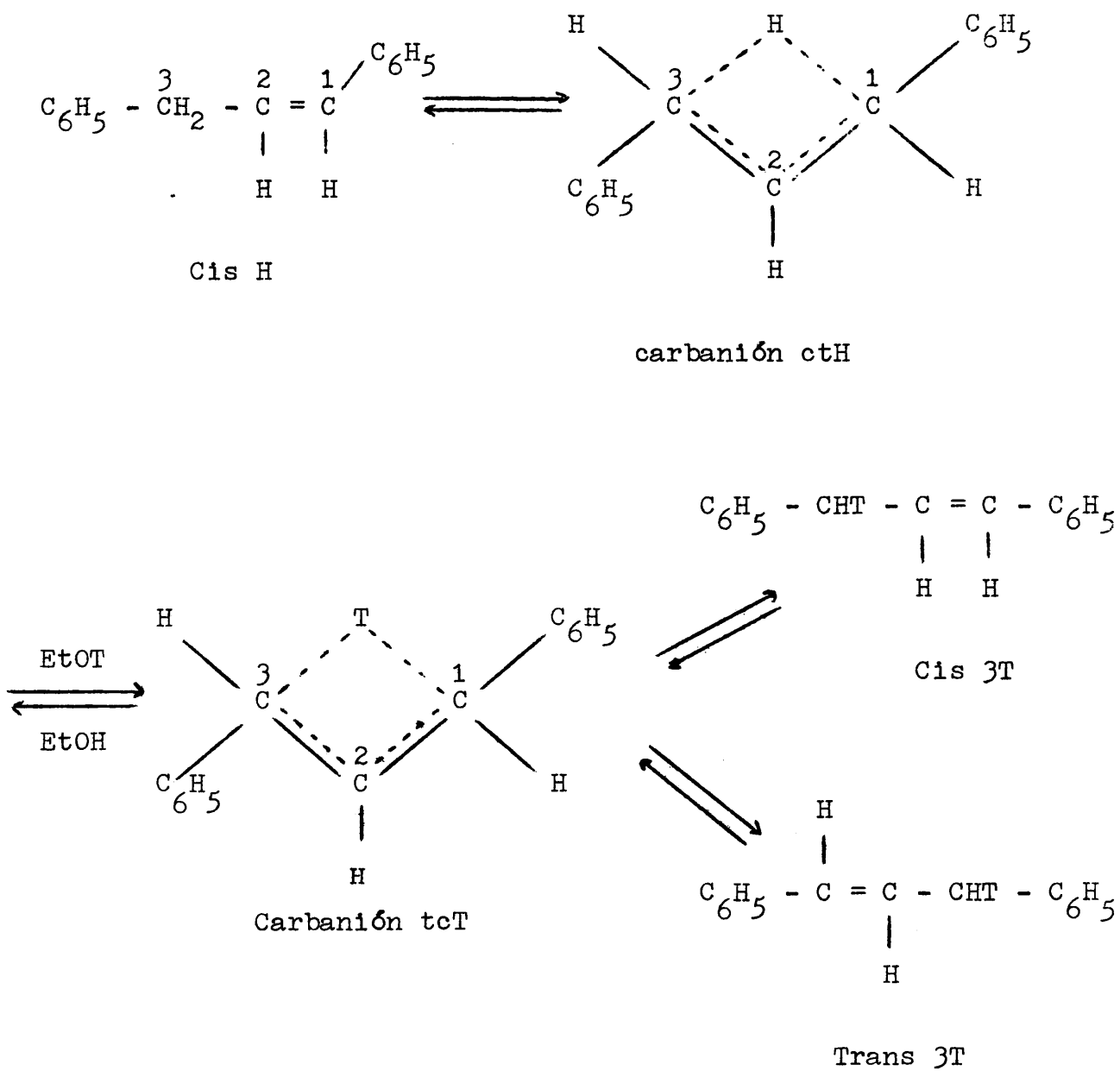
ximas, como el valor de esta última ha sido determinado (epígrafe 2.4.1.), es posible asignar un valor a la constante de velocidad de formación de Cis 3C.

Si aplicamos este valor a la interpretación de las reacciones del isómero cis 1,3-difenil-propeno-1-<sup>14</sup>C (sección 2.4.5) donde el resto de las constantes de velocidad se ha determinado en los epígrafes 2.4.1. y 2.4.2. se llega a resultados en desacuerdo con los experimentales. Esta discrepancia desaparece cuando la constante de velocidad correspondiente a la formación de Cis 3C a partir de Cis 1C tiende a cero. De este resultado se desprende que utilizando el modelo de Ingold no es posible obtener un conjunto único de constantes de velocidad, que dé cuenta de los datos experimentales correspondientes a todos los casos estudiados, dentro de límites de error razonables.

De acuerdo con el mecanismo de Cram (sección 2.5.) la aparición de Cis 3T y Trans 3T en la prototropía del cis 1,3-difenil-propeno en medio tritiado transcurre por un camino común, lo que justifica la igualdad de sus velocidades de formación y por otra parte es independiente del que conduce a Cis 3C en el caso de las reacciones del cis 1,3-difenil-propeno-1-<sup>14</sup>C.

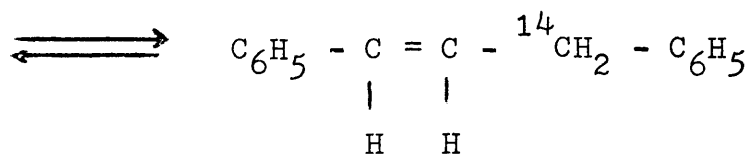
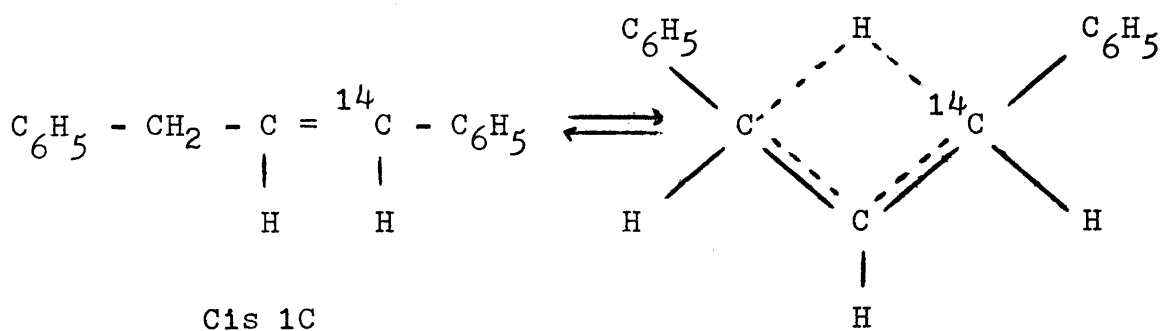
Por consiguiente, es posible atribuir a esta última reacción una constante de velocidad muy pequeña, eliminando así la dificultad que presenta el modelo de Ingold.

El mecanismo de producción de Cis 3T y Trans 3T a partir de Cis H se explica del modo siguiente (sección 2.5.4.)



El carbanión inicialmente formado intercambia hidrógeno por tritio y finalmente según que el átomo de tritio colapse hacia el carbono 3 ó 1 se obtiene Cis 3T o Trans 3T respectivamente. La igualdad de las velocidades de formación observada experimentalmente refleja simplemente la igualdad entre las velocidades de colapso del carbanión. Si suponemos que el producto inicial es el Cis 1C, el carbanión formado es capaz únicamente de producir Trans 3C, si colapsa hacia el carbono 1 y retorna al producto inicial, si colapsa hacia el carbono 3.

La reacción de producción de Cis 3C debe explicarse mediante el otro carbanión que puede formarse a partir de un isomero cis, el carbanión cis-cis:

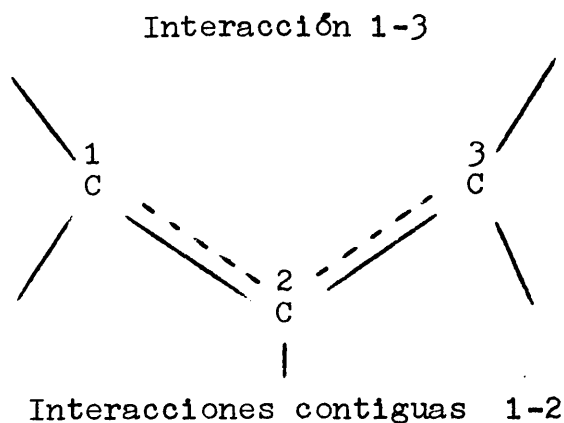


Cis 3C

Este carbanión debido a las interacciones estéricas 1-3 de los grupos fenilos; de acuerdo con las consideraciones sobre la estabilidad de los carbaniones que se exponen más adelante (pág. 143) es más rico en energía que el cis-trans, esto significa que su formación requiere una mayor energía de activación y por lo tanto su participación en el mecanismo de reacción puede despreciarse. Esta posibilidad equivale en términos macroscópicos a prescindir de las reacciones que impliquen carbaniones cis-cis; esto no impide considerar la formación de Cis 3T a partir de Cis H. De esta manera, se consigue determinar en todas las reacciones estudiadas un conjunto único de constantes de velocidad. Es necesario mencionar que a la constante de formación de Trans 3T a partir de Trans H ha sido necesario aumentarla hasta hacerla tomar el valor de  $0,19 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$  en los experimentos realizados con Cis H con respecto al valor de  $0,13 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$  utilizado en los realizados con Trans H. Esta discrepancia se cree debida a la dificultad de mantener la constancia de temperatura del termostato utilizado durante tiempos muy largos como los que se emplean en estos casos (secciones 2.3.3. y 2.3.4.).

Dependencia de la estabilidad del carbanión con las interacciones estéricas entre sus sustituyentes.

Dos tipos diferentes de interacciones estéricas distinguen a los varios isómeros de los carbaniones alílicos estudiados, una interacción 1-3 a través de la parte superior del carbanión y dos interacciones contiguas 1-2 a través de su parte inferior



En la discusión siguiente, analizaremos cada una de estas interacciones por separado. La energía libre de los carbaniones no puede determinarse con la técnica experimental utilizada de manera absoluta; pero suponiendo que la energía libre del carbanión no es muy diferente de la del complejo activado que a él conduce, podemos según el postulado de Hammond (68) tomar esta última como una medida de la estabilidad relativa

de los carbaniones.

### Interacciones 1-3

La influencia que sobre la estabilidad del carbanión tiene el incremento de interacción estérica 1-3 puede deducirse de las energías libres de activación necesarias para producir los carbaniones cis-trans y trans-trans a partir del mismo substrato inicial trans-1,3-difenil-propeno ( $\Delta G^\ddagger = 27,5$  y  $25,4$  Kcal/mol respectivamente).

De acuerdo con estos valores la sustitución de una interacción hidrógeno-hidrógeno 1-3 por una hidrógeno-fenilo desestabiliza el carbanión en aproximadamente 2 Kcal/mol.

No ha sido posible asignar un valor numérico al caso en que la interacción 1-3 sea fenilo-fenilo debido a que el carbanión correspondiente (cis - cis) se forma con una velocidad pequeña. Su velocidad de formación es inferior a la del carbanión cis-trans según se deduce de los datos obtenidos en la sección 2.4.5. para la reacción Cis 1C  $\longrightarrow$  Cis 3C. Esto unido a las particulares características del esquema cinético hace que su influencia en éste sea despreciable. Según esto, la estabilidad de los carbaniones se ordena en la secuencia

trans - trans > trans - cis > cis - cis que concuerda con la que se deduciría de la influencia de las interacciones estéricas 1-3 en cada uno de ellos. Este resultado está de acuerdo con el obtenido por Ela y Cram para un sistema diferente (34).

Interacciones contiguas 1-2:

La comparación de los datos obtenidos para la energía libre de activación en la reacción de producción de carbanión cis - trans, a partir de 1,3-difenil-propeno y 1,3-difenil-2-metil-propeno, nos ofrece un medio para determinar la influencia de un sustituyente metilo en el carbono central del sistema alílico del carbanión.

Valores de  $\Delta G^\ddagger$  calculados según  $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$

(Kcal/mol)

	En el 1,3-difenil-propeno	En el 1,3-difenil-2-metil-propeno.
Cis H $\longrightarrow$ carbanión cis - trans	25	29,6
Trans H $\longrightarrow$ carbanión cis - trans	27,5	30,2
Trans H $\longrightarrow$ carbanión trans-trans	25,4	----

Según se observa en la tabla anterior, la desestabilización introducida por el grupo metilo en el carbanión es de 4,6 y 2,7 Kcal/mol según se tome como referencia el isómero cis o el trans respectivamente (de acuerdo con la diferencia en energía libre para la reacción de isomerización,  $\Delta G = 2,7$  Kcal/mol para el cis 1,3-difenil-propeno y  $\Delta G = 0,6$  Kcal/mol para el cis 1,3-difenil-2-metil-propeno, según se deduce de las constantes de equilibrio experimentales). La comparación propuesta entre la estabilidad de ambos carbaniones equivale a suponer que el cis 1,3-difenil-propeno y el cis 1,3-difenil-2-metil-propeno poseen el mismo contenido en energía libre (e igualmente para los isómeros trans) lo cual, evidentemente no es correcto en términos rigurosos, aunque probablemente sea válido en primera aproximación. En cualquier caso, debido al grado de apiñamiento de la molécula, el grupo metilo por razones estéricas contribuirá a la desestabilización tanto de la olefina como del carbanión, por esto el valor obtenido arriba podrá ser menor pero nunca mayor que el real, siendo válidas por lo tanto, en cualquier caso las conclusiones que se exponen a continuación.

El valor obtenido para la influencia de este efecto estérico 1-2 metilo-fenilo es superior al de los efectos estéricos 1-3 que aparecen en ausencia de metilo, lo que hace pensar que en este último caso pueda invertirse la secuencia de esta-

bilidad de los carbaniones, al ser las interacciones contiguas 1-2 en vez de las 1-3 como en el caso del 1,3-difenil-propeno, los factores que rigen su estabilidad, resultando cis - cis > cis - trans > trans - trans.

Cálculo de las reacciones  $k_{\text{intercambio}}/k_{\text{colapso}}$

El cálculo de estas relaciones para los carbaniones trans-trans y cis-trans en el 1,3-difenil-propeno se encuentra en las páginas 113 y 127.

Los resultados se resumen a continuación

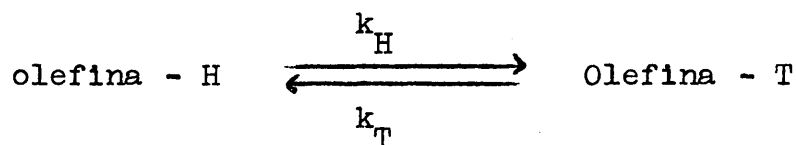
	trans - trans	cis - trans
$\frac{k_{\text{intercambio}}}{k_{\text{colapso}}}$	$1,18 \times 10^{-2}$ y $1,54 \times 10^{-2}$	$0,48 \times 10^{-1}$ y $0,22$

La dispersión de valores que se observa no tiene significado físico; se debe a que hemos considerado los efectos isotópicos nulos para cada paso elemental de la reacción y en el cálculo se introducen constantes experimentales que sí lo presentan; puede considerarse en cierto modo, como una medida del error cometido en la aproximación usada.

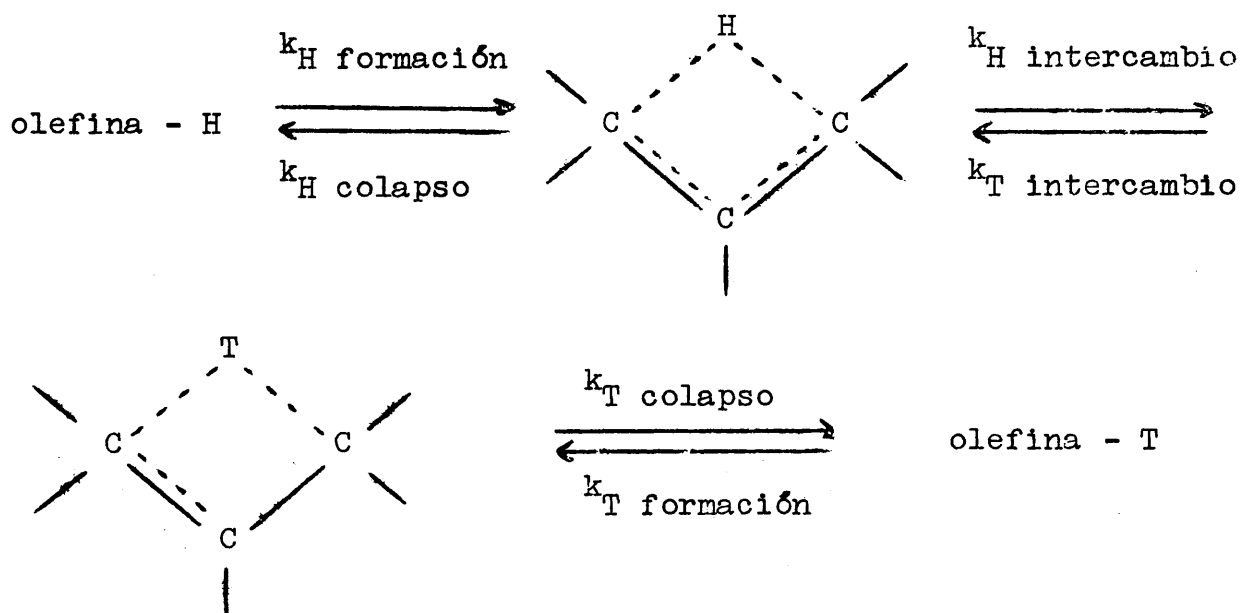
De los valores reseñados en la página anterior se deduce; que en todos los casos la constante de velocidad de intercambio es notablemente menor que la de colapso, indicando que la reacción es mayoritariamente intramolecular de acuerdo con otras reacciones de este tipo (24, 25 y 26). De los datos parece así mismo deducirse una dependencia lógica entre estabilidad del carbanión y relación  $k_{\text{intercambio}}/k_{\text{colapso}}$ . El carbanión trans - trans que es el más estable, según lo dicho en la página 144, es aquél en el que el hidrógeno que forma el puente debe de estar más fuertemente enlazado y por lo tanto; debe presentar menor velocidad de intercambio; por el contrario, parece probable que la velocidad de colapso debe ser menos sensible a este tipo de efectos. El resultado obtenido; que la mayor estabilidad del carbanión hace menor la relación  $k_{\text{intercambio}}/k_{\text{colapso}}$  apoya esta idea.

Efectos isotópicos:

El efecto isotópico experimental se ha definido (pág. 110 y 126) como la razón entre la constante de velocidad con que una olefina tritiada pierde el tritio y la constante con que lo incorpora ( $k_T/k_H$ )



Esta reacción se subdivide según el mecanismo de Cram (sección 2.5.) en varios pasos consecutivos:



De la aplicación del estado estacionario a los carbaniones intermedios se ha deducido que este efecto isotópico aparente, una vez corregido por la diferencia de concentraciones de EtOH y EtOT y factores estadísticos, resulta igual al producto de los efectos isotópicos en los diferentes pasos de la reacción global

$$\left(\frac{k_T}{k_H}\right)_{\text{exp}} = \left(\frac{k_T}{k_H}\right)_{\text{formación}} \left(\frac{k_T}{k_H}\right)_{\text{intercambio}} \left(\frac{k_H}{k_T}\right)_{\text{colapso}}$$

donde conviene hacer notar que aparece el efecto isotópico inverso para la reacción de colapso en la expresión.

Es conveniente resaltar que en las condiciones experimentales utilizadas y según las características del modelo de Cram no tiene sentido comparar la velocidad de una determinada reacción en ausencia de tritio, por ejemplo la conversión de Trans H en si mismo (detectable mediante el cambio de posición del  $^{14}\text{C}$  en la molécula) (epígrafe 2.5.1.) con la velocidad con que la correspondiente molécula tritiada Trans 3T se transforma en Trans H (epígrafe 2.5.3.) debido a que esta última reacción global introduce, con respecto al primero, nuevas constantes de velocidad, (las correspondientes al intercambio de hidrógeno por tritio en el carbanión).

La expresión mencionada puede simplificarse si se tiene en cuenta la formulación del efecto isotópico deducida de la ecuación de velocidades absolutas (72)

$$\frac{k_T}{k_H} = \left[ \frac{Q_T^\ddagger}{Q_H^\ddagger} \exp - (\epsilon_T^\ddagger - \epsilon_H^\ddagger)/kT \right] \left[ \frac{Q_T}{Q_H} \exp (\epsilon_T - \epsilon_H)/kT \right] \quad (I)$$

En esta expresión  $Q$  significa función de partición por unidad de volumen y  $\epsilon$  corresponde a la energía vibracional residual en el punto cero. Los subíndices T y H hacen referencia a las especies tritiadas y sin tritiar respectivamente y el superíndice  $\ddagger$  se refiere al complejo activado.  $k$  es la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura absoluta.

Las funciones de partición  $Q_H$  y  $Q_T$  y los factores  $\epsilon_T$  y  $\epsilon_H$  corresponden al estado inicial y no a una determinada especie molecular; así, mientras que en el caso de reacciones unimoleculares coincide el estado inicial con el de la molécula mientras que en las bimoleculares será preciso tener en cuenta las dos moléculas que intervengan en la reacción, siempre que conduzcan a diferencias en la función de partición o en la energía vibracional al pasar al complejo activado.

La aplicación detallada de esta ecuación a cada uno de los pasos intermedios de la reacción conduce a los siguientes resultados:

Formación del carbanión:

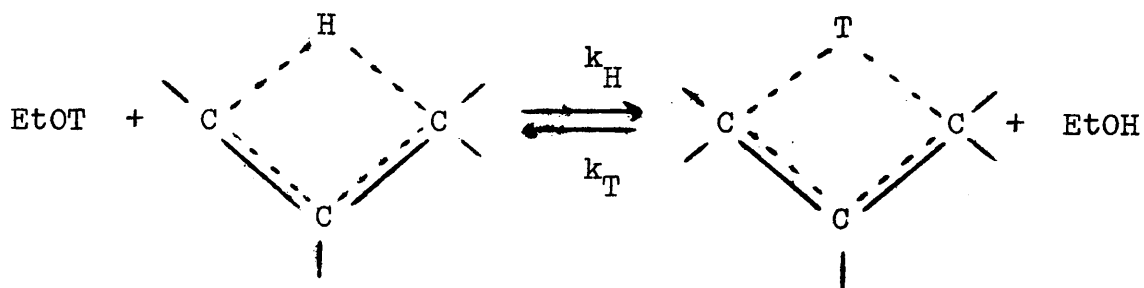
A pesar de que la participación de la base es evidentemente necesaria y la reacción puede considerarse bimolecular, al no introducir variación en la composición isotópica puede excluirse de la formulación tanto del estado inicial como del correspondiente complejo activado. La expresión resultante para el efecto isotópico será:

$$\left( \frac{k_T}{k_H} \right)_{\text{formación}} = \left[ \frac{Q_T^\ddagger}{Q_H^\ddagger} \exp - (\epsilon_T^\ddagger - \epsilon_H^\ddagger)/kT \right] \left[ \frac{Q_H}{Q_T} \exp(\epsilon_T - \epsilon_H)/kT \right]$$

El primer factor del segundo miembro corresponde al complejo activado de la reacción olefina  $\longrightarrow$  carbanión y el segundo al estado inicial de la olefina correspondiente.

Intercambio de tritio:

Esta reacción se ha definido de la siguiente manera (sección 2.5.):



Según el principio de reversibilidad microscópica el estado de transición debe ser común para la reacción de izquierda a derecha (incorporación de tritio) y la inversa (pérdida de tritio) siendo por lo tanto  $Q_T^\ddagger \equiv Q_H^\ddagger$  y  $\epsilon_T^\ddagger \equiv \epsilon_H^\ddagger$  con lo que la expresión para el efecto isotópico nos queda reducida a:

$$\left( \frac{k_T}{k_H} \right)_{\text{intercambio}} = \frac{Q_H}{Q_T} \exp (\epsilon_T - \epsilon_H) / kT$$

donde únicamente aparecen términos debidos al estado inicial.

Al ser la reacción bimolecular cambiando ambas moléculas etanol y carbanión su composición isotópica, hay que tenerlas a ambas en cuenta en la formulación del estado inicial. Como la reacción que estudiamos es la del substrato carbaniónico se ha definido como  $k_T$  la constante de velocidad de pérdida de tritio en el carbanión y como  $k_H$  la inversa, siendo esta asignación concordante con la utilizada en la definición previa de efecto isotópico global experimental.

Factorizando las contribuciones al estado inicial de cada molécula nos queda:

$$\left(\frac{k_T}{k_H}\right)_{\text{intercambio}} = \left[ \frac{Q_H}{Q_T} \exp(\epsilon_T - \epsilon_H)/kT \right] \left[ \frac{Q_T}{Q_H} \exp - (\epsilon_T - \epsilon_H)/kT \right]$$

donde los factores del segundo miembro corresponden al carbanión y al etanol correlativamente.

#### Reacción de colapso de los carbaniones:

La reacción se supone unimolecular. La base debe estar mas o menos débilmente unida al carbanión y también debe figurar en el complejo activado; pero al no representar variación isotópica se supone que su energía vibracional y sus funciones de partición, tanto en el complejo activado como en el estado inicial, no varían con la sustitución isotópica, anulándose su influencia.

El efecto isotópico para esta reacción puede expresarse de acuerdo con lo anteriormente dicho como:

$$\left(\frac{k_T}{k_H}\right)_{\text{colapso}} = \left[ \frac{Q_{T^\ddagger}}{Q_{H^\ddagger}} \exp - (\epsilon_{T^\ddagger} - \epsilon_{H^\ddagger})/kT \right] \left[ \frac{Q_H}{Q_T} \exp (\epsilon_T - \epsilon_H)/kT \right]$$

siendo el primer factor el correspondiente al complejo activado por el que atraviesa la reacción que a partir del carbanión produce olefina y el segundo al estado inicial del carbanión.

Sustituyendo las expresiones obtenidas para el efecto isotópico en cada paso de la reacción en la ecuación I, el efecto isotópico experimental viene expresado por el producto de las funciones de partición y energía en el punto cero de la olefina y las correspondientes funciones y energías del etanol:

$$\left( \frac{k_T}{k_H} \right)_{\text{experimental}} = \left[ \frac{Q_H}{Q_T} \exp (\epsilon_T - \epsilon_H) / kT \right]_{\text{olefina}}$$

$$\left[ \frac{Q_T}{Q_H} \exp - (\epsilon_T - \epsilon_H) / kT \right]_{\text{etanol}} \quad \text{(II)}$$

En general, la función de partición  $Q$  es mayor para la molécula tritiada (debido a la reducción de las frecuencias de vibración que introduce el tritio) y menor su energía en el punto cero (por idénticas razones). Por lo tanto el factor correspondiente a la olefina tendrá un valor menor que uno, (efecto isotópico positivo) mientras que el etanol contrarestará este efecto. El efecto final dependerá de la magnitud de estos

efectos de signo contrario.

Para efectuar el cálculo teórico de los efectos isotópicos (apéndice IV) y relacionarlo con los datos experimentales se han seleccionado modelos esquematizados de las moléculas de olefina y etanol. Solamente las vibraciones o rotaciones internas en las que hay sustitución isotópica se han tenido en cuenta, suponiéndose que el resto de las funciones de partición no resultan afectadas y se anulan.

Los valores obtenidos por el cálculo (apéndice IV) para los efectos isotópicos son 1,25 para el trans 1,3-difenil-propeno y 3,55 para el cis, que concuerdan bien en magnitud y sentido con los obtenidos experimentalmente 1,22 y 4,61 respectivamente (epígrafes 2.5.3. y 2.5.4.).

La sorprendente diferencia del efecto isotópico experimental entre ambos isómeros se explica por un efecto estérico del cis que impide la rotación libre del grupo metilénico que tiene lugar en el trans. La variación que esta desaparición provoca en las funciones de partición, es la responsable de la diferencia obtenida teóricamente.

Es en cierto modo sorprendente que mediante el método cinético empleado se haya puesto de manifiesto unas diferencias de efectos estéricos sobre la rotación del grupo metilénico en

estos isómeros que, aunque "a priori" lógicos, no son fácilmente detectables. Este hecho comprueba que pequeñas diferencias estructurales pueden conducir a cambios de cierta consideración en el comportamiento cinético.

## 4. CONCLUSIONES

- 1.- Se ha preparado el cis 1,3-difenil-2-metil-propeno de pureza superior al 99 % mediante síntesis estereoespecífica.
- 2.- Las estructuras del cis 1,3-difenil-2-metil-propeno así como de los productos intermedios de la síntesis, se han caracterizado mediante espectroscopía IR y RMN.
- 3.- Se ha realizado el estudio cinético de la prototropía empleando los siguientes sustratos y medios catalíticos:
  - a) Cis 1,3-difenil-propeno en etanol + dioxano + etóxido sódico a 49,8°C.
  - b) Cis 1,3-difenil-propeno en etanol-O-t + dioxano + etóxido sódico a 49,8°C.
  - c) Trans 1,3-difenil-propeno-1-<sup>14</sup>C en etanol + dioxano + etóxido sódico a 49,8°C.
  - d) Trans 1,3-difenil-propeno en etanol-O-t + dioxano + etóxido sódico a 49,8°C.

e) Cis 1,3-difenil-2-metil-propeno en etanol + dioxano + etóxido sódico a  $111^{\circ}$ ,  $121,6^{\circ}$  y  $130,5^{\circ}\text{C}$ .

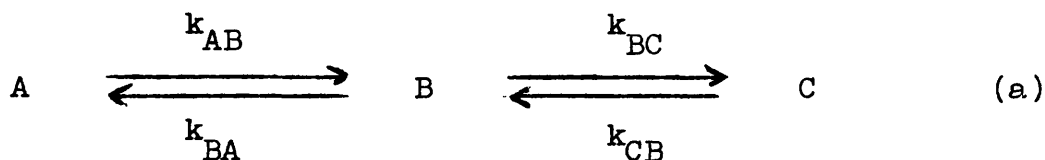
- 4.- Se han puesto a punto los métodos químicos (cromatografía en fase gaseosa) y radioquímicos (cámara de ionización) necesarios para el análisis de los productos de reacción.
- 5.- Se han aplicado los mecanismos  $\text{B-S}_{\text{E}}2'$  y carbaniónico, propuestos por C.K. Ingold y D.J. Cram respectivamente, a los resultados experimentales; estableciéndose que ambos modelos son cinéticamente equivalentes en la mayoría de los casos estudiados.
- 6.- Del conjunto de los datos obtenidos se demuestra que únicamente el mecanismo de Cram es capaz de explicar satisfactoriamente la reacción de prototropía estudiada.
- 7.- Se han determinado las constantes de velocidad correspondientes a los distintos esquemas cinéticos considerados.

- 8.- Se ha escrito un programa de cálculo electrónico, basado en el método de Runge-Kutta para la resolución matemática de los sistemas de ecuaciones diferenciales más complejos.
- 9.- Los efectos isotópicos primarios debidos a la presencia de tritio, observados experimentalmente en la reacción de prototropía de los cis y trans 1,3-difenilpropeno, concuerdan satisfactoriamente con los calculados teóricamente.
- 10.- De las diferencias entre los efectos isotópicos en los isómeros cis y trans del 1,3-difenilpropeno se deduce que los efectos estéricos en el isómero cis impiden el libre giro del grupo metilénico.
- 11.- Se han realizado cálculos de energía libre de activación a partir de los datos cinéticos. Los resultados obtenidos demuestran la influencia de las interacciones estéricas sobre la estabilidad termodinámica relativa de los carbaniones.
- 12.- El carácter predominantemente intramolecular de la reacción se pone de manifiesto a partir de las relaciones entre los valores de las constantes de velocidad.

## APENDICE I

APLICACION DEL ESTADO ESTACIONARIO A UN COMPONENTE INTERMEDIO  
EN UN ESQUEMA DE DOS REACCIONES CONSECUTIVAS Y SIMULTANEAS

Supongamos las reacciones



La velocidad de desaparición de A vendrá dada por

$$- \frac{d[A]}{dt} = k_{AB} [A] - k_{BA} [B] \quad (I)$$

La velocidad de formación de B será:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_{AB} [A] + k_{CB} [C] - [B] (k_{BA} + k_{BC}) \quad (II)$$

aplicando la condición de estado estacionario

$$\frac{d[B]}{dt} = 0$$

y despejando  $[B]$  en II se obtiene

$$[B] = \frac{k_{AB} [A] + k_{CB} [C]}{k_{BA} + k_{BC}}$$

que introducida en I

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_{BC} k_{AB}}{k_{BA} + k_{BC}} [A] - \frac{k_{CB} k_{BA}}{k_{BA} + k_{BC}} [C] \quad (\text{III})$$

Por otra parte, consideremos la reacción:



$$-\frac{d[A]}{dt} = k_{AC} [A] - k_{CA} [C] \quad (\text{IV})$$

Comparando esta expresión con la III se encuentra

$$k_{AC} = \frac{k_{BC} k_{AB}}{k_{BA} + k_{BC}} \quad \text{y} \quad k_{CA} = \frac{k_{CB} k_{BA}}{k_{BA} + k_{BC}} \quad (\text{V})$$

es decir existe una relación entre las constantes de velocidad de las reacciones (a) y (b).

Conviene resaltar que en la deducción anterior no se ha hecho ningún supuesto sobre la naturaleza de A y C, pudiendo

ser uno o ambos, productos intermedios de una reacción mas compleja. Se mantienen en todo caso las relaciones halladas siempre que se cumplan la condición de estado estacionario en [B].

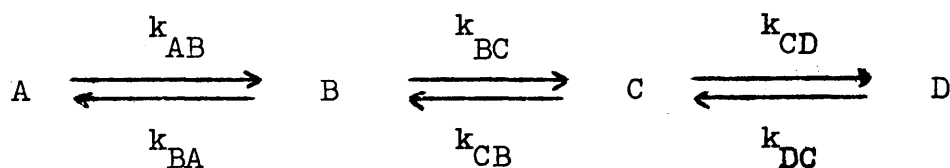
Si además se verifica que  $k_{BA} = k_{BC}$  las expresiones  $V$  se reducen a:

$$k_{AC} = \frac{k_{AB}}{2} \quad \text{y} \quad k_{CA} = \frac{k_{CB}}{2}$$

## APENDICE II

### APLICACION DEL ESTADO ESTACIONARIO A DOS COMPONENTES INTERMEDIOS EN UN ESQUEMA DE TRES REACCIONES CONSECUTIVAS Y SIMULTANEAS

Supongamos las reacciones



en las que se cumple la condición de estado estacionario para las concentraciones  $[B]$  y  $[C]$ .

La velocidad de desaparición de  $[A]$  será:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_{AB} [A] - k_{BA} [B] \quad (\text{I})$$

de manera análoga tenemos:

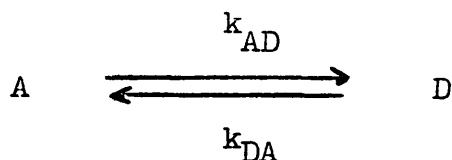
$$\frac{d[C]}{dt} = k_{BC} [B] + k_{DC} [D] - [C] (k_{CB} + k_{CD}) \quad (\text{II})$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_{AB} [A] + k_{CB} [C] - [B] (k_{BA} + k_{BC}) \quad (\text{III})$$

y teniendo en cuenta la condición de estado estacionario en B y C, la expresión I se puede describir:

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_{AB} k_{BC} k_{CD}}{k_{BA} k_{CB} + k_{BA} k_{CD} + k_{BC} k_{CD}} [A] - \frac{k_{DC} k_{CB} k_{BA}}{k_{BA} k_{CB} + k_{BA} k_{CD} + k_{BC} k_{CD}} [D] \quad (\text{IV})$$

que se puede comparar con la expresión deducida de la ecuación:



en la que se han suprimido los intermediarios

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_{AD} [A] - k_{DA} [D] \quad (V)$$

Igual que en el apéndice I los resultados encontrados se mantienen aunque A y D sean productos intermedios de una reacción más compleja.

Comparando IV y V resulta:

$$k_{AD} = \frac{k_{AB} k_{BC} k_{CD}}{k_{BA} k_{CB} + k_{BA} k_{CD} + k_{BC} k_{CD}} \quad (VI)$$

$$k_{DA} = \frac{k_{DC} k_{CB} k_{BA}}{k_{BA} k_{CB} + k_{BA} k_{CD} + k_{BC} k_{CD}} \quad (VII)$$

Dividiendo miembro a miembro las ecuaciones VI y VII tenemos que:

$$\frac{k_{AD}}{k_{DA}} = \frac{k_{AB} k_{BC} k_{CD}}{k_{DC} k_{CB} k_{BA}} \quad (\text{VIII})$$

de donde

$$k_{BC} = \frac{k_{AD} k_{DC} k_{CB} k_{BA}}{k_{DA} k_{AB} k_{CD}} \quad (\text{IX})$$

Haciendo  $k_{BA} = k_{CD}$  las expresiones IX y VII se reducen a:

$$k_{BC} = \frac{k_{AD} k_{DC} k_{CB}}{k_{DA} k_{AB}} \quad (\text{X})$$

$$k_{DA} = \frac{k_{DC} k_{CB}}{k_{CB} + k_{CD} + k_{BC}} \quad (\text{XI})$$

Eliminando  $k_{BC}$  entre ambas se encuentra:

$$k_{CB} = \frac{k_{CD} k_{DA} k_{AB}}{k_{AB} k_{DC} - k_{DA} k_{AB} - k_{AD} k_{DC}} \quad (\text{XII})$$

Las expresiones XII y X nos permiten calcular  $k_{BC}$  y  $k_{CB}$ .

En el caso que  $k_{AB} = 2 k_{DC}$  la expresion XII se simpli-

fica a:

$$k_{CB} = \frac{2 k_{CD} k_{DA}}{2 k_{DC} - 2 k_{DA} - k_{AD}} \quad (\text{XIII})$$

y la expresión X se simplifica a:

$$k_{BC} = \frac{k_{AD} k_{CB}}{2 k_{DA}} \quad (\text{XIV})$$

Cálculo de una expresión para  $\frac{k_{BC}}{k_{BA}}$  y  $\frac{k_{CB}}{k_{CD}}$

Reordenando la expresión VI y suponiendo  $k_{CB} = k_{BC}$  se encuentra:

$$\frac{k_{AD} k_{BA} k_{CD}}{k_{BC}} = k_{CD} (k_{AB} - k_{AD}) - k_{AD} k_{BA} \quad (\text{XV})$$

Suponiendo  $k_{CB} = k_{BC}$  y  $k_{AB} = k_{DC}$  de la ecuación VIII tenemos:

$$k_{CD} = \frac{k_{AD} k_{BA}}{k_{DA}} \quad (\text{XVI})$$

que sustituida en XV nos conduce a:

$$\frac{k_{BC}}{k_{BA}} = \frac{k_{AD}}{k_{AB} - k_{AD} - k_{DA}} \quad (\text{XVII})$$

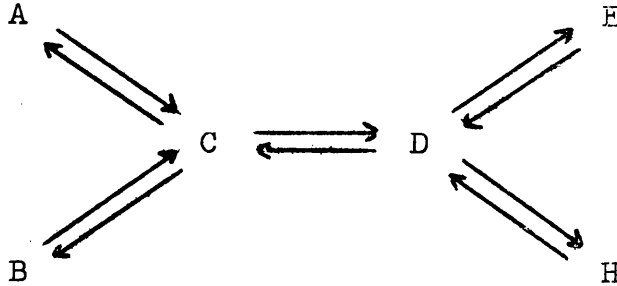
Con idéntico tratamiento matemático a la ecuación VII se llega a:

$$\frac{k_{CB}}{k_{CD}} = \frac{k_{DA}}{k_{DC} - k_{DA} - k_{AD}} \quad (\text{XVIII})$$

### APENDICE III

#### APLICACION DEL ESTADO ESTACIONARIO A DOS COMPONENTES COMUNES EN UN SISTEMA DE CINCO REACCIONES REVERSIBLES Y SIMULTANEAS.

Supongamos un sistema de cinco reacciones reversibles y simultáneas:



en el cual se cumple la condición de estado estacionario en C y en D

La velocidad de desaparición de A vendrá dada por:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_{AC}[A] - k_{CA}[C] \quad (\text{I})$$

Las velocidades de formación de C y D serán:

$$\frac{d[C]}{dt} = k_{AC}[A] + k_{DC}[D] + k_{BC}[B] - [C](k_{CA} + k_{CB} + k_{CD}) \quad (\text{II})$$

$$\frac{d[D]}{dt} = k_{ED}[E] + k_{HD}[H] + k_{CD}[C] - [D](k_{DC} + k_{DE} + k_{DH}) \quad (\text{III})$$

si se cumple la condición de estado estacionario en C y D

$$\frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt} = 0$$

Despejando  $[D]$  en la ecuación III e introduciéndola en II podemos, en esta última expresión, obtener una expresión para  $[C]$  que introducida en I y simplificada nos dá este siguiente resultado:

$$\begin{aligned}
 - \frac{d[A]}{dt} &= \frac{k_{AC} k_{CB} (k_{DC} + k_{DE} + k_{DH}) + k_{AC} k_{CD} (k_{DE} + k_{DH})}{DEN} [A] - \\
 &- \frac{k_{CA} k_{BC} (k_{DC} + k_{DE} + k_{DH})}{DEN} [B] - \frac{k_{CA} k_{DC} k_{ED}}{DEN} [E] - \\
 &- \frac{k_{CA} k_{DC} k_{HD}}{DEN} [H] \quad (IV)
 \end{aligned}$$

donde DEN es igual a:

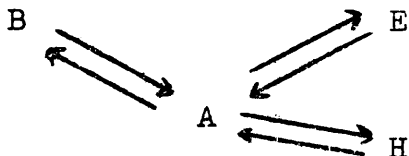
$$k_{CA} (k_{DC} + k_{DE} + k_{DH}) + k_{CB} (k_{DC} + k_{DE} + k_{DH}) + k_{CD} (k_{DE} + k_{DH})$$

La expresión IV puede ser reordenada de la manera siguiente:

$$\begin{aligned}
 - \frac{d[A]}{dt} &= \frac{k_{AC} k_{CB} (k_{DC} + k_{DE} + k_{DH})}{DEN} [A] - \\
 &- \frac{k_{CA} k_{BC} (k_{DC} + k_{DE} + k_{DH})}{DEN} [B] + \frac{k_{AC} k_{CD} k_{DE}}{DEN} [A] -
 \end{aligned}$$

$$- \frac{k_{ED} k_{DC} k_{CA}}{DEN} [E] + \frac{k_{AC} k_{CD} k_{DH}}{DEN} [A] - \frac{k_{HD} k_{DC} k_{CA}}{DEN} [H] \quad (V)$$

Supongamos ahora un sistema



en el cual la velocidad de desaparición de A vendrá dada por

$$- \frac{d[A]}{dt} = k'_{AB} [A] - k'_{BA} [B] + k'_{AE} [A] - k'_{EA} [E] + k'_{AH} [A] - k'_{HA} [H] \quad (VI)$$

donde usamos las primas para evitar confusiones.

Si comparamos la ecuación VI con la anteriormente obtenida V veremos que son equivalentes con tal de que se cumpla que:

$$k'_{AB} = \frac{k_{AC} k_{CB} (k_{DC} + k_{DE} + k_{DH})}{DEN} \quad (VII)$$

$$k'_{AE} = \frac{k_{AC} k_{CD} k_{DE}}{DEN} \quad (VIII)$$

$$k'_{AH} = \frac{k_{AC} k_{CD} k_{DH}}{DEN} \quad (IX)$$

$$k'_{BA} = \frac{k_{CA} k_{BC} (k_{DC} + k_{DE} + k_{DH})}{DEN} \quad (X)$$

$$k'_{EA} = \frac{k_{ED} k_{DC} k_{CA}}{DEN} \quad (XI)$$

$$k'_{HA} = \frac{k_{HD} k_{DC} k_{CA}}{DEN} \quad (XII)$$

Hemos pues conseguido reducir el esquema original con 6 componentes a otro de 4 cinéticamente equivalentes, igual que anteriormente no se ha hecho ningún supuesto sobre A, B, E y H por lo que pueden ser productos intermedios de una reacción más compleja sin que alteren las deducciones anteriores.

Cálculo de  $k_{CD}$  y  $k_{DC}$

Si suponemos  $k_{CA} = k_{CB}$  en XI, se nos simplifica a:

$$k'_{EA} = \frac{k_{ED} k_{CD}}{2 (k_{DC} + k_{DE} + k_{DH} + k_{CD})} \quad (XIII)$$

$$2 k'_{EA} (k_{DE} + k_{DH}) = k_{DC} (k_{ED} - 2 k'_{EA}) - 2 k_{CD} k'_{EA} \quad (\text{XIV})$$

Dividiendo las ecuaciones VIII y XI y suponiendo  $k_{DE} = k_{CA}$  despejamos el valor de  $k_{CD}$

$$k_{CD} = \frac{k'_{AE} k_{DC} k_{ED}}{k'_{EA} k_{AC}} \quad (\text{XV})$$

Sustituyendo  $k_{CD}$  en XIV por el valor hallado en XV

$$2 k'_{EA} (k_{DE} + k_{DH}) = k_{DC} (k_{ED} - 2 k'_{EA} - 2 \frac{k'_{AE} k_{ED}}{k_{AC}})$$

de aquí despejamos  $k_{DC}$

$$k_{DC} = \frac{2 k'_{EA} (k_{DE} + k_{DH})}{(k_{ED} - 2 k'_{EA} - \frac{k'_{AE} k_{ED}}{k_{AC}})} \quad (\text{XVI})$$

Cálculo de una expresión para  $\frac{k_{CD}}{k_{CA}}$  y  $\frac{k_{DC}}{k_{DE}}$

Si en la ecuación VIII suponemos  $k_{CD} = k_{DC}$ ;  $k_{DE} = k_{DH}$  y  $k_{CA} = k_{CB}$  tenemos que:

$$k'_{AE} = \frac{k_{CD} k_{AC} k_{DE}}{2 k_{CD} (k_{CA} + k_{DE}) + 4 k_{CA} k_{DE}} \quad (\text{XVII})$$

Dividiendo las ecuaciones VIII y XI y suponiendo  $k_{CD} = k_{DC}$  y  $k_{AC} = k_{ED}$  tenemos

$$k_{DE} = \frac{k_{CA} k'_{AE}}{k'_{EA}} \quad (\text{XVIII})$$

Sustituyendo en la ecuación XVII el valor de  $k_{DE}$  encontrado en XVIII y redistribuyendo tenemos

$$\frac{k_{CD}}{k_{CA}} = \frac{4 k'_{AE}}{k_{AC} - 2 k'_{EA} - 2 k'_{AE}} \quad (\text{XIX})$$

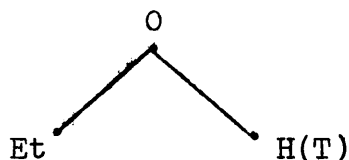
Con idéntico tratamiento matemático a la ecuación XI se llega a:

$$\frac{k_{DC}}{k_{DE}} = \frac{4 k'_{EA}}{k_{ED} - 2 k'_{EA} - 2 k'_{AE}} \quad (\text{XX})$$

## APENDICE IV

CALCULO TEORICO DE LOS EFECTOS ISOTOPICOSModelo de vibración-rotación para la molécula de etanol

Se ha considerado una pseudo-molécula triatómica en la que sus tres grados de libertad se distribuyen en dos de vibración;



tensión del OH,  $3300\text{ cm}^{-1}$  (OT  $1905\text{ cm}^{-1}$ ) y flexión del OH,  $1300\text{ cm}^{-1}$  (OT  $750\text{ cm}^{-1}$ ) y la rotación del átomo H(T) alrededor del enlace O-C. Esta rotación presenta una barrera rotacional del  $0,8\text{ Kcal/mol}$  según Barrow (73) por lo que a la temperatura a la que se han realizado las experiencias puede considerarse una rotación libre. El valor de la frecuencia de tensión es el dado por Barrow (73) y el correspondiente a la flexión, debido a las dificultades de asignación, es un valor medio para este tipo de vibración (74). Los valores correspondientes a la molécula tritiada se han calculado mediante la aproximación del oscilador armónico suponiendo que debido a la diferencia de masa es únicamente el hidrógeno (tritio)

el átomo que se mueve con respecto al resto de la molécula. En estas condiciones la relación de frecuencias para una vibración viene dada por

$$\frac{\nu_H}{\nu_T} = \sqrt{\frac{m_T}{m_H}}$$

donde  $m_T$  y  $m_H$  son las masas del tritio e hidrógeno respectivamente.

Merece resaltarse que diferencias pequeñas en la asignación de los valores de las frecuencias de vibración no alteran apreciablemente el resultado final.

#### Cálculo del efecto isotópico introducido por el etanol

La influencia del etanol sobre el efecto isotópico experimental viene dado según: (pág. 155)

$$\frac{Q_T}{Q_H} \exp. - (\epsilon_T - \epsilon_H)/kT$$

donde  $Q$  es la función de partición y  $\epsilon$  la energía vibracional en el punto cero, teniendo el resto de los símbolos sus habituales significados.

Según se establece a continuación la influencia del cambio de frecuencia de vibración introducido por el tritio se refleja en la energía en el punto cero permaneciendo prácticamente iguales las correspondientes funciones de partición; por el contrario la rotación ejerce su influencia únicamente sobre la función de partición.

a) función de partición  $\frac{Q_T}{Q_H}$

Solamente se tienen en cuenta las funciones de partición correspondientes a los grados de libertad mencionados en el modelo, el resto se considera que no sufre variación ninguna al introducir la sustitución isotópica y se anulan mutuamente.

El cálculo de la función de partición para cada modo de vibración se ha realizado según la fórmula

$$Q_{v_i} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}}$$

Su influencia sobre el efecto isotópico es prácticamente nulo, al figurar la frecuencia de vibración en el exponente.

La función de partición para una rotación interna se ha calculado mediante la fórmula (75 ):

$$Q_{v_1} = \frac{(8\pi^3 I_m k T)^{1/2}}{kn}$$

donde  $I_m$  es el momento de inercia y  $n$  el número de posiciones indistinguibles. Teniendo en cuenta que la distancia del átomo de hidrógeno al centro de gravedad queda inalterada al sustituir el hidrógeno por tritio, la expresión que figura en el efecto isotópico será:

$$\frac{Q_{rT}}{Q_{rH}} = \sqrt{\frac{m_T}{m_H}} = \sqrt{3}$$

b) Diferencia de energía en el punto cero

La energía residual de vibración en el punto cero tomando como base el mínimo de la curva de energía potencial es:

$$\epsilon = \sum_1 \frac{1}{2} h\nu_1$$

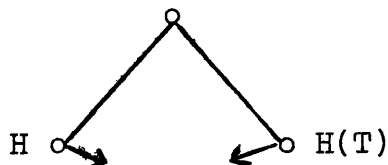
el valor obtenido del término  $\exp - \left( \frac{\epsilon_T - \epsilon_H}{kT} \right)$  para el etanol para las frecuencias de vibración mencionadas es aproximadamente 82.

Modelo vibración-rotación para el trans-1,3-difenil-propeno.

Los grados de libertad que se han considerado afectados esencialmente por la sustitución isotópica han sido la tensión y flexión de C-H ( $2870$  y  $1400 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente) en el grupo metilénico y la libre rotación interna de este.

La asignación de frecuencias para la molécula no sustituida se ha obtenido de ( 63 ). La frecuencia de vibración debida a la tensión para la molécula tritiada ( $1655 \text{ cm}^{-1}$ ) se ha deducido aplicando, igual que en el caso anterior, la formula del oscilador armónico y considerando que debido a la diferencia de masa es el átomo de hidrógeno (o tritio) el que vibra con respecto al resto de la molécula.

La vibración de flexión



implica en la molécula sustituida el movimiento de un átomo de hidrógeno y otro de tritio por lo que el desplazamiento de frecuencia es:

$$\frac{\nu_H}{\nu_T} = \sqrt{\frac{m_T + m_H}{m_H + m_H}} = \sqrt{2}$$

con lo que la vibración de flexión de la molécula tritiada resulta igual a  $988 \text{ cm}^{-1}$ .

El grado de libertad de rotación corresponde a la rotación interna del grupo  $\text{CH}_2(\text{CHT})$  con respecto al resto de la molécula.

Cálculo del efecto isotópico introducido por el trans  
1,3-difenil-propeno

a) Función de partición:

Igual que en el caso anterior la contribución de los grados de libertad de vibración es despreciable quedando únicamente el efecto debido a la función de partición correspondiente a la rotación interna.

Para el cálculo de esta última los datos necesarios son; la masa de los átomos que rotan alrededor del carbono y "n" el número de posiciones indistinguibles que es 2 para la molécula no sustituida y 1 para la tritiada (la introducción de tritio destruye la equivalencia de los hidrógenos). Aplicando la mis-

ma formulación que en el caso del etanol se obtiene finalmente:

$$\frac{Q_H}{Q_T} = \frac{1}{2\sqrt{2}}$$

b) Diferencias de energía en el punto cero.

El término  $\exp\left(\frac{\epsilon_T - \epsilon_H}{kT}\right)$  para los valores de las frecuencias de la olefina citados resulta igual a  $1/40$ .

#### Modelo vibración-rotación para el cis 1,3-difenil-propeno

La única diferencia con el modelo para el isómero trans es que supone impedida la rotación del grupo metilénico y se considera aproximadamente, como una vibración tensional a la que se le supone una frecuencia de  $350 \text{ cm}^{-1}$ .

La variación en la masa del grupo  $\text{CH}_2$  que supone la sustitución de H por tritio es:

$$\frac{m_H + m_H + m_C}{m_H + m_T + m_C} = \frac{14}{16}$$

la variación de la frecuencia de vibración debe ser por lo tanto muy pequeña y la influencia de esta vibración puede despreciarse tanto en las funciones de partición como en el término energético.

### Cálculo del efecto isotópico

La fórmula completa utilizada (ver sección 3 pág. 155 ) ha sido:

$$\frac{k_T}{k_H} = \left[ \frac{Q_H}{Q_T} \exp(\epsilon_T - \epsilon_H)/kT \right]_{olefina} \left[ \frac{Q_T}{Q_H} \exp - (\epsilon_T - \epsilon_H)/kT \right]_{etanol}$$

cuyos diferentes términos han sido evaluados en los párrafos anteriores; sustituyendo estos valores se obtiene:

$$\text{Trans} \quad \left( \frac{k_T}{k_H} \right)_{\text{exp}} = 1,25 \quad (1,22)$$

$$\text{Cis} \quad \left( \frac{k_T}{k_H} \right)_{\text{exp}} = 3,55 \quad (4,61)$$

donde los valores entre paréntesis corresponden a los hallados experimentalmente.

## BIBLIOGRAFIA

- 1) CLAISEN, L.  
Ann. 291, 80 (1896).
- 2) KNORR, L  
Ann. 293, 38 (1896).
- 3) WISLISCENUS, W.  
Ahrens Sammlung, Stuttgart, 2, 182 (1898).
- 4) INGOLD, C.K., SHOPPEE, C.W. y THORPE, J.F.  
J. Chem. Soc. 1477 (1926).
- 5) LOWRY, T.M.  
J. Chem. Soc. 2554 (1927).
- 6) INGOLD, C.K.  
"Structure and Mechanism in Organic Chemistry"  
Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, pag. 547, 1953.
- 7) INGOLD, C.K.  
"Structure and Mechanism in Organic Chemistry"  
Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, pag. 573, 1953.
- 8) INGOLD, C.K.  
"Structure and Mechanism in Organic Chemistry"  
Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, pag. 551, 1953.
- 9) INGOLD, C.K., and WILSON, C.L.  
J. Chem. Soc. 1493 (1933).
- 10) INGOLD, C.K. and WILSON, C.L.  
J. Chem. Soc. 93 (1934).
- 11) HSU, S.K., INGOLD, C.K. and WILSON, C.L.  
J. Chem. Soc. 1774 (1935).
- 12) PEREZ OSSORIO, R. and HUGHES, E.D.  
J. Chem. Soc. 426 (1952).

- 13) PEREZ OSSORIO, R. y GOMEZ HERRERA, F.  
An. Quím. (Madrid) 50, 875 (1954).
- 14) PEREZ OSSORIO, R., GOMEZ HERRERA, F. e HIDALGO, A.  
An. Quím. (Madrid) 52, 123 (1956).
- 15) PEREZ OSSORIO, R., GAMBOA, J.M. y UTRILLA, R.M.  
An. Quím. (Madrid) 53, 17 (1956).
- 16) PEREZ OSSORIO, R. y ALEMANY, A.  
An. Quím. (Madrid) 54, 471 (1958).
- 17) PEREZ OSSORIO, R., GOMEZ HERRERA, F., UTRILLA, R.M., HIDALGO, A  
y GAMBOA, J.M.  
An. Quím. (Madrid) 54, 481 (1958).
- 18) GOMEZ HERRERA, F. e HIDALGO, A.  
An. Quím. (Madrid) 55, 617 (1959).
- 19) UTRILLA, R.M.  
An. Quím. (Madrid) 54, 487 (1958).
- 20) GOMEZ HERRERA, F.  
An. Quím. (Madrid) 56, 909 (1960).
- 21) PEREZ OSSORIO, R. y SANCHEZ DEL OLMO, V.  
An. Quím. (Madrid) 56, 915 (1960).
- 22) PEREZ OSSORIO, R. y ANGOSO, M.  
An. Quím. (Madrid) 54, 499 (1958).
- 23) GAMBOA, J.M., PEREZ OSSORIO, R. y FIGUERA, J.M.  
An. Quím. (Madrid) 58, 241 (1967).
- 24) CRAM, D.J. y UYEDA, R.T.  
J. Am. Chem. Soc. 84, 4358 (1962).
- 25) CRAM, D.J. y UYEDA, R.T.  
J. Am. Chem. Soc. 86, 5466 (1964).
- 26) CRAM, D.J.  
"Fundamentals of Carbanion Chemistry"  
Academic Press INC. New York, N.Y. 1965 pag. 176-179.
- 27) CRAM, D.J. y GUTHRIE, R.D.  
J. Am. Chem. Soc. 88, 5760 (1966).

- 28) CRAM, D.J. y GOSSER, L.  
J. Am. Chem. Soc. 86, 2950 (1964).
- 29) CRAM, D.J., WILLEY, F., FISCHER, H.P. y SCOTT, D.A.  
J. Am. Chem. Soc. 86, 5370 (1964).
- 30) CRAM, D.J. y GOSSER, L.  
J. Am. Chem. Soc. 86, 5445 (1964).
- 31) CRAM, D.J. y GOSSER, L.  
J. Am. Chem. Soc. 86, 5457 (1964).
- 32) CRAM, D.J., WILLEY, F., FISCHER, H.P. RELLES, H.M. y SCOTT, D.A.  
J. Am. Chem. Soc. 88, 2759 (1966).
- 33) HUNTER, D.H. y CRAM, D.J.  
J. Am. Chem. Soc. 88, 5765 (1966).
- 34) ELA, W.S. y CRAM, D.J.  
J. Am. Chem. Soc. 88, 5777 (1966).
- 35) FORD, W.T., GRAHAM, E.W. y CRAM, D.J.  
J. Am. Chem. Soc. 89, 4661 (1967).
- 36) GUTHRIE, R.D., MEISTER, W. y CRAM, D.J.  
J. Am. Chem. Soc. 89, 5288 (1967).
- 37) CRAM, D.J. FORD, W.T. y GOSSER, L.  
J. Am. Chem. Soc. 90, 2598 (1968).
- 38) FORD, W.T. y CRAM, D.J.  
J. Am. Chem. Soc. 90, 2606 (1968).
- 39) FORD, W.T. y CRAM, D.J.  
J. Am. Chem. Soc. 90, 2612 (1968).
- 40) ALMY, J. y CRAM, D.J.  
J. Am. Chem. Soc. 91, 4459 (1969).
- 41) ALMY, J., GARWOOD, D.C. y CRAM, D.J.  
J. Am. Chem. Soc. 92, 4321 (1970).
- 42) GAMBOA, J.M., PEREZ OSSORIO, R. y RAPUN, R.  
An. Quím. (Madrid) 57, 607 (1961).
- 43) GOSSAUER, A. y PEREZ OSSORIO, R.  
An. Quím. (Madrid) 59, 207 (1963).

- 44) SEYFERTH, D. y FOGEL, J.  
J. Organometal. Chem., 6, 205 - 227 (1966).
- 45) GOSSAUER, A., MORCILLO, J. y PEREZ OSSORIO, R.  
An. Quím. (Madrid) 59, 195 (1963).
- 46) HIGGINS, G.M.C., SAVILLE, B. y EVANS, M.B.  
J. Chem. Soc., 702 (1965).
- 47) PSARREA, SANDRIS y TSATSAS  
Bull. Soc. Chim. France, 2545 (1961).
- 48) LIANG-LI y ELLIOT, W.H.  
J. Am. Chem. Soc. 74, 4089 (1952).
- 49) STOERMER, R. y VOHT, G.  
Ann. 409, 36 (1915).
- 50) MANGINI, A. y MONTANARI, F.  
Gazz. Chim. Ital. 88, 1081 (1958).
- 51) URUSHIBARA, Y. e HIROTA, M.  
Nippon Kagaku Zasshi 82, 354-8 (1961).
- 52) VALENTE, V.R. y WOLFHAGEN, J.L.  
J. Org. Chem. 31, (8), 2509-12 (1966).
- 53) KAHNT, G.  
Angew. Botan. 39, 177 (1966).
- 54) KAHNT, G.  
Phytochemistry 6 (5), 755-8 (1967).
- 55) ORGANIC REACTIONS Vol. 1, 251 (1942).
- 56) VOGEL, A.I.  
Practical Organic Chemistry  
Longmans, Green & Co. 1948 pag. 167.
- 57) WITKOP, B. y PATRICK, J.B.  
J. Am. Chem. Soc. 74, 3855 (1952).
- 58) GREENWOOD, F.L.  
J. Org. Chem. 20, 803, (1955).

- 59) FRIEDLANDER, G. y KENNEDY, J.W.  
Introduction to Radiochemistry  
John Wiley & Sons, INC, New York 1949, pág. 118
- 60) FROST, A.A. y PEARSON, R.G.  
Kinetics and Mechanism 2<sup>nd</sup> ed.  
John Wiley & Sons INC, New York 1962, pág. 173-177
- 61) MARGENAU, H. y MURPHY, G.M.  
Las Matemáticas de la Física y de la Química 1<sup>a</sup> ed. española  
Ediciones y Publicaciones Españolas S.A. MADRID 1962 pág. 609
- 62) WIBERG, K.B.  
Computer Programming For Chemist  
W.A. Benjamin INC, New York 1965 pág. 128 y 151
- 63) FIGUERA, J.M.  
Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, MADRID, 1965
- 64) MELANDER, L.  
Isotope Effects on Reaction Rates  
Ronald Press, 1960, pág. 75
- 65) CRAM, D.J.  
Fundamentals of Carbanion Chemistry  
Academic Press INC. New York, N.Y. 1965, pág. 180
- 66) HUNTER, D.H. y CRAM, D.J.  
J. Am. Chem. Soc. 86, 5478 (1964)
- 67) FREEDMAN, H.H.; SANDEL, V.R. y THILL, B.P.  
J. Am. Chem. Soc. 89, 1762 (1967).
- 68) HAMMOND, G.S.  
J. Am. Chem. Soc. 77, 334 (1955).
- 69) WEISSBERGER, A. Ed.  
Technique of Organic Chemistry Interscience Publisher INC  
New York, Vol VIII, Part 1 Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions 2<sup>nd</sup> Ed. pág. 199
- 70) Simbolos y nomenclatura en química física aprobados por la unión internacional de química pura y aplicada (IUPAC) en julio de 1969.

- 71) CURTIN, D.Y.  
Record Chem. Progr. 15, 111 (1954)
- 72) MELANDER, L.  
Isotope Effects on Reaction Rates  
Ronald Press 1960 pág. 17
- 73) BARROW, G.M.  
J. Chem. Phys. 20 1739 (1952)
- 74) MORCILLO, J. y MADROÑERO, R.  
Aplicaciones prácticas de la espectroscopía infrarroja  
Facultad de Ciencias, MADRID 1962
- 75) PITZER, K.S. y GWINN, W.D.  
J. Chem. Phys. 10, 428 (1942)