

JUNTA DE ENERGIA NUCLEAR

MECANISMO DE LA PROTOTROPIA

V. Parámetros de Arrhenius de la tautomerización de benciliden-bencilamina
y sus α - y α' -alquilderivados

Por

PEREZ OSSORIC, R. , GOMEZ HERRERA, F. , UTRILLA, R. M.

HIDALGO, .A. , GAMBOA, J. M.

MADRID, 1961

Toda correspondencia en relación con este trabajo debe dirigirse al Servicio de Documentación Biblioteca y Publicaciones, Junta de Energía Nuclear, Serrano 121, Madrid, ESPAÑA.

Trabajo presentado en el XVI Congreso Internacional de Química Pura y Aplicada, Paris, Julio 1957.

Publicado en Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química. Serie B-QUIMICA. Tomo LIV (B), Pág. 481, Núms. 7-8, Julio-Agosto 1958.

I N D I C E

	Pág.
Mecanismo de la prototropía	1
Parte experimental	7
Discusion	8
Bibliografía	10

MECANISMO DE LA PROTOTROPIA

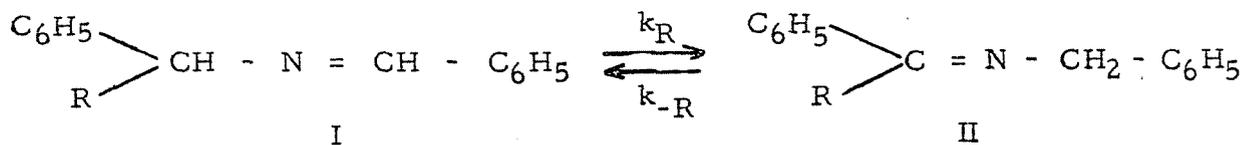
V. Parámetros de Arrhenius de la tautomerización de benciliden-bencilamina
y sus α - y α' -alquilderivados

Por

PEREZ OSSORIO, R. , GOMEZ HERRERA, F. , UTRILLA, R.M.

HIDALGO, A. , GAMBOA, J.M.

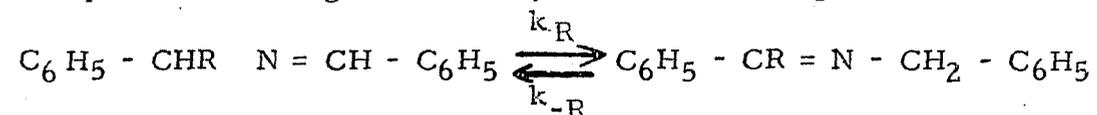
En el estudio que venimos realizando sobre el mecanismo S_E2' de la prototropía en el sistema de metilenzometina siguiente :



hemos comparado las velocidades específicas k_R y k_{-R} , siendo R hidrógeno o alcohol y operando en todos los casos en las mismas condiciones experimentales, con objeto de deducir la influencia de distintos grupos alcohol e interpretar ésta de acuerdo con la magnitud de los efectos inductivos e hiperconjugativos de dichos grupos (1) (2). Dadas las dificultades interpretativas sobre el valor relativo de los dos tipos de efectos y la posibilidad de incursión de otros, quizá de carácter estérico (3), discutidas con anterioridad, hemos determinado los parámetros de arrhenius de las

T A B L A I

Velocidades específicas de segundo orden y constantes de equilibrio de las reacciones:



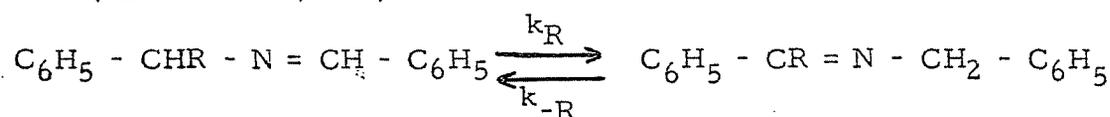
(en alcohol etílico (60%)-dioxano (40%). Conc. azometina, 0,4 M; k_R en l. mol. $\text{seg}^{-1} \times 10^4$)

Temp.	$[\text{EtO}^-]$	k_H	k_{Me}	k_{Et}	k_{Pri}	k_{But}	k_{-Me}	k_{-Et}	k_{-Pri}	k_{-But}	K_{Me}	K_{Et}	K_{Pri}	K_{But}
81,6	1,153	-	-	-	-	0,056	-	-	-	0,034	-	-	-	1,65
81,5	1,153	-	-	0,27	0,13	-	-	0,16	0,084	-	-	1,69	1,55	-
73,6	1,163	-	-	-	0,078	-	-	-	0,052	-	-	-	1,50	-
73,5	1,163	-	-	-	-	0,035	-	-	-	0,022	-	-	-	1,59
73,3	1,163	-	-	0,15	-	-	-	0,10	-	-	-	1,50	-	-
65,5	1,173	-	-	0,085	0,044	0,021	-	0,061	0,032	0,014	-	1,40	1,45	1,57
57,7	1,183	-	-	-	0,025	0,013	-	-	0,019	0,0085	-	-	1,37	1,54
57,5	1,183	-	-	0,049	-	-	-	0,035	-	-	-	1,40	-	-
54,5	1,187	-	0,45	-	-	-	0,30	-	-	-	1,53	-	-	-
49,3	1,195	3,93	0,31	0,026	0,013	0,0079	0,23	0,021	0,011	0,0054	1,41	1,23	1,27	1,49
44,3	1,200	-	0,20	-	-	-	0,17	-	-	-	1,18	-	-	-
42,1	1,204	1,87	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
39,3	1,206	-	0,13	-	-	-	0,12	-	-	-	1,08	-	-	-
35,7	1,209	0,95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
34,3	1,214	-	0,091	-	-	-	0,091	-	-	-	1,00	-	-	-
28,0	1,219	0,43	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

reacciones I \rightarrow II y II \rightarrow I en los casos en que R = H, Me, Et, Prⁱ, Bu^t, toda vez que, por realizarse la modificación estructural en las proximidades de uno de los centros de reacción de las azometinas, podrían ocurrir variaciones tanto en la energía como en la entropía de activación al cambiar el sustituyente R.

T A B L A II

Velocidades relativas a 49,3°, energías de activación de Arrhenius (E_A en kcal/mol), factores de frecuencia (A en l. mol⁻¹ seg⁻¹) y calores de reacción (ΔH en kcal/mol) de las reacciones :



[en alcohol etílico (60 %)-dioxano (40 %)]

	H	Me	Et	Pr ⁱ	Bu ^t
k_R	1	0,079	0,0066	0,0033	0,0020
k_{-R}	1	0,058	0,0053	0,0028	0,0014
E_A (I \rightarrow II)	20,5	16,1	16,5	16,0	14,1
E_A (II \rightarrow I)	20,5	12,1	14,5	14,5	13,2
log A (I \rightarrow II)	10,5	6,4	5,6	5,0	3,4
log A (II \rightarrow I)	10,5	3,55	4,15	3,85	2,3
ΔH	0	4,0	2,0	1,5	0,9

Las condiciones de reacción fueron, en todos los casos, las empleadas con anterioridad : en un medio compuesto por alcohol etílico y dioxano (con un 40 por ciento en volumen de este último) se disolvió sodio hasta que la concentración de etilato sódico fué aproximadamente 1,3 N y a esta solución se añadió la azometina en una concentración aproximada de 0,4 M.

T A B L A III

Cinética de la tautomerización de la benciliden-bencilamina- α - ^{14}C en
benciliden- α - ^{14}C -bencilamina

(a 28,0° en alcohol etílico (60 %)-dioxano (40 %). EtONa, 1,219N)

Tiempo (seg.)	A_B (c/min)	A_S (c/m)	$A_B + A_S$	$k \cdot 10^4$. (seg $^{-1}$)
3520	1971	361	2332	$\left\{ \begin{array}{l} 0,523 \\ 0,523 \\ 0,523 \end{array} \right.$
5995	1782	551	2333	$\left\{ \begin{array}{l} 0,530 \\ 0,530 \\ 0,530 \end{array} \right.$
10293	1603	756	2359	$\left\{ \begin{array}{l} 0,497 \\ 0,503 \\ 0,504 \end{array} \right.$
14648	1442	914	2356	$\left\{ \begin{array}{l} 0,509 \\ 0,510 \\ 0,515 \end{array} \right.$

El método cinético, en el caso de la bencilidenbencilamina consistió en partir de azometina marcada con C^{14} en el carbono metilénico, hidrolizar a diferentes tiempos de reacción y seguir la distribución de la radiactividad entre el benzaldehído y la bencilamina (aislados, respectivamente, como semicarbazona y benzoílderivado), según se ha descrito en una publicación anterior (2).

Para el estudio cinético de las restantes azometinas, se realizaron en cada caso paralelamente dos determinaciones, partiendo, respectivamente, de benciliden- α -alcoholbencilamina (I) y α -alcoholbencilidenbencilamina (II). Las muestras aisladas a diferentes tiempos de reacción se analizaron por espectroscopía infrarroja (1).

Las velocidades específicas de primer orden así obtenidas (véase tablas II, III, y IV) se han corregido por las concentraciones de etilato sódico a cada temperatura, y las de segundo orden que resultan se dan, junto con las constantes de equilibrio, en la tabla I. A partir de ellas se han hallado las energías de activación, factores de frecuencia y calores de reacción

T A B L A IV

Cinética de la tautomerización de benciliden- α -feniletilamina y α -feniletiliden-bencilamina (a 44,3° en alcohol etílico (60%)-dioxano (40%). EtONa, 1,200 N)

a) Inicialmente I _{Me}			b) Inicialmente II _{Me}		
Tiempo (horas)	x _{Me}	k _{Me} + k _{-Me} (seg ⁻¹ x 10 ⁴)	Tiempo (horas)	y _{Me}	k _{Me} + k _{-Me} (seg ⁻¹ x 10 ⁴)
1,417	0,111	0,442	1,5	0,096	0,444
3,5	0,235	0,442	3,533	0,193	0,442
5,5	0,321	0,442	5,5	0,262	0,442
7,5	0,383	0,439	7,5	0,313	0,439
9,5	0,429	0,442	9,5	0,351	0,442
12	0,468	0,439	12	0,383	0,439
∞	0,550	0,441	∞	0,450	0,441
		(media)			(media)

$$k_{Me} + k_{-Me} (\text{media}) = 0,441 \times 10^{-4} \text{ seg}^{-1}$$

$$k_{Me} = 0,242 \times 10^{-4} \text{ seg}^{-1} \quad k_{-Me} = 0,198 \times 10^{-4} \text{ seg}^{-1}$$

$$K = k_{Me}/k_{-Me} = 1,18$$

que figuran en la tabla II.

No se ha hecho ninguna corrección por la concentración de alcohol, reactivo que interviene con la azo netina y el ion etilato en el proceso termolecular de prototropía; puesto que el alcohol es al mismo tiempo disol-

vente y reactivo a la elevada concentración utilizada, no debe influir sobre la velocidad de reacción. De lo dicho se deduce que los valores de $\log A$ tienen sólo carácter relativo.

T A B L A V

Cinética de la tautomerización de benciliden- α -fenilisobutilamina y α -fenilisobutiliden-bencilamina

(a 81,5° en alcohol etílico (60%)-dioxano (40%). EtONa, 1,153 N)

a) Inicialmente I_{Pr^i}

b) Inicialmente II_{Pr^i}

Tiempo (horas)	x_{Pr^i}	$k_{Pr^i} + k_{-Pr^i}$ ($\text{seg}^{-1} \times 10^4$)	Tiempo (horas)	y_{Pr^i}	$k_{Pr^i} + k_{-Pr^i}$ ($\text{seg}^{-1} \times 10^4$)
4,117	0,185	0,246	4,2	0,122	0,245
7,933	0,306	0,245	7,97	0,199	0,245
15	0,445	0,246	15	0,289	0,245
18,167	0,485	0,246	18,2	0,314	0,243
20,85	0,511	0,247	20,88	0,331	0,244
24	0,534	0,247	24	0,346	0,244
∞	0,606	0,246	∞	0,394	0,244
		(media)			(media)

$$k_{Pr^i} + k_{-Pr^i}(\text{media}) = 0,245 \times 10^{-4} \text{ seg}^{-1}$$

$$k_{Pr^i} = 0,148 \times 10^{-4} \text{ seg}^{-1} \quad k_{-Pr^i} = 0,0965 \times 10^{-4} \text{ seg}^{-1}$$

$$K = k_{Pr^i}/k_{-Pr^i} = 1,55$$

PARTE EXPERIMENTAL

Preparación de azometinas. - Ya que disponíamos de equipo de conteo más eficaz que el utilizado con anterioridad, la bencilidenbencilamina- α - ^{14}C ($5,6 \text{ cm}^3$), procedente del trabajo anterior (2), se diluyó con azometina sin marcar (4 cm^3), redestilando y comprobando que, a pesar de haber sido almacenada la azometina radiactiva durante un año, la radiactividad continuaba concentrada en el carbono metilénico, no habiéndose verificado, durante este tiempo, en extensión apreciable, reacción de prototropía autocatalizada.

Los alcoholderivados de la bencilidenbencilamina fueron obtenidos por los métodos descritos (1).

Métodos cinéticos. - La hidrólisis de las muestras de bencilidenbencilamina marcada, preparación, purificación y combustión de los productos sólidos procedentes de aquélla y la preparación de muestras de carbonato bórico para las medidas de radiactividad se realizaron como anteriormente (1). Para el conteo de estas muestras se ha utilizado un equipo "Tracerlab", con contador sin ventana, a flujo constante, empleándose como gas efluyente helio 99 por ciento con isobutano como vapor orgánico de "quenching". Este contador está especialmente diseñado para trabajos como el nuestro, en los que la radiación a medir es poco penetrante, por lo que su eficacia de conteo es, aproximadamente, cuatro veces superior al utilizado en nuestro trabajo anterior.

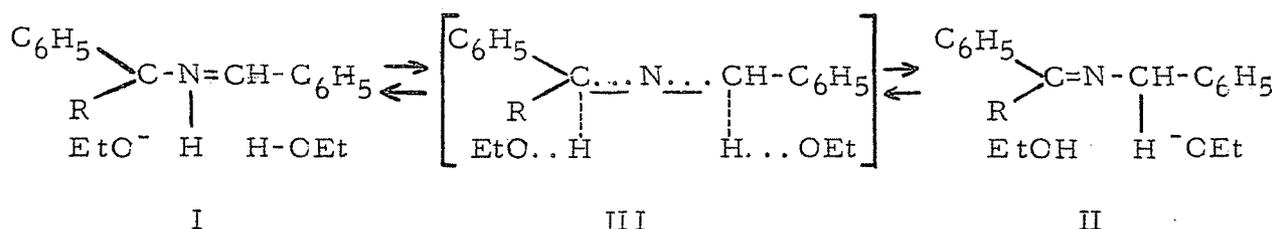
Se realizaron tres cinéticas a las temperaturas indicadas en la tabla I (en los cálculos se utilizó además la realizada anteriormente a $49,3^\circ$) (*). Los resultados de una de ellas se dan en detalle en la tabla III: A_B y A_S representan, respectivamente, las actividades a espesor infinito de la benzilbencilamina y de la benzalsemicarbazona (multiplicada esta última por $4/7$) obtenidas de la bencilamina y del benzaldehído de hidrólisis. $A_B + A_S$ corresponde muy aproximadamente a la actividad de la azometina original. Los tres valores que aparecen en la última columna de la tabla III han sido calculados a partir de diferentes valores de $A_S + A_B$ de la forma antes descrita (2). La coincidencia entre aquéllos para cada punto muestra la validez del método.

Las cinéticas de los alcoholderivados de la bencilidenbencilamina se realizaron por el método ya publicado (1). En las tablas IV y V se dan dos ejemplos de las mismas; x_R y y_R son, respectivamente, las concentraciones de II cuando se parte de I puro, y de I cuando se inicia la reacción con II puro; estas concentraciones se utilizan en las fórmulas para el cálculo de velocidades (1).

(*) La corrección del termómetro utilizado en este trabajo y en los anteriores dió como temperatura de las reacciones citadas en aquellos $49,3^\circ$ en lugar de 50° .

DISCUSION

Los datos de la tabla II no pueden interpretarse en detalle, puesto que ello exigiría un conocimiento profundo, actualmente inexistente, de la geometría y de la distribución de cargas en los estados inicial y de transición del proceso :



En cuanto a la configuración geométrica de las nueve azometinas estudiadas por nosotros (cuyos grupos fenilo y bencilo o alquibencilo deben ocupar las posiciones anti por razones que se dan en el trabajo siguiente), la principal duda reside en el valor exacto del ángulo C-N=C, que creemos no ha sido medido en compuestos de este tipo; la amplitud de este ángulo podrá, además, variar con la naturaleza de R. La geometría del estado de transición III es imposible predecir. El paso de I ó II al estado de transición supone numerosas modificaciones estructurales, alargamientos y acortamientos de enlaces y además cierta tendencia de los dos fenilos a situarse en un mismo plano junto con el grupo C...N...C para aprovechar al máximo la conjugación que estabilizaría dicho estado de transición; en cambio, en los estados iniciales un fenilo tendrá libertad de giro alrededor de su unión con un carbono terminal de la triada. A su vez, la rigidez del estado de transición, en comparación con los iniciales, depende de R. De estas consideraciones se deduce que es necesario aguardar a un mayor desenvolvimiento teórico en el tratamiento de los estados de transición para un estudio completo del problema.

No obstante, los valores de energías de activación dados en la tabla I indican claramente que los efectos polares no son los únicos a considerar en el intercambio prototrópico. Si los efectos inductivos de los alcoholos tuviesen carácter predominante habría un aumento de la energía de activación al pasar de la bencilidenbencilamina a sus derivados alcohólicos al menos en el proceso I \rightarrow II; tampoco se explicaría la disminución de E_A en el orden Et $>$ Prⁱ $>$ Bu^t. Si los efectos electrónicos hiperconjugativos fuesen dominantes, el valor de E_A para I_{Me} \rightarrow II_{Me} sería el menor de los hallados, pues I_{Me} es el compuesto que gana más hiperconjugación al pasar a III_{Me}.

Parece, pues, necesario admitir la intervención de factores estéricos. Hay, sin embargo, que hacer notar que en esta reacción hay un máximo de

cuatro sustituyentes unidos a los carbonos terminales de la triada y, por lo tanto, no son de prever retardaciones estéricas del tipo de las que ocurren en las sustituciones nucleófilas bimoleculares. Son posibles, en cambio, aceleraciones estéricas al pasar del estado inicial al de transición, y a esta conclusión apunta la disminución de E_A para la reacción I \rightarrow II en el orden H > alcohol. Parece, finalmente, necesaria la contribución de otros factores estéricos.

La discusión de los factores de frecuencia es aún más difícil, ya que de los tres términos en que puede descomponerse la entropía de activación, traslacional, rotacional y vibracional, no hay suficiente información para discutir, ni siquiera cualitativamente, el último, probablemente el más importante.

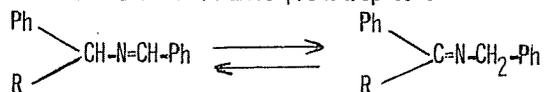
B I B L I O G R A F I A

1. R. PEREZ OSSORIC, F. GOMEZ HERRERA y A. HIDALGO ; Estos Anales, 52-B, 123 (1956).
2. R. PEREZ OSSORIC, J. M. GAMBCA R. MARTINEZ UTRILLA : Estos Anales, 53-B, 17 (1957).
3. R. PEREZ OSSORIC y A. ALEMANY : Estos Anales 54-B, 471 (1958).

J. E. N. 70-SI/I 5 DJ01, DJ05, TY21, TY51

Junta de Energía Nuclear, Sección de Isotopos, Madrid
"Mecanismo de la Prototropia. V.-Parámetros de Arrhenius de la tautomerización de benciliden-bencilamina y sus α -y α' -alquilderivados.
PEREZ OSSORIO, R., GOMEZ HERRERA, F., UTRILLA, R.M., HIDALGO, A., GAMBOA, J.M.
(1961) 10 pp. 3 refs.

Se determinan a diferentes temperaturas las velocidades de las reacciones directa e inversa del intercambio prototrópico :

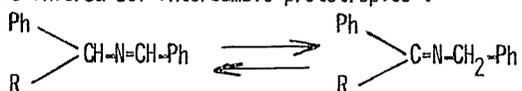


donde R = H, Me, Et, Prⁱ, Bu^t y se calculan los parámetros de Arrhenius. Las reacciones se realizaron en alcohol etílico-dioxano y en presencia de EtONa

J. E. N. 70-SI/I 5 DJ01, DJ05, TY21, TY51

Junta de Energía Nuclear, Sección de Isotopos, Madrid
"Mecanismo de la Prototropia. V.- Parámetros de Arrhenius de la tautomerización de benciliden-bencilamina y sus α -y α' -alquilderivados.
PEREZ OSSORIO, R., GOMEZ HERRERA, F., UTRILLA, R.M., HIDALGO, A., GAMBOA, J.M.
(1961) 10 pp. 3 refs.

Se determinan a diferentes temperaturas las velocidades de las reacciones directa e inversa del intercambio prototrópico :

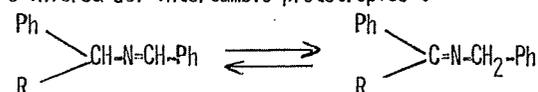


donde R = H, Me, Et, Prⁱ, Bu^t y se calculan los parámetros de Arrhenius. Las reacciones se realizaron en alcohol etílico-dioxano y en presencia de EtONa

J. E. N. 70-SI/I 5 DJ01, DJ05, TY21, TY51

Junta de Energía Nuclear, Sección de Isotopos, Madrid
"Mecanismo de la Prototropia. V. - Parámetros de Arrhenius de la tautomerización de benciliden-bencilamina y sus α - y α' -alquilderivados.
PEREZ OSSORIO, R., GOMEZ HERRERA, F., UTRILLA, R.M., HIDALGO, A., GAMBOA, J.M.
(1961) 10 pp. 3 refs.

Se determinan a diferentes temperaturas las velocidades de las reacciones directa e inversa del intercambio prototrópico :

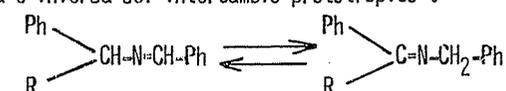


donde R = H, Me, Et, Prⁱ, Bu^t y se calculan los parámetros de Arrhenius. Las reacciones se realizaron en alcohol etílico-dioxano y en presencia de EtONa

J. E. N. 70-SI/I 5 DJ01, DJ05, TY21, TY51

Junta de Energía Nuclear, Sección de Isotopos, Madrid
"Mecanismo de la Prototropia. V. - Parámetros de Arrhenius de la tautomerización de benciliden-bencilamina y sus α -y α' -alquilderivados.
PEREZ OSSORIO, R., GOMEZ HERRERA, F., UTRILLA, R.M., HIDALGO, A., GAMBOA, J.M.
(1961) 10 pp. 3 refs.

Se determinan a diferentes temperaturas las velocidades de las reacciones directa e inversa del intercambio prototrópico :



donde R = H, Me, Et, Prⁱ, Bu^t y se calculan los parámetros de Arrhenius. Las reacciones se realizaron en alcohol etílico-dioxano y en presencia de EtONa

como catalizador. En el caso de $R = H$ las velocidades se determinaron utilizando trazadores radiactivos y cuando $R =$ alquil espectroscópicamente como en trabajos anteriores.

Los resultados sugieren que no pueden explicarse los valores relativos calculados para los parámetros de Arrhenius considerando únicamente los efectos polares.

como catalizador. En el caso de $R = H$ las velocidades se determinaron utilizando trazadores radiactivos y cuando $R =$ alquil espectroscópicamente como en trabajos anteriores.

Los resultados sugieren que no pueden explicarse los valores relativos calculados para los parámetros de Arrhenius considerando únicamente los efectos polares.

como catalizador. En el caso de $R = H$ las velocidades se determinaron utilizando trazadores radiactivos y cuando $R =$ alquil espectroscópicamente como en trabajos anteriores.

Los resultados sugieren que no pueden explicarse los valores relativos calculados para los parámetros de Arrhenius considerando únicamente los efectos polares.

como catalizador. En el caso de $R = H$ las velocidades se determinaron utilizando trazadores radiactivos y cuando $R =$ alquil espectroscópicamente como en trabajos anteriores.

Los resultados sugieren que no pueden explicarse los valores relativos calculados para los parámetros de Arrhenius considerando únicamente los efectos polares.