

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

División de Estudios Superiores

TESIS

PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA
OPTAR AL GRADO ACADÉMICO DE:

MAESTRIA EN CIENCIAS

ESPECIALIDAD FÍSICO-QUÍMICA

POR

Jesús Truete Castilla Córdoba

CINETICA DE LA REACCION DE NEMOCONITRIN EN SOLUCION
HOMOGENEA CONCENTRADA

1981

0.33

1

OD50

TM



1080074523



INVENTARIADO
AUDITORIA
U. A. M. L.

FAC. CIENCIAS
QUIMICAS



DIVISION ESTUDIOS
SUPERIORES BIBLIOTECA

Señor Coordinador de la Maestría en: Ciencias
Dr. Gerardo Alvarado Salinas

La Tesis elaborada por el (la):
Ing. Químico Jesús Ernesto Castillo Córdova

Intitulada:
Cinética de la Reacción de Menschutkin en Solución
Homogenea Concentrada

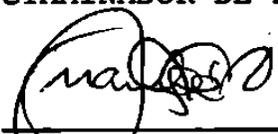
Ha sido aceptada como requisito parcial para optar al
Grado académico de:

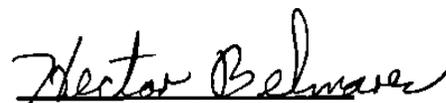
MAESTRO EN CIENCIAS
Especialidad: FISICO-QUIMICA

En virtud de haber cumplido íntegramente con el reglamen-
to de Tesis vigente y a la vez solicitamos a Ud. la apro-
bación final.

COMITE DICTAMINADOR DE LA TESIS


ASESOR
DR. GERARDO ALVARADO S.


SINODAL
DR. JUAN AGUIRRE


ASESOR
DR. HECTOR BELMARES.

FAC. CIENCIAS
QUIMICAS



DIRECCION ESTUDIOS
BIBLIOTECA

Vo.Bo:

Coordinador de la Maestría
DR. GERARDO ALVARADO SALINAS

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

División de Estudios Superiores

TESIS

PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA
OPTAR AL GRADO ACADEMICO DE:

MAESTRIA EN CIENCIAS

ESPECIALIDAD FISICO-QUIMICA

POR *a efecto, pregunta ahora a las
bestias, y ellas te enseñarán;*

Jesús Ernesto Castillo Córdoba

*A las aves de los cielos, y ellas te lo
enseñarán;*

Los peces del mar te lo declararán

**CINETICA DE LA REACCION DE MENSCHUTKIN EN SOLUCION
HOMOGENEA CONCENTRADA**

*estas no entiende,
que la mano de Jehová la hizo?*

1981



TM
QD502
C3



Y en efecto, pregunta ahora a las
bestias, y ellas te enseñarán;

A las aves de los cielos, y ellas te lo
mostrarán;

O habla a la tierra, y ella te
enseñará;

Los peces del mar te lo declararán
también

¿Qué cosa de todas éstas no entiende,
que la mano de Jehová la hizo?

RECONOCIMIENTOS

Deseo expresar mi gratitud al Doctor Héctor Belmares por su guía para la realización de esta tesis, al Doctor Gerardo Alvarado por la escritura y su corrección. Asimismo quisiera agradecer al CIQA por las facilidades tanto económicas como técnicas, que se me dieron para la realización de estos estudios.

	Pág.
RESUMEN	1
INTRODUCCION	3
ANTECEDENTES	31
PARTE EXPERIMENTAL	36
RESULTADOS Y DISCUSION	42
APLICACIONES	65
BIBLIOGRAFIA	66
LISTA DE TABLAS Y FIGURAS	68
CURRICULUM VITAE	71

INDICE DE TABLAS Y FIGURAS

	Pág.
TABLAS	
I	43
II	45
III	47
FIGURAS	
1	35
2	39
3	40
4	41
5	48
6	50
7	51
8	53
9	55
10	56
11	58
12	62

RESUMEN

Se estudió la cinética de la reacción entre 2-metil-5-vinilpiridina y el cloruro de bencilo en solución concentrada, para cuatro diferentes composiciones molares iniciales de reactivos, en metanol como solvente. Esta reacción pertenece al tipo genéricamente llamada "Reacción de Menschutkin". La reacción estudiada produce exclusivamente el cloruro de 1-bencil-2-metil-5-vinilpiridonio, el cual se identificó por Espectrometría de Resonancia Magnética Nuclear y mediante análisis elemental. También se comprobó de que no existe metanólisis del cloruro de bencilo. La cinética de la reacción es de segundo orden, siendo de primer orden con respecto de cada uno de los reactivos. Sin embargo, también se encontró que, la velocidad de reacción varía proporcionalmente con la concentración de metanol, éste último no siendo consumido en la reacción, por lo que ésta es de un orden superior a dos, debido al efecto de solvatación aniónica ("push-pull"). Se determinó cuantitativamente el efecto de la fuerza iónica del medio de reacción producido por el producto y se realizó un estudio detallado de las curvas obtenidas al graficar $\ln k$ contra la fuerza iónica del medio. Se determinaron los límites de concentración de metanol a los cuales el monómero iónico está parcialmente ionizado. Por otra parte se encontró una relación lineal entre $\ln k$ de la reacción y la concentración de

metanol, lo anterior para una concentración de monómero iónico de cero y de uno molar. Por último se determinó la energía de activación (a cero fuerza iónica) para la reacción, resultando ser de 17.2 Kcal/mole a 60°C, mediante la extrapolación a dilución infinita en metanol.

INTRODUCCION

Reacciones en Solución

A pesar de que las reacciones en la fase gaseosa son más simples de tratar desde el punto de vista teórico, el hecho es de que en la mayoría de las reacciones encontradas en la práctica se llevan a cabo en solución. El problema surge en cuanto a que si existe alguna diferencia esencial en la cinética de reacción que se lleva a cabo en solución comparada con la que se desarrolla en estado gaseoso. La respuesta es la siguiente: cuando una reacción sigue el mismo mecanismo en solución y en el estado gaseoso, la cinética es esencialmente la misma. Sin embargo, debido a las interacciones más frecuentes en el medio líquido, el mecanismo de reacción, con frecuencia es cambiado completamente y por consiguiente su cinética. En realidad, existe una amplia gama de reacciones las cuales no se efectúan en fase gaseosa, pero sí se llevan a cabo en solución con rapidez variable dependiendo del solvente. Los mecanismos de reacción favorecidos en solución son los iónicos, los cuales envuelven la formación e interacción de moléculas cargadas. Tales mecanismos son virtualmente imposibles en el estado vapor, excluyendo las reacciones en paredes o superficies. Los solventes polares en general, son los mejores medios para las reacciones iónicas.

Será instructivo considerar algunos procesos que ocu-

rran en la fase gaseosa y también en solución para observar cuáles serán las diferencias en velocidades en el equilibrio. Por simplicidad asumiremos que la solución es ideal, esto es, que los cambios en volumen y en entalpía serán cero cuando los componentes puros líquidos son mezclados y que además se obedece la ley de Raoult para todos los componentes y, suponiendo que tenemos el equilibrio químico:



establecido en un sistema que consiste en una solución ideal, donde el solvente no necesita ser especificado y que los vapores correspondientes están en equilibrio con los diferentes componentes de la solución. Entonces las concentraciones de A, B, C, D correspondientes al equilibrio en la ecuación (1) necesitarán ser establecidas en ambas fases. La constante de equilibrio no es la misma en las dos fases, aún a pesar de que la solución es ideal y que los vapores pueden ser tratados también como ideales. Tenemos que la energía libre por mole para la substancia A es:

$$F_A = F_A^\circ + RT \ln P_A \quad (\text{en el vapor}) \quad (2)$$

$$F_{A'} = F_{A'}^\circ + RT \ln N_A \quad (\text{en solución}) \quad (3)$$

Puesto que $P_A = P_A^\circ N_A$ de la ley de Raoult (P_A° es la presión de vapor del líquido puro A a la temperatura del sistema) y, puesto que $F_A = F_A'$, en el equilibrio entre ambas fases, entonces:

$$F_A' = F_A^\circ + RT \ln P_A^\circ \quad (3a)$$

Puesto que K_p en la fase gaseosa es igual a $\exp(-\Delta F^\circ/RT)$ y K_N en solución es $\exp(-\Delta F'/RT)$ tenemos que:

$$\frac{K_N \text{ (solución)}}{K_p \text{ (gas)}} = \frac{P_A^\circ P_B^\circ \dots}{P_C^\circ P_D^\circ \dots} \quad (3b)$$

donde las constantes de equilibrio están en términos de las fracciones molares y presiones parciales respectivamente. Si es conveniente ambas constantes pueden cambiar sus unidades a concentraciones en moles por litro:

$$K_C \text{ (gas)} = K_p (1/RT)^{\Delta n} \text{ puesto que } C_A \text{ (gas)} = P_A/RT \quad (4)$$

$$K_C \text{ (solución)} = K_N (1/V_0)^{\Delta n} \text{ puesto que}$$

$$C_A \text{ (solución)} = \frac{N_A}{V_0} \quad (5)$$

en donde Δn es el incremento en el número de moles para la reacción y V_0 es el volumen por mole de solución, aproximadamente igual al volumen molar del solvente puro

para soluciones diluidas. La ecuación (3b) se convierte en:

$$\frac{K_C \text{ (solución)}}{K_C \text{ (gas)}} = \frac{P_A^\circ P_B^\circ \dots}{P_C^\circ P_D^\circ \dots} (RT/V_o)^{\Delta n} \quad (6)$$

La deducción inmediata a partir de la ecuación (6) es que las reacciones en solución son favorecidas en donde los productos son menos volátiles que los reactantes. En la fase gaseosa, lo opuesto sucede: productos volátiles son favorecidos en su formación si se parte de reactantes menos volátiles. Dichas deducciones son confirmadas por la experiencia. La diferencia en las dos fases surge a partir de su diferencia en los calores de vaporización de los diferentes componentes, como puede ser visto cuando:

$$P_A^\circ = \exp (\Delta s_A/R) \cdot \exp(-\Delta H_A/RT) \quad (7)$$

en donde Δs_A y ΔH_A son la entropía y el calor de vaporización de la substancia A, siendo 1 atm. de presión el estado estandar del vapor.

El término $\exp (\Delta s_A/R)$ puede escribirse también como RT/V_f en donde V_f es el "volumen libre" por mole de A, siendo presumiblemente menor al volumen molar respecto del volumen ocupado por las moléculas por sí mismas. (Kincaid, et al.¹).

Empíricamente V_f es aproximadamente 0.5 cc y no es diferente por más de un factor de 2 o 3 para líquidos diferentes y, si se trata V_f como una constante, la razón de constantes de equilibrio puede ser escrita como:

$$\frac{K_C \text{ (solución)}}{K_C \text{ (gas)}} = \frac{\exp(-\Delta H_A/RT) \cdot \exp(-\Delta H_B/RT) \cdot \dots \cdot (V_f/V_o)^{\Delta n}}{\exp(-\Delta H_C/RT) \cdot \exp(-\Delta H_D/RT)} \quad (8)$$

si Δn es cero, las constantes de equilibrio difieren solamente por los calores de vaporización. Se puede ver que el calor de reacción en solución está relacionado con el calor de reacción en el gas por:

$$\Delta H(\text{solución}) = \Delta H(\text{gas}) - \Delta H(\text{vaporización}) \quad (9)$$

en donde la sumatoria, como es usual, es: productos menos reactantes. Puesto que (V_f/V_o) es aproximadamente 0.01, existe un cambio apreciable en la constante de equilibrio cuando Δn no es igual a cero. Una disminución en el número de moles es favorecida en solución y un aumento en el número de moles es favorecido en fase gaseosa. Este hecho es confirmado con la experiencia a pesar de que intervienen otros factores. Puesto que las reacciones en fase gaseosa son usualmente realizadas a temperaturas más altas que las reacciones en solución, existe un factor

entrópico que favorece un aumento de moles. Este factor también aparecería para las reacciones en solución si fueran llevadas a cabo a las mismas altas temperaturas. Para soluciones no-ideales la ecuación (6) se convierte en:

$$\frac{K(\text{solución})}{K(\text{gas})} = \frac{\pi_A^\circ \pi_B^\circ \cdot \cdot \cdot}{\pi_C^\circ \pi_D^\circ \cdot \cdot \cdot} \left(\frac{RT}{V_0}\right)^{\Delta n} \frac{\gamma_A \gamma_B \cdot \cdot \cdot}{\gamma_C \gamma_D \cdot \cdot \cdot} \quad (10)$$

en donde $\pi_A^\circ = P_A/N_A$ es la constante apropiada de la ley de Henry para la substancia A, siendo obedecida esta ley a medida que la solución se diluya. El coeficiente de actividad es una medida de la desviación de la anterior ley y se aproxima a la unidad a dilución infinita. La ecuación (10) puede ser también escrita como sigue:

$$\frac{K(\text{solución})}{K(\text{gas})} = \frac{\exp(-\Delta H_A'/RT) \exp(-\Delta H_B'/RT) \exp(\Delta S_A/R) \exp(\Delta S_B/R) \cdot \cdot (RT/V_0)^{\Delta n}}{\exp(-\Delta H_C'/RT) \exp(-\Delta H_D'/RT) \exp(\Delta S_C/R) \exp(\Delta S_D/R)} \quad (11)$$

en donde $\Delta H_A'$ y $\Delta S_A'$ son la entropía y el calor de vaporización de A no para el líquido puro sino para la solución.

Cinética en Solución

Consideremos las velocidades de las reacciones químicas en solución comparadas con las velocidades en fase

gaseosa. Se pueden hacer dos enfoques, uno basado en la teoría de colisión y el otro enfoque basado en la teoría del estado de transición. Veamos en primer lugar el enfoque basado en el estado de transición.

Si tenemos la reacción:



en donde A y B son los reactantes y M^\ddagger es el complejo activado, entonces la constante específica de velocidad para esta reacción en la fase gaseosa es: $k_g = (RT/Nh)K_g^\ddagger$, en donde K_g^\ddagger es la constante de equilibrio entre el complejo y los reactantes, suponiendo que los vapores son ideales. En solución, la ecuación análoga debe de ser corregida para tomar en cuenta las desviaciones de la idealidad. La constante de equilibrio termodinámicamente deberá ser definida como una razón de actividades:

$$K_s = \frac{a^\ddagger}{a_A a_B \dots} = \frac{C^\ddagger}{C_A C_B} = \frac{\gamma^\ddagger}{\gamma_A \gamma_B \dots} \quad (13)$$

Consecuentemente si la velocidad de una reacción es proporcional a la concentración del complejo activo, la constante de velocidad es dependiente del cociente de los coeficientes de actividad:

$$\text{Velocidad} = (RT/Nh)C^\ddagger = (RT/Nh)K_s^\ddagger C_A C_B \dots \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^\ddagger} \quad (14)$$

$$k_s = (RT/Nh)K_s^{\ddagger} \frac{\gamma_A \gamma_B \dots}{\gamma^{\ddagger}} \quad (15)$$

Los coeficientes de actividad pueden ser referidos a cualquier estado estandar conveniente, siendo el más usual, la dilución infinita. La constante de velocidad en el estado estandar será entonces igual a: $(RT/Nh)K_s^{\ddagger}$.

Para una reacción bimolecular en una solución ideal, el cociente de constantes de velocidad resulta:

$$\frac{k_s}{k_g} = \frac{P_A^{\circ} P_B^{\circ}}{P^{\ddagger \circ}} \frac{V_o}{RT} = \frac{V_o \exp(-\Delta H_A/RT) \cdot \exp(-\Delta H_B/RT)}{V_f \exp(-\Delta H^{\ddagger}/RT)} \quad (16)$$

en donde ΔH^{\ddagger} es el calor de vaporización del complejo activado. Por lo tanto se esperaría que la velocidad aumentara en solución en un factor de V_o/V_f aproximadamente igual a 100. Este aumento está relacionado con el factor de probabilidad o con la entropía de activación. Además el calor de activación en solución está relacionado con el calor de activación en fase gaseosa mediante:

$$\Delta H_s^{\ddagger} = \Delta H_g^{\ddagger} - \Sigma \Delta H(\text{vaporización}) \quad (17)$$

Si el complejo activado tiene un calor grande de vaporización, lo cual es verdad si es un agregado muy polar, la reacción en solución es favorecida sobre la fase ga-

seosa. De otro modo, si los reactantes son muy polares y el complejo activado es menos polar de tal forma que se reduzca su calor de vaporización, se favorece la reacción en fase gaseosa. Es verdad que las reacciones que conducen a productos muy polares o a iones, rara vez ocurren en fase gaseosa, mientras que son muy comunes en solución.

Para una reacción unimolecular, la ecuación (10) se convierte en:

$$k_s/k_g = \frac{\pi_A^{\circ} \gamma_A}{n_{\ddagger}^{\circ} \gamma_{\ddagger}^{\circ}} \quad (18)$$

Si el cambio químico estudiado no conduce a un gran cambio en polaridad, se esperará que las propiedades del complejo activado se asemejarán a las propiedades de los reactantes y, el cociente k_s/k_g será aproximadamente igual a 1. Los hechos experimentales están de acuerdo con estas expectativas; la descomposición del pentóxido de nitrógeno y la descomposición del peróxido de di-t-butil, tienen las mismas constantes de velocidad y energías de activación en fase gaseosa y en ciertos solventes. (Eyring y Daniels²), (Raley, et al.³).

A pesar de que parece que las reacciones que se desarrollan en fase gaseosa y en solución tienen la misma velocidad, se debe recordar que para la mayoría de las reacciones, las velocidades deben ser muy diferentes en las

dos fases. Esto es debido en parte, a la no-ocurrencia de las reacciones con iones en fase gaseosa debido a consideraciones energéticas y también en parte debido a que los reactivos presentan diferente mecanismo de reacción dependiendo de en cuál fase están.

Consideraremos ahora las velocidades de reacción en solución desde el punto de vista de la teoría de colisión. Se ha encontrado preliminarmente que el número de colisiones que una determinada molécula experimenta, es calculado mediante el volumen desalojado por la molécula por segundo y multiplicado por el número de moléculas en el volumen unitario. Se deberá hacer una corrección para el volumen efectivo ocupado por las moléculas por sí mismas. Esta corrección no afecta el volumen desplegado por la molécula central pero cambia la concentración de las otras moléculas de N/V a $N/(V-Nb)$, en donde b es similar a la constante de Van der Waals pero no idéntica, y $(V-Nb)$ es lo mismo que el volumen libre V_f . Consecuentemente, el número de colisiones bimoleculares en solución es aumentado por un factor de V/V_f . Este es el mismo factor que fue deducido de la teoría del estado de transición como fue dado en la ecuación (16). La diferencia en la energía de activación, por la teoría de colisión, también es dada por la ecuación (17).

Existe una diferencia entre las colisiones en solución y las colisiones en fase gaseosa. En solución las colisi-

siones tienden a repetirse, de manera que hay múltiples colisiones de las mismas dos moléculas. Esto es debido a que el solvente tiende a rodear las moléculas que chocan, en una "jaula" que los atrapa por un cierto tiempo. Durante este tiempo, la probabilidad de que las dos partículas choquen es muy alta. Tales múltiples colisiones son influenciadas en gran manera por la viscosidad del solvente. En consecuencia tenemos la situación de que el número total de colisiones en solución se compara con aquel número de colisiones en fase gaseosa, pero dichas repetidas colisiones son favorecidas sobre una única colisión. Para reacciones químicas ordinarias en donde la mayoría de las colisiones son ineficientes, este hecho anterior no tiene efecto sobre la velocidad. Para otras reacciones las cuales ocurren en cada colisión, tales como la coagulación de coloides, el efecto es sumamente importante. En dichas reacciones se debe trabajar con ecuaciones especiales. En estos casos se dice que las velocidades de reacción son controladas por difusión.

Para la mayoría de las reacciones en solución, parece que la teoría de colisión elemental, sin hacer ninguna corrección para el volumen libre, es tan adecuada como para la fase gaseosa, puesto que proporcionan un valor "normal" del factor de frecuencia A de la ecuación de Arrhenius. Aquellas reacciones las cuales tienen valores más grandes o más pequeños de A , representan de al-

guna forma reacciones anormales, las cuales se deben explicar en términos de mecanismos complejos, efectos de cargas eléctricas, etcétera. La justificación descansa en la consideración de la evidencia experimental de las reacciones bimoleculares en solución. El valor más probable o valor promedio del factor de frecuencia es de 10^{11} 1/mole-seg predicho por la teoría de colisión. Este valor, entonces puede ser considerado como la norma general.

Sin embargo, puesto que las reacciones frecuentemente envuelven moléculas complicadas, el factor de probabilidad de la unidad implicado en lo anterior, no puede ser reconciliado fácilmente con las teorías cinéticas. Parte de la respuesta descansa en el hecho obvio de que fuerzas intermoleculares deben de existir en cualquier sistema condensado a temperatura ambiente o arriba de ella, pues cualquier molécula, soluto o solvente, en tal sistema es una parte de un agregado mayor el cual en algunos aspectos puede ser considerado como una molécula gigante. Esta agregación reduce en gran manera la entropía de la molécula individual. Cuando ocurre el rearreglo para formar el complejo activado, representa simplemente un agregado nuevo el cual quizás no tiene mucha diferencia en labilidad. En consecuencia la pérdida de entropía translacional de la fase gaseosa no ocurre en la misma proporción que en solución.

Influencia del Solvente

Para la gran mayoría de reacciones que ocurren en solución, las propiedades específicas del solvente son importantes para determinar no solamente la velocidad sino también el equilibrio.

Scatchard⁴ y Hildebrand⁵ han desarrollado expresiones para los coeficientes de actividad de los no-electrolitos como solutos en varios solventes líquidos. Sobre la suposición de que el calor de mezclado es responsable para todas las desviaciones del comportamiento ideal y de que la energía de interacción de una molécula de soluto y una molécula de solvente es la media geométrica de las interacciones soluto-soluto e interacciones solvente-soluto, es posible derivar la siguiente ecuación:

$$RT \ln f_2 = V_2 \phi_1^2 \{ (\Delta E_2/V_2)^{1/2} - (\Delta E_1/V_1)^{1/2} \}^2 \quad (19)$$

en donde V_2 es el volumen molar de soluto, ΔE_2 es la energía molar de vaporización del soluto (como un líquido puro) y V_1 y ΔE_1 son lo mismo para el solvente. ϕ_1 es la fracción de volumen del solvente, igual a la unidad para una solución diluída, y f_2 es el coeficiente de actividad del soluto referido a un estado estandar de un soluto líquido puro (no dilución infinita). Para soluciones diluídas la ecuación (19), puede ser escrita como:

$$RT \ln f_2 = V_2 (\delta_2 - \delta_1)^2 \quad (20)$$

en donde $\delta_2^2 = E_2/V_2$ es un parámetro el cual puede ser llamado la presión interna o la densidad de energía cohesiva. La ecuación (20) ha sido útil en la predicción de solubilidades de no-electrolitos como una función de la diferencia en presiones internas.

Podemos aplicarla ahora a un problema cinético escribiendo la ecuación (15) de la siguiente forma:

$$k = k_0 f_A f_B / f^\ddagger \quad (21)$$

para una reacción bimolecular donde k_0 es la constante de una reacción dada en una solución ideal. Por lo tanto k_0 es independiente del solvente cuyas propiedades son tomadas en cuenta solamente a medida que afecten los coeficientes de actividad. De las ecuaciones (20) y (21) tenemos que:

$$\begin{aligned} \ln k = \ln k_0 + V_A/RT(\delta_1 - \delta_A)^2 + V_B/RT(\delta_1 - \delta_B)^2 \\ - V^\ddagger/RT(\delta_1 - \delta^\ddagger)^2 \end{aligned} \quad (22)$$

La velocidad de reacción en un solvente dado depende por lo tanto de las diferencias de las presiones internas de los solventes y de los reactantes y de la diferencia entre el solvente y el complejo activado. Si el complejo

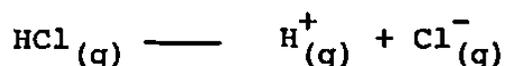
activado es similar, al solvente, pero no es el caso de los reactantes, la velocidad será grande comparada con la velocidad en solución ideal. Si los reactantes se asemejan al solvente, pero no para el estado de transición, la velocidad será pequeña comparada con la solución ideal.

Resumiendo, reacciones que producen compuestos más polares que los reactantes se obtendrán mejor en solventes polares; reacciones que producen compuestos menos polares que los reactantes se desarrollarán mejor en solventes no-polares. Esta deducción está de acuerdo con la experiencia.

El concepto de presión interna es útil para reacciones que envuelven moléculas neutrales solamente; otras propiedades del solvente tales como el poder solvatante y constante dieléctrica se convierten importantes cuando se producen iones.

Ionización de Moléculas Neutrales

Puesto que la diferencia principal entre las reacciones en solución y en la fase gaseosa es la formación o participación de iones, es deseable considerar el proceso de formar iones a partir de moléculas neutrales y el efecto del solvente en tal proceso. Considere la ionización de un ácido simple tal como HCl en fase gaseosa:



El cambio en contenido calorífico, ΔH° , para ésta

reacción puede calcularse. Escencialmente es igual al calor de disociación del enlace H-Cl, más la energía de ionización del átomo de hidrógeno, más la afinidad electrónica del átomo de cloro.

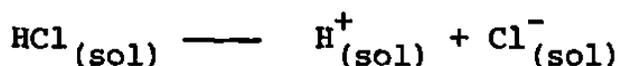
$$\Delta H^{\circ} = 103 + 312 - 88 = 327 \text{ Kcal.}$$

El cambio de entropía, ΔS° , puede ser calculado también a 25° C y a una concentración de 1 mole/lt de las entropías absolutas de: HCl, el átomo de hidrógeno y el átomo de cloro, siendo los dos últimos, virtualmente los mismos valores que para los iones de hidrógeno y de cloro.

$$\Delta S^{\circ} = 19.6 + 30.2 - 38.3 = 11.6 \text{ E.U.}$$

La reacción es tan desfavorable, desde un punto de vista energético que el aumento de entropía, a pesar de ser favorable, no es suficiente para que la reacción se lleve a cabo a temperaturas ordinarias.

La misma reacción llevada a cabo en solución acuosa:



tiene un valor de ΔH° el cual puede ser encontrado de aquel valor en donde los calores de disolución de las substancias son relacionados y del valor correspondiente

en la fase gaseosa. El calor de disolución de la molécula de HCl en agua no es conocido, pero debe de ser del mismo orden del calor de vaporización de HCl, alrededor de 6 Kcal/mole. Los calores de disolución de los dos iones pueden ser encontrados en tablas de calores iónicos de hidratación. Son -89 Kcal. para Cl^- y aproximadamente -270 Kcal para H^+ . Así, el valor de ΔH° para la reacción en solución, es:

$$\Delta H^\circ (\text{sol}) = 327 - 89 - 270 + 6 = -25 \text{ Kcal}$$

El cambio de entropía para la reacción en solución puede ser calculado a partir del conocimiento de las entropías individuales en solución. A pesar de que la entropía de hidratación de la molécula de HCl no es conocido, probablemente no es muy diferente de aquel valor para el ión cloruro, puesto que para un ión grande el efecto de la carga tiene poca influencia en la entropía de hidratación (Frank y Evans⁶). En consecuencia, el cambio de entropía ΔS° , respecto de la fase gaseosa será determinado por la entropía de hidratación del ión hidrógeno la cual es de -30.6 E.U. Esto hace que ΔS° en solución sea de -19 E.U. A pesar de que los cálculos anteriores son demasiado crudos para permitir el cálculo del grado de ionización, se ha demostrado que la reacción puede ocurrir rápidamente en solución. El cambio más

importante fue la disminución del ΔH° , en el gas, desde un valor relativamente grande y positivo a un valor negativo en la solución. Por lo tanto el calor de disolución de los iones compensa la energía requerida para separar los iones. Esta es una propiedad muy definida del solvente y está relacionada con la orientación de las moléculas polares del solvente que se colocan alrededor de los iones de tal forma que existe una atracción electrostática. La disminución en entropía observada en solución, también está asociada con la orientación del solvente con una pérdida concomitante de movimiento.

Una útil analogía ha sido obtenida entre las moléculas de agua, fuertemente ligadas y orientadas y las moléculas de agua "congeladas" (Magee, et al.⁷). De acuerdo con este enfoque, la pérdida en entropía en una ionización, incluye no solamente el cambio en entropía de las moléculas de solvente, sino también incluye a las moléculas que ioniza. Puesto que la entropía de agua congelada es de -5.5 E.U., se puede interpretar que los iones están solvatados por el equivalente de cuatro moléculas de agua más que la molécula de ácido neutral. La pérdida real en entropía, por supuesto, puede ser compartida por un número más grande de moléculas de solvente, cada una de las cuales sólo está parcialmente congelada. También hay una disminución en el calor específico, ΔC_p , para la ionización en el agua de todas las moléculas "neutrales"

de ácido, igual a -40 E.U. Puesto que el hielo tiene una capacidad calorífica más baja que el agua líquida, $\Delta C_p = 9$ E.U., observamos que la ionización es acompañada por el congelamiento de las moléculas de solvente alrededor de los iones.

Una predicción exacta del efecto de solventes diferentes sobre el equilibrio iónico no es posible. Sin embargo, ciertas generalizaciones pueden hacerse a partir de un enfoque electroestático, como la separación de dos cargas opuestas puntuales en un medio continuo. Si separamos dos cargas desde una distancia de equilibrio r , hasta una distancia infinita en un medio de constante dieléctrica D , entonces el trabajo eléctrico es dado por la ley de Coulomb:

$$W_{el} = z_A z_B e^2 / Dr = -\Delta F_{el} \quad (23)$$

A partir de la ecuación termodinámica:

$$(\delta \Delta F / \delta T)_p = -\Delta S \quad (24)$$

el cambio de entropía puede ser también calculado como:

$$\Delta S_{el} = -z_A z_B e^2 / Dr \left(\frac{\partial \ln D}{\partial T} \right)_p \quad (25)$$

Si ΔF y ΔS son conocidos, entonces ΔH puede ser encon-

trado de:

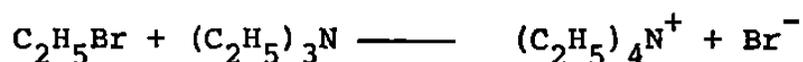
$$\Delta H = \Delta F + T\Delta S \quad (26)$$

El cambio de energía libre disminuye estacionariamente con un aumento en la polaridad del solvente. El cambio de entropía siempre es negativo en un solvente, pero cambia a un mínimo aparente para solventes de polaridad moderada. Es pequeño para solventes altamente polares, muy grande para solventes de polaridad moderada, no tan grande para solventes no polares.

Estos cálculos no son exactos puesto que la interacción de un ión con un medio molecular no es gobernado completamente por una constante macroscópica como es la dieléctrica. Sin embargo, dan una idea del efecto del solvente sobre la estabilidad de iones independientes en solución. La disminución de entropía se ve otra vez como una propiedad del solvente, puesto que, cuando se elimina el solvente, la entropía de ionización es cero. El cambio de ΔS_{el} con la polaridad es comprensible si se interpreta como una pérdida de libertad de las moléculas de solvente cuando son congeladas alrededor de los iones. Líquidos muy polares tales como el agua existen parcialmente congelados debido a las fuerzas intermoleculares, puentes de hidrógeno, etcétera. Por lo tanto, como están fuertemente ligadas a los iones, tales moléculas sufren una disminución relativamente pequeña en entropía. Los

solventes no polares son muy libres en estado líquido y cuando se congelan experimentan una gran disminución en entropía.

El cambio en contenido calorífico calculado sobre la base de interacciones electroestáticas no es muy preciso, debido a que no toma en cuenta el hecho de que una o más moléculas de solvente pueden formar una ligadura al menos parcialmente covalente. Por ejemplo, el ión hidrógeno casi en cualquier medio forma una ligadura covalente con una molécula de solvente surgiendo: H_3O^+ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$, etcétera. La energía de tal interacción no es totalmente coulombica y debe de ser calculada por métodos mecánico-cuánticos. También las reacciones que producen iones en solución frecuentemente son el resultado de la ionización de dos moléculas de soluto con el rompimiento de los enlaces covalentes y con la formación de otros, como sucede en la reacción:



El cambio total en contenido calorífico incluirá las diferencias en energías de enlace.

La Cinética de Ionización

Respecto, a este tema, dos generalizaciones pueden hacerse: a) la energía de activación depende del tipo de reacción y no cambia rápidamente de solvente a solvente

y b) la entropía de activación siempre es negativa y cambia con el solvente, siendo más negativa a medida que disminuye la polaridad del solvente. De lo anterior se deduce que las velocidades de reacciones que producen iones en solución aumentan con la polaridad del solvente y este aumento está gobernado en gran parte por el cambio en entropía de activación.

Parece razonable relacionar la disminución en entropía de los reactantes al complejo activado, al congelamiento de las moléculas de solvente alrededor de los iones incipientes (Wynne-Jones y Eyring⁸). El complejo activado es un "ion-pair" o al menos un complejo polar que se aproxima mucho a un "ion-pair". Cada extremo del complejo polar acumula una capa de moléculas de solvente, cuya presencia es necesaria para que continúe el proceso de separación en iones. A medida que ocurre la separación, la capa de moléculas de solvente es completada de tal forma que ocurre una disminución adicional en entropía de los productos respecto del estado de transición. A partir de los mismos argumentos anteriores, los solventes menos polares tienen una pérdida mayor respecto de los solventes polares, debido al congelamiento sobre los iones. Por lo tanto se obtienen velocidades más bajas de reacción en solventes menos polares. Debe mencionarse que hay una dificultad considerable para estudiar las velocidades de reacciones de ionización en solventes no-

polares (benceno o hexano). Cantidades muy pequeñas de materiales polares, pueden causar cambios grandes en la velocidad de reacción (Swain y Peguas⁹). También las reacciones pueden ser reversibles y no se desarrollarán significativamente a menos de que el producto precipite o se añada alguna sustancia que se combine con el producto irreversiblemente. La velocidad puede entonces depender de las impurezas presentes, de las sustancias añadidas o aún de la superficie de la sal cristalizada y no ser dependiente de las propiedades de solvatación del medio. También hay la evidencia de que un reactivo polar en un solvente no-polar tenderá a trabajar como un agente solvatante (Swain¹⁰). Por esta razón las reacciones que se lleven a cabo en solventes no-polares deben de ser cuantificadas a concentraciones bajas de reactivos si se está estudiando el efecto del solvente.

Para un determinado medio la disminución en entropía es más grande para un ión pequeño que para uno grande, puesto que los iones pequeños son mejor y más solvatados. El ión H^+ en particular se forma con una considerable disminución en entropía. Existen algunos casos en medio polar, en donde se forman iones grandes con una entropía de activación positiva.

La relativa insensibilidad de la energía de activación respecto de las propiedades dieléctricas del medio no es esperada. De mucha mayor importancia para determi-

nar la energía de activación para una reacción productora de iones, al igual que para otro tipo de reacción, son las energías repulsoras entre los reactivos a medida de que son acercados. Las fuerzas responsables de lo anterior son las del tipo Van der Waals y resultan de la interacción de los niveles electrónicos llenos en moléculas diferentes; tales interacciones son atractivas para distancias moderadas de separación pero siempre se convierten en repulsoras a distancias más cortas necesarias para el rompimiento y formación de enlaces. La fortaleza de tales enlaces son también importantes para determinar la energía de activación. Por lo tanto, la mayoría de los factores que determinan la barrera de energía en la formación del complejo activado son propiedades de los reactivos y, el solvente sólo juega un papel secundario. Puesto que el solvente disminuye la energía de los reactivos y del estado activado mediante solvatación, aún este efecto tiende a cancelarse. Puesto que se esperaría que la solvatación fuese más grande para el complejo activado polar, la evidencia experimental parece ser que la energía de activación es más grande en los solventes más polares. La explicación de la lentitud de las reacciones productoras de iones fué uno de los obstáculos primeros más grandes en la aplicación de la teoría de colisión a las velocidades de reacciones en solución. Las grandes entropías negativas de activación corresponden a

factores de probabilidad muy bajos en la ecuación

$$k = pZ \exp(-E_a/RT).$$

Valores de p por debajo de 10^{-9} son encontrados experimentalmente para tales reacciones. Una explicación cualitativa de dichos valores puede ser proporcionada en términos del solvatado complejo polar activado. La teoría de colisión está basada sobre un valor de $p = 1$, si la reacción ocurre cuando dos moléculas de reactantes reúnen la energía de colisión requerida. Si se postula también, de que la colisión ocurra simultáneamente con la presencia de varias moléculas de solvente orientadas o, de que la colisión sea en realidad una de n -moléculas en lugar de una colisión de dos especies, entonces un factor de probabilidad muy bajo es posible encontrarlo. La variación del factor p con el solvente puede ser explicado, de nuevo cualitativamente, por la suposición de que una molécula polar estará más frecuentemente coordinada con el reactante en la posición necesaria para participar en la reacción al igual que una molécula no-polar.

Una teoría para la influencia de la constante dieléctrica del medio, basada en la energía libre de una molécula polar ha sido proporcionada por Kirkwood¹¹. Considerando únicamente fuerzas electroestáticas, la diferencia en energía libre de un dipolo en un medio de constante dieléctrica D y con constante dieléctrica igual a 1, es dada por:

$$\Delta F = -\mu^2/r^3 \cdot (D-1)/(2D+1) \quad (27)$$

en donde μ es el momento dipolar y r el radio de la molécula. Aplicando esto a la teoría del estado de transición para la reacción: $A + B \longrightarrow M^\ddagger$, en donde A , B y M^\ddagger son especies polares y recordando que:

$$k = (RT/Nh) \exp(-\Delta F^\ddagger/RT) \quad (28)$$

obtenemos que:

$$\ln k = \ln k_0 - (N/RT) \cdot (D-1)/(2D+1) \left\{ \frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} - \frac{\mu^\ddagger^2}{r^\ddagger^3} \right\} \quad (29)$$

en donde k es la constante de velocidad en el medio de constante dieléctrica D , y k_0 es la constante de velocidad en un medio de constante dieléctrica igual a 1, en donde las fuerzas no electroestáticas son las mismas para el complejo activado y para los reactantes. La ecuación (29) predice que, si el complejo activado es más polar que los reactantes, lo cual será verdad si los productos fueren iones, la velocidad de reacción aumenta con la constante dieléctrica del medio. Para muchas de tales reacciones en mezclas de dos solventes de tal composición, que

la constante dieléctrica sea variada, una línea recta puede ser obtenida graficando $\ln k$ contra $(D-1)/(2D+1)$, (Laidler y Eyring¹²). La ecuación anterior no siempre se obedece, pues no es válida en general si se comparan velocidades de reacción en diferentes solventes de distintas constantes dieléctricas.

Una molécula polar puede ser tomada como un modelo razonable para el estado de transición, para muchas reacciones productoras de iones a partir de moléculas neutrales. Utilizando la ecuación (24), es posible calcular la contribución electrostática a la entropía de activación:

$$\Delta S_{\ddagger el} = -\left(\frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} - \frac{\mu_{\ddagger}^2}{r_{\ddagger}^3}\right) \frac{3D}{(2D+1)^2} \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_P \quad (30)$$

Se debe enfatizar de que el uso de un modelo clásico electrostático y de la constante dieléctrica es solamente una medida burda para la predicción de la eficiencia de un solvente para promover velocidades de reacciones iónicas. Existen muchos ejemplos de efectos específicos, particularmente para solventes hidroxilados, en donde la habilidad de un solvente para atraer un hidrógeno es un factor importante. Otros solventes, tales como nitrometano, que a pesar de tener una alta constante dieléctrica, son solventes pobres de especies iónicas debido a que no pueden coordinar eficientemente aniones. También es

sencillo imaginar que ciertos átomos, o grupos de átomos, por ejemplo átomos de nitrógeno básicos o átomos de oxígeno, influirían apreciablemente la interacción del solvente con ciertos solutos. Una clasificación de solventes en grupos tales como aromáticos, alifáticos e hidroxílicos, o donadores y no-donadores ha sido sugerida por Caldin¹³.

ANTECEDENTES

Originalmente Menschutkin estudió la cinética de la reacción entre trietilamina y yoduro de etilo a 100° C en distintos solventes (Menschutkin¹⁴). Este tipo de reacciones fue después denominado genéricamente reacción de Menschutkin. La cinética de la reacción de Menschutkin entre piridina y bromuro de etilo fue determinada como de segundo orden para diferentes solventes tales como: alcohol n-propílico (constante dieléctrica $\xi = 32.6$), benceno ($\xi = 2.2$), metanol ($\xi = 32.6$), acetona ($\xi = 21$), nitrobenceno ($\xi = 35$), (Norris y Prentiss¹⁵). Existe amplia evidencia adicional en la literatura de que la reacción de Menschutkin es de segundo orden (S_{N2}). Entre las reacciones reportadas están las de: haluros de metilo con piridina (Swain y Eddy¹⁶), trietilamina o piridina con yoduro de metilo o de isopropilo (Laidler y Hinshelwood¹⁷), (Bender y Hoeg¹⁸) para mencionar sólo algunas de ellas. En el trabajo de Norris y Prentiss¹⁵ no se encontró una correlación directa entre el valor de la constante de segundo orden y la constante dieléctrica del solvente. De hecho, estudios más modernos para la reacción de Menschutkin y de otras reacciones que envuelven la formación de iones (y por lo tanto de un estado de transición fuertemente dipolar) a partir de moléculas neutras, han mostrado que hay una relativa insensibilidad de la energía de activación de la reacción hacia

las propiedades dieléctricas del medio e inclusive se ha encontrado que la energía de activación es frecuentemente algo mayor en solventes polares (Frost y Pearson¹⁹).

Sin embargo debe mencionarse que la presencia de iones disueltos (fuerza iónica) ya sean añadidos a propósito u obtenidos como producto de reacción, aumentan considerablemente la velocidad de este tipo de reacciones. Esto se debe a que el estado de transición para estas reacciones es un fuerte dipolo cuyo coeficiente de actividad es afectado considerablemente por la fuerza iónica del medio de reacción. Para soluciones de sales iónicas en solventes de alta constante dieléctrica, la ecuación de Debye-Huckel, modificada por Kirkwood es aplicable para predecir el efecto de la fuerza iónica del medio en la velocidad de las reacciones mencionadas (Bateman, et al.²⁰), (Frost y Pearson¹⁹). Esta ecuación predice una dependencia lineal del logaritmo de la constante de reacción, k , con la fuerza iónica del medio, μ . Dicha ecuación es la siguiente para una temperatura y solvente deseados:

$$\ln k = \ln k_0 + KZ^2 d\mu \quad (31)$$

en la que k = constante de la reacción, k_0 = constante de la reacción a cero fuerza iónica, K = constante característica del solvente, Z = carga fraccional de cada polo

en el dipolo del estado de transición, aproximadamente igual a 0.5, d = distancia entre los polos del dipolo en el estado de transición, μ = fuerza iónica de la solución.

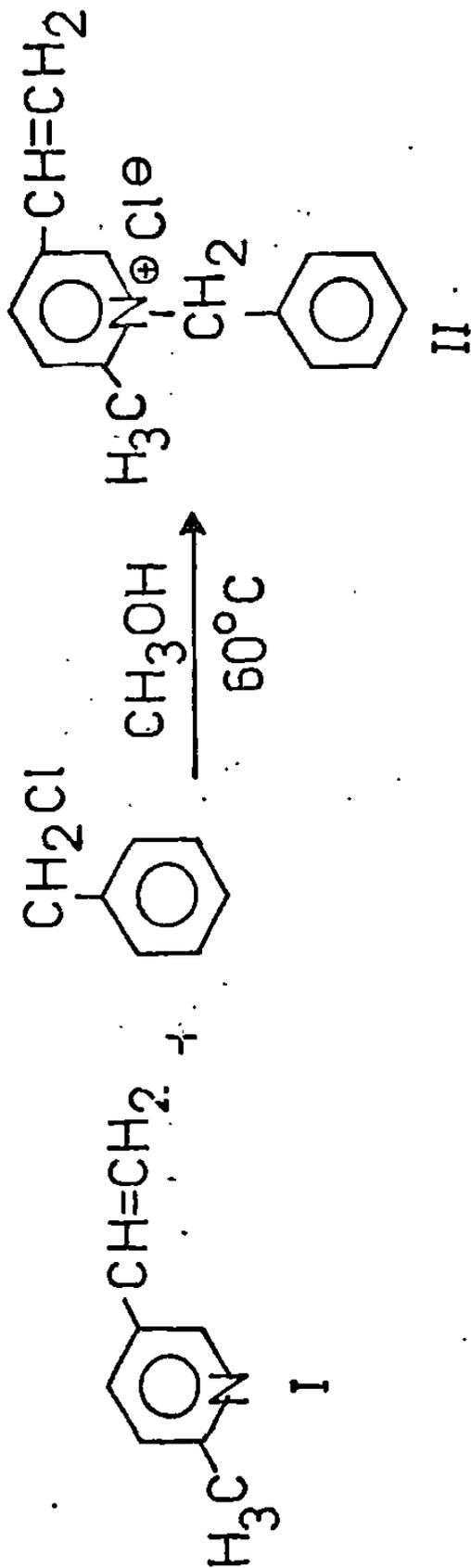
Es importante mencionar que, aunque se ha observado autocatálisis debido a la presencia de la sal iónica, parcialmente disuelta, obtenida con trietilamina y yoduro de isopropilo en benceno (Laidler y Hinshelwood¹⁷), no se ha llevado a cabo un estudio de la cinética del efecto de autocatálisis en este tipo de reacciones.

Otro efecto importante encontrado en la reacción de Menschutkin, es el grado de solvatación que el solvente puede ejercer sobre el anión incipiente en el estado de transición, llamado efecto de "push-pull", al tiempo que el agente nucleofílico ataca al haluro orgánico por detrás. Cada molécula de solvente está orientada en tal forma que el lado positivo de su dipolo está cerca del anión incipiente. Este efecto causa un aumento de la velocidad de reacción, aún más marcado cuando el solvente es hidrofílico tales como metanol o fenoles son añadidas al medio de reacción, (Swain y Eddy¹⁶).

En general, todos estos estudios mencionados se llevaron a cabo en soluciones diluidas, menores que 0.1 molar, de reactivos y siempre tratando de evitar que el producto iónico se disolviera en el medio de reacción. En el presente trabajo se reportan los resultados de la

de la cinética de la reacción de Menschutkin en soluciones concentradas (5 a 20 moles/L) de 2-metil-5-vinilpiridina (I) y cloruro de bencilo, en metanol (Figura 1) en la cual, el producto iónico: cloruro de 1-bencil-2-metil-5-vinilpiridonio (II), es soluble en el medio de reacción. Este monómero iónico (II) es de interés para injertarlo en sistemas poliméricos celulósicos y así aumentar las propiedades hidrofílicas de estos últimos.

FIGURA 1



PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos

El 2-metil-5-vinilpiridina (I), (inhibido con tert-butilcatecol) y el cloruro de bencilo fueron reactivos de grado analítico, (Aldrich Chemical Co., Inc., Milwaukee, Wis., USA). El metanol fue de grado analítico (ACS), de la misma marca comercial anterior.

Procedimiento

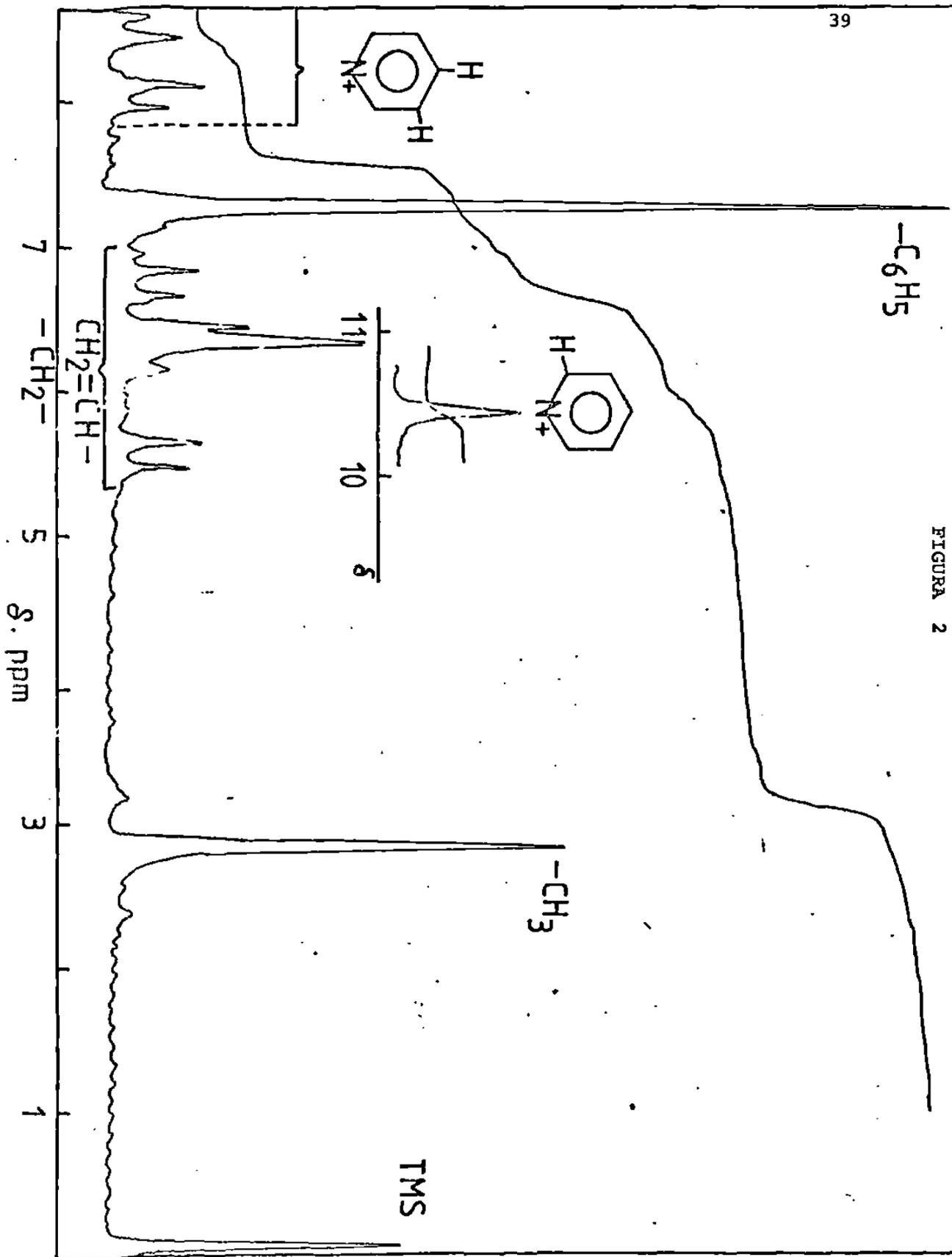
Toda la vidriería fue secada en la estufa por varias horas a 150°C. Las cantidades apropiadas de monómero (I), cloruro de bencilo y metanol, fueron puestas en un matraz bola de tres bocas provisto con refrigerante y torre de Drierite, agitador mecánico y baño de temperatura constante (60.0°C). Alícuotas de la mezcla de reacción fueron tomadas a cada determinado intervalo de tiempo. El monómero (I) presente en la mezcla de reacción fue titulado con ácido clorhídrico acuoso (0.2000 N) y después un exceso medido de ácido fue añadido. El exceso de ácido fue entonces titulado con hidróxido de sodio acuoso (0.1000 N). El indicador utilizado consistió en una mezcla de volúmenes iguales de 0.1% de naranja de metilo acuoso y 0.02% de azul de metileno acuoso. Este indicador fue antes usado para titular piridina en otras reacciones de Menshutkin (Laidler y Hinshelwood¹⁷). La titulación directa e inversa detectaría y determinaría

cuantitativamente cualquier producción de ácido clorhídrico, resultante de una metanólisis del cloruro de bencilo, la cual conduciría a la producción del éter $C_6H_5CH_2OCH_3$ y por lo tanto a la formación del clorhidrato del monómero piridínico (I). Como se verá después, esta metanólisis no ocurrió en escala detectable en ninguna de las reacciones estudiadas en el trabajo presente.

Análisis del Producto

En cualquier alícuota, el producto iónico (II) puede precipitarse cuantitativamente con un exceso de éter etílico. El producto crudo puede recristalizarse disolviéndolo en cloruro de metileno y añadiendo éter etílico a esta solución. En cada caso, el producto es filtrado, secado en estufa de vacío a $60^\circ C$ en la presencia de pentóxido de fósforo, ya que el producto es higroscópico, y llevado a peso constante. La cantidad de cloruro presente se analizó con soluciones estándares de nitrato de plata y de dicromato de potasio (Kolthoff y Sandell²¹). Los resultados del análisis de cloruro fueron: producto crudo 15.26%, recristalizado una vez 14.57%, reclistalizado dos veces 14.52%, (teórico 14.47%). El análisis de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) fue cristalizado en un espectrómetro Varian EM-360 con 0.5% de tetrametilsilano como referencia interna y $CDCl_3$ como solvente. El análisis de los espectros de RMN para los monómeros I, II y el cloruro de bencilo ($BzCl$), se muestran en las

FIGURA 2



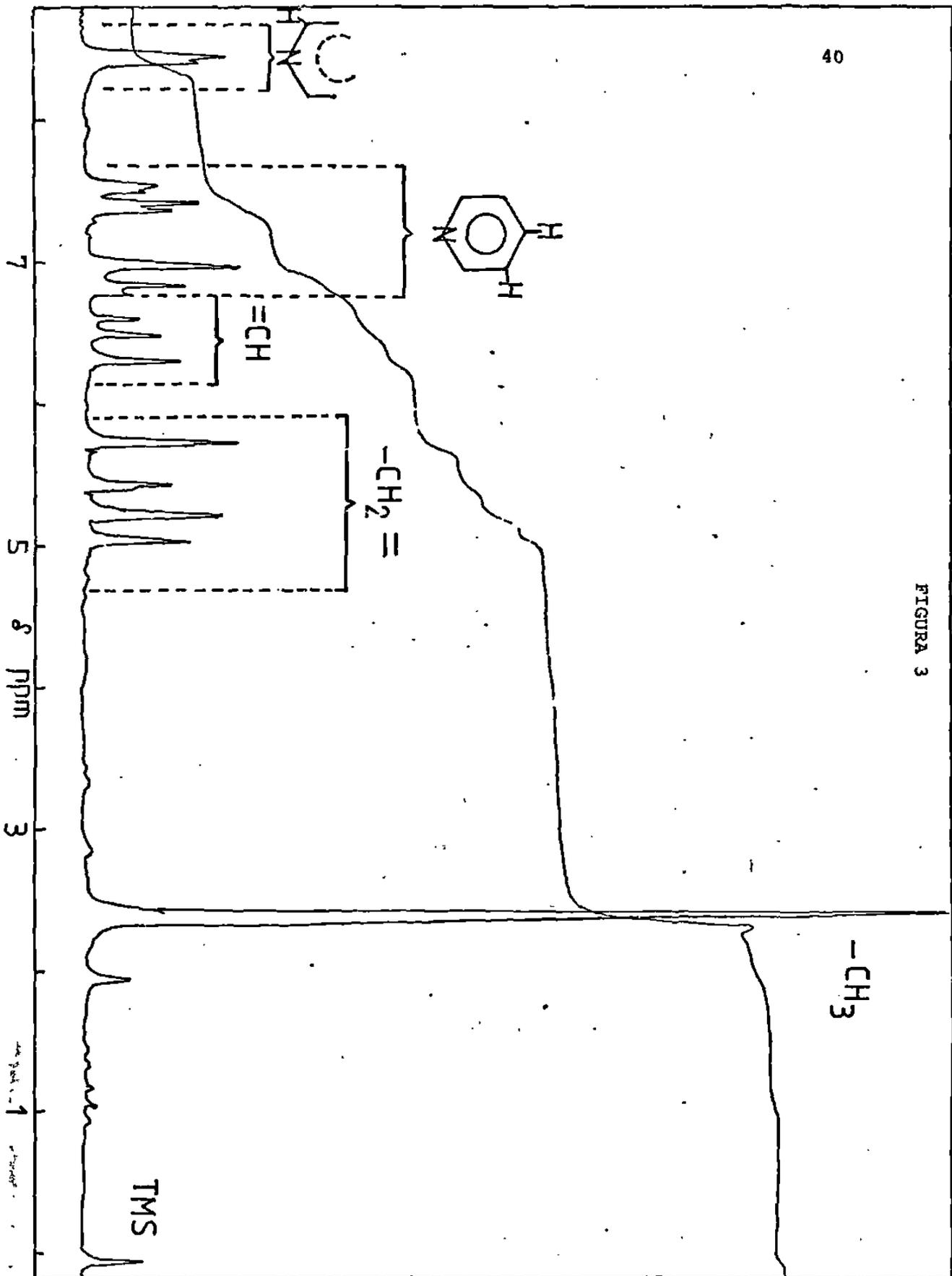
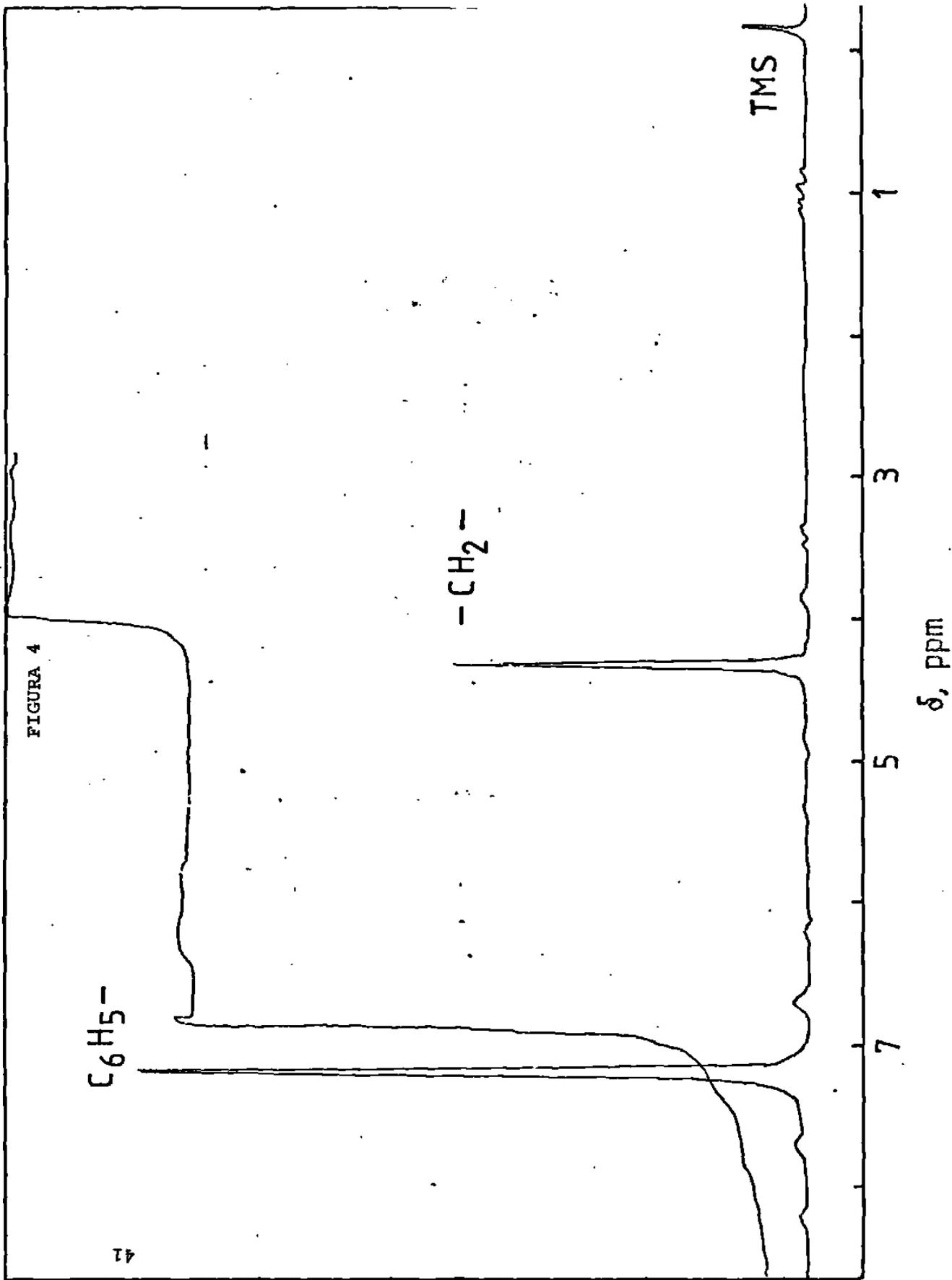


FIGURA 3



RESULTADOS Y DISCUSION

La reacción de Menschutkin bajo estudio está mostrada en la Figura 1. La identificación del producto de reacción (II) se llevó a cabo por espectrometría de RMN y análisis elemental, para este último los resultados ya fueron dados en la parte experimental. La asignación de bandas de RMN para el monómero iónico, y como comparación las del compuesto (I) y las del cloruro de bencilo (BzCl), son mostradas en las Figuras 2, 3 y 4.

Como es de esperarse, debido a la carga positiva del nitrógeno en el monómero iónico (II), hay un desplazamiento general a más bajo campo de todos los substituyentes del anillo piridínico, así como del metileno bencílico.

Por otra parte, como correlación adicional de estructura química, la relación de áreas de bandas de RMN para substituyentes del anillo piridínico también fue obtenida. La Tabla I muestra estas correlaciones y comprueba que la estructura asignada al monómero iónico (II) es correcta.

El siguiente punto fue mostrar que la reacción de Menschutkin sólo procede como se muestra en la Figura 1 y que no hay reacciones secundarias, como por ejemplo, metanólisis del cloruro de bencilo que darían ácido clorhídrico más el éter $C_6H_5CH_2OCH_3$. El ácido clorhídrico neutralizaría la cantidad equivalente de monómero (I) y

TABLA I
 RELACION DE AREAS DE BANDAS DE RMN PARA PROTONES
 DE GRUPOS SELECTOS DEL MONOMERO IONICO (II)

	<i>Monómero Iónico (II)</i>		
	Teórico	Crudo	Recristalizado
C_6H_5/CH_3	1.67	1.61	1.63
$(C-3 + C-4)/C_6H_5$	0.40	0.41	0.41
$C-6/C_6H_5$	0.20	0.18	0.18

por lo tanto complicaría el estudio. Para esto, según se describe en la parte experimental el monómero (I) fue titulado directamente con solución acuosa estandar de ácido clorhídrico, agregando un exceso medido de éste. Luego el exceso es titulado (titulación inversa) con solución estandar de hidróxido de sodio acuosa.

Si la reacción de Menschutkin procede como se muestra en la Figura 1, la titulación directa e inversa deben de dar el mismo valor para la concentración de monómero (I) presente en la alícuota (o lo que es lo mismo, la cantidad de monómero consumido) pero si hay metanólisis del cloruro de bencilo, la titulación inversa debe de dar consistentemente un valor mayor para la concentración de (I) en la alícuota, (es decir, menor cantidad de monómero I consumido) que el obtenido por la titulación directa. La diferencia de ambas titulaciones sería la cantidad de ácido clorhídrico proveniente de la metanólisis. Esta diferencia se esperaría que aumentara con el tiempo de reacción debido a la creciente proporción de metanólisis del cloruro de bencilo. La Tabla II muestra que no hay tal metanólisis.

Los valores de la titulación directa e inversa son prácticamente iguales para todas las proporciones de reactivos estudiadas, sólo con la dispersión propia del error experimental el cual es relativamente bajo y ciertamente aceptable, puesto que un $\pm 5\%$ se ha considerado

TABLA II
TITULACION DIRECTA E INVERSA DEL MONOMERO (I)
EN LA REACCION DE MENSCHUTKIN

Tiempo de Reacción (horas)	Titulación Directa ^a	Titulación Inversa ^a	Diferencia %
Cloruro de bencilo/monómero (I)/metanol ^b = 1:0.53:6.3			
5	0.0158	0.0160	+1.26
6	0.0181	0.0177	-2.24
7	0.0191	0.0188	-1.58
8	0.0194	0.0191	-1.56
12.5	0.0209	0.0219	+4.90
Cloruro de bencilo/monómero (I)/metanol ^b = 1:1.50:3.3			
1	0.0026	0.0028	+7.41
2	0.0083	0.0079	-4.94
3	0.0128	0.0119	-7.32
4	0.0130	0.0130	0.00
5	0.0137	0.0144	+4.98
6	0.0146	0.0157	+7.31
7	0.0171	0.0169	-1.18
8	0.0170	0.0177	+4.03
12.5	0.0196	0.0186	-5.24
Cloruro de bencilo/monómero (I)/metanol ^b = 1:1.75:2.6			
1	0.0010	0.0009	-10.50
3	0.0045	0.0046	+2.20
4	0.0048	0.0048	0.00
5	0.0067	0.0061	-9.38
6	0.0078	0.0074	-5.26
7	0.0086	0.0082	-4.76
8	0.0095	0.0093	-2.13
12.5	0.0109	0.0101	-7.62

^aMoles de monómero (I) consumido en 10 ml de mezcla reaccionante.

^bRelación molar inicial. El metanol no es consumido en la reacción.

satisfactorio para estas reacciones (Swain y Eddy¹⁵). Por lo tanto, para esta reacción en estudio, el producto es, dentro del error experimental, el monómero iónico (II).

La Tabla III muestra el progreso de la reacción para las diferentes composiciones. Como puede verse, la reacción puede llevarse a rendimientos cuantitativos del monómero iónico (II).

En la Figura 5 se muestran los resultados de la integración de la ecuación de segundo orden, la cual es de primer orden con respecto a cada uno de los reactivos, cloruro de bencilo y monómero (I) con ecuación estequiométrica indicada en la Figura 1. La pendiente de cada recta en dicha figura nos da el valor de la constante de segundo orden, k . Para las composiciones molares iniciales de 1:1.75:2.6 y para 1:1.5:3.3 de Bz Cl/monómero (I)/metanol(solvente), se obtiene una línea recta a lo largo de toda la reacción.

Para la composición molar inicial 1:0.88:5.2 se obtiene una línea recta hasta aproximadamente 7 horas de reacción y luego ocurre una aceleración de la velocidad de reacción (autocatálisis). Para la composición molar inicial 1:0.53:6.3 prácticamente hay autoaceleración a lo largo de toda la reacción y la curva obtenida es típica de reacciones autocatalizadas (Frost y Pearson¹⁹). La Figura 6 muestra con más detalle la región encerrada en el rectángulo punteado de la Figura 5.

TABLA III

RENDIMIENTO (%) DE MONOMERO IONICO (II) vs TIEMPO
DE REACCION PARA DIFERENTES PROPORCIONES DE
LA COMPOSICION BzCl/MONOMERO I/METANOL

Tiempo de Reacción (horas)	Relación Molar BzCl/Monómero (I)/Metanol			
	1:0.53:6.3 ^a	1:0.88:5.2 ^a	1:1.5:3.3 ^b	1:1.75:2.6 ^b
0	0	0	0	0
1	9	13	11	19
2	25	23	25	37
3	38	33	52	46
4	47	43	57	76
5	55	49	63	69
6	64	52	69	79
7	72	57	74	83
8	79	61	78	85
12	91	no det.	no det.	91
12.6	no det.	82	82	no det.
24	no det.	97	89	96

^aEl rendimiento fue calculado con relación al monómero (I) inicial (0.53 moles) puesto que el BzCl está en exceso.

^bEl rendimiento fue calculado con relación al BzCl inicial (1.0 mol) puesto que el monómero (I) está en exceso.

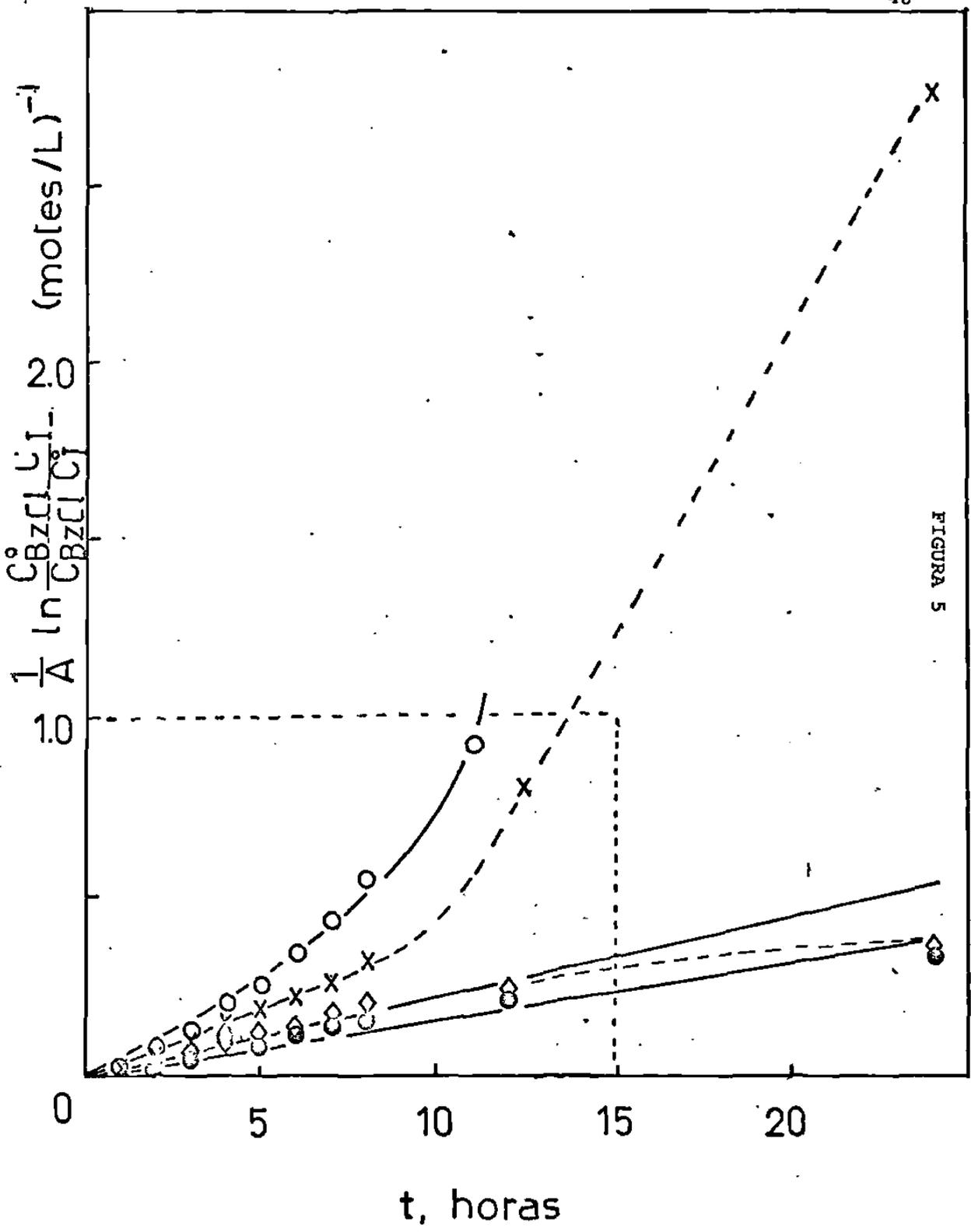


FIGURA 5

Para las tres líneas rectas inferiores en la Figura 6 el coeficiente de correlación es de 0.99^+ , lo que significa que el valor de la constante de segundo orden k , no tiene variación aparente para las composiciones molares de reactivos representadas por las líneas rectas mencionadas. Antes de entrar a la cinética de autocatálisis, nótese que la pendiente de cada una de las tres líneas rectas mencionadas (Figura 6) es directamente proporcional a la concentración molar de metanol presente en las composiciones respectivas. Esto es un claro ejemplo del fenómeno mencionado anteriormente llamado "push-pull" o solvatación del anión incipiente en el estado de transición por el metanol (Swain y Eddy¹⁶), (Figura 7).

Esta solvatación se espera, como es observado experimentalmente, que sea mayor conforme aumenta la proporción molar de metanol. Para todas las líneas rectas de las Figuras 5 y 6 la expresión de la velocidad de reacción es:

$$\frac{d(\text{BzCl})}{dt} = k(\text{BzCl})(\text{monómero I})(\text{MeOH})_o^n \quad (32)$$

En esta expresión la velocidad de reacción varía directamente con la concentración inicial de metanol. El metanol no es consumido en la reacción, por lo que ésta parece como de segundo orden, aunque debido al fenómeno de autocatálisis, las expresiones de velocidad de reac-

FIGURA 6

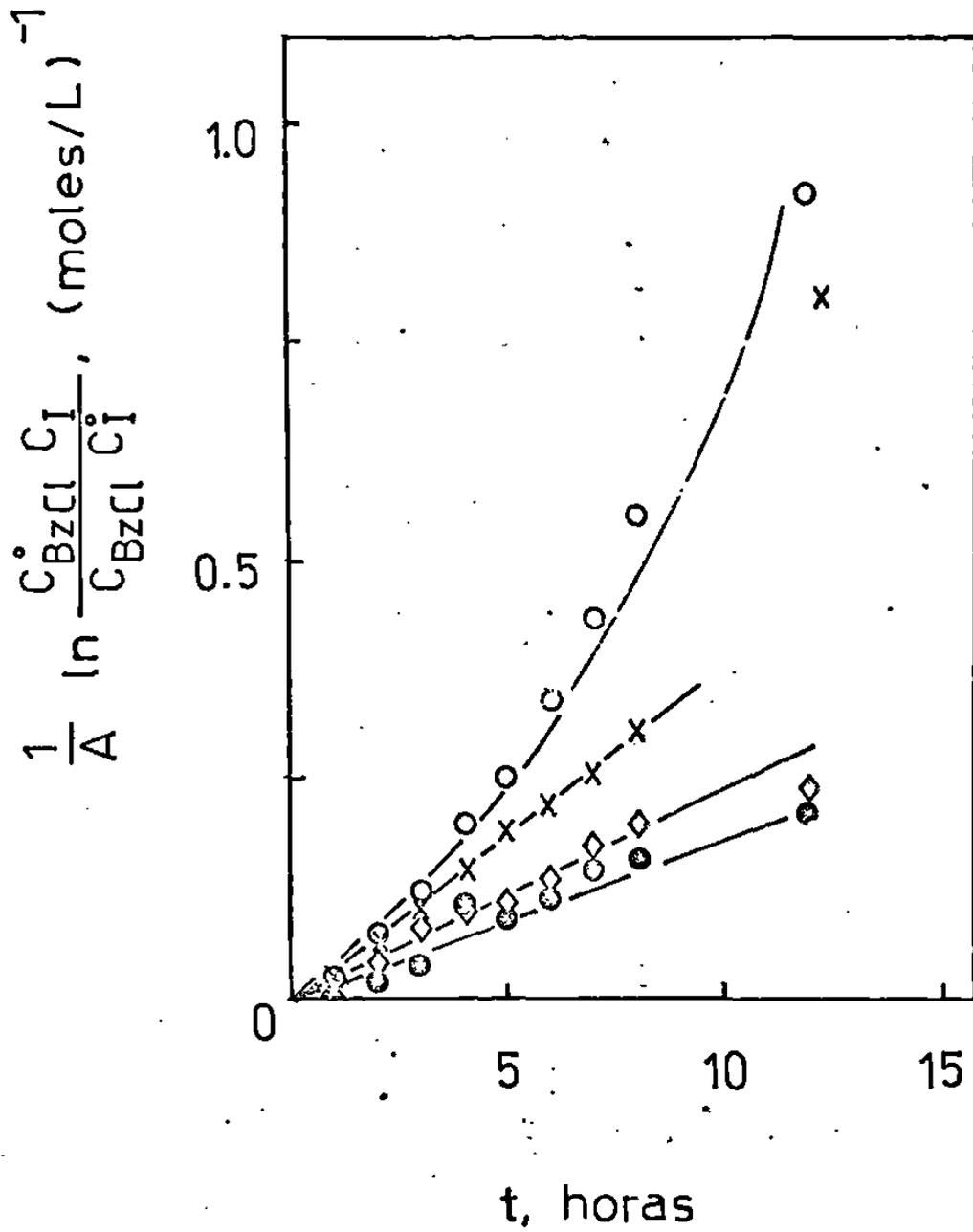
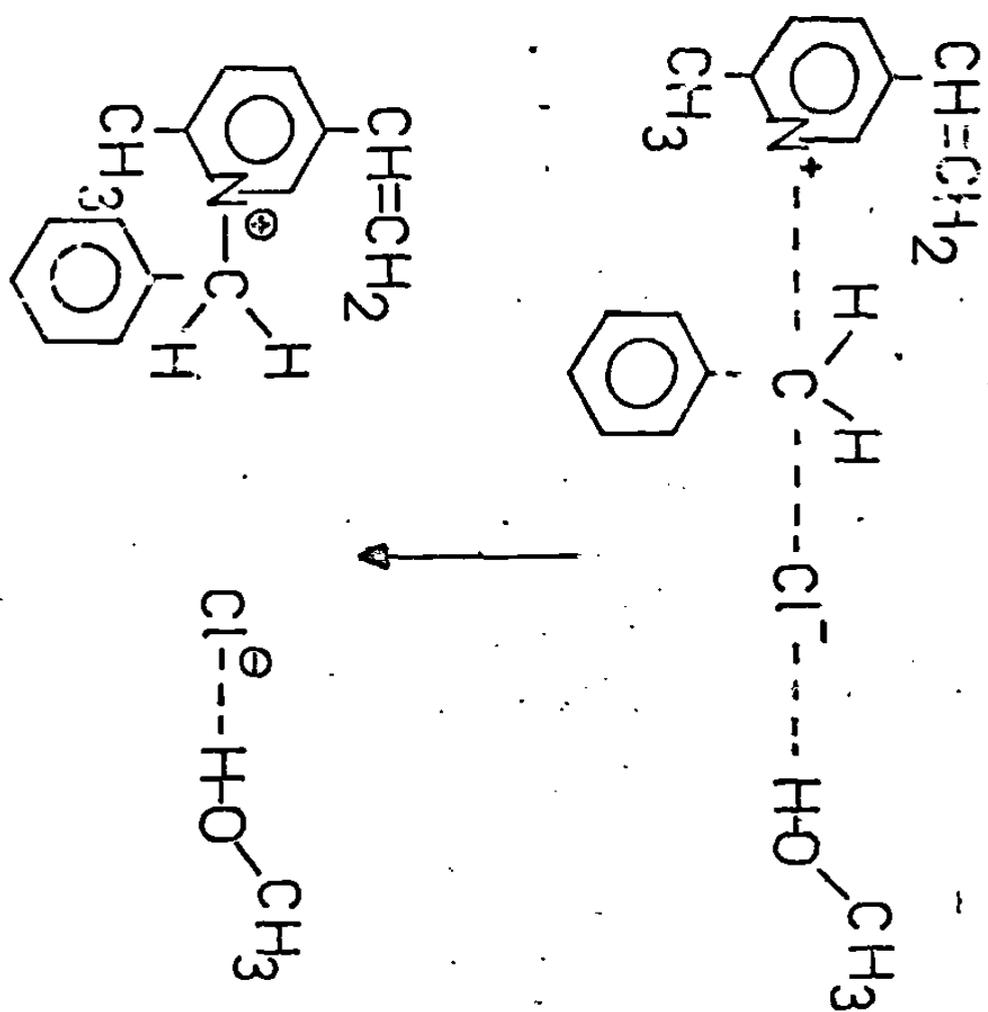


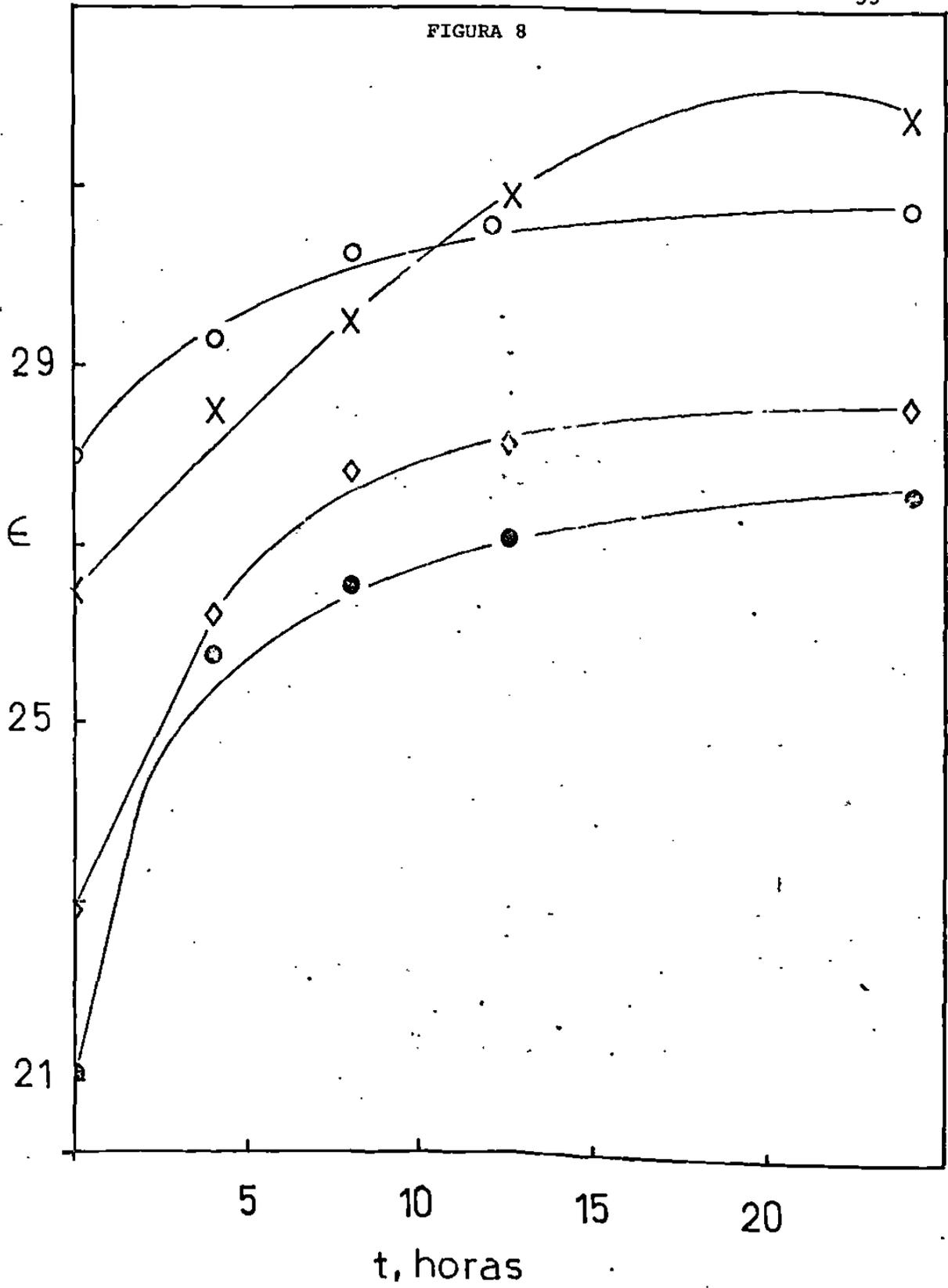
FIGURA 7



ción son más complejas que la expresión bajo consideración, como veremos después. Es importante mencionar que a lo largo de la reacción representada por cada una de las tres líneas rectas de la Figura 6, y de hecho aún para la curva de características autocatalíticas, la constante dieléctrica del medio de reacción aumenta conforme progresa la reacción (Figura 8). Esto se debe a que conforme se consume el cloruro de bencilo ($\xi=7$) y el monómero (I) ($\xi=12.3$), el medio de reacción se hace más rico en metanol ($\xi=32.6$). La insensibilidad de este tipo de reacciones al cambio de constante dieléctrica ya fue mencionado en la sección de antecedentes (Swain y Eddy¹⁶), (Frost y Pearson²⁰).

Volviendo al fenómeno de autocatálisis, se hizo un análisis completo de todas las curvas mostradas en la Figura 5 de acuerdo con la ecuación (1). La Figura 9 muestra los resultados obtenidos al graficar $\ln k$ contra (fuerza iónica). Para la composición molar inicial 1:0.53:6.3 se obtiene una línea recta de coeficiente de correlación 0.995. Para las otras tres composiciones se obtienen correlaciones no lineales pero bastante interesantes. En general, las curvas empiezan con una pendiente inferior a la de la composición 1:0.53:6.3, llegan a un punto de inflexión y de este punto, para la composición 1:0.88:5.2 se obtiene una rápida aceleración de la reacción.

FIGURA 8



Para las otras dos composiciones, 1:1.5:3.3 y 1:1.75:2.6, se obtiene un descenso en el valor de $\ln k$ con relación a la concentración de monómero iónico (II). Para todos los casos estudiados, la concentración molar de monómero iónico (II) (fuerza iónica, puesto que es una sal formada por iones univalentes), fue determinada considerando como solvente el volumen total de metanol, combinado con el volumen de cloruro de bencilo y de monómero piridínico (I) que no han reaccionado, para cada punto a lo largo de la reacción (Figura 9).

Comparando las Figuras 5 y 9, puede verse que el efecto de la fuerza iónica se encuentra enmascarado en la Figura 5, particularmente para las líneas rectas (coeficiente de correlación cerca de 0.96) que en realidad son cuasi-rectas. Esto se debe al uso de la expresión integrada (algo insensible) para determinar el valor de k . En la Figura 9 se corrige este problema, pues k fue determinada punto por punto. En la Figura 6 (expresión integrada para k) las líneas rectas tienen un coeficiente de correlación de 0.99^+ y corresponden a la región inicial de las respectivas composiciones, de pendiente baja, de la Figura 9.

Para interpretar los resultados graficados en la Figura 9 consideremos otras correlaciones importantes. La Figura 10 muestra el por ciento de fracción mole de metanol, conforme avanza la reacción para cada una de

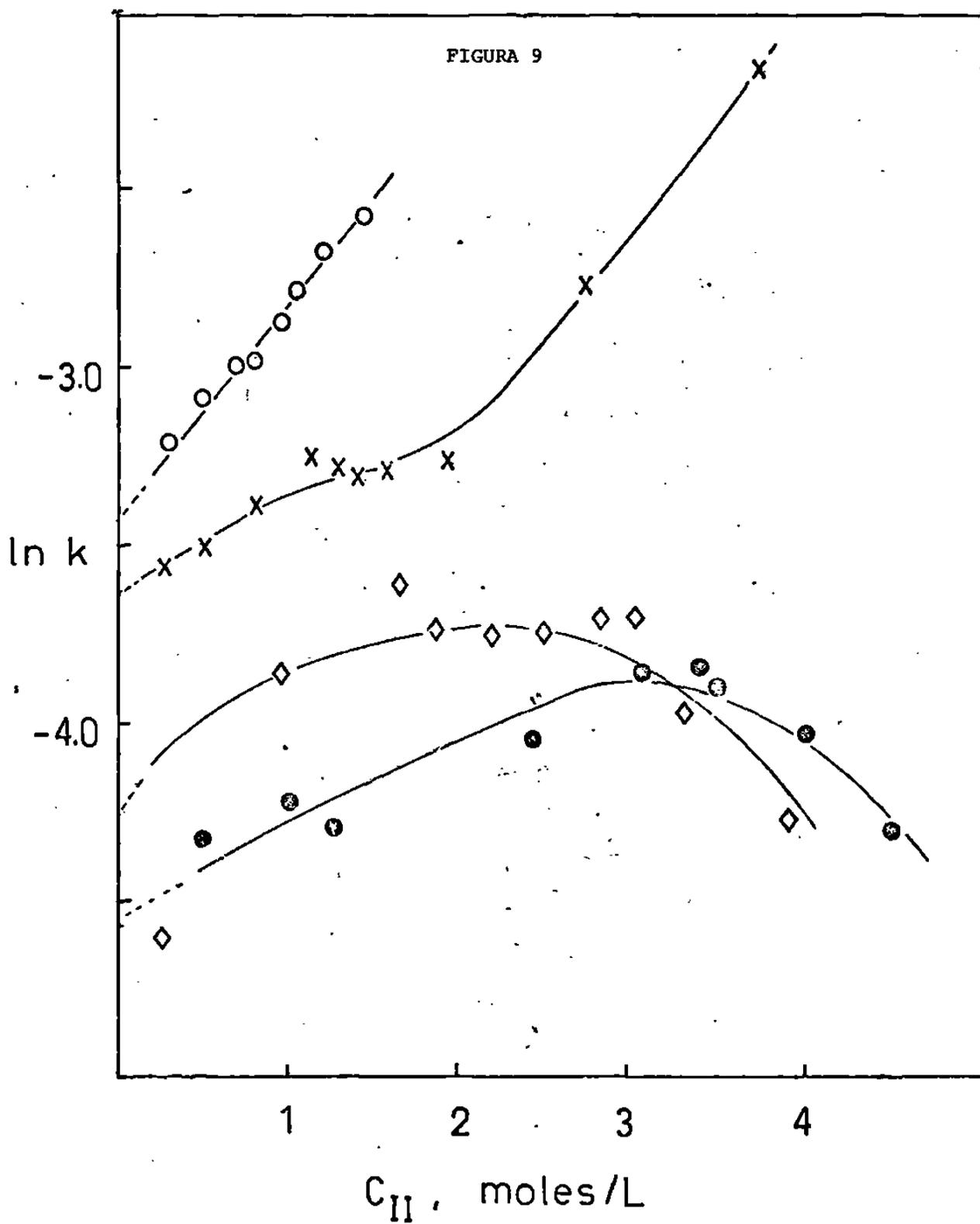
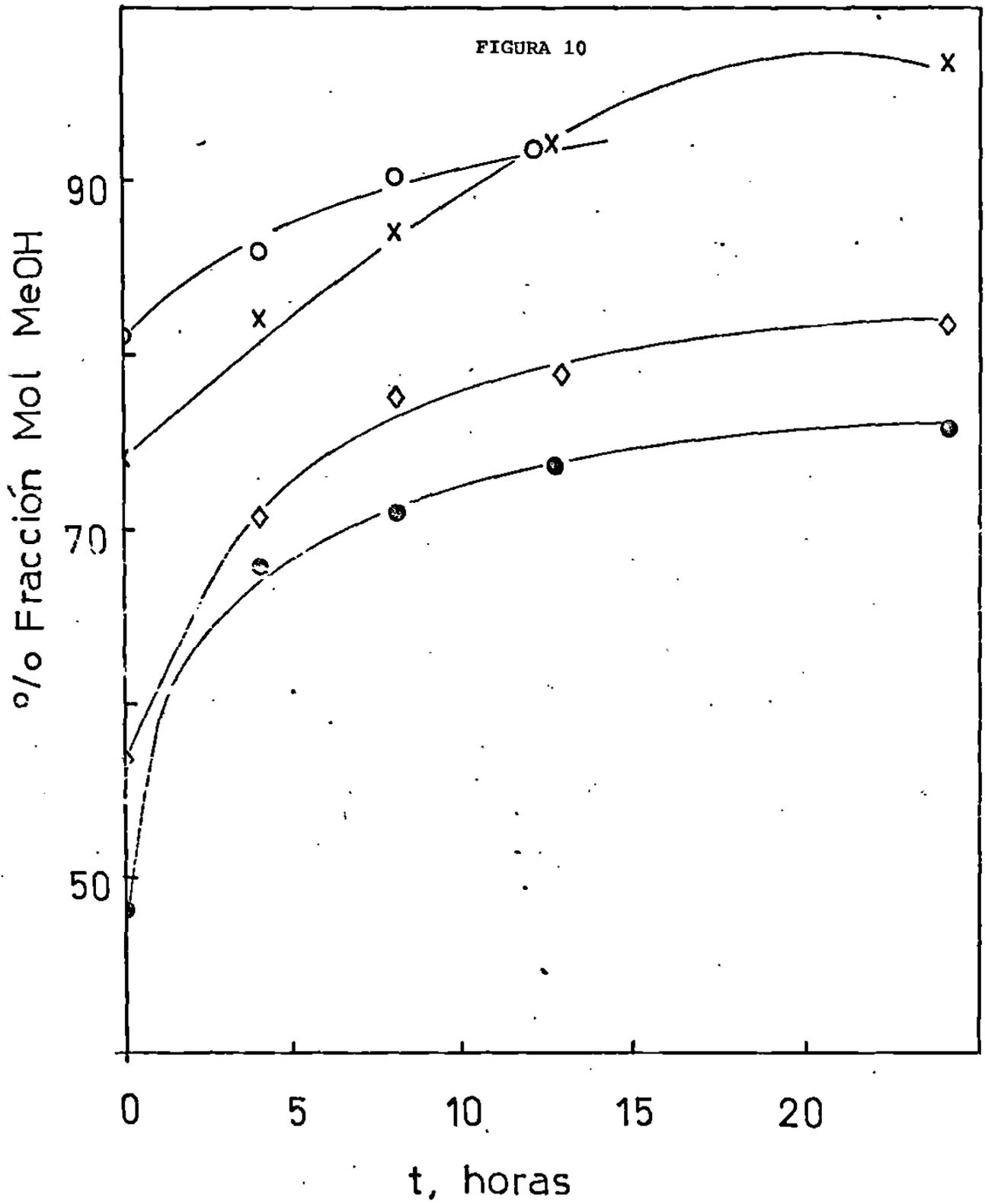


FIGURA 10

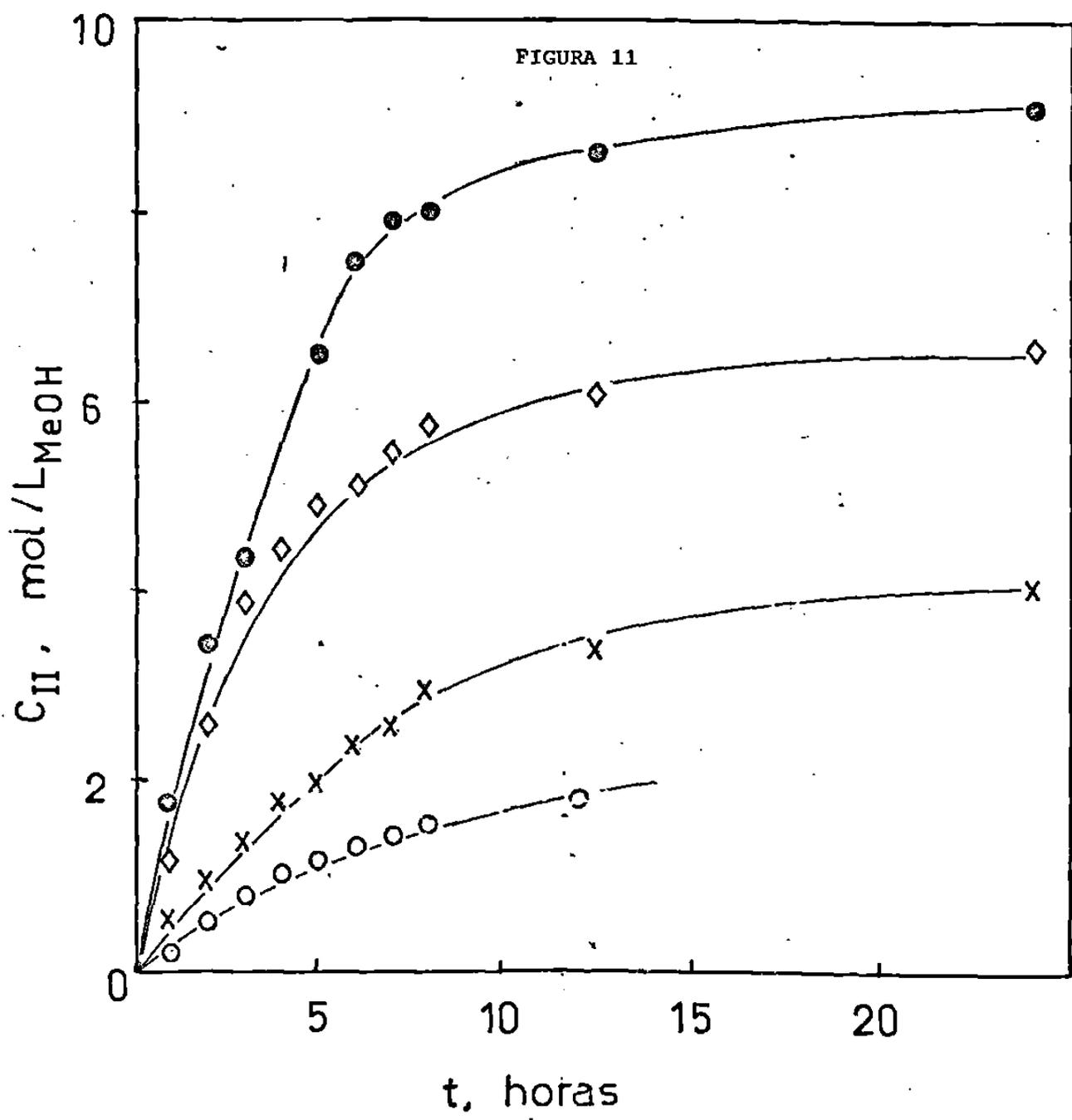


las cuatro composiciones en estudio. La diferencia para completar el 100% es el cloruro de bencilo y monómero I sin reaccionar.

La Figura 11 muestra la variación de la concentración de monómero iónico (II) a lo largo de la reacción para cada una de las cuatro composiciones en estudio. Esencialmente los mismos resultados son obtenidos si se considera como solvente el metanol junto con el cloruro de bencilo y el monómero (I) no reaccionados.

En la Figura 11 puede verse que la concentración de monómero iónico (II) en el metanol es menor para la composición molar 1:0.53:6.3 a lo largo de toda la reacción que para todas las demás composiciones, y sin embargo, el efecto de la fuerza iónica causado por el monómero iónico (II) es mayor que para esta composición (mayor pendiente coeficiente de correlación para la línea recta 0.99^+) (Figura 9) que para la primera parte de la reacción de las otras tres composiciones (menor pendiente).

Lo anterior se interpreta como que el monómero iónico (II) está totalmente ionizado a lo largo de la reacción para la composición 1:0.53:6.3 debido a su relativamente más baja concentración en metanol (Figura 11) y a la alta proporción de metanol presente en la reacción (Figura 10), esto último impidiendo que actúen el cloruro de bencilo y el monómero piridínico (I) no reac-



cionados, que son realmente solventes de baja constante dieléctrica y de bajo poder de solvatación del anión del monómero (II) y por lo tanto inhibidores de la ionización. Esto explica también la rápida aceleración de la reacción para la composición 1:0.88:5.2, aceleración que empieza aproximadamente a 2 moles/L y que presenta una pendiente casi igual que la reacción de composición 1:0.53:6.3 (Figura 9). En este punto (cinco horas de reacción, 50% de avance basado en el monómero I, Tabla III) la composición tiene 82% de fracción mole de metanol (Figura 10), exactamente igual que la composición 1:0.53:6.3 en su punto inicial. Así como hay una concentración de metanol (82% de fracción mole) en la cual el monómero (II) se comporta como si no estuviera ionizado. En la Figura 9, el descenso en el valor de k para las composiciones 1:1.5:3.3 y 1:1.75:2.6 se interpreta como debido a la alta concentración de monómero iónico (II), hasta 9.5 moles/L, al final de la reacción (Figura 11) lo cual, aunado a la relativamente baja concentración molar de metanol (Figura 10), trae como resultado la carencia de solvatación para estabilizar el estado de transición con el consecuente aumento de la energía de activación. Quizás otro efecto operante en este caso es el efecto negativo que puede traer la alta concentración de compuesto iónico (II) sobre el coeficiente de actividad de los reactivos (moléculas neutras), (Frost y Pearson⁷). Efectos de dis-

minución de velocidad de reacción fueron reportados, sin explicación, para la reacción de trietilamina y yoduro de isopropilo en nitrobenceno (Laidler y Hinshelwood¹⁷).

Cuando se grafica $\ln k_o$ (constante de la velocidad de reacción obtenida por extrapolación de las curvas de la Figura 9 a $\mu = 0$) contra el % fracción mole de metanol (F) para cada una de las cuatro composiciones en estudio se obtiene una línea recta con un coeficiente de correlación de 0.999, (Figura 12).

$$\ln k_o = -6.301 + 0.036F \quad (33)$$

$$50 \leq F \leq 100 : T = 60^\circ\text{C}$$

Esta ecuación (33) comprueba el efecto ya discutido antes que el metanol tiene en la velocidad de reacción debido a la solvatación aniónica (Figura 7). La anterior ecuación puede relacionarse con la ecuación de Arrhenius:

$$\ln k_o = \ln PZ - \frac{E_{aO}}{RT} \quad (34)$$

para obtener la ecuación (35), $T = 60^\circ\text{C}$.

$$E_{aO} = (\ln PZ + 6.301 - 0.036F)RT \quad (35)$$

Para reacciones tipo Menschutkin, $\ln PZ$ es alrededor de 22.9 (PZ en unidades de hr^{-1}), (Laidler y Hinshel-

wood¹⁷) por lo que la ecuación (35) se reduce a:

$$E_a^o = (29.2 - 0.036F)RT \quad (36)$$

$$50 \leq F \leq 100; T = 60^\circ\text{C}$$

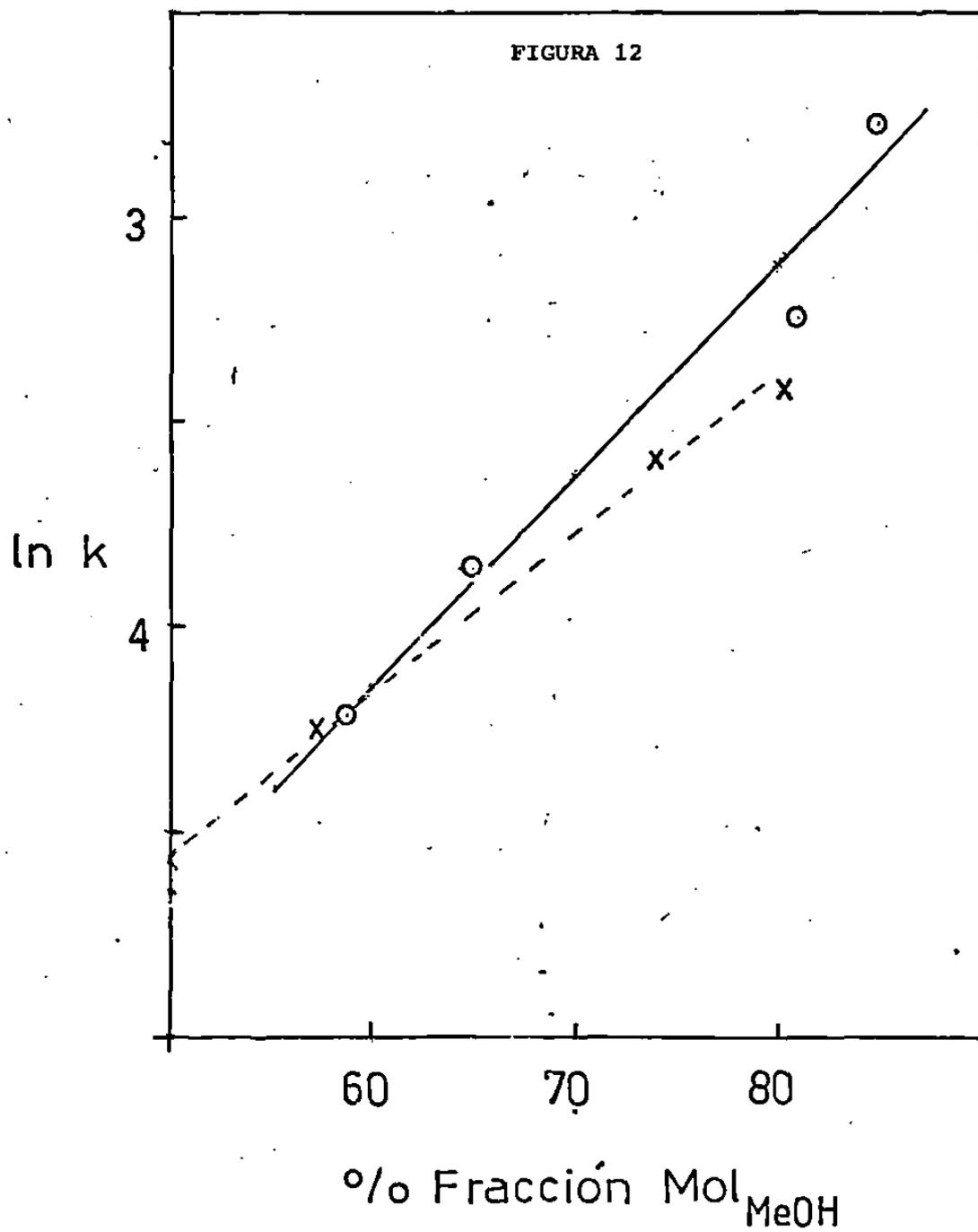
La ecuación (36) relaciona el % fracción mol de metanol con la energía de activación del estado de transición. Para $F = 100\%$, $E_a^o = 17.2$ Kcal/mole a 60°C . Nótese que la ecuación (36) es sólo válida a 60°C y que las constantes dentro del paréntesis son función de la temperatura.

Es interesante también encontrar la correlación entre el $\ln k$ y el % fracción mol de metanol (F) para una concentración de monómero iónico (II) constante en el medio de reacción.

En la Figura 12 se muestra la correlación cuando la concentración de monómero (II) es igual a una mole por litro de solvente, este último siendo metanol, cloruro de bencilo y además monómero piridínico (I), estos dos últimos sin reaccionar, para cada una de las cuatro composiciones en estudio. La línea recta obtenida tiene un coeficiente de correlación de 0.986 y corresponde a la ecuación:

$$\ln k_{1.0M} = 0.051F - 7.210 \quad (37)$$

$$T = 60^\circ\text{C}$$



La pendiente de esta ecuación es superior a la pendiente de la ecuación (33) debido al efecto de la fuerza iónica, como es de esperarse. Para determinar los límites de la ecuación (37), recordemos que a $F = 82\%$ (60°C) se obtiene completa ionización del monómero (II), por lo que entonces se escogió este valor de F como el límite superior. El límite inferior se obtiene cuando $\ln k_0 = \ln k_{1.0M}$, es decir, a $F = 60\%$ (intersección de las dos líneas rectas en la Figura 12). En este límite inferior, la presencia de monómero (II) a la concentración 1.0M no tiene efecto en el valor de $k_{1.0M}$ y esta es igual a k_0 , es decir, el monómero (II) se comporta como si no estuviera ionizado. Entonces aplicando la ecuación de Arrhenius:

$$\ln k_{1.0M} = \ln PZ - \frac{E_{a_{1.0M}}}{RT} \quad (38)$$

y combinando la última ecuación con la ecuación (37) asumiendo que la k de equilibrio de ionización del monómero II debe estar parcialmente ionizado, se obtiene:

$$E_{a_{1.0M}} = (30.11 - 0.051F)RT \quad (39)$$

$$60 \leq F \leq 82; T = 60^\circ\text{C}$$

Según la Figura 10, la región entre los límites $F = 60\%$ y $F = 82\%$ está cubierta totalmente por las composi-

ciones 1:1.75:2.6, 1:1.5:3.3 y en parte por la composición 1:0.88:5.2. Por lo tanto, las bajas pendientes iniciales de estas curvas con relación a la composición 1:0.53:6.3, se deben a la ionización parcial del monómero (II) (Figura 9) para toda la región cubierta por los límites $F = 60\%$ y $F = 82\%$.

APLICACIONES

A fines de este siglo el crecimiento industrial y agrícola harán de la desalación del agua de mar una necesidad. Hasta el presente, existen tres métodos generales para realizar tal purificación, a saber: por destilación, mediante congelación y, con ayuda de membranas, ya sea por electrodiálisis o por ósmosis inversa. De un modo muy general, la utilización de membranas es un proceso más barato que los otros dos procesos, pues las cantidades tan grandes de energía requerida para operar los equipos tradicionales harían el uso del agua prohibitivo en la mayoría de los casos en que se utilizaran dichas técnicas.

En los procesos de membrana, la composición y la formación son por supuesto vitales, por lo que este esfuerzo de investigación está siendo dirigido hacia la obtención de una membrana que optimice la cantidad de agua purificada, puesto que es conocido que si se fijan cargas positivas o negativas permanentemente al acetato de celulosa, el flujo de agua es triplicado manteniéndose constante el rechazo de sal. En este trabajo se realizó la síntesis del monómero cargado cloruro de 1-bencil-2-metil-5-vinilpiridonio. El siguiente paso es injertar este monómero al acetato de celulosa y determinar su efecto sobre el flujo de agua y el rechazo de sal.

BIBLIOGRAFIA

1. J. F. Kincaid, H. Eyring and E. Stearns
Chem. Revs., 28, 301 (1941)
2. H. Eyring and F. Daniels
J. Am. Chem. Soc., 52, 1473 (1930)
3. J. H. Raley, F. F. Rust, W. E. Vaughan and F. H. Seubold
J. Am. Chem. Soc., 70, 88 (1948)
4. G. Scatchard
Chem. Revs., 8, 321 (1931)
5. J. H. Hildebrand and R. L. Scott
Solubility of Non-Electrolytes, Reinhold Publishing
Corp.
New York, 3rd edition, 1950
6. H. S. Frank and M. W. Evans
J. Chem. Phys., 13, 507 (1945)
7. J. L. Magee, T. Ri and H. Eyring
J. Chem. Phys., 9, 419 (1941)
8. W. F. K. Wynne-Jones and H. Eyring
J. Chem. Phys., 3, 492 (1935)
9. C. C. Swain and E. E. Pegues
J. Am. Chem. Soc. 80, 1012 (1958)
10. C. G. Swain
J. Chem. Soc., 70, 1119 (1948)
11. J. G. Kirkwood
J. Chem. Phys., 2, 351 (1934)
12. K. J. Laidler and H. Eyring

- Ann. N.Y. Acad. Sci., 39, 303 (1940)
13. E. F. Caldin and J. Peacock
Trans. Faraday Soc., 51, 1217 (1955)
14. Z. Menschutkin
Physik Chem., 6,41 (1890)
15. J. F. Norris and S. W. Prentiss
J. Am. Chem. Soc., 50, 3042 (1928)
16. C. G. Swain and R. W. Eddy
J. Am. Chem. Soc., 70, 2989 (1948)
17. K. J. Laidler and C. N. Hinshelwood
J. Chem. Soc., 69, 858 (1938)
18. M. L. Bender and D. F. Hoeg
J. Am. Chem. Soc., 79, 5649 (1957)
19. A. A. Frost and R. G. Pearson
Kinetics and Mechanism: a study of homogeneous
chemical reactions
Wiley and Sons Inc., New York, 1961
20. L. C. Bateman, M. G. Church, E. D. Hughes, C. K.
Ingold and N. A. Taher
J. Chem. Soc., 71, 979 (1940)
21. J. M. Kolthoff and E. B. Sandell
Textbook of Quantitative Inorganic Analysis
Macmillan Co., Ontario, Canada, 1952

LISTA DE TABLAS Y FIGURAS

TABLA I. Relación de áreas de bandas de RMN para protones de grupos selectos del monómero iónico (II).

TABLA II. Titulación directa e inversa del monómero (I) en la reacción de Menschutkin.

TABLA III. Rendimiento (%) de monómero iónico (II) vs tiempo de reacción para diferentes proporciones de la composición BzCl/monómero I/metanol.

FIGURA 1. Reacción de Menschutkin entre 2-metil-5-vinilpiridina (I) y cloruro de bencilo para obtener el cloruro de 1-bencil-2-metil-5-vinilpiridonio (II).

FIGURA 2. Espectro de RMN del cloruro de 1-bencil-2-metil-5-vinilpiridonio (II). Solvente: CDCl_3 (Me_4Si como estandar).

FIGURA 3. Espectro de RMN del 2-metil-5-vinilpiridina (I). Solvente: CDCl_3 (Me_4Si como estandar).

FIGURA 4. Espectro de RMN del cloruro de bencilo. Solvente: CDCl_3 (Me_4Si como estandar).

FIGURA 5. Gráfica de segundo orden para la reacción de 2-metil-5-vinilpiridina (I) y cloruro de bencilo en metanol para las composiciones molares iniciales de BzCl/monómero (I)/metanol siguientes: 1:0.53:6.3 (-o-), 1:0.88:5.2 (-x-), 1:1.5:3.3 (- -), 1:1.75:2.6 (-o-).

$$A = (C_I^{\circ} - C_{\text{BzCl}}^{\circ})^{-1}.$$

FIGURA 6. Gráfica amplificada correspondiente al área del rectángulo punteado de la figura 5.

FIGURA 7. Estado de transición para la reacción del monómero (I) con cloruro de bencilo en metanol. El número de moléculas de metanol tomando parte activa en el estado de transición no es conocido.

FIGURA 8. Variación de la constante dieléctrica del medio, ξ , conforme progresa la reacción para las composiciones molares iniciales de BzCl/monómero (I)/metanol siguientes: 1:0.53:6.3 (-o-), 1:0.88:5.2 (-x-), 1:1.5:3.3 (- -), 1:1.75:2.6 (-o-).

FIGURA 9. Variación de $\ln k$ con relación a la fuerza iónica del medio de reacción para las composiciones molares iniciales de BzCl/monómero (I)/metanol siguientes: 1:0.53:6.3 (-o-), 1:0.88:5.2 (-x-), 1:1.5:3.3 (- -), 1:1.75:2.6 (-o-).

FIGURA 10. Variación del % fracción mol de metanol conforme progresa la reacción para las composiciones molares iniciales de BzCl/monómero (I)/metanol siguientes: 1:0.53:6.3 (-o-), 1:0.88:5.2 (-x-), 1:1.5:3.3 (- -), 1:1.75:2.6 (-o-).

FIGURA 11. Variación de la concentración del cloruro de 1-bencil-2-metil-5-vinilpiridonio conforme progresa la reacción en el solvente metanol para las composiciones molares iniciales de BzCl/monómero (I)/metanol siguientes: 1:0.53:6.3 (-o-), 1:0.88:5.2 (-x-), 1:1.5:3.3 (- -), 1:1.75:2.6 (-o-).

FIGURA 12. Gráfica de la variación de $\ln k$ (cero

fuerza iónica) (--x--) y de $\ln k$ (a $C_{II} = 1$ molar) (-o-) vs el % fracción mol de metanol para las composiciones molares iniciales de BzCl/monómero (I)/metanol 1:0.53:6.3, 1:0.88:5.2, 1:1.5:3.3 y 1:1.75:2.6.

CURRICULUM VITAE

Jesús Ernesto Castillo nació en San Pedro, Coah., el 16 de marzo de 1952. Realizó sus estudios primarios, secundarios y preparatoria en Saltillo, Coah. Obtuvo el título de Ingeniero Químico en la Escuela de Ciencias Químicas de la U.A.C. en 1973. Asimismo, terminó la Licenciatura en Psicología en la Escuela de Psicología de la U.A.C. en 1979. Trabaja en el CIQA desde 1974, y ha publicado algunos artículos referentes a diversos aspectos de los recursos naturales de las zonas áridas.

FAC. CIENCIAS
QUÍMICAS



DIVISION ESTUDIOS
SUPERIORES BIBLIOTECA

