

UNIVERSITAT
DE
VALENCIA

DEPARTAMENT
DE
QUIMICA FISICA



**“Estudio del mecanismo de reacción entre el 2,4-
ciclopentadién-1-ilidén trifenílfosfonio y diversas tetrahalo-*p*-
benzoquinonas.**

**Desarrollo de nuevos algoritmos de tratamiento de datos:
Programa OPKINE 2”.**

**MEMORIA que, para optar al
grado de Doctor, presenta:**

Francisco Fernando Pérez Plá.

Valencia, Julio de 1992.

UMI Number: U603139

All rights reserved

INFORMATION TO ALL USERS

The quality of this reproduction is dependent upon the quality of the copy submitted.

In the unlikely event that the author did not send a complete manuscript and there are missing pages, these will be noted. Also, if material had to be removed, a note will indicate the deletion.



UMI U603139

Published by ProQuest LLC 2014. Copyright in the Dissertation held by the Author.
Microform Edition © ProQuest LLC.

All rights reserved. This work is protected against
unauthorized copying under Title 17, United States Code.



ProQuest LLC
789 East Eisenhower Parkway
P.O. Box 1346
Ann Arbor, MI 48106-1346

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA
BIBLIOTECA CIÈNCIES

Nº Registre 1655
DATA 15-7-92
SIGNATURA T.D 463
BIBLIOTECA
Nº LIBIS: R.18670878

30cms.

D.JUAN PALOU NAVARRO Y DÑA. ROSA VALERO MOLINA PROFESORES TITULARES DEL DEPARTAMENTO DE QUIMICA FISICA DE LA UNIVERSIDAD DE VALENCIA

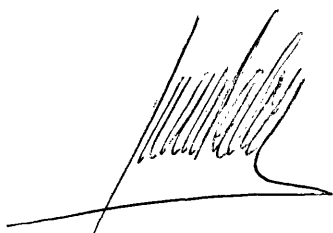
CERTIFICAN:

Que D. Francisco Fernando Pérez Plá ha realizado, bajo nuestra dirección el trabajo que se recoge en la presente Memoria, desde Septiembre de 1.988 hasta la actualidad, para aspirar al grado de Doctor en Químicas.

Asimismo, certificamos que los resultados que se exponen en la presente Memoria responden a las investigaciones realizadas en el Departamento de Química Física de la Facultad de Químicas de esta Universidad.

Y para que así conste a los efectos legales, presentamos ante la Facultad de Químicas de la Universidad de Valencia esta Tesis Doctoral, firmando este certificado en,

Burjassot, Julio de 1992.



Dr. Juan Palou Navarro



y Dra. Rosa Valero Molina.

*Dedico este trabajo a mi esposa Rosa,
a mi hija Meritxell
y
a mis padres.*

El presente trabajo ha sido realizado dentro de la línea de investigación del sub-grupo de Cinética Química del grupo de Espectroscopía del Departamento de Química Física, dirigido por los profesores J.Palou Navarro y R. Valero Molina. La idea original de la investigación partió del Dr. C.D. Hall del Departamento de Química del King's College de la Universidad de Londres. Agradezco a los profesores citados las valiosas sugerencias que me hicieron durante el desarrollo de este trabajo.

Asimismo, quiero agradecer la ayuda material y asesoramiento técnico prestados por el la profesora Amparo Tortajada del Departamento de Química Orgánica de esta Facultad, a los profesores G.Ramis y J.J. Baeza del Departamento de Química Analítica, y a la Dra. M^a Dolores Pérez Bendito del Departamento de Química Analítica de la Universidad de Córdoba, así como a todos los miembros del Departamento de Química Física de esta Universidad.

Por último quiero agradecer la ayuda financiera suministrada por la Conselleria de Educació i Ciència de la Generalitat Valenciana por la beca predoctoral a mí concedida, a la Secretaría de Estado de Universidades e Investigación de España por la ayuda concedida a través del proyecto OP90-0042 y a la DGICYT por la ayuda concedida a través del proyecto PS90-0273.

Estudio del mecanismo de reacción entre el 2,4-ciclopentadién-1-ilidén trifenilfosfonio y diversas tetrahalo-*p*-benzoquinonas.

**Desarrollo de nuevos algoritmos de tratamiento de datos:
Programa OPKINE 2.**

INDICE GENERAL.

Introducción.	1
Capítulo 1. Revisión bibliográfica. Reactivos y productos.	11
Capítulo 2. Fundamentos teóricos del tratamiento de datos. Programa OPKINE.	37
Capítulo 3. Bases experimentales.	93
Capítulo 4. Resultados y discusión.	147
Conclusiones.	247
Apéndice A. Programa WPOLY.	251
Apéndice B. Ajustes a cocientes de polinomios	255
Apéndice C. Programa OPKINE.	261
Apéndice D. Tablas.	269
Referencias.	309
Glosario.	319

Introducción.

Introducción.

1. Introducción.

En la presente Memoria se expone el trabajo realizado sobre el mecanismo de reacción entre un iluro, el 2,4-ciclopentadién-1-iliden trifenilfosfonio, y diversas tetrahalo-*p*-benzoquinonas, empleando un método espectrofotométrico. De forma paralela, para el tratamiento de datos, se ha desarrollado un algoritmo que analiza la información contenida en una experiencia cinética. Su resultado ha sido el programa OPKINE (OPTimization in KINETics); esta técnica de análisis numérico, complementaria a las clásicas, permite discernir entre diversos mecanismos en base a criterios estadísticos y se ha aplicado al estudio de las reacciones citadas.

La Memoria de Investigación se ha dividido en dos partes conceptualmente diferentes. En la primera, que comprende los capítulos 1 y 2, se presenta la revisión bibliográfica del sistema reaccionante así como los fundamentos teóricos necesarios para la comprensión del análisis realizado y del funcionamiento del programa OPKINE 2 (versión 2). En la parte segunda, que comprende los capítulos 3 y 4, se describen las experiencias llevadas a cabo y se exponen, analizan y discuten, los resultados obtenidos.

Una conclusión importante del presente trabajo es que no existen técnicas privilegiadas, ni experimentales ni de tratamiento de datos, por lo que que el estudio del mecanismo de una reacción requiere ser abordado por todos los medios que tenga a su alcance el investigador. Esto es un reflejo de la herramienta multidisciplinaria que se conoce como "Cinética Química".

2. Antecedentes.

La presente Tesis Doctoral tiene como antecedentes los estudios iniciados a principios de los años 80 en este Departamento sobre la reactividad del cloranilo frente a diversas aminas alifáticas que fueron dirigidos por el profesor Dr. *Juan Palou Navarro*. Estos estudios se recogen en la Tesis Doctoral ¹ de la Dra. *Rosa Valero Molina* y en la Tesina de Licenciatura del Ldo. *J.Roca* ². Tras la publicación de los resultados ^{3,4,5} de la citada Tesis, el Dr. *C.D. Hall* del Departamento de Química del King's College de la Universidad de Londres, especialista en el tema de iluros organofosforados, contactó con nuestro equipo con objeto de llevar a cabo una serie de trabajos conjuntos. Este investigador ya había estudiado, durante

la década de los 70, la reacción del iluro con otros aceptores electrónicos como son los triancianovinilbencenos y otros bencilidenmalononitrilos ^{6,7,8,9}. Decidimos llevar a cabo una investigación en la que nuestro equipo quedó encargado del estudio de los aspectos cinéticos de la reacción entre un iluro organofosforado, el 2,4-ciclopentadién-1-ilidén-trifenilfosfonio, y diversas tetrahalo-*p*-benzoquinonas (cloranilo, bromanilo y iodanilo), tema de la presente Tesis Doctoral.

3. Objeto del estudio.

Como se ha citado, el objeto del presente trabajo fue la elucidación del mecanismo probable de reacción entre el 2,4-ciclopentadién-1-ilidén trifenilfosfonio con tres tetrahalo-*p*-benzoquinonas, concretamente con el cloranilo, bromanilo y iodanilo. Se excluyó del estudio al fluoranilo debido a que la reacción fue demasiado rápida para poder ser medida con los medios disponibles actualmente en nuestro laboratorio. Paralelamente, se ha desarrollado el programa OPKINE ^{210,11,12} cuya finalidad es el análisis matemático de la respuesta de un sistema reaccionante en función del tiempo

4. Resumen previo.

La química de los iluros es, esencialmente, la química de los carbaniones ^{13,14} y se ha centrado, durante muchos años, en la utilidad sintética de la reacción de Wittig ¹⁵. Sin embargo, los ciclopentadién-iluros (**a**) y (**b**), ver Esquema (1) en la página cuatro, no siguen tal pauta ¹⁶ y reaccionan con sustancias electrófilas dando productos substituidos en las posiciones 2- o 5-, por ejemplo (**c**).¹⁷

Estudios ^{18,19,20} realizados en el Departamento de Química Física de esta Universidad y en los laboratorios del Departamento de Química del King's College, han demostrado que al menos los iluros del tipo (**a**, Z=P), ver esquema (1), reaccionan con las tetrahalo-*p*-benzoquinonas para dar productos coloreados ($\lambda_{\text{max}} \approx 700 \text{ nm}$ $\epsilon \approx 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$), cuyas estructuras, como se deduce de los estudios multinucleares de r.m.n., pueden ser generalizados por (**d**).

Tales compuestos presentan comportamientos análogos a los colorantes de índigo ²¹ o de merocianina ²²; son sensibles al pH del medio y a la reducción electroquímica dando cambios de color bruscos de azul a amarillo. En presencia de exceso de (**a**), el producto (**d**) reacciona para formar un nuevo producto cuya estructura probable sea la presentada en (**e**).

La importancia de estos nuevos compuestos reside en su potencial aplicación a la electrónica molecular ^{23,24} como sensores catiónicos electrocromicos. La química convencional de las quinonas sugiere que los productos de reacción pueden ser transformados en (**f**), es-

estructura en la que se han introducido éteres corona o azocorona en el lugar de los halógenos. Esto permitiría a tales compuestos complejar cationes inorgánicos. La formación de estos complejos sería detectable por los cambios del potencial de oxidación-reducción de zwitterión. Así, se podría diseñar sensores que serían selectivos a un amplio número de cationes simplemente variando la naturaleza de R'.

Por otra parte, este sistema es uno de los pocos ejemplos conocidos en donde se ha observado que la eliminación de un haluro de hidrógeno transcurre a través de diversos mecanismos según la naturaleza del halógeno implicado. Así, el producto coloreado (**d**) se forma en dos etapas. La primera de ellas es la adición del iluro y la haloquinona, a la que sigue una eliminación de una molécula de haluro de hidrógeno. Como se expondrá en el trabajo, la capacidad electroatrayente de las tetrahalo-*p*-benzoquinonas, su habilidad para "deslocalizar" la carga aceptada de un dador electrónico y la energía del enlace C-halógeno, se combinan de forma que la etapa de eliminación propuesta en el mecanismo es de tipo E₁ para el iodanilo y de tipo E₂ o E₁cB para bromanilo y cloranilo.

5. Metodología.

El trabajo se desarrolló según las etapas :

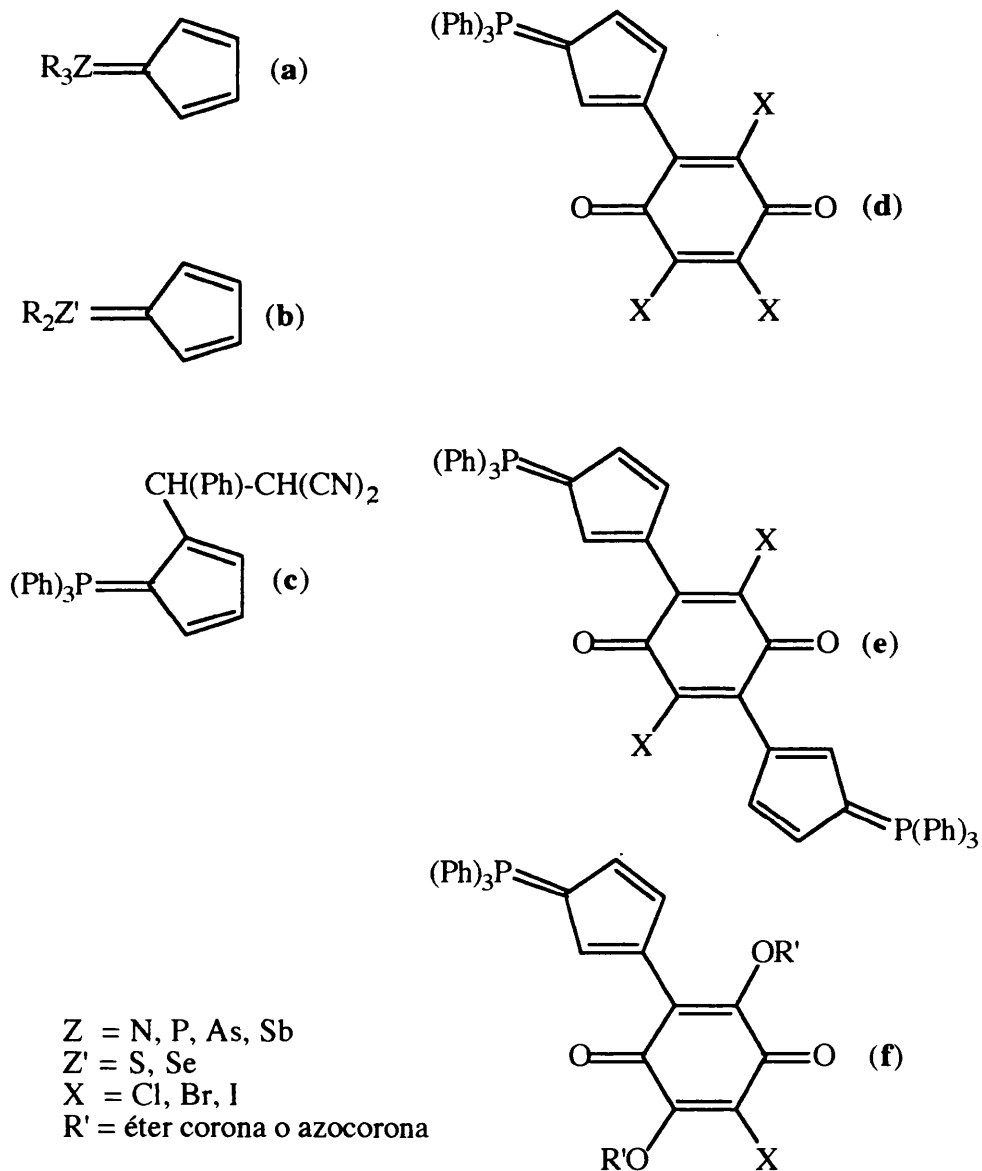
i) Se aisló, mediante técnicas cromatográficas, el producto de cada una de las reacciones, que resultó ser el 2,3,5-trihalo-6-(3-trifenilfosfarilidén-ciclopenta-1,4-dienil)-*p*-benzoquinona. Una vez purificado, se determinó su fórmula molecular por análisis elemental y a partir de su espectro de masas. Posteriormente, se determinó su estructura a través de su espectro UV-visible, i.r. y de r.m.n. de H, ¹³C y ³¹P.

ii) Identificados los productos de reacción, se determinó la estequiometría de la misma a partir del análisis de los espectros de r.m.n. ¹H de mezclas reactivas y estudios de absorción en el visible siguiendo la metodología de las variaciones continuas o de *Job-Foster*.

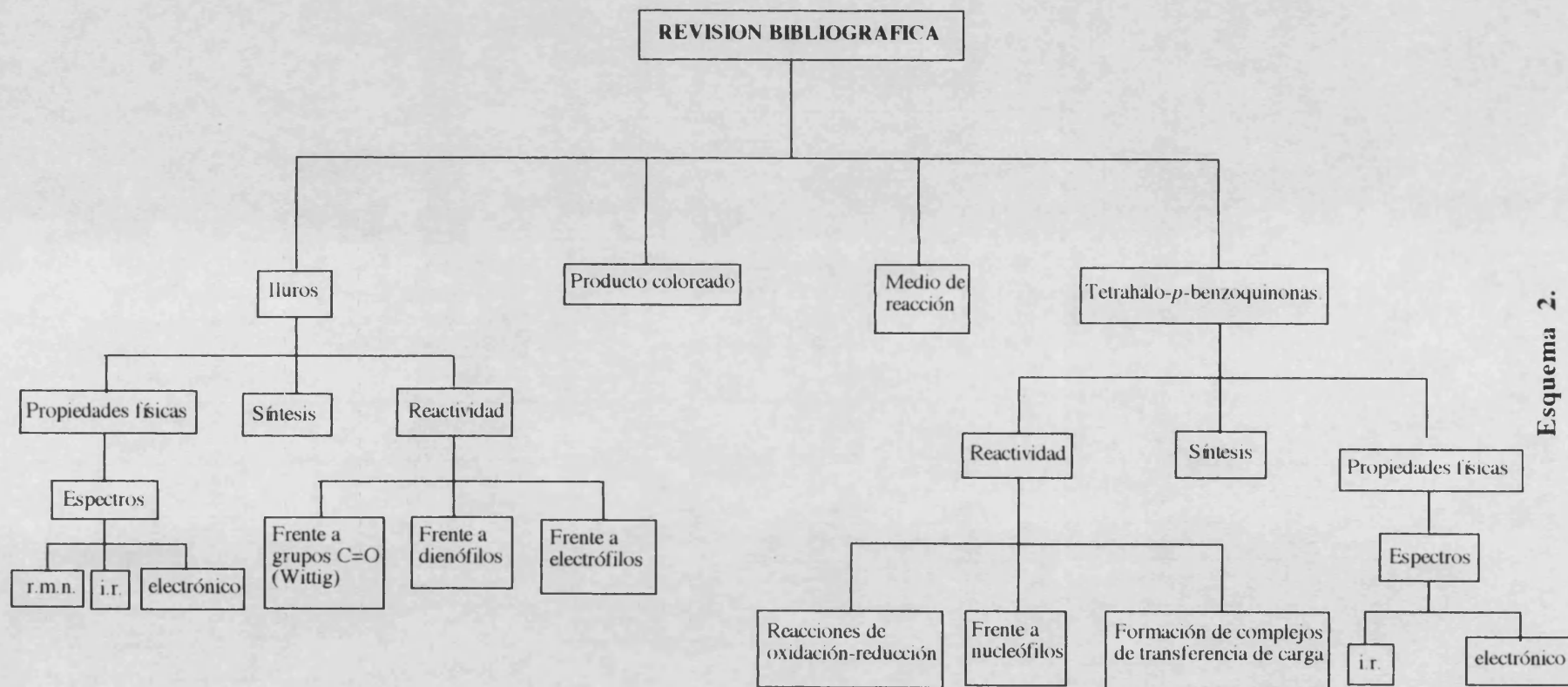
iii) Se siguió la evolución de la reacción observando la aparición del producto coloreado bajo diversas condiciones experimentales, fundamentalmente basadas en la variación de las concentraciones iniciales de reactantes y la temperatura. Además, con objeto de estudiar la forma en que se producía la eliminación del haluro de hidrógeno, se estudió el efecto isotópico utilizando, como reactivo, iluro con su anillo de ciclopentadieno tetradeuterado.

iv) El análisis de los datos obtenidos en las etapas (i-iii) permitió establecer un mecanismo probable de reacción. Dicho análisis se efectuó usando tratamientos numéricos clásicos (linealización de las curvas de absorbancia, utilización del método de Guggenheim, etc.) y aplicando el programa OPKINE 2.

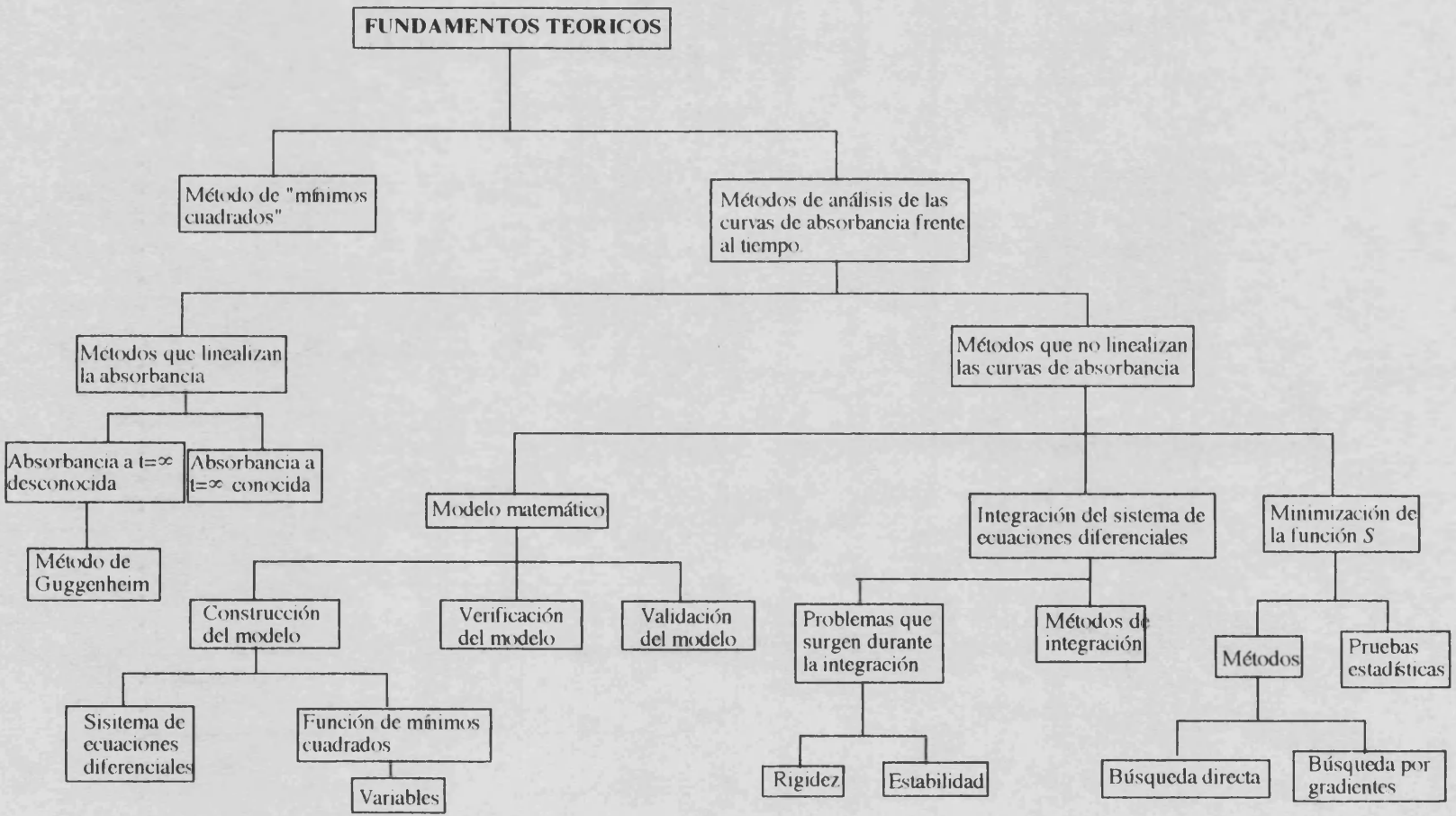
v) Puesto que no se detectaron los intermediatos de reacción a través de técnicas espectroscópicas, se llevó a cabo un conjunto de cálculos mecanocuánticos no muy detallados con objeto de averiguar el grado de verosimilitud de los intermediatos y mecanismos planteados. En el Esquema (2) se muestra el grafo director de la Tesis.



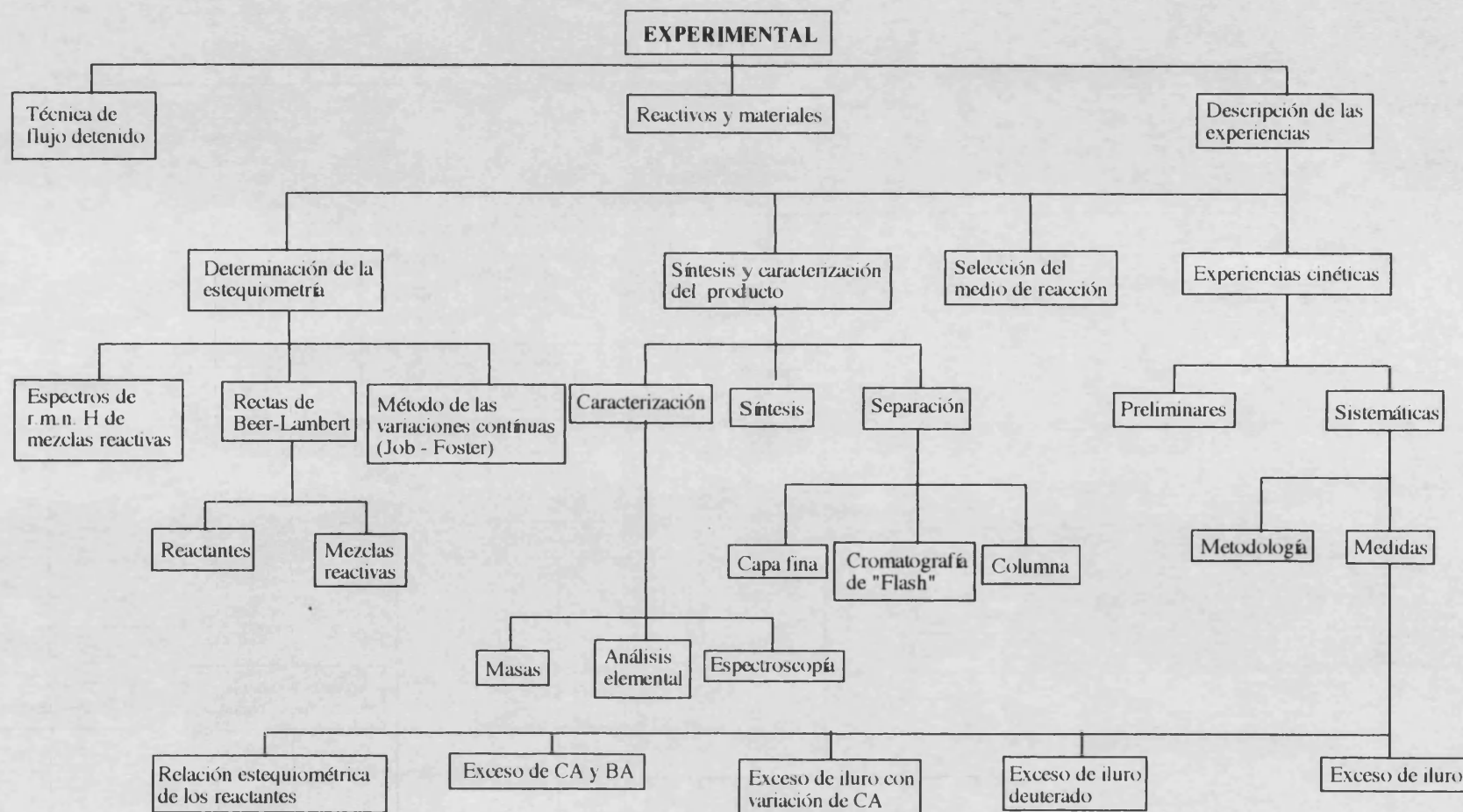
Esquema 1



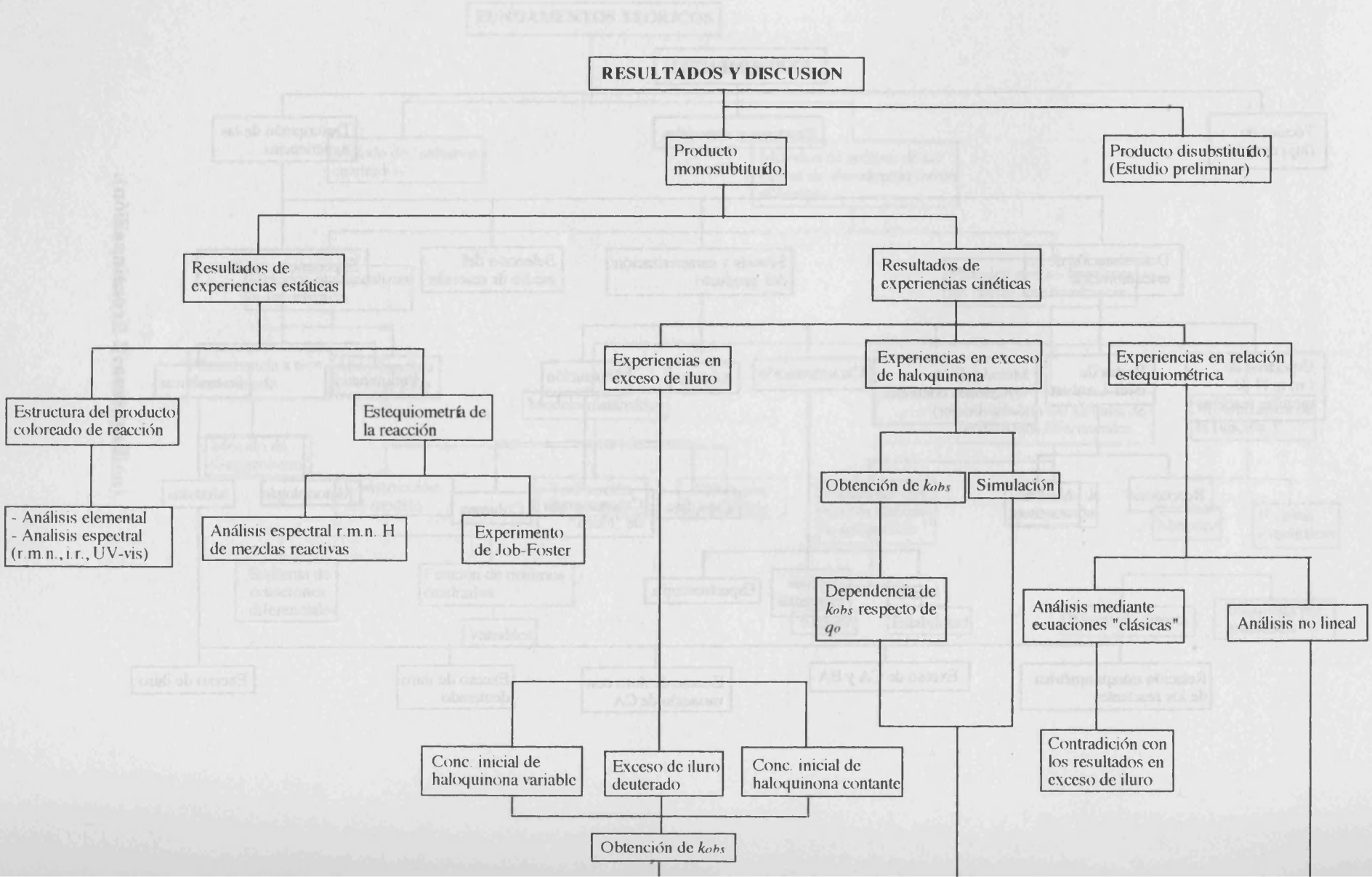
Esquema 2.



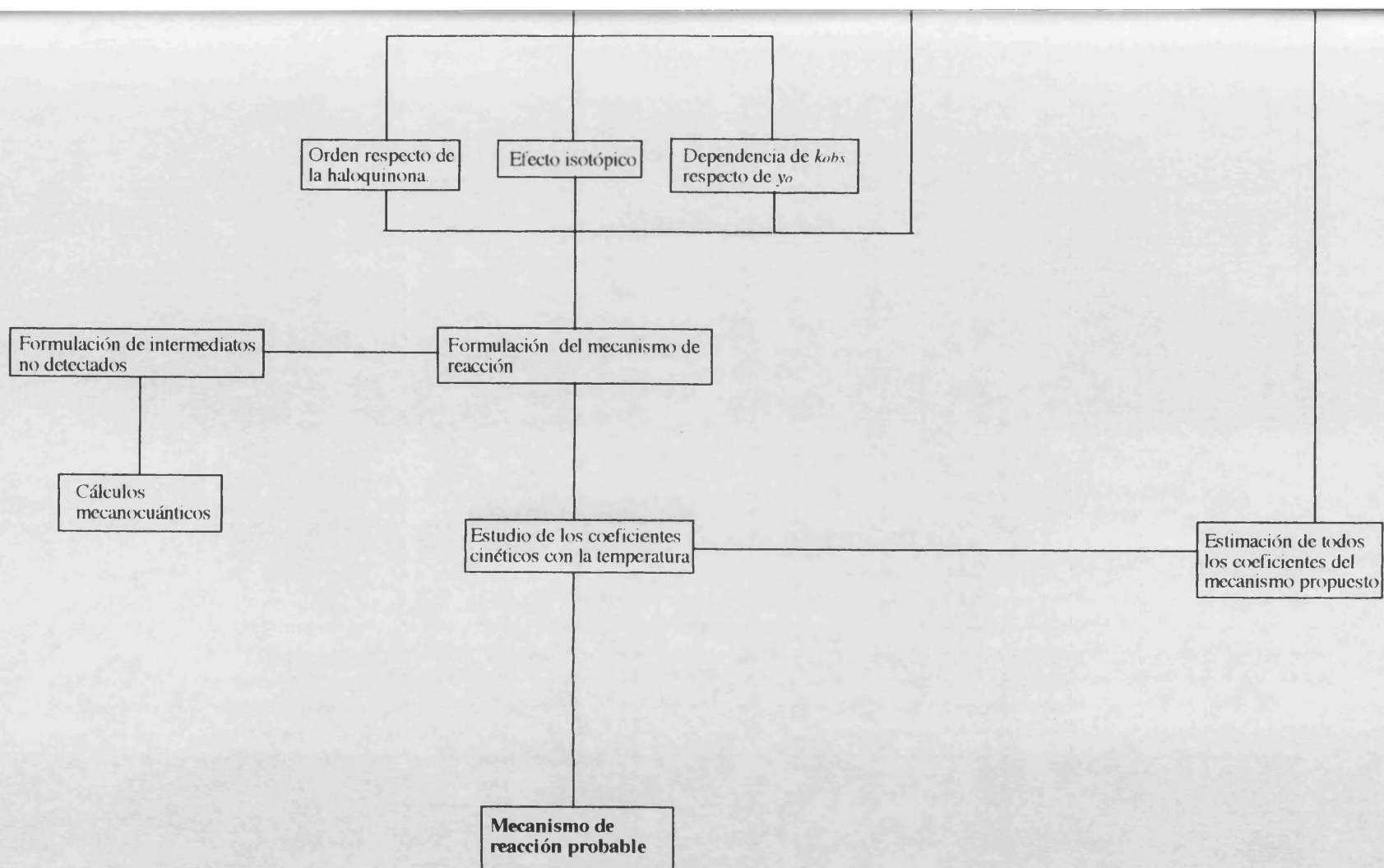
Esquema 2 (continuación).



Esquema 2 (continuación).



Esquema 2 (continuación).



Capítulo 1.

Revisión bibliográfica. Reactivos y productos.

Capítulo 1.

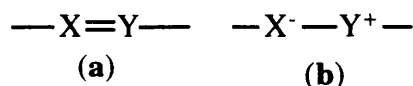
Reactivos y productos. Revisión bibliográfica.

1. REACTIVO. ILUROS. 12
 - 1.1. Introducción. 12
 - 1.2. La reacción de Wittig. 13
 - 1.2.1. Variante de los fosfonatos. 14
 - 1.2.2. Variante de los haluros de litio. 14
 - 1.3. 2,4-ciclopentadién-1-ilidén-trifenilfosfonio. 15
 - 1.3.1. Síntesis y purificación. 15
 - 1.3.2. Propiedades físicas. 15
 - 1.3.2.1. Espectro infrarrojo. 16
 - 1.3.2.2. Espectro ultravioleta-visible. 16
 - 1.3.2.3. Espectros r.m.n. 18
 - 1.3.3. Reactividad. 18
 - 1.3.3.1. Reacciones con dienófilos. 19
 - 1.3.3.2. Reacciones con grupos carbonilo. 19
 - 1.3.3.3. Reacciones con electrófilos. 20
 - 1.3.3.3.1. Reacciones ácido-base. 20
 - 1.3.3.3.2. Reacciones con metales. 20
 - 1.3.3.3.3. Halogenación. 21
 - 1.3.3.3.4. Diazotación. 21
 - 1.3.3.3.5. Reacciones con bencilidenmalononitrilos. 22
2. CORREACTIVO. TETRAHALO-p -BENZOQUINONAS. 23
 - 2.1. Introducción. 23
 - 2.2. Síntesis. 23
 - 2.2.1. Síntesis del cloranilo. 23
 - 2.2.2. Síntesis del bromanilo. 24
 - 2.2.3. Síntesis del iodanilo. 24
 - 2.3. Espectro Ultravioleta visible. 24
 - 2.4. Espectro infrarrojo. 25
 - 2.5. Reactividad. 26
 - 2.5.1. Reacciones con nucleófilos. 26
 - 2.5.1.1. Reacción con grupos hidroxilo. 26
 - 2.5.1.2. Reacciones con aminas. 27
 - 2.5.1.2.1. Reacción con aminas alifáticas. 27
 - 2.5.1.2.2. Reacción con aminas aromáticas. 28
 - 2.5.2. Reacciones de transferencia de carga. 28
 - 2.5.3. Reacciones de oxidación y reducción. 30
3. PRODUCTOS. 31
 - 3.1. Introducción. 31
4. EL MEDIO DE REACCION. 33

1. REACTIVO. ILUROS.

1.1. Introducción.

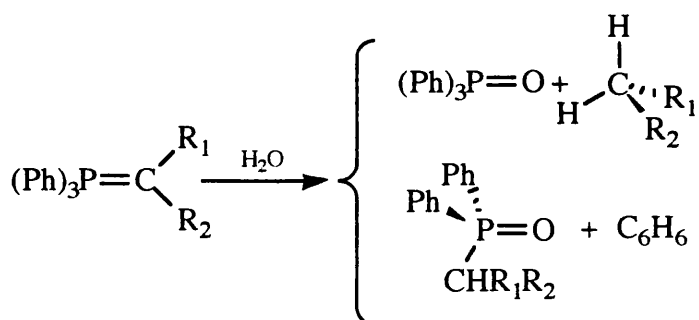
Se denomina iluro al grupo funcional formado por dos átomos X e Y, de distinta electronegatividad, unidos por un doble enlace descrito por las estructuras de Lewis mostradas en el Esquema (1.1). La estructura (a) recibe el nombre de *ileno*, mientras que la (b) recibe el nombre de *iluro*.



Esquema 1.1

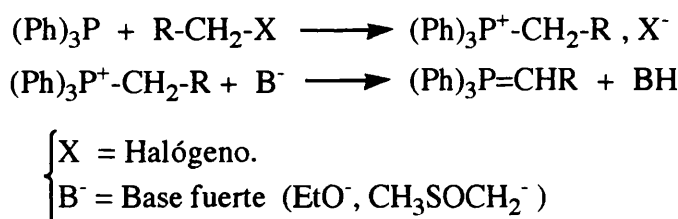
Los iluros orgánicos, cuando X es un C, fueron sintetizados por primera vez por A. Michaelis y E. Kholer²⁵, pero no se reconoció su utilidad en síntesis orgánica hasta que Wittig et col.²⁶ descubrieron que el grupo carbonilo de aldehídos y cetonas podía ser intercambiado selectivamente por un grupo metileno por reacción con los fosfometilenos. En la actualidad se conocen iluros orgánicos de todos los elementos del grupo V y de casi todos del grupo VI (S, Se y Te), siendo los más comunes los que contienen como heteroátomos P, N o S.²⁷

La nucleofilia del carbono ilénico determina la reactividad de estos compuestos. Se oxidan por acción del oxígeno atmosférico y se hidrolizan en agua dando óxido de fosfina y el hidrocarburo más estable, según el Esquema (1.2).



Esquema 1.2

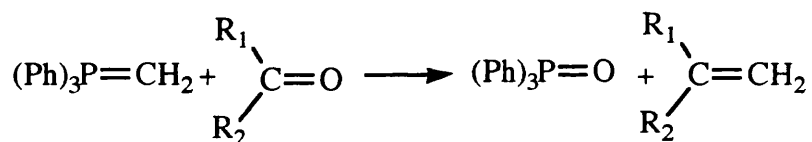
Los iluros organofosforados se preparan por reacción de una trialquilfosfina con un haluro de alquilo en medio aprótico, seguida de la desprotonación del aducto formado por acción de una base fuerte como los reactivos de organolitio o el anión del dimetilsulfóxido, tal como se expone en el Esquema (1.3).



Esquema 1.3

1.2. La reacción de Wittig.

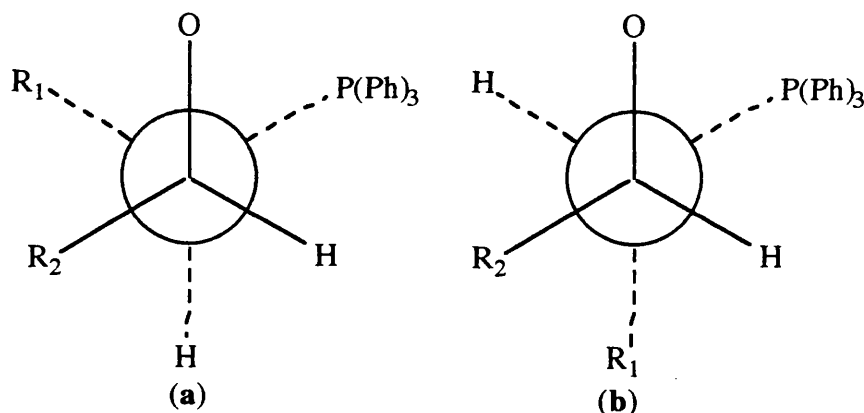
El objeto de la síntesis de Wittig es reemplazar un grupo carbonilo por una olefina²⁸. Los iluros reaccionan con aldehídos y cetonas según el Esquema (1.4).



Esquema 1.4.

La reacción transcurre tanto más rápidamente cuanto mayor es la carga negativa sobre el carbono ilénico. Esta viene determinada por la naturaleza del heteroátomo y de los sustituyentes unidos al citado carbono. Se ha demostrado que la carga está más deslocalizada en la serie S>P>As²⁹ para un mismo sustituyente, ya que un componente importante del enlace ilénico es el solapamiento entre los orbitales 2p del C y los orbitales 3d del heteroátomo, siendo la accesibilidad energética de los mismos menor al aumentar el número atómico. Para un mismo heteroátomo la carga está más estabilizada cuanto mayor es la capacidad electroattractiva del sustituyente.³⁰

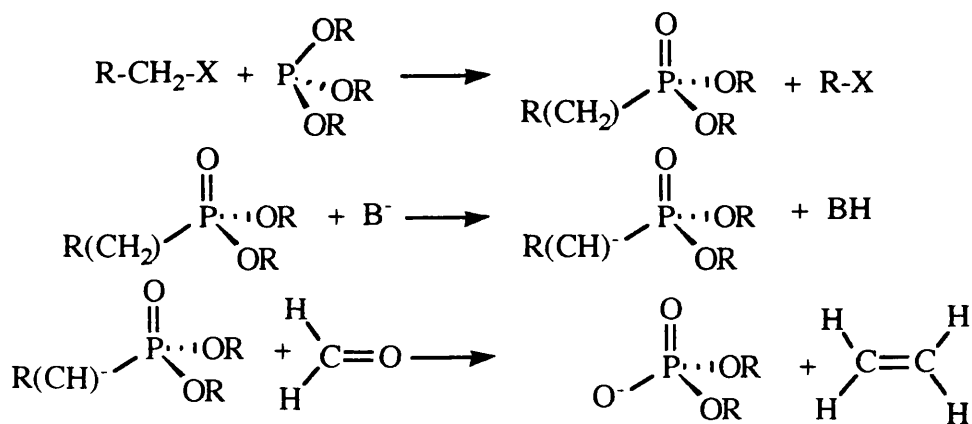
La reacción es poco estereoespecífica, obteniéndose mezclas de olefinas *cis* y *trans*. La proporción de estereoisómeros es función de las velocidades relativas de formación del aducto y su descomposición en óxido de fosfina y productos. En el Esquema (1.5), la betaína (a) evolucionará hacia al isómero *cis* y la (b) hacia el *trans*. Si la descomposición es el paso determinante, se obtendrán rendimientos similares de ambos isómeros, mientras que si la formación de la betaína es un paso limitante se obtendrá una mayor proporción del isómero más estable, generalmente el *trans*, debido a que las betaínas (a) y (b) tendrán tiempo de alcanzar concentraciones próximas a las de equilibrio termodinámico. La estereoespecificidad de la reacción se mejora utilizando fosfonatos en lugar de trialquilfosfinas, o bien preparando el iluro a baja temperatura en presencia de haluros de litio.



Esquema 1.5

1.2.1. Variante de los fosfonatos.

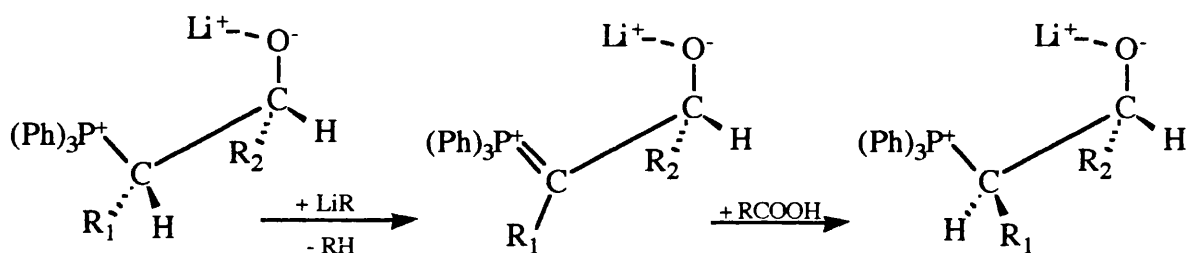
En esta modificación de la reacción de Wittig, se substituye la trialquilfosfina por un fosfonato, generalmente fosfonato de etilo. La secuencia de reacciones en la síntesis se muestra en el Esquema (1.6). La reacción es estereoselectiva cuando el sustituyente R del carbono ilénico es electroatrayente ³¹. Si R es un grupo alquílico el aducto intermedio es estable frente a la eliminación del éster fosfato.³²



Esquema 1.6

1.2.2. Variante de los haluros de litio.

Se lleva a cabo la reacción de Wittig a baja temperatura en presencia de un haluro de litio. Es estas condiciones la betaína se estabiliza por cesión de carga hacia un ion Li^+ que impide la interacción entre el oxígeno del grupo carbonilo y el P del iluro. A continuación la base extrae un protón de forma que se regenera un iluro. La adición de un ácido orgánico regenera la betaína mas estable que se descompone en óxido de fosfina y la olefina. Por este procedimiento se obtienen proporciones de isómeros trans:cis del orden de 95:5 ³³. La secuencia de reacciones aparece en el Esquema (1.7).

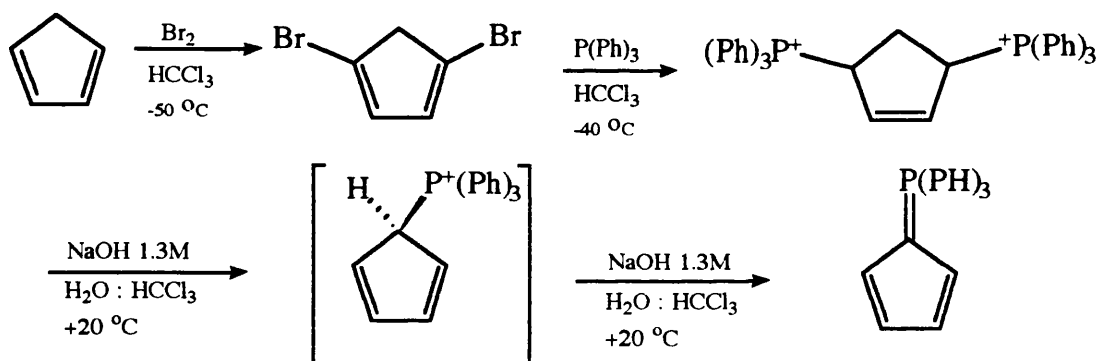


Esquema 1.7

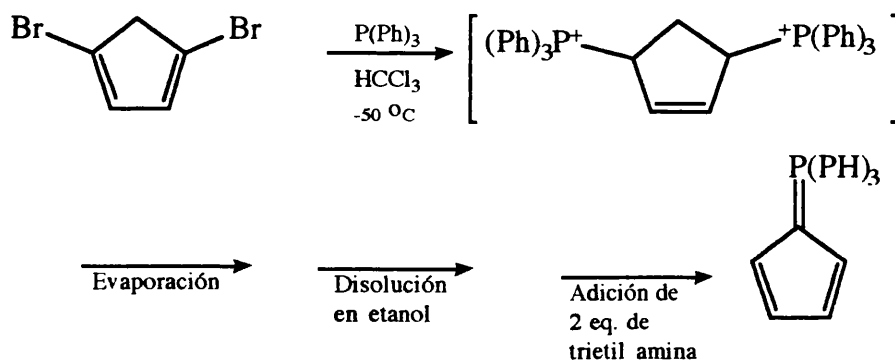
1.3. 2,4-ciclopentadién-1-ilidén-trifenilfosfonio.

1.3.1. Síntesis y purificación.

Fue sintetizado por primera vez por *F.Ramírez* y *S.Levy*¹⁶ según el Esquema reactivo (8). Estos autores purificaron el ylideno por recristalización (x6) en medio cloroformo: etanol; el rendimiento global del proceso fue del 35%. *C.D.Hall et col.*⁶ modificaron el Esquema (1.8), con objeto de aumentar el rendimiento evitaron realizar un elevado número de recristalizaciones. Los autores sugieren el Esquema reactivo (1.9) con el que obtuvieron un rendimiento global del 65% llevando a cabo una sola recristalización.



Esquema 1.8



Esquema 1.9

La purificación en etanol conduce a la obtención de cristales muy finos de color amarillo pálido que se filtran con dificultad. La filtrabilidad se mejora realizando una cristalización

adicional en tolueno de donde se obtienen cristales gruesos de color marrón intenso aptos para su estudio cristalográfico.³⁴

1.3.2. Propiedades físicas.

Las principales propiedades físicas encontradas en la bibliografía se exponen en la Tabla (1.1). Se ha encontrado que el iluro es soluble en disoluciones acuosas de ácidos minerales de las que precipita por adición de álcalis¹⁶. Es soluble en medio hidroalcohólico ácido¹⁶, en acetonitrilo¹⁶ y en disolventes clorados como diclorometano⁶ y cloroformo¹⁶. Su solubilidad en etanol, metanol, y benceno⁶ es moderada. Es poco soluble en agua, ciclohexano, n-pentano, y n-hexano. Su solubilidad en tolueno³⁴ es muy variable en función de la temperatura, hecho que se aprovecha para su purificación.

Tabla 1.1. Propiedades físicas de 2,4-ciclopentadién-1-ilidén trifenilfosfonio.

Propiedad	Magnitud	Referencia
Punto de fusión /°C	229-231 en tubo sellado	6,16
Momento dipolar /D	6.99 (298 K)	16
Estructura cristalina	Monoclínica. g.e. P2 ₁ /n. a=10.564, b=8.986, c=18.708 /Å β=93.41°	34
Espectro fotoelectrónico Constante de acidez	O.A. 2p del P a 129.6 eV pK _a =4.69 a 298K en mezcla de etanol : agua.	34

1.3.2.1. Espectro infrarrojo.

En la Tabla (1.2) se listan las frecuencias de absorción i.r. mas importantes y su asignación. El espectro medido se ajusta al descrito en la bibliografía^{6,16}. En [6] se describe el espectro del 2,3,4,5-tetradeuterio-2,4-ciclopentadién-1-ilidén-trifenilfosfonio, donde se señala que la banda débil situada a 3061 cm⁻¹ permanece inalterada en el compuesto tetradeuterado por lo que se la asigna a la tensión C-H de los grupos fenilo. Las bandas situadas a 3048 y 3025 cm⁻¹ se desplazan a 2310 y 2290 cm⁻¹ por lo que se relacionan con la tensión C-H de los H del anillo de ciclopentadieno. La banda propuesta para a la tensión C=P se desplaza a 1185 cm⁻¹. Las tensiones fuera del plano de los H_{cp} aparecen a 1053,1033, 790 y 763 cm⁻¹.

1.3.2.2. Espectro ultravioleta-visible.

Los espectros UV-visible del compuesto y del compuesto protonado se dan en la Figura (1.1). El iluro presenta tres bandas de absorción en el ultravioleta ($\epsilon=17360 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 230 nm, $\epsilon=10305 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 245 nm, y $\epsilon=3055 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 304 nm)¹⁶. La cola de la última banda penetra en el visible, siendo la responsable del color amarillento que presentan las disoluciones concentradas.

El espectro del iluro protonado presenta cuatro bandas en el ultravioleta ¹⁶ ($\epsilon=17360 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 230 nm, $\epsilon=8020 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 262 nm, $\epsilon=9510 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 268 nm, y $\epsilon=8915 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 276 nm.). La banda situada a 230 nm es idéntica en ambos compuestos; tiene su origen en la absorción de los grupos fenilo. El aspecto y posición del resto de bandas se modifica profundamente por la adición de ácido por lo que se atribuyen a la absorción del grupo ciclopentadieno.

Tabla 1.2. Frecuencias de absorción i.r. del iluro en pastilla de KBr a temperatura ambiente.

ν / cm^{-1}	Intensidad	Asignación
3061,3048,3035	d	† Tensión de los grupos C-H de los grupos cp y Ph
1979,1908,1832	m-d	Armónicos del grupo Ph
1482	m	Tensión C=C del anillo Ph
1435,1426	i	†† Tensión C=C del anillo cp
1335,1341	m	-
1314	m	-
1222,1209	mi	† Tensión C=P
1185	m-d	-
1162	m-d	-
1109	mi	†† Movimiento de respiración del anillo de cp.
1050,1036	i	Flexión fuera del plano de los H cp.
998	m	-
760,749	m	Flexión fuera del plano de los H Ph monosustituido.
721,693	i	Flexión fuera del plano de los H Ph monosustituido.
624,617	m	-
567	i	-
530,513	mi	-

d = débil. m = moderada. m-d = moderada-débil. i = intensa. mi = muy intensa. †Transiciones asignadas por C.H. Hall *et col.* ^{6††} Transiciones observadas en otros compuestos ciclopentadienilicos.³⁵

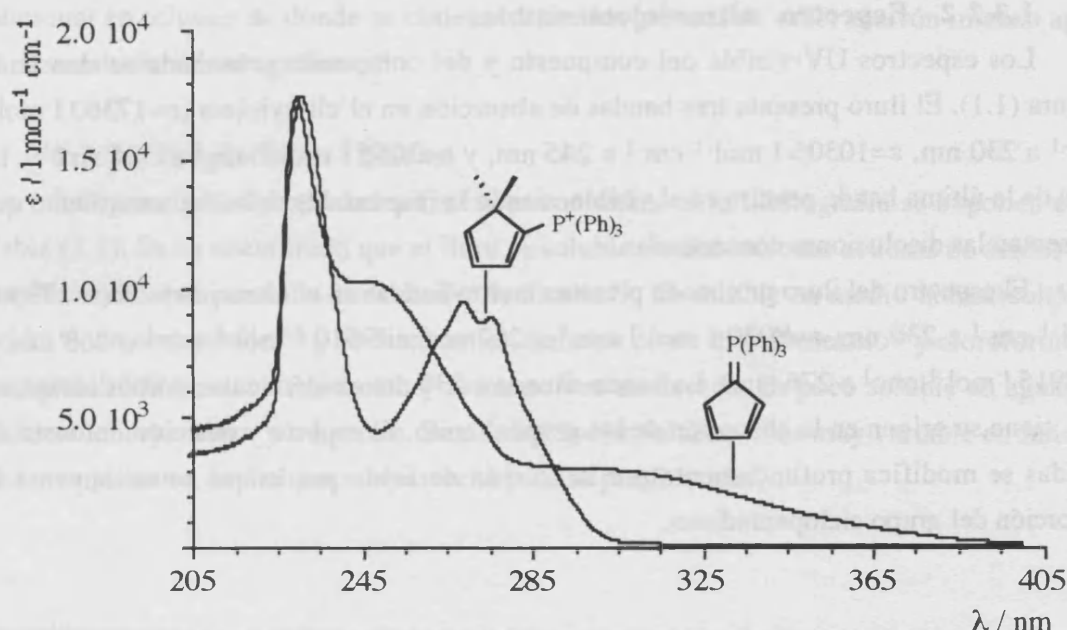


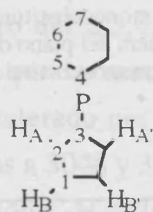
Figura 1.1. Espectro de absorción ultravioleta-visible del iluro en diclorometano a 298K. Se muestra el cambio que sufre el espectro tras la adición de una gota de ácido perclórico concentrado.

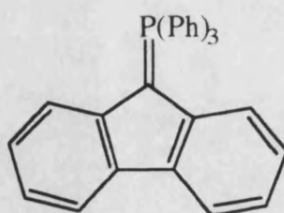
1.3.2.3. Espectros r.m.n.

Los datos de ^1H y ^{13}C r.m.n. se dan en la Tabla (1.3). El análisis del espectro H r.m.n. del iluro permite clasificar sus núcleos magnéticos como un sistema del tipo AA' BB' perturbado por el núcleo de ^{31}P (referencia [14]). El espectro de ^{13}C revela que el anillo de ciclopentadieno del iluro es un sistema básicamente deslocalizado³⁶, incluso mas que el fluorén-ilidén-trifenilfosfonio, ver Esquema (1.10), compuesto análogo al iluro.

Tabla 1.3. Descripción del espectro de r.m.n. del iluro.

Tipo	Descripción						
H	$\delta=6.36$ ppm. $\Delta_{AB}=10.2$ Hz. Sistema AA'BB'. $J_{AB} = 3.84$, $J_{AB'} = 1.8$, $J_{AA'} = 2.16$, $J_{BB'}=2.80$, $J_{PA} = 5.6$, $J_{PB} = 3.6$ / Hz						
^{13}C	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
δ / ppm	114.57	117.21	78.26	132.94	129.17	133.98	126.62
J / Hz	18.0	15.7	113.1	2.9	12.1	16.6	86.9

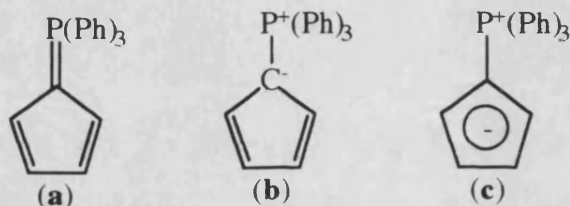




Esquema 1.10

1.3.3. Reactividad.

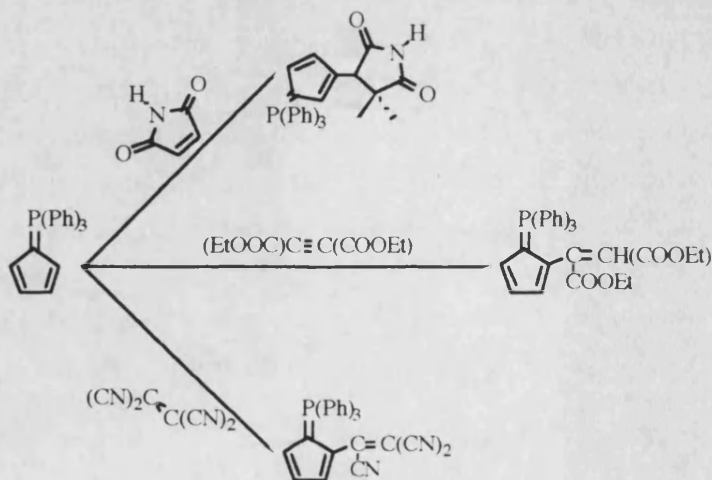
El iluro puede ser descrito a priori por las estructuras de Lewis mostradas en el Esquema (1.11). De la estructura (a) se deduce que la molécula puede dar la reacción de Diels-Alder. La estructura (b) sugiere que el compuesto puede dar reacciones típicas de los iluros como la reducción de Wittig. La estructura (c) indica que la reactividad del compuesto debe de ser típicamente aromática, y es de esperar que la molécula dé reacciones de sustitución electrofílica con nucleófilos.



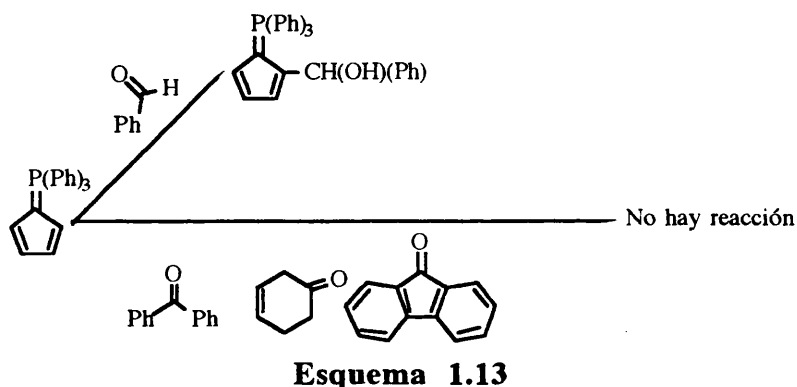
Esquema 1.11

1.3.3.1. Reacciones con dienófilos.

La reacción con dienófilos da exclusivamente los productos de sustitución aromática en la posición C2 del anillo de cp. Reacciona con el tetracianoetileno ^{7,37}, con los dialquilacetilén-dicarboxilatos ³⁸, y con la maleimida ³⁸ para dar los productos de sustitución que se muestran en el Esquema (1.12). Se ha comprobado que la reacción de Diels-Alder no tiene lugar ni siquiera con dienófilos muy potentes como el norbornadieno o el 1,2-difenilciclopropeno ¹⁶. Esta falta de reactividad indica que la estructura (a) no describe de forma adecuada al reactante.



Esquema 1.12



Esquema 1.13

1.3.3.2. Reacciones con grupos carbonilo.

El iluro no da reacción alguna con la benzofenona, fluorofenona o ciclohexanona ¹⁶. Reacciona con el benzaldehído ³⁸ dando un compuesto de adición de fórmula elemental $\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{OP}$ cuyo espectro H r.m.n. está de acuerdo con la estructura que aparece en el Esquema (1.13).

La reactividad frente a grupos carbonilo indica que la densidad electrónica sobre el carbono ilénico es mas baja que la esperada para un iluro organofosforado, por lo que la estructura (b) no describe debidamente la estructura π -electrónica del iluro. De hecho el compuesto es estable en fase sólida frente al oxígeno atmosférico, y es prácticamente insoluble en agua, en donde no se hidroliza en el acto.

1.3.3.3. Reacciones con electrófilos.

1.3.3.3.1. Reacciones ácido-base.

El iluro se protona por reacción con ácidos orgánicos. La protonación en medio trifluoroacético puede considerarse irreversible pues el intercambio de H por D sólo se lleva a cabo por adición de especies básicas al medio ³⁹. Este intercambio también se produce al disolver el iluro en ácido acético deuterado ⁶, pero es necesario añadir al medio óxido de deuterio para conseguirlo. En estas condiciones se alcanza solamente un 85% de deuteración. El estudio de los espectros H r.m.n. en diclorometano deuterado muestra bandas anchas para todas las señales asignadas a los protones cp, indicando que existe formalmente una migración sigmatrópica suprafacial ⁴⁰ del H^+ similar a la observada en otros sistemas ciclopentadiénlicos.⁴¹

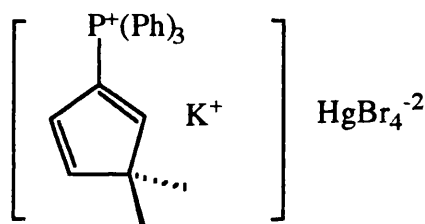
El pK_a del iluro en mezclas de etanol:agua es 4.69 ³⁷. Este valor confirma la baja densidad de carga sobre el C ilénico ya que el fluorén-ilidén-trifenilfosfonio posee un pK_a igual a 7.5 ³⁷.

1.3.3.3.2. Reacciones con metales.

El iluro se talia ³⁹ en la posición C3 en disoluciones de $Tl(CF_3COO)_3$ en CF_3COOH . Primero se observa la protonación, la adición de un grupo $(CF_3COO)_2Tl^+$ se produce a las 48h..

Las reacciones de mercuriación ³⁹ de los iluros son mas complejas que las de taliación. Los productos obtenidos varían según las condiciones experimentales tales como puede ser el pH, tipo de disolvente, y concentración de iones haluro en el medio.

Con iluros simples como los fosfometilenos, las sales mercúricas se adicionan al enlace doble ilénico. El iluro reacciona con $Hg(CF_3COO)_2$ en CF_3COOH para dar un aducto similar al de talio. Al añadir de un exceso de KBr provocamos un proceso de intercambio del que se obtiene un dicatión cuya estructura se da en el Esquema (1.14). Sin embargo cuando la relación de KBr es 2:1 (Br^- : aducto mercuriado) se logra un compuesto similar al aducto de talio.



Esquema 1.14

La reacción del iluro con sales mercúricas en tetrahidrofurano ⁴² da un complejo de fórmula $[HgC_6H_4P(Ph)_3] X_2$. Estos complejos son estables en disolución acuosa, por lo que han sido utilizados para recuperar de forma selectiva ⁴³ Hg^{+2} de mezclas de $Fe^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}$ y Cu^{+2} .

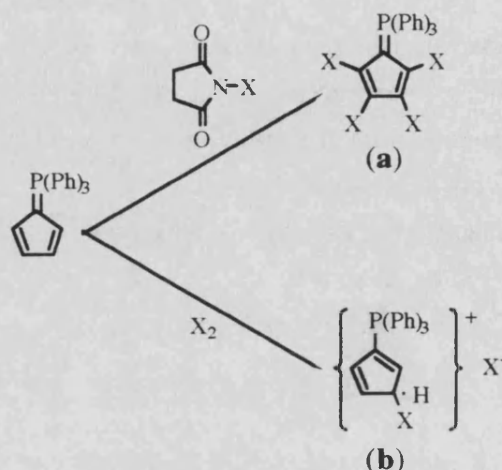
En la bibliografía está descrita la formación de complejos metálicos con $Pb^{+2}, Cd^{+2}, Pd^{+2}$ y Pt^{+2} y Ni^{+2} ⁴⁴. Los complejos con Cd y Pb son similares a los mercuriados previamente descritos ³⁹. La coordinación con compuestos de paladio y platino es similar a la reseñada para el ferroceno, definiendo el enlace por el solapamiento de los OM- π del anillo ciclopentadiénico con los OA-d del metal. ⁴⁵

1.3.3.3.3. Halogenación.

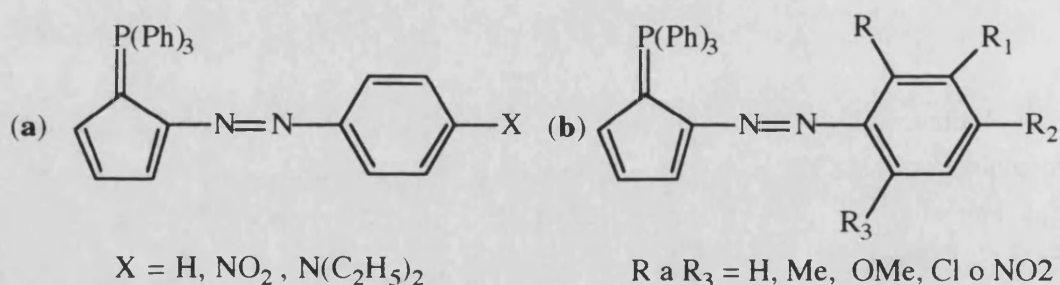
El iluro reacciona con la N-halosuccinimida para dar cuantitativamente el compuesto tetrahalogenado (a), tal como vemos en el Esquema (1.15). La bromación y iodación a partir del halógeno lleva a la obtención del aducto (b). ³⁷

1.3.3.3.4. Diazotación.

El anillo cp del iluro puede ser diazotado como cualquier núcleo aromático. En la bibliografía se describe la síntesis de colorantes diazoicos cuyas estructuras generales (a)^{46,47},^{48,49} y (b)⁵⁰ se dan en el Esquema (1.16).



Esquema 1.15



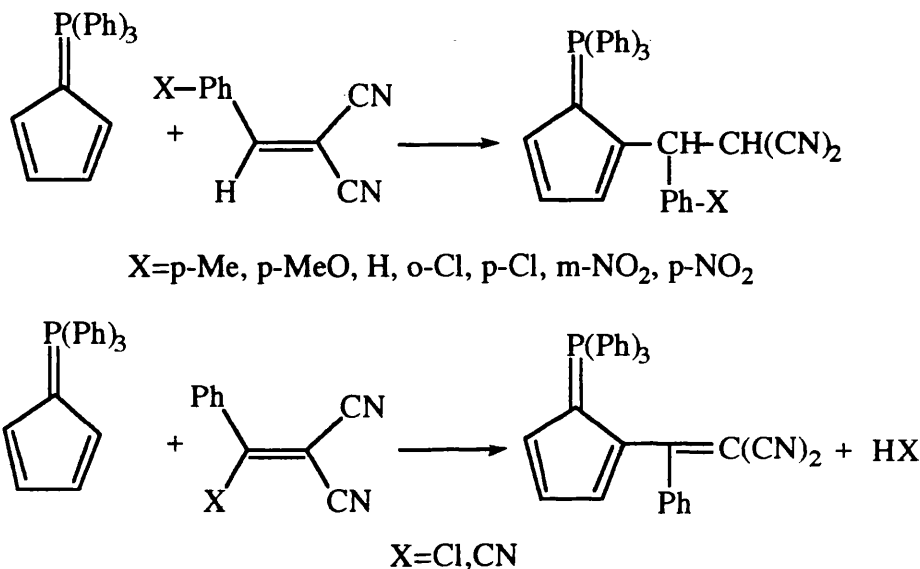
Esquema 1.16

1.3.3.3.5. Reacciones con bencilidenmalononitrilos.

C.D.Hall et col.^{6,7,8,9} han estudiado en diclorometano y benceno la cinética de las reacciones de diversos bencilidenmalononitrilos y el iluro. Las reacciones estudiadas se presentan en el Esquema (1.17). Según los autores todas las reacciones transcurren a través de un intermediato de tipo π , y son catalizadas por ácidos de Brønsted. La reacción no catalizada transcurre en dos etapas, formándose en la primera un producto de adición muy polar. A esta etapa le sucede la eliminación de cianuro de hidrógeno mediante un mecanismo de tipo E1cB (eliminación unimolecular catalizada por bases^{51,52}). Todas las reacciones se caracterizan por tener una baja energía de activación y una entropía de activación muy negativa.

De la reacción entre el iluro y el tricitanovinil benceno, se puede aislar el intermediato obtenido de la primera etapa.

Los autores⁹ han estudiado la cinética de la adición del tetracianoetileno y cloruro de tricitanovinilo. Llegan a la conclusión que el mecanismo de reacción antes citado es también el seguido por estos sistemas, pero los productos de reacción de la primera etapa no son aislables, y se elimina el ácido inorgánico de forma espontánea.



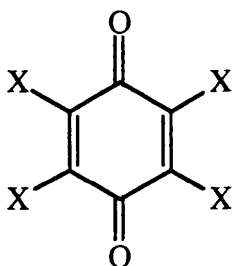
Esquema 1.17

2. CORREACTIVO. TETRAHALO-*p*-BENZOQUINONAS.

2.1. Introducción.

Las tetrahalo-*p*-benzoquinonas (THPBQ, C₆X₄O₂, X=F, Cl, Br, I) son los derivados tetrahalogenados de la quinona (X=H). Estables frente al oxígeno atmosférico, se hidrolizan en disoluciones acuosas alcalinas para formar ácidos no carboxílicos⁵³. La estructura de Lewis para estos compuestos se apunta en el Esquema (1.18). Observamos que poseen un sistema de dobles enlaces electrodeficientes debido a que están flanqueados por dos grupos carbonilo y por dos halógenos. Esta característica les permite actuar como dienófilos ante dienos, o bien como aceptores de Michaelis. Finalmente, puesto que los halógenos son buenos grupos salientes estas substancias pueden dar reacciones de sustitución con diversos reactivos nucleófilos.

En general, el fluoranilo y el cloranilo se caracterizan por dar reacciones de oxidación-reducción, mientras que el bromanilo y el iodanilo dan preferentemente reacciones de sustitución o de adición. Este hecho se explica porque la gradación de energías C-halógeno disminuye en el grupo VII del flúor al yodo (F=489 kJ, Cl=326 kJ, Br=272 kJ, I=238 kJ), mientras que el potencial de reducción aumenta en el sentido contrario. Así, el yodo puede eliminarse del núcleo quinónico con mayor facilidad que el flúor.



X = F, Cl, Br, I

Esquema 1.18

Análogamente a la quinona, una parte importante de la reactividad de estos compuestos está constituida por las reacciones de oxidación-reducción, muy influidas por los equilibrios ácido-base que se establecen entre las formas oxidadas y las reducidas.

Por último, las THPB forman complejos de tipo π y de transferencia de carga de estabilidad muy variable con numerosas moléculas orgánicas.

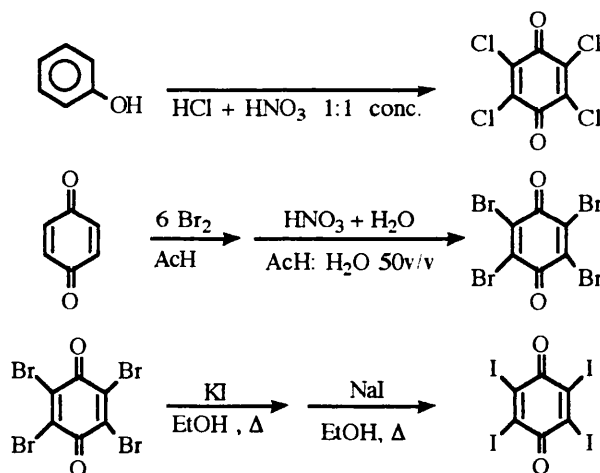
2.2. Síntesis.

2.2.1. Síntesis del cloranilo.

El cloranilo se obtiene por oxidación del fenol en agua regia o bien por cloración del índigo.

2.2.2. Síntesis del bromanilo. ⁵⁴

El proceso de síntesis se ilustra en el Esquema (1.19). Esta se inicia con la bromación de la quinona en medio ácido en exceso de bromo. Se añade ácido nítrico a la mezcla reactiva con objeto de oxidar el HBr formado a Br_2 y con fin de que su concentración permanezca tan elevada como sea posible durante el proceso. El bromanilo (BA) se separa de los productos de reacción por cristalización en acético glacial, de dónde precipita en forma de escamas amarillas (p.f. 300°C).



Esquema 1.19

2.2.3. Síntesis del iodanilo. ^{54,55}

El iodanilo (IA) se prepara a partir del bromanilo por intercambio de Br por I. El I se aporta en forma de KI y NaI en etanol caliente. Sabemos que el KI es poco soluble por lo que en la primera fase del tratamiento la concentración de iones ioduro permanece baja. El NaI es más soluble en etanol caliente pero su utilización anterior al tratamiento con KI lleva a la oxidación del ioduro por acción del bromanilo. La secuencia de reacciones de la síntesis se muestra en el Esquema (1.19). El proceso lleva a la obtención de haloquinonas con distinto grado de iodación que se separan por cristalización fraccionada en acetato de etilo, de donde precipita en agujas de color marrón oscuro (p.f. 282-284°C).

La síntesis no puede llevarse a cabo utilizando cloranilo ya que oxida al ioduro aún en bajas concentraciones, no produciéndose intercambio alguno.

2.3. Espectro Ultravioleta visible.

El espectro UV visible en disolución de las THPBQ utilizadas presenta tres bandas, dos de ellas situadas en el ultravioleta y otra situada en el visible.

Las bandas del UV se han caracterizado como $\pi \rightarrow \pi^*$. El estudio en fase sólida ⁵⁶ a 4.2 K indica que la menos energética está prohibida por simetría (${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$) y la otra permitida (${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$).

El espectro de absorción ultravioleta del cloranilo en disolución muestra una banda con un hombro ($\epsilon_{\max}=20300 \pm 900 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 292 nm). El efecto de la sustitución de Cl por Br y I se traduce en un desplazamiento de la banda más energética a mayores longitudes de onda y de la menos energética a menores longitudes de onda. Se observa asimismo la disminución aparente del coeficiente de extinción molar de la banda que presenta desplazamiento batocrómico. Así, el bromanilo presenta dos bandas perfectamente diferenciadas. La más intensa está centrada a 312 nm ($\epsilon_{\max}=13600 \pm 200$). La banda del iodanilo se encuentra francamente en la región visible centrada a 334 nm ($\epsilon_{\max}=7230 \pm 150$) solapada con la banda visible.

El cloranilo y el bromanilo presentan una banda ancha en el visible (CA, $\epsilon_{\max}=280 \pm 80 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 372 nm) y (BA, $\epsilon_{\max}=300 \pm 20 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 383 nm) respectivamente. El análisis experimental de estas bandas en fase sólida y vapor ⁵⁶ indican el carácter $n \rightarrow \pi^*$ de la banda y que ésta es en realidad la observación de dos transiciones muy próximas.

2.4. Espectro infrarrojo.

Los espectros i.r. de las tetrahalo-*p*-benzoquinonas estudiadas se dan en la Tabla (1.4). En la Tabla (1.5) se consignan las frecuencias asignadas para el grupo carbonilo, el enlace C-halógeno y del doble enlace del esqueleto de la quinona.

Tabla 1.4. Espectros i.r. de las tetrahalo-p-benzoquinonas en pastilla de KBr a temperatura ambiente.

Compuesto	Frecuencia de las transiciones / cm^{-1} .
Fluoranilo	3383 (m), 3049 (d), 2708 (d), 2463 (d), 1698 (mi), 1518 (d), 1337 (mi), 995 (mi), 737 (i), 695 (i)
Cloranilo	3357 (m), 1684 (mi), 1572 (i), 1236 (m), 1211 (m), 1110 (mi), 971 (m), 755 (i), 713 (i)
Bromanilo Iodanilo	3337 (d), 1673 (mi), 1214 (i), 1054 (mi), 867 (d), 704 (i), 644 (m) 1660 (i), 1520 (i), 1174 (i), 1085 (i), 1013 (i), 580 (i), 569 (i)

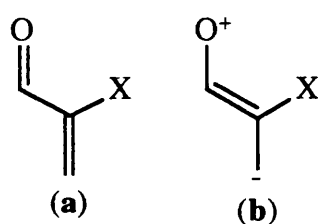
Las frecuencias asociadas al grupo C=O surgen en la región de número de ondas menores de 1700 cm^{-1} , frecuencia de absorción asignada al grupo carbonilo de la acetona ³⁵, debido a la conjugación entre el citado grupo y el sistema de enlaces dobles del fragmento quinónico. De hecho, sobre $1570\text{-}1530 \text{ cm}^{-1}$ se observa la banda incorporada al enlace C=C típica de los compuestos conjugados con grupos electroatrayentes ³⁵. La frecuencia de absorción disminuye en el grupo del F al I lo que implica el aumento de la conjugación. Esto indica que la forma resonante (b), ver Esquema (1.20), es cada vez mas importante por lo que debe de aumentar el carácter de enlace simple en el grupo carbonilo. Como se manifestará mas adelante, la longitud de enlace calculada para el citado grupo aumenta del compuesto fluorado al iodado. Todas las bandas estudiadas son simples, lo que está de acuerdo con la tetrasustitución del compuesto.⁵⁷

Tabla 1.5. Transiciones i.r. asignadas en las tetrahalo-p-benzoquinonas.

Grupo	Fluoranilo	Cloranilo	Bromanilo	Iodanilo
$\nu_{\text{C=O}}$	1698	1684	1673	1660
$\nu_{\text{C=C}}^{\dagger}$	1518	1572	1559	1520
$\nu_{\text{C-X}}^{\dagger\dagger}$	1046	755	704	694
$\nu_{\text{C-X}}^{\dagger\dagger\dagger}$	995	713	644	569

[†] Conjugado con el grupo carbonilo. ^{††} Tensión antisimétrica. X= F,Cl, Br y I. ^{†††} Tensión simétrica

En el espectro se distinguen dos bandas intensas entre 800 y 500 cm^{-1} correlacionadas con las vibraciones de tensión simétrica y antisimétrica de los enlaces C-halógeno. Se observa el desplazamiento esperado a frecuencias menores a medida que crece el peso atómico del halógeno.



Esquema 1.20

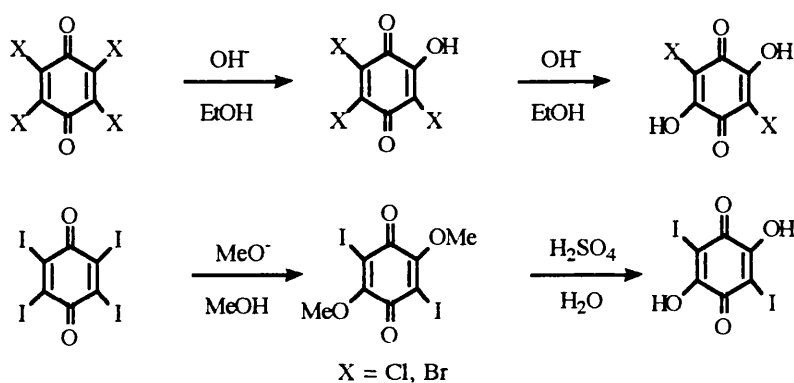
2.5. Reactividad.

2.5.1. Reacciones con nucleófilos.

2.5.1.1. Reacción con grupos hidroxilo.

El cloranilo y bromanilo se hidrolizan en medio hidroalcohólico básico en dos etapas consecutivas que llevan a la obtención de trihalohidroquinona y ácido cloranílico⁵⁸ (o bromanílico). Las reacciones se muestran en el Esquema (1.21). Se ha observado que la velocidad de reacción aumenta con la concentración de iones hidroxilo en el medio. La etapa de adición es la determinante del proceso.

El iodanilo es estable en medio hidroalcohólico básico. Para sintetizar ácido iodanílico⁵⁴ se trata el mismo con una disolución de metanolato sódico en metanol que conduce a la obtención del producto disubstituido con dos grupos metanolato. El compuesto se hidroliza posteriormente en una disolución de NaOH 1M caliente, obteniéndose el ácido por neutralización de la disolución. El ácido iodanílico libera yodo si se calienta por encima de 205 °C. El proceso es el recogido en el Esquema (1.21).



Esquema 1.21

Los tres compuestos son solubles en agua donde se ionizan liberando protones, e imprimen a la disolución un color rojo intenso⁵⁴. Se ha demostrado que el ácido cloranílico forma complejos con los aminoácidos cuya estabilidad y propiedades espectroscópicas son muy sensibles al pH del medio.⁵⁸

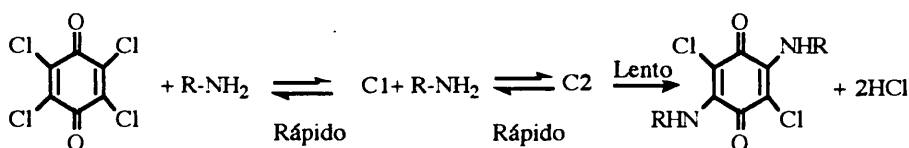
2.5.1.2. Reacciones con aminas.

2.5.1.2.1. Reacción con aminas alifáticas.

Las aminas alifáticas reaccionan con las tetrahalo-*p*-benzoquinonas para dar los productos de sustitución nucleofílica del halógeno. El mecanismo de las reacciones de sustitución es función de la naturaleza del disolvente y de la amina.

Las aminas primarias y secundarias dan los productos de sustitución, mientras que las aminas terciarias dan exclusivamente complejos de transferencia de carga.

En medios polares los productos sustituidos se obtienen a través de intermediatos radicalarios ⁵⁹ formados por la transferencia de un electrón desde el par solitario de la amina a la quinona, mientras que en medios no polares se sugiere que la reacción transcurre a través de complejos de naturaleza σ . Así, en ciclohexano, la *s*-⁶⁰ *n*-⁶¹ e *iso*-⁶² butilamina reaccionan con el cloranilo a través de la formación sucesiva de dos complejos σ que eliminan HCl dando el producto de sustitución. El compuesto intermedio formulado no ha podido ser aislado. Estas reacciones transcurren solo en un gran exceso estequiométrico de amina sobre cloranilo obteniéndose, en general, los productos disustituidos. El mecanismo propuesto por los autores se muestra en el Esquema (1.22).



Esquema 1.22

Las aminas primarias reaccionan mas rápidamente que las secundarias, y la reacción transcurre mas rápidamente en medio polar que en apolar. Este último hecho apunta que la separación de carga es importante en los estados de transición correspondientes a los pasos de adición. Se ha demostrado la existencia de radicales tetrahalosemiquinona en las disoluciones etanólicas de amina y tetrahalo-*p*-benzoquinona.

2.5.1.2.2. Reacción con aminas aromáticas.

Las aminas aromáticas reaccionan con el cloranilo ^{63,64,65} formando un complejo de tipo π que evoluciona posteriormente a un compuesto de tipo σ el cual da, finalmente, el producto de sustitución. Así, la anilina reacciona con el cloranilo en éter: alcohol isopropílico a temperatura ambiente para dar 2,5-dicloro-3,6-dianilino-*p*-benzoquinona, producto que se caracteriza por una banda de absorción situada a 385 nm. Si la mezcla reactiva se prepara por debajo de 200K se forma un complejo de transferencia de carga de estequiometría 1:1 que absorbe a 585 nm. La elevación de la temperatura lleva a la obtención del compuesto disustituido.

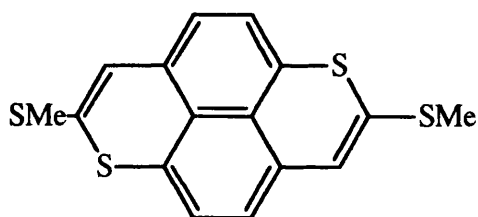
2.5.2. Reacciones de transferencia de carga.

Las tetrahalo-*p*-benzoquinonas se caracterizan por ser aceptores electrónicos de elevada electroafinidad. Esta propiedad hace que las reacciones con donantes electrónicos de bajo potencial de ionización, conduzcan a la formación de complejos de transferencia de carga (TC), que en disolventes ionizantes, se disocian en iones radicales. Estos pueden ser detectados o bien por r.s.e. o por sus característicos espectros de absorción UV.

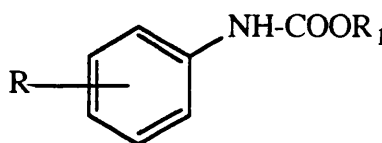
Así, la NNN'N'-tetrametil-*p*-fenildiamina (TMFD) reacciona con el cloranilo rápidamente para dar un anión semiquinona (Cl_4pBQ^-) y el catión radical TMFD^+ . El estudio del cambio de disolvente sobre la reacción indica que en ciclohexano no se forman los pares iónicos, en etanol están los pares disociados y en disolventes de polaridad intermedia, como el acetonitrilo, coexisten los complejos TC y los pares iónicos.

En disoluciones hidroalcohólicas de etanol y agua 1:1 de etilamina (4M) y cloranilo (10^{-5}M), así como también en las suspensiones de cloranilo en trietilamina pura se ha demostrado la existencia del ion Cl_4pBQ^- ⁶⁶. También se han aislado ^{67,68,69,70} sales de fórmula empírica ($\text{X}_4\text{pBQ},\text{M}$) ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$) de dispersiones de metales alcalinos en disoluciones orgánicas de bromanilo o cloranilo. El estudio del espectro i.r. de los compuestos aislados demuestra que son cristales iónicos formados por X_4pBQ^- y M^+ . Este tipo de compuestos se describe mejor en el estado fundamental utilizando las formas iónicas antes que las formas neutras.

Cuando se dispone de especies con potenciales de ionización intermedios se forman complejos cuya transferencia de carga es parcial. Así el fluoranilo, bromanilo y cloranilo forman ^{71,72} complejos de transferencia de carga con el 2,7-bis(metiltio)-1,6-ditiapireno (MTDTPY, ver Esquema (1.23)) en diclorometano. Tras la evaporación del disolvente puede aislarse un sólido cristalino de estequiometría 1:1 que presenta conductividad metálica en el caso del cloranilo y del bromanilo. Su estudio cristalográfico por RX es coherente con una transferencia de carga cercana a 30%.



Esquema 1.23



Esquema 1.24

Finalmente, las moléculas con altos potenciales de ionización forman ⁷³ complejos débiles descritos mas bien por las formas neutras de las moléculas que por las iónicas. Así, los fenilcarbamatos, ver esquema (1.24), forman complejos de estequiometría 1:1 con el cloranilo. Su estabilidad depende de la posición, del tipo de sustituyente del núcleo bencénico y del grupo carbamato, siendo mas estables cuanto mayor es la activación del núcleo bencénico. Los compuestos poseen propiedades anestésicas. El cloranilo ha sido escogido por los autores como modelo del receptor del anestésico.

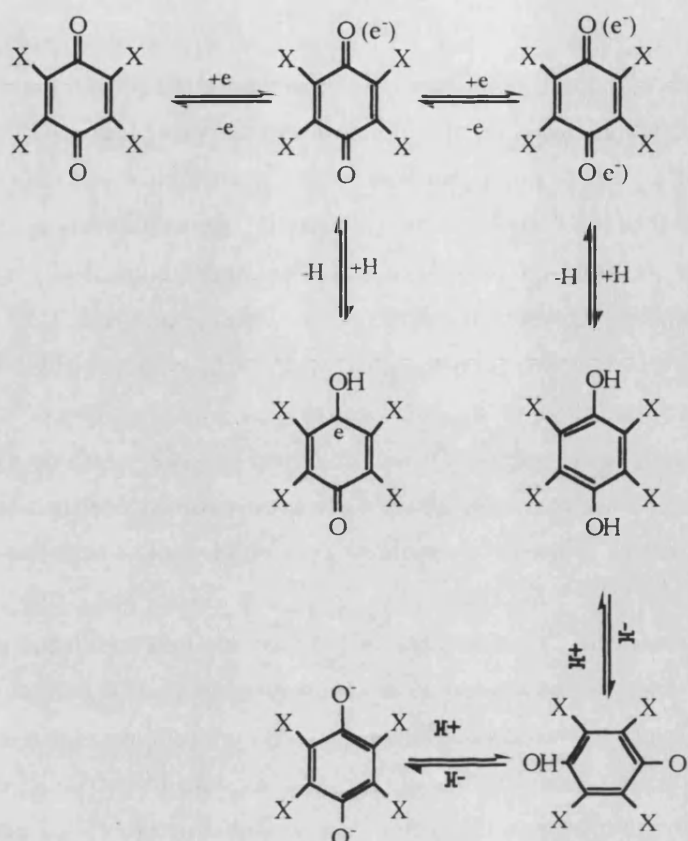
Han sido estudiados complejos de TC entre el cloranilo y diversos metilbencenos ⁷⁴ (hexametil benceno, dureno y mesitileno). La transferencia de carga fue analizada siguiendo el desplazamiento batocrómico que presenta la banda de absorción i.r. del carbonilo. De los espectros UV los autores concluyeron que la estequiometría de los compuestos era 1:1 en todos los casos, y que la constante de estabilidad era igual a 24, 16 y 13 l mol⁻¹ a 303 K respectivamente.

La capacidad de formar complejos de TC de las terahalo-*p*-benzoquinonas las hace tóxicas ^{75, 76, 77}. Se ha demostrado que interrumpe el flujo de electrones provenientes de la fotosíntesis desde el Citocromo-C reducido a la Ubiquinona-6. Asimismo, se coordina con muchos centros “ricos” en electrones de enzimas y forma complejos con diversos nucleótidos. El cloranilo también es usado como fungicida para prevenir la aparición de mohos en los cereales almacenados en silos.

2.5.3. Reacciones de oxidación y reducción.

Son oxidantes mas enérgicos que la quinona y se caracterizan por la posibilidad de captar uno o dos electrones ⁷⁸. La captación de un electrón conlleva la aparición del radical semiquinona. La captación de dos electrones en medio prótico origina a un compuesto aromático denominado quinol o hidroquinona.

En el Esquema (1.25) se muestran las reacciones de oxidación-reducción :ácido-base propios de las quinonas. Los potenciales de reducción varían apreciablemente según el pH del medio debido a los equilibrios ácido-base que establecen los radicales intermedios ^{79,80}. En medios apróticos y en fase gas se ha observado la formación de radicales libres aniónicos estables ⁸¹, dada la capacidad que poseen estas moléculas de “deslocalizar” la carga a través del sistema de enlaces conjugados. Esta propiedad explica la alta electroafinidad de las THPBQ, cuya magnitud aumenta con el grado de halogenación. La electroafinidad disminuye del flúor al cloro, ya que este último forma un anión mas estable debido a su mayor polarizabilidad.

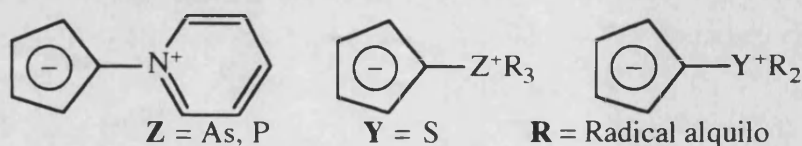


Esquema 1.25

3. PRODUCTOS.

3.1. Introducción.

Se conocen varias clases de colorantes dipolares (zwitteriónicos) desde hace varios años^{21,22}. Estos compuestos están recibiendo una atención considerable como resultado de sus propiedades eléctricas y de su valor potencial como conductores o semiconductores orgánicos^{23,24}. En la mayor parte de estas especies dipolares se observa una deslocalización electrónica entre un átomo de N y otro de oxígeno, siendo este último elemento el extremo negativo del dipolo. Asimismo, se ha descrito que compuestos como los mostrados en el Esquema (1.26) interaccionaban con derivados halogenados de la quinona en medio orgánico dando intensas bandas de color azul ($\lambda_{\max} = 650-720$, $\epsilon = 10^3-10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ en diclorometano)^{14,82,83} cuyas características han hecho pensar en la existencia de complejos moleculares que exhiben una banda de transferencia de carga.



Esquema 1.26

Análogamente, cuando se mezclan disoluciones de iluro y tetrahalo-*p*-benzoquinona se desarrolla, casi instantáneamente, un color azul intenso en el seno de la disolución, debido a la aparición de un producto que posee una banda de absorción centrada aproximadamente a 700 nm. ($\epsilon \approx 10000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 298K en CH_2Cl_2). Se atribuyó la aparición de esta banda a la formación de un complejo de TC, ya que la anchura, intensidad y posición de la misma era similar a la de otros dadores electrónicos que forman complejos de TC con el tetraciano-etileno (TCNE) y el cloranilo (anilina+cloranilo $\lambda_{\text{max}}=560\text{nm}$, TCNE+indol $\lambda_{\text{max}}=560 \text{ nm}$, TCNE+ NN-dimetilanilina $\lambda_{\text{max}}=675\text{nm}$).

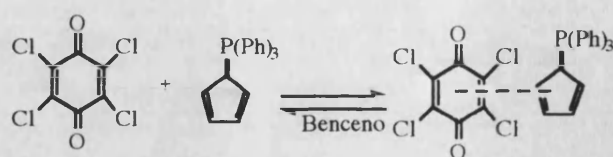
A diferencia de los reactivos tan solo hallamos una referencia de los productos del año 1968 ⁸⁴; una Tesis Doctoral, que lleva a cabo un estudio preliminar en benceno de la reacción del cloranilo y iodanilo con el iluro. En dicho trabajo se concluye que los productos son complejos moleculares.

En el trabajo citado se trató de medir la constante de estabilidad del complejo y para ello se siguieron dos vías: Las medidas de las absorbancias de equilibrio de mezclas reactivas con diversas concentraciones de iluro y quinona, y medidas cinéticas.

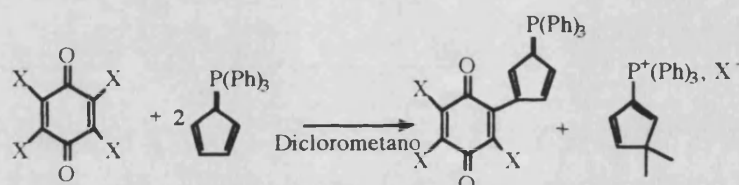
De las medidas de equilibrio se obtuvo que la estequiometría del compuesto formado era 1:1 cloranilo:iluro utilizando la técnica de Job-Foster ⁸⁵. La ecuación de Benesi-Hildebrandt ⁸⁶ dio para el coeficiente de extinción molar del compuesto el valor $8540 \pm 50 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 298 K. Sin embargo no se pudo evaluar el valor de la constante de estabilidad debido a que la pendiente de la citada ecuación tendía a cero, lo que indicaba que la constante de equilibrio era demasiado grande.

Trataron de determinar la constante por medidas cinéticas. Los autores observaron que cuando había exceso de cualquiera de los dos reactivos en las mezclas cloranilo:iluro, la reacción tenía lugar en pocos segundos. Sin embargo cuando las mezclas eran equimolares la reacción tardaba aproximadamente 15 min. en completarse. Utilizando concentraciones equimolares de los reactivos midieron las curvas de absorbancia frente al tiempo. Su análisis les indicó que los datos podían interpretarse como una reacción de equilibrio de segundo orden como la mostrada en el Esquema (1.27). Se obtuvo $k_2=53.6 \pm 2.5 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 298 K.

Los autores extendieron su estudio a la interacción del iodanilo y el iluro en benceno a 298K. Siguiendo el mismo procedimiento observaron que la estequiometría era, como en el caso anterior 1:1, un coeficiente de extinción igual a $6600 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ y una constante de equilibrio tan elevada que no pudo ser medida con precisión. Las medidas cinéticas sugirieron que ninguno de los modelos, de equilibrio, o irreversible de segundo orden, explicaba de forma correcta los datos de la absorbancia frente al tiempo. Ajustando los datos iniciales a una ecuación irreversible de segundo orden obtuvieron $k_2=12 \pm 2 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.


Esquema 1.27

El objeto del presente trabajo consistirá demostrar que la reacción entre las tetrahalo-*p*-benzoquinonas y el iluro da ^{18,19,20} 2-(trifenilfosfonio-3'-ciclopentadienil)-3,5,6-trihalo-2,5-ciclohexadieno-1,4-diona, y proponer un mecanismo probable de reacción. Como demostraremos, en diclorometano la formación de este producto requiere el consumo de dos moles de iluro, de forma que la reacción que ocurre se muestra en el Esquema (1.28).


Esquema 1.28

4. EL MEDIO DE REACCION.

Se ha utilizado diclorometano como medio de reacción. Las propiedades físicas del disolvente ⁸⁷ se recogen en la Tabla (1.6). Puede observarse que posee un punto de ebullición muy bajo, lo que permite su fácil purificación por destilación, es relativamente polar y posee una constante dieléctrica pequeña.

La propiedad química más importante del diclorometano es su estabilidad. No se hidroliza en agua a temperatura ambiente ni reacciona en estas condiciones con el ácido sulfúrico concentrado. El vapor no es inflamable ni explosivo y puede calentarse sin descomposición hasta los 120°C. Se hidroliza en disoluciones etanólicas de KOH liberando formaldehído. El diclorometano es el menos tóxico de la serie de disolventes clorados derivados del metano.

La principal impureza encontrada en el diclorometano comercial es el cloruro de hidrógeno, que inhibe la reacción entre el iluro y las THPBQ; también contiene trazas de etanol (estabilizante), cloroformo, cloruro de metilo y cloro libre. Asimismo, forma un azeótropo con el agua de composición 98.5:1.5 diclorometano:agua, por lo que las soluciones expuestas al aire tienden a hidratarse. El agua actúa como base lo que complica la interpretación de los datos cinéticos y disminuye la solubilidad de las THPBQ. Tanto el agua como el cloruro de hidrógeno se eliminan secando el disolvente con NaOH en frío y destilando el sobrenadante sobre hidruro de calcio. Otros azeótropos que forma el disolvente se dan en la Tabla (1.7).

Tabla 1.6. Propiedades físicas del disolvente.

Propiedad	Magnitud.
Peso molecular	84.93 u.m.a.
Punto de ebullición (760 mmHg)	39.8°C
Punto de fusión	-96.7°C
Densidad (20°C)	1.3258 g l ⁻¹
Densidad (25°C)	1.3168 g l ⁻¹
Índice de refracción (20°C)	1.4244
Índice de refracción (25°C)	1.4214
Cte. dieléctrica	9.08
Sol. en agua (20°C) % v/v	1.603
Sol. del agua en diclorometano(20°C) % v/v	0.238
Viscosidad (20°C)	0.425 cp
Tensión superficial (20°C)	28.12 dinas cm ⁻¹
Calor de vap. (1 at.)	78.7 cal. g ⁻¹
Presión de vapor (20°C)	355 mmHg
Densidad del vapor relativa al aire	2.93
Velocidad de evaporación relativa el éter	1.8

Además, se ha elegido este disolvente debido a que el iluro es muy soluble en él. Para alguna de las experiencias realizadas fue necesario obtener relaciones molares tetrahalo-*p*-benzoquinona:iluro del orden de 1:100. El diclorometano fue el único que permitió la disolución de la suficiente cantidad de iluro. La solubilidad de las THPBQ en diclorometano es muy moderada, disolviéndose mejor el cloranilo que el iodanilo.

Tabla 1.7. Azeótropos formados por el diclorometano.

P. de eb./°C	co-disolvente	proporción disol.:co-disol.
35.5	n-pentano	49:51
37.0	Disulfuro de carbono	61:39
37.8	Metanol	92.7:7.3
38.0	Ciclopentano	70:30
38.1	Agua	98.5:1.5
38.1	Bromometano	20:80
39.9	Etanol	95:5
40.6	1,2-epoxipropano	77:23
40.8	Dietiléter	70:30
41.0	Dimetoximetano	41:59

Se comprobó que algunos disolventes reaccionaban con el iluro al cabo de varios días, este fue el caso del acetonitrilo. Además se observó que existía interacción entre disolventes aromáticos (benceno,tolueno) y las tetrahalo-*p*-benzoquinonas debido a la formación de complejos, los equilibrios implicados hacen difícil la interpretación de los datos cinéticos. En una experiencia preliminar en tolueno se notó la precipitación de los productos secundarios de la reacción.

Se descartaron los disolventes próticos, como el etanol, por la baja solubilidad del iluro en ellos y por el conjunto de equilibrios ácido-base, de disociación de pares iónicos y

efectos de fuerza iónica previsible en el sistema que hubieran complicado innecesariamente la interpretación de los datos cinéticos.

Finalmente, teníamos noticia que el equipo del Dr. *C.D.Hall* (King's College, Universidad de Londres) estaba llevando a cabo estudios similares en tolueno. La utilización de diclorometano, más polar, ha permitido hacer suposiciones sobre la separación de cargas del estado de transición al comparar de los datos cinéticos en ambos disolventes.

Son varios los inconvenientes de la utilización del diclorometano. Por una parte, la reacción transcurre muy rápidamente. El rango de temperaturas en que se puede estudiar la reacción es muy estrecho debido al bajo punto de ebullición. Se ha comprobado que el régimen de flujo a que es sometido el disolvente en el proceso de medida influye sobre sus propiedades ópticas, por lo que es necesario corregir cuidadosamente las curvas de absorbancia obtenidas frente al tiempo, con el fin de determinar que porción de las mismas se deben a la reacción química y que porción se deben a los efectos del flujo.

Capítulo 2.

***Fundamentos teóricos del tratamiento de datos.
Programa OPKINE.***

Capítulo 2.

Fundamentos teóricos del tratamiento de datos. Programa OPKINE.

1. EL METODO DE LOS MINIMOS CUADRADOS. 38
 - 1.1. Modelos. 38
 - 1.2. Principio de los mínimos cuadrados. 38

2. METODOS QUE LINEALIZAN LA SEÑAL ANALITICA. 41
 - 2.1. Introducción. Modelos lineales y no lineales. 41
 - 2.2. Linealización de las curvas de absorbancia vs. tiempo. 42
 - 2.2.1. Lectura final conocida. 42
 - 2.2.2. Lectura final desconocida. Método de Guggenheim. 43

3. METODOS QUE NO LINEALIZAN LA SEÑAL ANALITICA. 43
 - 3.1 Introducción. 43
 - 3.2. OPKINE. 46
 - 3.2.1. Modelo matemático. 46
 - 3.2.2. Suma de cuadrados de los residuos. 49
 - 3.2.2.1. Factor de distorsión. 49
 - 3.2.3. Variables que pueden optimizarse. 50
 - 3.2.4. Evaluación del sistema de ecuaciones diferenciales. 50
 - 3.2.4.1. Problemas que surgen durante la integración. 51
 - 3.2.4.1.1. Estabilidad. 51
 - 3.2.4.1.2. Rigidez. 52
 - 3.2.4.2. Métodos de integración incorporados al programa. 53
 - 3.2.4.2.1. El método de Taylor. 53
 - 3.2.4.2.2. El método de Runge-Kutta. 58
 - 3.2.4.2.3. Métodos multipaso. 60
 - 3.2.4.2.3.1. Método de Gear. 63
 - 3.2.5. Algoritmos que incorpora OPKINE para minimizar la suma de cuadrados. 66
 - 3.2.5.1. Métodos de búsqueda directa. 66
 - 3.2.5.1.1. Método de Rosenbrock. 66
 - 3.2.5.1.2. Método de Monte-Carlo. 67
 - 3.2.5.1.3. Método Simplex. 68
 - 3.2.5.3. Métodos de búsqueda por gradiente. 71
 - 3.2.5.3.1. Introducción. 71
 - 3.2.5.3.2. Cálculo del gradiente. 72
 - 3.2.5.3.3. Método de Newton-Raphson. 73
 - 3.2.5.3.4. Método de Gauss-Newton. 74
 - 3.2.5.3.5. Método de Marquadt. 76
 - 3.2.5.3.6. Método de Newton Gauss modificado. 78
 - 3.2.5.3.7. Métodos de variable métrica. 78
 - 3.2.6. Calidad de los mínimos de la función de la suma cuadrados. 80
 - 3.3. Verificación del modelo. 81
 - 3.3.1. Introducción. 81
 - 3.3.2. Exactitud. 82
 - 3.3.3. Recuperación de los parámetros en función de los errores experimentales. 84
 - 3.3.4. Validación del modelo. 86
 - 3.4. Dificultades que aparecen en la optimización de modelos no lineales. 87

1. EL METODO DE LOS MINIMOS CUADRADOS.

1.1. Modelos.

Un modelo es un ente conceptual que simula un sistema real. Su utilidad mas inmediata reside en la predicción del comportamiento del sistema modelizado.

Los modelos pueden clasificarse en mecanicistas y no mecanicistas. Los primeros se formulan en base a hipótesis sobre el funcionamiento del sistema real. Estos modelos extienden su capacidad de predicción mas allá del conjunto de respuestas a partir de las cuales fueron concebidos. Los no mecanicistas no hacen suposición alguna sobre el ente modelizado y solamente predicen su comportamiento en el intervalo de respuestas que sirvieron de base para su formulación.

En cualquier modelo se distinguen dos tipos de variables: las endógenas y las exógenas. Las variables endógenas se clasifican a su vez como dependientes, o respuestas, e independientes, o estímulos. Las variables exógenas son aquellas que no pueden ser controladas por el experimentador. Si el modelo formulado depende de variables exógenas se denomina estocástico, en caso contrario determinista.

Las relaciones matemáticas entre estas variables constituye el modelo matemático asociado. Como veremos en las próximas secciones, el modelo matemático asociado a los modelos Cinéticos es un sistema de ecuaciones diferenciales de primer orden, no lineal y autónomo (que no depende explícitamente de la variable independiente, el tiempo).

Uno de los objetos de la Cinética Química es la formulación de modelos mecanicistas que expliquen la variación de la composición de una mezcla durante una reacción química. Puesto que los sistemas que estudia esta parte de la Ciencia son de naturaleza estocástica, los modelos que se propongan tendrán esta naturaleza. El método de esta disciplina exige que se estudie la adecuación entre las respuestas del modelo y las del ente modelizado. Tal comparación se lleva a cabo mediante las "técnicas de ajuste". Aquellas que se han utilizado en el presente trabajo se exponen en las próximas secciones.

1.2. Principio de los mínimos cuadrados.^{88,89,90,91,92}

Sea un sistema sobre el cual se lleva a cabo un conjunto de 'm' observaciones $\{y_1, y_2, y_3, \dots, y_m\}$ de la propiedad Y, obtenidas al fijar cada uno de los niveles de la variable independiente X $\{x_1, x_2, x_3, \dots, x_m\}$. Damos por sentado que la variable Y está distribuida normalmente. Esta condición se cumple en la práctica debido a que la variabilidad de X está originada por multitud de pequeñas causas aleatorias cuya contribución se distribuye de forma gaussiana según el teorema central del límite.

Supongamos que la función α (modelo asociado) explica correctamente la respuesta Y. En este caso la esperanza matemática del valor de cada observación vendrá dada por la ecuación (2.1):

$$\psi_i = \alpha(\xi_i; \pi) \quad \forall i \in [1..m] \quad (2.1)$$

Donde las letras griegas representan las esperanzas matemáticas de las variables x (ξ), y (ψ) y de un conjunto de parámetros $\mathbf{p}(\pi)$, propios del sistema. La probabilidad, P , que se produzca la observación 'i' en el intervalo $\{y_i, y_i + dy_i\}$ viene dada por la ecuación (2.2), ya que por hipótesis Y se distribuye normalmente. En ella σ representa la desviación tipo de la población.

$$dP = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{\left\{-\frac{1}{2} \frac{(y_i - \psi_i)^2}{\sigma^2}\right\}} dy \quad (2.2)$$

La probabilidad de que se hayan producido las 'm' observaciones simultáneamente, es decir, en el mismo experimento, viene dada por la ecuación (2.3), en donde se expresa que la probabilidad de la observación conjunta es el producto de las probabilidades individuales de las observaciones:

$$dP = \left(\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\right)^m e^{\left\{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^m \frac{(y_i - \psi_i)^2}{\sigma^2}\right\}} dy \quad (2.3)$$

La técnica del "ajuste por mínimos cuadrados", denominación desafortunada ya que en realidad es la minimización de una suma de cuadrados, va dirigida a conocer que vector π maximiza la probabilidad de haber observado los 'm' valores de Y en un experimento. Para ello debemos maximizar la función P , lo que se consigue haciendo mínimo el valor absoluto del exponente situado entre las llaves de la ecuación (2.3). Este se conoce con el nombre de suma de cuadrados, S , recibiendo la cantidad $F_i = y_i - \psi_i$ el nombre de residuo. En la práctica solo se realizan 'm' observaciones lo que constituye una muestra del universo de todas las medidas que se pueden hacer del sistema. Por esta razón la minimización de S no conduce a la obtención del vector de esperanzas matemáticas de los parámetros π , sino a sus estimaciones, \mathbf{p} , para la muestra particular de observaciones.

Así, el principio de mínimos cuadrados constata que *la mejor estimación de las esperanzas matemáticas de los parámetros para una muestra de observaciones dada, es aquella que minimiza la suma de cuadrados de los residuos*. El método seguido en la deducción de S se conoce con el nombre de "máxima verosimilitud".

$$S = \sum_{i=1}^m \frac{(y_i - \psi_i)^2}{\sigma^2} \quad (2.4)$$

La ecuación (2.4) tiene interpretación geométrica sencilla. La minimización de S conduce a la curva cuya distancia al conjunto de puntos experimentales (x_i, y_i) , medida como la diferencia entre las abscisas experimentales y teóricas, es mínima. Pueden utilizarse otros criterios geométricos, como por ejemplo las distancias normales a la curva o el valor absoluto de la diferencia entre las abscisas. Sin embargo los valores encontrados no harán máximo, en general, el valor de P .

La ecuación (2.4) tiene un significado estadístico adicional. Los residuos son variables aleatorias gaussianas cuya suma de cuadrados se distribuye según una función χ^2 ; por lo tanto, el valor mínimo de S permite estimar directamente la calidad del ajuste. Por esta razón, los valores encontrados de los mínimos mediante otros criterios *no* permiten comparar la calidad del ajuste realizado.

La ecuación (2.4) es el núcleo de lo que se ha denominado “técnica de mínimos cuadrados no ponderados”. En ella, σ^2 es la varianza asociada al punto experimental ‘i’. En el desarrollo que exponemos se considera constante, por lo que no influye en el valor del mínimo de la suma de cuadrados.

Existen problemas en los que la varianza de la respuesta Y no es la misma para cualquier valor y_i . En estos casos se aplica la “técnica de mínimos cuadrados ponderados”. En ella se minimiza la suma de cuadrados mostrada en la ecuación (2.5):

$$S = \sum_{i=1}^m \frac{(y_i - \psi_i)^2}{s_i^2} \quad (2.5)$$

donde s_i es la estimación de la desviación tipo del punto experimental que se calcula mediante la ecuación (2.6) siempre que los errores no estén correlacionados ⁹³:

$$s_i^2 = s_{y_i}^2 + s_{x_i}^2 \left(\frac{d\alpha}{dx} \right)_{x=x_i}^2 \quad (2.6)$$

El valor de $w_i = (cte/s_i)^2$ se conoce como peso estadístico del punto ‘i’. Su utilización disminuye la aportación a la suma de cuadrados de aquellos puntos cuyos errores son mayores. La aplicación de la técnica requiere la realización de experimentos repetidos⁹⁴ con objeto de estimar las varianzas de las observaciones. Nótese, que si la varianza asociada a la variable X es pequeña o nula, el peso estadístico es prácticamente la inversa de la varianza de la variable dependiente.

En el caso que los errores de las variables estén correlacionados y se distribuyan de forma gaussiana con media nula, la función⁹⁵ que debe minimizarse es S_{corr} :

$$S_{corr} = \tilde{\mathbf{f}}\mathbf{W}\mathbf{f} = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m w_{ij} F_i F_j = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m w_{ij} (y_i - \psi_i)(y_j - \psi_j) \quad (2.7)$$

donde \mathbf{W} es la matriz de pesos, que es igual a la inversa de la matriz de covarianza de los errores (ϵ). La ecuación (2.4) se puede derivar de (2.7) suponiendo que $\mathbf{W} = \sigma^2 \mathbf{I}$, mientras que (2.5) puede obtenerse bajo la suposición que $\text{cov}(\epsilon_i, \epsilon_j) = 0$, lo que implica que los errores no están correlacionados.

2. METODOS QUE LINEALIZAN LA SEÑAL ANALITICA.

2.1. Introducción. Modelos lineales y no lineales.

La aplicación de la técnica de mínimos cuadrados requiere que se minimice la función S . La condición necesaria de mínimo se da en el sistema de ecuaciones siguiente:

$$\text{Min} (S) \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial p_k} \right) = 0, \quad \forall k \quad (2.8)$$

Cuando este sistema conduce a un conjunto de ecuaciones algebraicas lineales en \mathbf{p} diremos que el modelo α es lineal en dichos parámetros. Como ejemplos de modelos lineales se pueden citar las series de potencias o las de Fourier. En el apéndice A se presenta el programa informático WPOLY escrito para ajustar, considerando pesos estadísticos, los modelos lineales que se han utilizado en la presente Tesis Doctoral.

Como modelos no lineales se pueden citar las series de gaussianas, o bien, si se supone un mecanismo de reacción determinado, el modelo matemático asociado no será, en general, lineal respecto de los coeficientes de velocidad. Otro tipo de modelo no lineal que aparece frecuentemente en Cinética Química, especialmente en Cinética Enzimática y en Catálisis Heterogénea, es aquel consistente en cocientes de polinomios como el mostrado en la ecuación (2.9).

$$y(x) = \frac{\sum_{k=1}^r p_k x^k}{\sum_{k=1}^s q_k x^k} \quad (2.9)$$

Aunque no se ha utilizado en la presente Tesis Doctoral, se ha desarrollado el programa informático QPOLY que permite estimar los vectores \mathbf{p} y \mathbf{q} del modelo considerando pesos estadísticos. El programa se suministra en el apéndice B.

2.2. Linealización de las curvas de absorbancia vs. tiempo.

2.2.1. Lectura final conocida.

Se dice que un sistema está degenerado a condiciones de pseudo-primer orden cuando existe un gran exceso de todos los componentes respecto del componente limitante. En este caso el sistema de ecuaciones diferenciales que describe el sistema es:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{dq_l}{dt} \approx -k_{obs}q_l \\ \frac{dq_s}{dt} \approx 0 \end{array} \right\} \quad \forall s \neq l \quad (2.10)$$

Dónde el subíndice 'l' hace referencia al componente limitante, Q_l . La integración de (2.10) conduce a la ecuación (2.11):

$$\ln \frac{q_l}{q_{ol}} = -k_{obs}(t - t_o) \quad (2.11)$$

Supongamos que se sigue la reacción a través de un producto Q_x . Si ésta es irreversible y además por cada mol del reactivo Q_l se forman ν moles de Q_x , la ecuación (2.11) se puede expresar en función de la concentración del producto:

$$\ln \frac{q_{ol} - \nu q_x}{q_{ol}} = -k_{obs}(t - t_o) \quad (2.12)$$

Si el método utilizado para seguir la reacción es el espectrofotométrico y Q_x el único absorbente a la longitud de onda de observación, la ecuación (2.12) puede expresarse en función de la respuesta del sistema:

$$\ln \frac{\epsilon q_{ol} - \epsilon \nu q_x}{\epsilon q_{ol}} = \ln \frac{A_\infty - \nu A}{A_\infty} = -k_{obs}(t - t_o) \quad (2.13)$$

La última ecuación constituye la base del análisis lineal que se ha llevado a cabo en el presente trabajo. El estudio de la variación de los coeficientes de velocidad k_{obs} con la concentración de reactivos en exceso y con la temperatura, suministra una información muy valiosa sobre del mecanismo de reacción. Obsérvese, que la linealidad del modelo es doble, pues por una parte se ha linealizado la respuesta respecto del tiempo, y por otra, el modelo es lineal respecto de los coeficientes de velocidad.

2.2.2. Lectura final desconocida. Método de Guggenheim. ^{96,97}

Aunque la ecuación (2.13) se ha deducido en base a una serie de restricciones, su validez es general para los modelos cinéticos de primer orden, siempre que la señal analítica sea lineal respecto de la concentración de la especie observada Q_x .

Imaginemos un experimento en donde se realicen 'm' medidas de absorbancia a intervalos iguales de duración τ . Representaremos las observaciones por los subíndices '1,2,3 ...j, ...m-1, m'. Dividimos, de forma arbitraria, el conjunto de puntos experimentales en dos subconjuntos. El primero contiene las observaciones numeradas desde '1' a ' Δ ', y el segundo las numeradas desde ' $\Delta+1$ ' a 'm'. Es fácil demostrar que el logaritmo de la diferencia entre las absorbancias de ambos subconjuntos viene dada por la ecuación de Guggenheim:

$$\ln(A_j - A_{j+\Delta}) = \ln\left((A_\infty - A_0)\{1 - e^{-\tau\Delta}\}\right) - k_{obs}(t_j - t_0) \quad (2.14)$$

De la ordenada en el origen puede obtenerse información aproximada sobre las condiciones finales si conocemos las iniciales y de la pendiente el valor del coeficiente cinético de primer orden. Queda un importante punto, determinar el valor de Δ . La experiencia en el uso del método aconseja tomar 20 o más medidas durante un intervalo de tiempo igual o superior a 3 ó 4 veces el tiempo de vida medio de la reacción. En este caso los menores errores de k se obtienen tomado $\Delta=m/2$.

3. METODOS QUE NO LINEALIZAN LA SEÑAL ANALITICA.**3.1 Introducción.**

Desde los años 50 se han desarrollado de forma importante técnicas instrumentales de medida para sistemas químicos que evolucionan rápidamente con el tiempo. Preferencialmente, se han automatizado los métodos de flujo continuo ⁹⁸ y se han desarrollado los de flujo intermitente de inyección ^{99,100}, de adición continua ¹⁰¹ y los métodos de flujo detenido. En particular se ha popularizado en el estudio de mecanismos de reacción por esta última técnica debido a que los modelos matemáticos asociados a la misma son relativamente simples.

De manera paralela, desde principios de los años 80, se ha desarrollado y difundido el "hardware" de toma de datos y los logicales asociados debido al bajo costo de los componentes electrónicos. Como consecuencia, hoy en día se "captura" una cantidad de información muy importante en las experiencias cinéticas.

Sorprendentemente, en relación al software publicado que resuelve problemas de equilibrios termodinámicos, no se han desarrollado muchos programas de tipo *general* que permitan explotar a fondo la información obtenida (por “general” entendemos programas que no simplifiquen el modelo matemático asociado con el fin de obtener una solución aproximada). Así, una revisión bibliográfica nos ha revelado la existencia de unos pocos programas informáticos capaces de analizar mediante criterios estadísticos mecanismos complejos en disolución.

Revisión.

R.M. Alcock et al. ¹⁰² escribieron un programa que aborda el problema de estimar las constantes cinéticas de un mecanismo a partir de una respuesta simple que dependa de forma lineal respecto de la concentración, tal como puede ser la absorbancia o la conductividad. El programa utiliza un método de integración tipo Runge-Kutta de cuarto orden, algoritmo que no puede integrar eficazmente sistemas de ecuaciones diferenciales *rígidos* (“stiff systems”). Además, no lleva a cabo ningún tipo de análisis estadístico.

Los programas escritos por *W.E. Ball et al.* ¹⁰³ y *F.J. Weigert* ¹⁰⁴ permiten obtener los coeficientes cinéticos cuando se conocen las concentraciones instantáneas de todos los componentes del sistema. El conocimiento de estos datos requiere un completo análisis de las mezclas reactivas en diversos instantes, por lo que estos programas sólo son útiles en el tratamiento de datos derivados de reacciones muy lentas. Ninguno de ellos realiza un análisis estadístico del mínimo calculado.

J. L. González, J. Dusek y J. Havel, ^{105,106,107,108} han desarrollado el sistema KILET. Este necesita, al igual que los anteriores, que se suministren las concentraciones de cada una de las especies, aborda problemas moderadamente rígidos y efectúa un análisis estadístico de los resultados.

Por último, el desarrollado por *T. Turányi* ¹⁰⁹, KINAL, es simplemente un integrador de modelos cinéticos avanzado que utiliza un método de Runge-Kutta semimplícito, es por lo que con él podemos tratar problemas “rígidos”.

Función minimizada.

Los programas encontrados en la bibliografía pueden clasificarse en dos categorías: Aquellos que analizan respuestas únicas del sistema y los que abordan respuestas simultáneas. Este último problema es más complicado y se resuelve minimizando una función de “máxima densidad a posteriori” cuya estructura es un determinante ¹¹⁰. Esta técnica no se describe en la presente Tesis Doctoral ya que se han realizado medidas de absorbancia sobre las mezclas reactivas a una única longitud de onda.

El programa de la referencia [102] minimiza simplemente la suma de residuos de las concentraciones; utiliza un algoritmo de integración multipaso. El presentado en la referencia [103], más sofisticado, minimiza la función con estructura determinantal citada, e integra el sistema de ecuaciones diferenciales con un método de integración tipo Runge-

Kutta de cuarto orden. En la referencia [104] se describe un programa similar al que se reseña en [102] pero que soluciona problemas rígidos al incorporar el algoritmo de integración de *Gear*.¹¹¹

OPKINE.

Una diferencia importante entre nuestro programa OPKINE^{10,11,12} y los otros programas descritos en la bibliografía es la potencia de sus métodos de integración y de optimización. Así, se ha dotado al programa del método de Taylor y de Gear entre otros. El primero permite realizar integraciones muy acuradas, y el último muy rápidas por lo que puede enfrentarse a problemas rígidos. Asimismo, puesto que la potencia de un algoritmo de optimización depende de la superficie analizada, el programa tiene seis métodos básicos de optimización que pueden combinarse de forma que el usuario diseñe rutas de minimización específicas para sus problemas. Finalmente, la forma de la función de mínimos cuadrados del programa puede adaptarse al tratamiento de datos obtenidos tanto de experimentos “analíticos”, en los que se determinan todos los componentes de una mezcla reactiva, como aquellos derivados de señales “integradas” como puede ser la absorbancia. Con su última versión se pueden analizar respuestas simultáneas puesto que permite minimizar la función de estructura determinantal citada.

Conveniencia de la utilización de estos programas.

En la mayoría de los experimentos cinéticos suele medirse una propiedad física dependiente de la composición de la mezcla reactiva. Estos se diseñan normalmente en condiciones de pseudo primer orden, y de ellos se extrae la información tras la linealización de las curvas obtenidas. El trabajo en gran exceso de reactantes, aunque facilita el análisis de datos, puede enmascarar algunos procesos, por lo que a veces se observa una variación aparente del mecanismo cuando se mide en condiciones degeneradas y no degeneradas. La dilucidación del mecanismo mediante el análisis de las pendientes implica una otra fuente de error: Las aproximaciones matemáticas introducidas en la resolución del sistema de ecuaciones diferenciales asociado al modelo cinético sujeto de nuestro análisis.

La conveniencia de aplicación de OPKINE, y la de otros programas similares, puede cifrarse en los siguientes puntos:

- i) Analiza toda la información suministrada
- ii) Puede tratar datos derivados de experimentos que no implican pseudo-primer orden; como consecuencia pueden proponerse diseños de experimentos muy sensibles a los órdenes de reacción.
- iii) Dado que los mecanismos de reacción le son suministrados de forma simbólica libera al usuario de la tarea de integrar y resolver complejas redes cinéticas, evitando las simplificaciones basadas en “la intuición química”, que a posteriori, llevan a dudas interpretativas de los datos experimentales.

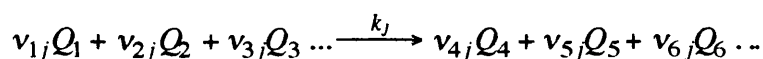
iv) Permite el análisis de experimentos en los que aparecen intermediatos de vida corta cuyos coeficientes de proporcionalidad señal/concentración son difíciles o imposibles de medir.

Queremos resaltar que OPKINE *no* es un tratamiento alternativo a la metodología clásica. Es una metodología complementaria que permite un análisis completo de una experiencia cinética y la elección estadística de un mecanismo. Una descripción más detallada del programa se suministra en el apéndice C. En las próximas secciones se describen los métodos numéricos que utiliza el programa.

3.2. OPKINE.

3.2.1. Modelo matemático.

Un modelo cinético está constituido por un conjunto de etapas elementales o procesos. Por ejemplo, la etapa genérica 'j' puede representarse según el Esquema (2.1), donde v_{ij} es el coeficiente estequiométrico de la especie 'i' y k_j es la constante de velocidad de la reacción 'j'.



Esquema 2.1

Supongamos que seguimos la transformación química de una mezcla reactiva que contenga 'n' componentes midiendo una propiedad, A_i . Damos por sentado que esta propiedad depende de forma lineal de la composición de la mezcla y que la reacción se lleva a cabo en un reactor discontinuo a temperatura, presión y fuerza iónica constantes. En estas condiciones, el valor teórico de la propiedad, α_i , se calcula a través de la ecuación (2.15), donde c_{it} es la concentración de la especie 'i' en el instante 't', ϵ_i el coeficiente de proporcionalidad entre la señal analítica y la concentración, y ρ la contribución del medio a la propiedad.

$$\alpha_i = \rho + \sum_{i=1}^N \epsilon_i c_{it} \tag{2.15}$$

La variación de la concentración del componente 'i' según la etapa 'j' viene dada por una ecuación diferencial de la forma (2.16), donde β_{jl} es la contribución del componente 'l' a la molecularidad de la etapa 'j'. En el supuesto que se produzcan 'p' reacciones simultáneas, el sistema reactivo se describe mediante el sistema de ecuaciones diferenciales (2.17), ya que la variación total de la concentración de la especie 'i' se obtiene sumando la variación debida a cada una de las etapas. La integración del sistema de ecuaciones dife-

renciales permite conocer los valores de c_{it} en cada instante. Nótese que éste no depende explícitamente del tiempo, solo contiene primeras derivadas y es no lineal.

$$\frac{1}{v_{ij}} \frac{dc_{it}}{dt} = k_j \prod_{l=1}^n c_{it}^{\beta_{jl}}$$

$$\frac{dc_{it}}{dt} = \sum_{j=1}^p v_{ij} k_j \prod_{l=1}^n c_{it}^{\beta_{jl}} \quad (2.16-17)$$

Expresión del modelo en función del grado de avance.

Sin embargo conviene expresar el modelo matemático en base a unas nuevas variables, los grados de avance. Las concentraciones de los componentes y estas variables están relacionadas por una transformación lineal. Su utilización evita los problemas de colinealidad que surgen en la optimización de la función de mínimos cuadrados, debido a que estas magnitudes son linealmente independientes. Además, para sistemas reactivos en los que el número de etapas sea menor que el número de componentes, por ejemplo en análisis cinético diferencial, se reduce la dimensión del sistema de ecuaciones que se debe integrar.

Dado un sistema reactivo, siempre que la composición cambie solo debido a la reacción, describimos su evolución mediante la matriz ξ cuya componente (j,t)-ésima, valor del grado de avance del proceso 'j' en el instante 't', viene dada en forma diferencial por la ecuación (2.18):

$$d\xi_{jt} = \frac{dn_{it}}{v_{ij}} \quad (2.18)$$

En esta ecuación ' n_{it} ' expresa el número de moles del componente 'i' en el instante 't'. Nótese que el grado de avance del proceso 'j' es igual al número de moles estequiométricamente aparecidos o desaparecidos de la especie 'i'. Si en el sistema se dan simultáneamente 'p' reacciones, la variación del número de moles de la especie 'i' viene dado por la suma de las variaciones ocasionadas por cada etapa:

$$n_{it} = n_{io} + \sum_{j=1}^p v_{ij} \xi_{jt} \quad (2.19)$$

y diferenciando:

$$dn_{it} = \sum_{j=1}^p v_{ij} d\xi_{jt} \quad (2.20)$$

Por otra parte, teniendo en cuenta la definición velocidad molar, v , de reacción podemos escribir la ecuación (2.21). Si el sistema evoluciona a volumen (V) constante se cumplirá la relación (2.22), en donde ξ y r son el grado de avance y la velocidad de reacción molares por unidad de volumen :

$$v_{jt} = \frac{d\xi_{jt}}{dt} = \frac{1}{v_{ij}} \frac{dn_{it}}{dt}$$

$$r_{jt} = \frac{d(\xi_{jt}/V)}{dt} = \frac{d\xi_{jt}}{dt} = \frac{d(n_{it}/V)}{v_{ij}dt} = \frac{dc_{it}}{v_{ij}dt} \quad (2.21-22)$$

Dividiendo la ecuación (2.19) entre el volumen del sistema se obtiene la relación :

$$c_{it} = c_{io} + \sum_{j=1}^p v_{ij} \xi_{jt} \quad (2.23)$$

Si se deriva esta última ecuación respecto del tiempo se obtiene:

$$\frac{dc_{it}}{dt} = \sum_{j=1}^p v_{ij} \frac{d\xi_{jt}}{dt} \quad (2.24)$$

Substituyendo (2.23) y (2.24) en (2.18) se obtiene la igualdad :

$$\sum_{j=1}^p v_{ij} \frac{d\xi_{jt}}{dt} = \sum_{j=1}^p v_{ij} \left(k_j \prod_{l=1}^n \left[c_{lo} + \sum_{r=1}^p v_{lr} \xi_{rt} \right]^{\beta_{jl}} \right) \quad (2.25)$$

Reordenando la expresión anterior y sacando factor común los coeficientes estequiométricos, se obtiene la ecuación :

$$\sum_{j=1}^p v_{ij} \left(\frac{d\xi_{jt}}{dt} - k_j \prod_{l=1}^n \left[c_{lo} + \sum_{r=1}^p v_{lr} \xi_{rt} \right]^{\beta_{jl}} \right) = 0 \quad (2.26)$$

Puesto que los coeficientes estequiométricos no son necesariamente nulos, una solución que satisface la relación anterior es el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales:

$$\frac{d\xi_{jt}}{dt} = k_j \prod_{l=1}^n \left[c_{lo} + \sum_{r=1}^p v_{lr} \xi_{rt} \right]^{\beta_{jl}} \quad (2.27)$$

Los sistemas de ecuaciones (2.17) y (2.27) son equivalentes. El sistema (2.27) se integra con mayor rapidez cuando el número de etapas es menor que el de componentes ($p < n$). Por otra parte, trabajar con grados de avance permite un enlace conceptual entre la Termodinámica y la Cinética Química, pues en el equilibrio se cumple que la derivada de la energía de Gibbs respecto de los grados de avance a temperatura y presión constantes es nula.

3.2.2. Suma de cuadrados de los residuos.

OPKINE optimiza la suma de los cuadrados de los residuos, S , mostrada en la ecuación (2.28). En ella \mathbf{f} es el vector de residuos, \mathbf{w} el vector de pesos, 'm' el número de observaciones y f_D un factor de distorsión (ver sección 3.2.2.1). Nótese que S es una función del vector $\mathbf{p} = \{\mathbf{k}, \mathbf{c}_0, \boldsymbol{\varepsilon}, \boldsymbol{\rho}\}$ (ver sección 3.2.3). Las hipótesis estadísticas asumidas para su utilización son: los residuos se distribuyen de forma gaussiana con media nula y los errores de la variable dependiente e independiente no están correlacionados

$$S(\mathbf{p}) = f_D \sum_{i=1}^m w_i F_i^2 \quad (2.28-29)$$

$$\mathbf{f} / F_i = A_i - \alpha_i \quad \forall i \in [1..m]$$

3.2.2.1. Factor de distorsión.

La búsqueda del mínimo en curvas experimentales es complicada debido a dos razones: i) La variación de S respecto de algunos parámetros es demasiado pequeña. En esta situación los métodos de búsqueda de gradiente no son eficaces. ii) Aparecen pseudomínimos, zonas con gradiente aproximadamente nulo. En ellos se observa claramente que la distribución de los residuos no es gaussiana.

OPKINE soluciona el problema mediante el uso del factor de distorsión f_D que modifica la forma de la superficie de manera que se eliminan la mayor parte de los pseudomínimos. Si el modelo sujeto a análisis es correcto, S deberá ser mínima y los residuos se distribuirán normalmente con media nula. Siguiendo esta idea, cada vez que se calcula S , se estima la media aritmética de los residuos, $m_{(F)}$, y su desviación típica $s_{(F)}$. Se divide el campo de existencia de los residuos en ocho intervalos simétricos respecto de $\mu_{(F)} = 0$ de amplitud $0.5 s_{(F)}$, salvo los intervalos extremos que se extienden hasta el infinito. Esta división es arbitraria y pueden establecerse otras con intervalos diferentes.

Se cuenta el número de residuos (z_i) que se observan en cada intervalo y se contrasta, mediante el test chi-cuadrado (2.30), con el número (z_i') que se debería haber observado si la distribución hubiera sido realmente normal. Se calcula f_D según la expresión (2.31):

$$\chi_{res}^2 = \sum_{i=1}^8 \frac{(z_i - z_i')^2}{z_i'} \quad (2.30)$$

$$f_D = (\chi_{res}^2)^2 \quad (2.31)$$

El método queda restringido a curvas que posean al menos 30 puntos para que el test chi-cuadrado sea significativo. Si no se dispone de suficiente información, OPKINE suministra otro algoritmo de modificación menos eficiente; se cuenta el número mayor de residuos contiguos positivos, N^+ , y el número mayor de residuos negativos contiguos, N^- , calculándose f_D según:

$$f_D = (N^+ + N^-)^4 \quad (2.32)$$

El factor de distorsión sólo se usa en búsquedas previas, ya que su inclusión en la suma de cuadrados modifica el significado estadístico de ésta. No se ha implementado en los métodos de búsqueda por gradiente debido a que no está bien definido el significado de la derivada parcial del factor de distorsión respecto de los parámetros.

3.2.3. Variables que pueden optimizarse.

Las variables de la función S son \mathbf{k} , el vector de constantes cinéticas, \mathbf{c}_0 , el vector de concentraciones iniciales, ϵ , el vector de coeficientes de proporcionalidad entre la señal y la concentración y ρ , la señal del medio.

Pueden minimizarse la función simultáneamente respecto de \mathbf{k} y ϵ ó de \mathbf{k} y \mathbf{c}_0 pero no de ϵ y \mathbf{c}_0 debido a que aparecen problemas de colinealidad cuando se usan métodos de gradiente.

Puesto que los componentes de \mathbf{p} son positivos y muy diferentes en orden de magnitud, OPKINE evalúa su logaritmo decimal. De esta forma se restringe el espacio de búsqueda a un subespacio positivo escalado. Se ha observado que, si no se efectúa tal operación, algunos algoritmos, por ejemplo el *Simplex*, no son eficientes.

3.2.4. Evaluación del sistema de ecuaciones diferenciales. 111,112, 113,114,115

El cálculo de la función S requiere el cálculo de los grados de avance en función del tiempo, por lo que es necesario integrar el sistema de ecuaciones diferenciales (2.17). A partir de estas soluciones se evalúan las concentraciones.

Existen dos aproximaciones para integrar el sistema: La analítica y la numérica. La primera queda descartada debido a que las soluciones del sistema (2.17) no son reductibles a una solución general por lo que habría que obtener una solución particular para cada

par de matrices v y β . Por otra parte, la evaluación analítica de las soluciones, aunque en auge, no se adapta bien a los lenguajes de programación de superordenadores de alta velocidad, siendo la velocidad de integración un parámetro crítico en este tipo de problemas. Por último, aunque se conociera la solución analítica, nada garantiza que ésta se evalúe en menos tiempo que la solución numérica ya que algunos sistemas tienen soluciones que son sumas infinitas.

Existe un cierto número de algoritmos que permiten alcanzar una aproximación a la solución de un sistema de ecuaciones diferenciales. Este campo de las matemáticas está actualmente muy de moda debido a las relaciones que existen entre algunos problemas frontera de la Física actual, como la relación entre el Caos¹¹⁶ y la estabilidad de algunos tipos de ecuaciones diferenciales.

Los algoritmos de integración se clasifican en dos grandes grupos: Aquellos que recurren a la información del obtenida en el tiempo 't' para calcular la función respuesta en el tiempo 't+h', y aquellos que recurren a la información obtenida en los tiempos 't, t-h, t-2h, ...t-jh, ...t-kh' para evaluar la función en el tiempo 't+h'. En estas expresiones h es el tamaño del paso de integración, una medida del avance del algoritmo en cada iteración.

Los algoritmos clasificados en el primer apartado se denominan métodos de paso sencillo. Los más conocidos y ampliamente recurridos son el método de Taylor y de Runge-Kutta. Los englobados en el segundo apartado reciben varios nombres: Algoritmos de paso múltiple, multivalor o de predicción-corrección. Se puede citar en este grupo los métodos de Adam-Brashforth, de las diferencias regresivas (BDF methods), de Nordisek y, quizás el más utilizado, el método de Gear.

3.2.4.1. Problemas que surgen durante la integración.¹¹¹

A la hora de escribir un programa que analice experimentos en cinética química, debe elegirse qué método se va utilizar para integrar el sistema de ecuaciones diferenciales. Este problema es crucial: Si el método elegido es lento sólo se podrán abordar problemas de dimensión reducida. Si el método no es *estable* las soluciones divergerán durante el proceso de integración y éste no finalizará. Por último, si no se puede controlar la precisión de las soluciones, posiblemente no puedan localizarse los mínimos de S o estos carecerán de sentido físico. Además, el problema puede ser también de tipo *rígido*. En este caso si el método elegido es ineficiente, los tiempos de integración serán intolerablemente largos.

3.2.4.1.1. Estabilidad.

El término "estabilidad" aparece frecuentemente en el lenguaje matemático utilizado en el campo de las ecuaciones diferenciales. Siguiendo las ideas de *Gear* diremos que la estabilidad está relacionada con: "... Los efectos ilimitados que produce una perturbación

de los valores iniciales sobre el valor de las soluciones ...". Fenomenológicamente se observa que, cuando aparecen problemas de estabilidad, la solución numérica tiende rápidamente a $\pm\infty$.

La inestabilidad se clasifica como inherente o no inherente. La primera se asocia a un problema particular y es independiente del método matemático utilizado para la integración. Está relacionada con la influencia de las soluciones analíticas del problema que poseen puntos singulares en donde dichas soluciones tienden a $\pm\infty$.

La inestabilidad no inherente, la más importante, está relacionada con la transmisión, punto a punto, del error cometido durante el proceso de integración. Los errores que afectan a las soluciones numéricas son de tres tipos: error de *redondeo*, de *truncamiento* y de *propagación*. El primero está relacionado con el hecho que las operaciones matemáticas se realizan con un número finito de cifras decimales. El segundo depende del método empleado. Puesto que la mayoría de los métodos de integración se basan en el desarrollo en serie de las derivadas de la función a integrar y estas series infinitas se truncan, aparece un error igual a la magnitud de los términos despreciados. Tanto el error de truncamiento como el de redondeo pueden mantenerse arbitrariamente bajos.

Por último, existe el denominado error de propagación que está relacionado con el problema de la inestabilidad y aparece debido a las soluciones *extrañas*, que se denominan así debido a que no son soluciones analíticas de la ecuación diferencial. Si las soluciones extrañas tienden a infinito cuando la variable independiente crece, lo que ocurre cuando el Jacobiano del sistema de ecuaciones diferenciales tiene valores propios positivos, tarde o temprano la solución numérica divergirá.

3.2.4.1.2. Rigidez.

La *rigidez* (*Stiff systems*) está directamente relacionada con la estabilidad. *D.D. Warner*¹¹⁷ define como sistema rígido a aquel cuyos valores propios del jacobiano son muy dispares en magnitud. Normalmente son rígidos aquellos problemas en los que coexisten soluciones que varían de forma muy diferente con el tiempo.

Cuando se aplica un método numérico a la integración de un sistema rígido el tamaño del paso depende, casi exclusivamente, de la estabilidad del método y no de su exactitud. La estabilidad suele estar determinada por aquellas componentes que varían más rápidamente con el tiempo, sin embargo la información química más significativa se guarda, en general, en aquellas componentes cuya variación temporal es más lenta. En este caso es conveniente la utilización de un método que no restrinja excesivamente el tamaño del paso por cuestiones de estabilidad.

*Dahlquist*¹¹⁸ y *Gear*¹¹¹ han establecido los criterios de estabilidad que deben cumplir los métodos de integración para que sean muy estables frente a sistemas rígidos. El método de Gear cumple con estos requisitos. Ha sido demostrada la estabilidad para el

método de Taylor y para ciertos algoritmos implícitos de Runge-Kutta. Debemos advertir que la estabilidad de un método ante la rigidez del problema no implica su eficiencia en la resolución del mismo.

La utilización de un algoritmo adaptado a sistemas rígidos, no está libre de dificultades, ya que si el problema abordado no es rígido el tiempo de integración suele ser mas alto y la precisión de la solución menor si comparamos con un método que no esté adaptado.

3.2.4.2. Métodos de integración incorporados al programa.

3.2.4.2.1. El método de Taylor.

El método de Taylor es la base conceptual de todos los métodos numéricos de integración. Se basa en la aplicación del desarrollo en serie de Taylor a cada una de las ecuaciones diferenciales dadas en (2.17). Si denotamos por y_k a la variables dependientes y por t a la variable independiente, la fórmula de Taylor es:

$$y_k(t+h) = y_k(t) + \left\{ \sum_{i=1}^q \frac{h^i}{i!} y_k^{(i)}(t) + O^{(q+1)} \right\} \quad (2.33)$$

En ella h representa el valor del paso de integración, mientras que el supraíndice ⁽ⁱ⁾ hace referencia a la derivada (i)-ésima de la función $y(t)$. La suma infinita está dividida en dos sumandos, uno que abarca los q primeros términos y el segundo, $O^{(q+1)}$, que engloba el resto. Si la serie converge, podemos elegir q de forma que el error cometido en la evaluación de y_k sea menor que un número pequeño arbitrario, ϵ_k , ya que el término (q+1)-ésimo cumple la siguiente condición:

$$\frac{1}{(q+1)!} y_k^{(q+1)} h^{(q+1)} \leq \epsilon_k \quad (2.34)$$

Esta ecuación es la base de las técnicas que controlan la precisión de las soluciones calculadas durante el proceso de integración.

Consideremos un sistema en el que se den 'p' reacciones simultáneas. En este caso, elevando al cuadrado ambos términos de la ecuación anterior y sumando para todas la reacciones, obtenemos:

$$\left(\frac{h^{q+1}}{(q+1)!} \right)^2 \sum_{k=1}^p [y_k^{(q+1)}]^2 \leq \sum_{k=1}^p \epsilon_k^2 = \epsilon \quad (2.35)$$

Despejando el valor de h se llega a:

$$h \leq \left(\frac{\varepsilon(q+1)!}{\|y_k^{(q+1)}\|} \right)^{\frac{1}{q+1}} \quad (2.36)$$

La última expresión da el tamaño máximo de h que asegura que no se cometa un error en la integración de la función mayor que. En ella las dobles barras significan “norma del vector”.

Sin embargo, no es aconsejable utilizar el criterio dado por la ecuación (2.36). Por ejemplo, si fijamos un error máximo igual a 10^{-8} y el grado de avance de un proceso determinado toma el valor 10^{-9} en un momento dado, cometemos un error superior al 100% que compromete la convergencia de las otras soluciones. Es mejor seguir un criterio automático que fije la precisión de forma relativa al valor del grado de avance actual. La ecuación que permite el control del paso mediante este criterio se da en (2.37). Esta se deriva de (2.36) simplemente dividiendo la derivada (k)-ésima del grado de avance entre el valor actual del mismo. Nótese que en (2.37) se ha realizado la substitución: $\varepsilon = 10^{-\delta_n}$, dónde δ_n es el número aproximado de cifras significativas exactas obtenidas durante el proceso de integración.

$$h \leq \left(\frac{\varepsilon(q+1)!}{\frac{\|y_k^{(q+1)}\|}{\|y_k^{(o)}\|}} \right)^{\frac{1}{q+1}} \quad (2.37)$$

En la literatura matemática se hacen a menudo las siguiente objeciones al método de Taylor: El método requiere el conocimiento de la (q+1)-ésima derivada para poder ser implementado. Es lento, ya que la evaluación de un gran número de derivadas relentiza innecesariamente el proceso de integración.

La primera objeción es seria si nuestro objeto es desarrollar un integrador universal. Sin embargo, si se trabaja con sistemas de ecuaciones que presentan una forma algebraica general, como es el caso del sistema (2.17), se puede desarrollar un algoritmo que calcule de forma automática la (q+1)-ésima derivada. La segunda objeción es un tópico. El método de Taylor se encuentra entre los de mayor rapidez de integración.¹¹⁹

En 1977 *J.Kennealy et col.*¹²⁰ aplicaron el método de Taylor a modelos cinéticos. Desarrollaron una fórmula recursiva para calcular la derivada (n)-ésima de un modelo que sólo contempla etapas unimoleculares y bimoleculares. También abordaron el problema de la rigidez de un sistema químico haciendo uso de las ecuaciones obtenidas de la aplicación

de la hipótesis del estado estacionario. Los autores trabajaron utilizando como variables dependientes las concentraciones de los componentes del sistema.

A continuación exponemos un algoritmo general que hemos desarrollado e implementado en OPKINE 2, también de tipo recursivo, que permite conocer la derivada (q)-ésima de un grado de avance asociado a un proceso de cualquier molecularidad. Es como sigue:

i) Se evalúan las concentraciones de todos los componentes, las primeras derivadas de los grados de avance según (2.17) y las derivadas primeras de las concentraciones, según (2.28), en el instante t_0

$$c_{it}^{(1)} = \sum_{j=1}^p v_{ij} \xi_{ji}^{(1)} \quad (2.28)$$

ii) A continuación se calcula la matriz auxiliar **F**. Esta es una matriz que tiene tantas filas como componentes y columnas como derivadas a calcular. En esta etapa se calcula solamente la primera columna.

$$f_{io} = \frac{c_{it}^{(1)}}{c_{it}^{(0)}} \quad (2.29)$$

iii) Se calcula la segunda derivada de los grados de avance según la ecuación (2.30) y de la concentración según la ecuación (2.31).

$$\xi_{ji}^{(2)} = k_j \sum_{i=1}^n \left\{ c_{it}^{(1)} (c_{it}^{(0)})^{\beta_{ji}-1} \prod_{l=1}^n c_{it}^{(0)\beta_{jl}} \right\} \quad (2.30)$$

$$c_{it}^{(2)} = \sum_{j=1}^p n_{ij} \xi_{ji}^{(2)} \quad (2.31)$$

iv) El siguiente orden de derivación es $q=3$.

v) Se evalúa la columna $q-2$ de la matriz auxiliar **F** según (2.32), lo que permite evaluar la (q)-ésima derivada de acuerdo a la expresión (2.33).

$$f_{iq-2} = \frac{1}{c_{it}^{(0)}} \left\{ c_{it}^{(q-1)} - \sum_{k=0}^{q-3} \binom{q-2}{k} f_{ik} c_{it}^{(q-2-k)} \right\} \quad (2.32)$$

$$\xi_{ji}^{(q)} = \sum_{k=0}^{q-2} \binom{q-2}{k} \left(\sum_{l=1}^n b_{jil} f_{lk} \right) \xi_{ji}^{(q-2-k)} \quad (2.33)$$

vi) Si el orden de la derivada que se desea calcular es q , finaliza el algoritmo. En caso contrario se evalúa la derivada (q)-ésima de la concentración según (2.34), se aumenta q en una unidad y se recommienza el algoritmo desde el punto (v).

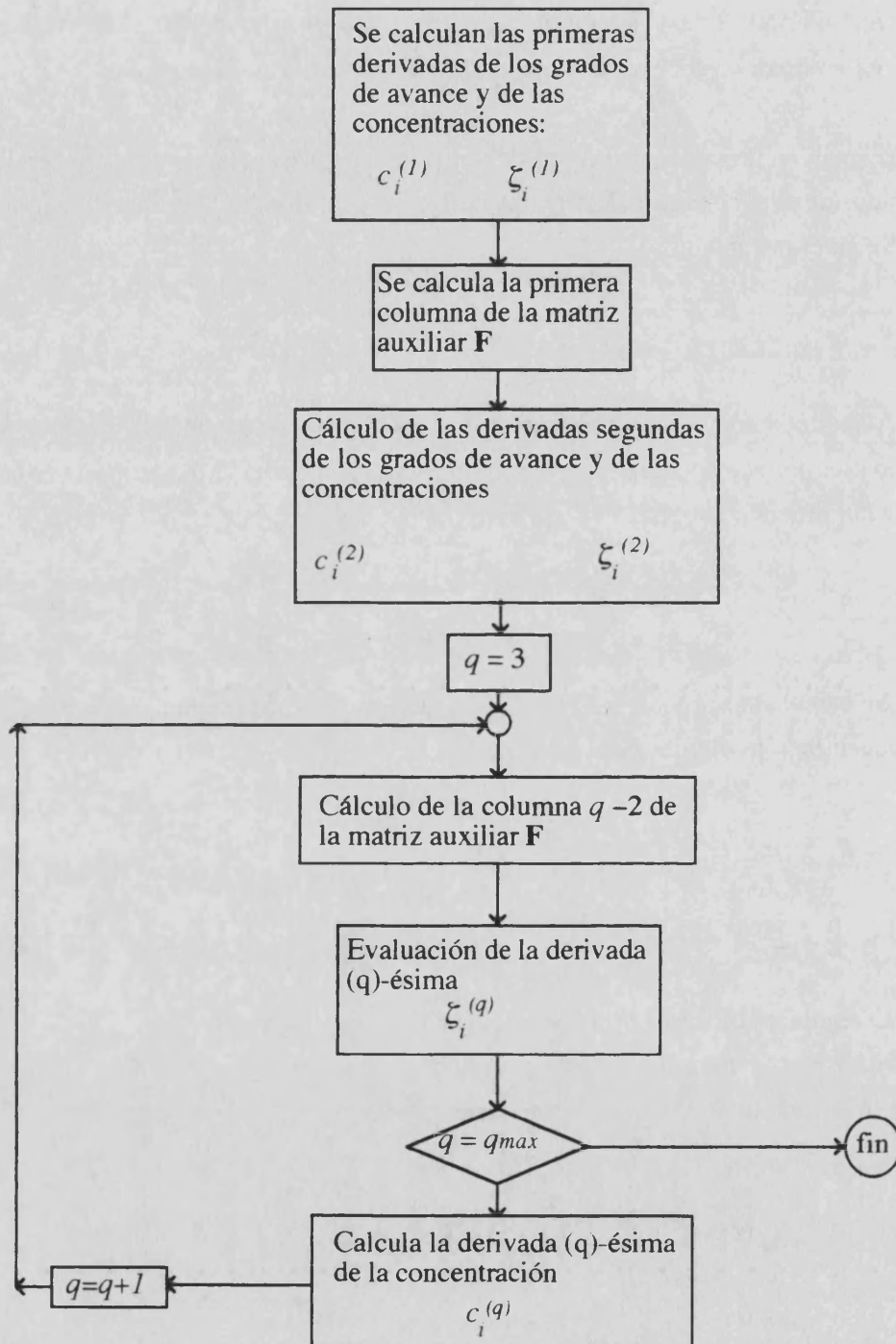


Figura 2.1. Diagrama de flujo del proceso de cálculo de la (q)-ésima derivada de los grados de avance respecto del tiempo. Las ecuaciones utilizadas se explican en el texto. 'qmax' es el máximo orden de la derivada que se desea calcular.

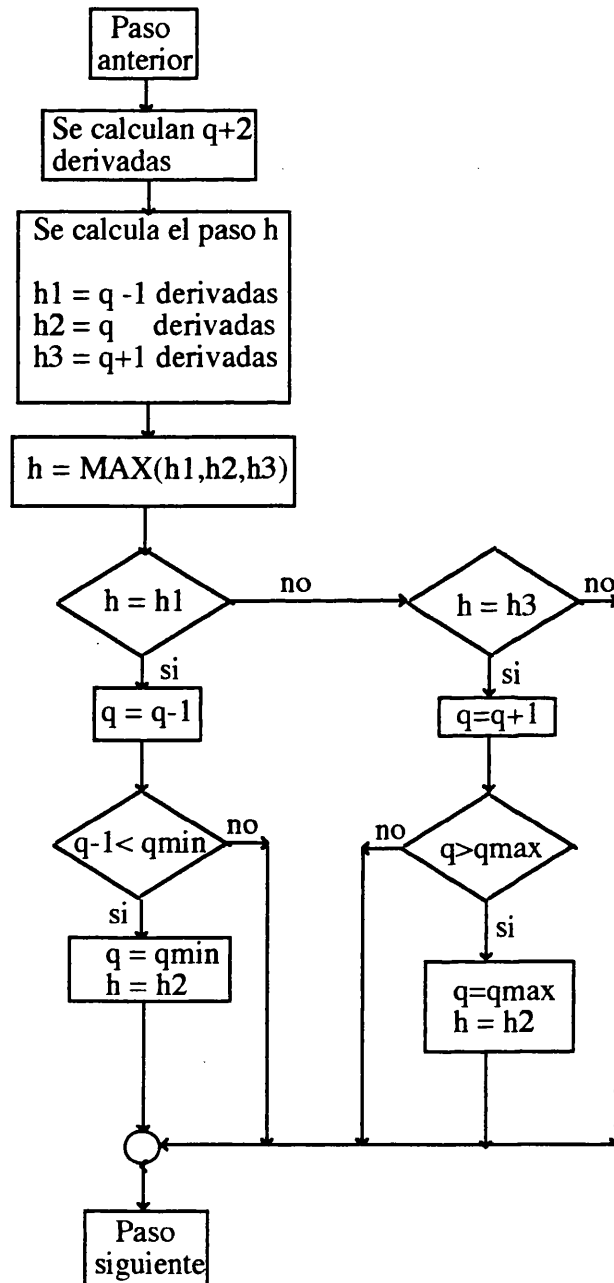


Figura 2.2. Diagrama de flujo del proceso del control del orden de truncamiento de la serie de Taylor durante el proceso de integración. Se evalúa que orden 'q' maximiza el paso en caso de que se disminuya (h1), permanezca igual (h2), o se aumente (h3). El orden de truncamiento oscila entre los límites marcados por el usuario 'qmin' (normalmente es igual a 2) y 'qmax' (comprendido entre 15 y 20).

$$c_{ii}^{(q)} = \sum_{j=1}^p v_{ij} \xi_{ji}^{(q)} \quad (2.34)$$

La ecuación (2.33) indica que el cálculo de la derivada de orden 'q' requiere el conocimiento de las 'q-1' derivadas anteriores; de ahí su carácter recursivo. En la Figura (2.1) se muestra el diagrama de flujo del proceso.

Se sugiere en la literatura matemática fijar el orden de integración y evaluar cada vez el paso según la ecuación (2.27). Sin embargo, hemos adoptado en este trabajo el punto de vista de *Gear*. La ecuación (2.27) suministra el valor del paso en el caso de aumentar el orden de la derivación en una unidad calculando la (q+2)-ésima derivada. Si se substituye en (2.27) 'q+1' por 'q' se obtiene el valor del paso en caso de disminuir en una unidad el orden de derivación. El diagrama de flujo del proceso del control del paso de integración se da en la Figura (2.2). El algoritmo se ha implementado en el programa OPKINE.

Tal como se ha expuesto, el método de Taylor se denomina explícito. Se han desarrollado ¹¹¹ unos métodos llamados implícitos cuya fórmula general se da en la ecuación siguiente. *Gear* indica que estos métodos son estables ante los problemas rígidos.

$$y_k(t+h) = y_k(t) + \sum_{j=1}^q h^j \left\{ a_{qj} y_k^{(j)}(t) + b_{qj} y_k^{(j)}(t+h) \right\} \quad (2.35)$$

3.2.4.2.2. El método de Runge-Kutta.

Los algoritmos de Runge-Kutta son los mas ampliamente utilizados hoy en día. Fueron los matemáticos *C.Runge* (1856-1927) y *M.Kutta* (1867-1944) quienes desarrollaron estos primeros algoritmos de integración numérica de propósito general.

Los métodos de Runge-Kutta de orden 'q' presentan un error de truncamiento local del mismo orden que el que presenta el algoritmo de Taylor de (q)-ésima derivada, pero solo calculan la primera derivada. La ecuación general en la que se basan estos métodos es:

$$y_k(t+h) = y_k(t) + h \phi_k(t, \mathbf{y}, h) \quad (2.36)$$

En la ecuación anterior ϕ es conocida como función incremento. Su forma general es para cualquier método:

$$\phi_k = \sum_{i=1}^q a_i k_{i1} \quad (2.37)$$

Donde a_i son constantes y k_{i1} las derivadas primeras de la función y_1 evaluadas en un cierto punto del intervalo $[t, t+h]$. Nótese que ϕ es solamente la media ponderada del valor de la primera derivada en el intervalo citado.

Los parámetros a_i se calculan comparando los términos obtenidos del desarrollo en serie de la función (2.36) con los obtenidos de una serie de Taylor del mismo orden. Los distintos algoritmos de Runge-Kutta difieren en el valor de los coeficientes a_i y en los puntos de evaluación de la primera derivada.

Las ventajas de los métodos de Runge-Kutta son su rapidez y su aplicabilidad general, ya que solamente necesitan evaluar la derivada primera de la función. Ahora bien, presentan ciertos inconvenientes: No se puede controlar de forma sencilla el tamaño del paso de integración, son ineficientes frente a problemas rígidos y es difícil estimar la cota superior de error cometida debido a la propagación del error de truncamiento.

El problema del control del paso de integración está resuelto de forma elegante en el algoritmo de *Runge-Kutta-Feldhberg* ¹¹³ de quinto orden. Este requiere calcular la derivada primera seis veces. Con estas cantidades, y utilizando dos fórmulas diferentes para la función de incremento, se puede integrar la función como si se hubieran aplicado los métodos de Taylor de cuarto y de quinto orden. La diferencia entre ambas cantidades es una estimación del error de truncamiento de quinto orden. Si este error supera el límite fijado por el usuario, se recomienza la integración reduciendo a la mitad el tamaño del paso previamente utilizado. Si la convergencia es adecuada, cada cierto número de pasos se incrementa el tamaño del paso en un tercio de su valor.

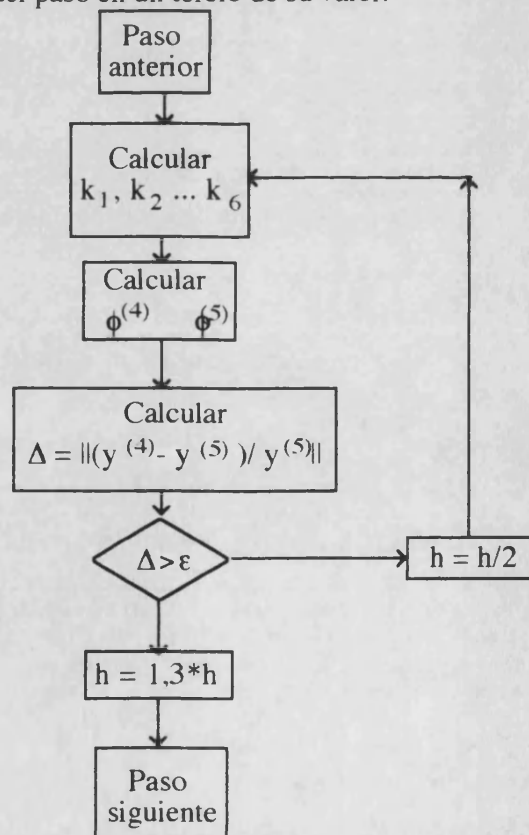


Figura 2.3. Diagrama de flujo del proceso de control del paso en un algoritmo de Runge-Kutta-Feldhberg basado en el seguimiento de la diferencia relativa entre las soluciones de orden 4° y 5° (Δ). Si esta es mayor que una cantidad pequeña fijada por el usuario, ϵ , se reduce el paso a la mitad y se recomienza la integración.

El diagrama de flujo del proceso de control de paso se muestra en la Figura (2.3) y los coeficientes a_i se dan en la Tabla (2.1). Se ha incorporado este algoritmo al programa OPKINE como método general de integración. El algoritmo, como se ha comentado, es inadecuado para integrar problemas rígidos.

Los métodos de Runge-Kutta, tal como se han expuesto, se denominan explícitos. En la actualidad se conocen métodos de integración mas estables denominados implícitos que han sido generalizados por *Rosenbrock*¹²¹. A diferencia de los métodos expuestos anteriormente, la evaluación de las derivadas k_i es recursiva, de forma que solo converge la integración si el tamaño de h es el adecuado. Esta propiedad constituye la base del control del paso ya que si no hay convergencia se divide éste a la mitad y se recomienza el proceso de integración. La fórmula general del algoritmo de Rosenbrock se da en la siguiente ecuación :

$$k_{q1} = hf_l \left(y_l(t) + \sum_{i=1}^{q-1} b_{qi} k_{i1} \right) + hc_q \left(\frac{\partial}{\partial y_l} f_l \left(y_l(t) + \sum_{i=1}^{q-1} c_{qi} k_{i1} \right) \right) k_{q1} \quad (2.38)$$

Nótese que la ecuación (2.38) es recursiva pues el cálculo de k_{q1} es una función de k_{q1} . Un ejemplo particular de la ecuación de Rosenbrock es el método de Calahan¹²² de orden tercero.

Tabla 2.2. Coeficientes del método de Runge-Kutta-Feldhberg†.

Coeficientes a_i de la función incremento						
	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6
ord. 4°	0.1157	-	0.5489	0.5353	-0.2000	-
ord. 5°	0.1185	-	0.5190	0.5061	-0.1800	0.0036

Punto de cálculo de la derivada	
k_1	y
k_2	$y + h \quad 0.1157 k_1$
k_3	$y + h (\quad 0.0937 k_1 + 0.2812 k_2)$
k_4	$y + h (\quad 0.8794 k_1 - 3.2772 k_2 + 3.3210 k_3)$
k_5	$y + h (\quad 2.0324 k_1 - 8.0000 k_2 + 7.1735 k_3 - 0.2059 k_4)$
k_6	$y + h (-0.2963 k_1 + 2.0000 k_2 - 1.3817 k_3 + 0.4530 k_4 - 0.275 k_5)$

† Se ha expuesto el método omitiendo el valor de la variable dependiente con el que debe calcularse la derivada, por lo tanto las fórmulas dadas solo permiten integrar sistemas autónomos, es decir aquellos para los que no dependen sus derivadas explícitamente del tiempo. Este es el caso de las ecuaciones diferenciales de la Cinética Química.

3.2.4.2.3. Métodos multipaso.¹¹¹

Los métodos multipaso hacen uso del valor de la función y de su primera derivada en los instantes 't, t-h, t-2h, ..., t-(k-1)h y t-kh' para calcular el valor de la función en el instante 't+h'. La estimación de $y(t+h)$ se basa en dos procesos: La predicción del nuevo

punto y la corrección. En el primer proceso se calcula un polinomio de interpolación a partir de las 'k' soluciones previamente obtenidas y se extrapola su valor para el instante 't+h'. La solución obtenida, $y_{(0)}$, se acerca a su verdadero valor mediante un proceso iterativo; es el proceso de corrección. Este último genera el conjunto de aproximaciones $y_{(1)}$, $y_{(2)}$, $y_{(3)}$... $y_{(m)}$, finalizando el proceso cuando $\|y_{(m)} - y_{(m-1)}\| < \epsilon$, siendo ϵ una cantidad arbitrariamente pequeña. El orden del método multipaso viene dado por 'k', el cual indica el número de puntos que suministran información en el proceso de predicción.

Supongamos que disponemos de 'k' valores de la función integrada en los instantes $\{t_{n-1}, t_{n-2} \dots t_{n-k}\}$ en donde $t_{i+1} - t_i = h$ para todo 'i'. Los valores de la función y su primera derivada los almacenamos en el llamado vector de predicción y_{n-1} , donde por comodidad hemos eliminado el subíndice que refiere la ecuación diferencial. La forma de este vector es:

$$y_{n-1} = \{y_{n-1}, y_{n-2}, y_{n-3} \dots y_{n-k}, h y_{n-1}, h \dot{y}_{n-2}, h \dot{y}_{n-3} \dots h \dot{y}_{n-k}\} \quad (2.39)$$

Dónde el subíndice de cada componente se refiere respectivamente a los valores de la función y su primera derivada calculada en los instantes $t_{n-1}, t_{n-2}, \dots, t_{n-k}$. El punto '.' situado encima de la variable significa primera derivada.

El fin del algoritmo es determinar el valor de y_n en t_n . Una vez se ha calculado este valor lo almacenaremos en el vector $y_{n(0)}$, o vector de corrección, dado por:

$$y_{n(0)} = \{y_{n(0)}, y_{n-1}, y_{n-2} \dots y_{n-k+1}, h y_{n(0)}, h \dot{y}_{n-1}, h \dot{y}_{n-2} \dots h \dot{y}_{n-k+1}\} \quad (2.40)$$

Nótese que el subíndice del vector y referencia el valor de la variable independiente hasta dónde ha llegado la integración y el subíndice entre paréntesis referencia la iteración de corrección efectuada. El proceso de predicción viene dado por la siguiente premultiplicación:

$$y_{n(0)} = \mathbf{B} y_{n-1} \quad (2.41)$$

Dónde la matriz \mathbf{B} recibe el nombre de matriz predictora y su estructura general es la siguiente:

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} \alpha_1 & \alpha_2 & \dots & \alpha_k & \beta_1 & \beta_2 & \dots & \beta_k \\ 1 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & \dots & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \gamma_1 & \gamma_2 & \dots & \gamma_k & \delta_1 & \delta_2 & \dots & \delta_k \\ 0 & 0 & \dots & 0 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 1 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & \dots & 1 \end{pmatrix} \quad (2.42)$$

En la matriz **B** las letras griegas representan constantes. Cada método difiere en el valor de dichas constantes. Si se desarrolla la ecuación matricial (2.41) teniendo en cuenta (2.42) se llega a las siguientes expresiones:

$$y_{n(o)} = \sum_{i=1}^k (\alpha_i y_{n-i} + \beta_i h \dot{y}_{n-i}) \quad (2.43)$$

$$h \dot{y}_{n(o)} = \sum_{i=1}^k (\gamma_i y_{n-i} + \delta_i h \dot{y}_{n-i}) \quad (2.44)$$

Las ecuaciones anteriores proporcionan una estimación del valor de la función y de su primera derivada en el instante t_n . De forma general la corrección se lleva a cabo mediante la siguiente ecuación:

$$\mathbf{y}_{n(m+1)} = \mathbf{y}_{n(m)} + \mathbf{c}G(\mathbf{y}_{n(m)}) \quad (2.45)$$

Dónde el subíndice 'm' hace referencia a la iteración de corrección en curso. El vector **c** posee unas componentes que difieren para cada uno de los diferentes algoritmos de predicción-corrección. Este vector se multiplica por la cantidad escalar *G*, que se evalúa según la siguiente ecuación:

$$G(\mathbf{y}_{n(m)}) = -h \dot{y}_{n(m)} + hf(y_{n(m)}) \quad (2.46)$$

Aquí *f* es la expresión utilizada para la primera derivada y *G* el valor de la diferencia entre el valor estimado y verdadero de la primera cantidad.

Al igual que los métodos de paso sencillo, los métodos de predictor-corrector pueden clasificarse como implícitos o explícitos. Se denominan explícitos a aquellos en que $\mathbf{c}=\mathbf{0}$ y, en caso contrario, implícito. Los métodos explícitos no se usan en la práctica debido a que son poco estables.

Por último, hay que mencionar que este tipo de algoritmos requiere el suministro del valor de los primeros 'k' valores de la función integrada. Estos se calculan mediante un método de paso sencillo, usualmente un método de Runge-Kutta con el mismo error de truncamiento que el método multipaso utilizado. Este sólo necesita el conocimiento de los valores iniciales.

Métodos predictor-corrector equivalentes.

Gear ha desarrollado el concepto de métodos equivalentes. Según su definición, dos métodos son equivalentes si sus matrices de predicción, **B**, están relacionadas mediante una transformación unitaria.

Dispongamos de un método cualquiera. Escojamos una matriz no singular **T** y llevemos a cabo la siguiente transformación lineal:

$$\mathbf{a}_{(n)} = \mathbf{T}\mathbf{y}_{(n)} \quad (2.47)$$

Si despejamos \mathbf{y} de (2.47) y substituimos en (2.41) y (2.45) obtendremos un método *equivalente*. dado por las siguientes ecuaciones:

$$\mathbf{a}_{n(o)} = (\mathbf{T}^{-1}\mathbf{B}\mathbf{T})\mathbf{a}_{n-1} = \mathbf{A}\mathbf{a}_{n-1} \quad (2.48)$$

$$\mathbf{a}_{n(m+1)} = \mathbf{a}_{n(m)} + (\mathbf{T}^{-1}\mathbf{c})G(\mathbf{T}^{-1}\mathbf{y}_{n(m)}) = \mathbf{a}_{n(m)} + \mathbf{l}F(\mathbf{a}_{n(m)}) \quad (2.49)$$

Dónde los significados de \mathbf{A} , \mathbf{l} y F pueden deducirse de la comparación del segundo miembro con el tercero de las igualdades (2.48) y (2.49). Cuando se expresa un método multipaso según estas últimas ecuaciones se dice que está en su *forma normal*. Cualquier método está a priori en su forma normal puesto que se puede elegir \mathbf{T} idéntica a la matriz unidad. En tal caso se cumplirá que $\mathbf{A}=\mathbf{B}$. Nótese que las componentes de \mathbf{a} serán, en general, c.l. de los valores de los componentes del vector \mathbf{y} , por lo que pueden tener significados matemáticos muy variados tales como la estimación numérica de derivadas de orden superior de la solución integrada etc.

Dos métodos equivalentes poseen la misma *estabilidad*. Sin embargo existen diferencias entre ellos. Así, usan diferentes fórmulas para cambiar el tamaño del paso y el orden de integración, el tiempo de cálculo es diferente para cada método debido al distinto número de operaciones matemáticas que deben realizar, y como consecuencia, los errores de redondeo son también diferentes. Estas diferencias marcan la eficiencia de unos métodos frente a otros.

Los métodos multipaso mas frecuentemente utilizados son el de Adam-Brashforth, diferencias regresivas (BDF, backward difference methods) y Nordisek. Todos ellos son equivalentes. Finalmente, el método de Gear está relacionado con el método de Nordisek a través de su predictor, pero es mas eficiente que éste en la integración de problemas "rígidos". El algoritmo de Gear ha sido implementado en OPKINE.

3.2.4.2.3.1. Método de Gear. ¹¹¹

Gear ha desarrollado un método de predicción-corrección especialmente adaptado a problemas rígidos. El algoritmo es de orden variable, con valores de 'k' comprendidos entre 2 y 6, y utiliza el predictor de Nordisek ¹²³. Este se expone a continuación.

El método de Nordisek es muy eficiente en las operaciones de cambio de orden y de tamaño de paso. En su forma normal viene definido por las siguientes matrices:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 2 & 3 \\ 0 & 0 & 1 & 3 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{l} = \begin{pmatrix} \frac{3}{8} \\ 1 \\ \frac{3}{4} \\ \frac{1}{6} \end{pmatrix}$$

Obsérvese que la matriz del predictor contiene el triángulo de Pascal. Las combinaciones lineales de los elementos del vector \mathbf{y} conducen a los elementos del vector \mathbf{a} que son estimaciones de derivadas escaladas, es decir multiplicadas por el factor $h^i/i!$, de orden i -ésimo. Si se desarrolla el producto \mathbf{Aa} , se obtiene la fórmula del predictor:

$$a_i = \frac{h^i y_n^{(i)}}{i!} = \sum_{j=i}^{k-1} \binom{j}{i} \frac{h^j y_{n-1}^{(j)}}{j!} \quad (2.50)$$

y si particularizamos para $i=0$ se obtiene:

$$a_0 = y_n = \sum_{j=0}^{k-1} \frac{h^j y_{n-1}^{(j)}}{j!} \quad (2.51)$$

Esta última ecuación es simplemente la fórmula de Taylor, ver ecuación (2.33), truncada en el término 'k', pues recuérdese que $y_n = y(t+h)$ e $y_{n-1} = y(t)$. El método de Nordisek, y por ende el de Gear, está íntimamente relacionado con el método de Taylor, radicando la principal diferencia entre ambos en la forma utilizada para estimar las derivadas: En el primero se estiman numéricamente y en el de Taylor se calculan de forma analítica. En el límite, las estimaciones del corrector deben de coincidir con las calculadas por la fórmula de Taylor.

La relación existente entre los elementos del vector normal \mathbf{a} y el vector \mathbf{y} es la siguiente:

$$s! a_i = h^i y^{(i)} = \sum_{j=1}^{q-1} b_{i-1,j} \Delta_{n-j}^j \quad (2.52)$$

aquí el símbolo Δ tiene el siguiente significado:

$$\Delta_{n-j}^j = \sum_{l=0}^j (-1)^l \binom{j}{l} \dot{y}_{n-l} \quad (2.53)$$

Recuérdese que es subíndice 'n' es el punto hasta el cual ha avanzado la integración. Los coeficientes de la matriz \mathbf{B} se dan en la Tabla (2.2).

La originalidad el método de Gear reside en la forma como corrector tiene en cuenta la variación de la primera derivada de la función a integrar con el valor de las soluciones, tienen menos peso aquellas soluciones que varían mas rápidamente con el tiempo. La fórmula del corrector en su forma normal es :

$$\mathbf{a}_{n(m+1)} = \mathbf{a}_{n(m)} - \mathbf{1} \left(\frac{\partial F}{\partial \mathbf{a}} \mathbf{1} \right)^{-1} F \quad (2.54)$$

donde :

$$F = hf(y_{n+1}) - hy_{n+1}^{(1)} \quad (2.55)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \mathbf{a}}\mathbf{l}\right)_{ij} = -\delta_{ij}f_1 + hl_0\left(\frac{\partial f_i}{\partial y_j}\right) \quad (2.56)$$

Los valores del vector normal de corrección \mathbf{l} para diversos ordenes se dieron en la Tabla (2.3). El significado de las derivadas parciales en el segundo miembro de la ecuación (2.56) puede ser confuso debido a que en desarrollos anteriores se eliminó el subíndice que refería las ecuaciones diferenciales. Estas son siempre la primera derivada de la solución 'i' (f_i) respecto de la variable dependiente 'j', por lo que el término entre paréntesis es el elemento 'ij' de la matriz jacobiana de las primeras derivadas respecto de las soluciones. En esta misma ecuación δ es la delta de Kronecker para los índices citados.

Observemos que el algoritmo de Gear requiere el cálculo de la inversa de la matriz jacobiana en cada paso de integración con el fin de asegurar la convergencia. Esta operación hace el proceso de cálculo lento, sobre todo si el tamaño del sistema es considerable. Si la matriz Jacobiana varía poco con el tiempo el algoritmo no la recalcula hasta que aparece la falta de convergencia en el corrector. Formulado de esta forma el método de Gear es de los mas rápidos conocidos para la resolución problemas rígidos.

Tabla 2.2. Coeficientes de la matriz B.

Derivada	orden					
	1	2	3	4	5	6
1	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2	0.5000	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
3	0.3333	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
4	0.2500	0.9167	1.5000	1.0000	0.0000	0.0000
5	0.2000	0.8333	1.7500	2.0000	1.0000	0.0000
6	0.1667	0.7611	1.8750	2.8333	2.5000	1.0000

Tabla 2.3. Valores del vector l.

	2	3	4	5	6
10	0.6667	0.5454	0.4800	0.4379	0.4082
11	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
12	0.3333	0.5454	0.7000	0.8212	0.9206
13	-	0.0909	0.2000	0.3102	0.4167
14	-	-	0.0200	0.0547	0.0992
15	-	-	-	0.0365	0.0119
16	-	-	-	-	0.0006

El inconveniente principal radica en el comportamiento del error requerido frente al suministrado por el método ¹²⁴. Se ha comprobado que el método de Taylor es mas exacto y que cuando la precisión exigida es alta, el tiempo de cálculo consumido por el algoritmo de Gear tiende al utilizado por el método de Taylor o bien el proceso de corrección no converge.

3.2.5. Algoritmos que incorpora OPKINE para minimizar la suma de cuadrados. ^{91,125,126}

La búsqueda de los mínimos de la función de máxima verosimilitud, S , es complicada. Así, la función puede tener mas de un mínimo ^{127,128} cuando se optimizan simultáneamente las constantes cinéticas y los coeficientes de proporcionalidad señal: concentración. La búsqueda de mínimos en este tipo de superficies nos ha revelado la escasa curvatura respecto de algunos de los parámetros y la presencia de pseudo-mínimos ya comentadas.

Debido a que no existe un algoritmo “ideal” de optimización, se ha dotado al programa de varios métodos de búsqueda y de un algoritmo para evitar los pseudomínimos. El usuario puede asociarlos creando sus propias rutas. Nuestra experiencia en la minimización de esta clase de superficies nos ha demostrado que este proceso no es el cuello de botella de la tarea global, sino que la mayor parte del tiempo de cálculo se consume en la integración de la función. Así, pese a las dificultades inherentes a la minimización, la elección del algoritmo no resulta tan crítica como la elección del método de integración.

Los métodos de búsqueda de mínimos, utilizados por el programa, se pueden clasificar en dos grupos: Los métodos de búsqueda directa y los métodos de búsqueda de gradiente.

Los primeros no calculan las derivadas parciales de S respecto de las componentes de \mathbf{p} . Se caracterizan por ser algoritmos rápidos pero poco eficientes en la localización exacta de mínimo. OPKINE incorpora los siguientes algoritmos de búsqueda directa *Rosenbrock*, *Simplex* y *Monte-Carlo*.

Los métodos de gradiente evalúan las derivadas. Consumen mas tiempo en cada iteración, pero localizan de forma más exacta los mínimos que los métodos anteriores. OPKINE incorpora un algoritmo de búsqueda general que puede particularizarse en los algoritmos de *Marquadt* o de *Gauss-Newton*, y el popular algoritmo de *Davidon*, *Fletcher* y *Powell*. Exponemos a continuación los fundamentos de cada uno de los métodos citados.

3.2.5.1. Métodos de búsqueda directa.

3.2.5.1.1. Método de Rosenbrock. ¹²⁹

Este algoritmo publicado en 1960 se basa en una rotación de los ejes coordenados dentro de cada iteración de búsqueda. Esta se lleva a cabo de tal forma que uno de los ejes siempre sigue la dirección de la máxima variación estimada. Esta capacidad de “giro” hace que sea un buen algoritmo en la búsqueda de mínimos localizados en valles excéntricos y/o con forma de banana. El algoritmo incorporado es como sigue:

Algoritmo.

i) Partimos de un punto (n)-dimensional, \mathbf{p}_0 . Se escoge un conjunto de 'n' direcciones mutuamente ortonormales $\mathbf{u}_{k(1)}$ y un conjunto de radios de búsqueda, uno por cada dirección, λ_k . Establecemos el índice de 'k', dirección de búsqueda, y 's', contador de iteraciones, iguales a la unidad. Se igualan las variables auxiliares Λ_k a cero.

ii) Conseguimos un nuevo punto \mathbf{p} mediante la siguiente ecuación:

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}_0 + \sum_{i=1}^n \lambda_i \mathbf{u}_{i(s)} \quad (2.57)$$

iii) Se evalúa el valor de $S(\mathbf{p})$. Si $S(\mathbf{p}) < S(\mathbf{p}_0)$, reemplazamos \mathbf{p} por \mathbf{p}_0 y multiplicamos λ_k por 1.3, anotándose un "éxito" para la búsqueda según la dirección 'k'. A continuación sumamos a la variable Λ_k el valor de λ_k y se recomienza el algoritmo desde el punto (ii). En caso contrario se anota un "fracaso" para esa dirección, se divide λ_k por -2 y se prosigue con el punto (iv).

iv) El valor de 'k' se incrementa en una unidad. Si $k > n$ proseguimos con el punto (v), pero en caso contrario desde el (ii).

v) Revisamos en índice de éxitos y de fracasos para cada dirección. Si se ha obtenido al menos un éxito y un fracaso para cada una, se prosigue con el punto (vi). En caso contrario se recomienza el algoritmo desde el punto (ii).

vi) Si el valor de $S(\mathbf{p})$ es aceptable, o bien el contador de iteraciones, 's', es mayor que el número máximo de iteraciones permitidas, finaliza el proceso. En caso contrario se sigue con el punto (vii).

vii) Incrementamos en una unidad el contador de iteraciones 's' y calculamos un nuevo conjunto de direcciones l.i. mediante el siguiente producto matricial:

$$\mathbf{u}^* = \mathbf{u}_{(s)} \mathbf{D} \quad (2.58)$$

Dónde \mathbf{D} es una matriz triangular inferior cuyos elementos son $d_{ij} = \Lambda_i$. Estos nuevos vectores contienen información sobre las direcciones medias de máxima variación.

viii) Se ortogonalizan las direcciones obtenidas \mathbf{u}^* mediante el método de *Gram-Schmidt*. Como resultado obtenemos un nuevo conjunto de direcciones, $\mathbf{u}_{(s)}$. Se igualan las variables auxiliares Λ_k a cero y se reinicia el algoritmo desde la etapa (ii).

3.2.5.1.2. Método de Monte-Carlo. ¹²³

Se denominan métodos de "Monte-Carlo" a aquellos algoritmos que hacen intervenir de alguna manera números aleatorios. Son algoritmos meramente exploratorios que se basan en el cálculo del valor de la función en un gran número de puntos dentro del dominio de búsqueda. Son ineficientes en la localización del mínimo, pero se aproximan con

rapidez a la zona donde deben de empezar su trabajo otros algoritmos mas exactos. El algoritmo que a continuación se expone se conoce como el “método del camino aleatorio”:

Algoritmo.

i) Inicializamos el contador de iteraciones con $s = 1$. Una vez seleccionado un punto de partida, \mathbf{p}_0 , se calcula el valor de la función, $S(\mathbf{p}_0)$ y elegimos un radio de búsqueda de valor λ .

ii) Generamos un conjunto de ‘n’ números aleatorios, \mathbf{r} , distribuidos uniformemente en el intervalo $[-1..1]$. Tras normalizar el vector \mathbf{r} , calculamos un nuevo punto mediante la siguiente ecuación:

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}_0 + \lambda \mathbf{r} \quad (2.59)$$

iii) Se evalúa el valor de la función en el nuevo punto $S(\mathbf{p})$. Si $S(\mathbf{p}) < S(\mathbf{p}_0)$ reemplazamos el \mathbf{p}_0 por \mathbf{p} .

iv) Incrementamos en una unidad el contador de iteraciones ‘s’.

v) Si $S(\mathbf{p})$ es lo suficientemente pequeño o se ha alcanzado el número máximo permitido de iteraciones, finaliza el algoritmo.

vi) Si en las iteraciones realizadas de forma consecutiva disminuye el valor de la función, dividimos el radio de búsqueda λ por 2.

vii) Recomendamos el algoritmo en el punto (ii).

3.2.5.1.3. Método Simplex.

Bajo el nombre de Simplex se conocen dos tipos de algoritmos. El desarrollado en la década de los cuarenta, calcula el valor mínimo de una función *lineal* sujeta a un cierto conjunto de restricciones también lineales. Este algoritmo es ampliamente usado en el campo de la Investigación de Operaciones, Economía, Ciencias Sociales, etc..El segundo método Simplex fue desarrollado originalmente por *Spendley et. col.* ¹³⁰ y fue generalizado mas tarde por *Nelder et col.* ¹³¹. Este lleva a cabo la búsqueda no restringida del mínimo de una función no lineal. Ambos algoritmos toman su nombre del ente matemático *simplex* que es una figura formada por ‘n+1’ puntos en un espacio (n)-dimensional, en cuyos vértices se calculan los valores de la función S .

La idea básica del algoritmo es comparar el valor de la función en estos vértices y aproximar el simplex, mediante un proceso iterativo, hacia el mínimo. El simplex se “mueve” mediante tres tipos de procesos conocidos como reflexión, contracción y expansión.

Algoritmo.

El algoritmo comienza escogiendo ‘n+1’ puntos en un espacio (n)-dimensional $\{\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3, \dots, \mathbf{p}_n, \mathbf{p}_{n+1}\}$ que definen el conjunto de vértices. A continuación, calculamos el valor de la función en cada uno de ellos y determinamos en cual la función

es máxima, y en cual mínima. A estos vectores los denominaremos \mathbf{p}_{\max} y \mathbf{p}_{\min} . Seguimos hallando la posición del centroide del Simplex, \mathbf{p}_o , mediante la ecuación :

$$\mathbf{p}_o = \frac{1}{n} \sum_{i=\max}^{n+1} \mathbf{p}_i \quad (2.60)$$

Obsérvese que el punto de valor máximo de la función queda excluido en la evaluación del centroide. Reflejamos \mathbf{p}_{\max} según la dirección marcada por dicho punto y el centroide para obtener un nuevo punto, \mathbf{p}_r , cuyo valor de S sea menor. La condición matemática de la reflexión es:

$$\mathbf{p}_r = (1 + \alpha_r)\mathbf{p}_o - \alpha_r \mathbf{p}_{\max} \quad (2.61)$$

Dónde el parámetro de reflexión, α_r , viene definido por la siguiente ecuación :

$$\alpha_r = \frac{\|\mathbf{p}_o - \mathbf{p}_r\|}{\|\mathbf{p}_o - \mathbf{p}_{\max}\|} \quad (2.62)$$

Esta operación ha generado un nuevo vértice, en el cual se calcula $S(\mathbf{p}_r)$. Tal valor cumple alguna de las siguientes condiciones, en función de las cuales se ejecutará el movimiento oportuno:

i) En primer lugar puede ocurrir que $S(\mathbf{p}_{\min}) < S(\mathbf{p}_r) < S(\mathbf{p}_{\max})$. En este caso se elimina \mathbf{p}_{\max} del simplex y se integra \mathbf{p}_r . Se continúa el algoritmo con una nueva reflexión.

ii) Puede ocurrir que $S(\mathbf{p}_r) < S(\mathbf{p}_{\min})$. En este caso es posible que en la dirección encontrada disminuya aún mas la función. Se procede a la *expansión* del simplex según la ésta. Para ello se halla un nuevo vértice, \mathbf{p}_e , según la ecuación :

$$\mathbf{p}_e = \alpha_e \mathbf{p}_r - (1 - \alpha_e) \mathbf{p}_o \quad (2.63)$$

ahora el parámetro de expansión, α_e , se calcula mediante la ecuación :

$$\alpha_e = \frac{\|\mathbf{p}_e - \mathbf{p}_o\|}{\|\mathbf{p}_r - \mathbf{p}_o\|} \quad (2.64)$$

Nuevamente, si $S(\mathbf{p}_e) < S(\mathbf{p}_{\min})$, se elimina \mathbf{p}_{\max} del simplex, se integra a \mathbf{p}_e y comenzamos una nueva reflexión. Si $S(\mathbf{p}_e) > S(\mathbf{p}_{\min})$, se integra \mathbf{p}_r en lugar de \mathbf{p}_e y se comienza una nueva reflexión.

iii) Por último, puede ocurrir que $S(\mathbf{p}_r) > S(\mathbf{p}_i)$ excepto para $i = \max$ o incluso que $S(\mathbf{p}_r) > S(\mathbf{p}_{\max})$. En este caso se integra \mathbf{p}_r y se procede a la *contracción* del simplex. Al igual que en (ii), la contracción genera un nuevo vértice, \mathbf{p}_c , que se genera mediante :

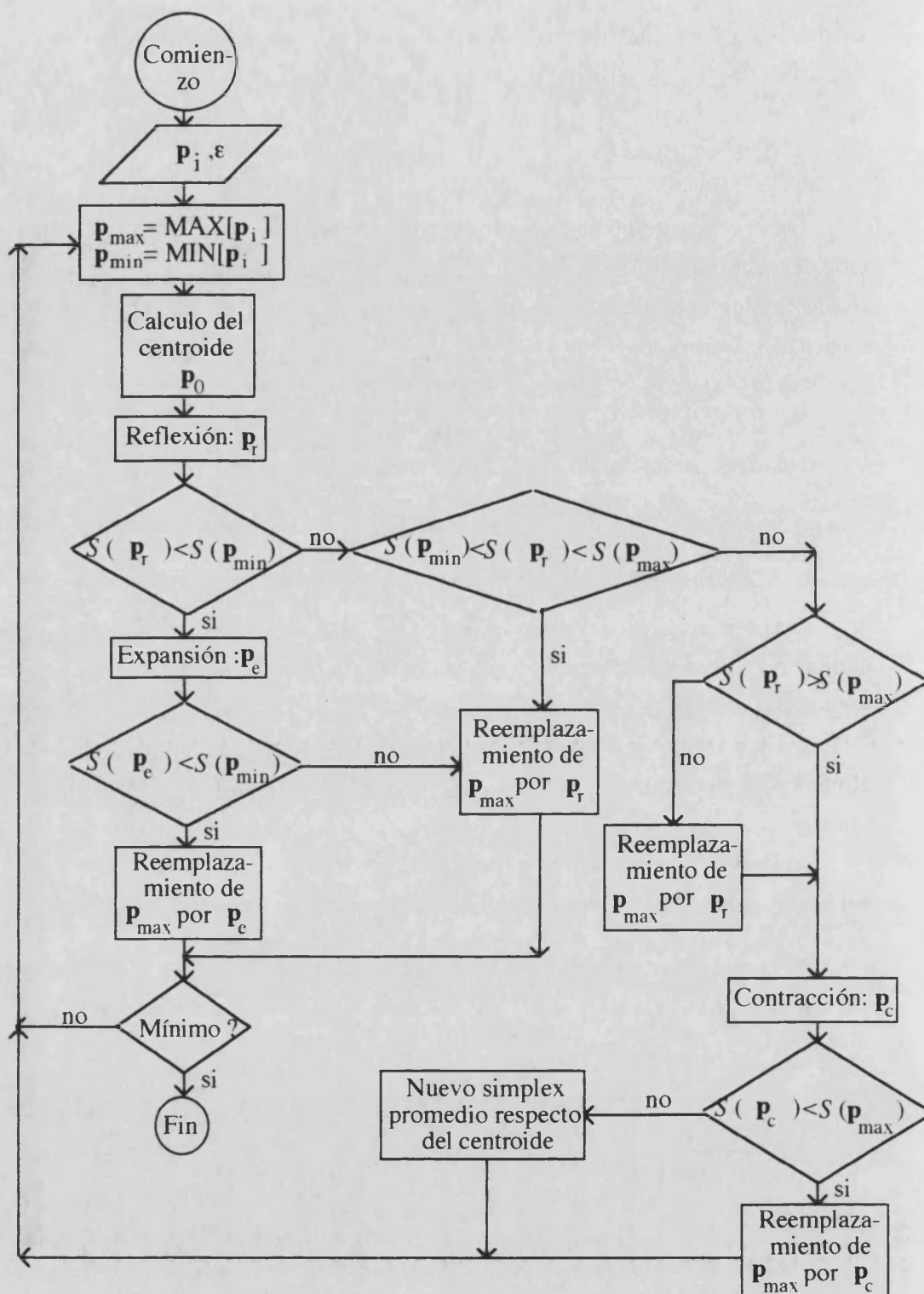


Figura 2.4. Diagrama de flujo del proceso de minimización utilizando el algoritmo Simplex. Los procesos de expansión, reflexión, contracción y promedio del simplex se explican en el texto.

$$P_c = \alpha_c P_{max} + (1 - \alpha_c) P_0 \tag{2.65}$$

donde el parámetro de contracción, α_c , viene dado por la ecuación :

$$\alpha_c = \frac{\|\mathbf{p}_c - \mathbf{p}_o\|}{\|\mathbf{p}_r - \mathbf{p}_o\|} \quad (2.66)$$

Si se cumple que $S(\mathbf{p}_c) < \text{MIN}\{S(\mathbf{p}_r), S(\mathbf{p}_{\max})\}$ se elimina el valor mas grande del par precedente, se integra \mathbf{p}_c y continuamos con una nueva reflexión. En caso contrario se excluye el vértice de valor máximo y se genera un nuevo simplex mediante la siguiente ecuación :

$$\mathbf{p}_i \leftarrow \frac{1}{2} \{\mathbf{p}_i + \mathbf{p}_{\min}\} \quad (2.67)$$

Donde la flecha significa “reemplazar por”. El algoritmo finaliza cuando la desviación tipo de los vértices respecto del centroide es menor que un valor pequeño previamente establecido. En la Figura (2.4) se muestra el diagrama de flujo del proceso.

Se han descrito varios inconvenientes del método Simplex. Los mas importantes son: i) Después de una reflexión puede ocurrir que los ‘n+1’ vértices sólo definan ‘n-1’ direcciones independientes, lo que frena el movimiento del simplex hacia el mínimo. ii) El simplex puede moverse en una trayectoria periódica o cuasi-periódica, lo que impedirá que se alcance el mínimo o que el avance sea muy lento. iii) Como otros métodos de búsqueda directa es ineficiente en las proximidades del mínimo.

3.2.5.3. Métodos de búsqueda por gradiente.

3.2.5.3.1. Introducción.

Se engloban en esta definición todos aquellos algoritmos que hacen uso del gradiente de la función S . Son mas eficaces que los de búsqueda directa previamente citados y todos ellos tienen naturaleza recursiva. Se clasifican en tres grandes grupos:

i) Aquellos que usan solamente la información del gradiente para alcanzar el siguiente punto. A este grupo se pertenecen, entre otros, el método del descenso mas abrupto (*Steepest Descent Method*) y el método de *Fletcher-Reeves*¹³². OPKINE no incorpora ninguno de ellos.

ii) Métodos cuasi newtonianos. Estos hacen uso de las propiedades de curvatura de la superficie en conjunción con la información del gradiente para hallar el siguiente punto. Son mas eficaces que los anteriores. Podemos citar en este grupo los métodos de *Newton-Raphson*, *Gauss-Newton* y *Marquadt*. OPKINE, en su versión 1, incorpora todos estos métodos a excepción del de *Newton-Raphson*.

iii) Métodos métricos. Estos algoritmos se caracterizan porque en cada iteración hallan un punto, situado en un hiperesferoide centrado en el actual punto de búsqueda, tal que el valor de la función es mínimo. A este conjunto pertenece los métodos de *Davidon-*

Fletcher-Powell (DFP) y de *Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno* (BFGS), incorporados en el programa.

Estos algoritmos presentan diversos inconvenientes. La evaluación del gradiente, cuando se utilizan métodos numéricos, consume mucho tiempo de cálculo, por lo que son mas lentos en cada movimiento que los métodos de búsqueda directa. Por contra, realizan menos movimientos puesto que son mas eficaces. Puede ser que el gradiente de la función, o de alguna de sus componentes, no esté definido. Por último, el gradiente es una propiedad local, por lo que la dirección de máxima variación no coincide, excepto en las proximidades de mínimo, con la dirección marcada por la recta que une el mínimo con el punto donde se evalúa el gradiente.

3.2.5.3.2. Cálculo del gradiente.

Aquel vector cuyas componentes son las derivadas parciales de la función objetivo respecto de las variables independientes es el que definimos como gradiente de dicha función. El programa OPKINE calcula el gradiente de la función de mínimos cuadrados, S , mediante la siguiente la expresión :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p_s}\right) = 2 \sum_{i=1}^m w_i F_i \left(\frac{\partial F_i}{\partial p_s}\right) = -2 \sum_{i=1}^m w_i (A_i - \alpha_i) \left(\frac{\partial \alpha_i}{\partial p_s}\right) \quad (2.67)$$

La forma de calcular el gradiente depende de quien sea la variable p_s . Se pueden distinguir dos casos: Aquel en que p_s es uno de los parámetros ρ o ϵ , o aquel en que p_s es un coeficiente de velocidad.

En primer caso el gradiente se calcula de forma analítica. Teniendo en cuenta que se minimiza la función respecto de los logaritmos decimales de las variables, las componentes del gradiente vendrán dadas respectivamente por:

$$\nabla S_\rho = \left(\frac{\partial S}{\partial \log \rho}\right) = -2 \ln(10) \rho \sum_{i=1}^m w_i F_i \quad (2.68)$$

$$\nabla S_{\epsilon_s} = \left(\frac{\partial S}{\partial \log \epsilon_s}\right) = -2 \ln(10) \epsilon_s \sum_{i=1}^m w_i c_{si} F_i \quad (2.69)$$

puesto que las concentraciones molares no son función de los coeficientes de proporcionalidad. En ecuaciones anteriores 'ln' y 'log' son los operadores logaritmo neperiano y logaritmo decimal, c_{st} la concentración molar del componente 's' en el instante 't'.

Las derivadas respecto de los logaritmos de coeficientes de velocidad y de las concentraciones iniciales de los reactantes deben calcularse mediante métodos numéricos debido a que la función S no es explícita en las citadas variables. Las componentes del gradiente vendrán dadas en general por :

$$\nabla S_{p_s} = \left(\frac{\partial S}{\partial \log p_s} \right) = -2 \sum_{i=1}^m \sum_{l=1}^n F_l \varepsilon_i \left(\frac{\partial c_{il}}{\partial \log p_s} \right) \quad (2.70)$$

OPKINE las calcula las derivadas de las concentraciones molares, c_{il} , mediante la fórmula central de derivación de *Stirling* ¹³³:

$$\frac{\partial c_{il}}{\partial \log p_s} \approx \frac{1}{2h} \left\{ \Delta_{-1}^1 + \Delta_0^1 \sum_{k=2}^M \left(\prod_{j=1}^{k-1} \frac{-j^2}{(2j-1)!} \right) \left(\Delta_{-k}^{2k+1} + \Delta_{-(k-1)}^{2k-1} \right) \right\} \quad (2.71)$$

$$\Delta_i^j = \sum_{k=0}^n (-1)^{k+2} \binom{j}{k} c_{il}(p_1, p_2, \dots, p_s + h(j-s+i), p_{s+1}, \dots, p_n) \quad (2.72)$$

En la última ecuación, el operador Δ es conocido como “diferencia progresiva”. La fórmula recibe el nombre de *central* puesto que calcula valores de la función, igualmente espaciados, a la derecha e izquierda del punto en dónde se desea evaluar la derivada. La exactitud de ésta depende del espaciado, h , y del número de términos, M , utilizados en el polinomio de interpolación. Estos parámetros puede elegirlos el usuario.

3.2.5.3.3. Método de Newton-Raphson.

El algoritmo se expone en esta sección a pesar que no ha sido incorporado en el programa, pues es la base conceptual del método de Newton-Gauss discutido en la próxima sección.

El método de Newton-Raphson aproxima la función objetivo mediante un desarrollo en serie de Taylor truncado en la segunda derivada:

$$\left. \begin{aligned} S &\approx S(\mathbf{p}_o) + \tilde{\nabla}_o \mathbf{S} \mathbf{h} + \tilde{\mathbf{h}} \mathbf{H} \mathbf{h} \\ S &\approx S(\mathbf{p}_o) + \sum_{i=1}^p \left(\frac{\partial S}{\partial p_i} \right)_o h_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^p \left(\frac{\partial^2 S}{\partial p_i \partial p_j} \right)_o \end{aligned} \right\} \quad (2.73)$$

En la última ecuación la tilde (\sim) significa vector fila (o traspuesto) y \mathbf{h} es el vector $\mathbf{p}-\mathbf{p}_o$, siendo \mathbf{p}_o el punto en cuyo entorno se desarrolla en serie la función S . Las expresiones anteriores son idénticas, estando la primera expresada en forma matricial. La matriz \mathbf{H} , el hessiano, contiene las segundas derivadas de la función respecto de las variables \mathbf{p} . \mathbf{H} es real y simétrica.

Cuando se aplica la condición de punto estacionario a la expresión anterior, las derivadas de S conducen a la siguiente ecuación matricial:

$$\nabla S + \mathbf{H} \mathbf{h} = \nabla S \mathbf{H} (\mathbf{p} - \mathbf{p}_o) = \mathbf{0} \quad (2.74)$$

y despejando \mathbf{p} de la ecuación anterior se obtiene:

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}_o - \mathbf{H}^{-1} \nabla S \quad (2.75)$$

en dónde el supraíndice ‘-1’ representa, como es usual, la operación “inversión de la matriz”.

Si S hubiese sido una función cuadrática, el desarrollo en serie habría sido exacto y el vector \mathbf{p} contendría las coordenadas del mínimo. Esta es una propiedad importante del método de Newton-Raphson conocida como *convergencia cuadrática*. Puesto que muchas funciones se comportan como cuadráticas en las proximidades del mínimo, éste convergerá rápidamente en tales entornos.

Normalmente S no será cuadrática por lo que la ecuación (2.75) conducirá a un nuevo punto, de menor valor de S , si nos encontramos en el entorno de convergencia. Si representamos la última iteración realizada por ‘k’, el nuevo punto obtenido en la iteración ‘k+1’ vendrá dado por la siguiente ecuación que muestra la naturaleza recursiva del método:

$$\mathbf{p}^{(k+1)} = \mathbf{p}^{(k)} - \mathbf{H}_{(k)}^{-1} \nabla S_{(k)} \quad (2.76)$$

La última ecuación es la fórmula de Newton-Raphson.

El principal inconveniente de método, que lo hace inaplicable en la práctica, es el cálculo del Hessiano. En el modelo cinético descrito, se necesita evaluar de forma numérica el gradiente, por lo que la evaluación numérica del Hessiano es imprecisa y consume mucho tiempo de cálculo. Además, la calidad “cuadrática” de S es pobre en general por lo que la fórmula de Newton-Raphson debe aplicarse un número considerable de veces. OPKINE utiliza métodos de optimización alternativos que evitan estos problemas.

3.2.5.3.4. Método de Gauss-Newton.

El método de Gauss-Newton está muy relacionado con el de Newton-Raphson. Supongamos que el punto \mathbf{p}_o está relativamente cerca del mínimo. En este caso, desarrollemos el residuo, F_i , en serie y truncamos el mismo en el término lineal:

$$F_i(\mathbf{p}) \approx F_i(\mathbf{p}_o) + \sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial F_i}{\partial p_k} \right)_o h_k \quad (2.77)$$

Substituimos la expresión anterior en S con lo que se obtiene una relación para el caso en que la variación de los residuos sea lineal respecto de los parámetros.

$$S(\mathbf{p}) \approx \sum_{i=1}^m \left(F_i(\mathbf{p}_o) + \sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial F_i}{\partial p_k} \right)_o h_k \right)^2 \quad (2.78)$$

Si se aplica la condición de mínimo a la última expresión se llega al siguiente sistema de ecuaciones:

$$\frac{\partial S}{\partial p_s} \approx 2 \sum_{i=1}^m \left(F_{io} \left(\frac{\partial F_i}{\partial p_s} \right)_o + \sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial F_i}{\partial p_k} \right)_o \left(\frac{\partial F_i}{\partial p_s} \right)_o h_k \right) = 0 \quad (2.79)$$

y reordenando:

$$-\sum_{i=1}^m F_{io} \left(\frac{\partial F_i}{\partial p_s} \right)_o = \sum_{k=1}^n \left(\sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial F_i}{\partial p_s} \right)_o \left(\frac{\partial F_i}{\partial p_k} \right)_o \right) (p_k - p_{ko}) \quad (2.80)$$

El primer miembro de (2.80) simplemente es el el gradiente de S en \mathbf{p}_o dividido por dos y cambiado de signo. En el segundo miembro de la igualdad, el sumatorio extendido sobre el índice 't', es el elemento h'_{sk} de una nueva matriz \mathbf{H}' , por lo que el sumatorio extendido sobre el índice 'k' es la componente 's' del producto matricial $\mathbf{H}'\mathbf{h}$. Estas ideas quedan resumidas en la siguiente ecuación matricial:

$$\frac{1}{2} \nabla S + \mathbf{H}' \mathbf{h} = \mathbf{0} \quad (2.81)$$

y despejando el valor de \mathbf{p} de la última expresión se obtiene la fórmula recurrente de Gauss-Newton:

$$\mathbf{P}^{(k+1)} = \mathbf{P}^{(k)} - \frac{1}{2} \mathbf{H}^{-1}_{(k)} \nabla S_{(k)} \quad (2.82)$$

en donde se ha tenido en cuenta que la variación de la función puede no ser lineal respecto de los parámetros, en cuyo caso se debe llevar a cabo mas de una iteración.

Veamos el significado de la matriz \mathbf{H}' . Para ello calculemos la expresión del elemento 'sk' del Hessiano:

$$\begin{aligned} h_{sk} &= 2 \sum_{i=1}^m \left[\left(\frac{\partial F_i}{\partial p_s} \right) \left(\frac{\partial F_i}{\partial p_k} \right) + F_i \left(\frac{\partial^2 F_i}{\partial p_s \partial p_k} \right) \right] = \\ &= 2 \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial F_i}{\partial p_s} \right) \left(\frac{\partial F_i}{\partial p_k} \right) + 2 \sum_{i=1}^m F_i \left(\frac{\partial^2 F_i}{\partial p_s \partial p_k} \right) = 2(h'_{sk} + h''_{sk}) \end{aligned} \quad (2.83)$$

La última igualdad indica que \mathbf{H}' es la *aproximación de primer orden* del Hessiano. En las proximidades del mínimo, los residuos, F_i , tenderán a cero, por lo que la matriz Hessiana tenderá a la matriz \mathbf{H}' . Vemos que la fórmula de Newton-Gauss se obtiene truncando la fórmula de Newton-Raphson en el término lineal. Al igual que éste, el algoritmo es cuadráticamente convergente.

El algoritmo de Newton-Gauss evita la evaluación del Hessiano a costa de reducir el entorno de convergencia. Necesita calcular la matriz Jacobiana de S , \mathbf{D} . La combinación lineal de los elementos de esta matriz permiten calcular \mathbf{H}' y el gradiente. Los elementos de \mathbf{D} son:

$$\mathbf{D} / d_{ij} = \left(\frac{\partial F_i}{\partial p_j} \right) = - \left(\frac{\partial \alpha_i}{\partial p_j} \right) \quad (2.84)$$

El método de Newton-Gauss presenta ciertos inconvenientes. Si la función S tiene poca curvatura, lo que ocurre frecuentemente con los modelos cinéticos, los elementos de la matriz \mathbf{H}' tienden a cero, por lo que los elementos de la matriz inversa son números muy grandes. De forma simultánea, el gradiente tiende a cero, por lo que el producto de la matriz inversa por este vector conduce a correcciones poco significativas del vector \mathbf{p} , y el algoritmo diverge.

El método de Newton-Gauss ha sido utilizado con éxito en problemas de optimización relacionadas con modelos de equilibrio químico. Así se ha utilizado en la determinación de constantes de equilibrio termodinámicas a partir de medidas de absorbancia¹³⁴ y potenciométricas¹³⁵.

3.2.5.3.5. Método de Marquadt.¹³⁶

El algoritmo de *Marquadt* es una modificación del método de Newton-Gauss que ha sido desarrollada para resolver problemas puntuales que surgen durante el proceso de optimización en superficies muy eleongadas. Estas se caracterizan por poseer un gradiente muy acusado según algunas direcciones y muy poco según otras. En estas condiciones el método de Newton-Gauss busca preferentemente el mínimo según la componente de máximo gradiente, avanzando poco la optimización según las componentes de gradiente pequeño. En una superficie bidimensional se observaría que el avance de la minimización es "zigzageante" y, en consecuencia, poco eficiente. El método de Marquadt se limita a modificar un poco la dirección de búsqueda Newton-Gauss con objeto de acelerar la convergencia del proceso. La fórmula de Marquadt es:

$$\mathbf{p}_{(k+1)} = \mathbf{p}_{(k)} - (\mathbf{H}' - \delta \mathbf{\Lambda})_{(k)}^{-1} \nabla S_{(k)} \quad (2.85)$$

En esta ecuación $\mathbf{\Lambda}$ es una matriz diagonal cuyos elementos son los de la diagonal principal de \mathbf{H}' y δ es un escalar que hacemos disminuir gradualmente a medida que se alcanza el mínimo. Las reglas que rigen la variación de δ son:

- i) Si $S_{(k+1)}(\delta^{(k)}/r) < S_{(k)}$ se divide el valor de δ por un número r .
- ii) Si $S_{(k+1)}(\delta^{(k)}/r) > S_{(k)}$ y $S_{(k+1)}(\delta^{(k)}) < S_{(k)}$ no se modifica el valor de δ .
- iii) Si $S_{(k+1)}(\delta^{(k)}/r) > S_{(k)}$ y $S_{(k+1)}(\delta^{(k)}) > S_{(k)}$ se aumenta el valor de δ hasta que se cumpla la condición (i).

En estas expresiones 'k' hace referencia a la iteración 'k' y 'k+1' a la siguiente. Normalmente, se escoge inicialmente $r=10$ y se disminuye su valor en un orden de magnitud entre dos iteraciones. Se inicia el algoritmo con $\delta = 0.1$.

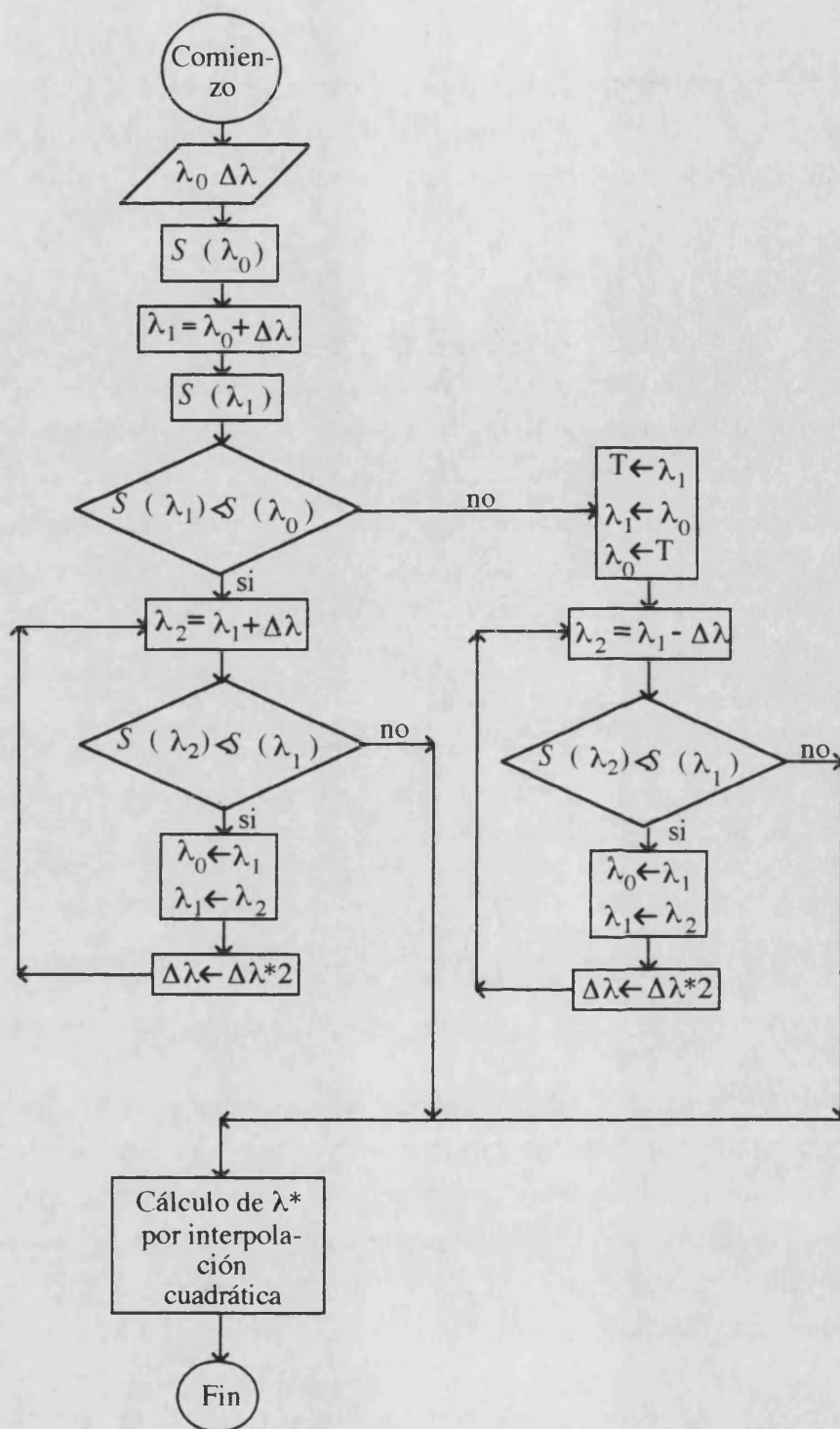


Figura 2.5. Diagrama de flujo del proceso de optimización de λ^* mediante el algoritmo de interpolación cuadrática. El programa OPKINE elige inicialmente el valor de λ igual a 1.0, y como incremento, $\Delta\lambda$, uno igual a 0.5.

3.2.5.3.6. Método de Newton Gauss modificado.

En OPKINE 1 se ha incorporado un algoritmo Newton-Gauss modificado cuya fórmula recurrente se muestra en la siguiente ecuación :

$$\mathbf{p}_{k+1} = \mathbf{p}_k - \lambda_k (\mathbf{H}'_k - \delta_k \mathbf{D}_k)^{-1} \nabla S_k = \mathbf{p}_k - \lambda_k \mathbf{A}_k^{-1} \nabla S_k \quad (2.86)$$

donde δ es el parámetro de Marquadt y λ un escalar.

La evaluación del parámetro λ es muy importante, pues tiene como objeto acelerar la convergencia del algoritmo utilizado. Por ejemplo, se dedujo el valor de λ es 1/2 para el algoritmo de Newton-Gauss, supuesta S lineal. Como casi nunca se cumple esta condición, se debe determinar, en cada iteración, cual es el valor de λ hace mínima la función S en la dirección marcada por el vector $\mathbf{c} = \mathbf{A} \nabla S$. OPKINE lleva a cabo esta tarea mediante un algoritmo de interpolación cuadrática que es una modificación por el propuesto por G.E.P. Box.¹³⁷

Algoritmo de interpolación cuadrática.

La base de este método reside en el cálculo de tres valores de λ tales que $S(\lambda_0) > S(\lambda_1) < S(\lambda_2)$. Conseguida esta condición se interpolan los valores mediante una parábola resolviendo el sistema :

$$S(\lambda_i) = a + b\lambda_i + c\lambda_i^2 \quad \forall i = 0,1,2 \quad (2.87)$$

El valor de λ^* lo calculamos mediante la siguiente relación:

$$\lambda^* = -\frac{b}{2c} \quad (2.88)$$

El método se aplica a la determinación de δ . El programa permite calcular conjuntamente δ y λ , en cuyo caso primero se obtiene δ^* y después λ^* . Esto equivale a buscar una dirección de máximo descenso y posteriormente realizar una traslación según la dirección encontrada. En la Figura (2.5) se muestra el diagrama de flujo del proceso de interpolación cuadrática.

3.2.5.3.7. Métodos de variable métrica.

En esta sección se describen los algoritmos de variable métrica, DFP y BFGS, que incorpora el programa.

El algoritmo DFP fue descrito por primera vez por *Davidon*¹³⁸ y fue mas tarde desarrollado por *Fletcher* y *Powell*^{139,140}, quienes probaron su convergencia para funciones estrictamente cóncavas¹⁴¹. Según la literatura matemática éste es el mejor algoritmo de propósito general que hace uso de gradientes. El algoritmo es:

Algoritmo.

i) Una vez inicializado el contador de iteraciones 'i' a la unidad, se escoge como matriz métrica $\mathbf{A}_{(1)}=\mathbf{I}$ y un punto inicial $\mathbf{p}_{(1)}$ para el que se calcula el valor del gradiente y de la función.

ii) Evaluamos la dirección de búsqueda mediante la relación:

$$\mathbf{c}_{(i)} = -\mathbf{A}_{(i)} \nabla S_{(i)} \quad (2.88)$$

iii) Se calcula el valor óptimo de λ mediante el algoritmo de interpolación cuadrática y se halla un nuevo punto.

$$\mathbf{p}_{(i+1)} = \mathbf{p}_{(i)} + \lambda_{(i)}^* \mathbf{c}_{(i)} \quad (2.89)$$

iv) Si el nuevo punto lo está suficientemente cerca del mínimo se termina el proceso de optimización. En caso contrario se sigue desde (v).

v) Construimos una nueva matriz $\mathbf{A}_{(i+1)}$. Para ello, calculamos el gradiente en $\mathbf{p}_{(i+1)}$ y las siguientes cantidades:

$$\mathbf{q}_{(i)} = \nabla S_{(i+1)} - \nabla S_{(i)} \quad (2.90)$$

$$\mathbf{M}_{(i)} = \lambda_{(i)}^* \frac{\mathbf{c}_{(i)} \mathbf{c}_{(i)}^T}{\mathbf{c}_{(i)}^T \mathbf{q}_{(i)}} \quad (2.91)$$

$$\mathbf{N}_{(i)} = -\frac{(\mathbf{A}_{(i)} \mathbf{q}_{(i)}) (\mathbf{A}_{(i)} \mathbf{q}_{(i)})^T}{\mathbf{q}_{(i)}^T \mathbf{A}_{(i)} \mathbf{q}_{(i)}} \quad (2.92)$$

El nuevo valor de la matriz métrica viene dado por :

$$\mathbf{A}_{(i+1)} = \mathbf{A}_{(i)} + \mathbf{M}_{(i)} + \mathbf{N}_{(i)} \quad (2.93)$$

vi) Tras incrementar en una unidad el valor del contador de iteraciones, se vuelve a comenzar el algoritmo desde (ii).

El método de búsqueda de *Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno* (BFGS)^{142,143,144, 145} es una mejora del algoritmo de DFP. Ambos difieren solamente en la forma de actualizar la matriz métrica, en la etapa (v). La actualización recurre a las siguientes expresiones:

$$a = 1 + \frac{\tilde{\mathbf{q}}_k \mathbf{A} \mathbf{q}_k}{\tilde{\mathbf{c}}_k \mathbf{q}_k} \quad (2.94)$$

$$b = \tilde{\mathbf{c}}_k \mathbf{q}_k \quad (2.95)$$

$$\mathbf{A}_{k+1} = \mathbf{A}_k - \frac{\mathbf{A}_k \mathbf{q}_k \tilde{\mathbf{c}}_k + \mathbf{c}_k \tilde{\mathbf{q}}_k \mathbf{A}_k}{b} + \frac{a(\mathbf{c}_k \tilde{\mathbf{c}}_k)}{b} \quad (2.96)$$

donde a y b son dos escalares y el resto de vectores y matrices tiene su significado usual.

Ambos algoritmos son cuadráticamente convergentes. La matriz \mathbf{A} tiene la importante propiedad de converger sobre la matriz inversa Hessiana conforme se alcanza el mínimo. Las ventajas más importantes que presentan estos métodos son: Su rapidez, pues no necesitan invertir matriz alguna y en virtud de su entorno de convergencia, que es amplio, no suele divergir.

En la bibliografía se suelen citar, además, las siguientes ventajas: Son eficaces para la búsqueda de mínimos en superficies muy elongadas o excéntricas debido a que dos direcciones de búsqueda consecutivas son conjugadas, es decir $\mathbf{c}_{(i+1)}^T \mathbf{A}_{(i)} \mathbf{c}_{(i+1)} = 0$. La estabilidad se explica también porque en la matriz \mathbf{A} se va almacenando la “historia” de la minimización, con lo que aumenta la información sobre la curvatura de la función a medida que avanza el proceso. Se ha comprobado que el algoritmo BFGS es superior al de DFP en la minimización de energías en el campo de la química cuántica.¹⁴⁶

3.2.6. Calidad de los mínimos de la función de la suma cuadrados.

Una vez finalizado el proceso de optimización OPKINE suministra estas informaciones acerca de la calidad del mínimo:

i) R : *Coefficiente de correlación* de la curva. Este parámetro indica el grado en que la respuesta teórica sigue la variación de la respuesta observada. Será próximo a 1 si a cada incremento de A le corresponde un incremento del mismo signo de α .

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^m (A_i - \alpha_i)^2}{\sum_{i=1}^m A_i^2 - \left(\sum_{i=1}^m A_i \right)^2} \quad (2.97)$$

ii) $\chi^2_{(aj)}$: *Estadístico Chi cuadrado de ajuste*. Permite comprobar si la respuesta experimental puede considerarse una muestra del espacio formado por todas las posibles respuestas obtenidas del modelo teórico. El estadístico permite pues juzgar la adecuación de las respuestas observadas al modelo propuesto. En número de grados de libertad de la prueba es ‘ $m-n-1$ ’, donde ‘ m ’ es el número de observaciones y ‘ n ’ el número de parámetros ajustados.

$$\chi^2_{(aj)} = \sum_{i=1}^m \frac{F_i^2}{\alpha_i} \quad (2.98)$$

iii) $m_{(F)}$:Media de los residuos.

$$m_{(F)} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m F_i \quad (2.99)$$

iv) $s_{(F)}$:Desviación tipo de los residuos.

$$s_{(F)}^2 = \frac{1}{m-1} \sum_{i=1}^m (F_i - m_{(F)})^2 \quad (2.100)$$

v) $t_{(F)}$: *t de Student*. La utilizamos comprobar si la media de los residuos es nula.

$$t_{(F)} = \frac{m_{(F)}}{\sqrt{s_{(F)}^2/m}} \quad (2.101)$$

vi) $\chi^2_{(F)}$:Estadístico *Chi-cuadrado de normalidad* de los residuos. Este estadígrafo se ha descrito en la sección 3.2.2.1.

Si se especifican cálculos de gradiente, el programa suministra al final del cálculo: i) El valor de la suma de cuadrados. ii) La norma y componentes del gradiente. iii) Una estimación de la desviación típica de los parámetros:

$$s_{p(i)}^2 = \frac{S}{m-n-1} H_{ii}^{-1} \quad (2.102)$$

En la expresión anterior el significado de la matriz \mathbf{H} varía en función del método de optimización elegido. Para el método de Newton-Gauss $\mathbf{H}=\mathbf{H}'$, mientras que para los métodos de variable métrica $\mathbf{H}=\mathbf{A}$.

3.3. Verificación del modelo.

3.3.1. Introducción.

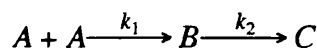
En la sección anterior se expuso la construcción del modelo. La verificación consiste simplemente en comprobar su coherencia interna. Nótese que tanto los algoritmos de minimización¹⁴⁷ como de integración han sido suficientemente contrastados en la bibliografía.

En primer lugar se ha comprobado la exactitud de las respuestas suministradas por el programa. La comprobación se ha efectuado integrando numéricamente un sistema de ecuaciones diferenciales cuyas soluciones se conocen de forma analítica.

Posteriormente se ha verificado el grado de “recuperación de información”. Para ello, se ha generado con el programa una curva de absorbancia frente al tiempo, considerada como exacta, a la que se ha sumado un conjunto de errores distribuidos $N(0,\sigma)$, ajustándose las curvas resultantes. Finalmente, se han comparado los parámetros recuperados de las curvas con los considerados exactos en función del error de la respuesta experimental simulada.

3.3.2. Exactitud.

La verificación de la exactitud se ha llevado a cabo comparando las respuestas del programa con una respuesta conocida de forma independiente y exacta. La respuesta consiste en los grados de avance del modelo cinético presentado en el Esquema (2.2):



Esquema 2.2

A este modelo se le asocia el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales:

$$\begin{aligned} \dot{a} &= -2k_1a^2 \\ \dot{b} &= k_1a^2 - k_2b \\ \dot{c} &= k_2b \end{aligned} \tag{2.103-105}$$

El sistema anterior, expresado en función de los grados de avance, se reduce a :

$$\begin{aligned} \dot{\xi}_1 &= k_1(a_o - 2\xi_1)^2 \\ \dot{\xi}_2 &= k_2(\xi_1 - \xi_2) \end{aligned} \tag{2.106-107}$$

cuyas soluciones son:

$$\begin{aligned} \xi_1 &= \frac{a_o}{2} \left(1 - \frac{1}{f} \right) \\ \xi_2 &= \frac{a_o}{2} \left(1 - \left[1 + ge^{-g} \left\{ \ln(f) + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{i} \frac{g^i f^i}{i!} \right\} \right] e^{-k_2 t} \right) \end{aligned} \tag{2.107-108}$$

donde t es el tiempo de reacción, a_o es la concentración inicial de la especie A y :

$$\begin{aligned} f &= 1 + 2a_o k_1 t \\ g &= \frac{k_2}{2a_o k_1} \end{aligned} \tag{2.109-110}$$

De forma arbitraria se escogieron las siguientes condiciones iniciales: $\{a_0 = 10^{-3}M, k_1 = 1500 M^{-1}s^{-1}, k_2 = 15s^{-1}\}$, el tiempo tope fue $t = 25s$, instante en el que se considera que la reacción prácticamente ha concluido. El tiempo tope de integración debe ser elevado pues el error de propagación aumenta al avanzar ésta. Obsérvese que la solución ζ_2 requiere la evaluación de una suma infinita.

En la Tabla (2.4) aparece la exactitud de la respuesta en función de la exactitud requerida. La respuesta calculada se ha obtenido utilizando el algoritmo de Taylor (el más exacto) de orden y paso variable implementado en el programa. La exactitud se ha hallado según:

$$\delta_n = \log_{10} \left(\frac{1}{p} \sum_{i=1}^p \left| \frac{\zeta_i^{calc} - \zeta_i^{exac}}{\zeta_i^{exac}} \right| \right) \quad (2.111)$$

Tabla 2.4. Número de dígitos significativos obtenidos por el programa OPKINE en el sistema $2A \rightarrow B \rightarrow C$.

δ_n requeridos	δ_n obtenidos †	δ obtenidos ††
8	>8	>8
7	8	8
6	8	7
5	8	6
4	8	5
3	8	4
2	7	3
1	6	2
0	5	1

† Grados de avance. †† Concentraciones molares.

El parámetro δ_n es el número aproximado de cifras exactas suministrada por el programa. En la tabla se muestra también la precisión conseguida cuando se expresan las soluciones en base a concentraciones de los componentes. De los datos se deduce que el número de cifras significativas exactas obtenidas es siempre superior al de las requeridas por lo que el comportamiento del programa se considera satisfactorio.

El comportamiento diverso que presenta la exactitud cuando las soluciones se expresan en función de los grados de avance o bien en función de las concentraciones se entiende cuando se expresan las últimas en función de las primeras:

$$\begin{aligned} a &= a_0 - 2\zeta_1 \\ b &= \zeta_1 - \zeta_2 \\ c &= \zeta_2 \end{aligned} \quad (2.112-113)$$

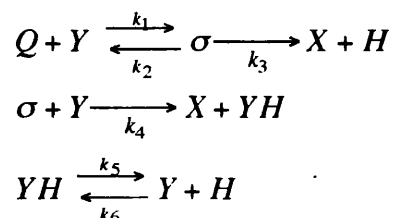
De esta forma, el valor de los grados de avance a los 25s es $\zeta_1=4.93421053 \times 10^{-3}M$ y $\zeta_2=4.93403648 \times 10^{-3}M$, cantidades que difieren en la cuarta cifra decimal. Un pequeño error en la diferencia implica un gran error de la concentración del componente B. La variación de la exactitud relativa de una solución con un cambio de variable es un fenómeno bastante común en análisis numérico.

3.3.3. Recuperación de los parámetros en función de los errores experimentales.

El segundo aspecto que debe verificarse en un programa de optimización, es el grado de recuperación de la información de una respuesta que está sometida a un error experimental. Una medida de la "recuperación" es la distancia que hay entre las variables que mejor ajustan la respuesta experimental y los parámetros considerados como exactos.

En el presente trabajo proponemos el mecanismo mostrado en el Esquema (2.3). Se ha elegido este sistema por diversas razones:

- i) Es similar a los estudiados en la segunda parte de esta memoria.
- ii) Sólo es reductible a condiciones de primer orden cuando hay un gran exceso del reactivo Y. Para dar una idea de la potencia del programa se han elegido concentraciones iniciales estequiométricas de los reactivos Q e Y
- iii) Es moderadamente complejo ya que en el coexisten etapas reversibles e irreversibles, así como procesos unimoleculares y bimoleculares.



Esquema 2.3.

El problema se ha resuelto mediante la técnica de simulación ¹⁴⁸. En primer lugar se han generado 25 puntos de una curva de absorbancia vs. tiempo con ocho o mas cifras exactas. Después se han generado tres conjuntos de números pseudo-aleatorios distribuidos $N(0,\sigma)$ con $\sigma = 10^{-2}$, 10^{-3} y 10^{-6} cada uno de ellos con 25 elementos. La respuesta se ha simulado sumando cada conjunto pseudo-aleatorio a la curva considerada como exacta. Las simulaciones se realizaron por triplicado, minimizándose en cada cálculo la función S respecto de los coeficientes de velocidad.

Los valores citados de σ suministran tres informaciones diferentes. Con los resultados obtenidos del valor mas bajo de σ se puede estimar la eficacia el la localización del mínimo. El valor intermedio simula un escenario en donde el error es similar al encontrado en los experimentos. Para finalizar, el valor mas alto de σ permite obtener

conclusiones sobre el comportamiento del programa en problemas con un alto ruido de fondo.

Se escogieron las siguientes constantes cinéticas: $\{k_1=1000s^{-1}M^{-1}, k_2=1s^{-1}, k_3=10000 s^{-1}M^{-1}, k_4=10s^{-1}, k_5=1000s^{-1}M^{-1}, k_6=0.1s^{-1}\}$. Las concentraciones iniciales fueron: $\{q_0=5 \times 10^{-5} M, y_0=10^{-4} M, \text{nula para el resto de componentes}\}$. Se supuso que el medio no absorbía y se fijaron los coeficientes de absorción molar en $\epsilon_x=9184 \text{ cm}^{-1}M^{-1}$ y el resto nulos. En estas condiciones el sistema es moderadamente rígido, las tapas lentas de reacción son las número 1,5 y 6 y sólo se dispone de información respecto de la variación de la concentración del componente X.

Los parámetros recuperados de los ajustes se exponen en la Tabla (2.5) y la calidad de los mínimos encontrados se da en la Tabla (2.6). Los valores de Tabla (2.5) indican que la recuperación de los parámetros es sensible al error experimental. En primer lugar, se observa una buena recuperación para cotas de error bajas. Para los errores encontrados habitualmente ($\sigma=10^{-3}$) la recuperación es aceptable, determinándose los logaritmos de las variables con un error en la primera y segunda cifra decimal. En este caso los parámetros mejor determinados son los que limitan la velocidad de reacción, que son los de las etapas 1,5 y 6. Por último, si el error afecta a la absorbancia en la segunda cifra decimal, la recuperación de los parámetros es pobre. En este caso se pierde la información asociada al último equilibrio, y también la de la etapa rápida número 4.

En la Tabla (2.6) se presenta la calidad de los mínimos obtenidos. Se observa la esperada disminución simultánea de S y σ , el decrecimiento de la norma del gradiente y la tendencia del coeficiente de regresión a la unidad. Los valores de t y χ indican que la media de los residuos es nula y su distribución normal en todos los casos, por lo que no se observa una variación significativa con el error experimental.

Tabla 2.5.Coordenadas del mínimo de la función S.

error	n	log k ₁	log k ₂	log k ₃	log k ₄	log k ₅	log k ₆
10 ⁻²	1	3.4188 ±0.6†		-0.1839 ±0.5	2.7409 ±0.6	-0.3717 ±0.4	2.5307 ±0.6
	2	3.2264 ±0.6		0.1641 ±1.8	3.6639 ±3	0.3093 ±0.8	5.5881 ±9
	3	3.1324 ±0.4		0.4595 ±1.7	2.6146 ±2	0.7042 ±0.8	2.0421 ±0.5
10 ⁻³	1	3.1029 ±0.1		0.0531 ±0.2	3.0172 ±0.05	0.9384 ±1	3.2196 ±2
	2	2.9729 ±0.1		0.1675 ±0.4	3.0223 ±5	1.4353 ±2	2.8486 ±0.6
	3	2.9936 ±0.06		0.1286 ±0.2	3.0229 ±0.04	1.2186 ±0.7	3.1558 ±0.8
10 ⁻⁶	1	3.0082 ±0.006		0.0784 ±0.04	3.0105 ±0.9	0.9916 ±0.03	2.9999 ±0.03
	2	3.0081 ±0.004		0.0736 ±0.07	3.0079 ±0.001	0.9916 ±0.03	3.0002 ±0.03
	3	3.0081 ±0.003		0.0737 ±0.05	3.0079 ±0.008	0.9919 ±0.03	2.9998 ±0.02

Los errores para todos los parámetros son los dados por la ecuación (2.124).

Tabla 2.6. Calidad estadística de los mínimos.

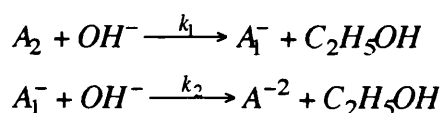
Error	n	S 10 ⁴	∇S 10 ⁵	R	χ _{aj} 10 ⁵	t	χ
σ=10 ⁻²	1	87.8	6.32	0.9969	565	-0.15	5.23
	2	80.1	11.5	0.9972	501	-0.15	7.08
	3	88.0	3.78	0.9967	497	-0.02	6.46
σ=10 ⁻³	1	10.4	0.006	0.99995	6.85	0.10	7.91
	2	7.5	0.685	0.99997	3.94	-0.001	11.40
	3	7.5	23.5	0.99997	3.69	-0.01	4.12
σ=10 ⁻⁶	1	0.0088	0.07	1.00000	0.00	-0.37	5.05
	2	0.0117	0.00	1.00000	0.00	0.06	6.12
	3	0.0075	0.00	1.00000	0.00	-0.02	3.05

3.3.4. Validación del modelo.

La validez del modelo construido se comprueba comparando las respuestas del mismo con las obtenidas de un sistema real. El proceso requiere el conocimiento del mecanismo de reacción de algún sistema, sus respuestas y el valor de sus coeficientes de velocidad.

En la bibliografía se ha descrito la hidrólisis alcalina del adipato de etilo. Esta reacción fue elegida por los siguientes motivos: i) Es un sistema bien conocido que ha sido estudiado por varios investigadores ^{149,150,151}. ii) Los coeficientes de velocidad han sido medidos por varios métodos, lo que permite comparar la metodología OPKINE con otras ya establecidas. iii) La respuesta real del sistema ha sido publicada ¹⁵², lo que no es frecuente en la literatura química.

La hidrólisis del éster ha sido muy estudiada con objeto de comprender como varían los coeficientes de velocidad de las sucesivas hidrólisis de diésteres simétricos provenientes de ácidos dibásicos. La hidrólisis alcalina en medio acuoso transcurre en dos etapas. En la primera se forma el monoéster, que sigue siendo reactivo frente a la base, el cual se transforma en el dianión adipato. El mecanismo de reacción sugerido en la bibliografía es:



Esquema 2.4

donde A₂ es el diéster, A₁⁻ el monoéster y A⁻² el dianión del ácido adípico. La dificultad del tratamiento de datos tiene su origen en la práctica simultaneidad de ambos procesos debido a que ambos coeficientes cinéticos tienen el mismo orden de magnitud, por lo que las curvas de concentración frente al tiempo no se ajustan a un orden concreto.

W.C. Schewemer y A.A.Frost ¹⁵² han desarrollado un método numérico para estudiar este tipo de mecanismos aplicable cuando las concentraciones de reactivos son las estequiométricas. En su artículo siguen la reacción de hidrólisis valorando alícuotas de

una mezcla reactiva tomadas a diversos tiempos, lo que permite conocer la concentración de base en cada instante. Llevaron a cabo la reacción en medio dioxano : agua (25:75 % v/v, 0.2M en KCl) a 25.0°C. Las concentraciones iniciales de adipato de etilo e hidróxido sódico fueron 10^{-2} M y $5 \cdot 10^{-3}$ M.

Tabla 2.7. Coeficientes cinéticos la hidrólisis del adipato de etilo.

Características del mínimo		Coeficientes cinéticos	
S'	$4.8 \cdot 10^{-3}$	$\log k_1$	-1.0674 ± 0.0001
∇S	$3.1 \cdot 10^{-6}$	$\log k_2$	-1.5153 ± 0.0005
R^2	0.999995		
$\chi^2_{(aj)}$	$5.5 \cdot 10^{-4}$	$k_1 100/M^{-1}s^{-1}$	8.563 (8.55 †)
$m(F)$	$-2.5 \cdot 10^{-4}$	$k_2 100/M^{-1}s^{-1}$	3.052 (3.05 †)
$s_{(F)}$	$4.8 \cdot 10^{-3}$		
t	-0.2		
χ^2	14.7		

† Medido por *W.C. Schewemer* y *A.A.Frost*

En la presente trabajo se han ajustado los datos de *W.C. Schewemer* y *A.A.Frost* tomando $\epsilon_{A1} = \epsilon_{A2} = \epsilon_A = \epsilon_{ROH} = 0.0$ y $\epsilon_{OH} = 1.0 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ lo que permite interpretar la respuesta del programa como datos de concentración de hidróxido sódico frente al tiempo, que es la respuesta experimental disponible. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla (2.7). En la Figura (2.6a) se ha representado la respuesta teórica y la ajustada en función del tiempo. En la Figura (2.6b) se muestra la evolución de las concentraciones de los diversos componentes en función del tiempo. Finalmente, en la Figura (2.6c) se expone la evolución de los grados de avance.

Los datos de la tabla indican que el ajuste es correcto. Se ha obtenido un valor pequeño de S , el gradiente prácticamente nulo y el coeficiente de correlación próximo a la unidad. El test 't' indica que es aceptable que la media de los residuos sea nula, y el test χ^2 que los residuos se distribuyan de forma gaussiana. Concluimos que el modelo OPKINE es válido para su utilización en el estudio de mecanismos de reacciones químicas en disolución.

3.4. Dificultades que aparecen en la optimización de modelos no lineales.

A diferencia de los modelos lineales que, frecuentemente, no se necesitan conocer las condiciones iniciales, la optimización de modelos no lineales requiere la determinación exacta de estas cantidades. Si el sistema estudiado no presenta comportamiento caótico, los errores en las concentraciones iniciales de los reactivos se reflejan en una cierta aleatoriedad de los coeficientes de extinción molar optimizados. En el caso de sistemas caóticos, poco frecuentes en las reacciones químicas ordinarias, los pequeños errores cometidos en

la medida de las condiciones iniciales de reacción, se traducen en una variabilidad muy grande de las respuestas observadas, por lo que es en la práctica imposible la interpretación de los parámetros obtenidos de los ajustes.

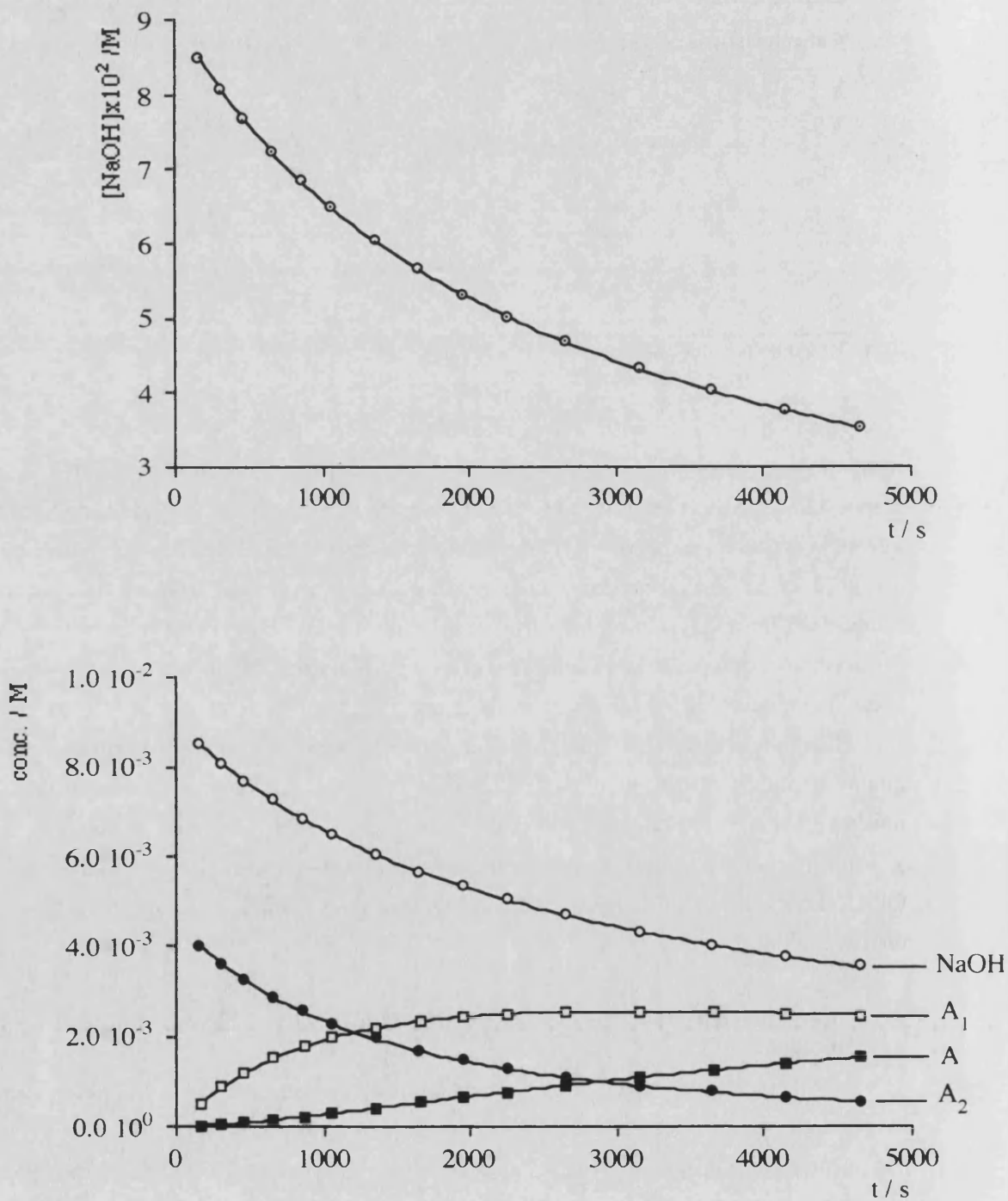


Figura 2.6 a-b. Representación de la respuesta teórica (puntos blancos) y la suministrada por el programa (línea continua) para la hidrólisis del adipato de etilo. En la figura 2.6b se da la representación de la concentración de los componentes. Cada especie se ha señalado sobre su curva.

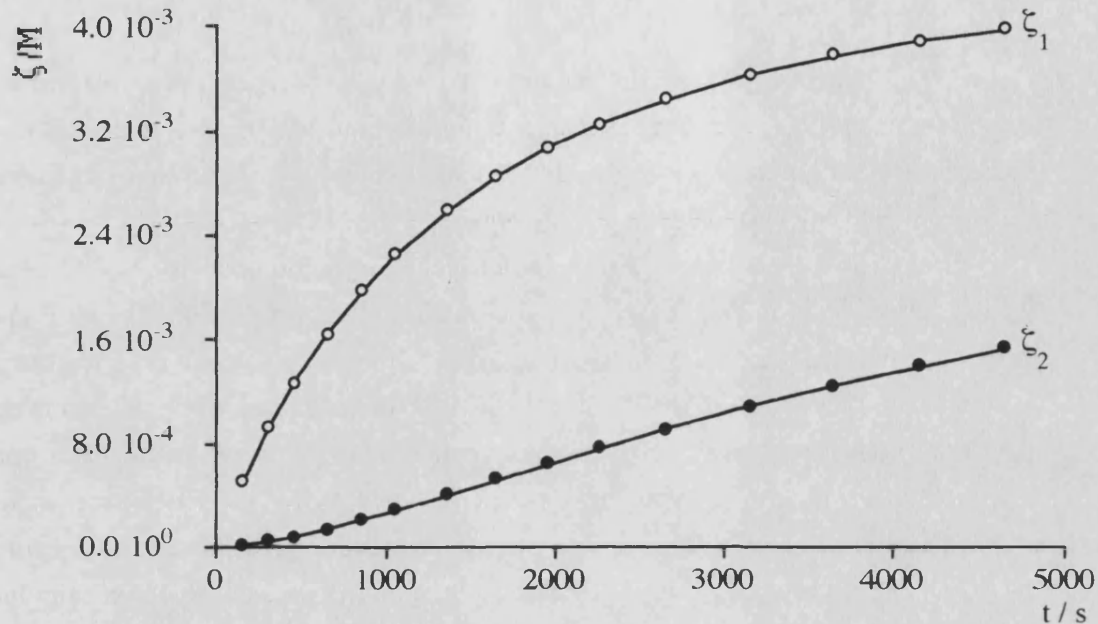


Figura 2.6c. Representación de los grados de avance de cada uno de los procesos que describen la hidrólisis del adipato de etilo. Se observa que el proceso primero, la hidrólisis del diéster, prácticamente termina durante el tiempo de observación. No así la hidrólisis del monoéster, segundo proceso.

Las experiencias se deben diseñar de forma que la respuesta sea sensible a todas las constantes cinéticas. Esto conduce, en muchas ocasiones, a plantear experiencias en las que no haya degeneración de los órdenes de reacción por exceso de reactantes, y a escoger longitudes de onda de observación, en el caso de medidas espectrofotométricas, en donde absorban todos los reactantes en distintas proporciones. Los intervalos de reacción deben elegirse de forma que todos los procesos transcurran hasta un grado de avance significativo.

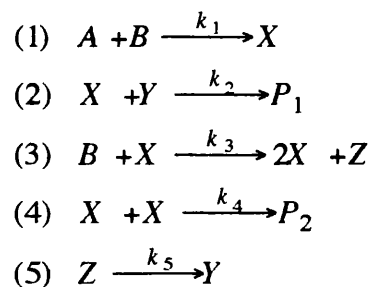
Las optimizaciones no lineales consumen más tiempo de cálculo, lo que está relacionado con la rigidez del sistema. Durante una optimización se calcula el valor de la suma de cuadrados en puntos cuya rigidez puede ser muy diferente, siendo el tiempo de integración sensible a la rigidez. Así, en un ordenador IBM 3090/150E, el tiempo típico que cuesta calcular la función S , oscila entre unas pocas milésimas de segundo en el caso de que el punto sea no rígido a unos pocos segundos en el caso que lo sea. Si se tiene en cuenta que se suele llamar de 2000 a 3000 veces a la función durante la optimización, se comprende la importancia que tiene la rápida integración del sistema de ecuaciones diferenciales.

La versión 2 de OPKINE, que incorpora los métodos de Taylor y de Gear, integra los sistemas de ecuaciones rígidos en un tiempo razonable. Así, el tiempo medio de opti-

mización del sistema mostrado en el esquema (2.3) fue de 200s por curva. Sin embargo, si se tiene en cuenta que la ejecución de estos algoritmos es aproximadamente 200 veces mas lenta en un PC hace que la aplicación de OPKINE en un sistema este de tipo no sea útil.

En la literatura se indica frecuentemente que un sistema rígido puede integrarse rápidamente si se utiliza el algoritmo de *Gear*. Hemos comprobado que la velocidad de integración del citado método es similar a la del algoritmo de Taylor cuando se exige una exactitud elevada de la solución, o bien diverge.

Como ejemplo, citamos la integración del sistema de ecuaciones diferenciales (2.114) derivado del modelo cinético conocido como *Oregonator*^{153, 154} (ver Esquema (2.5)). Este modelo fue desarrollado para explicar el mecanismo de la reacción oscilante de *Belousov-Zhabotinskii*^{155,156,157,158,159,160}. Nótese que en él se han omitido las ecuaciones de las especies A y B, pues, en las condiciones del experimento, estos componentes están en exceso respecto de las especies X, Y y Z y su concentración queda englobada en el valor de los coeficientes cinéticos de pseudo-primer orden de los procesos (1) y (3). Así: $k_1^* = k_1 a_0$ y $k_3^* = k_3 b_0$. Debido a esta simplificación la solución calculada es perfectamente periodica (las oscilaciones del sistema real amortiguadas).



Esquema 2.5

La integración del sistema consumió mas de 10 min de c.p.u. de un IBM 3090-150E tanto al método de Taylor como al de Gear cuando se exigió ocho cifras decimales exactas a la solución. Este tiempo es muy alto por lo que es impracticable la optimización del sistema. Las condiciones iniciales fueron: $\{k_1^* = 0.8 \text{ s}^{-1}, k_2 = 10^9 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}, k_3^* = 4 \times 10^7 \text{ s}^{-1}, k_4 = 480 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}, k_5 = 1 \text{ s}^{-1}, x_0 = z_0 = 0 \text{ M}, y_0 = 10^{-6} \text{ M}\}$. Se integró el sistema entre 0 y 200s, tiempo en el que se desarrolla una oscilación completa. Los resultados se muestran en la Figura (2.7).

$$\begin{aligned}
 \dot{x} &= k_1^* y - k_2 x y + k_3^* x - k_4 x^2 \\
 \dot{y} &= -k_1^* y - k_2 x y + k_5 z \\
 \dot{z} &= k_3^* - k_5 z
 \end{aligned} \tag{2.114}$$

Se necesitan desarrollar nuevos métodos de integración. En la actualidad trabajamos en esta línea tratando de modificar el algoritmo de Taylor para adaptarlo a sistemas rígidos ¹¹⁹. El algoritmo desarrollado está aún en fase de validación y se incorporará, próximamente, en el sistema OPKINE.

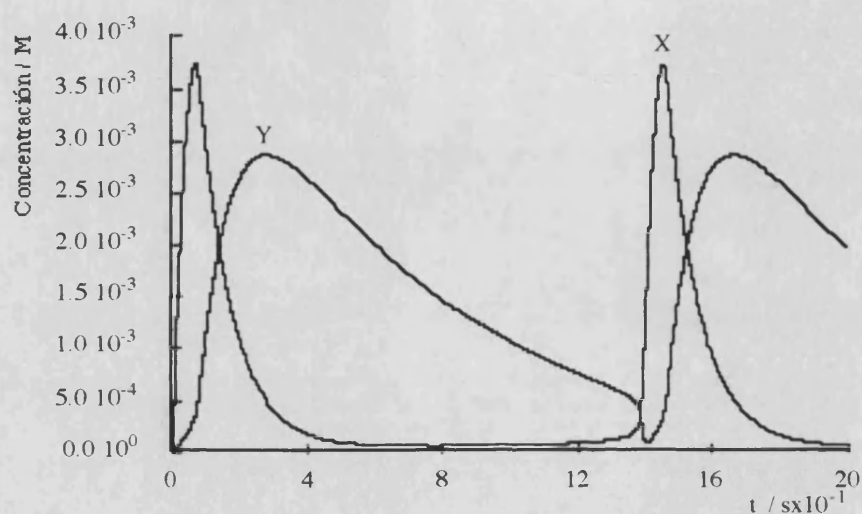


Figura 2.8. Representación de la variación de la concentración en función del tiempo de las especies X e Y mostradas en el Esquema (2.5). Se muestra la variación a lo largo de 200 s, periodo durante el cual el sistema realiza una oscilación completa. Nótese que las oscilaciones *no* son amortiguadas debido a que en el modelo se ha considerado que la concentración inicial de la especie X es infinita.

Capítulo 3.
Bases experimentales.

Capítulo 3.

Bases experimentales.

- 1. INTRODUCCION. 94
- 2. REACTIVOS Y MATERIALES. 94
 - 2.1. Reactivos. 94
 - 2.2. Técnicas instrumentales y materiales. 95
 - 2.2.1. Técnicas instrumentales. 95
 - 2.2.2. Materiales. 95
- 3. LA TECNICA DEL FLUJO DETENIDO. 97
 - 3.1. Introducción 97
 - 3.2. La técnica de mezclado de flujo detenido. 97
 - 3.3 Control de la temperatura. 98
 - 3.4. Obtención de los parámetros iniciales en un sistema de flujo detenido. 99
 - 3.4.1. Determinación de las concentraciones iniciales. 100
 - 3.4.2. Determinación de los tiempos iniciales de reacción. 101
- 4. EXPERIENCIAS REALIZADAS. 102
 - 4.1. Selección del medio de reacción. 102
 - 4.2. Síntesis y caracterización de los productos. 104
 - 4.2.1. Experiencias de separación por cromatografía de capa fina. 104
 - 4.2.2. Separación por cromatografía de capa columna. 108
 - 4.2.3. Experiencias de separación por cromatografía de "flash". 110
 - 4.3. Experiencias que determinaron la estequiometría de la reacción. 114
 - 4.3.1. Diagrama de Job-Foster. 114
 - 4.3.2. Rectas de Beer-Lambert de los reactantes y productos. 116
 - 4.3.2.1. Rectas de Beer-Lambert para el iluro. 116
 - 4.3.2.2. Rectas de Beer-Lambert de las halo-p-benzoquinonas. 116
 - 4.3.2.3. Rectas de Beer-Lambert para los productos. 119
 - 4.3.3. Espectros de r.m.n. de ¹H de mezclas reactivas. 122
 - 4.3.4. Extracciones en medio acuoso del producto secundario. 127
 - 4.4. Experiencias cinéticas. 130
 - 4.4.1. Experiencias preliminares. 130
 - 4.4.2. Experiencias sistemáticas. 134
 - 4.4.2.2 Proceso de inyección. 135
 - 4.4.2.2.1. Limpieza del circuito. 135
 - 4.4.2.2.2. Línea base. 135
 - 4.4.2.2.3. Carga y medición. 136
 - 4.4.2.3. Experiencias con exceso de iluro. 138
 - 4.4.2.4. Experiencias en donde se varió la concentración inicial de cloranilo. 141
 - 4.4.2.5. Experiencias con exceso de iluro deuterado. 143
 - 4.4.2.6. Experiencias en proporciones estequiométricas. 144
 - 4.4.2.7. Experiencias con exceso de tetrahalo-p-benzoquinona. 144

1. INTRODUCCION.

En este capítulo se expone el conjunto de experiencias realizadas cuya finalidad fue, principalmente, la obtención del esquema reactivo. Asimismo se expone que técnicas experimentales fueron empleadas y que materiales y aparatos se utilizaron en la realización de este estudio.

Las experiencias han sido clasificadas en tres grandes apartados de acuerdo con las etapas del análisis cinético realizado: i) El primer grupo de experimentos tuvo como objeto la elección del medio de reacción. ii) Los experimentos del segundo grupo se dirigieron hacia la caracterización de los productos. iii) Del tercero se obtuvo de la estequiometría. iv) Finalmente, el último grupo de experimentos tuvo como objetivo la medida de la velocidad de reacción, magnitud a partir de la cual se pudo establecer un mecanismo de reacción.

2. REACTIVOS Y MATERIALES.

2.1. Reactivos.

Previamente a la realización de cualquier experiencia se controló la pureza de los reactivos utilizados. A continuación se indican que compuestos se usaron, su procedencia y el método que se utilizó para su purificación :

2,4-ciclopentadién-1-ilidéntrifenilfosfonio. El reactivo fue preparado según el esquema reactivo (9) por *C.H.Hall et col.* Se utilizó también iluro suministrado por la casa Aldrich. El compuesto, independientemente de su procedencia, fue purificado por recristalización (x3) en etanol y posteriormente en tolueno. Se comprobó la pureza registrando el espectro i.r. en pastilla de KBr.

Tetradeterio 2,4-ciclopentadién-1-ilidéntrifenilfosfonio. Fue preparado a partir del compuesto hidrogenado por intercambio de H:D en ácido deuteroacético al que se le añadió óxido de deuterio. El grado de deuteración fue comprobado registrando su espectro ^1H r.m.n.. Resultó ser del 85%.

Cloranilo. Fue suministrado por Fluka Chemie AG con una pureza nominal del 99%. El producto comercial fue recristalizado en acetona (x2). Se comprobó su pureza midiendo su espectro i.r. y su punto de fusión que resultó ser $290\pm 1^\circ\text{C}$ (lit. 290°C).

Bromanilo. Fue suministrado por Merck y por Hopkin & Williams con una pureza nominal del 97%. El producto fue recristalizado (x2) en acetona. Se comprobó su pureza registrando su espectro i.r.. El punto de fusión obtenido fue $296\pm 1^\circ\text{C}$ (lit. 296°C).

Iodanilo. Fue sintetizado por *C.D.Hall et al* utilizando el método de *Jackson y Bolton*⁵⁵. El producto fue recristalizado en ácido acético glacial. Se comprobó su pureza registrando su espectro i.r.. El punto de fusión obtenido fue 279 a 281°C (lit. 282°C).

Diclorometano. Se utilizó diclorometano de calidad i.r. suministrado por Panreac. El disolvente se secó añadiendo 25 g de NaOH por litro de disolvente a temperatura ambiente. Después de agitar durante 10 min, la fracción líquida fue decantada, procediéndose a la bidestilación de la misma sobre hidruro cálcico.

Diclorometano deuterado. Se utilizó el producto comercial distribuido por Scharlau cuya riqueza nominal fue del 99.5%.

Gel de sílice. Se utilizó Kiesselgel 60G de Merck en todas las experiencias cromatográficas.

Otros disolventes. Los disolventes utilizados en las experiencias cromatográficas preparativas fueron de grado analítico y no se les sometió a purificaciones adicionales.

2.2. Técnicas instrumentales y materiales.

2.2.1. Técnicas instrumentales.

i) Medidas de absorbancia:

- Espectrofotómetro UV-vis. Cary 219.(Varian).
- Espectrofotómetro Lambda-9. (Perkin-Elmer).
- Espectrofotómetro UV-vis. Uvikon-931 (Kontron) equipado con un termostato Haake D8 y termopar
- Unidad de mezclado de flujo detenido SFA-11. (Hi-Tech).

ii) Espectros infrarrojos.

- Espectrómetro FTIR-1750. (Perkin-Elmer).

iii) Espectros de resonancia magnética nuclear.

- Espectrómetro r.m.n. Bruker 200 MHz.

2.2.2. Materiales.

i) Preparación de las disoluciones.

- Balanza Mettler. Divisiones de 10^{-4} g.
- Jeringa de 500 μ l. (Hamilton).
- Diez matraces aforados de 10 ml. (Proton).
- Dos matraces aforados de 25 ml. (Proton).
- Dos matraces aforados de 50 ml. (Proton).
- Dos matraces aforados de 100 ml. (Proton).
- Dos pipetas de 5 ml. Clase B.

ii) Otros.

- Bala de nitrógeno rectificado 3.0 S.E.O..
- Columna de vidrio para la separación cromatográfica.
- Impulsor neumático para forzar el flujo del eluyente.
- Un kitasatos de 250 ml.
- Embudo con placa filtrante.
- Cinco embudos de decantación.
- pH-metro.
- Una bureta de 50 ml.

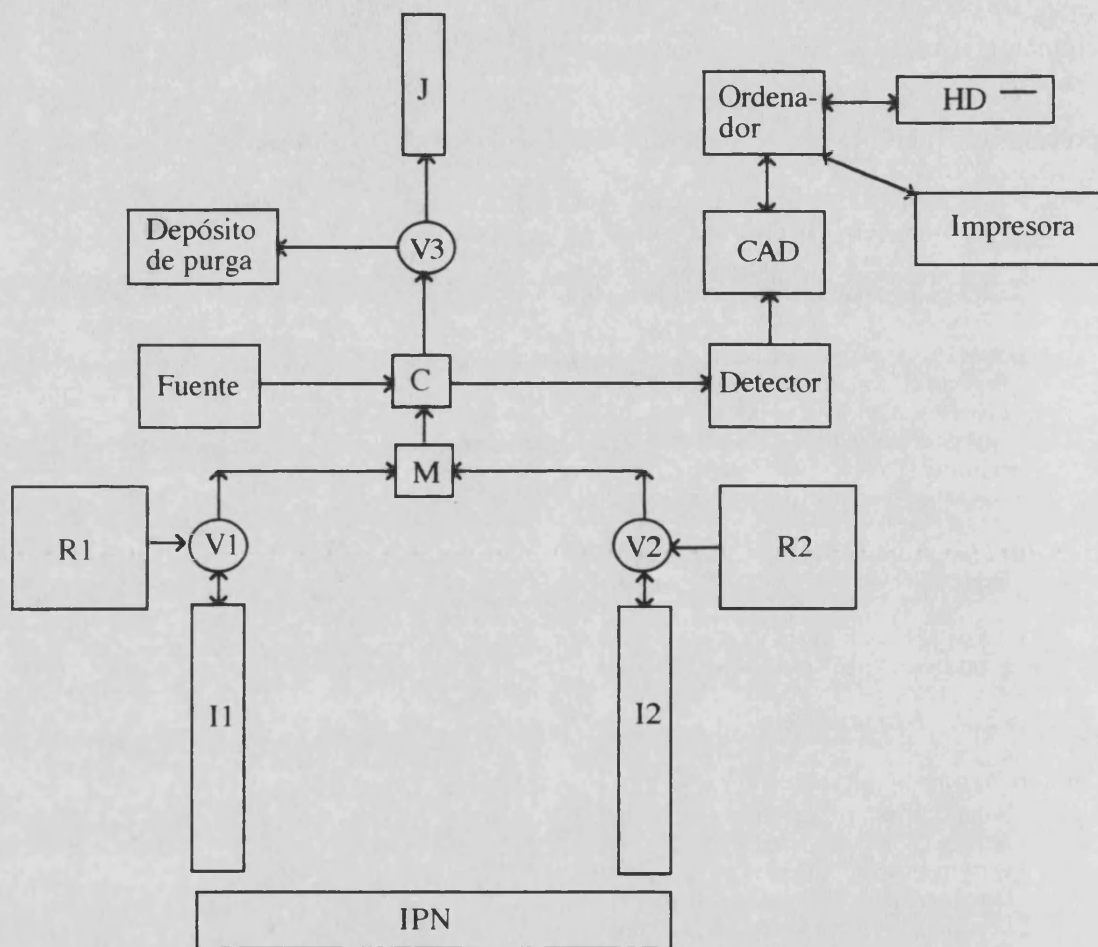


Figura 3.1. Diagrama esquemático de una unidad de flujo detenido. IPN = Impulsor neumático. I1,I2 = Inyectores. R1,R2 = Depósitos con muestras. V1,V2,V3 = Válvulas de admisión y descarga. M = Cámara de mezcla. C = Célula de observación. CAD = Conversor analógico digital. J = Jeringa de parada. HD = Disco duro.

3. LA TECNICA DEL FLUJO DETENIDO.

3.1. Introducción

Las reacciones se clasifican, de acuerdo con su tiempo de vida medio (τ), en muy rápidas ($\tau < 10^{-3}$ s), rápidas (10^{-3} s $< \tau < 10$ s) y lentas ($\tau > 10$ s). Los tiempos de vida medios para la reacción entre el iluro y las tetrahalo-*p*-benzoquinonas en exceso de iluro están comprendidos entre 0.5 y 8s, por lo que estas reacciones son rápidas.

Existen dificultades experimentales en el estudio de este tipo de reacciones que tienen su origen en el tiempo de mezclado y termostatación. Así, el proceso de mezclar las disoluciones de reactivos perfectamente termostatadas en la cubeta del espectrofotómetro dura entre 15s y 30 s. Si la reacción observada posee una vida media inferior a los 10s solamente se observará "el final" de la reacción.

La técnica de flujo detenido ^{161,162} ("stopped-flow") es adecuada para medir reacciones cuyo τ esté comprendido entre 10^{-3} y 10 s. Fue concebida originalmente por *Chance et col.* ¹⁶³ en 1963 como alternativa a las técnicas de flujo acelerado desarrolladas por *Hartridge y Roughton* ¹⁶⁴ en 1923, debido a que estas últimas gastaban gran cantidad de reactivos, inconveniente grave cuando se trabaja en el campo de la cinética enzimática. Posteriormente, fue desarrollada por bioquímicos que trabajaban éste campo ^{165,166,167} y por químicos que trabajaban en el campo de la Cinética Química aplicada al análisis químico. ^{168,169,170,171}

Se han descrito aparatos de flujo detenido cuya sensibilidad es del orden de 0.0001 unidades de absorbancia ¹⁷². Actualmente existen máquinas que a la vez que ejecutan un mezclado rápido comprimen las mezclas isotérmicamente ¹⁷³ de forma que pueden elucidarse mecanismos de reacción estudiando los volúmenes de activación.

3.2. La técnica de mezclado de flujo detenido.

El esquema básico de una unidad de mezclado de flujo detenido se presenta en la Figura (3.1). La unidad consta de dos inyectores, I1 y I2, que toman alícuotas de las disoluciones madre almacenadas en los depósitos R1 y R2. De los inyectores las muestras pasan a la cámara de mezclado M a una velocidad de unos 3 m/s. La cámara de mezclado tiene un diseño especial que hace que las disoluciones provenientes de los canales A y B se mezclen tangencialmente en régimen turbulento. De la cámara M la mezcla reactiva avanza hasta la célula de observación en donde desplaza todo el fluido hacia la jeringa de parada. Cuando esta alcanza su tope posterior, el flujo se detiene repentinamente y en la célula de observación permanece una mezcla reactiva cuyo tiempo de reacción transcurrido es igual a t_r , tiempo que ha tardado en desplazarse desde la cámara de mezclado hasta la célula de observación. Las unidades se diseñan de forma que esta cantidad sea lo

mas pequeña posible, por lo que la cámara de mezcla suele estar adyacente a la célula de observación. Normalmente, el émbolo de la jeringa de parada acciona un interruptor que activa el sistema de toma de datos, lo que permite que todas las curvas medidas posean el mismo origen de tiempos. Una vez medida la evolución del sistema reactivo, cambiando la llave V3 puede vaciarse el contenido de la jeringa de parada en el depósito de purga P. En cada inyección se suele gastar sobre 1-2 ml., de los cuales sólo de 0.05 a 0.1 ml, son utilizados para la observación.

El grado de automatización de los sistemas de flujo detenido es muy variable. La automatización mínima consiste en un ordenador y de un conversor analógico-digital conectados en línea con la salida del fotomultiplicador del sistema de detección, de forma que la información suministrada, consistente en una corriente continua, se almacena de forma numérica para su posterior tratamiento.¹⁷⁴

En los aparatos mas sofisticados, distribuidos comercialmente por firmas europeas y americanas, el grado de automatización es total. El ordenador controla las válvulas de carga (V1 y V2) y la de purga (V3), un mecanismo de inyección neumática y la temperatura de la cámara de observación y de las muestras (generalmente por efecto Peltier).

Algunos aparatos integran células de conductividad que permiten obtener de forma simultánea datos de absorbancia y conductividad. Asimismo, muchos equipos trabajan en condiciones anaerobias.

3.3 Control de la temperatura.

Se controló la temperatura durante las medidas sistemáticas utilizando el montaje que se expone en la Figura (3.2).

Desde un baño es impulsado un fluido que llega hasta la cámara de termostatación (c). En ella se encuentran enrollados dos pequeños tubos de polietileno de 1 mm de diámetro, los canales (a) y (b), que contienen las disoluciones que van ha ser introducidas en la célula en la próxima inyección. Las disoluciones de reactivos alcanzan la temperatura de la experiencia durante su permanencia en (c). De ésta pasan, por los mismos tubos, hasta la célula de observación (o). Un tubo de goma aislado, lleno con el fluido termostático, contiene los canales de inyección y une la célula a la cámara. De ella sale otra conducción que la conecta con la camisa de la célula de observación que se une mediante un tubo similar con la camisa de la célula de referencia. Esta última está unida mediante otro tubo con el baño termostático cerrando el circuito. El motor que tiene el baño hace circular el fluido por todo el circuito continuamente.

La temperatura se registra en dos lugares: En el baño y en la camisa de la célula de observación. En este último punto hay conectado un par termoeléctrico que ofrece la lectura digital de la temperatura en una pantalla de cristal líquido. La diferencia de lecturas

entre ambos puntos es una función de la temperatura de la experiencia. Esta oscila entre $+2^{\circ}\text{C}$ a 273K , $+0.5^{\circ}\text{C}$ a 298K y baja hasta -1°C a 308K en un laboratorio que permanece a 20°C .

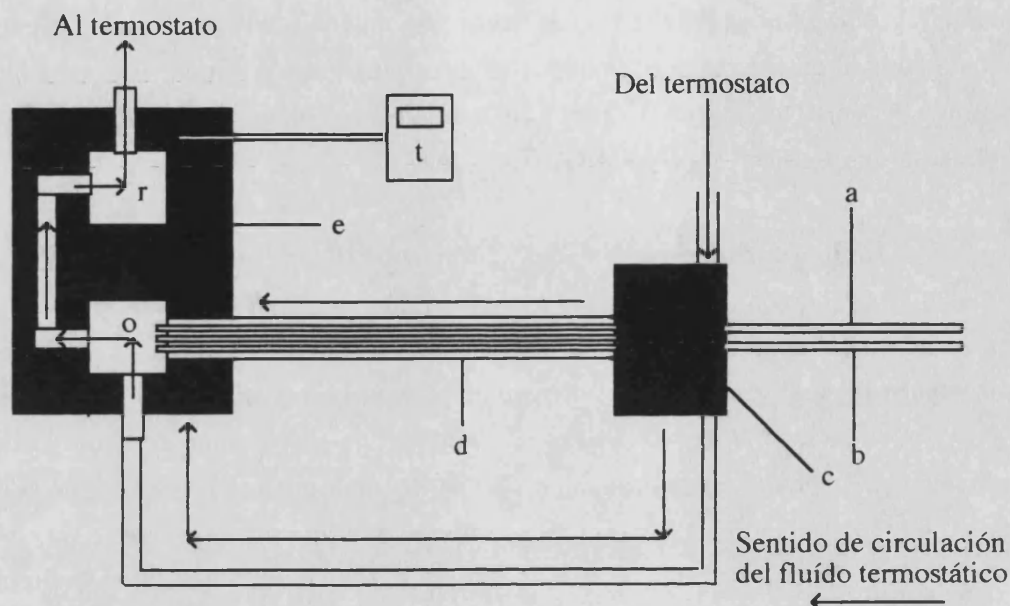


Figura 3.2. En la figura se muestra el esquema del circuito termostático. (a) y (b) son tubos que contienen las disoluciones de reactivos. (c) es una cámara termostática en donde existe una porción importante de los canales de inyección (a) y (b). (d) es un tubo aislado lleno de fluido termostático que contiene los canales de inyección hasta su conexión con la célula de observación. (o) es la célula de observación. (r) es la célula de referencia. (e) es el soporte de las camisas termostáticas de las células. (t) es el termopar que registra la temperatura en la célula de observación.

El montaje descrito permite controlar la temperatura de la experiencia en $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$. Debido a las características del sistema electrónico acoplado al termopar este no da lecturas fiables por debajo de 0°C . A esta temperatura la precisión de las medidas se sitúa en torno a $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$.

3.4. Obtención de los parámetros iniciales en un sistema de flujo detenido.

En las técnicas de mezclado corriente las concentraciones de los reactivos se conocen porque se mezclan disoluciones tituladas, o éstas han sido preparadas por pesada. Sin embargo, si se utiliza una unidad de mezclado de flujo detenido, las concentraciones iniciales de reactivos en las mezclas reactivas toman valores diferentes entre una inyección y otra aunque estas procedan de la misma disolución madre.

En el presente trabajo se ha utilizado una unidad de mezclado SFA-11 (Hi-Tech). Esta se caracteriza por poseer válvulas de tres vías, V1, V2 y V3, de llave esférica, sin

ningún tope que indique las posiciones exactas de admisión y descarga. Esta eventualidad hace que en cada disparo la luz de cada tubo sea ligeramente diferente, por lo que las cantidades inyectadas desde ambas jeringas no presentan una relación constante entre inyecciones. Adicionalmente, la unidad no posee un sistema de inyección neumática, esta es manual, por lo que las velocidades de inyección no son iguales para cada experiencia. Finalmente, el disparo se hace por interacción visual entre el ordenador que controla la captura de datos y el investigador, que efectúa la inyección cuando aparece una determinada señal luminosa en la pantalla del ordenador.

3.4.1. Determinación de las concentraciones iniciales.

A continuación describimos el procedimiento empleado para calcular las concentraciones iniciales de reactivos en el caso de que se siga un producto de reacción en un sistema irreversible y se realice un número elevado de observaciones.

Supongamos que la célula de observación tenga un volumen de v_o ml. En una experiencia se inyectará una cantidad de THPBQ, v , próxima a $0.5v_o$. Debido a la incompresibilidad del disolvente, el volumen de disolución de iluro inyectada será $v_o - v$. Por otra parte, la concentración inyectada de THPBQ, q_i , se puede calcular si se supone que en las condiciones de la experiencia toda la quinona se convierte en el producto. En este caso se cumplirá que:

$$q_i = \frac{v}{v_o} q_o = \gamma q_o = \frac{A_\infty}{\epsilon_p} \quad (3.1)$$

Dónde el subíndice 'i' hace referencia a la concentración en la célula y 'o' se refiere a la concentración en los inyectores y ϵ_p es el coeficiente de extinción molar del producto observado espectrofotométricamente. La concentración de iluro viene dada por la ecuación:

$$y_i = y_o \left(1 - \frac{v}{v_o} \right) = y_o (1 - \gamma) \quad (3.2)$$

Si se elimina γ entre las ecuaciones (3.1) y (3.2) obtenemos:

$$y_i = y_o \left(1 - \frac{A_\infty}{\epsilon_p q_o} \right) \quad (3.3)$$

Si se realiza un número elevado de observaciones, se cumplirá que la concentración media inyectada de quinona será la mitad de la concentración que hay en la jeringa. Si aceptamos esta hipótesis se cumplirá que:

$$q_o = \frac{1}{2} \frac{\langle A_\infty \rangle}{\varepsilon_p} \quad (3.4)$$

Substituyendo la ecuación (3.4) en la ecuación (3.3) se obtiene finalmente:

$$y_i = y_o \left(1 - \frac{A_\infty}{2 \langle A_\infty \rangle} \right) \quad (3.5)$$

Este método evita el cálculo de ε_p . El valor de y_o puede conocerse por los métodos habituales: Por pesada o a través de calibrados usando la ley de Beer-Lambert. La aplicación del método se justifica, como veremos en la parte segunda de este trabajo, por los resultados obtenidos.

3.4.2. Determinación de los tiempos iniciales de reacción.

Cuando se efectúa una medida en una unidad de flujo detenido ocurren los siguientes procesos: Se observa en la pantalla del ordenador una señal luminosa a la que el experimentador responde inyectando los reactantes. Estos se mezclan inmediatamente y fluyen hasta la célula de observación en donde desplazan la mezcla reactiva anterior. Estos sucesos ocurren en un intervalo de tiempo finito, t_o , suma de las duraciones de los sucesos individuales, que hacen que la escala de tiempos medida por el sistema de detección, t , no coincida con el tiempo de reacción, t_r , y hacen que este último esté retrasado respecto del tiempo medido cumpliéndose $t_r = t - t_o$.

Pueden distinguirse dos casos cuando se evalúa el retraso citado: Aquellas experiencias realizadas en gran exceso de alguno de los reactivos y aquellas en que los reactivos están en cantidades próximas a las estequiométricas.

En el primer caso el sistema está degenerado a primer orden y, como mas adelante demostraremos, las curvas de absorbancia frente al tiempo se pueden linealizar según la ecuación (3.6):

$$\ln \left(\frac{A_\infty}{A_\infty - A} \right) = kt_r = k(t - t_o) = kt - h \quad (3.6)$$

En este caso t_0 puede evaluarse dividiendo la ordenada en el origen (h), de la recta que se obtendría al representar la ecuación (3.6), por la pendiente (k).

En el segundo caso las curvas obedecen a un mecanismo complejo no reducible a un orden entero. Aquí hemos recurrido a la extrapolación parabólica de los puntos absorbancia vs. tiempo iniciales a absorbancia nula, tomando como valor del retraso el intervalo de tiempo comprendido entre el origen de tiempos del sistema de detección y el corte de la curva $A(t)$ al eje de tiempos. Ambos procesos se exponen gráficamente en la Figura (3.3).

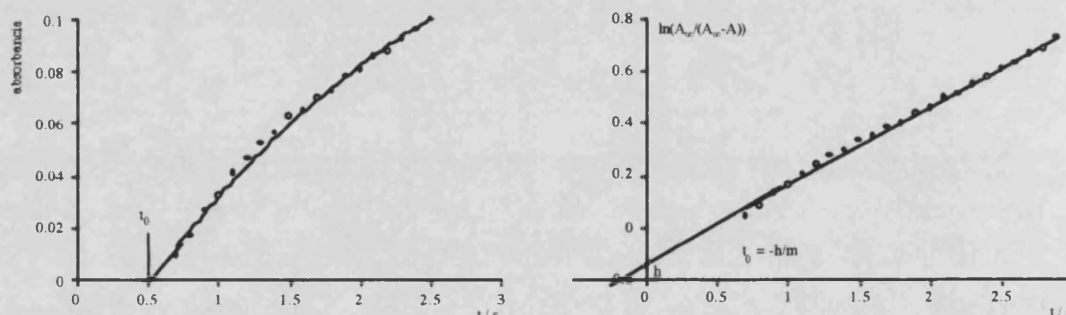


Figura 3.3. En la figura se muestra el cálculo del tiempo inicial por extrapolación parabólica de la curva de absorbancia frente al tiempo. La curva sólida flanqueada por los puntos experimentales, corresponde al ajuste de tales los puntos a una parábola. El tramo sin puntos corresponde a la extrapolación de dicha curva a absorbancia nula.

4. EXPERIENCIAS REALIZADAS.

4.1. Selección del medio de reacción.

El medio de reacción fue elegido en función de los siguientes criterios: i) Los reactivos y productos debían ser solubles en el medio. ii) Las disoluciones de reactivos debían ser estables en el disolvente elegido. iii) La velocidad de reacción debía poder medirse con los medios disponibles en el laboratorio. iv) El disolvente no debía presentar una absorbancia significativa en el rango de longitudes de onda de observación de las mezclas. v) A ser posible no debería ser tóxico.

Se consideraron mas adecuados los disolventes apróticos que los próticos, pues como indicaremos en la sección de resultados, en el mecanismo de reacción se describe una transferencia protónica. Esta reacción es mas simple en un medio aprótico que no interacciona con los componentes del sistema.

La velocidad de reacción se consideró adecuada si se podía observar la aparición de la banda perteneciente al producto de adición, centrada a aproximadamente 700 nm, al mezclar de forma manual los reactivos. La estabilidad de los reactivos se estimó obser-

vando los cambios en el espectro UV-visible en un periodo de una semana. Fueron estudiados los siguientes disolventes:

i) *Ciclohexano* (C_6H_{12} , $\mu=0.0D$, $\epsilon_r=2.02$). El disolvente es apolar, aprótico y transparente en el rango de longitudes de onda de observación ($T=58\%$ a 220 nm). En él la reacción transcurre lentamente, siendo la estabilidad de las disoluciones de reactivos buena. Fue descartado debido a que la solubilidad del iluro es muy baja y a que se observó la precipitación del clorhidrato del iluro formado durante la reacción.

ii) *Tolueno* ($C_6H_6CH_3$, $\mu=0.36D$, $\epsilon_r=2.38$). El disolvente es poco polar, aprótico y no transmite a longitudes de onda menores a 275 nm, por lo que es difícil de registrar los espectros UV de reactivos y productos. La estabilidad de las disoluciones de reactivos es buena. La solubilidad de los reactantes es alta, especialmente la del cloranilo. La banda de absorción visible de este compuesto se encuentra desplazada hacia el rojo respecto a la observada en diclorometano y su coeficiente de extinción molar es mas alto. Esto indica la existencia de una interacción entre el disolvente y la haloquinona. La velocidad de reacción es lenta. La estabilidad de los reactivos es aceptable. Fue descartado debido a que, a tiempos elevados de reacción, se observó la precipitación de productos.

iii) *Etanol* (CH_3CH_2OH , $\mu=1.7D$, $\epsilon_r=24.3$). El disolvente es polar y transparente en el rango de longitudes de onda de observación ($T=65\%$ a 220nm). La solubilidad del iluro es alta en caliente, mientras que la solubilidad de las haloquinonas es muy alta aun a temperatura ambiente. Se descartó el disolvente pues las disoluciones de iluro no eran estables ya que se notó una notable variación del espectro visible al cabo de 24h, variación que indicó la formación de un nuevo producto. El medio es prótico y la velocidad de reacción es elevada.

iv) *Acetonitrilo* (CH_3CN , $\mu=3.92D$, $\epsilon_r=36.2$). El disolvente es polar y aprótico. La solubilidad del iluro y de las haloquinonas es alta. La velocidad de reacción es muy elevada. La banda del producto se forma aparentemente de forma instantánea, decreciendo a los pocos minutos lo que indica la probable existencia se una reacción consecutiva. Como veremos en la sección de resultados esta segunda reacción conduce a un producto disubstituido. Al igual que ocurre en el etanol se observa la evolución del espectro UV-visible a las 24h, lo que indica la existencia de una interacción entre el disolvente y el iluro, por lo que el disolvente ha sido descartado.

v) *Diclorometano* (CH_2Cl_2 , $\mu=1.5D$, $\epsilon_r=8.9$). El disolvente es aprótico, relativamente polar y transparente en el intervalo de longitudes de onda de interés ($T=60\%$ a 235 nm). La velocidad de reacción es elevada. La solubilidad de las haloquinonas es aceptable y la del iluro extraordinariamente alta ($>2.0 M$). Esta condición lo hace especialmente apto pues algunas experiencias se han llevado a cabo en una relación molar 1:100 cloranilo: iluro. La estabilidad de las disoluciones es aceptable. Sin embargo, se advierte la va-

riación del espectro visible de una disolución $10^{-3}M$ en iluro al cabo de 3 días. Se descubrió que dicha evolución era mas rápida al aumentar la concentración de iluro, si se exponía esta al aire y si el diclorometano estaba húmedo o existían en él trazas de ácidos. Estos hechos permiten establecer la siguiente hipótesis: La reacción entre el iluro y el disolvente es una oxidación por acción del oxígeno atmosférico catalizada por ácidos. Nótese que las principales impurezas del acetonitrilo son el ácido acético, las del etanol el agua y las del diclorometano el cloruro de hidrógeno.

Otros disolventes como el agua fueron descartados debido a que las quinonas son insolubles, y el benceno y cloroformo por ser tóxicos. De los disolventes citados se escogió como mas apto el diclorometano.

4.2. Síntesis y caracterización de los productos.

La caracterización de los productos es una fase del análisis cinético muy importante pues los mecanismos propuestos deben de explicar adecuadamente la estructura de los productos en función de cambios mínimos de las estructuras de los reactivos.

La síntesis del producto se llevó a cabo haciendo reaccionar en un vaso de precipitados disoluciones que contenían la haloquinona y el iluro. En estas condiciones se observa la aparición de un color azul intenso rápidamente. El producto de reacción coloreado, P, se aisló utilizando las técnicas cromatográficas: i) Cromatografía de capa fina sobre gel de sílice, ii) cromatografía en columna y iii) cromatografía de "flash". El clorhidrato formado se extrajo en disolución acuosa.

Las experiencias que a continuación se exponen fueron preliminares en el momento de su realización y sirvieron para establecer una metodología para la separación de los productos. Por esta razón las separaciones por cromatografía de capa fina y de columna se limitaron al sistema cloranilo: iluro.

4.2.1. Experiencias de separación por cromatografía de capa fina.

En una experiencia típica se preparó una mezcla reactiva que contuvo 400 mg de iluro y 100 mg de cloranilo en 60 ml de diclorometano a temperatura ambiente. Se dejó evolucionar el sistema durante 15 min, al cabo de los cuales se depositó sobre una capa de silicagel. El diclorometano se eliminó de la capa por acción de una corriente de aire. La capa fina se obtuvo preparando una pasta que contenía 30g de silicagel y 60 ml de agua destilada. La pasta se extendió sobre una placa de vidrio de 25 cm de longitud limpia con acetona y se dejó secar a $120^{\circ}C$ en una estufa durante 24 h. Se procedió a la cromatografía usando como eluyente diclorometano. Las principales bandas observadas por orden de movilidad fueron:

- (a) Fracción de color azul. Atribuida al compuesto coloreado de la reacción. $\lambda_{\max}=690$ nm en diclorometano. $\lambda_{\max}=665$ nm en ciclohexano.
- (b) Fracción amarilla tenue. Atribuida a cloranilo libre.
- (c) Fracción violeta intensa. $\lambda_{\max}=550$ nm en diclorometano.
- (d) Fracción marrón. Inmóvil. Atribuida al clorhidrato del iluro e iluro en exceso. $\lambda_{\max}=405$ nm en diclorometano.

La fracción (a) comenzó a migrar al comienzo de la cromatografía. La fracción (c) comenzó a resolverse a los 35 min. A las 2h del comienzo de la experiencia la fracción (a) alcanzó el tope superior de la placa.

La fracción (a) se extrajo con tolueno. La fracción (c) resultó ser insoluble en tolueno y se extrajo en diclorometano. La fracción (c), insoluble en ambos disolventes, se extrajo en metanol. Se evaporaron los disolventes sobre vidrios de reloj y se registraron los espectros ^1H r.m.n. de las fracciones (a) y (c). En la Figura (3.4) se muestra un esquema de separación que permite resolver los productos coloreados.

El espectro i.r. de la fracción (a) se da en la Tabla (3.1). El espectro de r.m.n. del producto aislado consta de tres multipletes que abarcan de 6.35 a 6.36, de 7.13 a 7.36 y de 7.61 a 7.70 ppm. Las integraciones indican que el número de protones que originan cada multiplete están en una relación 1:2:30 respectivamente.

Asimismo, se registró el espectro visible del compuesto azul en ciclohexano. Este consta de una única banda ancha centrada a 665 nm. Se midió la ley de Beer del compuesto en ciclohexano a 20°C. La recta de ajuste se muestra en la Figura (3.5). Se observa que la correlación lineal es muy buena, lo que permite establecer la hipótesis de que el producto aislado es un verdadero compuesto y no un aducto entre el iluro y el cloranilo. El valor de la pendiente $a_1=(14.47\pm 0.05) \text{ cm}^{-1}\text{g}^{-1}$, permitió estimar que el coeficiente de extinción molar era igual a $7752 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ ya que experiencias posteriores dieron que la masa molecular de P era igual a 535.8 g mol^{-1} . El coeficiente de extinción molar del producto en tolueno ¹⁴⁸ es $7736 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ y en benceno ⁶⁵ $8540 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$, por lo que el coeficiente de extinción calculado para el producto de la fracción (a) sugiere que el grado de pureza es mayor del 90%.

Se observó que la intensidad relativa de las fracciones (a) y (c) variaba con las condiciones experimentales. Así la fracción (c) fue mas intensa cuando: i) Se llevaron a cabo experimentos en los que las concentraciones de cloranilo e iluro eran elevadas. ii) Cuando se cromatografiaron mezclas reactivas diluidas pero concentradas previamente a su separación, iii) se separaron mezclas reactivas con una proporción iluro:cloranilo elevada, iv) se dejó transcurrir un tiempo considerable (>30 min) las mezclas anteriores en el

Experimental.

reactor previamente a su separación. Asimismo, se observó que la cromatografía de mezclas que contenían gran exceso de cloranilo daban una banda (c) muy tenue.

Tabla 3.1. Frecuencias de absorción i.r. del producto obtenido en la fracción (a) en pastilla de KBr a temperatura ambiente.

ν / cm^{-1}	Intensidad	Asignación
3050,2920,2850	d	†Tensión de los grupos C-H de los grupos cp y Ph
1970,1900,1825,1785	m-d	Armónicos del grupo Ph
1674, 1642	mi	†††Tensión C=O de quinona triclora substituida
1596	d	†††Tensión C=C conjugado con el grupo C=O
1523	mi	-
1484	m	Tensión C=C del anillo Ph
1450,1438	mi	†† Tensión C=C anillo cp
1345	i	-
1292,1251	i	†Tensión C=P (?)
1203	i	-
1125,1110	mi	††Movimiento de respiración del anillo de cp.
1078	m	Flexión fuera del plano de los H cp.
970	i	-
913	m	-
890	m	-
804	m	-
782	d	-
723,696	i	Flexión fuera del plano de los H Ph monosubstituido.
751,712	m	Tensiones C-Cl
641	d	-
619	d	-
608	d	-
568	i	-
532,513	i	-
484,466	d	-

mi = muy intensa. i = intensa. m = moderada. m-d =moderada-débil. d = débil. † Transiciones asignadas por C.H. Hall et col. ¹¹. †† Transiciones observadas en otros compuestos ciclopentadienílicos ³¹. ††† Ref. 147.

Estas observaciones permiten establecer la siguiente hipótesis : El compuesto separado en la fracción (c) deriva del compuesto separado de la fracción (a) por reacción con una segunda molécula de iluro. Esta hipótesis se verá confirmada posteriormente por los experimentos cinéticos. Posiblemente, el hecho de que se detecte siempre un segundo producto coloreado se deba a que el paso previo de cualquier separación sea la concentración de las mezclas reactivas sobre la gel de sílice.

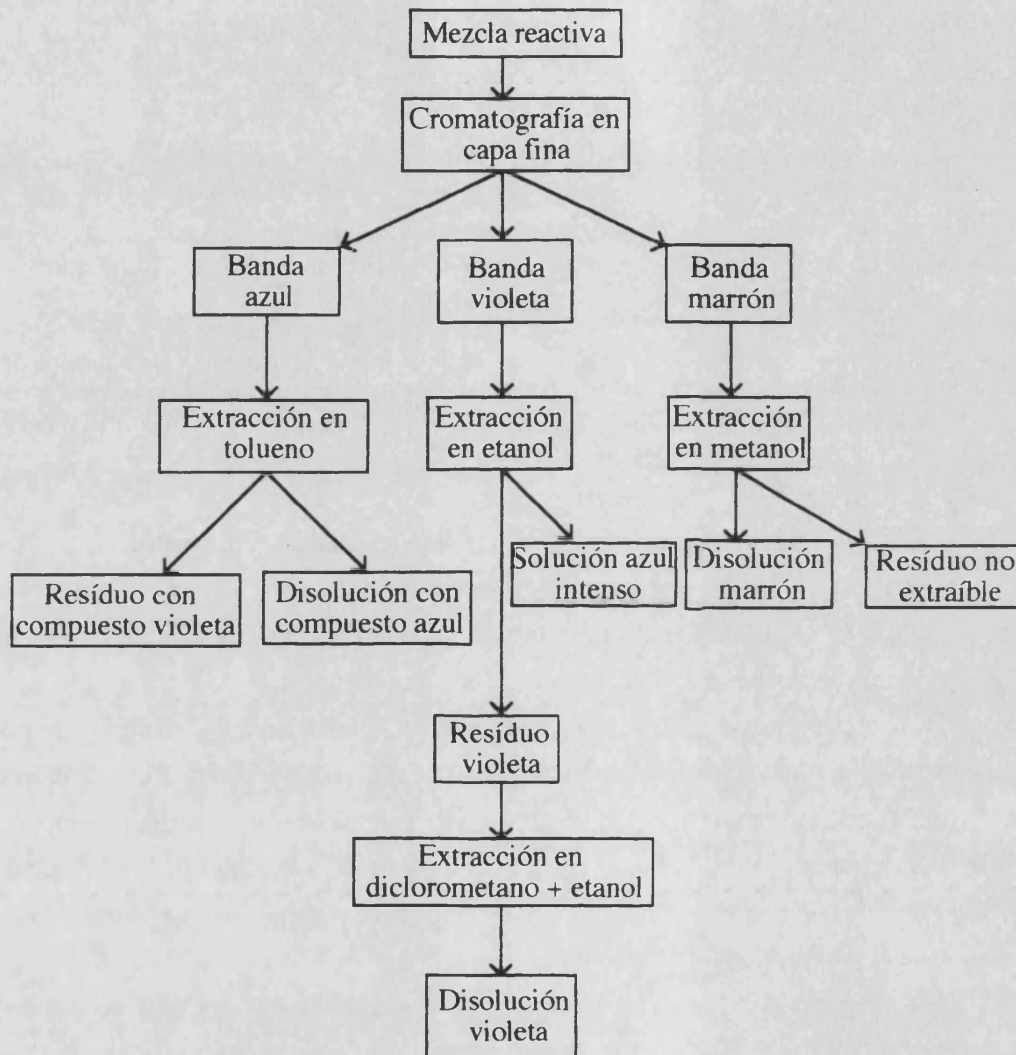


Figura 3.4. Esquema de separación de los productos de reacción utilizando la técnica de capa fina. En este esquema se separa la fracción violeta en dos etapas. En la primera se eliminan los residuos de la fracción azul mediante una extracción previa en etanol. Posteriormente el residuo, que contiene la fracción violeta, se extrae en una mezcla de diclorometano y metanol como se explica en el texto.

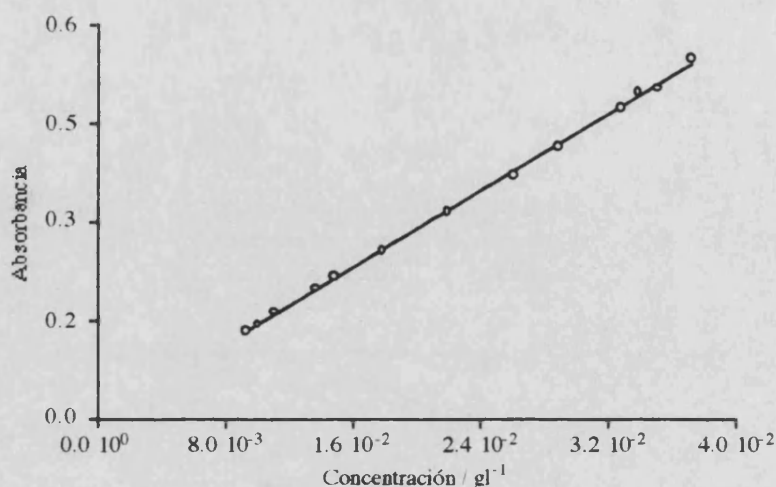


Figura 3.5. Representación de la absorbancia de una muestra del compuesto azul en función de su concentración en ciclohexano ($\lambda_{max} = 665 \text{ nm}$, $T = 293\text{K}$). Los datos representados son las medias de 5 medidas repetidas. Se llevó a cabo un ajuste de la función $A = a_1c$. Se obtuvo $a_1 = (14.47 \pm 0.05) \text{ cm}^{-1}g^{-1}$ y $R = 0.99957$.

4.2.2. Separación por cromatografía de capa columna.

Se llevaron a cabo una serie de experiencias de separación en columna con objeto de aumentar la resolución de las mezclas y obtener suficiente cantidad de productos coloreados lo convenientemente puros para su análisis elemental.

Las separaciones se llevaron a cabo mediante la técnica de gradiente de polaridad del eluyente. Se utilizó una columna de vidrio de 50 cm. de altura y 3 cm de diámetro. Se relleno 2/3 de la columna con una suspensión de silicagel en ciclohexano, componente del eluyente de menor polaridad. La columna se dejo equilibrar por el paso continuado de ciclohexano durante 2h. Se forzó el flujo del eluyente a través de la columna inyectando aire a presión en la cabeza de la misma.

Se prepararon las mezclas reactivas por reacción directa en un vaso de precipitados utilizando diclorometano como medio de reacción. Añadidos 5g de silicagel en polvo a la mezcla, se evaporó el diclorometano en un rotavapor a temperatura ambiente. La pastilla así formada se secó al vacío unos minutos en este aparato.

Depositada la pastilla en la cabeza de la columna, se equilibró de nuevo todo el conjunto haciendo pasar ciclohexano durante unos minutos. Durante el paso de este disolvente no se produjo separación alguna. A continuación se pasaron, como eluyente, mezclas de ciclohexano y acetato de etilo en proporciones variables.

Se descubrió la separación del producto P para mezclas de ciclohexano y acetato de etilo 50:50 v/v. Se incrementó la proporción de acetato de etilo hasta una relación 25:75

v/v. A esta concentración migró un compuesto de color verde aún no identificado. Tras el paso de acetato de etilo puro se separó el compuesto de color violeta.

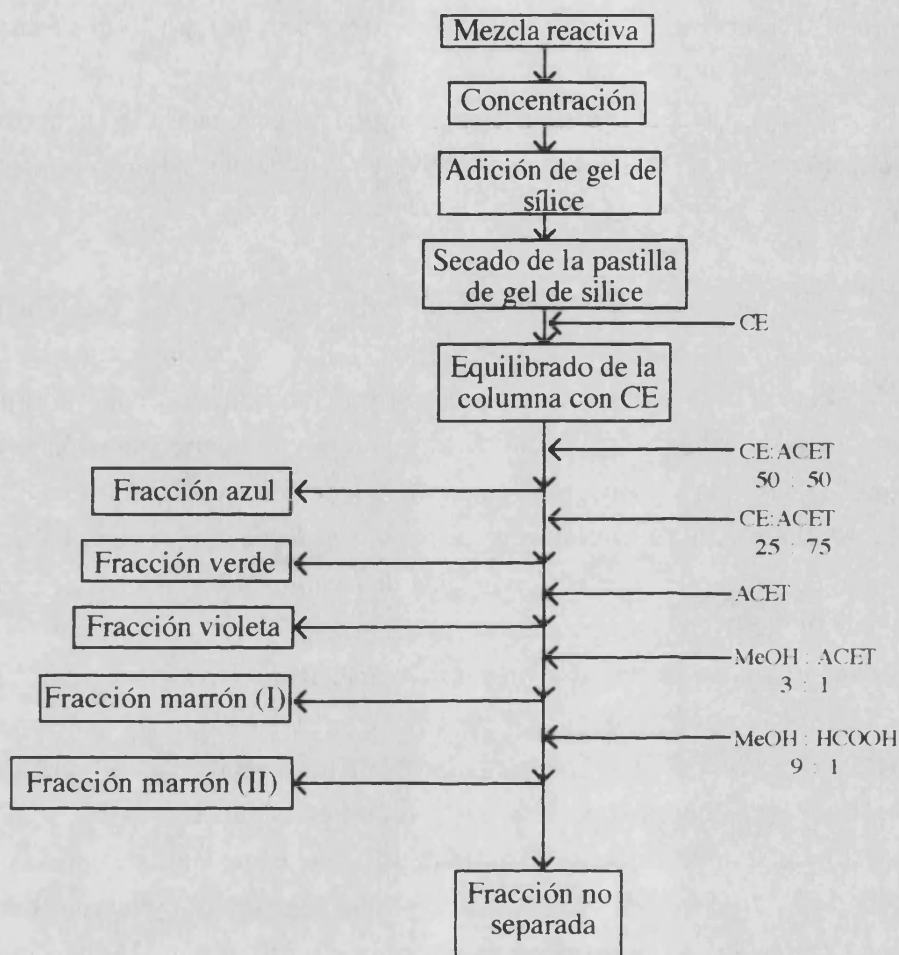


Figura 3.6. Esquema de separación cromatográfica en columna de una mezcla reactiva. Los eluyentes empleados fueron CE=ciclohexano, ACET= acetato de etilo, MeOH = metanol, DMC= diclorometano y HCOOH.

En la cabeza de la columna quedó un residuo de color marrón. Este desplazó por la columna tras el paso de una mezcla de metanol: acetato de etilo de composición 30:10 v/v. Por último, tras el paso de una mezcla de metanol y ácido fórmico en proporción 90:10 v/v migró un compuesto de color marrón mas oscuro. El diagrama de flujo del proceso se muestra en la Figura (3.6).

La fracción azul se concentró hasta sequedad en un rotavapor. La fracción violeta precipitó al aumentar la proporción de ciclohexano y disminuir gradualmente la polaridad del disolvente. Las fracciones marrones se precipitaron al añadir una solución acuosa de ácido clorhídrico.

El análisis del espectro electrónico del compuesto azul en ciclohexano indicó que la pureza del producto azul aislado por este procedimiento era tan solo del 50%. Posiblemente el compuesto se destruyó parcialmente durante la etapa de concentración en el rotavapor. El espectro ^1H r.m.n. de las fracciones marrones indicó que éstas eran una mezcla de productos.

El método de separación en columna no resultó adecuado. Se encontró que este tipo de experiencias necesitan un gasto excesivo en disolventes, relleno cromatográfico y de tiempo.

4.2.3. Experiencias de separación por cromatografía de “flash”.

En el presente trabajo, la cromatografía de “flash” ¹⁷⁵ ha sido empleada como técnica de rutina para la separación de los productos de reacción. Es económica pues gasta relativamente poca gel de sílice, no mucho disolvente y su instrumentación es muy simple. Asimismo, las separaciones se llevan a cabo rápidamente y de una forma limpia.

La separación que a continuación se expone se llevó a cabo en el Laboratorio de Química del King's College de la Universidad de Londres por el equipo de *C.D.Hall*. El diagrama de flujo del proceso se muestra en la Figura (3.7).

En una experimento típico se preparó una mezcla reactiva que contenía 13 mg de cloranilo, 33 mg de iluro y 50 ml de diclorometano. Esta mezcla contiene una relación molar haloquinona/iluro de 1:2. La concentración de los reactantes es del orden de 10^{-3}M . Esta mezcla proporciona aproximadamente 25 mg de producto coloreado.

Se introdujeron aproximadamente 15 de silicagel en un embudo con una placa filtrante de vidrio sinterizado de 4 cm de altura y 3 cm de diámetro, y fueron comprimidos fuertemente cuidando que la superficie superior estuviera nivelada. Tras la compresión se preeluyó la columna mediante la adición de alícuotas de 15 ml de diclorometano. El flujo se estableció aplicando succión en el kitasato con una bomba de vacío.

Una vez preparada la columna, se cargó la mezcla reactiva en la parte superior de la misma y se aplicó succión para eliminar rápidamente el disolvente hasta secar la columna. Se añadieron posteriormente fracciones de 10 ml de diclorometano. Después de cada adición se aplicó succión hasta la eliminación completa del disolvente.

Surgió nítidamente una banda azul. Cuando ésta alcanzó la placa filtrante se añadió diclorometano para recoger la fracción en el fondo del kitasato. Igualmente, se observó la separación de una banda tenue del compuesto violeta, fracción que no fue extraída.

Se eliminó el diclorometano por evaporación. El residuo, redisolto en éter etílico, se precipitó por adición gradual de pentano. El precipitado se recromatografió siguiendo el mismo procedimiento. La muestra de producto obtenida se sometió a análisis elemental, y de ella se obtuvieron los espectros de masas, r.m.n. ^{31}P , ^{13}C y ^1H -COSY. El

mismo procedimiento se repitió utilizando bromanilo y iodanilo, condujo a los correspondientes productos de reacción.

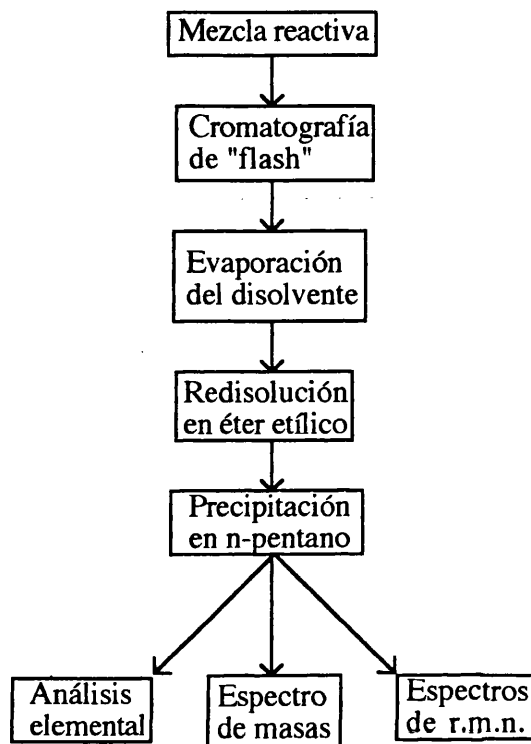


Figura 3.7. Diagrama esquemático del proceso de síntesis, separación y caracterización del producto coloreado de reacción utilizando la técnica de cromatografía de flash.

Espectros.

En la Tabla (3.2) se muestran los valores obtenidos del desplazamiento químico del fósforo en el espectro de r.m.n. de ^{31}P . El análisis de los espectros de r.m.n. de ^1H y ^{13}C se muestran en las Tablas (3.3a-c). Los resultados del análisis elemental se muestran en la Tabla (3.4) en donde se da la masa del ion molecular (M^+) obtenida del espectro de masas.

Tabla 3.2. Desplazamiento químico de la señal de r.m.n. del átomo de fósforo a -30°C en CCl_2D_2

	Iluro [†]	X=Cl	X=Br	X=I
δ_p / ppm	13.6	15.04	15.04	15.02

[†] $\delta_p = 13.6$ ppm en CDCl_3 a 300K. Medidos por C.D.Hall et al.

Tabla 3.3a. Espectros de r.m.n de H y ¹³C del producto de reacción clorado.

H r.m.n. δ _H / ppm	Nº de H	asignación	J /Hz
7.6 (mult.)	15	2"-6"	-
7.05 (sext.)	1	5'	J _p =4.9; J _{4'} =4.7; J _{2'} =2.1
6.94 (sext.)	1	2'	J _p =6.3; J _{4'} =2.1
6.36 (quint.)	1	4'	J _p =2.5

¹³C r.m.n.

δ _C / ppm	Dept	asignación	J /Hz
181.1	0	C-1	0
172.7	0	C-4	0
143.0	0	C-2	0
141.2	0	C-3	0
140.3	0	C-5	0
135.69	+	C-4'	0
135.69	+	C-2",C--6"	10.0
133.1	+	C-2'	15.8
131.5	+	C-3",C-5"	12.5
124.7	0	C-1"	90.6
123.9	0	C-6	0
123.98	0	C-3'	20.3
123.69	+	C-5'	13.6
121.4	+	C-4'	13.6
95.4	0	C-1'	110.0

Tabla 3.3b. Espectros de r.m.n de H y ¹³C del producto de reacción bromado.

H r.m.n. δ _H / ppm	Nº de H	asignación	J /Hz
7.6 (mult.)	15	2"-6"	-
7.05 (sext.)	1	5'	J _p =4.8; J _{4'} =4.7; J _{2'} =2.1
6.94 (dxt.)	1	2'	J _p =6.6; J _{4'} =2.1
6.36 (quint.)	1	4'	J _p =2.1

¹³C r.m.n.

δ _C / ppm	Dept	asignación	J /Hz
178.5	0	C-1	0
170.6	0	C-4	0
142.5	0	C-2	0
139.2	0	C-3	0
136.5	0	C-5	0
133.71	+	C-4'	0
133.66	+	C-2",C--6"	10.4
130.8	+	C-2'	15.7
129.4	+	C-3",C-5"	12.5
123.4	0	C-3'	19.5
122.7	0	C-1"	90.9
121.7	+	C-5'	13.7
118.9	+	C-4'	13.8
114.5	0	C-6	0.0
92.8	0	C-1'	90.9

Tabla 3.3c. Datos de r.m.n de H y ¹³C del producto de reacción iodado.

H r.m.n. δ _H / ppm	Nº de H	asignación	J /Hz
7.7 (mult.)	15	2"-6"	-
7.08 (dxt.)	1	5'	J _p =5.0; J _{4'} =4.7; J _{2'} =2.1
6.99 (sext.)	1	2'	J _p =4.6; J _{4'} =2.1
6.37 (quint.)	1	4'	J _p =2.0

¹³ C r.m.n. δ _C / ppm	Dept	asignación	J /Hz
177.9	0	C-1	0
172.6	0	C-4	0
147.94	0	C-2	0
147.92	0	C-3	0
147.81	0	C-5	0
133.7	+	C-4"	0
133.62	+	C-2",C--6"	10.3
133.59	+	C-2'	15.3
130.6	0	C-6	0
129.4	+	C-3"-C-5"	12.4
125.7	0	C-3'	19.1
122.8	0	C-1"	90.9
121.4	+	C-5'	14.1
118.2	+	C-4'	13.8
91.7	0	C-1'	109.8

Numeración

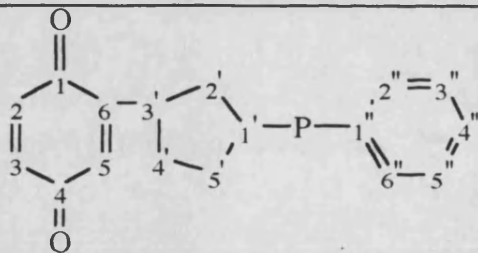


Tabla 3.4. Análisis elemental (%).Masa del ion molecular.¹⁷⁶

	Cl	Br	I
C (encontrado)	64.98	51.85	43.25
C (requerido)	64.45	52.03	42.97
H (encontrado)	3.57	3.10	2.65
H (requerido)	3.39	2.70	2.24
P (encontrado)	5.28	4.58	3.99
P (requerido)	5.48	4.63	3.83
X (encontrado)	19.86	33.88	46.95
X (requerido)	19.41	33.26	47.01
Espectro de masas / M ⁺	537	669	811

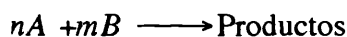
4.3. Experiencias que determinaron la estequiometría de la reacción.

Para conseguir la estequiometría de la reacción se realizaron los siguientes experimentos : i) Se construyó el diagrama de Job-Foster. ii) se registraron los espectros de resonancia magnética de mezclas reactivas ^1H r.m.n.. iii) Puesto que el mecanismo involucra la formación de un clorhidrato se realizaron experiencias de extracción líquido-líquido.

En esta sección se también se describen las experiencias realizadas para medir los coeficientes de extinción molar de reactivos y productos.

4.3.1. Diagrama de Job-Foster.

En un diagrama de *Job-Foster* se representa una propiedad física, que varía linealmente con la concentración de reactantes y productos, frente a la fracción volumétrica de uno de los reactivos para un conjunto de mezclas binarias en donde la suma de los moles iniciales de los reactantes permanece constante. La propiedad puede ser, por ejemplo, la absorbancia de la mezcla reactiva. Consideremos la reacción mostrada en el Esquema (3.1):



Esquema 3.1.

Cuando se mezclan respectivamente v y $v_0 - v$ ml de dos soluciones equimolares de A y B, la representación de la propiedad física frente a la fracción volumétrica de A, x_A , pasa por un máximo cuando es igual a $n/(n+m)$, siempre que los reactantes no contribuyan al valor de la propiedad. El valor de ésta en el máximo y la forma exacta de la curva son función de la constante de equilibrio y de las concentraciones iniciales de los reactivos.

Se llevó a cabo el siguiente experimento. Se hicieron reaccionar v ml de una disolución de cloranilo 4.97×10^{-4} M con $3.0 - v$ ml de una disolución de iluro 5.48×10^{-4} M en diclorometano. A continuación se registró la absorbancia de las mezclas reactivas a $\lambda = 695$ nm y 298 K durante 10 minutos. Los valores medidos de absorbancia se dan en la Tabla (3.5). A partir de estos datos se construyó el diagrama de Job-Foster mostrado en la Figura (3.8).

Aparecieron dos tipos de evolución de la absorbancia en función de la fracción volumétrica de cloranilo. Cuando cuando ésta fue muy superior a la de iluro se observó una ligera deriva de la propiedad con el tiempo, observándose una rápida estabilización cuando el iluro estuvo en exceso.

Los siguientes criterios sirvieron para evaluar la absorbancia de equilibrio: i) En exceso de iluro se obtuvo el valor de la absorbancia final promediando las medidas registradas. ii) En exceso de cloranilo se tomó como valor de equilibrio el máximo del ajuste cuadrático de los datos de absorbancia frente al tiempo.

Tabla 3.5. Datos de absorbancia del diagrama de Job-Foster a 298K en CH₂Cl

t /min	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Abs. límite
3.0	0.0059	-	-	-	-	-	-	-	-	0.006
2.8	0.1587	0.1630	0.1642	0.1654	0.1661	-	-	-	-	0.166
2.6	0.3185	0.3215	0.3241	0.3265	0.3280	0.3298	-	-	-	0.332
2.4	0.4805	0.4854	0.4910	0.4944	0.4970	0.4996	0.5018	0.5041	0.5056	0.506
2.2	0.6644	0.6704	0.6771	0.6808	0.6841	0.6874	0.6899	0.6932	0.6962	0.698
2.0	0.8248	0.8348	0.8409	0.8446	0.8508	0.8549	0.8585	0.8616	0.8639	0.865
1.8	0.9485	0.9531	0.9606	0.9662	0.9724	0.9779	0.9822	0.9852	0.9881	0.997
1.6	1.1125	1.1204	1.1286	1.1339	1.1369	1.1422	1.1455	1.1478	1.1501	1.150
1.4	1.2592	1.2676	1.2750	1.2797	1.2847	1.2895	1.2927	1.2960	1.2992	1.301
1.2	1.4142	1.4302	1.4352	1.4415	1.4446	1.4478	1.4515	1.4536	1.4558	1.458
1.0	1.5652	1.5753	1.5808	1.5841	1.5864	1.5895	1.5908	1.5933	1.5949	1.596
0.8	1.4482	1.4505	1.4509	1.4512	1.4512	1.4506	1.4507	1.4502	-	1.451
0.6	1.0725	1.0710	1.0728	1.0735	-	-	-	-	-	1.072
0.4	0.7211	0.7204	0.7208	0.7212	-	-	-	-	-	0.721
0.2	0.3592	0.3610	0.3594	0.3588	-	-	-	-	-	0.360
0.0	0.0046	-	-	-	-	-	-	-	-	0.005

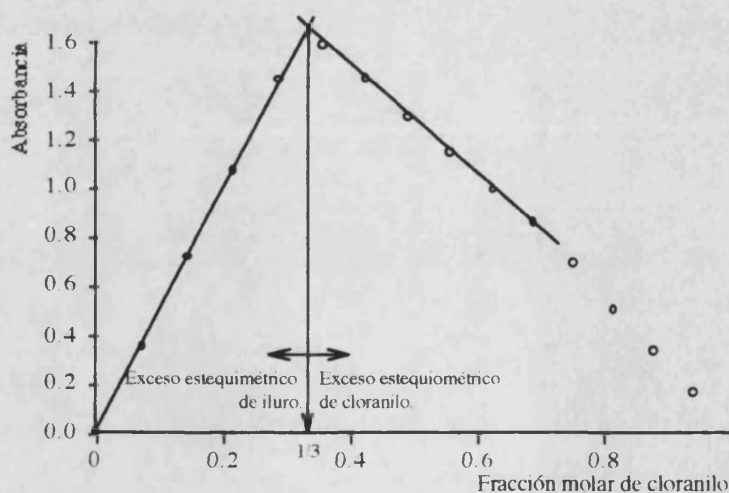


Figura 3.8. Diagrama de Job-Foster para el sistema cloranilo:iluro en diclorometano a 298K. La experiencia se llevó a cabo de forma que el número de moles totales iniciales de iluro y cloranilo fue 10^{-3} moles/l. El volumen total fue de 3 ml. La fracción molar se calculó como moles de cloranilo/moles totales, no teniendo en cuenta la presencia del disolvente.

4.3.2. Rectas de Beer-Lambert de los reactantes y productos.

Se registraron los espectros de absorción de reactantes y productos. A partir de estos datos se ajustaron las rectas, con pesos estadísticos, de Beer-Lambert para reactivos y productos utilizando el algoritmo WPOLY. Las medidas permitieron establecer el grado asociación en disolución de los componentes del sistema y en que zonas del espectro se debía medir la absorbancia en los posteriores experimentos dinámicos.

4.3.2.1. Rectas de Beer-Lambert para el iluro.

Se preparó una disolución de iluro 1.995×10^{-3} M en diclorometano que se se diluyó a $\{1.99, 3.99, 5.98, 7.98, 9.97, 11.97, 13.96, 15.96, \text{ y } 17.95\} \times 10^{-5}$ M. Se registraron por quintuplicado los espectros de absorción entre 210 y 350 nm a $25.2 \pm 0.1^\circ\text{C}$. A longitudes de onda mas pequeñas el espectrofotómetro no resolvió bien la señal y a longitudes mas altas la absorbancia de las disoluciones fue prácticamente nula. En la Figura (3.9a) aparecen los espectros medios obtenidos. En la Figura (3.9b) se muestra la variación de la absorbancia con la concentración inicial de iluro a 230, 245 y 300 nm. En la Tabla (3.6) se dan los valores que se utilizaron para realizar los ajustes.

Tabla 3.6. Ley de Beer-Lambert del iluro en diclorometano a 298 K[†].

	$[Y]_0 \times 10^5 / \text{M}$	A 230 nm	A 300 nm	A 245nm
	0.00±0.4	0.000±0.001	0.000±0.001	0.000±0.001
1	1.99±0.2	0.304±0.008	0.054±0.001	0.177±0.001
2	3.99±0.2	0.606±0.008	0.111±0.001	0.364±0.002
3	5.98±0.2	0.915±0.007	0.159±0.001	0.537±0.002
4	7.98±0.2	1.181±0.006	0.208±0.001	0.709±0.002
5	9.97±0.2	1.455±0.005	0.262±0.001	0.888±0.002
6	11.97±0.2	1.716±0.003	0.314±0.001	1.070±0.002
7	13.96±0.2	-	0.367±0.001	1.246±0.002
8	15.96±3.0	-	0.427±0.001	1.438±0.002
9	17.95±3.0	-	0.481±0.001	1.617±0.002
10	19.95±3.0	-	0.536±0.001	1.790±0.003

[†] El índice a la izquierda de cada máximo lo relaciona con la curva correspondiente de la Figura (3.9). Cada valor de absorbancia es la media de cinco medidas. Los errores de las absorbancias se dan como desviaciones típicas.

4.3.2.2. Rectas de Beer-Lambert de las halo-*p*-benzoquinonas.

Se prepararon disoluciones madre de concentración $\{1.009, 2.014 \text{ y } 2.011\} \times 10^{-3}$ M de cloranilo, bromanilo y iodanilo respectivamente. Se diluyeron éstas y registraron por quintuplicado los espectros de las disoluciones diluidas a 25°C . Se representaron las rectas de Beer-Lambert para los máximos de absorción en la región ultravioleta que se situaron a 292 nm para el cloranilo, 312 nm para el bromanilo y a 230 y 334 nm para el iodanilo. En la Tabla (3.7) se dan los puntos de las rectas obtenidos como media de las

absorbancias de los cinco espectros en el máximo. En las Figuras (3.10-3.12) están los espectros de absorción de los compuestos y las rectas de absorbancia frente a la concentraciones a partir de ellos calculadas.

Tabla 3.7. Ley de Beer-Lambert de las quinonas en CH₂Cl₂ a 298 K.

Cloranilo [†]			Bromanilo ^{††}		
[CA] ₀ × 10 ⁵ /M	A 292 nm		[BA] ₀ × 10 ⁵ /M	A 312 nm	
-	0.00 ± 0.04	0.000 ± 0.001	1	2.01 ± 0.04	0.281 ± 0.001
1	1.01 ± 0.03	0.357 ± 0.001	2	4.02 ± 0.04	0.568 ± 0.001
2	3.03 ± 0.06	0.641 ± 0.001	3	6.03 ± 0.05	0.836 ± 0.001
3	4.03 ± 0.08	0.815 ± 0.001	4	8.04 ± 0.05	1.107 ± 0.002
4	5.04 ± 0.10	1.120 ± 0.001	5	10.05 ± 0.06	1.387 ± 0.001
5	7.05 ± 0.20	1.451 ± 0.002	6	12.07 ± 0.07	1.663 ± 0.001
6	8.07 ± 0.20	1.691 ± 0.004	7	14.08 ± 0.07	1.935 ± 0.004
7	9.09 ± 0.30	1.879 ± 0.002	8	16.09 ± 0.08	2.206 ± 0.002
8	10.09 ± 0.30	2.056 ± 0.005	9	18.10 ± 0.09	2.488 ± 0.004

Iodanilo ^{††}		
[IA] ₀ × 10 ⁵ /M	A 334 nm	A 230 nm
1	2.01 ± 0.04	0.151 ± 0.001
2	4.02 ± 0.04	0.302 ± 0.001
3	6.04 ± 0.05	0.446 ± 0.001
4	8.06 ± 0.05	0.593 ± 0.001
5	10.07 ± 0.06	0.741 ± 0.001
6	12.08 ± 0.07	0.887 ± 0.001
7	16.11 ± 0.08	1.190 ± 0.001
8	20.14 ± 0.10	1.454 ± 0.002

[†]A 24.9°C. ^{††}A 24.8°C.

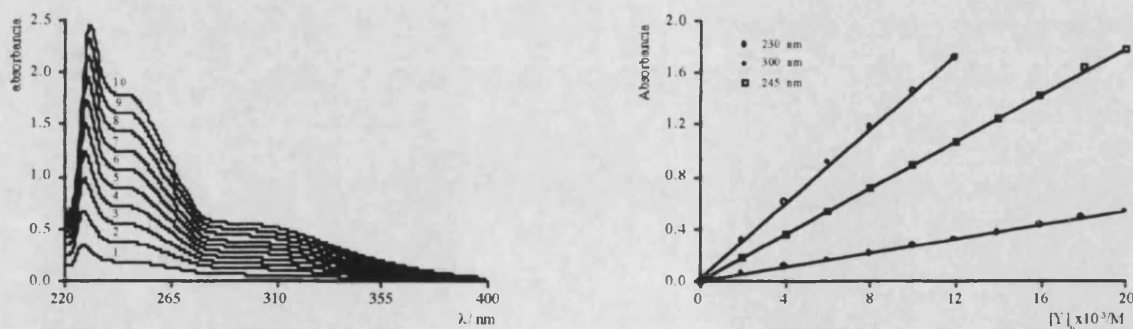
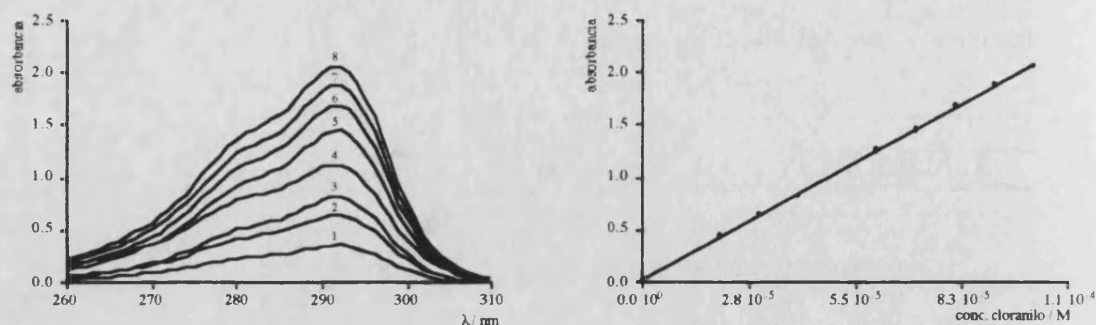
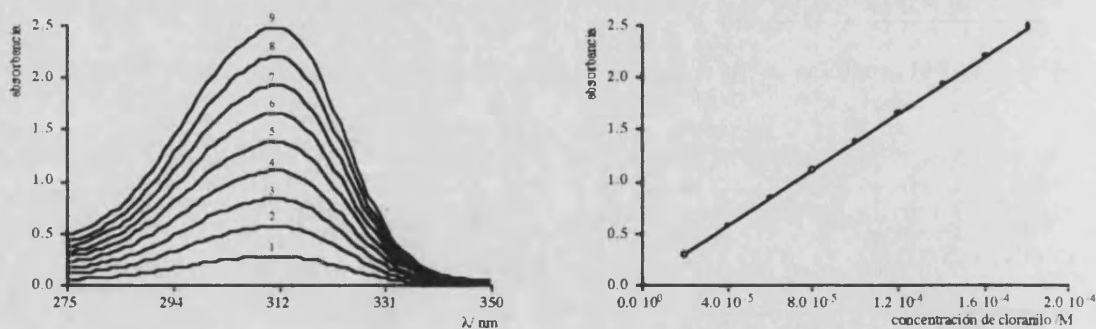


Figura 3.9 a-b. Izquierda: Espectros de las disoluciones de iluro. Derecha: rectas de Beer-Lambert a 25°C. Se observó la falta de linealidad a 230 nm por encima de 2 unidades de absorbancia.

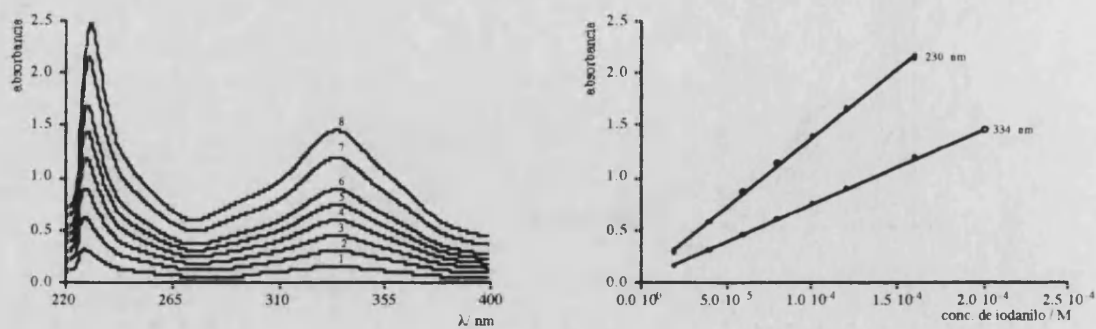
Experimental.



Figuras 3.10 a-b. Izquierda: Espectros de las disoluciones de cloranilo. Derecha: recta de Beer-Lambert a 25°C.



Figuras 3.11 a-b. Izquierda: Espectros de las disoluciones de bromanilo. Derecha: recta de Beer-Lambert a 25°C.



Figuras 3.12 a-b. Izquierda: Espectros de las disoluciones de iodanilo. Derecha: recta de Beer-Lambert a 25°C. El iodanilo a diferencia de las anteriores haloquinonas presenta dos bandas bien diferenciadas en la región ultravioleta. La banda situada en el UV próximo solapa con las banda visible que presentan este tipo de compuestos.

4.3.2.3. Rectas de Beer-Lambert para los productos.

El estudio de los espectros de absorción de los productos se llevó a cabo en la región de interés analítico. Esta comprende desde 500 nm a 800 nm, región donde las tetrahalo-*p*-quinonas y el iluro no absorben. En esta zona se desarrolla una ancha banda característica de los productos centrada aproximadamente a 700 nm y con un coeficiente de extinción molar cercano a $10^4 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$.

No se aislaron los productos para medir su coeficiente de extinción. Se sintetizaron *in situ*, se dejó que la mezcla alcanzara el equilibrio y se registró el espectro. Las medidas se llevaron a cabo por quintuplicado. El procedimiento tiene las siguientes ventajas: i) Se mide la absorbancia de la disolución en las mismas condiciones que se encuentran las mezclas reactivas, pues el exceso de iluro utilizado fue similar al usado en las medidas dinámicas de absorbancia. ii) Puesto que se mide la absorbancia de una mezcla reactiva, la gráfica de absorbancia frente a la concentración del reactivo limitante, en este caso la haloquinona, permite conocer el grado de reversibilidad de la reacción. iii) El procedimiento es más rápido pues evita la separación y purificación de los productos de reacción.

Como comentaremos en la sección de resultados, este procedimiento experimental sólo da los coeficientes de extinción molar de los productos si las reacciones entre las haloquinonas y el iluro son irreversibles. A posteriori hemos comprobado tal hipótesis.

Se registraron los espectros de mezclas reactivas en exceso de iluro que tuvieron cantidades variables de haloquinona. Se prepararon disoluciones madre de haloquinona y de iluro. Las disoluciones de haloquinona se diluyeron convenientemente de forma que las absorbancias de las mezclas estuvieran entre 0.1 y 1.0 unidades. Las mezclas reactivas se prepararon añadiendo volúmenes iguales de una disolución diluida de haloquinona y la madre de iluro, de forma que la concentración inicial de este compuesto fue la misma en todas las medidas.

En las Figuras (3.13-3.15) se muestran los espectros de absorción entre 500 y 800 nm de las mezclas reactivas para las tres haloquinonas. Nótese que la forma del espectro es similar para los tres sistemas. Los máximos de absorción se sitúan a 690, 692 y 693 nm para el producto derivado del cloranilo, bromanilo y iodanilo respectivamente. Además, se midió la absorbancia a 550 nm para el sistema cloranilo: iluro, pues a esta longitud de onda aparece el máximo de absorción del producto disubstituido. En la Tabla (3.8) se da el valor medio de la absorbancia en el máximo de la curva espectral y la concentración inicial de haloquinona en la mezcla reactiva. En la Tabla (3.9) se dan los valores de los coeficientes de extinción molar para los reactivos y productos.

Experimental.**Tabla 3.8. Ley de Beer-lambert de los productos coloreados en CH₂Cl₂ a 298 K.**

[CA]x10 ⁵	Cloranilo		Bromanilo		Iodanilo	
	A 690 nm	A 550 nm	[BA]x10 ⁵	A 692 nm	[IA]x10 ⁵	A 693 nm
1.01±0.03	0.094±0.001	0.029±0.001	2.01±0.04	0.120±0.001	1.01±0.04	0.094±0.001
2.02±0.05	0.187±0.001	0.055±0.001	4.02±0.04	0.201±0.001	2.01±0.04	0.175±0.001
3.03±0.06	0.282±0.001	0.088±0.001	6.03±0.05	0.291±0.001	3.02±0.05	0.256±0.001
4.03±0.08	0.369±0.001	0.105±0.002	10.05±0.06	0.476±0.001	4.03±0.05	0.338±0.001
5.04±0.1	0.467±0.001	0.132±0.002	12.07±0.07	0.572±0.002	5.05±0.06	0.419±0.001
6.05±0.2	0.552±0.001	0.155±0.001	14.08±0.07	0.671±0.002	6.04±0.07	0.501±0.001
7.06±0.2	0.653±0.002	0.185±0.002	16.09±0.08	0.761±0.002	-	-
8.07±0.2	0.746±0.001	0.209±0.001	18.10±0.09	0.871±0.002	-	-

[CA]= concentración. molar inicial de cloranilo. [BA]= concentración. molar inicial de bromanilo. [IA]= concentración. molar inicial de iodanilo.

Tabla 3.9. Coeficientes de extinción molar de reactivos y productos en diclorometano a 298 K.

Sistema	λ /nm	ordenada	ε / cm ⁻¹ M ⁻¹
Iluro	230	0.02±0.02	14500±200
Iluro	245	0.001±0.003	8930±40
Iluro	300	0.002±0.002	2630±25
Cloranilo	292	0.08±0.04	19800±900
Bromanilo	312	0.011±0.03	13670±30
Iodanilo	230	0.04±0.02	13200±200
Iodanilo	334	0.008±0.005	7260±60
Producto der. cloranilo	550	0.005±0.002	2530±60
Producto der. cloranilo	690	0.002±0.002	9200±50
Producto der. bromanilo	692	0.020±0.005	9200±100
Producto der. iodanilo	693	0.012±0.02	8090±60

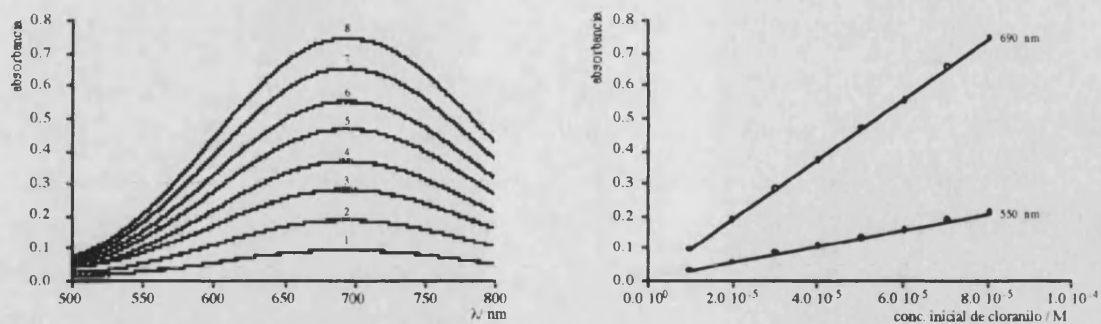


Figura 3.13 a-b. Izquierda: Espectro visible de las mezclas reactivas que contienen cloranilo. Derecha recta de Beer-Lambert a 690 y 550 nm. La experiencia se llevó a cabo en diclorometano a 298 K.

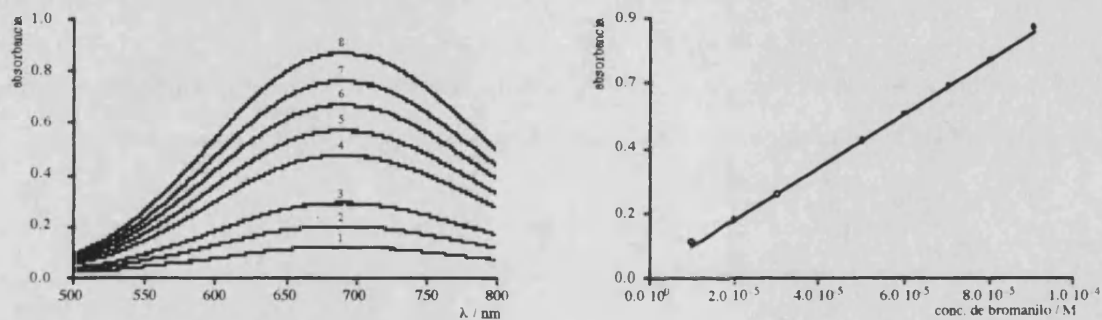


Figura 3.14 a-b. Izquierda: Espectro visible de las mezclas reactivas que contienen bromanilo. Derecha recta de Beer-Lambert a 692 nm. La experiencia se llevó a cabo en diclorometano a 298 K.

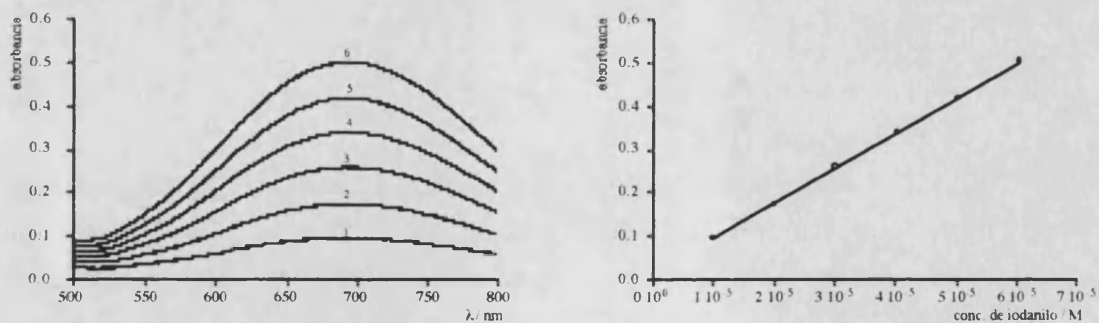


Figura 3.15 a-b. Izquierda: Espectro visible de las mezclas reactivas que contienen iodaniilo. Derecha recta de Beer-Lambert a 693 nm. La experiencia se llevó a cabo en diclorometano a 298 K.

4.3.3. Espectros de r.m.n. de ^1H de mezclas reactivas.

Sistema cloranilo:iluro.

Se registró el espectro ^1H r.m.n. en diclorometano deuterado a 297K de una mezcla reactiva 1.2×10^{-3} M en cloranilo y 2.63×10^{-3} M en iluro cuya relación molar fue 1:2.2 CA:YL. El espectro, ver Figura (3.16a superior), mostró cinco grupos de señales entre 6 y 8 ppm: **(a)** un quintuplete a 6.35 ppm, **(b)** un multiplete entre 7.05 y 7.15 ppm, **(c)** un multiplete entre 7.15 y 7.25 ppm **(d)**, un intenso multiplete entre 7.50 y 7.80 ppm y **(e)** una señal poco intensa centrada a 7.90 ppm. La relación de intensidades entre las señales fue 1:1:1:30 **(a:b:c:d)**. Además, se observó una señal ancha, poco intensa, centrada a 3.58 ppm que integró 2 H. La última señal no se muestra en la Figura.

Se añadió una gota de trietilamina a la mezcla reactiva y se registró nuevamente el espectro, que se muestra en la Figura (3.16a inferior). Las señales **(a,b,c)** permanecieron invariables en aspecto e intensidad relativa, el aspecto de la señal **(d)** se modificó, aunque no varió su intensidad, desaparecieron las señales centradas a 7.90 y 3.58 ppm y aparecieron dos quintupletes simétricos **(f,g)** centrados a 6.20 ppm de intensidad cuatro veces mayor que la medida para la banda **(a)**. Estas últimas señales son típicas del iluro.

Sistema bromanilo:iluro.

En el segundo experimento se registró el espectro a 300K de una mezcla reactiva 1.42×10^{-3} M en bromanilo y 3.46×10^{-3} M en iluro también en diclorometano deuterado. El espectro fue similar al registrado en el sistema cloranilo:iluro. Así, la señal **(a)** apareció a 6.33 ppm, los multipletes **(b+c)** aparecieron solapados y centrados a 7.05 ppm, el multiplete **(d)** apareció entre 7.50 y 7.80 ppm y se observó la banda **(e)** centrada a 7.90 ppm. Asimismo, apareció la banda a campo bajo centrada a 3.50 ppm. A diferencia de la experiencia anterior aparecieron dos señales anchas y poco intensas centradas a 6.87 y 7.28 ppm. La adición de la amina eliminó las bandas situadas a 3.50, 6.87, 7.28 y 7.90 ppm, modificó el aspecto del multiplete **(d)** y regeneró las señales **(f,g)** del iluro.

Sistema iodanilo:iluro.

En el tercer experimento se registró el espectro a 298K en diclorometano deuterado de una mezcla reactiva 1.71×10^{-3} M en iodanilo y 3.40×10^{-3} M en iluro. La relación molar fue en este caso 1:1.99. La señal **(a)** apareció a 6.30 ppm, las señales **(b,c)** aparecieron a 6.97 y 7.10 ppm y la señal **(d)** entre 7.30 y 7.80 ppm. Se observó una señal poco intensa a 7.85 y 3.60 ppm. La relación de las intensidades fue, como en los casos anteriores 1:1:1:30 **(a:b:c:d)**. La adición de la amina eliminó las señales centradas a 3.60 y 7.85 y regeneró la señal del iluro. En este caso los quintupletes fueron asimétricos siendo el cociente de intensidades entre ambos $\approx 3/2$, dato que indica que el multiplete centrado a 6.30 se solapa con uno de los multipletes del iluro.

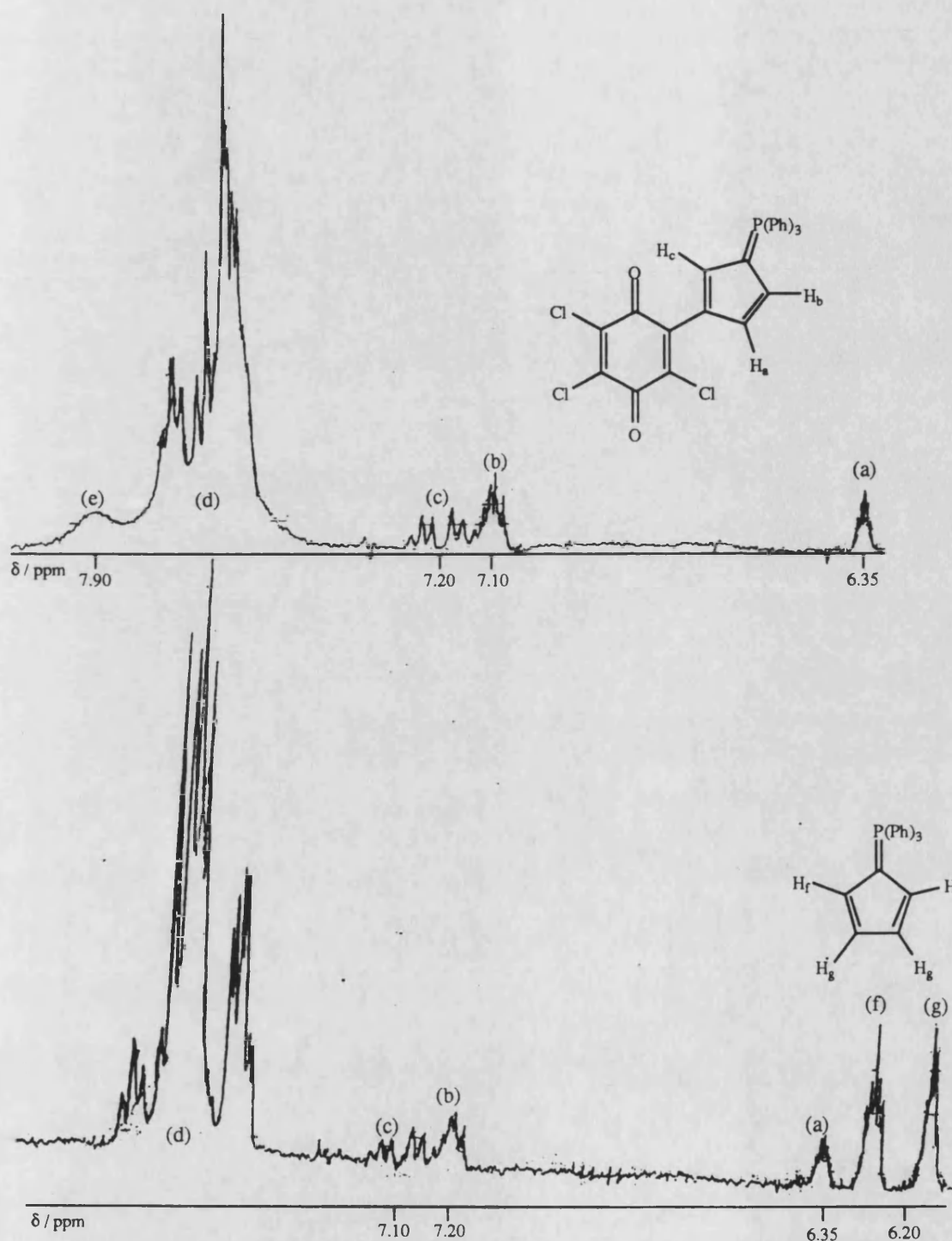


Figura 3.16a. En la parte superior se muestra el espectro de r.m.n. de protones a 297K en diclorometano deuterado de una mezcla reactiva 2.63E-3M en iluro y 1.20E-3M en cloranilo. En la parte inferior de la figura se muestra el espectro de la misma mezcla reactiva a la que se le añadió una gota de trietilamina.

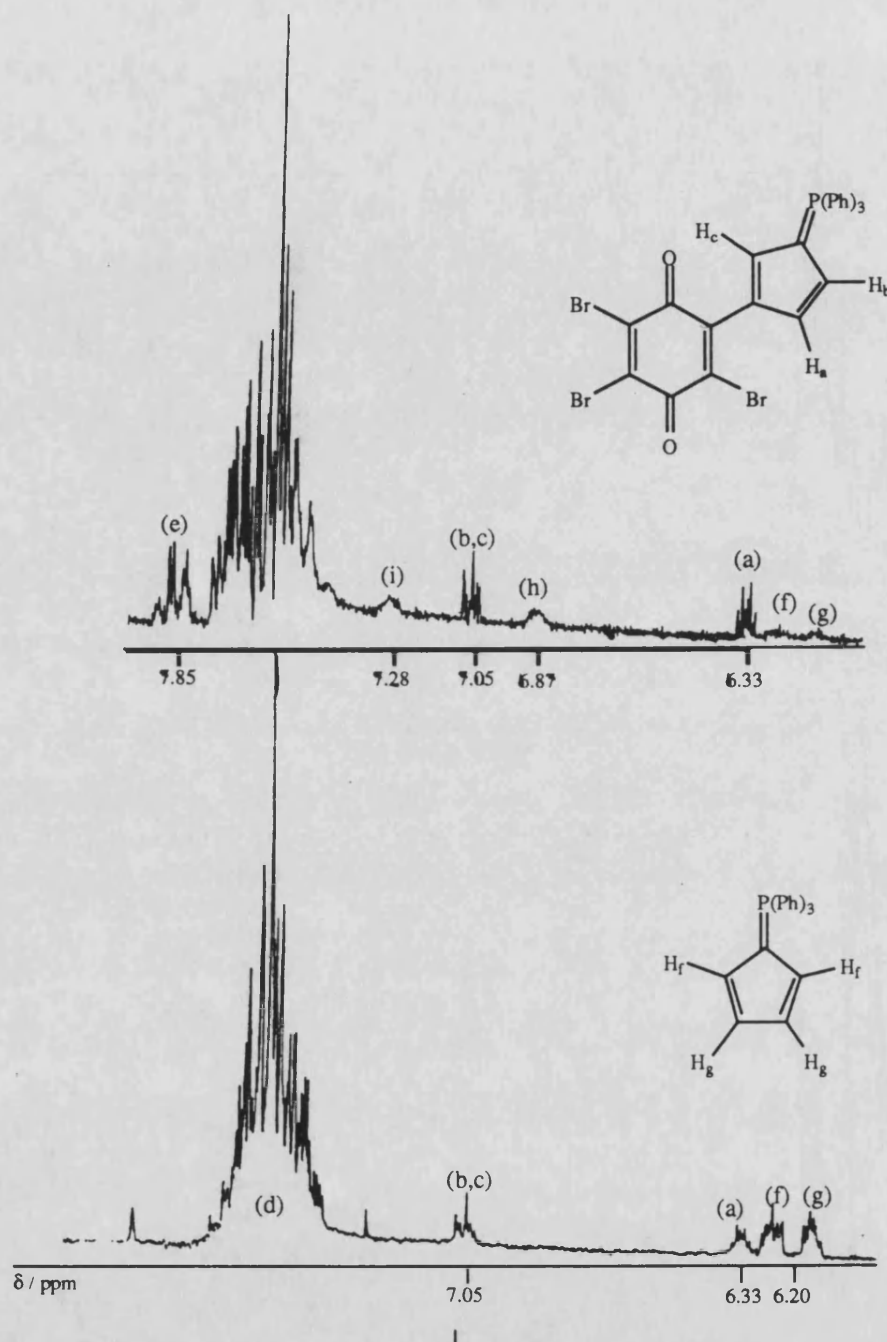


Figura 3.16b. En la parte superior se muestra el espectro de r.m.n. de protones de una mezcla reactiva cuya concentración inicial de bromanilo fue igual a $1.42E-3$ M y $3.46E-3$ M en iluro en diclorometano deuterado a 300 K. En la parte inferior de la figura se muestra el espectro de la misma mezcla reactiva a la que se le añadió una gota de trietilamina. Los multipletes (a), (b) y (c) se asignaron a los protones ciclopentadiénicos del producto coloreado. Los multipletes (f) y (g) se asignaron a los protones ciclopentadiénicos del iluro. Se observa que la adición de la base elimina las señales (e), (h) y (i) por lo que fueron asignados al bromhidrato del iluro.

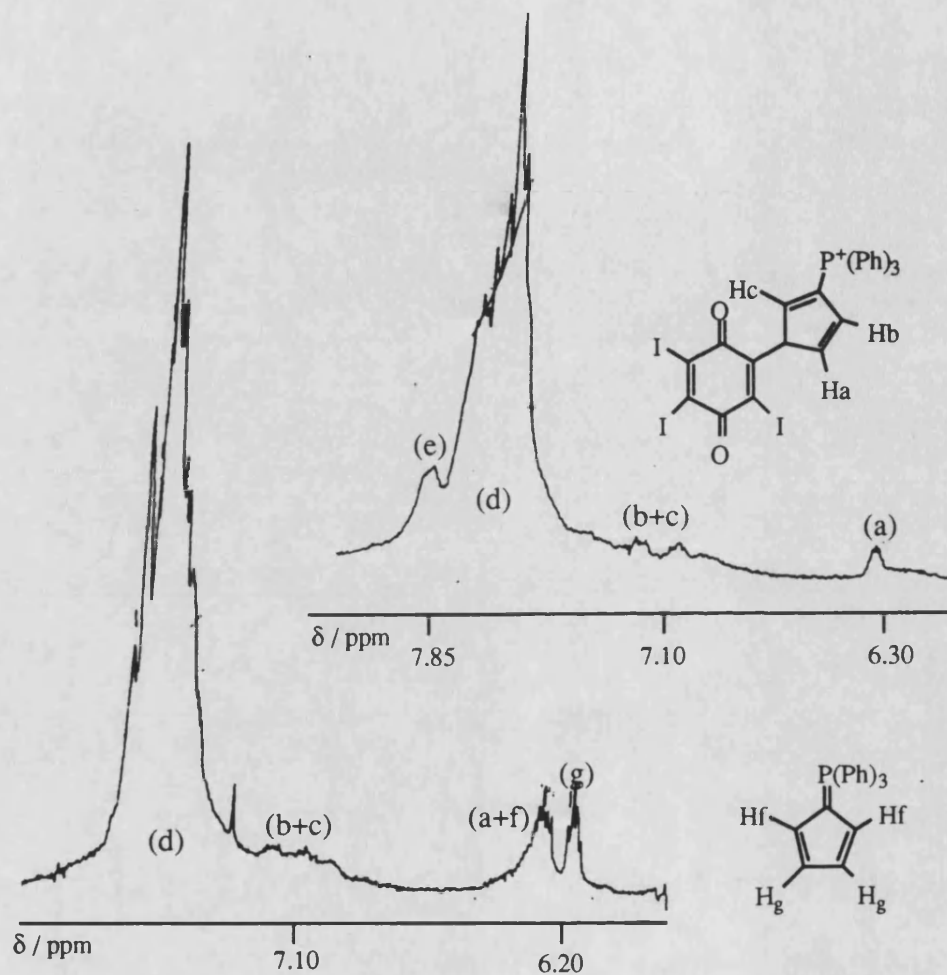


Figura 3.16c. En la parte superior de la figura se muestra el espectro de r.m.n. de protones en diclorometano deuterado a 298 K de una mezcla reactiva de iluro $3.40\text{E-}3\text{M}$ y iodanilo $1.71\text{E-}3\text{M}$ (relación molar $\approx 1:2$ iodanilo:iluro). En la parte inferior se muestra el espectro de la misma mezcla reactiva a la que se le añadió una gota de trietilamina.

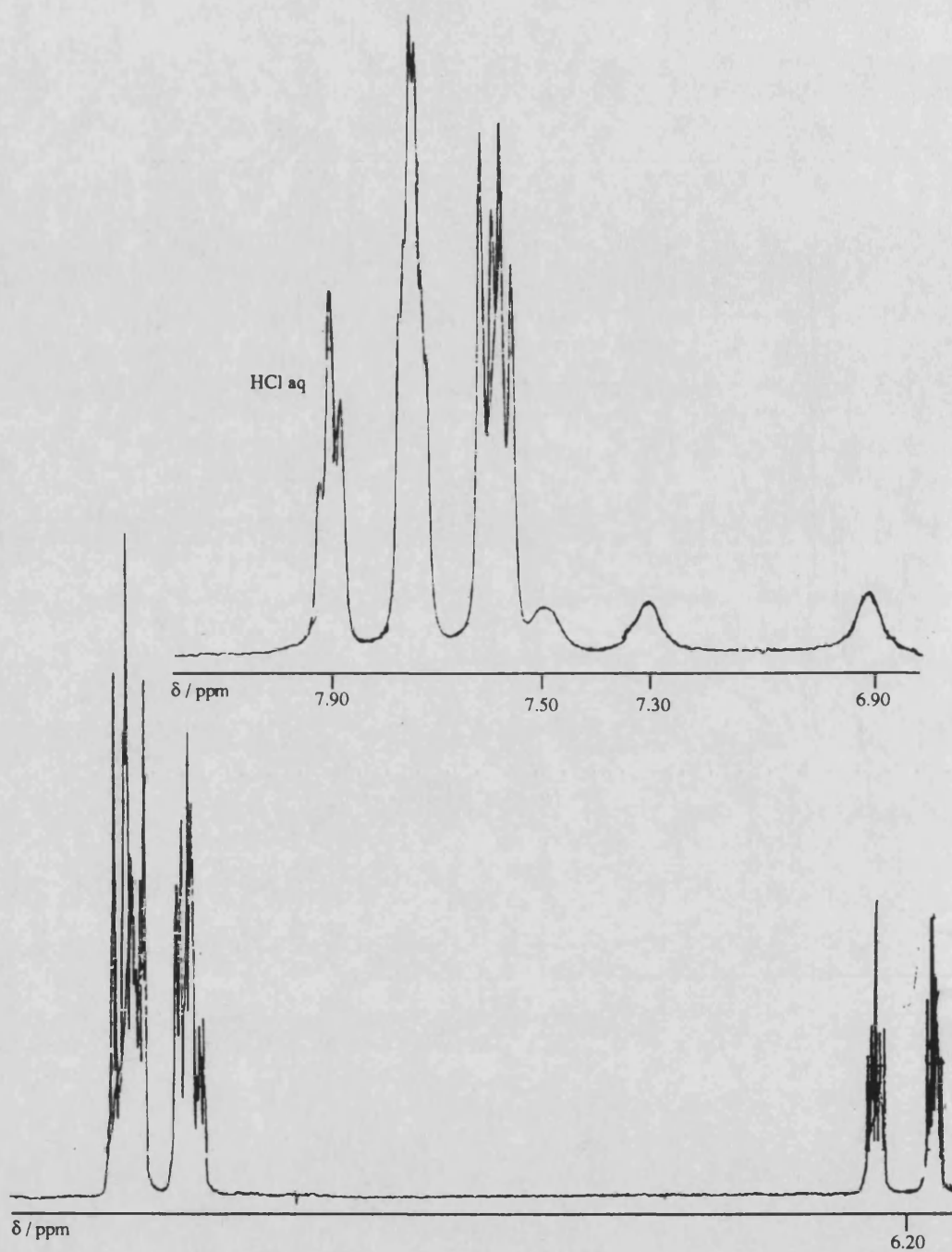


Figura 3.16 d. En la parte inferior de la figura se muestra el espectro de r.m.n. de protones de una disolución de iluro $2.63E-2M$ en diclorometano deuterado a 297 K. Se observan los quintupletes típicos del compuesto centrados a 6.20 ppm originados por los protones ciclopentadiénlicos. Entre 7.50 y 7.70 ppm aparecen las señales originadas por los protones fenílicos. En la parte superior se muestra el espectro de la misma disolución a la que se le añadió una gota de ácido clorhídrico concentrado acuoso. Se observa la desaparición del quintuplete y la aparición de tres bandas anchas centradas a 6.89, 7.32 y 7.51 ppm.

Sistema iluro : clorhidrato de iluro.

Por último, se registró el espectro de una disolución de iluro $2.63 \times 10^{-2} \text{M}$, ver Figura (3.16b). En él se observaron tres multipletes: Dos quintupletes simétricos (**f** y **g**) centrados a 6.20 ppm y un amplio multiplete centrado entre 7.50 y 7.70 ppm (**d**). La intensidad relativa de las señales fue 2:2:15.

A la misma disolución se añadió una gota de HCl acuoso concentrado. De este espectro desaparecieron los quintupletes (**f** y **g**) y aparecieron cuatro nuevas señales centradas a 3.60, 6.91, 7.33 y 7.52 ppm, un multiplete intenso entre 7.55 y 7.80 ppm y una nueva señal con estructura de triplete a 7.93 ppm (**e**). La intensidad relativa de las señales fue 2:1:1:1:15 mientras que la intensidad de la señal (**e**) respecto del conjunto anterior fue de 6.3. En la Figura no se muestra la banda situada a 3.60 ppm.

4.3.4. Extracciones en medio acuoso del producto secundario.

Como se indicó en el Capítulo primero, la reacción entre el iluro y las haloquinonas da como producto secundario el halohidrato de iluro ($\text{YH}^+, \text{X}^-; \text{X}^- = \text{Cl}^-$). A continuación se exponen los experimentos realizados para extraer el citado producto.

Se preparó una disolución de cloranilo $1.03 \times 10^{-3} \text{M}$ y una de iluro $4.21 \times 10^{-3} \text{M}$ ambas en diclorometano. A partir de estas disoluciones se eleboraron cuatro mezclas reactivas cuya concentración inicial fue $\{1.04, 2.06, 3.09 \text{ y } 4.12\} \times 10^{-4} \text{ M}$ en cloranilo y $2.1 \times 10^{-3} \text{M}$ en iluro. Tomada una alícuota de 6 ml de cada mezcla reactiva, se introdujo en un embudo de decantación junto con 10 ml de agua destilada y se mezclaron las fases orgánica y acuosa por agitación. Se dejó que se separaran ambas fases, se mezclaron de nuevo, se dejó separar otra vez la mezcla en fases y se decantó la fase orgánica. La operación se llevó a cabo a 20°C aproximadamente en una hora.

Las fases acuosas se valoraron con una disolución de NaOH $1.127 \times 10^{-3} \text{M}$ previamente titulada frente a una disolución de ftalato ácido de potasio $1.132 \times 10^{-3} \text{M}$. Las curvas de valoración mostraron dos puntos de inflexión, presentando un aspecto similar al observado en mezclas de ácidos débiles y fuertes. Cuando se alcalinizó en exceso dicha fase durante la valoración apareció un precipitado. Se repitió el proceso de extracción con un blanco que contuvo solamente iluro $2.1 \times 10^{-3} \text{M}$ en diclorometano. El pH de la fase acuosa resultó ser entonces 6.64.

Los puntos de equivalencia se obtuvieron a partir de los máximos de las primeras derivadas de las curvas de valoración. En la Tabla (3.10) se dan las curvas, en la Tabla (3.11) los puntos de equivalencia y en la Figura (3.17) se muestran las curvas de valoración.

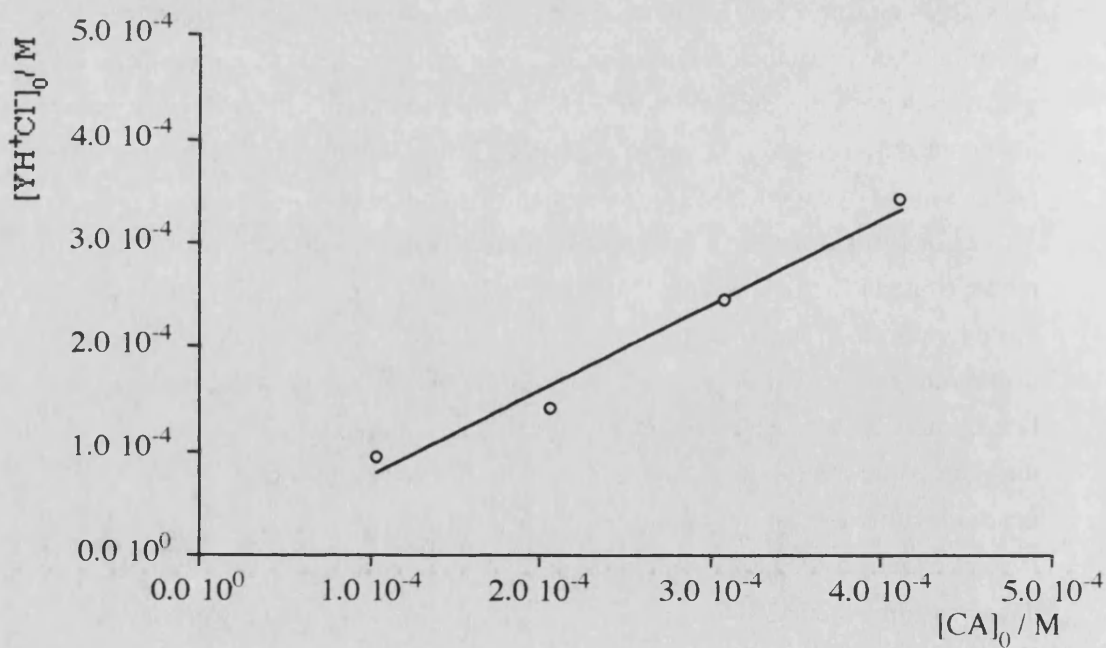
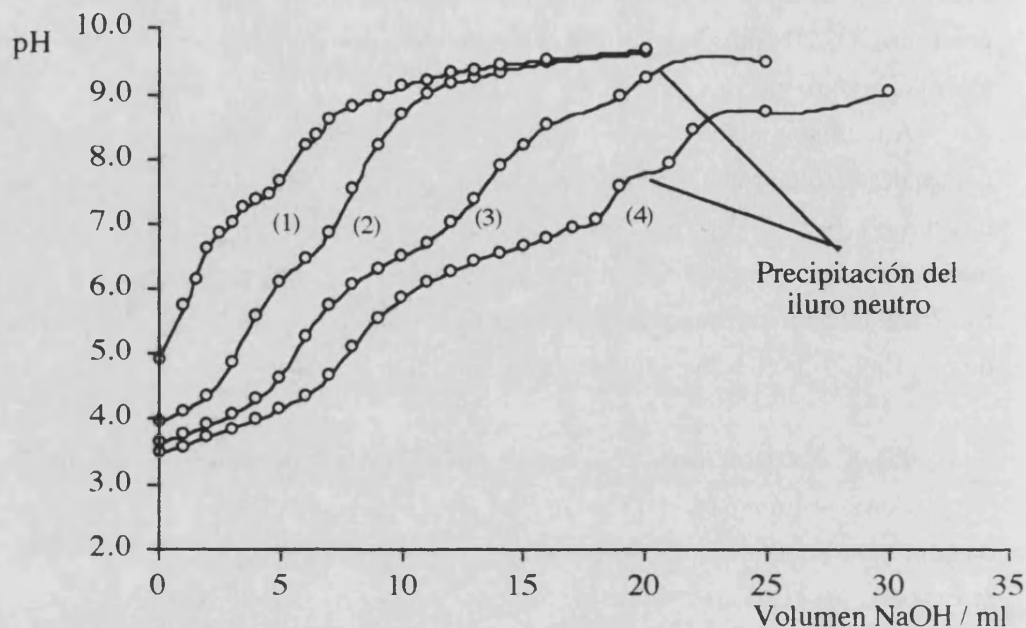


Figura 3.17. Arriba se muestran las curvas de valoración de la fase acuosa. Al aumentar la concentración inicial de clorhidrato, curvas (3) y (4), se produce la precipitación del iluro al alcalinizar la disolución. Abajo se muestra la concentración inicial de clorhidrato extraído en función de la concentración inicial de cloranilo.

Tabla 3.10. Valoración del clorhidrato del iluro a 20°C.

Vol.	NaOH /ml [†]	pH			
		Curva 1	Curva 2	Curva 3	Curva 4
0.0		4.91	3.95	3.63	3.47
1.0		5.73	4.13	3.75	3.58
1.5		6.15	-	-	-
2.0		6.64	4.36	3.91	3.71
2.5		6.86	-	-	-
3.0		7.03	4.88	4.07	3.84
4.0		7.36	5.60	4.31	3.99
4.5		7.47	-	-	-
5.0		7.65	6.10	4.65	4.15
6.0		8.21	6.45	5.27	4.36
6.5		8.36	-	-	-
7.0		8.60	6.85	5.74	4.66
8.0		8.82	7.54	6.06	5.13
9.0		8.97	8.23	6.31	5.55
10.0		9.11	8.69	6.51	5.86
11.0		9.22	9.00	6.68	6.09
12.0		9.31	9.16	7.01	6.26
13.0		9.38	9.24	7.37	6.42
14.0		9.43	9.34	7.88	6.55
15.0		-	-	8.23	6.67
16.0		9.52	9.47	8.51	6.78
17.0		-	-	-	6.94
18.0		-	-	8.97	7.04
19.0		-	-	-	7.57
20.0		9.67	9.63	9.25	-
21.0		-	-	-	7.94
22.0		-	-	-	8.43
25.0		-	-	9.49	8.72

[†] [NaOH] = 1.127x10⁻³ M. Volumen de la alícuota valorada 10 ml.

Tabla 3.11. Datos relevantes de las curvas de valoración [†].

Curva	V _{eq} 1°	V _{eq} 2°	[HCl]x10 ⁵	[YH ⁺] ₀ x10 ⁵
1	1.40	4.99	1.58	5.63
2	2.84	7.50	3.20	8.45
3	4.98	13.06	5.62	14.70
4	7.35	18.17	8.28	20.05

[†] Volúmenes expresados en ml. Concentraciones expresadas en mol l⁻¹. [HCl] es la conc. calculada de ácido clorhídrico del primer punto de equivalencia. [YH⁺]₀ es la conc. de clorhidrato total obtenida a partir del segundo punto de equivalencia.

4.4. Experiencias cinéticas.

Se engloban en este apartado aquellas experiencias donde se midió la variación de la absorbancia en función del tiempo. Estas se dividieron en preliminares y sistemáticas. Las primeras se llevaron a cabo solamente con el sistema cloranilo : iluro.

En las preliminares se determinó el intervalo adecuado de las condiciones iniciales para medir la absorbancia en función del tiempo en las experiencias sistemáticas. Las sistemáticas se diseñaron para obtener los coeficientes de velocidad y determinar el mecanismo de reacción.

4.4.1. Experiencias preliminares.

Las experiencias tuvieron como objeto establecer el comportamiento de mezclas reactivas en donde la relación inicial de cloranilo e iluro era diferente. Se llevaron a cabo ocho experimentos o *series*.

Cada serie consistió en el siguiente proceso: Se preparó una disolución de cloranilo y otra de iluro en diclorometano que fueron convenientemente diluídas y termostatadas a 35°C. A partir de ellas, se preparó una mezcla reactiva que contuvo 2 ml de la disolución de iluro y 2 ml de la disolución de cloranilo. Se agitó vigorosamente la mezcla y se registró el espectro de la mezcla reactiva entre 400 y 840 nm a una velocidad de 240 nm/min con una rendija de 2 nm. El tiempo de reacción se comenzó a medir con un cronómetro a partir del instante en que terminó de introducirse la disolución de haloquinona. Los espectros se registraron cada 10 minutos durante 8 horas en las series en exceso de iluro y durante 1.5 horas en las que hubo cloranilo en exceso.

El origen de tiempos se determinó así: Se midió el intervalo de tiempo, Δt , transcurrido entre que se mezclaron los reactantes y empezó a registrarse el primer espectro. Se asignó como tiempo de reacción 't' (en minutos) a la longitud de onda λ (en nm) a la cantidad dada por la relación :

$$t = \Delta t + 10k + \frac{840 - \lambda}{240} \quad (3.7)$$

En la expresión anterior 'k' es el número de orden del espectro registrado. La ecuación (3.7) tiene en cuenta el tiempo de mezcla, el de espera entre registros consecutivos y el tiempo de barrido desde 840 nm hasta λ , longitud de onda de observación. En la Tabla (3.12) se dan los orígenes de tiempos y las concentraciones iniciales de reactivos de cada serie.

Tabla 3.12. Condiciones iniciales de las series a 308 K.

Serie	Δt /min	$[CA]_0 \times 10^4$	$[Y]_0 \times 10^4$	r^\dagger
1	0.53	1.387	161.3	116
2	0.50	1.279	161.3	126
3	2.32	1.073	100.7	94
4	1.08	1.073	10.09	9.4
5	1.28	1.073	1.051	0.98
6	1.03	1.073	0.832	0.78
7	1.03	1.073	0.503	0.47
8	1.03	1.073	0.106	0.10

† Cociente entre la conc. inicial de iluro y cloranilo. Concentraciones en mol l⁻¹.

De los datos presentados en la Tabla (3.12) se concluye que el tiempo que transcurre entre la mezcla de los reactantes y el registro del primer espectro ronda el minuto. Se observó que durante el proceso de mezclado se desarrollaba el color azul típico del producto. En el próximo capítulo demostraremos que en este intervalo de tiempo la formación del producto monosustituido, en la práctica, ha concluido.

Hubo dos tipos de comportamientos. Para las experiencias en las que el cociente entre la concentración inicial de iluro y la de cloranilo fue mucho mayor que la unidad se observó que: i) En el primer registro aparecía el espectro típico del producto de reacción monosustituido. En este momento la disolución presentaba una sola banda en el visible, centrada a 690 nm. ii) A medida que transcurría el tiempo disminuía la absorbancia a 690 nm apareciendo a la vez una nueva banda centrada a 550 nm. iii) La velocidad de aparición de la nueva banda aumentó al crecer la concentración inicial de iluro en la mezcla reactiva. Al cabo de 8 horas el color de la disolución era violeta. iv) Al cabo de 24 h la solución de color violeta comenzó a virar a color marrón, observándose la aparición de una nueva banda a 430 nm.

Cuando el cociente entre la concentración de iluro y de cloranilo fue menor que la unidad tuvo lugar: i) La aparición de la banda típica del producto monosustituido. ii) El aumento de la intensidad de la banda centrada a 690 nm. Este incremento de la intensidad fue muy pequeño. iii) La ausencia de una nueva banda a 550 nm ni siquiera apareció a los tres días del experimento.

En la Figura (3.18) se muestra la evolución típica del espectro de una mezcla reactiva en gran exceso de iluro. En la Tabla (3.13) se muestran la absorbancia inicial y final observada para las series 5,6,7 y 8. En la Tabla (3.14) se dan las cinéticas de conversión del producto azul en violeta a 550 y 690 nm para las series en exceso de iluro. Los datos de absorbancia se midieron sobre el papel donde se registró el espectro.

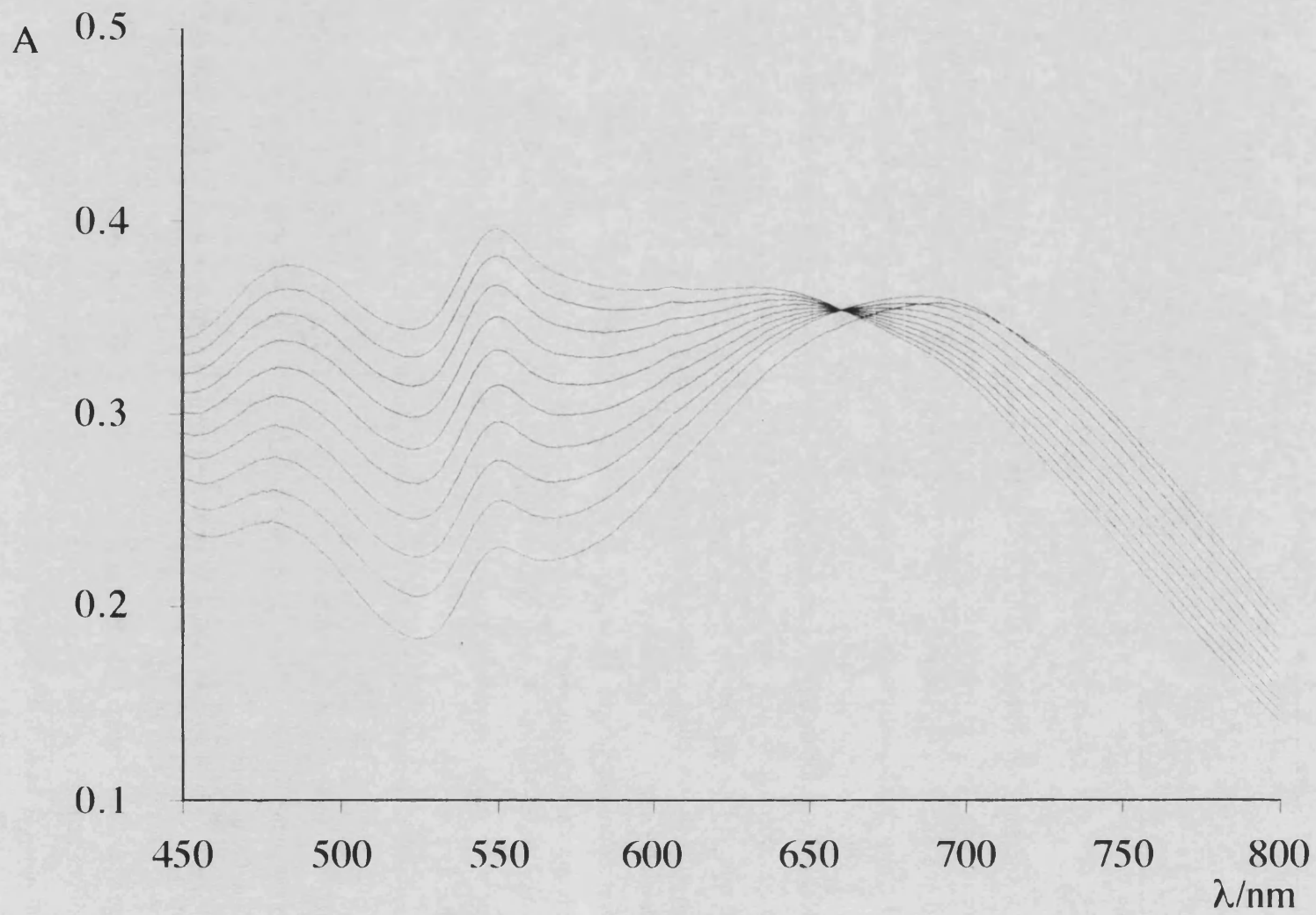


Figura 3.18.

Tabla 3.14. Variación de la absorbancia frente al tiempo a 308K observada en las series preliminares

Serie 1		Serie 2		Serie 3		Serie 4	
t	A 550	t	A 690	t	A 550	t	A 690
1.78	0.414	1.20	1.227	1.75	0.416	1.17	1.220
11.78	0.599	11.20	1.188	11.75	0.596	11.17	1.177
21.78	0.762	21.20	1.156	21.75	0.752	21.17	1.147
31.78	0.904	31.20	1.130	31.75	0.892	31.17	1.117
41.78	1.030	41.20	1.103	41.75	1.012	41.17	1.095
51.78	1.146	51.20	1.082	51.75	1.127	51.17	1.072
61.78	1.242	61.20	1.061	61.75	1.222	61.17	1.052
71.78	1.329	71.20	1.046	71.75	1.313	71.17	1.032
81.78	1.406	81.20	1.025	81.75	1.390	81.17	1.022
91.78	1.476	91.20	1.011	91.75	1.458	91.17	1.005
101.78	1.537	101.20	0.998	101.75	1.520	101.17	0.992
111.78	1.591	121.20	0.967	111.75	1.573	111.17	0.982
121.78	1.639	215.88	0.722	121.15	1.623	131.17	0.960
131.78	1.682	315.88	0.698	131.75	1.668	191.17	0.922
141.78	1.719	-	-	141.75	1.703	-	-
151.78	1.753	-	-	151.75	1.736	-	-
171.68	1.783	-	-	161.75	1.766	-	-
171.78	1.808	-	-	171.75	1.793	-	-
191.78	1.851	-	-	181.75	1.816	-	-
201.78	1.867	-	-	201.75	1.856	-	-
211.78	1.885	-	-	206.15	1.862	-	-
216.46	1.890	-	-	236.15	1.902	-	-
236.46	1.890	-	-	266.15	1.915	-	-
256.36	1.907	-	-	296.15	1.929	-	-
276.46	1.920	-	-	326.15	1.938	-	-
296.46	1.927	-	-	356.15	1.942	-	-
316.46	1.935	-	-	386.15	1.920	-	-
320.02	1.936	-	-	-	-	-	-
380.02	1.941	-	-	-	-	-	-
440.02	1.941	-	-	-	-	-	-
500.02	1.941	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-

A690 = absorbancia medida a 690 nm. A550 = absorbancia medida a 550 nm. t = tiempo de reacción medido en minutos.

Tabla 3.13. Incrementos de absorbancia medidos para las series 5,6,7, y 8 a 550 y 690 nm a 308K.

Serie	$\lambda = 690 \text{ nm}$			$\lambda = 550 \text{ nm}$		
	A_0	A_f	$\Delta A \text{ (%) }^\dagger$	A_0	A_f	$\Delta A \text{ (%) }^\dagger$
5	0.522	0.592	0.070 (13.4)	0.141	0.181	0.040 (28.3)
6	0.436	0.503	0.067 (15.7)	0.119	0.151	0.032 (26.9)
7	0.261	0.323	0.062 (23.7)	0.075	0.100	0.025 (25.0)
8	0.044	0.069	0.025 (56.8)	0.014	0.020	0.006 (42.8)

† La cantidad A_0 corresponde a la absorbancia registrada al cabo del primer minuto de reacción. La cantidad A_f corresponde a la absorbancia registrada a los 99 minutos de reacción. Se da la diferencia absoluta y relativa de estos valores.

4.4.2. Experiencias sistemáticas.

Las experiencias sistemáticas permitieron obtener la velocidad reacción. En todas ellas se midió la absorbancia en función del tiempo en el visible, mezclándose los reactivos mediante la técnica de flujo detenido. Se llevaron a cabo varias tipos de experiencias:

i) *Experiencias en exceso de iluro.* En esta serie de experimentos se midió la absorbancia de mezclas reactivas en las que la concentración de tetrahalo-*p*-benzoquinona fue, aproximadamente, $2 \times 10^{-5} \text{ M}$ y la concentración de iluro, entre 20 y 50 veces superior. Estas medidas permitieron establecer el orden de reacción frente a la quinona y la dependencia del coeficiente cinético observado respecto de la concentración inicial de iluro. Los experimentos se repitieron entre 273K y 308K.

ii) *Experiencias en exceso de iluro a diversas concentraciones de haloquinona.* Se repitió la mezcla anterior utilizando concentraciones de cloranilo iniciales cercanas a $\{3.0, 4.0 \text{ y } 5.0\} \times 10^{-5} \text{ M}$ y las mismas concentraciones de iluro que en el caso anterior. Las experiencias se realizaron solamente a 298 K con objeto de averiguar la influencia de la concentración inicial de cloranilo sobre el coeficiente cinético observado en exceso de iluro.

iii) *Experiencias en exceso de haloquinona.* Se llevaron a cabo experiencias en las que la concentración de iluro fue aproximadamente igual a $4 \times 10^{-5} \text{ M}$ y la concentración de haloquinona del orden de 12 a 25 veces superior. Estas experiencias se realizaron exclusivamente a 298K para los compuestos cloranilo y bromanilo. Las experiencias sirvieron para discutir la reversibilidad de la etapa de adición de la haloquinona y el iluro.

iv) *Experiencias en exceso de iluro tetradeuterado.* Se realizaron experiencias similares a las expuestas en el apartado (i) pero utilizando iluro tetradeuterado en el anillo ciclopentadienílico. Su objetivo consistió en conocer el efecto de la transferencia protónica en el paso determinante de la reacción.

v) *Experiencias en proporciones estequiométricas.* Por último, se llevaron a cabo experiencias en las que se procuró que las concentraciones de los reactivos guardasen las

proporciones estequiométricas. Se quería estimar los valores de otros coeficientes cinéticos distintos del que correspondía al paso determinante de la reacción. Se midió el sistema clorano:iluro entre 273 y 308 K.

4.4.2.2 Proceso de inyección.

En el presente trabajo denominamos proceso de “inyección” o experimento al que consta de las siguientes etapas: i) Limpieza del circuito de flujo detenido. ii) Medida de la línea base. iii) Carga de los reactivos. iv) Seguimiento de la variación de la absorbancia.

4.4.2.2.1. Limpieza del circuito.

Debido a las características de los materiales que componen el circuito de inyección, éste, cuando no se utiliza, debe estar lleno con agua desionizada. Las experiencias han sido realizadas utilizando diclorometano como disolvente. Este no es muy miscible con el agua, y si se intenta pasar por los circuitos mojados, se forman unos pequeños núcleos acuosos que son retenidos fuertemente sobre las paredes de cuarzo de la célula de observación.

Para evitar este problema, el circuito se limpió sistemáticamente como se expone a continuación: Se vació de agua insuflando varias veces aire. A continuación se pasó 10 ml de acetona y se vació de nuevo el circuito. Esto aseguró su secado por arrastre de la humedad mediante la acetona y posteriormente por el aire. Luego se pasaron 10 ml de diclorometano.

Las cantidades de disolvente pasadas fueron suficientes para desplazar varias veces el contenido del circuito, pues éste consta de dos tubitos de polietileno de 50 cm de longitud y 1 mm de diámetro por lo que su capacidad es ligeramente inferior a 0.5 ml. La capacidad de la célula de observación es de 80 μ l.

4.4.2.2.2. Línea base.

Después de la primera limpieza sólo hay disolvente en el circuito de inyección y en los depósitos de reserva. Se dejó que alcanzara el equilibrio térmico con el fluido termostático en donde estaba inmerso. A continuación se trató de compensar la posible diferencia de absorbancia de las cubetas del espectrofotómetro, a la longitud de onda elegida, manteniendo el disolvente en reposo dentro del circuito. En este momento se inyectó el disolvente en la célula de observación y se registró la evolución de la absorbancia durante un intervalo de tiempo igual al utilizado durante las medidas de las mezclas reactivas. Este proceso se repitió cinco veces.

Puesto que medíamos la diferencia de absorbancia del disolvente frente al disolvente y el aparato había sido equilibrado, era de esperar que la evolución de la absorban-

cia fuera una recta de pendiente y ordenada en el origen nulas. Sorprendentemente detectamos que existía una evolución de la señal con el tiempo y que la variación dependía de la temperatura. Asimismo, observamos que el efecto no aparecía o era mucho menos acusado, cuando se utilizaba agua, mezclas de etanol y agua, mezclas de etanol y acetona, etanol o acetona como disolventes. En la Figura (3.19) se han representado las curvas típicas obtenidas entre 273 y 308 K.

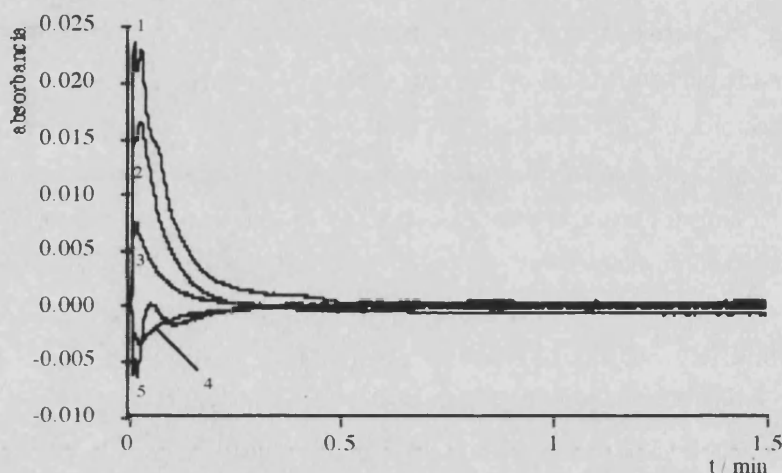


Figura 3.19. Representación de la absorbanza frente al tiempo observada cuando se inyecta el disolvente puro en cada inyección a diversas temperaturas. Estas fueron : (1) 280K, (2) 289K, (3) 298K, (4) 305K y (5) 310K. El tramo horizontal de la gráfica indica que la absorbanza de equilibrio oscila en torno a 0, valor al que se ajustó el cero de absorbanzas del espectrofotómetro.

4.4.2.2.3. Carga y medición.

Finalizado el registro de la línea base se procedió a llenar los depósitos de reserva I1 e I2, ver Figura (3.1), con las mezclas reactivas. Se utilizó siempre el mismo depósito para almacenar el reactivo limitante y el reactante en exceso. Los depósitos y las cabezas de inyección fueron desmontados y secados antes de su carga.

Se inyectaron 3 ml de la mezcla reactiva con objeto de desplazar al disolvente de la célula de observación y se dejó que ésta alcanzara el equilibrio térmico en los canales de inyección.

La fase de registro de la absorbanza consta de estas etapas: Se da la orden de medir al espectrofotómetro, pasado un cierto tiempo de espera (“lag time”) fijado en dos segundos, el experimentador detecta una señal luminosa en la pantalla del instrumento a la que responde inyectando los reactivos tan rápido como le es posible. Entonces el aparato re-

gistra la señal de absorbancia frente al tiempo, digitaliza la señal y la almacena en un soporte magnético.

Como consecuencia de este proceso las curvas de absorbancia frente al tiempo presentan el aspecto típico que se muestra en la Figura (3.20). En la curva (a) se observa un tramo inicial corto, paralelo al eje de tiempos, que corresponde al tiempo transcurrido entre la emisión de la señal luminosa y el comienzo de la inyección. En él se registra la absorbancia de equilibrio de la mezcla inmediata anterior, su longitud depende de los reflejos del experimentador. A continuación, se observa un rápido descenso asociado al proceso de mezcla, y luego un ascenso de la absorbancia motivado por la reacción.

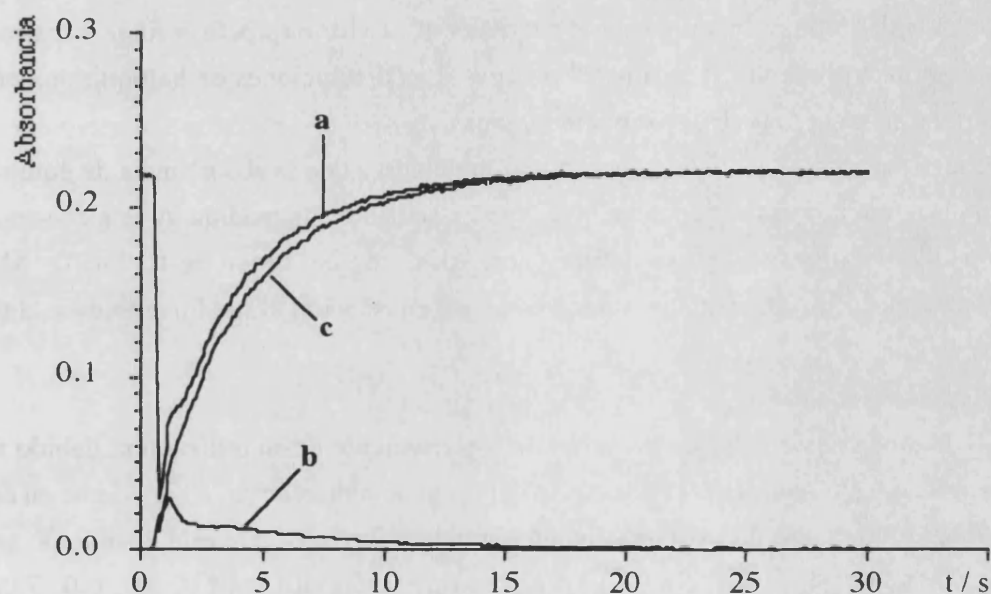


Figura 3.20. Curvas de absorbancia en función del tiempo para una experiencia típica de flujo detenido. En ella se hizo reaccionar una disolución $2 \times 10^{-5} \text{M}$ de cloranilo con otra $4 \times 10^{-4} \text{M}$ de iluro en diclorometano a 273 K. La curva **a** corresponde a los datos obtenidos del experimento; la curva **b** es la línea base. En la curva **c** aparecen los datos de absorbancia corregida de la substracción **a-b**.

Debido a la existencia del primer tramo no pudo admitirse que el origen de tiempos fuera común para las inyecciones realizadas a partir de las mismas disoluciones iniciales, por lo que no fueron consideradas experiencias repetidas. La repetibilidad de las curvas de absorbancia dependía del entrenamiento del experimentador.

4.4.2.3. Experiencias con exceso de iluro.

Denominaremos “experiencia” al proceso que consta de las etapas: i) Pesada de los reactivos. ii) Preparación de las disoluciones madre de los reactivos. ii) Dilución de las madres a un orden de magnitud adecuado. iii) Seguimiento espectrofotométrico de la reacción.

Disoluciones de tetrahalo-p-benzoquinona.

En cada experiencia se pesó la masa de haloquinona necesaria para preparar una disolución $2 \times 10^{-3} \text{M}$. Se utilizó como disolvente diclorometano bidestilado sobre CaH_2 , realizándose la disolución a temperatura ambiente. Las pesadas se llevaron a cabo por diferencia con una balanza digital Mettler con una sensibilidad de 0.1 mg.

La disolución madre de haloquinona se diluyó a $4 \times 10^{-5} \text{M}$ después de tomar 1 ml y aforando a 50 ml. Siempre se utilizó el mismo material de vidrio (pipeta, jeringa y matraces aforados) para preparar las mismas diluciones. Las disoluciones de haloquinona en diclorometano seco fueron estables durante semanas.

Se eligió concretamente esta concentración debido a que la absorbancia de equilibrio de la mezcla reactiva fue del orden de 0.2, valor sensible a la medida. A esta concentración, las disoluciones en exceso de iluro necesarias son del orden de 10^{-4} a 10^{-3}M , intervalo de concentración en el que fueron estables, en relación al medio ambiente, durante más de 24h.

Disoluciones de iluro.

Las disoluciones de iluro se prepararon en el momento de su utilización, debido a que se degradan lentamente tal vez por efecto del oxígeno atmosférico. Al igual que en el caso de la haloquinona se preparó una disolución madre $2 \times 10^{-3} \text{M}$. De esta disolución se tomaron v ml {4.0, 4.5, 5.0, 6.0, 8.0} en el caso del cloranilo y {4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0} para el resto de haloquinonas, y se aforaron a 10 ml. Estos fueron numerados previamente y se utilizó siempre el mismo matraz para preparar la misma dilución. Estas disoluciones fueron de 20 a 50 veces más concentradas que las de haloquinona. A concentraciones inferiores no pudo admitirse que existiera iluro en exceso y a concentraciones superiores fue imposible medir la velocidad de reacción pues fue extraordinariamente rápida.

Registro de la absorbancia.

Una vez preparadas las disoluciones, se cargaron en los depósitos, se procedió a su inyección y se registró de la absorbancia en función del tiempo. Se realizaron entre 5 y 6 inyecciones de cada mezcla reactiva. En la Figura (3.21) se muestra el organigrama del desarrollo de medida. Las medidas se realizaron entre 273 y 308 K. A temperaturas inferiores el termopar no fue sensible a la variación de la temperatura. A temperaturas superiores se alcanzó el punto de ebullición normal del diclorometano ($\approx 312 \text{K}$).

Se midió la absorbancia frente al tiempo cada 0.1 s durante 30 s, por lo que cada curva constó de 300 puntos experimentales.

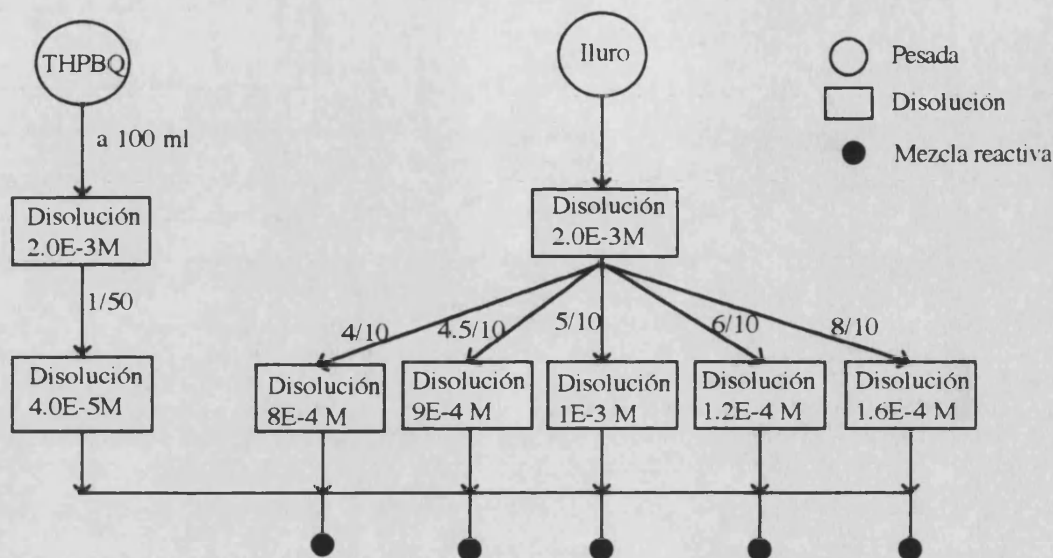


Figura 3.21. Organigrama de una experiencia cuyo objeto es la medida de la velocidad de reacción en exceso de iluro. THPBQ = tetrahalo-*p*-benzoquinona. Junto a las flechas se indica la fracción a/b que nos da la dilución a la que se sometió la disolución reactante.

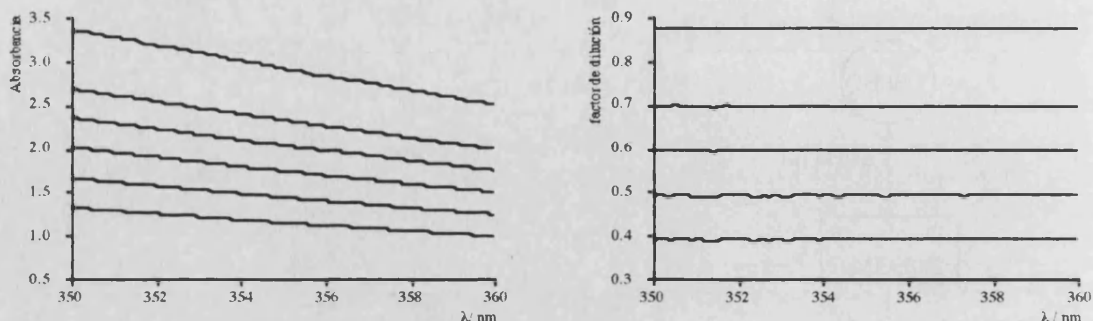
La concentración inicial de iluro se calculó de la siguiente manera: Se comprobó que el iluro era un compuesto puro ($p_m = 326.38 \text{ g/mol}$). Consecuentemente, la concentración molar de la disolución madre, y_{00} , se evaluó mediante la ecuación (3.8):

$$y_{00} = \frac{m_y}{326.38 V} \quad (3.8)$$

En donde m_y fue la masa de iluro pesada y V el volumen de la disolución resultante.

Se midió la absorbancia entre 350 y 450 nm a 298K de todas las disoluciones preparadas de acuerdo con la Figura (3.21). En general, por debajo de 350 nm la absorbancia fue demasiado alta por lo que no fue proporcional a la concentración. Por encima de 450 nm la absorbancia fue lo suficientemente pequeña para no ser significativa. En la Figura (3.22a) se muestran los espectros típicos medidos en una experiencia. Se dividió la absorbancia de cada una de las curvas a cada longitud de onda entre la absorbancia de la disolución madre a la correspondiente longitud. Así, se obtuvo la Figura (3.22b). Se calculó la media de las ordenadas situadas en el tramo horizontal. Esta cantidad, f , se interpretó como el factor de dilución de las disoluciones hijas respecto de la madre. Nótese

que se despreció el tramo de longitudes de onda en el cual la absorbancia fue lo suficientemente pequeña de forma que el cociente citado no fue significativo.



Figuras 3.22a-b. En la parte izquierda (a) se muestra el espectro de una disolución de iluro tetradeuterado a 298K en diclorometano entre 350 y 360 nm. A la derecha (b) se muestra el factor de dilución obtenido dividiendo, punto a punto, la absorbancia a cada longitud de onda entre la absorbancia máxima medida a dicha longitud de onda. El factor de dilución se obtuvo promediando los factores individuales obtenidos a cada longitud. Se observa que en el tramo representado la representación del factor consiste en una línea recta de pendiente nula y ordenada en el origen igual al factor medio de dilución.

Así, la concentración de reactivos en los depósitos de reserva, y_{oi} , se calculó según la expresión

$$y_{oi} = f y_{oo} \tag{3.9}$$

La concentración inicial de iluro en cada mezcla reactiva, y_i , se calculó según el procedimiento indicado en la sección 3.4.1. de este capítulo.

En las Tablas (3.15a-c), contenidas en el apéndice D, se muestra para cada inyección la absorbancia a tiempo infinito, A_∞ , alcanzada por la mezcla reactiva. Esta se calculó promediando el valor de la absorbancia corriente de los últimos 25 puntos de la curva de absorbancia frente al tiempo, zona en la que se observó que $(\partial A/\partial t) \approx 0$. En la segunda columna se muestra el factor de dilución, f , ya mencionado. En la tercera se da el valor de γ , la relación de inyección quinona:iluro. En la cuarta se da la concentración de iluro en el depósito, y_{oi} , y en la quinta el valor de la concentración inicial de iluro y_i . En la columna sexta se ofrece el valor de la inversa de la concentración inicial. Se da para cada experiencia el valor de la concentración de la disolución madre y_{oo} , la temperatura y el valor medio de la absorbancia a tiempo infinito.

Los errores en las absorbancias y el factor de dilución se presentan como las desviaciones normales de las medias de estas magnitudes. Los errores de las concentraciones y de la relación de inyección se calcularon mediante la regla de propagación de errores, ver ecuación (3.10). Las expresiones utilizadas se muestran en el Cuadro (1).

$$\Delta g(x_1 \dots x_n) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial g}{\partial x_i} \right)^2} \Delta x_i^2 \quad (3.10)$$

Los valores medidos para la absorbancia en función del tiempo de cada inyección se dan en las tablas contenidas en el disco anexo a esta Tesis, medida que se ha llevado a cabo por razones de economía de espacio. Solamente los experimentos en exceso de iluro constan de mas de 720 curvas. Cada curva contiene mas de 180 puntos. Si admitimos que se pueden colocar cinco columnas por página y que en cada una se puede escribir alrededor de 66 líneas, el conjunto de la información ocuparía mas de 392 páginas. El disco adjunto puede leerse en un ordenador Macintosh equipado con un lector de discos de 1.44 MB y un editor de archivos ASCII. Cada carpeta contiene cada uno de las experiencias citadas. En cada archivo se encuentra el conjunto de 5 inyecciones realizadas para una concentración inicial de haloquinona e iluro a una temperatura determinada.

Para su referencia posterior se ha codificado cada una de las curvas de absorbancia en función del tiempo. Cada código posee la estructura 'axy', dónde 'a' puede ser 'c' (cloranilo), 'b' (bromanilo) o 'i' (iodanilo). Los códigos 'xy' son dos números. El primero identifica la concentración inicial de iluro de forma que se asigna x=1 a la disolución mas diluida y x=6 a la mas concentrada. De la misma forma, el guarismo 'y' referencia el orden en que se realizó cada inyección para una misma disolución madre de haloquinona e iluro. Puesto que se llevaron a cabo entre 5 y 6 inyecciones de las mismas madres, el número 'y' máximo oscila entre 5 y 6. Si dos curvas poseen el mismo código es que las inyecciones se realizaron a temperaturas diferentes.

4.4.2.4. Experiencias en donde se varió la concentración inicial de cloranilo.

Estos conjuntos de experimentos tienen como objeto medir la influencia de la concentración inicial de la haloquinona sobre los coeficientes de velocidad observados en experiencias con exceso de iluro.

Se obtuvieron las curvas de absorbancia frente al tiempo en exceso de iluro a 298K. Cronológicamente, esta fue la primera experiencia llevada a cabo, por lo que suministró información sobre las concentraciones iniciales óptimas de reactantes y tiempo final de medida de las citadas curvas. Se estudió solamente el sistema cloranilo : iluro.

Cuadro 1. Fórmulas utilizadas en el cálculo de los errores.

Variable	Error asociado	
A_{∞}	s_A	
$\langle A_{\infty} \rangle$	$s_{\langle A \rangle}$	
f	s_f	
y_{oo}	$\Delta y_{oo} = y_{oo} \left\{ \left(\frac{\Delta m_Y}{m_Y} \right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{V} \right)^2 \right\}^{\frac{1}{2}}$	(3.11)
y_{oi}	$\Delta y_{oi} = y_{oi} \left\{ \left(\frac{s_f}{f} \right)^2 + \left(\frac{\Delta y_{oo}}{y_{oo}} \right)^2 \right\}^{\frac{1}{2}}$	(3.12)
γ	$\Delta \gamma = \gamma \left\{ \left(\frac{s_A}{A_{\infty}} \right)^2 + \left(\frac{s_{\langle A \rangle}}{\langle A_{\infty} \rangle} \right)^2 \right\}^{\frac{1}{2}}$	(3.13)
y_i	$\Delta y_i = \left\{ (1 - \gamma)^2 \Delta y_{oi}^2 + y_{oi}^2 \Delta \gamma^2 \right\}^{\frac{1}{2}}$	(3.14)
$\frac{1}{y_i}$	$\frac{\Delta y_i}{y_i^2}$	(3.15)

s = Desviación normal obtenida de un conjunto de datos experimentales.

Δ = Error asociado a la variable utilizando la regla de propagación de errores (ec. 3.10)

Procedimiento experimental.

Se utilizó la metodología expuesta en la sección 3.4.2.4. Así, se preparó una disolución de iluro 2×10^{-2} M y otra de cloranilo 2×10^{-3} M diluyéndose la primera a $\{2,4,8,16$ y $20\} \times 10^{-4}$ M y la segunda a $\{4,6,8$ y $10\} \times 10^{-5}$ M. Posteriormente, se registró la curva de absorbancia frente al tiempo de las mezclas reactivas por quintuplicado.

Se tomaron lecturas de la absorbancia cada 0.1 s durante 30s o 60s en función del exceso de iluro en la mezcla, por lo que cada curva está constituida por 300 ó 600 puntos experimentales. En estas condiciones se llegó mas de 99% del grado de avance de la reacción.

Aunque las disoluciones madre empleadas fueron las mismas para cada serie de medidas, se prepararon de nuevo las disoluciones hijas de iluro en cada experiencia, de-

bido a que de esta forma el material de vidrio utilizado en cada dilución fue el mismo para cada concentración inicial de iluro.

En las Tablas (3.16), ver apéndice D, se dan la absorbancia a tiempo infinito de cada inyección, la absorbancia media del conjunto de inyecciones, el factor de dilución, la relación de inyección, la concentración de la disolución madre de iluro, la concentración de iluro en los inyectores y la concentración inicial de este compuesto en las mezclas reactivas. La deducción de las expresiones utilizadas en el cálculo de estas magnitudes y sus errores es idéntica a la presentada en la sección anterior, salvo en lo referente al factor de dilución que se expone en el párrafo siguiente.

Las diluciones de la solución madre de iluro fueron en esta experiencia del orden de $n/100$ $\{n= 1,2,4,6, 8 \text{ y } 10\}$ y se realizaron diluyendo $n \times 100 \mu\text{l}$ de la disolución madre a un volumen final de 10 ml. En esta experiencia no se registró el espectro de las disoluciones hijas, por lo que se calculó el error asociado al factor de dilución a través de la regla de propagación de errores. La expresión que se utilizó fue:

$$\Delta f = \left\{ r' \left(\frac{\Delta v}{v} \right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{V} \right)^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (3.16)$$

Donde v es el volumen de disolución madre, medido con una jeringa Hamilton con una resolución de $\pm 10 \mu\text{l}$, y V el volumen del matraz aforado. El parámetro r' indica el número de veces que se llenó la jeringa ($r' = 1$ ó 2).

4.4.2.5. Experiencias con exceso de iluro deuterado.

La formación del producto de reacción coloreado implica la rotura de un enlace C-H debido a la existencia de una etapa en donde se transfiere un protón desde un producto intermedio hacia una molécula de iluro.

Con objeto de determinar si esta etapa era o no limitante de la velocidad de la reacción, se llevó a cabo una experiencia en donde se utilizó iluro tetradeuterado como reactivo. Este compuesto difiere de su homólogo hidrogenado en que posee las cuatro posiciones del anillo de ciclopentadieno substituidas por deuterio. Son precisamente los H/D enlazados en las posiciones C3 y C4 los que intervienen en la transferencia protónica.

En la experiencia se midió la velocidad de reacción de las tres tetrahalo-*p*-benzoquinonas estudiadas. El cloranilo fue medido por el equipo del *Dr. C.D. Hall*. Las otras dos restantes se midieron aquí en los laboratorios del Departamento.

La metodología del experimento fue similar a la ya explicada en la Sección 4.4.2.4. Las experiencias se llevaron a cabo a 298 K con los mismos excesos de iluro. Se midió la

absorbancia frente al tiempo cada 0.1 s durante 30 s, por lo que cada curva consta de 300 puntos experimentales. En la Tabla (3.17), recogida en el Apéndice D, se dan las condiciones iniciales de temperatura y concentración de reactantes en cada uno de los experimentos realizados.

4.4.2.6. Experiencias en proporciones estequiométricas.

Se realizaron experiencias en las que la haloquinona y el iluro se mezclaron en proporciones estequiométricas (1:2). Se estudió el sistema cloranilo:iluro. El objeto de la experiencia fue calcular con más precisión los parámetros cinéticos de la reacción.

Procedimiento experimental.

Se preparó una disolución de haloquinona $\approx 10^{-4}M$ y otra de iluro $\approx 2 \times 10^{-4}M$. Dado que las cantidades inyectadas de reactivos fueron aproximadamente las mismas, la concentración inicial de los reactantes en la mezcla fue $\approx 5 \times 10^{-5}M$ y $10^{-4}M$ respectivamente. En estas condiciones la absorbancia máxima se encontró dentro del intervalo {0.47-0.49}. A continuación se limpió el circuito, se termostató el disolvente y se estableció la línea base. Después se hizo circular a los reactantes por los canales de inyección para que alcanzaran la temperatura de trabajo. Finalmente, se efectuó el registro de las curvas de absorbancia en función del tiempo. El proceso descrito se repitió para cada temperatura de trabajo.

Las inyecciones se realizaron por quintuplicado. La absorbancia se siguió durante 90s, tiempo en el que se alcanzó más del 80% de conversión. Por esta razón, después de cada inyección se esperó a que la lectura de la absorbancia se estabilizara, anotando el valor de la ésta a los 5 min. como la absorbancia a tiempo infinito.

Las condiciones iniciales de cada experiencia se exponen en la Tabla (3.18) mostrada en el Apéndice D. En estas se da el valor del factor de inyección, los valores de A_{∞} medidos, y el valor medio de la absorbancia a tiempo infinito para cada conjunto de inyecciones a una temperatura dada.

4.4.2.7. Experiencias con exceso de tetrahalo-*p*-benzoquinona.

Se llevaron a cabo experiencias en las que se midió la absorbancia frente al tiempo de mezclas reactivas que contuvieron un exceso estequiométrico de tetrahalo-*p*-benzoquinona. Los experimentos tuvieron como objeto confirmar la dependencia de la constante cinética aparente de pseudo-primer orden respecto de la concentración inicial de quinona que se dedujo previamente de varios esquemas reactivos. Se midieron los sistemas cloranilo y bromanilo.

Procedimiento experimental.

Se preparó una disolución de haloquinona y otra de iluro $2 \times 10^{-3} \text{M}$. Se diluyó la de iluro a $8 \times 10^{-5} \text{M}$ y la de haloquinona a $\{8, 9, 10, 12, 16 \text{ y } 20\} \times 10^{-4} \text{M}$ en el caso del clo-ranilo, y a $\{8, 10, 12, 18 \text{ Y } 20\} \times 10^{-4} \text{M}$ en el caso del bromanilo. Se midió la absorbancia frente al tiempo cada 0.1 s durante 60 s, por lo que cada curva constó de 600 puntos ex-perimentales.

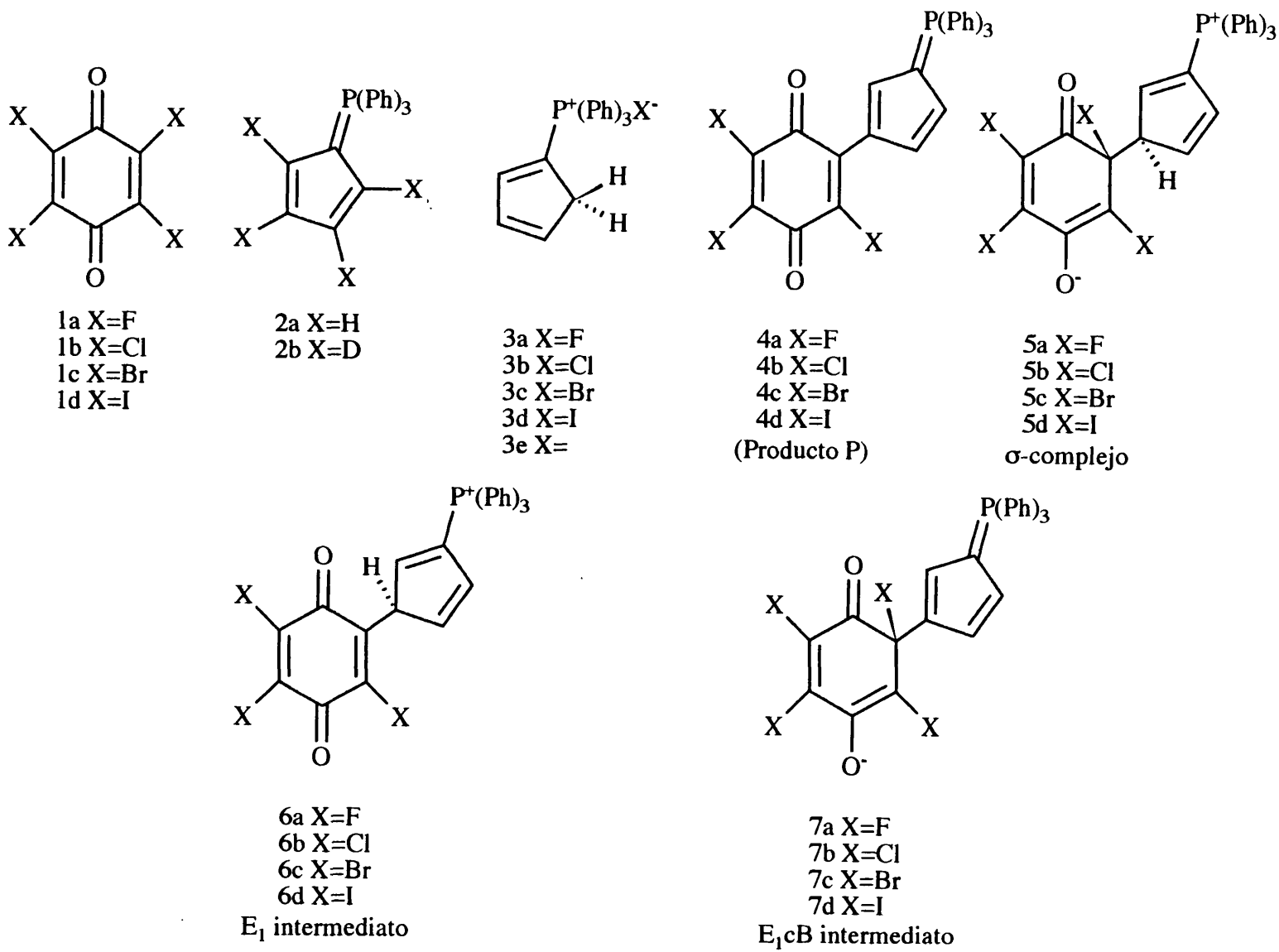
Las condiciones iniciales de cada experimento se muestran en la Tabla (19) que aparece en el Apéndice D. Los errores se calcularon de acuerdo con las ecuaciones del Cuadro (1).

Capítulo 4.
Resultados y discusión.

Capítulo 4.

Resultados y discusión.

1. INTRODUCCION. 149
2. ESTRUCTURA DEL PRODUCTO DE REACCION. 149
 - 2.1. Determinación de la masa molecular. 149
 - 2.2. Determinación de la estructura del producto. 150
3. ESTEQUIOMETRIA DE LA REACCION. 153
 - 3.1. Discusión de los diagramas de Job-Foster. 153
 - 3.2. Discusión del espectro de r.m.n. ¹H de mezclas reactivas. 155
 - 3.3. Experiencia de extracción del producto secundario. 157
4. EXPERIENCIAS CINETICAS. 159
 - 4.1. Resumen previo. 159
 - 4.2. Experiencias con exceso estequiométrico de reactivo. 160
 - 4.2.1. Coeficientes de velocidad obtenidos. 160
 - 4.2.1.1. Coeficientes de velocidad obtenidos. Experiencias realizadas con exceso de iluro y concentración de haloquinona constante. 160
 - 4.2.1.2. Coeficientes de velocidad obtenidos. Experiencias realizadas en exceso de iluro y concentración de cloranilo variable. 164
 - 4.2.1.3. Coeficientes de velocidad obtenidos. Experiencias realizadas con exceso de iluro deuterado. 164
 - 4.2.1.4. Coeficientes de velocidad obtenidos. Experiencias realizadas con exceso de haloquinona. 166
 - 4.2.2. Análisis de los resultados. 170
 - 4.2.2.1. Correlación entre la absorbancia a tiempo infinito y los 170
 - 4.2.2.2. Orden respecto del cloranilo con exceso de iluro. 171
 - 4.2.2.3. Orden respecto del iluro en exceso de iluro. 172
 - 4.2.2.4. Variación de k_{obs} con la concentración inicial de iluro. 178
 - 4.2.2.5. Discusión del efecto cinético isotópico. 184
 - 4.2.2.6. Mecanismos de reacción propuestos. 185
 - 4.2.2.7. Asignación de los mecanismos propuestos a los sistemas estudiados. 192
 - 4.2.2.8. Variación de los coeficientes cinéticos con la temperatura. 195
 - 4.2.2.9. Interpretación de los coeficientes cinéticos en exceso de haloquinona. 199
 - 4.3. Interpretación de los coeficientes cinéticos cuando los reactantes están en proporción estequiométrica. 207
 - 4.3.1. Tratamiento aproximado. 207
 - 4.3.2. Tratamiento no lineal. 216
 - 4.4. Análisis de las experiencias preliminares. Estudio de la formación del producto disustituido. 228
 5. CALCULOS MECANOCUANTICOS. 234
 - 5.1. Introducción. 234
 - 5.2. El método AM1. 234
 - 5.3. Metodología de los cálculos. 236
 - 5.4. Resultados y discusión. 238



Esquema 4.1

1. INTRODUCCION.

En este capítulo se analiza la información obtenida de las experiencias descritas en el Capítulo 3. El análisis se ha realizado a dos niveles. Primero se han llevado a cabo los cálculos necesarios para obtener aquellos parámetros de interés Químico-Físico como son las relaciones estequiométricas, los coeficientes de velocidad, las energías de activación, las estructuras moleculares, las geometrías del estado de transición, etc.. En segundo lugar se han interpretado los datos citados con el fin de establecer un mecanismo de reacción probable.

El análisis se ha llevado a cabo en tres etapas. En primer lugar se han analizado y discutido todos aquellos datos que estaban relacionados con la estructura de los productos coloreados de la reacción. En segundo lugar se ha estudiado la información obtenida de experiencias cuyo fin consistía en averiguar la estequiometría de la reacción. Por último, se han analizado las experiencias dinámicas, y en función de las conclusiones obtenidas de los apartados anteriores, se ha establecido un mecanismo probable de la reacción.

De forma complementaria se han realizado cálculos mecanocuánticos semiempíricos usando la metodología AM1¹⁷⁷, cuyo objeto fue comprobar la verosimilitud de los intermediarios propuestos en el mecanismo pero que no fueron detectados experimentalmente.

En este capítulo se hace referencia, con frecuencia, a las estructuras de reactivos, productos y de posibles intermediarios. Con objeto de identificar rápidamente estos compuestos se presenta su fórmula estructural en el Esquema (4.1) identificada por un código situado debajo de cada fórmula. Así cuando citemos al iluro lo haremos por su nombre o bien por su código : (2a).

2. ESTRUCTURA DEL PRODUCTO DE REACCION.

2.1. Determinación de la masa molecular.

La masa molecular de los productos coloreados fue determinada a partir del análisis elemental y del espectro de masas. Ambos análisis se llevaron a cabo en los laboratorios del King's College por *C.D. Hall et al.* Los resultados se mostraron en la Tabla (3.3), ver Sección 4.2.3. del Capítulo 3.

El espectro de masas en glicerol muestra el pico del ion molecular a 537 (534), 669 (669) y 811 (810) u.m.a. para los derivados del cloranilo, bromanilo y iodanilo respectivamente; entre paréntesis se indica el valor de la masa molecular correspondiente a la

combinación de isótopos mas abundantes. El pico está desplazado ≈ 2 u.m.a. en el caso del producto clorado debido a la reducción de los grupos carbonilo por la matriz. Asimismo, aparecen picos a 539, 541, y 543 u.m.a.. La relación de intensidad de los cuatro picos es 8:4:2:1, coherente con la presencia en la molécula de los isótopos ^{35}Cl y ^{37}Cl que se encuentran en una proporción 3 : 1 respectivamente.

Las fórmulas empíricas de estos compuestos son $\text{C}_{29}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{PCl}_3$, $\text{C}_{29}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{PBr}_3$ y $\text{C}_{29}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{PI}_3$, puesto que la masa del ion molecular coincide con la que correspondería a un producto formado por la adición de una molécula de tetrahalo-*p*-benzoquinona y una molécula de iluro y la eliminación de un H y un átomo de halógeno.

Además, puesto que a partir de la estructura del producto coloreado se puede deducir que éste debía comportarse como una base muy débil, se confirmó la masa molecular titulando el compuesto clorado con HClO_4 en ácido acético glacial, con violeta cristal como indicador. Este experimento dio un peso equivalente de 530 u.m.a., en buena concordancia con los datos obtenidos a partir de los espectros de masas y análisis elemental.

2.2. Determinación de la estructura del producto.¹⁸

La estructura del producto ha sido deducida de los espectros r.m.n. ^1H y ^{31}P , medidos en los laboratorios del King's College por *C.D. Hall et al.*

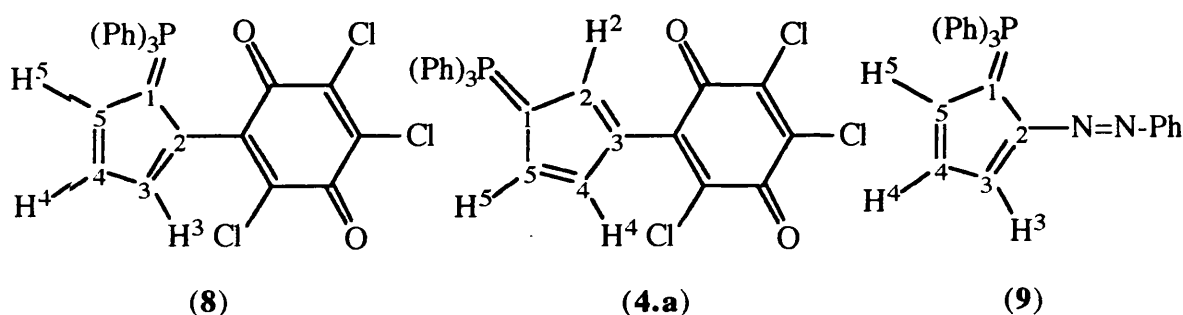
*Espectro COSY.*¹⁷⁸

La adición de una molécula de tetrahalo-*p*-benzoquinona y una de iluro puede conducir a los dos isómeros (**4.a**) y (**8**), éste último mostrado en el Esquema (4.2). Con el fin de averiguar cual de ellos se formaba, se registraron los espectros COSY en diclorometano deuterado a -30°C de los compuestos (**4.a**) y (**9**) ya que la estructura de (**9**)¹⁷⁹ tiene un sistema de protones ciclopentadienílicos idéntico al atribuido a la estructura (**8**).

En la Figura (4.1), se observa que el espectro del producto clorado muestra, entre 7.20 y 6.30 ppm, tres multipletes centrados a 7.05, 6.94 y 6.36 ppm. La señal centrada a 6.94 ppm muestra dos acoplamiento débiles con las otras dos señales, mientras que éstas presentan cada una dos acoplamiento, uno débil y otro intenso. Este esquema de acoplamiento concuerda con una estructura como la mostrada en (**4.a**) en donde se ha substituido la posición C^3 y donde H^2 no es vecinal a ningún otro protón. Una substitución en la posición C^2 conduciría a dos acoplamiento fuertes de H^4 con H^3 y H^5 tal como se constata en el espectro COSY de (**9**). La asignación de señales de r.m.n. para el resto de los sistemas se da en las Tablas (3.3a-c).

Espectro ^{31}P .

Una estructura donde no estuviera sustituido el anillo de ciclopentadieno, por ejemplo si existiera una unión O-P, presentaría un espectro r.m.n. ^1H similar al del iluro y un desplazamiento químico importante del átomo de P. Sin embargo, el espectro de ^{31}P muestra un pico agudo cuyo desplazamiento químico, ver Tabla (3.3), está muy próximo al del iluro en todos los sistemas estudiados, por lo que se descarta tal hipótesis. Finalmente, el espectro de ^{13}C es coherente con la estructura (4.a).



Esquema 4.2

Espectro i.r.

De forma paralela al análisis efectuado por r.m.n., en nuestro laboratorio se registró el espectro i.r. del producto clorado, cuyas señales se dieron en la Tabla (3.1).

En el espectro i.r. se encuentran bandas que pueden atribuirse al fragmento quinónico y al ilénico de la molécula. Así, aparecen dos bandas muy intensas a 1674 y 1642 cm^{-1} atribuibles a una tensión del grupo carbonilo. La posición de la banda y el hecho que se presenten dos transiciones está de acuerdo con la presencia de un anillo de quinona triclorosustituido. Se observan también a 751 y 712 cm^{-1} las tensiones de los enlaces C-Cl. El fragmento ilénico se detecta por la aparición de 1970, 1900, 1825 y 1785 cm^{-1} asignadas a los armónicos de las tensiones C-H de los grupos fenilo. Asimismo se detectan tensiones específicas de un fragmento ciclopentadiénico como son las tensiones C=C a 1450, 1438 cm^{-1} , o la tensión observada a 1203 cm^{-1} típica de los anillos de cp y la señal a 1292 y 1251 cm^{-1} asignadas a la tensión C=P.

Podemos pues concluir, que la estructura del producto de reacción es la mostrada en la fórmula (4.a). En consecuencia, los mecanismos que se propongan deberán tener una etapa en dónde se forme un enlace C-C, otra en donde se rompa un enlace C-H y, por último, otra en donde se destruya un enlace C-halógeno.

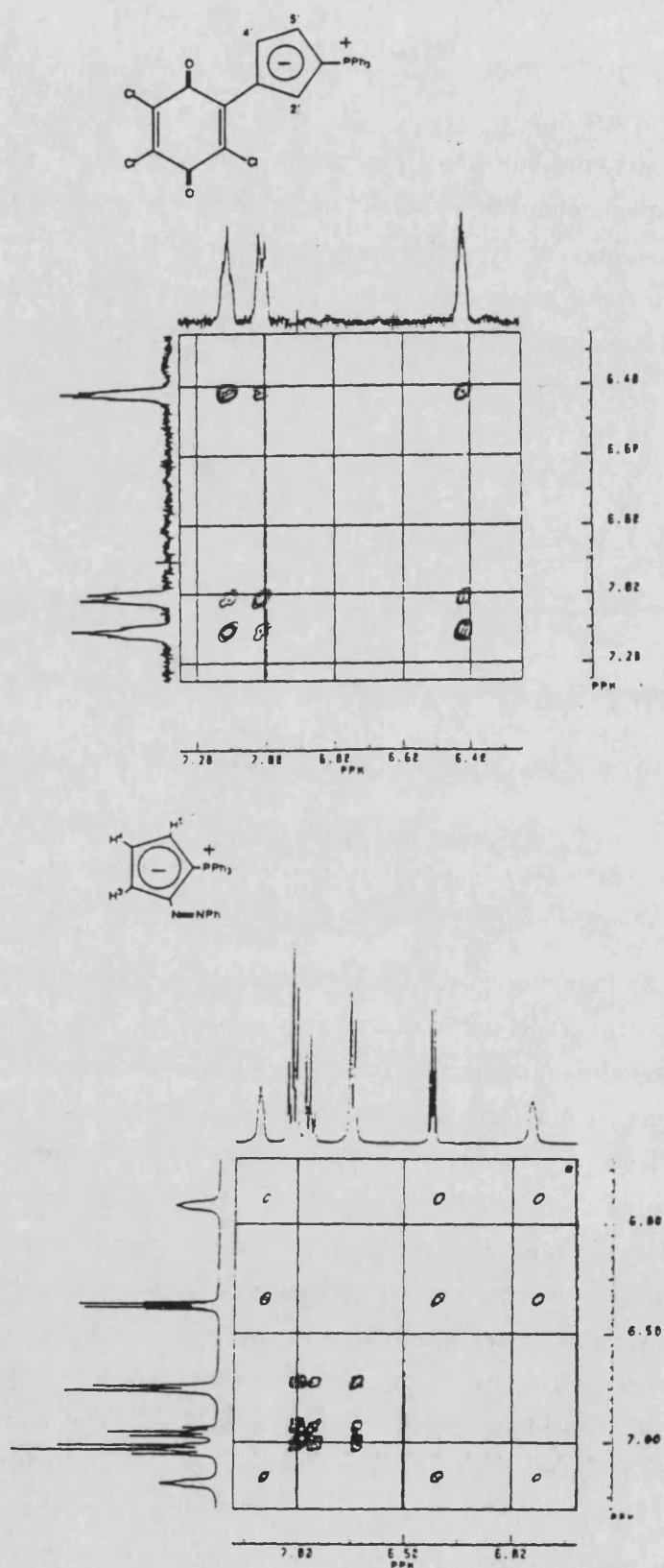


Figura 4.1. Espectro COSY de protones del producto coloreado de reacción (4.a) y el de una molécula testigo cuya estructura es conocida (9). Los espectros se obtuvieron a -30°C en diclorometano deuterado. Las estructura de (4.a) se muestra en el Esquema (4.1) y la de (9) en el Esquema (4.2).

3. ESTEQUIOMETRIA DE LA REACCION.

3.1. Discusión de los diagramas de Job-Foster.

Tal como se expuso en la Sección 4.3.1 del Capítulo 3, los resultados de un experimento de Job-Foster permiten conocer la estequiometría de una reacción cuya ecuación general venga dada por el Esquema (3.1). En la Figura (3.8), se representó el valor de la absorbancia frente a la fracción volumétrica de cloranilo. Esta representación, que se puede aproximar mediante dos tramos rectos, pasa por un máximo muy agudo para una fracción volumétrica de cloranilo $\approx 1/3$.

La primera información obtenida del diagrama está de acuerdo con una estequiometría 1:2 (cloranilo:iluro), ya que $x_A = 1/3 = 1/(1+2)$. Un segundo examen indica que la constante de equilibrio debe de ser muy grande.

En efecto, si consideramos que la constante de equilibrio de la reacción tiende a infinito, la concentración del producto coloreado, p , vendrá dada, según el balance de masas, por la concentración molar del reactivo limitante. En la experiencia se distinguen dos situaciones, aquella en que el cloranilo es el reactivo limitante y aquella en que lo es el iluro. La concentración de producto en ambos casos viene dada por las ecuaciones (4.1-2), en donde q_0 e y_0 son las concentraciones iniciales de cloranilo e iluro.

$$q_0 \leq 2y_0 \rightarrow A = \varepsilon p = \varepsilon q_0 \quad (4.1)$$

$$q_0 > 2y_0 \rightarrow A = \frac{1}{2} \varepsilon y_0 \quad (4.2)$$

Dado que en el experimento se mide la absorbancia del producto P en función de la fracción volumétrica de cloranilo, $x_A = v/v_0$, las ecuaciones que representan esta variación serán:

$$q_0 \leq 2y_0 \rightarrow A = \varepsilon a x_A \quad (4.3)$$

$$q_0 > 2y_0 \rightarrow A = \frac{1}{2} \varepsilon a (1 - x_A) \quad (4.4)$$

En donde a es la concentración de la disolución madre de cloranilo e iluro, pues ambas disoluciones son equimolares, ε es el coeficiente de extinción molar del producto coloreado y A es la absorbancia de la mezcla reactiva. Hemos de hacer notar que a la longitud de onda de observación los reactivos no absorben. Las ecuaciones se han deducido teniendo en cuenta que si se mezclan v ml de cloranilo con $v_0 - v$ ml de iluro de la misma concentración se cumple que $q_0 = av$ y $y_0 = a(v_0 - v)$, donde v_0 es el volumen final de la mezcla reactiva.

Las ecuaciones indican que para $x_A < 1/3$ la representación debe corresponder a la recta (4.3), que pasa por el origen, y que después del máximo la representación debe estar determinada por la recta (4.4) de pendiente negativa y de valor mitad que la anterior. La resolución del sistema (4.3) y (4.4) conduce a un máximo para la fracción molar $x_A = 1/3$.

El ajuste de los puntos situados a la izquierda y derecha del máximo conduce a dos rectas de ordenada a_0 y pendiente a_1 . En la Tabla (4.1) se presenta el valor de estos parámetros y el coeficiente de extinción molar de ellos deducido.

Tabla 4.1. Pendientes de las rectas obtenidas del diagrama de Job-Foster.

Recta	a_1	a_0	R^\dagger	$\epsilon / \text{cm}^{-1} \text{M}^{-1}$
Ec. (4.3)	5.41	0.00	0.99993	9862 $\dagger\dagger$
Ec. (4.4)	-2.38	2.42	0.999	9721 $\dagger\dagger\dagger$

\dagger Coeficiente de correlación lineal; $\dagger\dagger$ $\epsilon = a_1/a$; $\dagger\dagger\dagger$ $\epsilon = 2a_1/a$. $a = 5.48 \times 10^{-4} \text{M}$ si $x_A < 1/3$ y $a = 4.97 \times 10^{-4}$ si $x_A > 1/3$.

Las rectas experimentales se cortan en el punto ($x_A = 0.31$, $A = 1.68$). Asimismo, la ordenada de la primera recta es nula, la pendiente de la segunda es aproximadamente igual a la mitad de la primera, y su ordenada casi igual, en valor absoluto, a su pendiente. Estas observaciones están de acuerdo con el modelo matemático propuesto. Las pequeñas discrepancias observadas tienen su origen, probablemente, en que las concentraciones iniciales de las disoluciones madre de cloranilo y de iluro no son exactamente iguales.

El coeficiente de extinción molar obtenido a partir de estas rectas coincide, razonablemente, con el coeficiente calculado ($\epsilon \approx 9200 \pm 50 \text{ cm}^{-1} \text{M}^{-1}$) a partir de las experiencias que se describieron en la Sección 4.3.2.3 del Capítulo 3. La discrepancia se atribuye a que tanto el espectrofotómetro, celdas y balanza utilizadas para llevar a cabo las medidas son diferentes en ambas experiencias, ya que se realizaron en laboratorios diferentes.

A partir de los resultados del diagrama de Job se puede concluir que cloranilo e iluro reaccionan en una relación molar 1:2 respectivamente. Por otra parte, la reacción puede considerarse irreversible, y consecuentemente a partir de los experimentos descritos en la Sección 4.3.2.3 del Capítulo 3 se pueden calcular los coeficientes de extinción molar de los productos coloreados de reacción.

Puesto que en el producto P un halógeno del anillo quinónico está substituido por una molécula de iluro, y que tal substitución implica la eliminación de una molécula de

HX, la segunda molécula de iluro debe jugar algún papel, en el mecanismo de reacción, como receptor del ácido liberado.

3.2. Discusión del espectro de r.m.n. ^1H de mezclas reactivas.

Señales originadas por hidrógenos ácidos.

En la Figura (3.16a-c) se muestra el espectro de r.m.n. ^1H de mezclas reactivas cuya proporción molar de reactantes fue, aproximadamente, estequiométrica. En las mismas se muestra el cambio que sufren tales espectros tras la adición de una gota de trietilamina lo que supone un exceso de base respecto del iluro presente.

En todos los espectros de las mezclas reactivas se observa la presencia de una señal ancha centrada a 3.6 ppm que integra 2 protones que se detecta también en el espectro del iluro protonado. La señal, que no se observa en el iluro, desaparece tras la adición de una gota de trietilamina. Se concluye, pues, que debe estar relacionada con la presencia de dos protones ácidos equivalentes. La señal ha sido asignada, debido al valor de su desplazamiento químico, a un grupo metileno formado por la protonación del anillo de ciclopentadieno del iluro. Esta banda a campo bajo no la recogemos en las figuras.

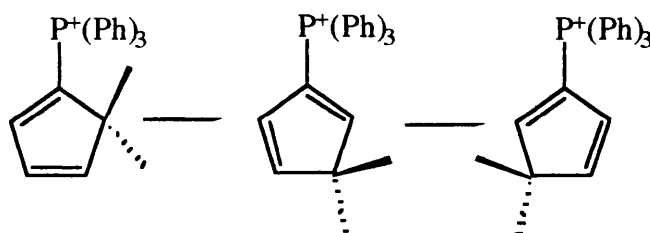
Si se compara el espectro del iluro protonado, ver Figura (3.16d), con el del compuesto sin protonar, se observa que este último presenta señales bien definidas, mientras que el protonado presenta todas sus bandas ensanchadas. Este hecho implica un fenómeno cinético de intercambio, posiblemente intramolecular. Este fenómeno lo presentan otros compuestos que poseen anillos de ciclopentadieno ^{40,180,181}. Así, se han descrito movimientos sigmatrópicos suprafaciales ⁴¹ de protones en este grupo funcional. El posible proceso de intercambio se muestra en el Esquema (4.3).

Todos los espectros de mezclas reactivas presentan una banda débil cerca de 7.90 ppm. Esta señal desaparece tras la adición de la amina, por lo que es atribuible a un hidrógeno ácido. La banda se observa también en el espectro del iluro protonado en donde su integración es aproximadamente 6.5 H, ver Figura (3.16d). Sin embargo la señal es muy débil en las mezclas reactivas.

El origen de esta señal es la presencia de $\text{HCl}_{(\text{aq})}$, pues la protonación del iluro se llevó a cabo introduciendo una gota (exceso) de ácido clorhídrico acuoso a la disolución de iluro. Esta señal se observa también cuando se añade una gota de HCl a diclorometano deuterado. En las mezclas reactivas se explica su presencia por la existencia de una pequeña cantidad de agua (el Cl_2D_2 no fue secado antes de su utilización) que actuaría como base aceptando un protón de una molécula de clorhidrato de iluro. Es bien conocida la tendencia a la hidratación que presenta del diclorometano cuando se expone a la atmósfera.

Señales originadas por el producto coloreado de reacción.

En todos los espectros correspondientes a las mezclas reactivas aparecen de dos a tres señales, todas ellas multipletes complejos reseñadas en los espectros como (a),(b) y (c), que no varían en aspecto, posición o intensidad tras la adición de la base. En conjunto estas señales integraron tres ^1H y se asignaron a los protones del anillo ciclopentadiénico del producto coloreado. Asimismo, en todos los espectros se observa un intenso multiplete (30 ^1H) que varía su aspecto tras la adición de la base. Esta última señal, (d), se atribuyó a los hidrógenos fenílicos tanto del compuesto como del iluro protonado.



Esquema 4.3

Tras la adición de trietilamina, aparece la señal característica del iluro consistente en dos quintupletes simétricos, ver señales (f) y (g), centrados a 6.20 ppm que integra cuatro ^1H . Puesto que la señal del producto de reacción integra a tres ^1H , la relación molar haloquinona : iluro debe de ser 1:1 tras la adición de la amina. Como se partió de una mezcla reactiva cuya relación molar fue de 1:2 haloquinona: iluro, y hemos visto que por cada mol de haloquinona se consume uno de iluro para formar el producto coloreado, concluimos que por cada mol de producto debe de formarse un mol de halohidrato de iluro que regenera iluro tras la adición de la base.

La hipótesis enunciada puede comprobarse analizando los espectros mostrados en la Figura (3.16b) correspondientes al bromanilo, en donde la relación quinona:iluro fue ligeramente inferior a 0.5. En este experimento hubo exceso de iluro, por lo que puede apreciarse en el espectro las señales típicas de este componente, (f) y (g), centradas a 6.20 ppm y dos señales centradas a 6.87 y 7.28 ppm, (h) e (i), típicas del halohidrato de iluro, todas ellas muy débiles. Las bandas desaparecen tras la adición de la amina.

Se observa que la señal correspondiente al hidrógeno ciclopentadiénico que aparece a campo bajo se desplaza incluso a campos mas bajos al aumentar la masa atómica del halógeno sustituyente. Así, en el iodanilo la señal aparece solapada con uno de los quintupletes del iluro, ver señal (a+f) en la Figura (3.16c), por lo que la adición de amina conduce a la aparición de un multiplete asimétrico centrado, aproximadamente, sobre 6.3 ppm.

De todas estas experiencias se concluye que por cada mol de producto coloreado se forma un mol de halohidrato de iluro. Este segundo mol permanece en disolución como se deduce de la comparación de los espectros del clorhidrato de iluro obtenido por protonación del iluro y los de las mezclas reactivas, sufriendo algún tipo de proceso de intercambio protónico tal como indica la anchura observada de las bandas en su espectro. Asimismo, se confirma la irreversibilidad del proceso pues por cada mol de haloquinona y dos moles de iluro se obtiene, cuantitativamente, un mol de producto coloreado y otro mol de halohidrato. Finalmente, la desprotonación del iluro en diclorometano debe de ser, o bien un proceso cinéticamente muy lento, o bien termodinámicamente desfavorable, pues no se observa iluro libre en el equilibrio en las mezclas haloquinona:iluro en proporciones estequiométricas.

3.3. Experiencia de extracción del producto secundario.

En la Tabla (3.10) se dan los pares (volumen NaOH,pH) correspondientes a la valoración de alícuotas de la fase acuosa que se obtuvo tras las extracciones descritas en la Sección 4.3.4 del Capítulo 3. Las curvas de valoración se representaron en la Figura (3.17).

Las fases acuosas extraídas presentaron siempre carácter ácido. Asimismo, la adición de una gota de AgNO_3 acuoso produjo un precipitado de AgCl . Estos hechos confirman la presencia del clorhidrato del iluro.

La forma de estas curvas es la típica que se obtiene de la valoración de una mezcla de un ácido fuerte y otro débil con una base fuerte, ya que presentan dos puntos de inflexión. Cuando la concentración inicial de cloranilo fue elevada, se observó un comportamiento caótico del pH pasado el segundo punto de inflexión, momento en que aparecía un precipitado de aspecto lechoso finamente dividido. El fenómeno se interpretó como la precipitación del iluro neutro en medio básico. Este hecho ha sido descrito por otros autores, así, los primeros químicos que sintetizaron el iluro, *F.Ramírez* y *S.Levy*¹⁶, observaron que era soluble en disoluciones diluidas de ácidos minerales y que precipitaba de las mismas, inalterado, tras su alcalinización.

En la Tabla (3.11) se muestran los puntos de equivalencia obtenidos a partir de las curvas de valoración. Estos se localizaron interpolando los máximos de la primera derivada de las citadas curvas. En la Figura (3.17b) se muestra la representación de la $[\text{CA}]_o$ existente en la fase orgánica frente a $[\text{YH}^+, \text{Cl}^-]_{\text{tot}}$ encontrada en la fase acuosa, suponiendo que ésta ocupara el mismo volumen que la fase orgánica. Nótese que la concentración inicial de cloranilo es igual a la concentración final de producto coloreado. Para calcular la concentración de este último compuesto se evaluó previamente el nº de milimoles de clorhidrato presentes en los 10 ml de la fase acuosa. Puesto que tal cantidad de

producto se extrajo a partir de una fase orgánica de volumen igual a 6 ml, la concentración se calculó según la ecuación (4.5):

$$[YH^+, Cl^-]_{total} = \frac{6}{10} [NaOH]_o v_{eq,2} \quad (4.5)$$

Dónde $v_{eq,2}$ es el volumen del segundo punto de equivalencia, que está relacionado con la acidez total del sistema, y $[NaOH]_o$ es la concentración de la base utilizada durante la valoración.

La Figura (3.17b) indica que existe una relación lineal entre ambas variables. La recta de regresión tiene una ordenada en el origen prácticamente nula y una pendiente próxima a la unidad (≈ 0.8), parámetro que puede interpretarse como el cociente entre las concentraciones de clorhidrato extraído y total. El hecho que la pendiente esté próxima a la unidad implica que, por cada mol de producto coloreado, se forma un mol de clorhidrato. Por otra parte, este dato indica que la extracción con agua no es cuantitativa.

En la discusión precedente se ha supuesto que cada mol de clorhidrato es un ácido monobásico, conclusión que puede deducirse del espectro de r.m.n. del iluro protonado, ya que en éste solamente se aprecia la existencia de un grupo metileno. Sin embargo, se observa la existencia de dos puntos de inflexión en las curvas de valoración, indicando este hecho que se ha valorado un ácido diprótico o una mezcla de ácidos débil y fuerte.

La existencia de dos puntos de inflexión puede explicarse mediante la siguiente hipótesis: El clorhidrato se extrae, como tal, de la fase orgánica. En la fase acuosa tiende a disociarse *lentamente* en $HCl_{(aq)}$ e iluro, por lo que coexisten en la fase acuosa el clorhidrato y el ácido clorhídrico. La valoración de la fase acuosa conducirá a la detección de dos puntos de equivalencia, uno relacionado con la "acidez libre" originada por el $HCl_{(aq)}$ ya disociado y otro relacionado con la "acidez total" relacionada con la cantidad de clorhidrato total extraída.

Existen otras evidencias empíricas que apoyan la hipótesis expuesta. Así, en la bibliografía se cita que la protonación del iluro en medio CF_3COOH es un proceso irreversible³⁶. En esta misma línea, la proporción de intercambio de H por D del iluro es pequeña en CH_3COOD , pero alcanza el 85% cuando se añaden al medio especies básicas como el D_2O , lo cual sugiere que el óxido de deuterio actúa como catalizador del intercambio.⁶

Podemos concluir que los resultados de esta experiencia confirman la existencia de un clorhidrato de iluro como producto secundario de reacción. Este resultado es el mismo que se obtuvo del análisis del espectro r.m.n. 1H de las mezclas reactivas. Puesto que por cada mol del clorhidrato formado en la fase orgánica se extrae en la fase acuosa casi un

mol, es razonable pensar que el clorhidrato tenga un sólo hidrógeno ácido. Finalmente, la forma de las curvas de valoración hace pensar que la disociación del clorhidrato es, posiblemente, un proceso lento.

4. EXPERIENCIAS CINÉTICAS.

4.1. Resumen previo.

Una vez determinada la estructura de los productos, la estequiometría de la reacción, y su grado de reversibilidad, se deben formular mecanismos de reacción que, siendo coherentes con la información citada, expliquen la variación de la composición del sistema con el tiempo. Previamente, habrá de establecerse la ley empírica de velocidad que rige la reacción.

En este trabajo hemos tenido en cuenta “la regla del mínimo cambio de estructura” para formular los mecanismos de reacción. Esta regla constata que la transformación química debe transcurrir a través de etapas en donde se rompan o se formen la mínima cantidad de enlaces. Se ha seguido un criterio similar en cuanto a la proposición de intermediarios no detectados, su número debe ser mínimo.

La ley de velocidad depende de las condiciones en las que se realice el experimento. En general, la ley empírica que se asocia a la reacción de los compuestos A,B,C... tiene la forma mostrada por la ecuación (4.6) :

$$r_c = ka^x b^y c^z \dots \quad (4.6)$$

En donde r_c es la velocidad molar de la reacción por unidad de volumen, a, b, \dots , son las concentraciones molares de los reactivos y x, y, \dots , los órdenes de reacción. En la ecuación (4.6) k es el coeficiente cinético de orden $n=x+y+\dots$, que es función de la presión, la temperatura y la composición.

Se ha determinado la ley empírica de velocidad utilizando el método de aislamiento¹⁸². Este consiste en medir la velocidad de reacción en un gran exceso estequiométrico de todos los reactivos excepto de uno, de forma que la concentración de estos componentes puede considerarse invariable con el tiempo. En estas condiciones el sistema está *degenerado* y cumplirá que:

$$r_c = k_{obs} a^x \quad (4.7)$$

En donde k_{obs} , el coeficiente cinético de pseudo-orden a , es una función de la presión, temperatura y de la composición inicial del sistema. Si se cumple la ecuación anterior, la integración de la ecuación diferencial es sencilla. En el caso concreto que x sea igual a la unidad se observará la familiar cinética de primer orden, en cuyo caso k_{obs}

puede calcularse a través del tratamiento numérico descrito en la Sección 2.2 del Capítulo 2. Como demostraremos en las próximas secciones, se cumple bastante bien esta hipótesis. En el presente trabajo se han realizado medidas tanto en exceso de iluro como en exceso de tetrahalo-*p*-benzoquinona.

Las mezclas reactivas estudiadas son binarias (excluyendo el disolvente) por lo que k_{obs} es función de la concentración del reactivo en exceso. Las experiencias se diseñaron para conocer la dependencia funcional de k_{obs} respecto de la concentración inicial del componente en exceso. Se probaron diversas relaciones entre estas variables, encontrándose que la ecuación (4.8) reproducía bien los datos experimentales. En ella y_0 es la concentración inicial de iluro y a_i un coeficiente ajustable.

$$\frac{1}{k_{obs}} = \sum_{i=0}^n a_i \left(\frac{1}{y_0} \right)^i \quad n_{m\acute{a}x.} = 2 \quad (4.8)$$

Puesto que sabíamos que durante la reacción se transfería un protón desde una molécula de iluro, se llevaron a cabo experiencias similares en donde se utilizó iluro deuterado. La combinación de la información obtenida de estas experiencias y la comparación de las velocidades de reacción de las distintas haloquinonas, permitió determinar el paso limitante de reacción.

Se propuso un mecanismo probable de reacción a partir del cual se dio significado físico tanto a los coeficientes a_i como a su variación con la temperatura.

Se realizó un conjunto de experimentos donde se utilizó cantidades estequiométricas de cloranilo e iluro cuyo fin era demostrar la validez del mecanismo en condiciones experimentales distintas. El análisis de los datos mediante técnicas no lineales permitió estimar el valor de los coeficientes de velocidad de todas las etapas del mecanismo.

Por último, se comprobó la verosimilitud del mecanismo e intermediatos planteados mediante un número muy limitado de cálculos mecanocuánticos a nivel semiempírico.

4.2. Experiencias con exceso estequiométrico de reactivo.

4.2.1. Coeficientes de velocidad obtenidos.

4.2.1.1. Coeficientes de velocidad obtenidos. Experiencias realizadas con exceso de iluro y concentración de haloquinona constante.

En la presente Sección se dan los resultados obtenidos de las experiencias realizadas con exceso de iluro y concentración fija de haloquinona. Se estudia el comportamiento del cloranilo, bromanilo y iodanilo. En la Sección 4.4.2.3. del Capítulo 3 se describió detalladamente el procedimiento experimental y en la Sección 2.2.1 del Capítulo 2 el análisis numérico de la absorbancia que permitió calcular k_{obs} . Las concentraciones

iniciales de reactivos y la temperatura de cada experimento se dieron en las Tablas (3.15a-c), ver apéndice D.

Se siguió la reacción hasta que no se detectó variación de la absorbancia con el tiempo. Entonces, el parámetro A_{∞} , dado las Tablas (3.15a-c), se estimó promediando las absorbancias de los últimos 5s de reacción, lo que corresponde a un total de 50 medidas. Este dato se empleó en el análisis de las curvas de absorbancia según la ecuación (2.13). En la Figura (4.2a-b) se ha mostrado un conjunto típico de medidas de absorbancia corregidas, (a), y sus correspondientes linealizaciones, (b), resultado de una experiencia realizada a 298K.

La ecuación (2.13) fue aplicable en estas condiciones mas allá del 95% del grado de avance de la reacción. La falta de linealidad observada a grados de avance superiores se debió a que la diferencia $A_{\infty}-A$ no fue significativa. Por ejemplo, en la Figura (4.2b) se ve que el avance de la reacción es igual al 99.2% a los 3.5 s para la mezcla reactiva mas concentrada en iluro. A tiempos mas altos la diferencia $A_{\infty}-A$ es casi nula por lo que la transformación logarítmica se comporta de forma errática. Sin embargo, la transformación mantuvo su forma lineal hasta los 10 s para la curva (1), experimento donde se usó menor cantidad de iluro, tiempo a partir del cual se apreció el mismo fenómeno.

En la Tabla (4.2a-c), ver apéndice D, se dan los valores de k_{obs} , $1/k_{obs}$ y sus errores. El error en k_{obs} se evaluó mediante la ecuación (2.102) y el de $1/k_{obs}$ mediante la ecuación (4.9). En ésta $s_{k_{obs}}$ es la desviación tipo del parámetro k_{obs} .

$$\Delta\left(\frac{1}{k_{obs}}\right) = \frac{s_{k_{obs}}}{k_{obs}^2} \quad (4.9)$$

Las Tablas (4.2a-c) se han organizado de forma similar a la Tabla (3.15.a-c). En cada columna se dan los valores de k_{obs} o $1/k_{obs}$, estando las experiencias ordenadas de mayor a menor temperatura. Al bajar en la columna aumenta la concentración inicial de iluro de forma que entre dos líneas horizontales se muestran los valores de k_{obs} de experimentos realizados de las mismas disoluciones de reactivos. Estos se han listado en el mismo orden en que fueron realizados. La concentración de iluro que corresponde a cada coeficiente cinético se da en la fila de la Tabla (3.15a-c) que posee el mismo código de identificación.

Tabla 4.3. Valores de k_{obs}/s^{-1} para el sistema cloranilo:iluro en donde se varió la conc. inicial de cloranilo .

w		x		y		z		
k_{obs}	$1/k_{obs}$	k_{obs}	$1/k_{obs}$	k_{obs}	$1/k_{obs}$	k_{obs}	$1/k_{obs}$	
0.133±0.003	7.547±0.145	0.128±0.003	7.829±0.210	0.163±0.003	6.132±0.124	0.147±0.003	6.800±0.125	11
0.134±0.003	7.457±0.156	0.126±0.003	7.915±0.202	0.163±0.003	6.140±0.120	0.147±0.003	6.806±0.136	
0.132±0.003	7.557±0.154	0.126±0.003	7.928±0.218	0.162±0.003	6.155±0.108	0.145±0.003	6.896±0.155	
0.134±0.002	7.441±0.138	0.130±0.003	7.721±0.205	0.162±0.004	6.186±0.140	0.145±0.003	6.902±0.148	
0.136±0.003	7.330±0.150	0.128±0.004	7.832±0.224	0.164±0.003	6.110±0.128	0.145±0.003	6.878±0.128	15
0.248±0.005	4.035±0.079	0.231±0.006	4.329±0.103	0.247±0.005	4.052±0.088	0.246±0.004	4.063±0.071	21
0.241±0.006	4.154±0.095	0.233±0.005	4.288±0.099	0.250±0.005	3.997±0.080	0.244±0.004	4.092±0.068	
0.244±0.005	4.095±0.078	0.230±0.005	4.354±0.096	0.245±0.005	4.088±0.085	0.245±0.004	4.082±0.074	
0.249±0.004	4.020±0.071	0.225±0.005	4.450±0.105	0.258±0.005	3.876±0.075	0.249±0.005	4.023±0.081	
0.251±0.004	3.986±0.058	0.243±0.005	4.116±0.092	0.249±0.005	4.009±0.087	0.245±0.004	4.073±0.072	25
0.495±0.008	2.022±0.032	0.484±0.009	2.067±0.040	0.486±0.007	2.057±0.031	0.466±0.008	2.145±0.037	31
0.502±0.008	1.993±0.033	0.488±0.006	2.048±0.023	0.489±0.007	2.046±0.029	0.458±0.007	2.185±0.036	
0.499±0.009	2.003±0.036	0.478±0.006	2.091±0.028	0.491±0.009	2.035±0.036	0.478±0.007	2.092±0.030	
0.496±0.009	2.017±0.036	0.482±0.007	2.076±0.030	0.496±0.011	2.016±0.045	0.459±0.007	2.180±0.032	
0.502±0.009	1.992±0.037	0.502±0.009	1.992±0.037	0.501±0.010	1.996±0.039	0.471±0.008	2.124±0.034	35
0.800±0.017	1.250±0.026	0.753±0.017	1.327±0.030	0.778±0.013	1.285±0.022	0.769±0.009	1.301±0.015	41
0.808±0.019	1.238±0.030	0.768±0.012	1.303±0.020	0.786±0.011	1.273±0.018	0.742±0.012	1.347±0.023	
0.829±0.014	1.206±0.021	0.738±0.015	1.356±0.027	0.790±0.012	1.265±0.019	0.789±0.013	1.267±0.020	
0.841±0.020	1.190±0.029	0.760±0.018	1.316±0.032	0.791±0.011	1.265±0.017	0.778±0.011	1.286±0.018	
0.829±0.017	1.206±0.025	0.762±0.017	1.312±0.029	0.772±0.014	1.296±0.024	0.777±0.008	1.287±0.014	45
1.224±0.037	0.817±0.025	1.018±0.017	0.982±0.017	1.175±0.016	0.851±0.012	0.975±0.016	1.025±0.017	51
1.188±0.023	0.842±0.017	0.997±0.025	1.003±0.026	1.202±0.023	0.832±0.016	0.991±0.019	1.009±0.020	
1.226±0.037	0.816±0.025	1.000±0.016	1.000±0.016	1.175±0.016	0.851±0.012	1.032±0.015	0.969±0.014	
1.217±0.028	0.821±0.019	0.983±0.034	1.017±0.035	1.201±0.024	0.833±0.017	1.015±0.015	0.985±0.015	
1.206±0.039	0.829±0.027	1.047±0.023	0.955±0.021	1.203±0.018	0.831±0.013	1.049±0.016	0.953±0.015	55
1.435±0.051	0.697±0.025	1.281±0.027	0.781±0.017	1.436±0.019	0.696±0.009	1.243±0.016	0.805±0.010	61
1.427±0.079	0.701±0.039	1.268±0.023	0.789±0.014	1.453±0.023	0.688±0.011	1.243±0.019	0.805±0.012	
1.473±0.050	0.679±0.023	1.272±0.027	0.786±0.017	1.424±0.029	0.702±0.014	1.246±0.022	0.802±0.014	
1.504±0.042	0.665±0.019	1.323±0.025	0.756±0.014	1.430±0.033	0.700±0.016	1.259±0.020	0.794±0.012	
1.507±0.054	0.663±0.024	1.278±0.025	0.783±0.015	1.479±0.025	0.676±0.011	1.291±0.020	0.775±0.012	65

Tabla 4.4. Valores de k_{obs}/s^{-1} para los sistemas Bromanilo y iodanilo : iluro deuterado a 298 K.

Bromanilo (bd)		Iodanilo (id)		
	k_{obs}	$1/k_{obs}$		
11	0.370±0.003	2.705±0.023	0.077±0.002	13.05±0.19
	0.362±0.003	2.763±0.026	0.078±0.002	12.83±0.34
	0.362±0.003	2.761±0.024	0.079±0.002	12.71±0.39
	0.384±0.005	2.602±0.031	0.079±0.002	12.69±0.34
15	0.389±0.007	2.573±0.047	0.079±0.001	12.69±0.10
21	0.506±0.004	1.977±0.017	0.097±0.002	10.33±0.19
	0.493±0.003	2.028±0.014	0.093±0.002	10.75±0.19
	0.537±0.010	1.861±0.035	0.097±0.002	10.28±0.18
	0.477±0.003	2.096±0.014	0.096±0.002	10.37±0.22
25	0.521±0.005	1.920±0.019	0.095±0.001	10.56±0.07
31	0.640±0.011	1.563±0.027	0.117±0.002	8.58±0.12
	0.649±0.011	1.541±0.025	0.116±0.002	8.61±0.13
	0.643±0.007	1.555±0.016	0.115±0.002	8.66±0.12
	0.623±0.009	1.605±0.022	0.114±0.001	8.81±0.11
35	0.662±0.013	1.512±0.031	0.118±0.000	8.47±0.03
41	0.770±0.013	1.298±0.023	0.136±0.002	7.34±0.11
	0.797±0.013	1.255±0.021	0.136±0.002	7.36±0.11
	0.800±0.013	1.250±0.021	0.139±0.002	7.19±0.09
	0.771±0.013	1.298±0.023	0.133±0.002	7.50±0.12
45	0.767±0.013	1.304±0.023	0.128±0.001	7.81±0.04
51	0.952±0.018	1.050±0.019	0.156±0.002	6.43±0.09
	0.989±0.014	1.011±0.014	0.156±0.002	6.43±0.08
	0.935±0.015	1.069±0.017	0.153±0.002	6.53±0.09
54	0.981±0.029	1.020±0.030	0.155±0.002	6.45±0.09
55	0.914±0.011	1.095±0.013		
61	1.206±0.009	0.829±0.006	0.198±0.003	5.04±0.07
	1.273±0.020	0.785±0.012	0.193±0.003	5.18±0.09
	1.207±0.013	0.829±0.009	0.190±0.002	5.26±0.06
	1.207±0.011	0.828±0.007	0.194±0.003	5.15±0.07
65	1.210±0.013	0.826±0.009	0.203±0.003	4.93±0.06

4.2.1.2. Coeficientes de velocidad obtenidos: Experiencias realizadas en exceso de iluro y concentración de cloranilo variable.

El procedimiento experimental seguido fue descrito en la Sección 4.4.2.4. del Capítulo 3. El valor de k_{obs} se calculó de la forma expuesta en la Sección 4.2.1. de este Capítulo. Las condiciones iniciales se dieron en la Tabla (3.16), ver apéndice D, y los valores de k_{obs} y su inverso en la Tabla (4.3), siguiéndose en ambas el mismo código identificativo para los experimentos.

En esta experiencia, la relación iluro:cloranilo varía entre los valores extremos 1/50, para los experimentos con mínima concentración de cloranilo y máxima concentración de iluro (experimentos w11 a w15), a 1/2, cuando la concentración de cloranilo fue máxima y mínima la de iluro (experimentos z61 a z65).

En este último extremo, no puede admitirse que el iluro esté en exceso y por tanto la ecuación (2.13) no es aplicable en todo el intervalo de observación. En efecto, si se representa $\ln(A_{\infty}/(A_{\infty}-A))$ vs. t , se observa una desviación de la linealidad no atribuible a que no sea significativo el valor de la diferencia $A_{\infty}-A$. En la Figura (4.3) se ha representado un caso ilustrativo de este fenómeno. En los casos en que se observó dicha desviación, se ajustó solamente el tramo inicial de la curva linealizada mediante la ecuación (2.13), donde se consideró que la concentración de iluro era invariable e igual a la inicial.

4.2.1.3. Coeficientes de velocidad obtenidos. Experiencias realizadas con exceso de iluro denterado.

En la Sección 4.4.2.5 del Capítulo 3 se ha detallado el procedimiento experimental seguido. El análisis numérico efectuado es análogo al indicado en la Sección 4.2.1 del presente Capítulo. Las condiciones iniciales de los experimentos se dieron en la Tabla (3.17), ver apéndice D, y los de k_{obs} en la Tabla (4.4). El código {bd-- o id--} de la citada Tabla coincide con el dado en la Tabla (3.17). Si se desea asociar a cada coeficiente cinético el valor correspondiente de las condiciones iniciales, se debe buscar en la Tabla (3.17) la fila que tiene el mismo código en la Tabla (4.4).

Estudiamos en nuestro laboratorio los sistemas bromanilo y iodanilo, mientras que el sistema cloranilo lo fue por *C.D. Hall et al.*. Todos los experimentos se llevaron a cabo a 298 K.

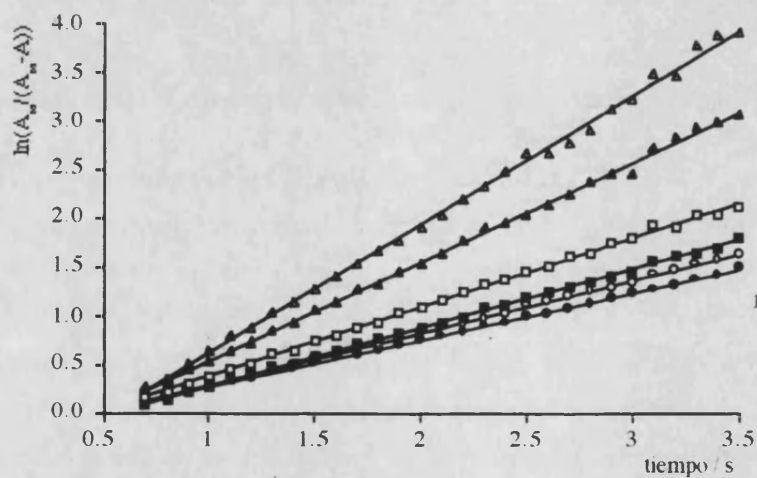
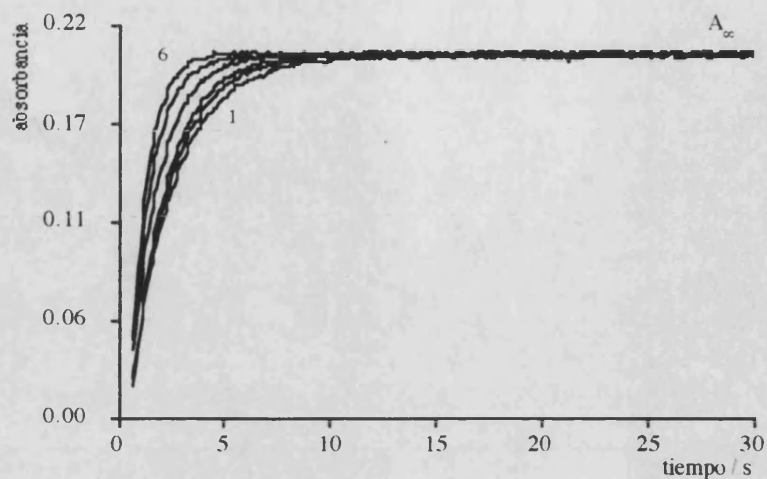


Figura 4.2.(a). En la parte superior se muestran las curvas de absorbancia, corregidas, obtenidas de mezclas reactivas que fueron $2 \times 10^{-5} \text{M}$ en cloranilo y $\{4.0, 4.5, 5.0, 6.0, 8.0, 10.0\} \times 10^{-4} \text{M}$ en iluro. Las reacciones se llevaron a cabo a 298 K en diclorometano. La curva (1) se obtuvo de la mezcla $4 \times 10^{-4} \text{M}$ en iluro y la curva (6) se obtuvo a partir de la mezcla que fue 10^{-3}M en el citado reactante. Se observa que la reacción es completa en todos los casos y que a tiempos mayores de 15s la variación de la absorbancia es prácticamente nula. El parámetro A_∞ se obtuvo promediando los valores de absorbancia comprendidos entre 25s y 30s. **(b)** En la parte inferior se muestran las rectas obtenidas a partir de la transformación logarítmica, según la ecuación (2.13), de las curvas mostradas en la Figura 4.2-a. La pendiente de estas rectas es k_{obs} . Se ve el aumento de la pendiente al crecer la concentración inicial de iluro. Obsérvese que $A_\infty / (A_\infty - A)$ es el tanto por uno que aún falta por reaccionar.

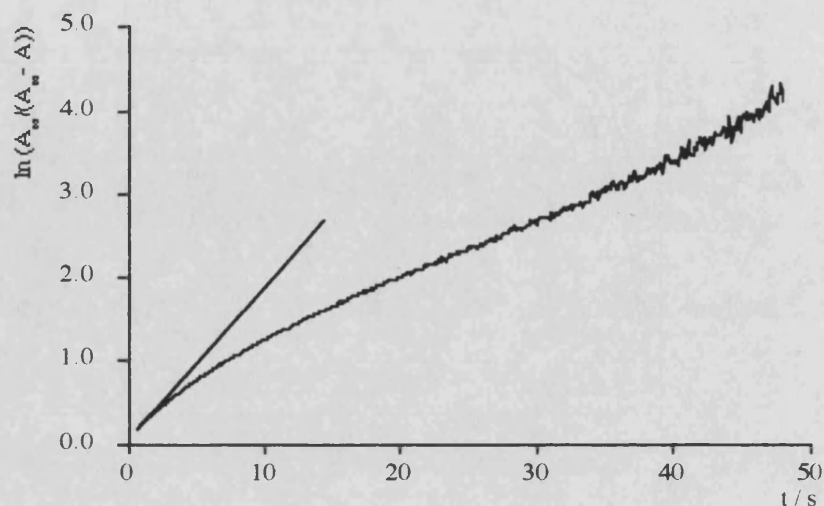


Figura 4.3. Se ha representado la curva obtenida tras la aplicación de la ecuación (2.13) a las absorbancias de una mezcla reactiva cloranilo $5 \times 10^{-5}M$ en cloranilo y $10^{-4}M$ en iluro. La relación molar inicial fue 1:2 cloranilo : iluro. La representación *no es lineal* debido a que la concentración de iluro no permaneció constante. Se tomó como valor de k_{obs} la pendiente inicial de la curva, obteniéndose $k_{obs} = 0.147 \pm 0.003 s^{-1}$ ($R=0.999$).

4.2.1.4. Coeficientes de velocidad obtenidos. Experiencias realizadas con exceso de haloquinona.

En esta Sección se presentan los resultados de las experiencias realizadas con exceso de cloranilo y bromanilo. El procedimiento experimental seguido se describió en la Sección 4.4.2.7. del Capítulo 3. Las condiciones iniciales se dieron en la Tabla (3.19), ver apéndice D.

En la Tabla (4.5), ver apéndice D, se dan los coeficientes cinéticos de primer orden para los sistemas cloranilo y bromanilo. Su error es mayor que cuando hay exceso de iluro debido a varias causas: En primer lugar, en el intervalo de tiempos de observación la corrección por la línea base es más importante. Por otra parte, el número de puntos ajustados es más pequeño, ya que se analizaron de 10 a 15 puntos por recta frente a un mínimo de 30 puntos analizados con exceso de iluro.

La variación con el tiempo de la absorbancia es muy rápida en estas condiciones experimentales, tal como se puede comprobar comparando los coeficientes cinéticos dados en la Tabla (4.2) con los de la Tabla (4.5). Así, a igual cantidad de reactivo en exceso el coeficiente cinético de primer orden es doble cuando el exceso es de haloquinona que cuando es de iluro.

La absorbancia a tiempo infinito es difícil de estimar a partir de las medidas experimentales, pues las curvas no presentan un tramo en donde la variación de la absorbancia en función del tiempo sea nula.

En la Figura (4.4) se muestra un ejemplo típico de variación de la absorbancia con el tiempo para el sistema cloranilo en un gran exceso de este compuesto. Se observan en la representación dos tramos bien delimitados **A** y **B**. El aspecto del tramo **A** es similar al que se registra al principio de la reacción en exceso de iluro. En el **B** se observa una variación lenta de la absorbancia. La forma de la curva sugiere que el producto coloreado se forma por dos caminos diferentes en exceso de haloquinona.

La absorbancia al final del tramo **A** se corresponde con una concentración del producto final aproximadamente igual a la mitad de la concentración inicial de iluro, tal como se especifica al pie de la Figura (4.4).

En la Figura (4.5) se ha representado el $\ln(A_{\infty}/(A_{\infty}-A))$ de las absorbancias mostradas la Figura (4.4) frente al tiempo. La constante A_{∞} se estimó de la siguiente forma: Se dejó que reaccionara el sistema un tiempo razonable, en el presente trabajo este tiempo fue un minuto. Al final de este período la variación de la absorbancia resultó ser pequeña, obteniéndose los valores de A_{∞} después de promediar el valor medido de la magnitud física en los últimos cinco segundos del periodo citado.

En la Figura (4.5) se observan dos rectas bien definidas correspondientes a los tramos **A** y **B** de la Figura anterior. Se deduce de esta dependencia lineal que los dos procesos son de pseudo-primer orden. La pendiente de las rectas indica que el primero es rápido y el segundo muy lento. En la Memoria solo se ha analizado el proceso rápido.

Dado que el procedimiento seguido permite solamente estimar A_{∞} , para calcular k_{obs} se debe recurrir a la metodología de Guggenheim, expuesta en la Sección 2.2.2 del Capítulo 2, que permite prescindir del conocimiento de esta constante.

Para aplicar el algoritmo de Guggenheim se debe determinar el parámetro Δ que divide en dos subconjuntos a los pares (A,t) experimentales. Hemos encontrado, mediante el método de ensayo y error, que el valor $\Delta=1.5$ s es adecuado para ambos sistemas. Puede parecer que este valor es muy pequeño, ya que se siguió la absorbancia durante 60s, no habiendo concluido aún la reacción en ese instante. Para explicar porqué este valor da buenos resultados nos basaremos en las Figuras (4.4-5).

El primer proceso concluye prácticamente a los 2-3s primeros segundos de reacción. A posteriori se averiguó que el tiempo de vida medio, τ , del primer proceso estaba próximo a 0.5 s, por lo que el tiempo final (2-3s) era de 4 a 6 veces mayor que τ , y la aplicación del algoritmo de Guggenheim estaba justificada. La elección de $\Delta = 1.5$ s fue entonces justamente la mitad del tiempo de observación.

Resultados y discusión.

Tabla 4.5. Valores de k_{obs}/s^{-1} para los sistemas cloranilo y bromanilo : iluro a 298 K.

	Cloranilo (ec)		Bromanilo (eb)	
	k_{obs}	$1/k_{obs}$	k_{obs}	$1/k_{obs}$
11	1.00±0.02	0.999±0.023	0.92±0.03	1.08±0.04
	1.01±0.02	0.985±0.023	0.97±0.04	1.03±0.04
	1.04±0.03	0.958±0.027	0.97±0.03	1.03±0.03
	1.04±0.03	0.963±0.026	0.99±0.03	1.01±0.03
15	1.06±0.03	0.941±0.031	-	-
21	1.20±0.03	0.831±0.019	1.11±0.06	0.90±0.04
	1.16±0.02	0.859±0.016	1.20±0.07	0.83±0.05
	1.23±0.02	0.815±0.014	1.19±0.06	0.84±0.04
	1.29±0.02	0.775±0.014	1.16±0.04	0.86±0.03
25	1.08±0.03	0.923±0.025	1.10±0.06	0.90±0.05
31	1.40±0.04	0.715±0.022	1.30±0.07	0.77±0.04
	1.32±0.03	0.755±0.015	1.29±0.05	0.77±0.03
	1.30±0.02	0.770±0.012	-	-
	1.41±0.03	0.708±0.015	1.39±0.08	0.72±0.04
35	1.34±0.03	0.744±0.014	1.33±0.10	0.75±0.05
41	1.50±0.10	0.666±0.044	1.48±0.13	0.68±0.06
	1.65±0.04	0.607±0.015	1.73±0.15	0.58±0.05
	1.68±0.03	0.594±0.011	1.71±0.11	0.59±0.04
	1.58±0.03	0.634±0.011	1.63±0.07	0.61±0.02
45	1.62±0.03	0.617±0.011	1.78±0.10	0.56±0.03
51	1.92±0.05	0.520±0.012	1.90±0.14	0.53±0.04
	2.01±0.03	0.498±0.007	2.08±0.15	0.41±0.03
	2.19±0.04	0.456±0.009	1.98±0.13	0.50±0.03
	2.09±0.03	0.479±0.008	2.11±0.09	0.47±0.20
55	2.05±0.04	0.488±0.009	1.85±0.06	0.54±0.20
61	2.57±0.08	0.389±0.012	1.97±0.13	0.51±0.03
	2.48±0.07	0.404±0.011	2.03±0.03	0.49±0.01
	2.66±0.08	0.376±0.012	2.13±0.17	0.47±0.03
	2.53±0.04	0.396±0.007	2.23±0.20	0.45±0.04
65	2.59±0.07	0.387±0.010	2.29±0.20	0.44±0.04

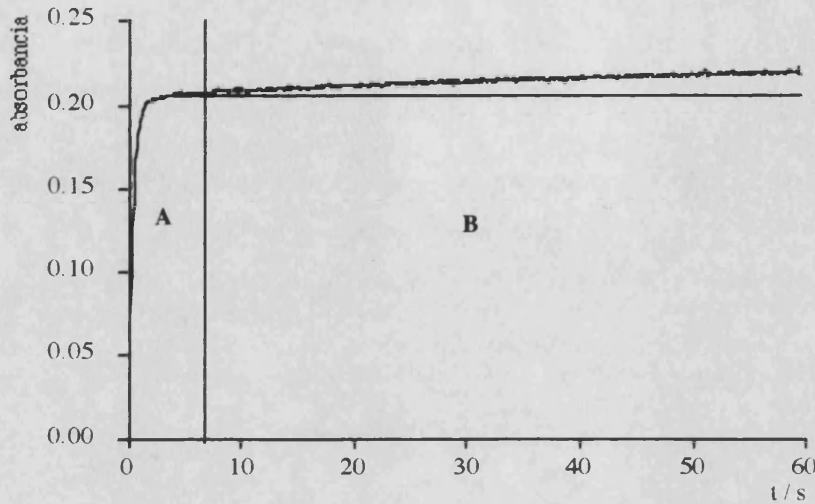


Figura 4.4. Curva de absorbancia vs. tiempo de una mezcla reactiva $4 \times 10^{-5} \text{M}$ en iluro y 10^{-3}M en cloranilo en diclorometano a 298 K. Se observan dos tramos diferenciados A y B. La absorbancia al final del tramo A es ≈ 0.2 , lo que corresponde a la transformación de aproximadamente el 50% de la cantidad inicial de iluro. En efecto, el coeficiente de extinción molar del producto coloreado es $9200 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$, lo que indica que en este instante la concentración de este producto, igual a la de iluro, es $\approx 2.2 \times 10^{-5} \text{M}$.

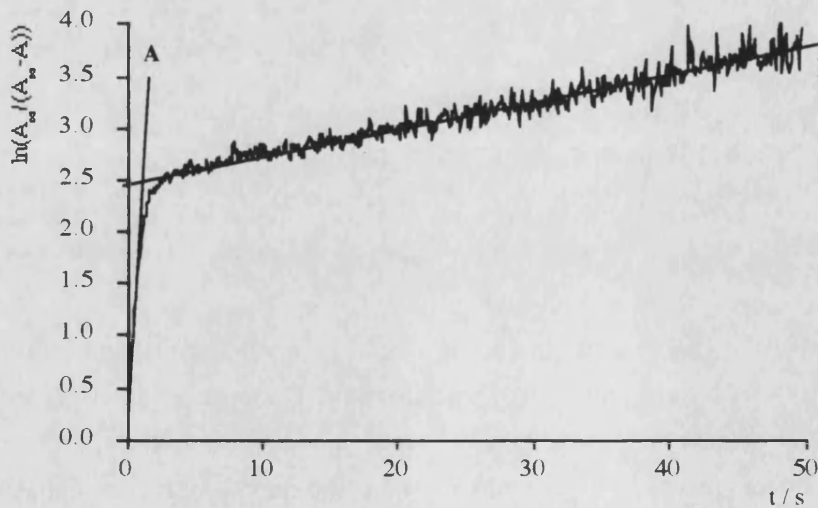


Figura 4.5. Transformada según la ecuación (2.13) de la curva mostrada en la Figura (4.4). Se tomó $A_\infty = 0.223$. Se observa que la representación no es, en absoluto, lineal. Sin embargo, se nota la presencia de dos tramos rectos. Este fenómeno indica la existencia de dos procesos responsables de la formación del producto azul en exceso de haloquinona. La diferencia de pendientes indica que la velocidad relativa de ambos es muy diferente.

4.2.2. Análisis de los resultados.

4.2.2.1. Correlación entre la absorbancia a tiempo infinito y los coeficientes cinéticos de pseudoprimer orden.

En esta Sección se describe la base experimental del modelo matemático descrito en la Sección 3.4.1 del Capítulo 3, el cual fue utilizado para calcular la concentración inicial de reactivos en la célula de observación. La hipótesis a partir de la cual se desarrollaron las ecuaciones (3.1-15), fue suponer que el cociente del volumen introducido de haloquinona y de iluro no era constante entre inyecciones.

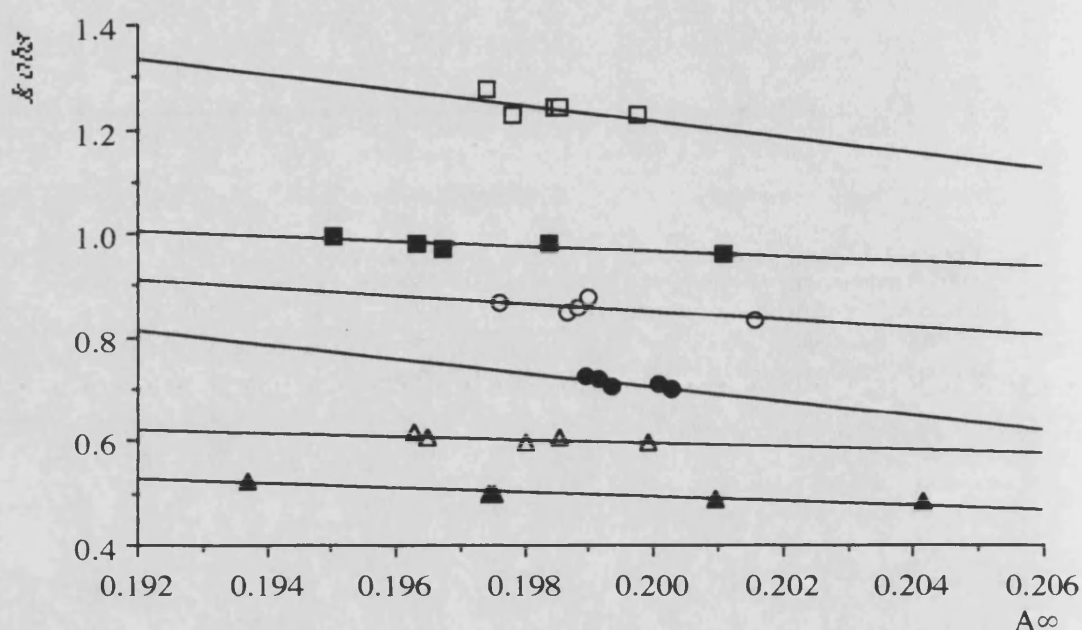


Figura 4.6. En la figura se muestra k_{obs} en función de A_{∞} para una experiencia en donde la concentración de bromanilo fue $2 \times 10^{-5} M$ y la de iluro $\{4, 5, 6, 7, 8, 10\} \times 10^{-4} M$. La reacción se llevó a cabo en diclorometano a 303K. Se observa que a un aumento de k_{obs} le corresponde una disminución de A_{∞} para inyecciones provenientes de unas mismas disoluciones. Si crece la concentración de iluro se observa el lógico aumento en k_{obs} . Este resultado es la base empírica del modelo formulado que permite determinar la concentración inicial de reactivos en la célula de observación.

En las Tablas (3.15a-c) se dan dos tipos de absorbancias a tiempo infinito. Por una parte se da la A_{∞} de cada uno de los experimentos. Por otra, se da el promedio de A_{∞} , que hemos denominado $\langle A_{\infty} \rangle$, calculado a partir de un conjunto de experimentos realizados con una misma disolución de tetrahalo-*p*-benzoquinona a la misma temperatura.

En la Tabla (3.15) se observa que la desviación normal de $\langle A_{\infty} \rangle$ es, aproximadamente, un orden de magnitud mayor que la desviación tipo de A_{∞} . Puesto que el valor de esta desviación es el "ruido de fondo" del espectrofotómetro, se concluye que la mezcla por inyección introduce un nuevo error.

La cantidad introducida de reactivos varía entre experimentos realizados con las mismas disoluciones debido a un conjunto de causas de origen mecánico. Entre éstas podemos citar la velocidad de flujo, que es dependiente de la presión ejercida durante la inyección, y la luz de los canales de inyección que varían en función de la posición final de las válvulas de admisión y descarga.

Si la hipótesis anterior es cierta se deberá observar que a un valor alto de A_{∞} le corresponde un valor bajo de k_{obs} para un conjunto de experimentos realizados con las mismas disoluciones de reactivos. Veamos por qué. Según el modelo descrito si v_0 es el volumen de la celda y entran en ella v ml de haloquinona, necesariamente entrarán $v_0 - v$ ml de iluro. Consecuentemente, al aumentar v tendrá que disminuir $v_0 - v$. Ahora bien, A_{∞} es directamente proporcional a la concentración inicial de haloquinona si el iluro está en exceso, y k_{obs} puede considerarse, en una primera aproximación, proporcional a la concentración inicial de iluro en estas condiciones experimentales. Por lo tanto a un aumento de A_{∞} le debe corresponder una disminución en k_{obs} y viceversa.

En la Figura (4.6) se ha representado el valor de k_{obs} en función de A_{∞} , obtenidos de una experiencia en donde las mezclas reactivas se prepararon a partir de una única disolución de haloquinona y seis disoluciones de iluro, tal como se indica en el pie de la Figura. Se realizaron cinco inyecciones de cada mezcla, por lo que hay cinco puntos sobre cada recta. Al aumentar la concentración de iluro se observó el desplazamiento del conjunto de puntos hacia valores mayores de k_{obs} . Asimismo, se observó que la absorbancia de los experimentos estaba comprendida en el intervalo $\{0.19, 0.20\}$, aunque todos los experimentos se realizaron con la misma disolución de haloquinona. En la Figura, se ve que a un aumento de k_{obs} le corresponde una disminución de A_{∞} .

Debido a que los orígenes de tiempos son diferentes en cada experimento y a que la relación de volúmenes inyectados es variable, podemos concluir que los experimentos no pueden considerarse repetidos. Consecuentemente no pueden promediarse los valores de absorbancia por lo que el tratamiento matemático expuesto en la Sección 3.4.1 del Capítulo 3 está justificado empíricamente.

4.2.2.2. Orden respecto del cloranilo con exceso de iluro.

La reacción es de orden uno respecto de la concentración de haloquinona en estas condiciones experimentales, ya que las curvas de absorbancia en función del tiempo pueden linealizarse satisfactoriamente mediante la ecuación (2.13) a cualquier temperatura. En efecto, la ley de velocidad empírica que se ha obtenido es :

$$\frac{dA}{dt} = k_{obs}(A_{\infty} - A) \quad (4.10)$$

donde k_{obs} es una función de la concentración inicial de iluro y A la absorbancia instantánea de la mezcla reactiva. Puesto que se puede establecer, de forma aproximada, el siguiente balance de masas:

$$q_o = q + p \quad (4.11)$$

Dónde q_o es la concentración inicial de haloquinona, q su concentración corriente y p la concentración del producto coloreado seguido espectrofotométricamente. Podemos escribir :

$$-\frac{dq}{dt} = k_{obs}q \quad (4.12)$$

por lo que la reacción puede considerarse de orden primero respecto de la haloquinona.

El valor de k_{obs} no varía significativamente al aumentar la concentración de cloranilo, tal como se constata al inspeccionar cada fila de la Tabla (4.3). Sin embargo la variación de este coeficiente respecto de la concentración inicial de iluro es importante, afirmación que se comprueba mirando la variación de k_{obs} a lo largo de la columna de la citada Tabla.

Puesto que k_{obs} no es función de q_o pueden rechazarse aquellos mecanismos que impliquen cualquier relación del tipo $k_{obs} = f(q_o, y_o)$, por ejemplo :

$$k_{obs} = \sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^m a_i q_o^i y_o^j \quad (4.13)$$

En donde aparece q_o elevada, entre otros, a exponentes mayores que uno. Este tipo de relaciones puede deducirse de mecanismos que implican efectos autocatalíticos¹⁸³ respecto de la haloquinona. Asimismo, puesto que el orden calculado es entero, probablemente el mecanismo de reacción no implica reacciones radicalarias.

Concluimos que en exceso de iluro la reacción es de orden uno respecto del cloranilo por lo que, probablemente, la reacción no es de tipo radicalario y ni autocatalítica.

4.2.2.3. Orden respecto del iluro en exceso de iluro.

El orden mas sencillo que se puede esperar es la unidad. En este caso se cumplirá la ecuación (4.14) para cualquier concentración de iluro, donde k es el coeficiente cinético de segundo orden.

$$k_{obs} = k y_o \quad (4.14)$$

En la Tabla (4.6a-c), se dan los valores de k obtenidos de la relación anterior para los sistemas cloranilo, bromanilo y iodanilo. Al pie de Tabla se da el valor medio y des-

viación normal para el conjunto de valores de esa columna. Por último, se ha indicado en cursiva el valor medio del coeficiente para cada conjunto de experimentos realizados con las mismas disoluciones de iluro y haloquinona. En la Figura (4.7a-c) se han representado los valores medios de k frente a la concentración inicial de iluro.

Etapas limitantes de la velocidad de reacción.

Se observa que el valor del coeficiente de segundo orden es similar para los sistemas cloranilo y bromanilo, siendo mucho más pequeño para el iodanilo. Por lo tanto, la velocidad de reacción disminuye en el orden $\text{Cl} > \text{Br} \gg \text{I}$, al igual que la electronegatividad del halógeno sustituyente de la tetrahalo-*p*-benzoquinona.

Se ha demostrado que durante la reacción se rompe un enlace C-halógeno. Puesto que la energía de disociación del citado enlace aumenta del yodo al flúor, se deduce que el proceso de eliminación de este átomo no controla la velocidad de reacción. Por contra, el orden observado está de acuerdo con que la etapa limitante sea la adición nucleofílica del iluro a la haloquinona. Así, reaccionaría más rápidamente el aceptor electrónico más nucleofílico, en este caso el cloranilo por ser más electronegativo el Cl que el Br o I.

Constancia del coeficiente cinético de pseudo-segundo orden.

El valor de k para el sistema bromanilo no muestra una variación significativa con la concentración inicial de iluro, tal como se observa en la Figura (4.7b). Sin embargo, este coeficiente varía ligeramente con la concentración de iluro para los dos sistemas restantes.

En la Figura (4.7a) se observa que al disminuir la concentración de iluro disminuye el valor de k en el sistema cloranilo, siendo esta variación más importante cuanto más alta es la temperatura. Para el sistema iodanilo: iluro la situación es justamente la contraria; se observa la disminución del coeficiente al aumentar la concentración de iluro, siendo la variación más importante a temperaturas bajas.

Puede admitirse que, en exceso de iluro, la ley *aproximada* de velocidad es :

$$-\frac{dq}{dt} = k y q \quad (4.15)$$

El orden de reacción respecto de este componente no es la unidad pues se observan pequeñas variaciones en el coeficiente de segundo orden con la concentración inicial, que son diferentes en los tres sistemas. Así, como se verá en la Sección 4.3, el ajuste según la ecuación (4.15) de los datos obtenidos en experimentos con relación estequiométrica de reactantes no fue satisfactorio. Concluimos que la variación del coeficiente de segundo orden indica que el proceso es complejo.

Resultados y discusión.

Tabla 4.6a. Coeficientes de segundo orden del sistema cloranilo-iluro ($k/s^{-1}M^{-1}$).

T/K	308.2	303.2	298.2	293.2	288.2	283.1	277.6	273.2
c11	1295	1164	1120	985	797	892	767	677
	1303	1209	1116	997	812	883	763	670
	1301	1195	1114	996	779	898	768	678
	1296	1254	1116	990	820	906	768	675
	1296	1199	1124	983	785	897	769	673
c16	1299	-	1136	-	-	903	687	-
	<i>1298</i>	<i>1204</i>	<i>1121</i>	<i>990</i>	<i>799</i>	<i>897</i>	<i>767</i>	<i>677</i>
c21	1350	1236	1127	958	884	912	782	707
	1340	1258	1110	989	895	908	791	712
	1346	1229	1094	931	878	905	786	729
	1348	1230	1120	1022	879	905	764	743
	1356	1269	1102	962	888	913	781	721
c26	-	-	1130	-	-	-	773	737
	<i>1348</i>	<i>1244</i>	<i>1114</i>	<i>972</i>	<i>885</i>	<i>909</i>	<i>780</i>	<i>725</i>
c31	1396	1248	1150	1044	929	911	788	700
	1396	1241	1149	1040	924	908	778	681
	1364	1262	1140	1044	926	902	767	689
	1386	1250	1149	1055	928	906	787	683
	1380	1233	1142	1040	924	907	788	677
c36	1394	-	1156	-	-	792	-	680
	<i>1386</i>	<i>1247</i>	<i>1148</i>	<i>1045</i>	<i>926</i>	<i>907</i>	<i>783</i>	<i>685</i>
c41	1423	1289	1197	1100	971	903	750	712
	1417	1294	1171	1087	977	910	773	699
	1423	1295	1169	1097	1048	916	753	701
	1405	1301	1171	1086	996	920	753	704
	1435	1277	1175	1086	962	913	767	652
c46	1427	-	1189	-	-	909	762	721
	<i>1422</i>	<i>1291</i>	<i>1179</i>	<i>1091</i>	<i>991</i>	<i>912</i>	<i>760</i>	<i>698</i>
c51	1433	1330	1202	1134	929	938	777	711
	1422	1310	1195	1130	957	961	787	706
	1431	1315	1186	1114	991	944	742	715
	1420	1298	1181	1093	979	948	751	705
	1444	1266	1185	1104	969	989	799	687
c56	1422	1331	1213	-	-	952	784	707
	<i>1429</i>	<i>1308</i>	<i>1194</i>	<i>1115</i>	<i>965</i>	<i>955</i>	<i>773</i>	<i>705</i>
c61	1459	1304	1220	1106	958	940	752	690
	1468	1328	1272	1107	961	940	745	678
	1476	1313	1224	1098	950	996	718	736
	1464	1332	1221	1117	979	979	742	723
	1482	1307	1238	1105	947	983	744	694
c66	-	-	1221	-	-	1001	-	671
	<i>1470</i>	<i>1317</i>	<i>1233</i>	<i>1107</i>	<i>959</i>	<i>973</i>	<i>740</i>	<i>699</i>
	1390±60	1270±40	1160±50	1050±60	920±70	920±30	770±20	700±20

Tabla 4.6b. Coeficientes de segundo orden del sistema bromanilo-iluro ($k/s^{-1}M^{-1}$).

T/K	309.0	303.3	298.3	293.3	287.9	282.9	278.1	273.8
b11	1316	1207	1013	852	796	736	658	658
	1305	1206	1019	865	803	702	652	652
	1298	1246	1010	877	810	716	640	640
	1311	1210	1018	878	817	722	768	647
b15	1326	1208	1013	869	809	720		642
	<i>1311</i>	<i>1215</i>	<i>1015</i>	<i>868</i>	<i>807</i>	<i>719</i>	<i>680</i>	<i>648</i>
b21	1295	1207	983	847	828	738	782	662
	1258	1221	1042	841	835	723	791	666
	1256	1220	987	842	823	725	786	667
	1253	1196	989	835	828	730	764	667
b25	1264	1202	987	850	814	714	781	645
	<i>1265</i>	<i>1209</i>	<i>998</i>	<i>843</i>	<i>826</i>	<i>726</i>	<i>781</i>	<i>661</i>
b31	1216	1213	985	817	808	724	788	679
	1196	1185	995	837	818	740	778	674
	1167	1210	1004	823	821	727	767	661
	1229	1196	993	831	819	730	787	695
b35	1264	1187	979	829	825	720	788	667
	<i>1214</i>	<i>1198</i>	<i>991</i>	<i>827</i>	<i>818</i>	<i>728</i>	<i>782</i>	<i>675</i>
b41	1194	1211	1044	855	792	714	750	659
	1337	1225	1009	866	806	707	773	652
	1297	1213	1038	887	812	715	753	663
	1309	1231	1042	888	780	712	753	635
b45	1333	1256	1043	891	823	715	767	666
	<i>1294</i>	<i>1235</i>	<i>1035</i>	<i>877</i>	<i>803</i>	<i>713</i>	<i>759</i>	<i>655</i>
b51	1213	1235	974	853	838	743	777	686
	1290	1212	1019	860	840	745	787	701
	1254	1226	1010	871	829	763	742	687
	1247	1226	1018	878	833	735	751	693
b55	1230	1235	1019	897	813	749	799	708
	<i>1247</i>	<i>1227</i>	<i>1008</i>	<i>872</i>	<i>831</i>	<i>747</i>	<i>771</i>	<i>695</i>
b61	1276	1244	1095	920	822	749	752	656
	1245	1263	1127	930	825	754	745	641
	1284	1257	1120	983	832	753	718	648
	1322	1263	1138	944	847	755	742	664
b65	1306	1294	1113	985		773	744	662
	<i>1287</i>	<i>1264</i>	<i>1119</i>	<i>952</i>	<i>832</i>	<i>757</i>	<i>740</i>	<i>654</i>
1270±30 1220±20 1030±50 870±40 820±10 730±20 750±40 660±20								

Resultados y discusión.

Tabla 4.6c. Coeficientes de segundo orden del sistema iodanilo-iluro ($k/s^{-1}M^{-1}$).

T/K	303.2	298.3	293.3	287.2	282.7	277.7
I11	226	203	174	153	146	129
	228	203	174	153	145	128
	228	204	174	152	145	128
	227	204	173	152	143	128
I15	227	203	174	153	143	129
	227	203	174	153	144	128
I21	224	201	172	150	146	109
	225	201	171	151	144	110
	226	202	172	151	143	109
	225	202	171	152	143	109
I25	225	203	173	151	142	107
	225	202	172	151	144	109
I31	227	197	167	149	140	121
	223	197	168	147	137	120
	224	197	167	149	141	121
	223	198	167	147	140	120
I35	224	198	169	148	140	120
	224	197	168	148	140	120
I41	221	192	159	145	138	119
	220	191	163	145	137	118
	222	192	168	145	137	117
	222	192	157	144	137	117
I45	223	193	159	143	137	116
	222	192	161	144	137	117
I51	215	190	169	144	139	117
	216	196	169	143	138	116
	216	189	168	144	138	117
	217	188	168	144	138	114
I55	217	189	168	145	140	116
	216	190	168	144	139	116
I61	222	193	169	144	140	-
	222	190	168	143	138	-
	222	189	168	142	133	-
	222	191	169	142	135	-
I65	222	191	168	142	135	-
	222	191	168	143	136	-
223±4 196±6 169±4 147±4 140±3 118±7						

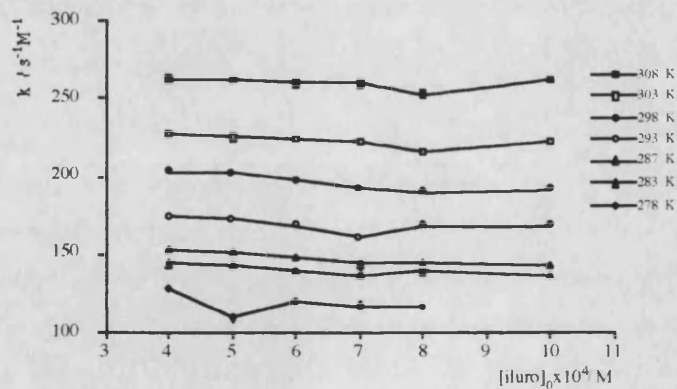
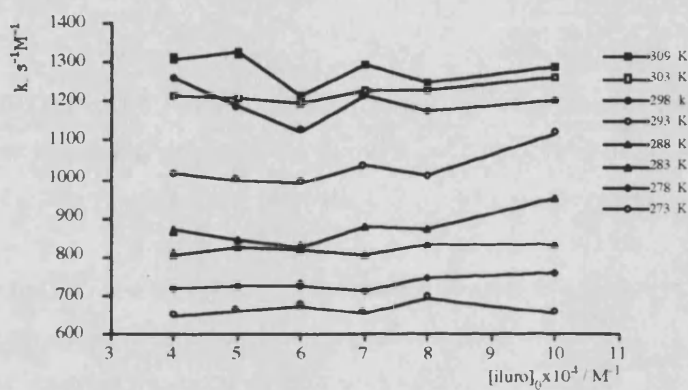
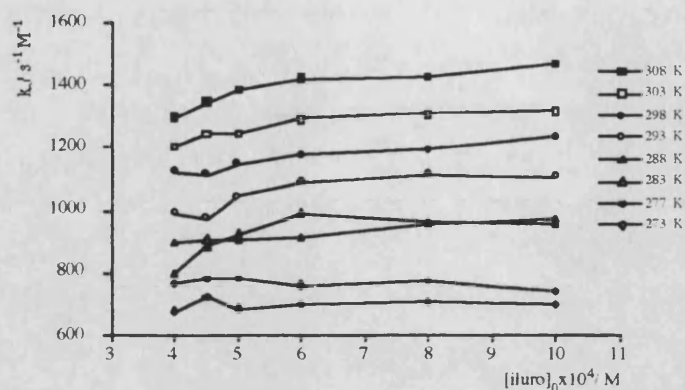


Figura 4.7a-c. En la Figura se ha representado la variación del coeficiente cinético de segundo orden con la concentración inicial de iluro. En la parte superior se ha representado el sistema cloranilo : iluro, en la media al bromanilo y en la inferior al iodanilo. Se observa que los tres sistemas se comportan de forma diferente. Así, k aumenta con la concentración. de iluro para el cloranilo, permanece aproximadamente constante para el bromanilo y decrece al aumentar la concentración. de iluro en el sistema iodanilo.

4.2.2.4. Variación de k_{obs} con la concentración inicial de iluro.

En esta Sección se analiza la dependencia funcional del coeficiente cinético de primer orden con respecto a la concentración inicial de iluro. Se probaron diversas relaciones empíricas que relacionaran ambas cantidades, observándose que la ecuación (4.8) explicaba de forma satisfactoria dicha relación. A priori se excluyó la simple relación lineal de acuerdo con los resultados de la Sección anterior.

Sistema cloranilo : iluro.

Puesto que la ecuación (4.14) no fue satisfactoria, se investigó la relación lineal entre las inversas de las variables mostrada en la ecuación (4.16). Los parámetros de a_0 y a_1 se dan en la Tabla (4.7).

$$\frac{1}{k_{obs}} = a_0 + a_1 \frac{1}{y_0} \quad (4.16)$$

El coeficiente de correlación indica que la relación lineal entre las variables es aceptable. Sin embargo, la ordenada en el origen, a_0 , es negativa en casi todos los casos. Por otra parte, se observa en la Figura (4.8) que existe una ligera curvatura que aumenta con la temperatura en la representación de los datos experimentales.

La relación encontrada reproduce el valor de k_{obs} en función de la concentración de iluro, pero sólo es una relación empírica, ya que a posteriori no fue posible encontrar un mecanismo de reacción que justificara una ordenada en el origen negativa.

Los datos se ajustaron a una función cuadrática (4.17) debido a la existencia de la curvatura. Los coeficientes obtenidos del ajuste se dan en la Tabla (4.8).

$$\frac{1}{k_{obs}} = a_0 + a_1 \frac{1}{y_0} + a_2 \frac{1}{y_0^2} \quad (4.17)$$

La introducción del término cuadrático mejora el ajuste de dos formas: En primer lugar reproduce la curvatura y en segundo ofrece, en casi todos las experiencias, una ordenada en el origen prácticamente nula que se puede justificar mediante algunos mecanismos de reacción. Sin embargo, como vamos a ver inmediatamente, el ajuste no es del todo satisfactorio. Así, tal como se deduce de las tablas (4.7) y (4.8), el comportamiento de las experiencias realizadas a 273.2 K y 277.6 K es peculiar, pues no sigue las pautas de variación de los coeficientes a otras temperaturas.

Puesto que la mayoría de las ordenadas son muy pequeñas, es posible que sean nulas. En cualquier caso, no se puede calcular la ordenada con precisión debido a que no es posible evaluar la velocidad de reacción para abscisas ($1/y_0$) cercanas al origen de coordenadas. En este caso, es mejor ajustar los datos experimentales a una cuadrática cuya ordenada en el origen sea nula.

Siguiendo esta idea se ajustaron los datos a la ecuación (4.18). Los coeficientes calculados se dan en la Tabla (4.9). En ella se ha dado el valor inverso del coeficiente a_1 , pues, como demostraremos en próximas Secciones, esta cantidad es el coeficiente cinético de la etapa limitante de la reacción.

$$\frac{1}{k_{obs}} = a_1 \frac{1}{y_o} + a_2 \frac{1}{y_o^2} \quad (4.18)$$

Los ajustes a la ecuación (4.18) se realizaron utilizando el algoritmo WPOLY del apéndice B que utiliza pesos estadísticos.

Tabla 4.7. Parámetros a_0 y a_1 de la ecuación (4.16).

T/K	$a_1 \times 10^4 / sM$	a_0 / s	R
308.2	8.36	-0.17	0.9993
303.2	8.72	-0.13	0.998
298.2	9.52	-0.10	0.999
293.2	10.66	-0.21	0.998
288.2	11.60	-0.17	0.9997
283.2	11.58	-0.11	0.9996
277.6	12.52	0.08	0.998
273.2	15.12	-0.11	0.998
		<u><u>$\langle a_0 \rangle = -0.11 \pm 0.09$</u></u>	

Tabla 4.8. Parámetros a_i ($i=0..2$) de la ecuación (4.17).

T/K	$a_2 \times 10^8 / sM^2$	$a_1 \times 10^4 / sM$	a_0 / s	R
308.2	6.08	6.23	0.00	0.9998
303.2	6.88	6.33	0.05	0.998
298.2	5.06	7.83	-0.01	0.9991
293.2	2.42	9.16	-0.05	0.998
288.2	2.09	10.31	-0.03	0.9998
283.2	0.32	11.46	-0.10	0.9995
277.6	6.46	10.31	0.26	0.998
273.2	15.02	9.67	0.32	9.9992
			<u><u>$\langle a_0 \rangle = 0.05 \pm 0.15$</u></u>	

Tabla 4.9. Parámetros a_i ($i = 1..2$) de la ecuación (4.18). Cloranilo.

T / K	$1/a_1 / s^{-1} M^{-1}$	$a_2 \times 10^8 / sM^2$
273.4	779 ± 10	4.1 ± 1.0
277.6	802 ± 10	0.0 ± 0.3
283.0	976 ± 8	3.7 ± 0.4
288.1	998 ± 7	2.6 ± 0.2
293.2	1151 ± 13	3.2 ± 0.3
298.2	1310 ± 14	5.7 ± 0.4
303.2	1421 ± 19	4.8 ± 0.5
308.2	1615 ± 8	6.2 ± 0.2

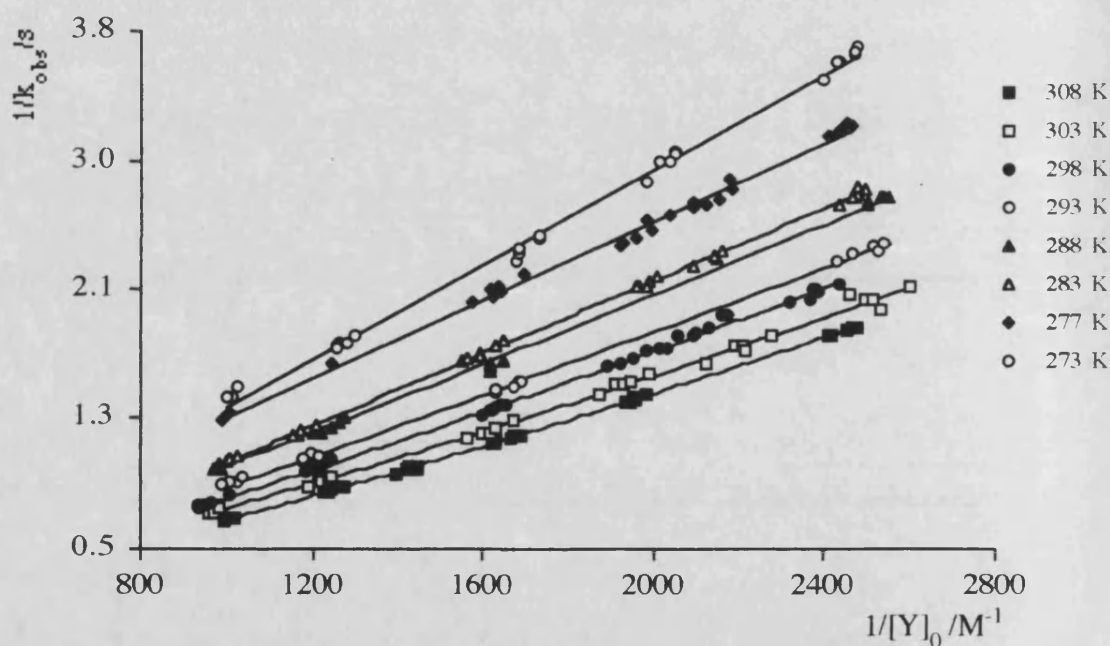


Figura 4.8. En la figura se han representado los valores de $1/k_{obs}$ vs $1/y_0$ para el sistema cloranilo: iluro en diclorometano. La temperatura de cada experiencia se muestra sobre la gráfica. La línea es la representación de la ecuación (4.18) obtenida de los ajustes. Obsérvese que cada agrupación de puntos experimentales proviene de la misma disolución de iluro y cloranilo y que el uso del factor de inyección, γ , distribuye de forma adecuada los puntos sobre la línea ajustada.

Sistema bromanilo : iluro.

La ecuación (4.15) explicó correctamente la relación de $1/k_{obs}$ respecto de $1/y_0$ para el sistema bromanilo : iluro, pues no se observó ninguna tendencia clara para la variación del valor de $\langle k \rangle$ con la concentración de reactivos. Sin embargo, no se encontró a posteriori ningún mecanismo del que pudiera derivarse una proporcionalidad directa entre k_{obs} e y_0 . Siguiendo las ideas expuestas para el sistema cloranilo : iluro, se probó si las inversas de las variables se relacionaban mediante la ecuación (4.16). Los resultados obtenidos fueron satisfactorios y la ordenada en el origen fue prácticamente nula. Posteriormente, se atribuyó significado físico a los coeficientes a_0 y a_1 a partir del mecanismo de reacción propuesto.

Tabla 4.10. Parámetros a_i ($i = 0..1$) de la ecuación (4.16). Bromanilo

T / K	a_0 / s	$1/a_1 / s^{-1} M^{-1}$
273.9	-0.05 ± 0.03	650 ± 10
278.1	-0.09 ± 0.02	697 ± 7
282.9	-0.04 ± 0.02	800 ± 9
287.9	0.00 ± 0.04	860 ± 20
293.4	0.01 ± 0.03	1000 ± 15
298.4	-0.03 ± 0.03	1025 ± 25
303.3	-0.06 ± 0.01	1160 ± 10
308.0	0.09 ± 0.04	1280 ± 40
	$\langle a_0 \rangle = 0.02 \pm 0.03$	

Se ajustaron los datos con el algoritmo WPOLY. Los valores de a_0 y a_1 se dan en la Tabla (4.10). Como en el caso anterior, se ha dado el valor del inverso del parámetro a_1 pues como se verá en próximas secciones esta cantidad podrá asociarse al coeficiente cinético de la etapa limitante de la reacción.

De los datos de la Tabla se deduce que posiblemente la ordenada a_0 sea nula. Esta condición implica que el ajuste de los datos a las funciones empíricas (4.15) y (4.16) son equivalentes para este conjunto de datos experimentales. Sin embargo, se prefirió la relación (4.16) por su coherencia con el mecanismo de reacción, tal como se expone en próximas secciones. Las rectas ajustadas según la ecuación (4.16) para el sistema bromanilo : iluro se muestran en la Figura (4.9.a).

Sistema iodanilo : iluro.

La ecuación (4.15) no explicó de forma satisfactoria la relación existente entre $1/k_{obs}$ e $1/y_0$ pues se observó que k decrecía al aumentar la concentración inicial de iluro. Esta disminución era más intensa a temperaturas bajas.

La relación lineal (4.16) entre los inversos de las variables $1/k_{obs}$ e $1/y_o$ resultó ser una ecuación empírica adecuada. A diferencia de los sistemas anteriores, la ordenada en el origen fue apreciable, positiva y con una marcada variación de su magnitud con la temperatura. Se aceptó esta ecuación empírica pues mas adelante se pudo deducir de un mecanismo de reacción.

Tabla 4.11. Parámetros a_i ($i = 0..1$) de la ecuación (4.16). Iodanilo.

T / K	$1/a_0 / s^{-1}$	$1/a_1 / s^{-1} M^{-1}$
277.8	0.56 ± 0.03	142 ± 14
282.8	1.1 ± 0.1	152 ± 12
287.2	1.1 ± 0.1	163 ± 9
293.4	1.9 ± 0.3	180 ± 20
298.1	1.4 ± 0.1	216 ± 13
303.2	3.0 ± 0.4	234 ± 10
308.0	8.0 ± 2.0	270 ± 15

Los datos se analizaron con el algoritmo WPOLY. Los coeficientes cinéticos obtenidos se muestran en la Tabla (4.11). Puesto que se pudo atribuir sentido físico a los parámetros $1/a_0$ y $1/a_1$ a partir del mecanismo de reacción, como veremos en próximas secciones, en la Tabla se dan estas cantidades. En la Figura (4.9b) se muestran los pares ajustados ($1/k_{obs}$, $1/y_o$) y las rectas obtenidas de los ajustes a la ecuación (4.16).

El comportamiento cinético de las tres tetrahalo-*p*-benzoquinonas es diferente tal como muestran los gráficos de k vs. y_o , ver Figuras (4.7a-c). La ecuación (4.18) explica la variación de k_{obs} en función de y_o para el sistema cloranilo : iluro. Se adoptó este modelo debido a la pequeña curvatura y ordenada en el origen de las representaciones de $1/k_{obs}$ vs $1/y_o$. El modelo lineal (4.16) explicó de forma satisfactoria la dependencia funcional citada para los sistemas bromanilo y iodanilo. Para el primer sistema se consideró que la ordenada en el origen era casi nula por lo que la descripción dada por el modelo (4.15) fue adecuada. Del segundo sistema se obtuvo una ordenada en el origen apreciable que presentó una acusada variación con la temperatura. Por último, la velocidad de reacción decrece de la quinona clorada al compuesto substituido por yodo. Puesto que la energía del enlace C-halógeno disminuye en este sentido, no puede admitirse que la eliminación del halógeno sea la etapa determinante de la reacción.

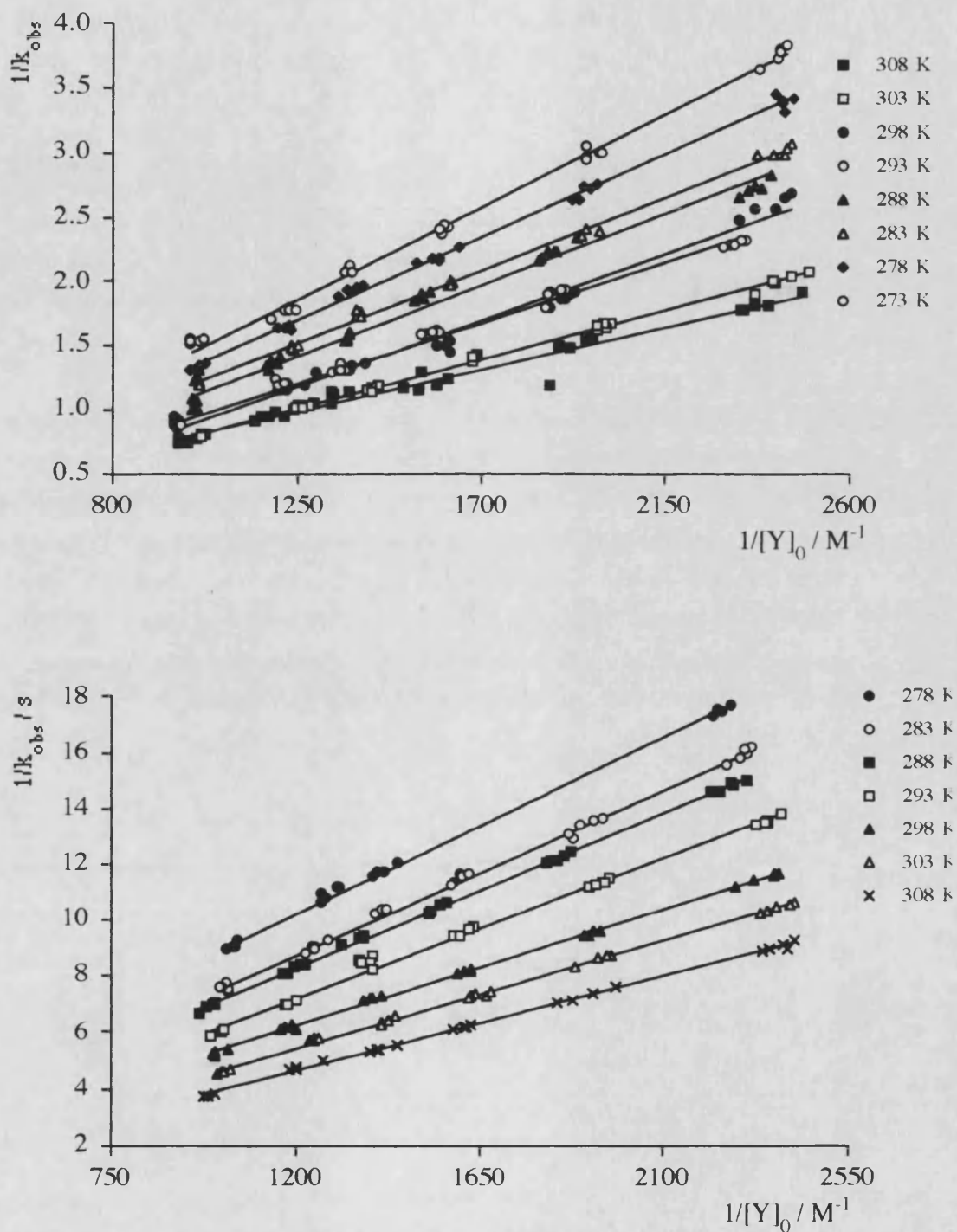


Figura 4.9 a-b. Se han representado en la figura los pares de valores $1/k_{obs}$ vs $1/y_0$ para el sistema bromanilo (a), parte superior, e iodanilo (b), parte inferior, en diclorometano obtenidos entre 273 y 308 K. Al igual que en el caso anterior se observa la distribución de las medidas experimentales sobre las funciones ajustadas.

4.2.2.5. Discusión del efecto cinético isotópico.

Puede averiguarse que tipo de efecto cinético isotópico presenta la reacción, comparando los coeficientes de velocidad obtenidos utilizando iluro o iluro deuterado en las mismas condiciones experimentales. El procedimiento experimental se expuso en la Sección (4.4.2.5) del Capítulo 3. Los valores de k_{obs} se dan en la Tabla (4.4), y los de $\langle k \rangle$ en la Tabla (4.12).

Se ha demostrado que el mecanismo de reacción implica al menos tres procesos, a saber : La formación de un enlace C-C, la disociación de un enlace C-H y la disociación de un enlace C-halógeno. En la Sección precedente se discutió la poca probabilidad de que la ruptura del enlace C-halógeno determinara la velocidad de reacción. En la presente Sección discutimos la escasa probabilidad de que la disociación del enlace C-H sea, asimismo, el paso determinante.

El producto secundario de reacción es el halohidrato del iluro. Puesto que el anillo ciclopentadienílico tiene propiedades básicas, es razonable pensar que el mecanismo de reacción implique la transferencia de un H^+ desde un intermediato a una molécula de iluro. Si el paso determinante de la reacción fuera esta transferencia protónica, debería observarse un efecto isotópico inverso, según el cual, el compuesto deuterado reaccionaría mas velozmente que el hidrogenado. En el caso que la ruptura del enlace C-H limitara la velocidad de reacción se observaría el efecto isotópico convencional. Por último, si el proceso ácido-base no controlara la velocidad de reacción, no debería observarse efecto isotópico alguno.^{184,185,186}

Tabla 4.11. Valores de $\langle k \rangle$ a 298 K en exceso de iluro e iluro deuterado.

Sistema	$k_H / s^{-1}M^{-1}$	$k_D / s^{-1}M^{-1}$	k_H/k_D
Cloranilo	1400 ± 100	1600 ± 300	0.9 †
	61 ± 6	60 ± 8	1.0 ††
Bromanilo	1190 ± 50	1060 ± 90	1.1
Iodanilo	196 ± 5	188 ± 6	1.04

† Valores medidos por *C.D.Hall et al.* †† Medio de reacción Tolueno.

Puesto que ninguno de los tres sistemas exhibe un efecto isotópico apreciable, los valores del cociente k_H/k_D están próximos a la unidad, se concluye que el proceso de disociación del enlace C-H y/o la transferencia protónica no son etapas limitantes de la velocidad de reacción.

4.2.2.6. Mecanismos de reacción propuestos.

Los mecanismos que se analizan en la presente Sección se escogieron porque cumplieran las siguientes condiciones:

i) Explican la estequiometría de la reacción.

ii) A partir de ellos se puede deducir la ley empírica de la variación de la absorbancia frente al tiempo dada por la ecuación (2.13).

iii) Todos ellos se forma un enlace C-C, se rompe uno C-halógeno y se disocia un enlace C-H.

Los esquemas reactivos se muestran en la Figura (4.10). Además, el mecanismo E_1cB se acepta como esquema cinético representativo de la sustitución de halógenos en compuestos aromáticos. ¹⁸⁷

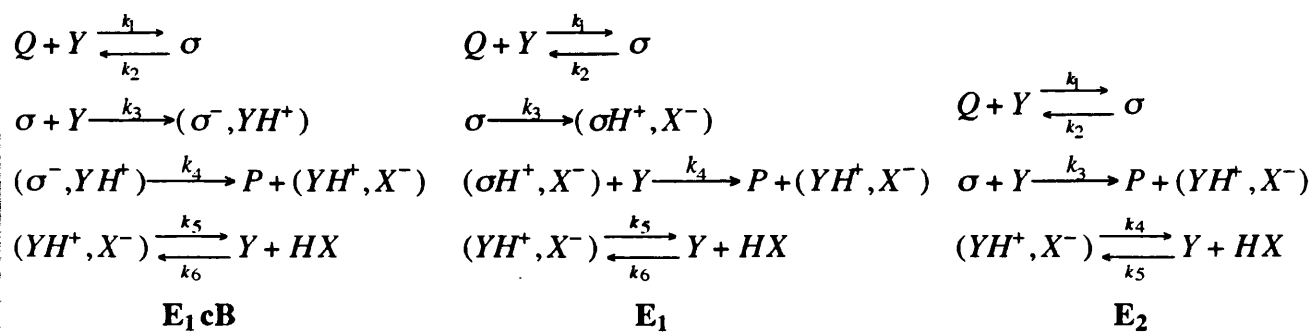


Figura 4.10. En la figura se muestran los esquemas de los mecanismos de reacción estudiados. El símbolo de cada especie química es el siguiente: Q = tetrahalo-*p*-benzoquinona, Y = iluro, P = producto coloreado de reacción, (YH^+, X^-) = halohidrato de iluro, HX = haluro de hidrógeno correspondiente, σ = intermedio (5a-d), (σ^-, YH^+) = intermedio (6a-d), (σ^+, X^-) = intermedio (7a-d).

Los mecanismos analizados tienen la primera etapa y la última comunes. La primera consiste en la adición de la haloquinona y el iluro para formar un intermedio, σ . La última es un proceso ácido-base consistente en la disociación del halohidrato de iluro, (YH^+, X^-) , en una molécula de iluro y en el haluro de hidrógeno correspondiente.

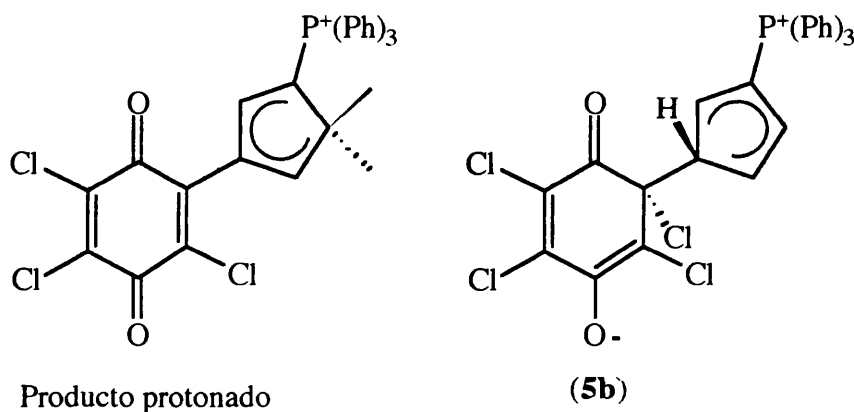
Los mecanismos difieren entre sí en la forma en que se elimina el haluro de hidrógeno del intermedio σ . En base al tipo de eliminación se han clasificado como E_1 , E_1cB y E_2 . En el mecanismo de tipo E_1 , tras la adición, se elimina el haluro desde el intermedio de forma unimolecular. En el mecanismo E_1cB el haluro se elimina en la tercera etapa desde el anión del par iónico (σ^-, YH^+) que se forma por la cesión de un protón desde el intermedio σ a una molécula de iluro (base). Por esta razón, se denomina a este tipo de reacciones “eliminaciones unimoleculares catalizadas por bases”. Finalmente, el tercer tipo de eliminación es de tipo bimolecular, E_2 . En él se transfiere el haluro de hi-

drógeno a la base en un sólo paso. El mecanismo E_2 es una situación intermedia entre los mecanismos E_1 y E_1cB .

A fin de facilitar la comprensión del texto, en lo que respecta a los mecanismos propuestos, en una hoja adjunta se suministra una copia de la Figura anterior.

Se han formulado los esquemas cinéticos utilizando pares iónicos ya que la constante dieléctrica del medio es pequeña y no se observó una notable diferencia entre la conductividad del disolvente y de las mezclas reactivas (del orden de décimas de μS). Por último, puesto que una gran mayoría de reacciones radicalarias transcurren en disolución con energía de activación casi nula, se han descartado los mecanismos de este tipo debido a la gran influencia que posee el disolvente en la velocidad de reacción.

Los compuestos intermedios se formularon siguiendo el principio del mínimo cambio de estructura. Por otra parte, se supuso que la naturaleza del nuevo enlace C-C era σ ya que la formación de un complejo π hubiera sido detectada, posiblemente, por la aparición de una nueva banda en el intervalo visible del espectro, y sin embargo las medidas realizadas con un espectrofotómetro del tipo "diode array", (Hewlett-Packard HP981-55A), no revelaron ninguna nueva banda entre 400 y 800 nm cuando se registró el espectro de una mezcla reactiva que contenía cloranilo e iluro en diclorometano cada 0.1s durante los primeros 30s de reacción a 298K.



Esquema 4.4

Como se explica a continuación, la estructura σ no debe tener ninguna banda intensa en el visible. Así, cuando se añade ácido fórmico en exceso a una mezcla reactiva de cloranilo e iluro en relación molar 1:2, se observa un abrupto cambio de color de azul intenso a amarillo pálido. La inspección del espectro visible revela la desaparición de la banda centrada a 690nm del producto azul, y la aparición de una nueva banda, débil, centrada a 400 nm correspondiente al producto protonado. Si a la disolución ácida se añade suficiente NaOH se regenera el color azul original. Estos hechos indican que el

producto azul tiene propiedades débilmente básicas ya que el anillo de ciclopentadieno puede protonarse. Si se admite que la estructura del compuesto protonado es la mostrada por el Esquema (4.4) se observa que la estructura de dobles enlaces C=C del anillo de cp de este compuesto es similar a la del intermediato σ , (5b), mostrado en el mismo esquema.

En el tratamiento matemático que sigue se aplica la hipótesis del estado estacionario a todos los intermediatos para calcular su concentración. Esta se ha simbolizado con letras romanas en cursiva en el caso de reactantes y productos detectados, y con letras griegas para los intermediatos de reacción propuestos.

La variación de la concentración del producto coloreado de reacción, P, se siguió espectrofotométricamente. Puesto que se cumple la ley de Beer-Lambert, es válida la ecuación (4.19):

$$A = \epsilon p \quad (4.19)$$

Dónde A es la absorbancia a la longitud de onda de observación, ϵ es el coeficiente de extinción molar del producto coloreado y p su concentración molar. Si se deriva (4.19) respecto del tiempo se obtiene (4.20):

$$\frac{dA}{dt} = \epsilon \frac{dp}{dt} \quad (4.20)$$

A continuación se deducen las expresiones de la velocidad de formación del producto P para los tres mecanismos propuestos.

Mecanismo E₁cB.

Según este mecanismo, el producto coloreado P se forma exclusivamente en la penúltima etapa. Se cumplirá que:

$$\frac{dp}{dt} = k_4 \sigma_1 \quad (4.21)$$

donde σ_1 representa a (σ^+ , X⁻). Si se aplica la hipótesis del estado estacionario a los intermediatos σ y σ_1 , se obtiene el siguiente valor de su concentración:

$$\sigma_1 \approx \frac{k_3}{k_4} \gamma \sigma \quad (4.22)$$

$$\sigma \approx \frac{k_1 q \gamma}{k_2 + k_3 \gamma} \quad (4.23)$$

Substituyendo sucesivamente (4.22) y (4.23) en (4.21) se obtiene:

$$\frac{dp}{dt} \approx \frac{k_1 k_3 q y^2}{k_2 + k_3 y} \quad (4.24)$$

El balance de masas para el sistema viene dado por (4.25) donde q_0 es la concentración inicial de haloquinona:

$$q_0 = q + p + \sigma + \sigma_1 \quad (4.25)$$

Substituyendo en esta última ecuación los valores de p , σ y σ_1 , considerando que $k' = k_1 k_3 / k_4$ y operando se obtiene:

$$q_0 - p = q \left\{ 1 + \frac{k_1 y}{k_2 + k_3 y} + \frac{k' y}{k_2 + k_3 y} \right\} \quad (4.26)$$

Despejando el valor de q y substituyendo el resultado en (4.24) y efectuando operaciones se llega a:

$$\frac{dp}{dt} \approx \frac{k_1 k_3 y^2}{k_2 + (k_1 + k_3) y + k' y^2} (q_0 - p) \quad (4.27)$$

Puesto que las experiencias se realizaron en un gran exceso estequiométrico de iluro se cumple que $y \approx y_0$ por lo que el cociente de la expresión (4.27) es una constante que denominaremos k_{obs} . Multiplicando ambos miembros de la igualdad por el coeficiente de extinción molar del producto P podemos reescribir (4.27) como:

$$\frac{dA}{dt} = k_{obs} (A_\infty - A) \quad (4.28)$$

En dónde aparece el subíndice “ ∞ ” debido a que se considera la reacción irreversible y por lo tanto se transforma toda la haloquinona en el producto coloreado. La ecuación (4.28) representa la ley empírica de variación de la absorbancia medida en exceso de iluro.

De las ecuaciones (4.28) y (4.29) podemos dar el siguiente significado empírico a k_{obs} :

$$k_{obs} = \frac{k_1 k_3 y_0^2}{k_2 + (k_1 + k_3) y_0 + k' y_0^2} \quad (4.30)$$

La inversa de esta cantidad es por tanto:

$$\frac{1}{k_{obs}} = \frac{1}{k_4} + \frac{k_1 + k_3}{k_1 k_3} \frac{1}{y_0} + \frac{k_2}{k_1 k_3} \frac{1}{y_0^2} \quad (4.31)$$

La representación de $1/k_{obs}$ vs $1/y_0$ debe conducir a una parábola cóncava según indica la ecuación (4.31). De acuerdo esta el significado de los parámetros empíricos a_i de las ecuaciones (4.17-18) es el mostrado en las ecuaciones (4.32-34). Estas se dedujeron comparando la ecuación (4.31) con las ecuaciones (4.17) y (4.18).

$$a_0 = \frac{1}{k_4} \quad a_1 = \frac{k_1 + k_3}{k_1 k_3} \quad a_2 = \frac{k_2}{k_1 k_3} \quad (4.32-34)$$

Mecanismo E₂.

El mecanismo de tipo E₂ es muy similar al mecanismo de tipo E₁cB. La principal diferencia consiste en suponer que la eliminación del haluro de hidrógeno se lleva a cabo de forma bimolecular.

El producto coloreado P se forma exclusivamente a partir de la etapa intermedia. La velocidad de aparición de este componente viene dada por :

$$\frac{dp}{dt} = k_3 y \sigma \quad (4.35)$$

La aplicación de la aproximación del estado estacionario al único intermedio, conduce a:

$$\sigma \approx \frac{k_1 y q}{k_2 + k_3 y} \quad (4.36)$$

y substituyendo (4.36) en (4.35) se obtiene:

$$\frac{dp}{dt} \approx \frac{k_1 k_3 q y^2}{k_2 + k_3 y} \quad (4.37)$$

A continuación planteamos el balance de masas y despejamos el valor de q :

$$q_0 = q + p + \sigma \quad (4.38)$$

$$q \approx \frac{k_2 + k_3 y}{k_2 + (k_2 + k_3) y} (q_0 - p) \quad (4.39)$$

y al combinar (4.37-4.39) se obtiene:

$$\frac{dp}{dt} \approx \frac{k_1 k_3 y^2}{k_2 + (k_2 + k_3) y} (q_0 - p) \quad (4.40)$$

Como la experiencia se lleva en exceso de iluro, de nuevo aceptamos que $y \approx y_0$. En este caso la fracción que aparece en (4.40) es aproximadamente constante. Llamaremos a esta cantidad k_{obs} . Al multiplicar ambos miembros de (4.40) por el coeficiente de extinción molar del producto P se obtiene la ley empírica de velocidad de formación del mismo (4.28). El significado de k_{obs} es:

$$k_{obs} = \frac{k_1 k_3 y_0^2}{k_2 + (k_2 + k_3) y_0} \quad (4.41)$$

$$\frac{1}{k_{obs}} = \frac{k_1 + k_3}{k_1 k_3} \frac{1}{y_0} + \frac{k_2}{k_1 k_3} \frac{1}{y_0^2} \quad (4.42)$$

La ecuación (4.42) indica que la función que relaciona $1/k_{obs}$ y $1/y_0$ según el mecanismo E_2 es una parábola con ordenada en el origen nula. Nótese la relación que liga estas variables es la misma para los mecanismos E_1cB y E_2 cuando k_4 (E_1cB) tiende a infinito. El significado físico de los parámetros a_i es:

$$a_1 = \frac{k_1 + k_3}{k_1 k_3} \quad a_2 = \frac{k_2}{k_1 k_3} \quad (4.42-43)$$

Mecanismo E_1 .

El tercer y último mecanismo analizado ha sido el E_1 . En él, el haluro se elimina de forma unimolecular. El análisis realizado es similar a los anteriores. Denominaremos σ_1 a la especie ($\sigma H^+, X^-$). La velocidad de formación del producto viene dada por la siguiente ecuación:

$$\frac{dp}{dt} = k_4 y \sigma_1 \quad (4.44)$$

Con la aproximación del estado estacionario se obtienen las siguientes concentraciones de los intermedios σ y σ_1 :

$$\sigma = \frac{k_1 y q}{k_2 + k_3} \quad (4.45)$$

$$\sigma_1 = \frac{k_1 k_3 q}{(k_2 + k_3) k_4} \quad (4.46)$$

Al substituir (4.45-46) en (4.44) se obtiene:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{k_1 k_3 q y}{k_2 + k_3} \quad (4.47)$$

El balance de masas es:

$$q_0 = q + p + \sigma + \sigma_1 \quad (4.48)$$

Substituyendo (4.45-46) en (4.48) y despejando q se obtiene:

$$q = \frac{k_2 + k_3}{k_2 + k_3 + \frac{k_1 k_3}{k_4} + k_1 y} (q_0 - p) \quad (4.49)$$

Substituyendo (4.49) en (4.47) y operando se obtiene:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{k_1 k_3 y}{k_2 + k_3 + \frac{k_1 k_3}{k_4} + k_1 y} (q_0 - p) \quad (4.50)$$

El cociente que aparece en (4.50), que denominaremos k_{obs} , es casi constante cuando se realiza el experimento con un gran exceso estequiométrico de iluro. Si se multiplican ambos miembros de la igualdad (4.50) por el coeficiente de extinción molar de P, se llega a la ley empírica de velocidades observada (4.28). El significado de k_{obs} según este mecanismo es:

$$k_{obs} = \frac{k_1 k_3 y_0}{k_2 + k_3 + \frac{k_1 k_3}{k_4} + k_1 y_0} \quad (4.51)$$

La relación entre los inversos de k_{obs} y de la concentración inicial de iluro viene dado por la siguiente recta:

$$\frac{1}{k_{obs}} = \frac{1}{k_3} + \left(\frac{k_2 + k_3}{k_1 k_3} + \frac{1}{k_4} \right) \frac{1}{y_0} \quad (4.52)$$

Según esta última ecuación el significado físico de los parámetros empíricos a_i es el dado por las ecuaciones (4.53-54):

$$a_0 = \frac{1}{k_3} \quad a_1 = \frac{k_2 + k_3}{k_1 k_3} + \frac{1}{k_4} \quad (4.53-54)$$

4.2.2.7. Asignación de los mecanismos propuestos a los sistemas estudiados.

La asignación de los mecanismos se ha realizado comparando la forma de las ecuaciones empíricas que gobiernan la relación entre $1/k_{obs}$ y $1/y_o$ con aquellas que se deducen de los mecanismos propuestos. En el Cuadro (4.1) se reúnen tanto las ecuaciones teóricas, que relacionan k_{obs} con y_o , como las relaciones experimentales encontradas para cada uno de los tres sistemas estudiados. Así, el mecanismo E_1cB implica que la relación entre $1/k_{obs}$ y $1/y_o$ debe de ser parabólica. El mecanismo E_2 también indica que debe de ser parabólica pero con una ordenada en el origen nula. Finalmente, la relación entre las variables debe ser lineal según el mecanismo E_1 .

Experimentalmente se detectó la existencia de tres situaciones, a saber: La relación entre las variables citadas fue parabólica para el cloranilo con una ordenada en el origen prácticamente nula. Para el sistema bromanilo : iluro la relación fue lineal, pero la ordenada en el origen fue nula o prácticamente nula para todas las temperaturas estudiadas. Finalmente, la relación entre $1/k_{obs}$ y $1/y_o$ para el iodanilo fue lineal con una ordenada en el origen significativa que dependía notablemente de la temperatura.

Cuadro (4.1). Asignación e los mecanismos propuestos a los mecanismos estudiados.

Mecanismo	Ecuación teórica.	Asignación	Significado de los coeficientes
E1cB	$\frac{1}{k_{obs}} = \frac{1}{k_4} + \frac{k_1 + k_3}{k_1 k_3} \frac{1}{y_0} + \frac{k_2}{k_1 k_3} \frac{1}{y_0^2}$	Cloranilo : iluro	$a_0 = \frac{1}{k_4} \quad a_1 = \frac{k_1 + k_3}{k_1 k_3} \quad a_2 = \frac{k_2}{k_1 k_3}$ $a_0^{ex} \approx 0 \quad a_1^{ex} \approx \frac{1}{k_1}$
E2	$\frac{1}{k_{obs}} = \frac{k_1 + k_3}{k_1 k_3} \frac{1}{y_0} + \frac{k_2}{k_1 k_3} \frac{1}{y_0^2}$	Bromanilo : iluro	$a_1 = \frac{k_1 + k_3}{k_1 k_3} \quad a_2 = \frac{k_2}{k_1 k_3}$ $a_1^{ex} \approx \frac{1}{k_1} \quad a_2^{ex} \approx 0$
E1	$\frac{1}{k_{obs}} = \frac{1}{k_3} + \left(\frac{k_2 + k_3}{k_1 k_3} + \frac{1}{k_4} \right) \frac{1}{y_0}$	Iodanilo : iluro	$a_0 = \frac{1}{k_3} \quad a_1 = \frac{k_2 + k_3}{k_1 k_3} + \frac{1}{k_4}$ $a_1^{ex} \approx \frac{1}{k_1}$

Mecanismo asignado al sistema iodanilo : iluro.

Se asignó el mecanismo E₁ al sistema iodanilo : iluro. Si se acepta éste, la relación entre los parámetros a_i y los coeficientes cinéticos respectivos es la dada por las ecuaciones (4.53) y (4.54). De estas ecuaciones y del esquema cinético correspondiente se concluye que la ordenada en el origen, a_0 , está relacionada con el coeficiente cinético asociado al proceso de ruptura del enlace C-halógeno desde el intermediato neutro σ . Por otra parte, puede relacionarse la pendiente empírica, a_1 (ecuación (4.54)), con el valor inverso del coeficiente de la etapa de adición:

$$a_1 = \frac{1}{k_1} \quad (4.55)$$

En la deducción de la ecuación (4.55) se ha considerado que $k_2 \ll k_3$ y que k_4 es lo suficientemente grande. Esto último es cierto pues el orden de magnitud del coeficiente del paso de adición, k_1 , es de $10^3 \text{ s}^{-1}\text{M}^{-1}$ por lo que el coeficiente k_4 debe ser mayor. Teniendo en cuenta las aproximaciones efectuadas, el inverso de la pendiente, $1/a_1$, da información acerca de la etapa limitante de la velocidad de reacción.

Mecanismo asignado al sistema bromanilo : iluro.

La casi linealidad de la relación empírica encontrada entre $1/k_{obs}$ y $1/y_0$, ver Cuadro (4.1), sugiere que el mecanismo de la reacción es de tipo E₁. Esta asignación es, sin embargo, incompatible con la atribuida previamente para el sistema iodanilo : iluro.

En efecto, debido a que la energía de disociación del enlace C-Br es mayor que la del enlace C-I, el anión ioduro es mejor grupo saliente que el bromuro y por lo tanto el valor del coeficiente k_3 para el sistema bromanilo: iluro debiera ser mas pequeño que para el sistema iodanilo : iluro. En consecuencia, la ordenada en el origen, ver ecuación (4.53), debería ser mayor para el bromanilo que para el iodanilo:

$$k_3(\text{Br}) < k_3(\text{I}) \Rightarrow \frac{1}{k_3}(\text{Br}) > \frac{1}{k_3}(\text{I}) \quad (4.56)$$

Sin embargo, véase el Cuadro (4.1), se observa el fenómeno contrario: la ordenada es casi nula y no varía con la temperatura. Esta variación se explica mejor mediante un mecanismo de tipo E₂. Parece paradójico aceptar este último mecanismo puesto que la representación de $1/k_{obs}$ vs $1/y_0$ no presenta curvatura alguna.

Se puede entender la paradoja al analizar el significado del término cuadrático de la ecuación (4.42), $a_2 = k_2/(k_1 k_3)$. Como después veremos, el orden de magnitud del proceso de adición (k_1) es $\approx 10^3 \text{ s}^{-1}\text{M}^{-1}$. Si se admite que éste es el paso determinante de la velocidad, entonces el orden de magnitud del coeficiente cinético de la etapa de elimina-

ción bimolecular (k_3) debe de ser aún mayor, por ejemplo $10^5 \text{ s}^{-1}\text{M}^{-1}$. En el caso que el orden de magnitud de k_2 estuviera comprendido entre 10^{-2} y 1 s^{-1} , el parámetro a_2 estaría comprendido entre 10^{-8} y 10^{-10} sM^2 . Así, muy posiblemente, el valor de a_2 debe ser menor que 10^{-9} sM^2 y por tanto no se puede discernir si los datos experimentales se ajustan mejor a un modelo lineal o a uno cuadrático.

Tanto si se acepta que el mecanismo es de tipo E_2 o E_1cB el inverso del parámetro a_1 puede considerarse una aproximación del coeficiente cinético del paso de adición. En efecto, si la etapa primera limita la velocidad de reacción se cumplirá que $k_1 \ll k_3$ por lo que a_1 será igual a $1/k_1$, efectuando esta simplificación en la ecuación (4.43).

Mecanismo asignado al sistema cloranilo : iluro.

Para este sistema, se observó que en la gráfica de $1/k_{obs}$ vs. $1/y_0$ aparecía una pequeña curvatura y la ordenada en el origen del ajuste parabólico era muy próxima a cero.

Estos hechos indican que se puede tener en cuenta un mecanismo de tipo E_2 . Sin embargo, no se puede excluir el mecanismo de tipo E_1cB puesto que la ordenada en el origen ($1/k_4$), ver ecuación (4.31), puede ser muy pequeña debido tal vez a que la etapa cuarta del citado mecanismo sea rápida, pues implica la expulsión de un anión desde un intermediato cargado negativamente.

Aunque no se pueden asignar inequívocamente los sistemas bromanilo y cloranilo a la clase a la que pertenecen, E_1cB o E_2 , una interpretación general de la reactividad de las haloquinonas sugiere que, probablemente, exista un cambio mecanismo de tipo E_1 a E_2 a través de un esquema de tipo E_1cB , al aumentar la electronegatividad del halógeno sustituyente. Como se ha citado, la etapa de adición determina la velocidad de reacción. La velocidad relativa de esta etapa viene determinada por la baja densidad de carga del doble enlace quinónico, que a su vez está controlada por la electronegatividad del halógeno. Por otra parte, la etapa de eliminación que sigue a la de adición está gobernada por la energía del enlace C-halógeno. Para una situación en donde la energía C-halógeno sea pequeña, la eliminación del haluro será unimolecular. Este es el caso del iodanilo. En el extremo opuesto, si la energía C-halógeno es elevada, será más rentable económicamente la cesión de un protón a una base y después eliminar un haluro desde un intermediato cargado negativamente, es decir, seguir un mecanismo de tipo E_1cB . Este podría ser el caso extremo del fluoranilo. Por último, tanto el cloranilo como el bromanilo reaccionan según un mecanismo intermedio como el E_2 , sin descartar que lo hagan según un mecanismo E_1cB . La dificultad de la asignación reside en el hecho de que la etapa de eliminación no es la limitante y los datos experimentales informan principalmente del citado proceso.

4.2.2.8. Variación de los coeficientes cinéticos con la temperatura.

En la presente Sección se expone el análisis realizado de las propiedades termodinámicas de activación obtenidas de la variación de los coeficientes cinéticos con la temperatura.

En la sección anterior, el valor de $1/a_1$ ha sido considerado como el coeficiente cinético de la etapa de adición en los tres mecanismos, mientras que $1/a_0$ se ha interpretado como el coeficiente cinético de la etapa de eliminación del ion yoduro para el sistema iodanilo : iluro. Puesto que son coeficientes cinéticos, debiera observarse una relación lineal entre el logaritmo de estas cantidades y la inversa de la temperatura absoluta a la que se midieron.

Los valores de $k_1=1/a_1$ en función de la temperatura ya se han dado en las Tablas (4.9-11) para el cloranilo, bromanilo y iodanilo respectivamente, y los valores correspondientes de $k_3=1/a_0$ se dieron en la Tabla (4.11).

Se ajustó a una recta el logaritmo natural de los coeficientes cinéticos frente a la inversa de la temperatura mediante la técnica de mínimos cuadrados ponderados. Para ello se utilizó el programa WPOLY. La representación de $\ln k_i$ vs $1/T$ se muestra en la Figura (4.11). En el pie de figura se dan los valores de la ordenada n y pendiente m obtenidos de cada recta. En todos los casos la correlación lineal fue aceptable.

El valor de los parámetros experimentales m y n del diagrama de Arrhenius se interpretó en el marco teórico del modelo de velocidades absolutas^{188,189,190}. A partir de estos parámetros se calculó ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger , donde el supraíndice (\ddagger) hace referencia a la variación propiedad termodinámica entre estado de transición y los reactivos. Se usaron las siguientes ecuaciones :

$$\ln k_i = n + \frac{m}{T} = \ln \left(\frac{ekT}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \right) - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (4.57)$$

Dónde k es la constante de Boltzman, e la base de los logaritmos neperianos, T la temperatura absoluta, h la constante de Planck, R la constante de los gases perfectos, E_a la energía de activación y ΔS^\ddagger la entropía de activación.

La relación de las propiedades termodinámicas con n y m se da en las ecuaciones (4.58-63). En ellas los errores se representan mediante el símbolo “ ϵ ”. Por ejemplo, $\epsilon(\Delta S^\ddagger)$ significa “error de la entropía de activación”. Estos se calcularon mediante la regla de propagación de errores, en donde se consideró que las constantes h , k , R y e estaban libres de error. En los cálculos se tomó como temperatura de referencia 298.15 K.

$$E_a = Rm, \quad \epsilon(E_a) = R\epsilon(m) \quad (4.58-59)$$

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT, \quad \varepsilon(\Delta H^\ddagger) = \varepsilon(E_a) \quad (4.60-61)$$

$$\Delta S^\ddagger = R \left(n - \ln \frac{e k T}{h} \right), \quad \varepsilon(\Delta S^\ddagger) = R \varepsilon(n) \quad (4.62-63)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger + T \Delta S^\ddagger, \quad \varepsilon(\Delta S^\ddagger) = \left(\varepsilon(\Delta H^\ddagger)^2 + \varepsilon(\Delta S^\ddagger)^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.64-65)$$

Tabla 4.13 Propiedades termodinámicas de activación de la reacción en diclorometano y tolueno †.

Sistema	E_a / kJ mol ⁻¹	ΔH^\ddagger / kJ mol ⁻¹	ΔS^\ddagger / J K ⁻¹ mol ⁻¹	ΔG^\ddagger / kJ mol ⁻¹
Cloranilo	16.1 ± 0.4 (32)	13.6 ± 0.4 (30)	- 140 ± 1 (-95)	55 ± 1 (58)
Bromanilo	13.8 ± 0.5 (37)	11.6 ± 0.5 (35)	- 148 ± 2 (-81)	56 ± 1 (59)
Iodanilo k_1	15.0 ± 1.1 (42)	12.6 ± 1.1 (39)	- 158 ± 3 (-78)	60 ± 2 (62)
k_3	44 ± 10	42 ± 10	- 97 ± 35	71 ± 16

† Los valores medidos en tolueno se dan entre paréntesis. Fueron medidos por *C.D. Hall et al.*

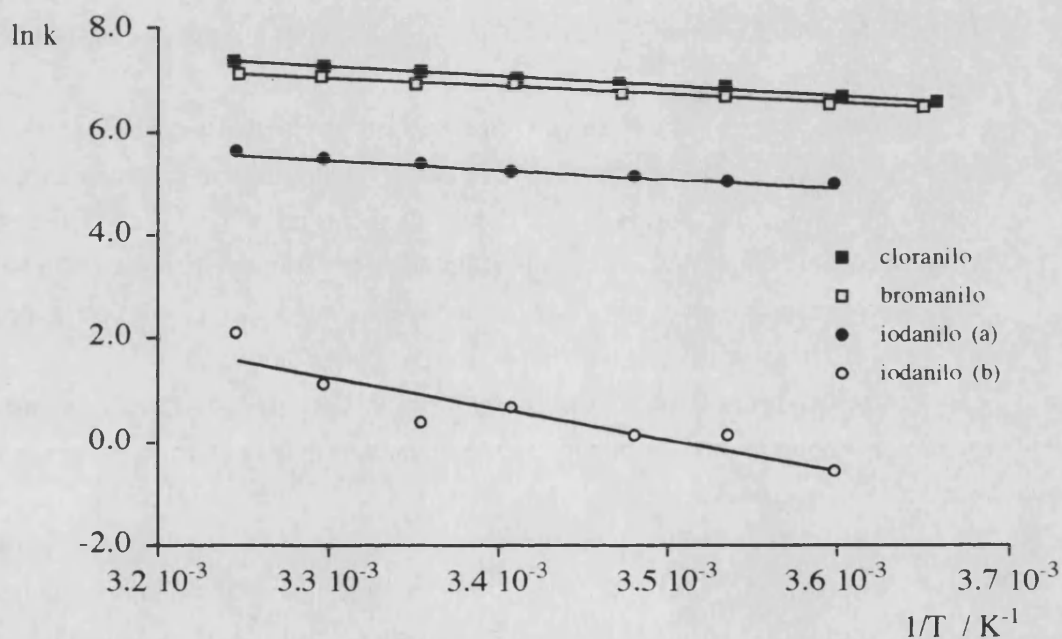


Figura 4.11. Se muestran las rectas de Arrhenius de la etapa de adición, para los sistemas cloranilo, bromanilo e iodanilo (a) en diclorometano. Se representa también la etapa de eliminación del haluro (b) para este último sistema. Se calcularon la pendiente (m), y su ordenada en el origen (n): $m = 1940 \pm 50$ K, $n = 13.7 \pm 0.2$, $R = 0.995$ (cloranilo), $m = 1680 \pm 60$ K, $n = 12.6 \pm 0.2$, $R = 0.996$ (bromanilo), $m = 1810 \pm 140$ K, $n = 11.4 \pm 0.5$, $R = 0.98$ (iodanilo-a) y $m = 5300 \pm 1200$, $n = 19 \pm 4$, $R = 0.92$ (iodanilo-b). El ajuste del sistema iodanilo (b) fue de peor calidad que los restantes, debido a que los datos de k_3 se obtuvieron de una ordenada en el origen, mientras que los datos de k_1 se obtuvieron a partir de las pendientes.

Los valores de las propiedades termodinámicas de activación para la reacción en diclorometano y tolueno se dan en la Tabla (4.13).

La entalpía de activación es mayor en tolueno que en diclorometano, presentando la entropía de activación el comportamiento contrario. Estas observaciones indican que la etapa de adición debe transcurrir a través de un complejo activado muy polar. Así, el descenso de la entropía de activación al crecer la polaridad del disolvente se debería al aumento del volumen de la esfera de solvatación, lo que conlleva un mayor orden del sistema.

El aumento de la entalpía de activación al pasar de diclorometano a tolueno también corrobora la hipótesis anterior. Así, el aumento de la polaridad del disolvente facilitaría la formación de complejos activados polares al disminuir la barrera de activación. Una posible estructura del complejo activado son las betaínas (**5b-d**) mostradas en el Esquema (4.1).

La energía libre de Gibbs de los sistemas estudiados en ambos disolventes es mayor en tolueno. En este disolvente, la mayor contribución a esta función de estado es la entalpía de activación por lo que puede considerarse que existe un “control térmico” de la reacción. En diclorometano la contribución más importante es el sumando $T\Delta S^\ddagger$ por lo que el control es “entrópico”.

Las entalpías de activación en diclorometano son similares para los tres sistemas, observándose que la entropía disminuye al pasar del cloranilo al iodanilo. Este efecto se observa muy bien en la Figura (4.11), donde las rectas relacionadas con la etapa de adición poseen pendientes similares y ordenadas en el origen muy diversas. En la Sección de cálculos mecanocuánticos se racionalizará la disminución de la entropía con la localización de carga en el fragmento quinónico del estado de transición.

En tolueno, puesto que existe control térmico, la energía de activación aumenta notablemente del cloranilo al iodanilo, siendo la variación de la entropía inversa a la observada en diclorometano.

Los datos de la Tabla (4.13) destacan el comportamiento peculiar del sistema iodanilo: iluro. Así, el valor de ΔG^\ddagger para la etapa de eliminación del ioduro engloba el observado para la etapa de adición, por lo que no está definido de forma clara cual es el paso determinante de reacción.

Se puede concluir que la etapa de adición está controlada entrópicamente en diclorometano y de forma térmica en tolueno, siendo la observación anterior coherente con la existencia de un complejo activado muy polar como el (**5b-d**) mostrado en el esquema (4.1). Por otra parte, el mecanismo de reacción del sistema iodanilo: iluro es diferente al observado en el resto de sistemas. En él, posiblemente, la etapa de eliminación del haluro sea el paso determinante de la reacción.

4.2.2.9. Interpretación de los coeficientes cinéticos en exceso de haloquinona.

En la presente Sección se analizan los coeficientes cinéticos de pseudo-primer orden obtenidos en exceso de haloquinona. El objeto del análisis fue comprobar si los mecanismos propuestos para los sistemas bromanilo y cloranilo: iluro eran coherentes con los datos obtenidos en estas condiciones experimentales.

Tabla 4.14. Coeficientes cinéticos de segundo orden y $1/a_1$ en exceso de haloquinona y de iluro en CH_2Cl_2 a 298 K.

Sistema	$k_1 \approx 1/a_1 / \text{s}^{-1}\text{M}^{-1}$	$k = k_{\text{obs}}/q_0 / \text{s}^{-1}\text{M}^{-1}$	Cociente
	Exceso de iluro	Exceso de haloquinona †	
Cloranilo	1310 ± 14	2463	1.88
Bromanilo	1025 ± 25	2012	1.96

† El valor indicado es la pendiente de la representación de k_{obs} en exceso de haloquinona frente a la concentración de haloquinona tal como se muestra en la Figura (4.12)

Los coeficientes cinéticos de primer orden se obtuvieron utilizando el método de Guggenheim tal como expuso en la Sección 4.2.1.4 del presente Capítulo. En la Figura (4.12), se representan estos valores en función de la concentración inicial de haloquinona. Los valores medios del coeficiente de segundo orden se dan en la Tabla (4.14).

Los resultados mas relevantes obtenidos en este análisis son:

i) El coeficiente cinético de segundo orden, k , es independiente de la concentración de haloquinona para ambos sistemas. En consecuencia, puede aceptarse que existe una proporcionalidad directa entre k_{obs} y q_0 .

ii) El valor de k_{obs} cuando hay exceso de haloquinona, ver Tabla (4.5), es aproximadamente el doble que el observado en el mismo exceso de iluro, ver Tabla(4.2).

iii) Cuando acaba el proceso rápido, ver el tramo A de la Figura (4.5), la absorbancia viene dada por la relación $A \approx \epsilon y_0/2$, lo que indica que se ha consumido en la formación del producto coloreado el 50% del iluro inyectado.

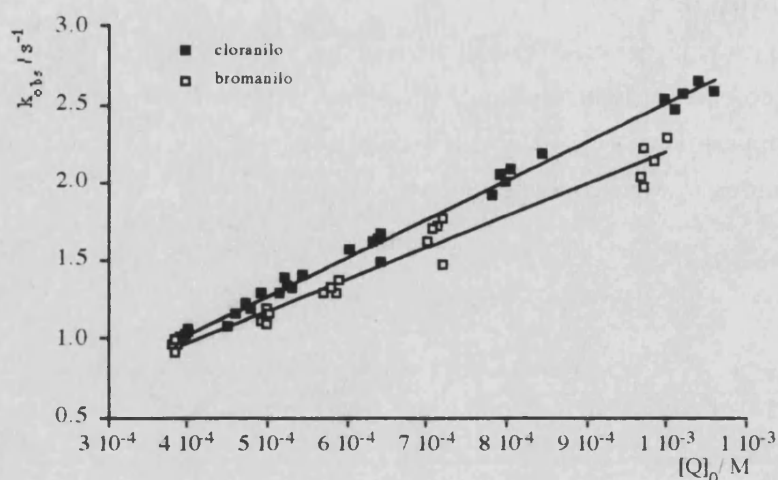


Figura 4.12. Representación de k_{obs} obtenido utilizando el algoritmo de Guggenheim frente a la concentración inicial de haloquinona en experiencias que se llevaron a cabo en exceso de haloquinona a 298K en diclorometano. Las rectas ajustadas dieron la siguiente ordenada (n) y pendiente (m): Cloranilo $m = 2463$, $n = 0.05$, $R = 0.996$. Bromanilo $m = 2012$, $n = 0.18$, $R = 0.98$.

Relación entre k_{obs} y q_0 en exceso de haloquinona deducido de los mecanismos E_{1cB} y E_2 .

Como ya se expuso en la Sección 4.2.1.4, la representación del $\ln(A_{\infty}-A)$ frente al tiempo indicó que la reacción en exceso de haloquinona era compleja y que evolucionaba, al menos, a través de dos procesos cuyos tiempos de vida media eran muy diferentes.

Se sugirió que la etapa lenta, ver tramo B de la Figura (4.5), era la disociación del par iónico (YH^+, X^-) en una molécula de iluro y otra de haluro de hidrógeno. El iluro liberado reaccionaría casi instantáneamente con el exceso de haloquinona por lo que la etapa de disociación sería el paso determinante de la velocidad de reacción. Este proceso ácido-base es el responsable del comportamiento diferente de la absorbancia en función del tiempo cuando hay exceso de iluro o de haloquinona, puesto que el valor de k_{obs} obtenido en exceso de iluro es aproximadamente el mismo que el obtenido en exceso de haloquinona en presencia de una amina terciaria (base inerte frente a las haloquinonas) como la quinuclidina.¹⁹¹

Es razonable pensar que durante el proceso rápido se cumple, de forma aproximada, que la concentración de producto coloreado, p , es igual a la concentración de pares iónicos (YH^+, X^-), ya que por cada molécula de intermediato σ se forma un mol de los citados productos. La hipótesis se confirma a partir de los espectros r.m.n.H de mezclas reactivas, Figuras (3.16a-c), en donde se observa que durante el tiempo de acumulación del espectro, ≈ 10 min, el halohidrato del iluro no se disocia en gran extensión, lo que está

de acuerdo con que la constante de disociación del par iónico sea pequeña. Además, si se supone que la concentración de todos los intermediatos es muy pequeña, entonces, el balance de masas del iluro viene dado por la ecuación (4.66), tanto para el mecanismo E₁cB como para el E₂.

$$y = y_0 - 2p \quad (4.66)$$

i) *Mecanismo E₁cB.*

Si en la ecuación (4.24) suponemos que la haloquinona está en exceso se cumple que :

$$\frac{dp}{dt} \approx \frac{k_1 k_3 q_0 y^2}{k_2 + k_3 y} \quad (4.67)$$

Si suponemos que $k_2 \ll k_3 y$ y tenemos en cuenta la relación (4.66) entonces la ecuación (4.67) se convierte en (4.68):

$$\frac{dp}{dt} \approx k_1 q_0 (y_0 - 2p) \quad (4.68)$$

Si multiplicamos y dividimos el segundo miembro de (4.68) por dos y después multiplicamos ambos miembros de esta ecuación por el coeficiente de extinción molar de P se obtendrán las relaciones :

$$\frac{dp}{dt} \approx 2k_1 q_0 \left(\frac{y_0}{2} - p\right) = k_{obs} \left(\frac{y_0}{2} - p\right) \quad (4.69)$$

$$\frac{dA}{dt} \approx k_{obs} (A_\infty - A) \quad (4.70)$$

En la ecuación última se constata que, efectivamente, el coeficiente k_{obs} debe de ser proporcional a la concentración inicial de haloquinona.

Teniendo en cuenta el significado del parámetro a_1 deducido de los mecanismos E₁cB, ver ecuación (4.33), o del mecanismo E₂, ver ecuación (4.42), en donde se supuso que el iluro estaba en exceso, debe de cumplirse que:

$$\frac{k_{obs}}{q_0} = 2k_1 = 2 \frac{1}{a_1} \quad (4.71)$$

Esta última ecuación indica que el coeficiente de segundo orden obtenido a partir de la representación de k_{obs} frente a q_0 debe ser doble que el coeficiente cinético obtenido a partir del parámetro a_1 de una experiencia en exceso de iluro. Asimismo, indica que la

primera cantidad dada en la ecuación (4.71) es el doble del coeficiente cinético de la etapa de adición de la quinona a iluro.

ii) Mecanismo E_2 .

Al igual que en el análisis del mecanismo anterior, partimos de la ecuación (4.37). Obsérvese que esta es idéntica en su forma a la ecuación (4.24) por lo que el resultado expresado por la ecuación (4.71) también es válido en este caso.

Las predicciones de la ecuación (4.71) se ven confirmadas por los resultados experimentales que se dieron en la Tabla (4.14). En esta se observa que el valor de $1/a_1$ es efectivamente la mitad del valor de las pendientes dadas en la Tabla (4.13). Esta experiencia tampoco permitió asignar de forma inequívoca los mecanismos propuestos a los sistemas cloranilo y bromanilo.

Simulaciones.^{192,193}

Para comprobar el grado de verosimilitud de las hipótesis anteriores, en el marco del mecanismo E_1cB , ver Figura (4.10), se calcularon las curvas teóricas de absorbancia, ver ecuación (2.23), para situaciones caracterizadas por determinados valores de los coeficientes cinéticos k_2 y k_5 . El primer coeficiente está asociado a la descomposición del intermediario σ de la etapa de adición. El segundo coeficiente está asociado a la etapa de disociación del par iónico (YH^+, X^-). De lo expuesto hasta el momento, ambos deben ser pequeños.

Se establecieron dos supuestos con objeto de averiguar la influencia de los coeficientes k_3 y k_4 , las etapas intermedias rápidas. Cada una de las situaciones fue caracterizada por un par (k_2, k_5). En la primera, se supuso que el orden de magnitud de k_3 y k_4 era mucho mayor que el del paso determinante ($k_1 \approx 10^3 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$). En la segunda, que éstos eran tan solo un poco más mayores que k_1 .

Los coeficientes cinéticos empleados se muestran en el Cuadro (4.2). Estos valores permiten simular la evolución de la absorbancia de una mezcla reactiva $4 \times 10^{-5} \text{ M}$ en iluro y 10^{-3} M en haloquinona a 298 K. Para ello, se supuso que el coeficiente de extinción molar del producto coloreado era $\epsilon = 9350 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ y nulo para el resto de componentes de la mezcla reactiva. Estas condiciones son similares a las que se impuso al sistema real en exceso de cloranilo.

Los valores escogidos en las simulaciones fueron tales que: $k_3 \approx k_1 \times 10^3$ y $k_4 \approx k_1 \times 10$ para el supuesto I y $k_3 \approx k_1 \times 10$ y $k_4 \approx k_1$ para el II. Nótese que las unidades de k_1 y k_4 difieren en el factor M^{-1} y que para poder comparar ambas magnitudes se ha tenido en cuenta las siguientes relación:

$$k \text{ (unimolecular)} = k \text{ (bimolecular)} \times q_0 \quad \text{dimensiones [s}^{-1}\text{]}$$

donde $q_0 = 10^{-3}\text{M}$ es la concentración inicial de haloquinona en exceso en las condiciones de la simulación.

Cuadro 4.2. Coeficientes cinéticos usados en las simulaciones.

Supuesto I (Procesos intermedios rápidos)	Supuesto II (Procesos intermedios lentos)
$k_1 = 1250 \text{ s}^{-1}\text{M}^{-1}$ $k_6 = 10^6 \text{ s}^{-1}\text{M}^{-1}$ $k_3 = 10^6 \text{ s}^{-1}\text{M}^{-1}$ $k_4 = 10 \text{ s}^{-1}$	$k_1 = 1250 \text{ s}^{-1}\text{M}^{-1}$ $k_6 = 10^6 \text{ s}^{-1}\text{M}^{-1}$ $k_3 = 10^4 \text{ s}^{-1}\text{M}^{-1}$ $k_4 = 1 \text{ s}^{-1}$
i) $k_5 = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ $k_2 = [10^{-8}..10^2] \text{ s}^{-1}$	i) $k_5 = 1 \text{ s}^{-1}$ $k_2 = [10^{-8}..10^2] \text{ s}^{-1}$
ii) $k_2 = 1 \text{ s}^{-1}$ $k_5 = [10^{-8}..10^2] \text{ s}^{-1}$	ii) $k_2 = 1 \text{ s}^{-1}$ $k_5 = [10^{-8}..10^2] \text{ s}^{-1}$

Las curvas se simularon utilizando el programa OPKINE 2. En la integración se utilizó el algoritmo de Taylor de paso y orden variable, exigiéndose a las soluciones, los grados de avance ζ , un error relativo del truncamiento de la serie menor o igual a 10^{-8} . Para cada supuesto se realizaron dos series de simulaciones. En la primera serie se mantuvieron constantes todos los coeficientes cinéticos excepto el correspondiente a la disociación del halohidrato. En la segunda, se varió solo k_2 . El comportamiento del sistema en las diversas simulaciones se muestra en las Figuras (4.13-14).

Resultados del supuesto I.

Los resultados de las simulaciones aparecen en la Figura (4.13a-b). La primera conclusión que se obtuvo fue que el coeficiente cinético de la disociación del halohidrato, k_5 , controla la forma de la curva de absorbancia. En la parte (a) de la Figura se observa que, en función del citado valor, se obtienen dos clases de soluciones. Si la disociación es lenta, $k_5 < 0.1 \text{ s}^{-1}$, se consume rápidamente sobre el 50% del iluro para formar el producto P. En este caso, la absorbancia tiende al el valor límite $\epsilon y_0 / 2 = 0.5 \times 9350 \times 4 \times 10^{-5} = 0.187$.

Si $k_5 > 0.1 \text{ s}^{-1}$ se observa que la absorbancia tiende a $\epsilon y_0 = 9350 \times 4 \times 10^{-5} = 0.374$, indicando este hecho que *todo* el iluro se consume para formar P. La velocidad de reacción aumenta al crecer el coeficiente cinético en este intervalo de valores. Entre ambas

soluciones hay una zona de transición, que comprende el intervalo $0.01 < k_5 < 1$, en donde la absorbancia decrece gradualmente desde el límite ϵy_0 a $\epsilon y_0/2$.

El comportamiento experimental de las mezclas reactivas ($4 \times 10^{-5} \text{ M}$ en iluro y 10^{-3} M en cloranilo) es el esperado si el valor de k_5 está comprendido entre 0.001 y 0.1 s^{-1} , tal como puede verse al comparar la Figura (4.4) con la (4.13a). Así, se observa que la curva experimental tiende, claramente, al límite inferior de absorbancia, siendo su forma muy parecida a la encontrada en la simulación realizada con $k_5 = 0.01 \text{ s}^{-1}$. Tanto en la curva experimental como en la teórica hay un brusco aumento de la absorbancia, tras el cual ésta crece suavemente.

En la Figura (4.13b) se muestra el comportamiento del sistema cuando se varía el valor de k_2 y se fija k_5 igual a 0.01 s^{-1} , valor, que como acabamos de ver, reproduce la forma de la curva experimental. El coeficiente k_2 está relacionado con la reversibilidad de la etapa de adición. La influencia del citado coeficiente sobre la forma de las curvas no es tan acusada como en el caso anterior, aumentando la pendiente inicial de la curva al disminuir k_2 . Cuando se considera reversible a la reacción, por ejemplo si $k_2 = 100 \text{ s}^{-1}$, la pendiente de la curva muy suave. Este hecho sugiere que el coeficiente k_2 debe buscarse en el intervalo $10^{-8} \text{ s}^{-1} < k_2 < 10 \text{ s}^{-1}$, ya que se observó experimentalmente una velocidad de reacción grande al comienzo de la misma. Por tanto, podemos concluir que la formación del intermediato σ es *moderadamente* reversible. Nótese que si se exige un valor elevado para k_4 , no puede rechazarse el mecanismo E_2 , pues ambos coinciden cuando el valor de este coeficiente es elevado.

Resultados del supuesto II.

Su objeto consistía en estimar la influencia de la rapidez de las etapas intermedias sobre la forma de las curvas de absorbancia. Para ello se repitieron los cálculos realizados en el supuesto anterior pero utilizando valores de k_3 y k_4 100 y 10 veces menores respectivamente. Tal como se comentó, el uso de estos coeficientes implica que la etapa de adición es tan sólo un orden de magnitud mas lenta que la eliminación del haluro en la etapa 4ª.

Todas las curvas simuladas presentan pendientes muy suaves, la velocidad inicial de reacción pequeña, lo que está en contradicción con los datos experimentales. En consecuencia, el sistema real debe de parecerse más al sugerido por el primer supuesto que al apuntado en el segundo.

En la Figura (4.14a) se muestran las soluciones calculadas en función de k_2 . La forma de las curvas es muy sensible al valor del coeficiente. Se observa que el valor de la absorbancia a los 30s varía entre $y_0/4$ a $y_0/2$. Sin embargo la variación no es monótona obteniéndose un máximo de la absorbancia en función de k_2 a 30s, para la curva simulada usando $k_2 = 1 \text{ s}^{-1}$.

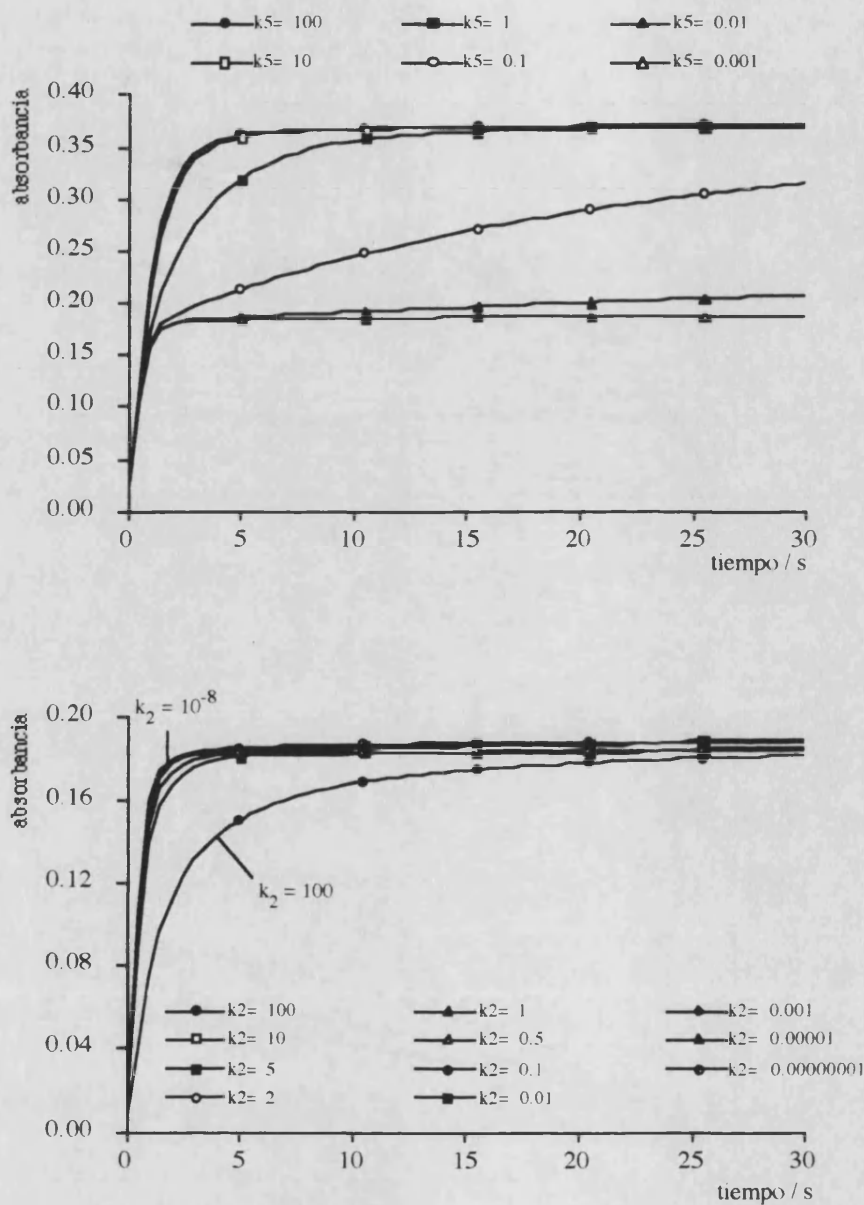


Figura 4.13a-b. Se muestran las curvas simuladas según el supuesto I. Las soluciones fueron calculadas con una precisión de 8 dígitos utilizando el programa OPKINE 2. El resultado más relevante de la simulación fue que el proceso de disociación del halohidrato de iluro resultó ser relativamente lento y que el proceso de adición fue, a lo sumo, moderadamente reversible.

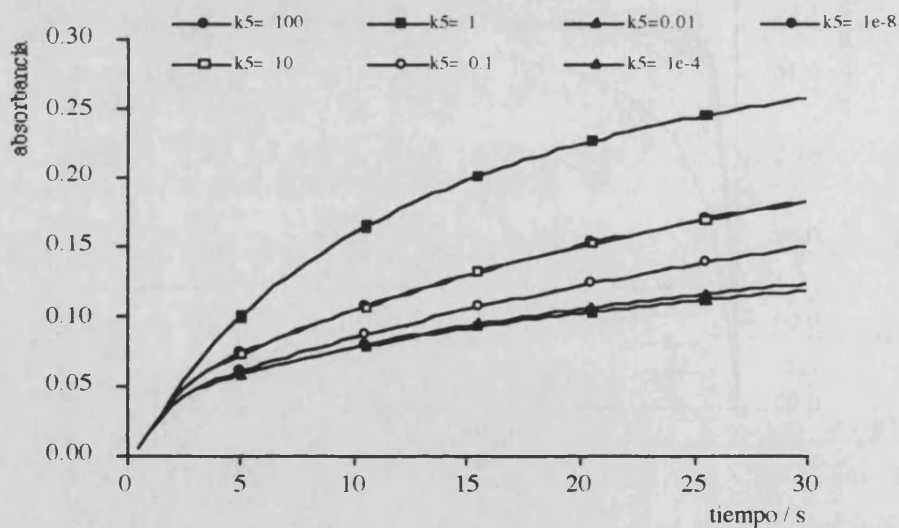
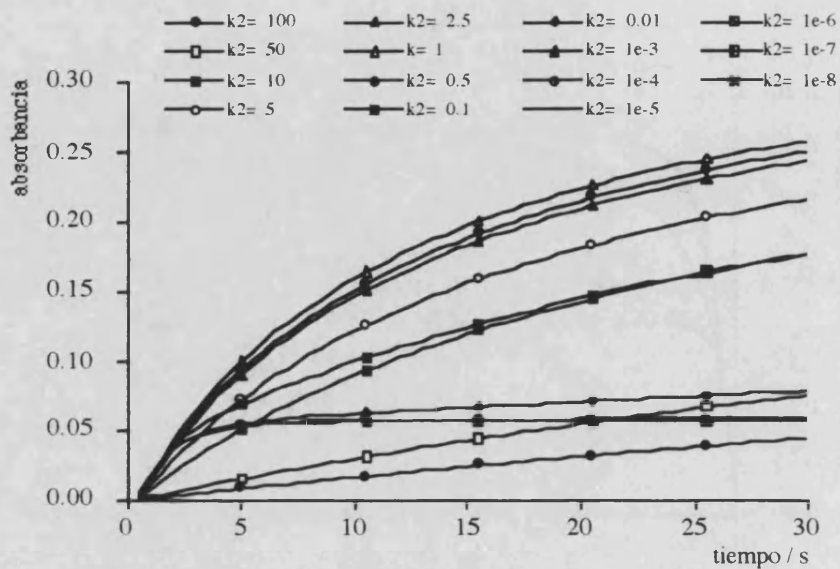


Figura 14a-b. Se muestran las curvas simuladas según el supuesto II. A diferencia de la figura anterior la variación de la absorbancia con el tiempo es relativamente lenta y se muestra muy sensible a la variación de los coeficientes estudiados. El primer hecho está en contradicción con las observaciones experimentales, por lo que se ha preferido el supuesto I al II.

En la Figura (4.14b) se muestra la variación de la forma de las curvas de absorbancia con k_5 . Esta se reveló muy sensible a la variación del parámetro. En ambos casos se obtiene que la absorbancia varía lentamente con el tiempo.

4.3. Interpretación de los coeficientes cinéticos cuando los reactantes están en proporción estequiométrica.

4.3.1. Tratamiento aproximado.

En esta Sección se exponen los resultados de aquellas experiencias que se llevaron a cabo utilizando proporciones estequiométricas de cloranilo e iluro. Su propósito fue comprobar que mecanismo, E_1cB o E_2 , describía adecuadamente al sistema reactivo citado.

La reacción transcurre más lentamente en estas condiciones experimentales. Este cambio en la velocidad ha sido observado por otros autores⁸⁴ que estudiaron la reacción en benceno.

Teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción ($Q+2Y=P+[YH^+,X^-]$) una ecuación global de velocidad que describe la formación del producto P en estas condiciones experimentales puede ser la (4.72), siempre que la transformación siga formalmente un orden. En ella se ha tenido en cuenta que $q_0 = y_0/2$.

$$\frac{dp}{dt} = k(q_0 - p)^n (y_0 - 2p)^m = k2^m (q_0 - p)^{n+m} \quad (4.72)$$

En la Figura (4.15) se muestra un conjunto representativo de curvas obtenidas en la experiencia. Puesto que su forma parece exponencial, se intentó linealizar las mismas mediante la ecuación (2.13), resultado de integrar la ecuación (4.72) cuando $m+n=1$. La transformación resultó ser curva, ver Figura (4.16), por lo que no puede aceptarse un orden global igual a la unidad.

El siguiente orden global que se investigó fue igual a dos. La integración de la ecuación (4.72) para $m+n=2$ condujo a la expresión (4.73):

$$\frac{1}{A_\infty - A} = \frac{1}{A_\infty} + 2\frac{k}{\varepsilon} t \quad (4.73)$$

En la Figura (4.17a) se expone un conjunto representativo de puntos calculados aplicando ésta última ecuación. En ella se observa una curva que puede aproximarse mediante dos tramos lineales que tienen pendientes diferentes. La pendiente calculada del segundo tramo es aproximadamente el doble que la obtenida a tiempos iniciales.

Tabla 4.15. Valores de los coeficientes de segundo orden obtenidos a partir de las experiencias llevadas a cabo en razones estequiométricas.

T/K	ordenada	pendiente	R	A_{∞}	$k/s^{-1}M^{-1}$	$\langle k \rangle / s^{-1}M^{-1}$
278	2.014875	0.195781	0.9999	0.496	966	905±40
	1.990794	0.180317	0.9999	0.502	889	
	1.956386	0.178629	0.9998	0.511	881	
	1.995564	0.184388	0.9999	0.501	909	
	1.990245	0.178800	0.9999	0.502	882	
289	1.974460	0.232412	0.9993	0.506	1093	1140±70
	1.953526	0.228898	0.9985	0.512	1077	
	2.007070	0.258372	0.9992	0.498	1215	
	1.946245	0.230307	0.9995	0.514	1083	
	2.133200	0.259636	0.9996	0.469	1221	
298	1.980198	0.271838	0.9996	0.505	1272	1255±90
	2.004080	0.278857	0.9996	0.499	1305	
	2.022149	0.286061	0.9996	0.495	1339	
	1.946740	0.233924	0.9997	0.514	1095	
	2.000576	0.270793	0.9997	0.500	1267	
305	1.938454	0.278263	0.9997	0.516	1286	1430±100
	1.956468	0.306699	0.9994	0.511	1417	
	2.050447	0.340731	0.9992	0.488	1574	
	2.020730	0.323299	0.9994	0.495	1494	
	1.965558	0.296749	0.9996	0.509	1371	
310	2.051044	0.389777	0.9986	0.488	1772	1640±140
	1.987894	0.341932	0.9997	0.503	1554	
	2.015504	0.364670	0.9988	0.496	1658	
	2.035277	0.389555	0.9987	0.491	1771	
	1.945084	0.318357	0.9987	0.514	1447	

En la Tabla (4.15) se expone el valor del coeficiente cinético de segundo orden, k , obtenido al relacionar la pendiente experimental con la pendiente teórica de la ecuación (4.73), y su valor medio para cada temperatura. Asimismo, se dan los valores de A_∞ obtenidos del inverso de la ordenada en el origen. El valor de k coincide con el deducido a partir del valor del coeficiente a_1 de las experiencias en exceso de iluro.

El análisis del coeficiente k indica que el orden de reacción es inicialmente igual a dos. Este hecho es esperado si se tiene en cuenta que el paso determinante es la adición de la haloquinona al iluro. A tiempos mayores la desviación respecto del segundo orden se debe a que el mecanismo es complejo y en él coexisten con el paso de adición otras etapas que gobiernan la velocidad de reacción. Este comportamiento es coherente con el hecho que k_{obs} se pueda describir *sólo* aproximadamente como una función lineal respecto de la concentración inicial de iluro en las experiencias llevadas a cabo en exceso del iluro.

En la Figura (4.18) se muestra la relación existente entre $\ln k$ y el inverso de la temperatura absoluta. De la gráfica se deduce que la energía libre de activación es ≈ 57.7 KJ mol⁻¹, magnitud comparable con los (55±1) KJ mol⁻¹ obtenidos de las experiencias en exceso de iluro. Estos resultados refuerzan la hipótesis que la pendiente inicial de la curva está relacionada con el coeficiente cinético de la etapa de adición de la haloquinona al iluro.

Se debe comprobar si el modelo E₁cB explica las curvas de absorbancia medidas en estas condiciones experimentales. Esto implica que se debe integrar la ecuación (4.27). Para ello, en primer lugar, se debe expresar la concentración de iluro en función de la concentración instantánea del producto P, por lo que recurrimos a las siguientes simplificaciones del balance de masas del reactante:

i) Si se admite que la disociación del par iónico (YH⁺, Cl⁻) es lenta entonces se cumplirá que la concentración de producto P será similar a la del par iónico.

ii) Todavía más, si se admite que la concentración de intermediatos es pequeña, comparada con la de productos y de reactivos, y tenemos en cuenta que cloranilo e iluro se hallan en proporciones estequiométricas podemos aceptar la ecuación (4.74):

$$y = y_0 - 2p = 2\left(\frac{y_0}{2} - p\right) = 2(q_0 - p) \quad (4.74)$$

La combinación de las ecuaciones (4.27) y (4.74) y la separación de los diferenciales conduce a la expresión (4.75):

$$\left(\frac{k_2}{4k_1k_3} \frac{1}{(q_0 - p)^3} + \frac{k_1 + k_3}{2k_1k_3} \frac{1}{(q_0 - p)^2} + \frac{1}{k_4} \frac{1}{(q_0 - p)} \right) dp = dt \quad (4.75)$$

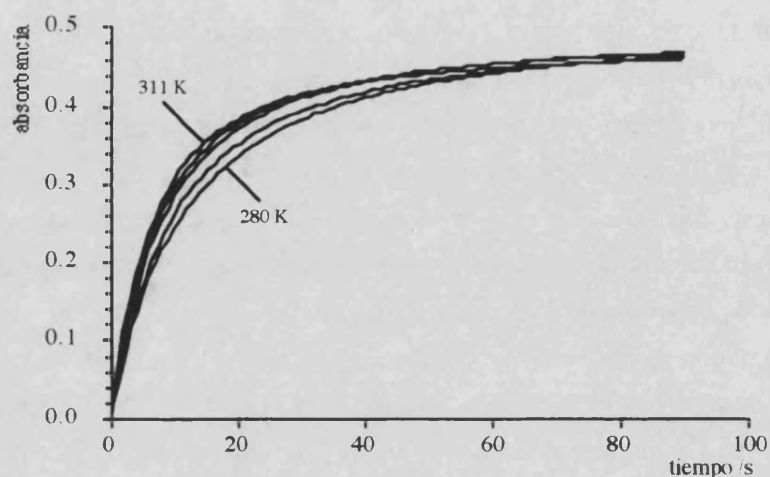


Figura 4.15. En la figura aparece un conjunto típico de curvas de absorbancia frente al tiempo obtenidas a partir de mezclas reactivas, en diclorometano, que fueron $\approx 5 \times 10^{-5}$ M en cloranilo y 10^{-4} M en iluro. Las temperaturas de cada experimento fueron 278, 289, 298, 305 y 310 K. Se utilizaron las mismas disoluciones en todas las medidas. Se observa la lentitud con que transcurre la reacción. En exceso de iluro la reacción alcanza más del 99% del grado de conversión entre 3 y 10 segundos en función del exceso de iluro, sin embargo con proporción estequiométrica este valor no se ha alcanzado todavía a los 90s de reacción.

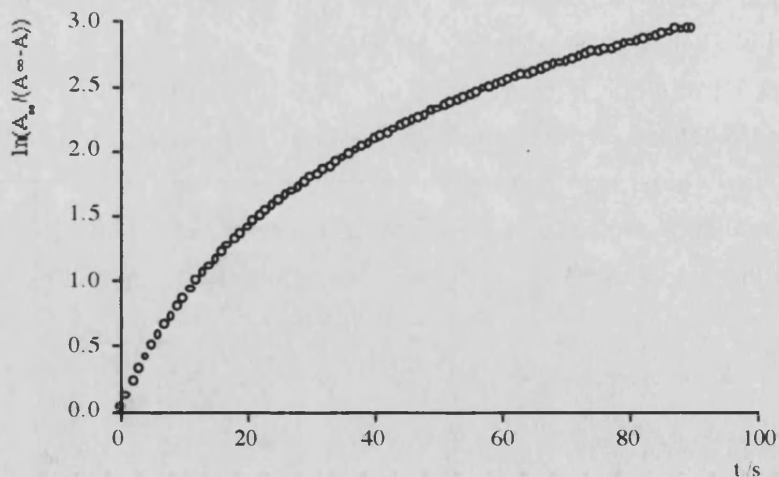


Figura 4.16. En la figura se muestra la transformación logarítmica según la ecuación (2.13) de los pares (A, t) medidos a 298 K y recogidos en la Figura (4.15). La falta de linealidad en todo el intervalo de tiempos nos permite rechazar cualquier mecanismo que lleve a un orden global igual a uno respecto de los reactivos.

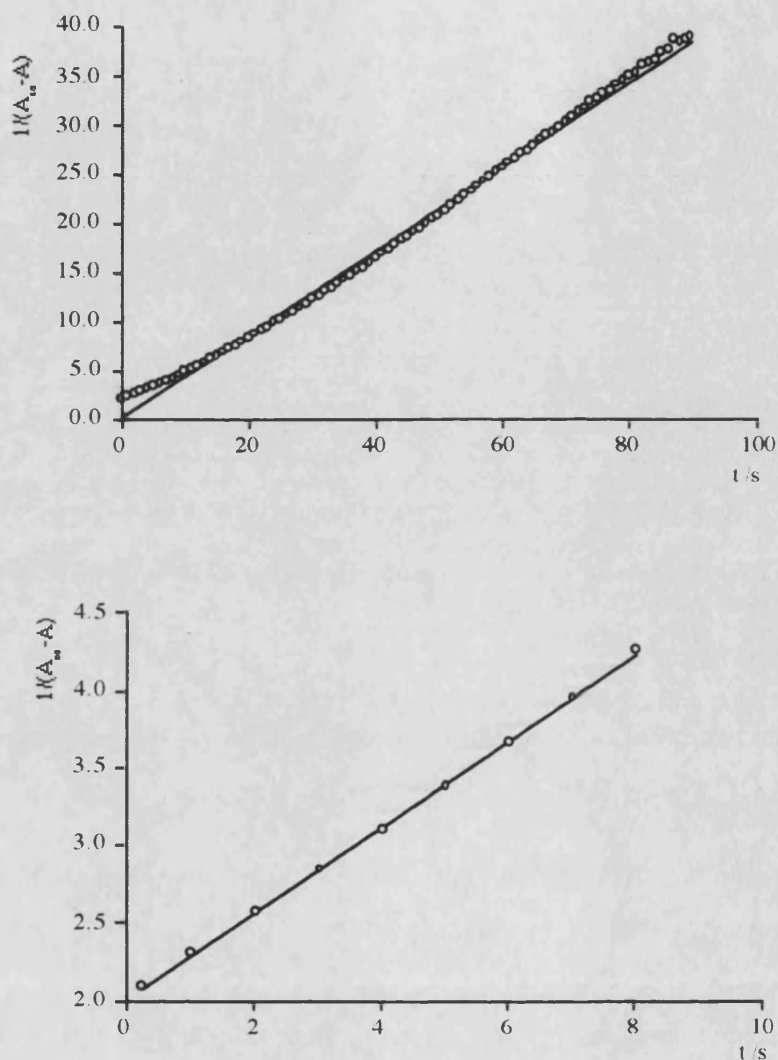


Figura 4.17a-b. En la parte superior, (a), se resumen los datos transformados según la ecuación (4.73) de los pares (A, t) medidos a 298K, ver Figura (4.15). Se observa que la dependencia de $1/(A_{\infty} - A)$ vs t a tiempos grandes es prácticamente lineal. Asimismo, se observa un período de inducción durante los 10 primeros segundos en donde la representación de $1/(A_{\infty} - A)$ frente del tiempo exhibe una pendiente menor. En la parte inferior, (b), se representa el ajuste efectuado según la ecuación (4.73) de los diez primeros puntos representados en la parte (a) de la figura. Si se acepta un valor de $k \approx k_1 = 1220 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$ y $\epsilon \approx 9200 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ a 298 K, el valor esperado de la pendiente es $0.26 \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Se obtuvo $m = 0.27 \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $h = 2.01$ y $RR = 0.999$. Estos resultados indican que el orden dos debido a la etapa de adición empieza a vislumbrarse en el período inicial, pero el mecanismo es más complejo y en estas condiciones experimentales otros procesos van controlando la velocidad de reacción conforme pasa el tiempo.

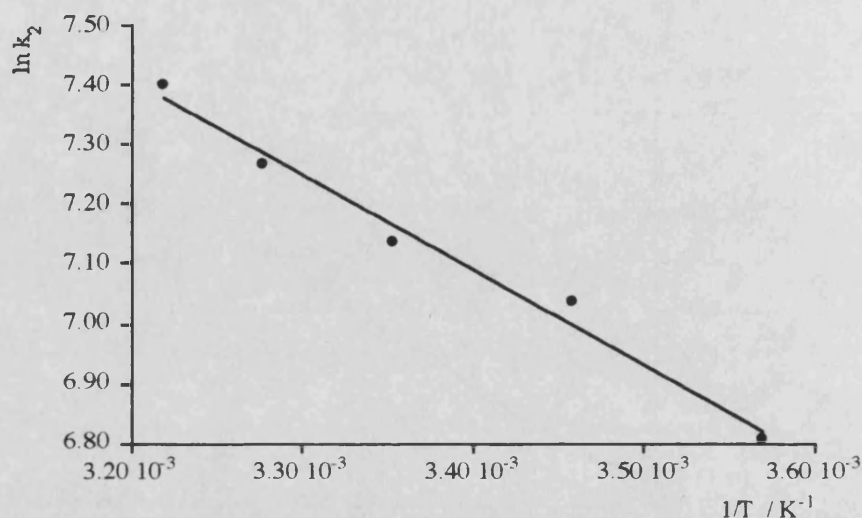


Figura 4.18. Representación de Arrhenius del $\ln k$ frente a $1/T$ de los datos de la Tabla (4.15). Del ajuste se obtuvo $m = -1593.6 \text{ K}^{-1}$, $h = 12.51$ y $R = 0.991$. A partir de estos valores se calcularon las propiedades termodinámicas de activación: $\Delta H^\ddagger = 11 (13) \text{ KJ mol}^{-1}$ y $\Delta S^\ddagger = 149 (141) \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$. Entre paréntesis se muestra el valor obtenido de las experiencias en exceso de iluro. El acuerdo entre ambos resultados indica que la pendiente de la recta expuesta en la Figura (4.17b) está relacionada con el coeficiente cinético de la etapa de adición (k_1).

La integración de la ecuación (4.75) considerando que $A_\infty = \varepsilon q_0$ conduce a :

$$\frac{\varepsilon^2 k_2}{8k_1 k_3} \left(\frac{1}{(A_\infty - A)^2} - \frac{1}{A_\infty^2} \right) + \frac{\varepsilon(k_1 + k_3)}{2k_1 k_3} \left(\frac{1}{A_\infty - A} - \frac{1}{A_\infty} \right) + \frac{1}{k_4} \ln \left(\frac{A_\infty}{A_\infty - A} \right) = t_r \quad (4.76)$$

En la ecuación (4.76) aparece el tiempo de reacción, $t_r = t - t_0$, donde t es el tiempo medido por el espectrofotómetro y t_0 es una corrección debida a que el origen de tiempos del aparato no coincide con el origen del tiempo de reacción.

En esta expresión se conocen los pares (t, A) . Aunque la variable dependiente es A , ésta no se puede poner fácilmente en función del tiempo debido a la complejidad de la ecuación citada. Si se desea evaluar los coeficientes cinéticos a partir de un ajuste por mínimos cuadrados es aconsejable tomar como variable independiente la absorbancia. En este caso los coeficientes a determinar son :

$$a_1 = \frac{\varepsilon^2 k_2}{8k_1 k_3} \quad a_2 = \frac{\varepsilon(k_1 + k_3)}{2k_1 k_3} \quad a_3 = \frac{1}{k_4} \quad (4.77-79)$$

En los cálculos no se introdujo el valor experimental de A_∞ , sino que se minimizó la función respecto de esta variable. El valor de t_0 se obtuvo permitiendo que la ecuación (4.76) tuviera una ordenada en el origen. Esto equivale a sumar t_0 a ambos miembros de la igualdad (4.76), por lo que el miembro derecho de la misma se transforma en la cantidad conocida experimentalmente t .

Los resultados de los ajustes se exponen en la Tabla (4.16). En la Figura (4.19) vemos un ajuste representativo para un conjunto de pares (A,t) obtenidos de un experimento realizado a 298 K.

Se observa que la curva calculada coincide prácticamente con la experimental. Sin embargo, el valor de los coeficientes conseguidos indica que solamente hay un acuerdo semicuantitativo con los resultados de las experiencias con exceso de iluro. Así, el orden de magnitud de a_1 es el esperado para valores de k_2 comprendidos entre 10^{-1} y 10^{-2} s $^{-1}$, ver mecanismo E $_1$ cB o E $_2$. Sin embargo, los valores de a_2 y a_3 son mayores que los esperados.

En la Tabla (4.17) aparecen los valores de k_1 deducidos a partir de los coeficientes a_2 . Su magnitud es aproximadamente el doble que la obtenida a partir de las experiencias con exceso de iluro. A pesar de todo, la energía de activación calculada a partir de su variación de k_1 con la temperatura es 16.2 KJ mol $^{-1}$, similar a la conseguida en otras experiencias.

El valor de $a_3 = 1/k_4$, ver ecuación (4.79), debe ser igual a la ordenada en el origen de la representación de $1/k_{obs}$ vs. $1/y_0$ del mecanismo E $_1$ cB. El valor de este parámetro está comprendido entre 5 y 10s, lo que es incompatible con la observación de una ordenada en el origen casi nula de las experiencias realizadas con exceso de iluro.

Por último, los valores de ϵ mostrados en la Tabla (4.15) se calcularon dividiendo el valor medio de A_∞ para cada temperatura entre la concentración inicial de cloranilo, la misma en todas los experimentos. Este valor se utilizó para determinar el valor de k a partir de la pendiente de la ecuación (4.73).

La ecuación (4.76) proviene de la integración del desarrollo en serie de la pendiente de la curva de absorbancia según $\{1/(q_0-p)^i\}$, ver ecuación (4.75). El valor de A_∞ obtenido del ajuste a la expresión (4.76) es satisfactorio puesto que los desarrollos en serie son, en general, buenos modelos empíricos de funciones monótonas crecientes o decrecientes. Este valor se utilizó al aplicar la ecuación (4.73).

Resultados y discusión.

Tabla 4.16. Coeficientes del ajuste a la ecuación (4.76) †

T/K	$a_1 \times 10^4$	a_2	a_3	A_∞	$-t_0 / s$	R
280.15	2.44	2.7550	7.6158	0.4967	0.5790	0.99997
	0.14	3.4709	6.2201	0.5093	0.5224	0.99998
	1.14	3.5576	6.1268	0.5090	0.3157	1.00000
	1.03	3.3468	6.3384	0.5039	0.4432	0.99991
	1.09	3.6379	5.9145	0.5077	0.4778	0.99999
	1.2±0.8	3.3±0.3	6.4±0.7	0.505±0.005	0.5±0.1	
289.15	1.30	2.2343	8.4798	0.4910	0.2293	0.99998
	1.18	2.4626	6.1624	0.4940	0.1621	0.99998
	1.63	1.6165	8.2896	0.4747	0.4934	0.99993
	1.50	2.5607	5.9520	0.4937	0.1625	0.99999
	1.4±0.2	2.2±0.4	7.2±1.3	0.488±0.009	0.26±0.16	
298.15	2.04	1.9838	5.9638	0.4940	0.4342	0.99996
	0.34	1.8878	6.1670	0.4888	0.5189	0.99999
	0.06	1.7449	6.5920	0.4861	0.6722	0.99998
	382.91	2.7289	3.7528	0.5148	0.1477	0.99998
	1.75	2.2391	5.0438	0.4928	0.3628	0.99998
	100±170	2.1±0.4	5.5±1.1	0.495±0.011	0.43±0.2	
305.15	278.96	2.25732	3.58662	0.50627	0.04799	0.99998
	1.45	1.90436	4.61261	0.49087	0.17688	0.99998
	1.21	1.29388	6.73072	0.47726	0.85275	0.99993
	3.44	1.74470	4.82746	0.48472	0.28967	0.99996
	6.00	2.52998	2.46551	0.49801	-0.06800	0.99998
	60±120	1.9±0.5	4.4±1.6	0.491±0.011	0.3±0.3	
310.65	0.23	0.8307	8.0321	0.4691	1.3476	0.99978
	-0.24	1.7721	4.2535	0.4886	0.2956	0.99996
	0.16	1.5121	4.5449	0.4783	0.2283	0.99877
	0.27	0.9165	7.4700	0.4698	1.1103	0.99980
	2.51	2.1416	2.1521	0.4977	-0.1242	0.99997
	0.6±1.1	1.4±0.6	5±2	0.481±0.012	0.6±0.6	

† Se da la media de los coeficientes y su desviación tipo de la muestra debajo de cada grupo de curvas medidas a la misma temperatura.

Tabla 4.17. Coeficientes cinéticos y de extinción molar obtenidos de las ecuaciones (4.78-79).

T/K	$k_1 / s^{-1} M^{-1}$	k_4 / s^{-1}	$\epsilon / cm^{-1} s^{-1}$
280	1438	0.16	9643
289	2100	0.14	9320
298	2233	0.18	9452
305	2410	0.22	9378
310	3197	0.19	9174

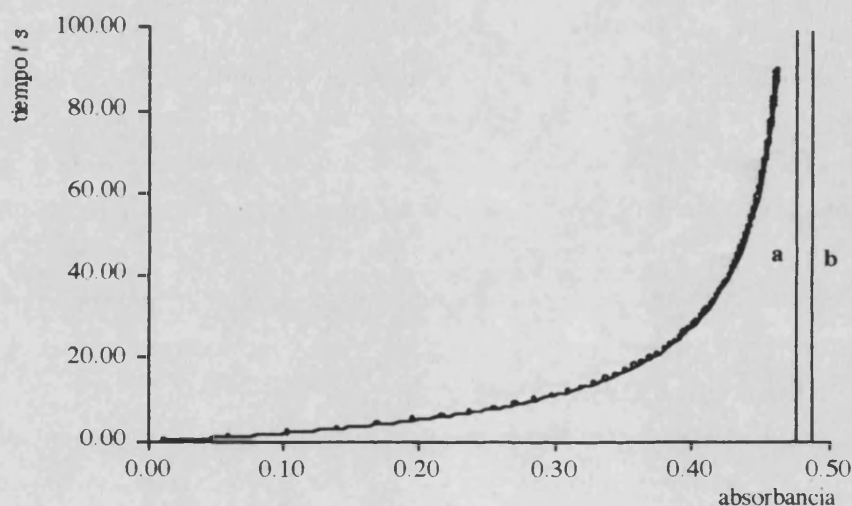


Figura 4.19. En la figura se muestra el ajuste de una curva de absorbancia obtenida de una mezcla reactiva de cloranilo $5.14 \times 10^{-5} M$ e iluro $1.04 \times 10^{-4} M$ en diclorometano a 298K. La línea continua es la ajustada según la ecuación (4.76). En la Figura se muestra la asintota "experimental" obtenida midiendo la absorbancia a los 300s (**a** : $A = 0.473$) y la asintota obtenida del ajuste al modelo (4.76) (**b** : $A = 0.486$).

El acuerdo semicuantitativo alcanzado entre los resultados de las experiencias realizadas con exceso de iluro y en proporción estequiométrica *no* implica necesariamente que deba rechazarse el mecanismo E_1cB , debido a que en la deducción de la ecuación (4.76) se realizaron simplificaciones. Así, se consideró que la disociación del par iónico era infinitamente lenta y se despreció la concentración de los intermediatos en el balance de masas cuando se evaluó la concentración de iluro. Además, se supuso válida la hipótesis del estado estacionario en estas condiciones experimentales.

Si se desea avanzar más el análisis no hay otro remedio que emplear los métodos no lineales expuestos en el Capítulo 2 puesto que se ha planteado una duda que afecta al

método de análisis matemático utilizado. En la próxima Sección se dan los resultados obtenidos tras la aplicación del algoritmo OPKINE 2.

4.3.2. Tratamiento no lineal.

El objeto del análisis fue averiguar qué mecanismo, E_1cB o E_2 , describía mejor los datos experimentales, puesto que los cálculos basados en la aplicación la hipótesis del estado estacionario y la simplificación del balance de masas, no resultaron satisfactorios.

Los cálculos se efectuaron con el programa OPKINE 2. Para ello, se utilizaron los valores de las concentraciones iniciales de cloranilo e iluro expuestos en la Tabla (3.18), ver apéndice D, y se consiguieron los tiempos de reacción partir de los valores de t_0 expuestos en la Tabla (4.16).

Se evaluaron los grados de avance con una exactitud de 5 ± 1 dígitos, integrando el sistema de ecuaciones diferenciales mediante el algoritmo de Gear. Las búsquedas previas del mínimo de S se realizaron usando los métodos de Monte-Carlo y de Rosenbrock, determinándose con más exactitud su valor utilizando el algoritmo de Davidon, Fletcher y Powell. Se consideró que la búsqueda finalizaba cuando el módulo de la diferencia entre dos puntos evaluados en dos iteraciones consecutivas era menor que 10^{-10} o bien después de haber efectuado al menos 108 ciclos de búsqueda. Se observó, no obstante, que el valor de S no variaba de forma apreciable desde la 15ª iteración en la mayor parte de las minimizaciones. Durante el proceso de ajuste, se reparó que los parámetros k_3 y k_6 tendían a valores muy elevados, mayores que $10^5 s^{-1} M^{-1}$. En estas condiciones el sistema de ecuaciones diferenciales se tomaba "rígido".

En la Tabla (4.18a) y (4.19a) se muestra el valor de las coordenadas de los mínimos obtenidos en la optimización de S para cada curva según los mecanismos E_1cB y E_2 . Además, se da el valor del coeficiente $1/a_1 = k_1 k_3 / (k_1 + k_3)$, común a ambos mecanismos, y el valor estimado del pK de disociación del halohidrato dada por la relación $pK = \log_{10} k_6 - \log_{10} k_5$ en el caso del mecanismo E_1cB y por $pK = \log_{10} k_5 - \log_{10} k_4$ en el caso del mecanismo E_2 .

De la parte (a) de las citadas tablas, se concluye que el coeficiente de velocidad de la etapa de adición, k_1 , y el coeficiente de extinción molar, ϵ , fueron los que se determinaron con mayor precisión. El valor de k_1 coincide con el obtenido en las experiencias llevadas a cabo en exceso de iluro a cualquier temperatura. Asimismo, se concluye que las medidas fueron mas precisas cuanto mas baja fue la temperatura.

En la Tabla (4.18b) y (4.19b) se muestran los estadísticos que indican la calidad del mínimo obtenido en cada experimento y por tanto muestran la adecuación de las respuestas del modelo a los datos experimentales. El valor de la función S se sitúa en torno a $\{2-4\} \times 10^{-4}$ en casi todas las minimizaciones. Esto está de acuerdo con un valor del "ruido de

fondo" de la señal un poco superior a 2×10^{-3} unidades de absorbancia. Nótese que no se ponderó la función pues se consideró que las curvas no formaban un conjunto repetido de experiencias y en consecuencia la varianza de cada punto de la curva era desconocida.

Mecanismo $E_{1c}B$.

El valor de los coeficientes calculados avalan las hipótesis que se plantearon a partir de los resultados obtenidos en exceso de iluro. Así, el paso determinante de la reacción es, efectivamente, la adición del cloranilo al iluro. Por otra parte, los resultados indican que las etapas de transferencia protónica desde el intermediato σ y desde el haluro de hidrógeno al iluro son muy rápidas.

Los cálculos sugieren que el complejo HCl-iluro tiene una cierta estabilidad cinética pues el orden de magnitud del coeficiente de la etapa de disociación de este clorhidrato, k_5 , es aproximadamente 10^{-2}s^{-1} . Finalmente, el valor del coeficiente cinético del proceso de disociación del complejo σ en los reactantes, k_2 , es del orden de 10^{-2}s^{-1} , lo que sugiere que este proceso es relativamente lento.

Variación de los coeficientes cinéticos del mecanismo $E_{1c}B$ con la temperatura.

El logaritmo decimal de k_4 , asociado a la expulsión del haluro desde el intermediato aniónico, es del orden de 1.06 por lo que $1/k_4$ es del orden de 0.1s. Este resultado coincide con la dificultad para evaluar la ordenada en el origen en las representaciones de $1/k_{obs}$ vs $1/y_0$ en las experiencias realizadas con exceso de iluro.

La principal objeción que puede presentarse al mecanismo es la variación anómala que exhiben algunos de sus coeficientes con la temperatura. En la Figura (4.26) se ha representado el valor del logaritmo decimal de k_5 , asociado a la disociación del par iónico (YH^+, Cl^-), y de k_4 , asociado a la descomposición del intermediato σ_1 , frente a la inversa de la temperatura absoluta. En ella se observa que la pendiente de la recta de Arrhenius es positiva, por lo que la energía de activación de estos procesos es negativa. Este último aserto de muy difícil justificación teórica.

Mecanismo E_2 .

El valor de k_1 coincide, como en el caso anterior, con el calculado con exceso de iluro. Así, en la Tabla (418.a) se da el valor de $1/a_1 \approx k_1$, deducido a partir de la ecuación (4.42). Este valor está muy cercano al conseguido de los resultados de las experiencias con exceso de iluro mostrados en la Tabla (4.9).

Resultados y discusión.

Tabla (4.18a) Coeficientes obtenidos del ajuste según el mecanismo E₁cB

T/K		Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3	Experimento 4	Experimento 5	Media
280.1	log k ₁	2.994462	2.962404	2.953739	2.965944	2.956687	2.97±0.02
	log k ₂	-2.216169	-2.181142	-2.232387	-2.208964	-2.214188	-2.21±0.02
	log k ₃	4.083754	4.238993	4.269686	4.244114	4.240956	4.22±0.07
	log k ₄	1.742285	1.483306	1.732184	1.718547	1.726793	1.68±0.11
	log k ₅	-1.392997	-1.588148	-1.414823	-1.431175	-1.405031	-1.45±0.08
	log k ₆	5.745604	5.865453	5.761145	5.806754	5.740459	5.78±0.05
	log ε	4.001182	4.009380	4.006901	4.003079	4.005752	4.01±0.00
	1/a ₁	913	871	857	878	860	875±25
	pK _a	7.14	7.45	7.18	7.24	7.15	7.23±0.13
289.1	log k ₁	3.085615	3.090097	3.097031	3.079201	-	3.09±0.01
	log k ₂	-2.060508	-2.069092	-2.209722	-2.078111	-	-2.10±0.07
	log k ₃	4.076490	4.061993	4.009628	4.109119	-	4.06±0.04
	log k ₄	1.082653	1.081338	1.365176	1.101046	-	1.16±0.14
	log k ₅	-2.106291	-2.075796	-1.594803	-2.106091	-	-1.97±0.25
	log k ₆	5.413511	5.439406	5.790203	5.415146	-	5.51±0.18
	log ε	3.996287	3.997619	3.985932	3.996747	-	3.99±0.01
	1/a ₁	1105.06	1111.92	1114.10	1097.60	-	1110±8
	pK _a	7.52	7.52	7.39	7.52	-	7.49±0.07
298.1	log k ₁	3.138864	3.170531	3.184315	3.095459	3.128641	3.14±0.04
	log k ₂	-1.893761	-2.046155	-2.071538	-2.018679	-2.092576	-2.02±0.08
	log k ₃	4.196780	4.060150	3.999719	4.537626	4.334282	4.23±0.22
	log k ₄	0.882295	0.755466	0.750603	1.238855	0.834459	0.89±0.20
	log k ₅	-2.620749	-2.260581	-2.325295	-1.980561	-2.211995	-2.28±0.23
	log k ₆	5.034169	5.453019	5.433295	5.400159	5.404414	5.35±0.18
	log ε	3.997752	3.989148	3.987468	4.002513	3.993486	3.99±0.01
	1/a ₁	1265	1311.78	1325	1202	1265.90	1275±50
	pK _a	7.65	7.71	7.76	7.38	7.62	7.62±0.15
305.1	log k ₁	3.171397	3.191552	3.270417	3.218627	3.174472	3.21±0.04
	log k ₂	-1.768764	-1.825355	-1.925342	-1.864396	-2.028116	-1.88±0.10
	log k ₃	4.471582	4.286421	3.961697	4.242440	4.700943	4.33±0.28
	log k ₄	1.407514	0.875556	0.576354	0.890555	1.091632	0.97±0.31
	log k ₅	-2.033919	-2.723520	-2.490738	-2.270879	-2.172978	-2.34±0.27
	log k ₆	5.363369	5.109994	5.538543	5.554421	5.380583	5.39±0.18
	log ε	3.996709	3.990620	3.982215	3.984066	3.990783	3.99±0.01
	1/a ₁	1413	1438	1548	1511	1451	1472±55
	pK _a	7.40	7.83	8.03	7.83	7.55	7.73±0.25
310.5	log k ₁	3.339829	3.238270	3.277203	3.340844	3.195103	3.28±0.06
	log k ₂	-2.020588	-1.969289	-2.016552	-1.896005	-1.784715	-1.94±0.10
	log k ₃	3.942793	4.272540	4.223278	3.954823	4.862921	4.25±0.37
	log k ₄	0.066036	0.899931	0.750684	0.155276	1.120461	0.60±0.47
	log k ₅	-2.708220	-2.729137	-2.288651	-2.650678	-2.425694	-2.56±0.19
	log k ₆	5.504956	5.080606	5.541136	5.581700	5.411202	5.42±0.20
	log ε	3.974837	3.984628	3.977133	3.976393	3.992828	3.98±0.01
	1/a ₁	1750	1584	1700.68	1763	1534	1666±100
	pK _a	8.21	7.81	7.83	8.23	7.84	7.98±0.22

Tabla (4.18b) Valor de los estadísticos en el mínimo según el mecanismo E₁cB

T/K		Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3	Experimento 4	Experimento 5
280.1	Sx10 ⁴	3.73	2.85	3.21	3.31	2.70
	∇Sx10 ³	1.56	6.06	3.32	3.74	4.28
	R	0.9998	0.9998	0.9998	0.9998	0.9998
	χ _(aj) x10 ³	2.6	2.4	3.2	2.1	2.7
	m _(F) x10 ⁴	0.9	0.5	1.2	0.5	1.3
	s _(F) x10 ³	2.0	1.8	1.9	1.9	1.7
	t _(F)	0.40	0.25	0.59	0.25	0.70
	χ _(F)	26.81	22.81	31.94	8.43	28.68
	tiempo/s	223	238	255	259	222
289.1	Sx10 ⁴	4.48	5.83	6.16	2.98	-
	∇Sx10 ³	7.77	9.18	5.94	2.55	-
	R	0.9997	0.9997	0.9996	0.9998	-
	χ _(aj) x10 ³	12.6	46.6	2.7	7.0	-
	m _(F) x10 ⁴	2.5	2.3	-1.6	1.4	-
	s _(F) x10 ³	2.2	2.5	2.6	1.8	-
	t _(F)	1.09	0.87	-0.58	0.75	-
	χ _(F)	32.14	61.75	44.71	21.53	-
	tiempo/s	212	221	212	217	-
298.1	Sx10 ⁴	4.50	5.11	4.82	4.66	3.66
	∇Sx10 ³	8.61	7.20	8.02	2.27	2.64
	R	0.9997	0.9997	0.9997	0.9997	0.9998
	χ _(aj) x10 ³	2.6	4.8	4.9	28.8	2.3
	m _(F) x10 ⁴	-0.4	0.9	1.3	2.2	0.5
	s _(F) x10 ³	2.2	2.4	2.3	2.3	2.0
	t _(F)	-0.18	0.36	0.56	0.95	0.21
	χ _(F)	15.72	26.49	33.24	41.10	17.40
	tiempo/s	197	194	189	221	190
305.1	Sx10 ⁴	4.06	4.36	4.82	7.08	5.06
	∇Sx10 ³	4.27	5.74	8.02	24.14	4.01
	R	0.9997	0.9997	0.9997	0.9995	0.9997
	χ _(aj) x10 ³	10.9	3.5	4.9	9.6	44.3
	m _(F) x10 ⁴	1.3	5.7	1.3	4.5	2.1
	s _(F) x10 ³	2.1	2.3	2.3	2.8	2.4
	t _(F)	0.59	0.23	0.56	0.15	0.85
	χ _(F)	27.05	28.61	33.24	24.35	42.40
	tiempo/s	231	208	189	200	232
310.5	Sx10 ⁴	6.15	4.95	9.39	6.34	3.88
	∇Sx10 ³	2.56	19.89	4.84	3.08	29.30
	R	0.9996	0.9997	0.9994	0.9996	0.9998
	χ _(aj) x10 ³	7.2	8.0	29.5	7.4	433.1
	m _(F) x10 ⁴	-0.4	2.2	2.6	-0.1	3.1
	s _(F) x10 ³	2.6	2.3	3.2	2.7	2.1
	t _(F)	-0.16	0.91	0.76	-0.02	1.43
	χ _(F)	28.34	39.89	31.02	34.60	57.30
	tiempo/s	231	202	220	196	241

Tabla (4.19a) Coeficientes obtenidos del ajuste según el mecanismo E₂

T/K		Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3	Experimento 4	Experimento 5	Media
280.1	log k ₁	2.992231	2.954977	2.964870	2.967601	2.964487	2.97±0.01
	log k ₂	-1.954141	-1.989490	-1.940326	-1.944884	-1.903755	-1.95±0.03
	log k ₃	4.092630	4.274551	4.178398	4.222068	4.171664	4.19±0.07
	log k ₄	-2.697739	-2.585246	-2.672902	-2.703915	-2.697617	-2.67±0.05
	log k ₅	5.003665	5.122886	5.024097	5.011780	5.025982	5.04±0.05
	log ε	4.002581	4.010730	4.007056	4.003908	4.006625	4.01±0.01
	1/a ₁	910	860	869	879	867.63	880±20
	pK _a	7.70	7.71	7.70	7.72	7.72	7.71±0.01
289.10	log k ₁	3.062030	3.074333	3.147626	3.062617	-	3.09±0.04
	log k ₂	-1.863724	-1.957198	-1.990310	-1.856424	-	-1.92±0.07
	log k ₃	4.163265	4.102181	3.850880	4.161930	-	4.07±0.15
	log k ₄	-2.672162	-2.701554	-2.723808	-2.685677	-	-2.70±0.02
	log k ₅	5.000014	5.008478	4.971362	4.995014	-	4.99±0.02
	log ε	3.999000	3.999462	3.983933	3.999155	-	4.00±0.01
	1/a ₁	1068	1084	1172	1069.97	-	1100±50
	pK _a	7.67	7.71	7.70	7.68	-	7.69±0.02
298.10	log k ₁	3.145209	3.139088	3.143206	3.090121	3.154524	3.13±0.03
	log k ₂	-1.966312	-1.946066	-1.963310	-1.957732	-1.964817	-1.96±0.01
	log k ₃	4.105261	4.126442	4.102540	4.537724	4.115974	4.20±0.19
	log k ₄	-2.704281	-2.675078	-2.691866	-2.677374	-2.707807	-2.69±0.01
	log k ₅	5.007151	5.023504	5.006676	5.003506	5.006701	5.01±0.01
	log ε	3.997809	3.991950	3.990648	4.003463	3.993022	4.00±0.01
	1/a ₁	1259	1248	1253	1188	1286	1250±40
	pK _a	7.71	7.70	7.70	7.68	7.71	7.70±0.01
305.10	log k ₁	3.183476	3.213333	3.193967	3.231940	3.172044	3.20±0.02
	log k ₂	-1.961819	-1.951292	-1.973565	-1.970994	-1.921751	-1.96±0.02
	log k ₃	4.330860	4.117275	4.106240	4.121821	4.665769	4.27±0.24
	log k ₄	-2.703320	-2.690263	-2.728771	-2.727519	-2.386228	-2.65±0.15
	log k ₅	5.005682	5.003196	5.003465	4.997427	4.928950	4.99±0.03
	log ε	3.996113	3.990022	3.987202	3.983490	3.991048	3.99±0.00
	1/a ₁	1424	1453	1392	1511.12	1439	1440±40
	pK _a	7.71	7.69	7.73	7.72	7.32	7.63±0.18
310.50	log k ₁	3.388442	3.262537	3.316800	3.343233	3.219817	3.31±0.07
	log k ₂	-1.968471	-1.959912	-1.978662	-1.911190	-1.955491	-1.95±0.03
	log k ₃	3.729470	4.106561	4.030272	3.789725	4.437236	4.02±0.28
	log k ₄	-1.727009	-2.694294	-2.953140	-2.367322	-2.677801	-2.48±0.47
	log k ₅	4.994468	4.981551	5.010979	145.5†	4.980615	33±60
	log ε	3.976454	3.984594	3.976409	3.980671	3.992168	3.98±0.01
	1/a ₁	1679	1601	1737.81	1623	1564.08	1640±70
	pK _a	6.72	7.68	7.96	147.89†	7.66	36±608

Tabla (4.19b) Valor de los estadísticos en el mínimo según el mecanismo E₂.

T/K		Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3	Experimento 4	Experimento 5
280.1	Sx10 ⁴	3.49	2.57	3.94	3.22	3.21
	∇Sx10 ³	4.26	14.17	1.64	5.41	6.67
	R	0.9998	0.9998	0.9998	0.9998	0.9998
	χ _(aj) x10 ³	2.1	1.5	5.3	2.1	3.9
	m _(F) x10 ⁴	0.3	1.2	1.6	0.1	1.2
	s _(F) x10 ³	2.0	1.7	2.1	1.9	1.9
	l _(F)	0.16	0.69	0.74	0.05	0.60
	χ _(F)	16.30	18.82	24.09	7.69	25.49
	tiempo /s	40.97	37.50	46.28	63.60	58.38
289.1	Sx10 ⁴	3.51	4.36	3.58	2.15	-
	∇Sx10 ³	4.51	1.90	2.60	1.32	-
	R	0.9998	0.9997	0.9998	0.9999	-
	χ _(aj) x10 ³	3.6	24.4	1.7	1.8	-
	m _(F) x10 ⁴	0.2	1.6	0.4	0.2	-
	s _(F) x10 ³	2.0	2.2	2.0	1.5	-
	l _(F)	0.11	0.69	0.20	0.10	-
	χ _(F)	20.85	32.30	24.48	26.26	-
	tiempo /s	23.42	17.18	47.57	24.20	-
298.10	Sx10 ⁴	4.13	5.03	6.93	3.71	3.96
	∇Sx10 ³	2.55	8.77	16.51	2.83	1.52
	R	0.9998	0.9997	0.9996	0.9998	0.9998
	χ _(aj) x10 ³	3.1	4.3	8.1	16.5	3.8
	m _(F) x10 ⁴	-0.1	-0.8	-1.6	1.4	1.0
	s _(F) x10 ³	2.1	2.4	2.8	2.0	2.1
	l _(F)	-0.05	-0.32	-0.55	0.65	0.45
	χ _(F)	14.66	20.60	16.56	24.88	29.57
	tiempo /s	45.34	29.55	73.67	53.59	64.60
305.10	Sx10 ⁴	4.96	4.44	14.59	6.36	3.98
	∇Sx10 ³	11.40	8.36	6.31	4.29	4.16
	R	0.9997	0.9997	0.9990	0.9996	0.9997
	χ _(aj) x10 ³	13.2	4.9	12.9	6.6	15.4
	m _(F) x10 ⁴	2.9	0.9	-3.2	2.0	1.1
	s _(F) x10 ³	2.3	2.2	4.0	2.7	2.1
	l _(F)	1.20	0.37	-0.77	0.73	0.49
	χ _(F)	56.47	27.74	14.81	16.60	30.71
	tiempo /s	77.25	76.31	33.80	33.85	62.96
310.50	Sx10 ⁴	13.00	4.48	8.15	13.98	6.62
	∇Sx10 ³	4.01	3.17	9.54	16.06	28.33
	R	0.9988	0.9997	0.9994	0.9990	0.9996
	χ _(aj) x10 ³	6.3	6.0	15.9	19.0	241.8
	m _(F) x10 ⁴	-2.20	1.5	2.1	-3.2	4.3
	s _(F) x10 ³	3.8	2.2	3.0	3.9	2.7
	l _(F)	-0.53	0.66	0.66	-0.79	1.52
	χ _(F)	21.98	22.42	25.49	25.08	20.9
	tiempo /s	84.45	75.63	39.26	186.90	187.63

En la Tabla (4.19) se da el valor del pK para la disociación del par iónico (YH^+, Cl^-) que está comprendido entre 10^7 y $10^8 M^{-1}$. El orden de magnitud de k_4 , asociado a la disociación de este compuesto, es aproximadamente $10^{-2} s^{-1}$ tal como se había previsto en las simulaciones efectuadas en exceso de cloranilo. Estos datos sugieren que el clorhidrato de iluro presenta poca tendencia a disociarse en disolución. Este hecho es coherente con la no observación de iluro libre en las mezclas estequiométricas de cloranilo e iluro.

Variación de los coeficientes cinéticos del mecanismo E_2 con la temperatura.

En la Tabla (4.20) aparecen las propiedades termodinámicas de activación relacionadas con las reacciones del mecanismo E_2 . Estas cantidades, se han calculado aplicando las ecuaciones (4.57-4.65) a la pendiente y ordenada en el origen de la representación de Arrhenius. Los ajustes ponderados se llevaron a cabo utilizando el programa WPOLY. La recta de Arrhenius correspondiente al proceso de adición se muestra en la Figura (4.27), mientras que la representación que atribuimos al coeficiente de la cuarta etapa, la descomposición del intermediato σ , está representada en la Figura (4.26). El resto de coeficientes cinéticos no varió apreciablemente con la temperatura, dando lugar a rectas de pendiente nula, por ello no aparecen en ninguna Figura.

Tabla 4.20 Propiedades termodinámicas de activación en diclorometano. Mecanismo E_2 .

Proceso	$E_a / KJ mol^{-1}$	$\Delta H^\ddagger / KJ mol^{-1}$	$\Delta S^\ddagger / J mol^{-1}$	$\Delta G^\ddagger / KJ mol^{-1}$
1	15.6 ± 1.9	13.1 ± 1.9	-140 ± 3	55 ± 2
2	$-0.6 \pm 1.2 \approx 0$	-3.1 ± 1.2	-292 ± 2	84 ± 1
3	$-2 \pm 8 \approx 0$	$-4 \pm 8 \approx 0$	-180 ± 12	50 ± 8
4	$1 \pm 4 \approx 0$	$-1 \pm 4 \approx 0$	-300 ± 6	88 ± 4
5	$-1.5 \pm 1.5 \approx 0$	-4.0 ± 1.5	-163 ± 2	45 ± 2

Las propiedades termodinámicas de activación de la primera etapa son prácticamente las que se obtuvieron en exceso de iluro, tal como se deduce al comparar los datos mostrados en las tablas (4.13) y (4.20). La energía de activación del resto de las etapas puede considerarse nula. En todas ellas se encontró que la entropía de activación era muy negativa, por lo que esta propiedad puede considerarse como la mayor contribución al valor energía libre de activación.

Hay dos tipos de procesos: El grupo que incluye a {1,3,5}, que son relativamente rápidos, y el formado por {2,4}, las reacciones lentas que corresponden a la disociación del complejo σ y del par iónico (YH^+, Cl^-). La combinación de la entalpía y entropía de activación dan lugar a una energía libre de Gibbs superior a la obtenida de la etapa de adición para los procesos lentos.

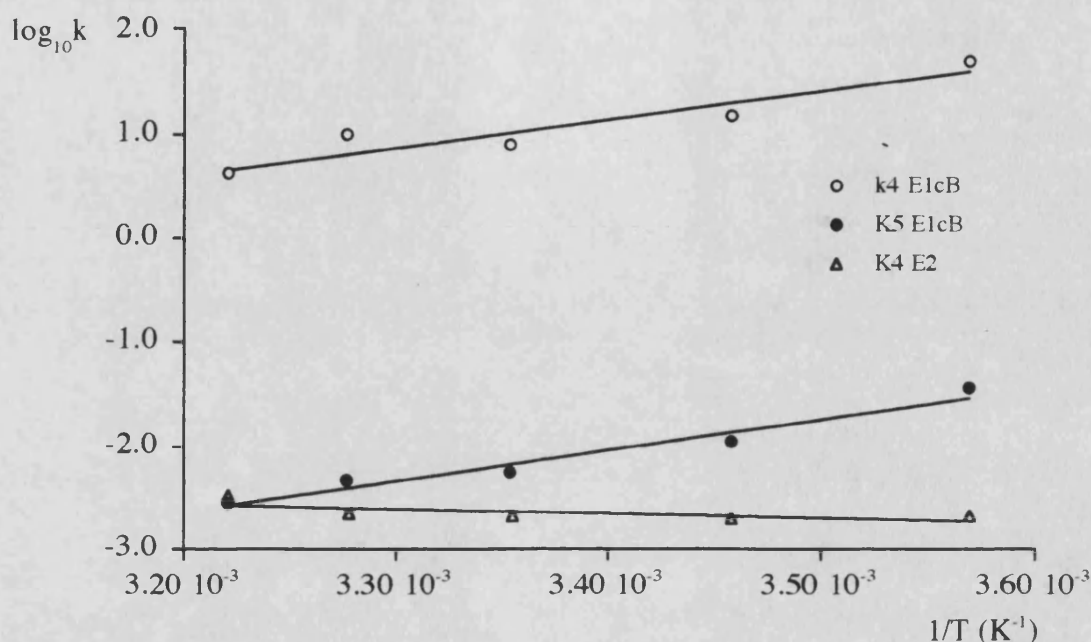


Figura 4.26. Recta de Arrhenius para los coeficientes correspondientes a la disociación del par iónico, k_4 (E_2) y k_5 (E_{1cB}), y del intermediato σ_1 ($k_4 E_{1cB}$). Los coeficientes del mecanismo E_{1cB} disminuyen al aumentar la temperatura. El coeficiente k_4 del mecanismo E_2 presenta la variación esperada.

Análisis de los estadísticos.

En las Tablas (4.18b) y (4.19b), se da en primer lugar el valor de la función de mínimos cuadrados, S , comentada ya en párrafos precedentes. Se observó que su valor era menor, en general, para los ajustes realizados según el mecanismo E_2 .

En las mismas Tablas se suministra el valor de la norma del gradiente cuyo orden de magnitud resultó ser menor o igual que 10^{-3} u. grad.

En la tercera fila de cada temperatura se da valor del coeficiente de correlación no lineal. Este estadístico indica que la tendencia de "crecimiento-decrecimiento" entre la respuesta experimental y la calculada es la misma, pues el estadístico tomó valores próximos a la unidad en todos los cálculos.

A continuación, se muestra el valor del test χ^2 de ajuste. Este estadístico permite la comparación entre los datos obtenidos de una muestra, es decir los datos experimentales, y la población de la cual provienen, las respuestas del modelo teórico, y decidir si la muestra proviene o no de tal población. Como se obtuvieron para cada experimento 91 valores de absorbancias instantáneas, y se calcularon cinco coeficientes de velocidad y un coeficiente de extinción molar, el número de grados de libertad de la prueba fue $91-5-1-1=84$. En tablas se obtiene que el valor de χ^2 para 80 g.l. y un nivel de confianza de

0.995 es 59.20. Como el valor experimental de χ^2 fue en todos los casos fue del orden de magnitud de $10^{-3} \ll 59.2$, se aceptó que las observaciones empíricas pertenecen a la población explicitada por el modelo al nivel de confianza citado. Esta afirmación es cierta para ambos mecanismos.

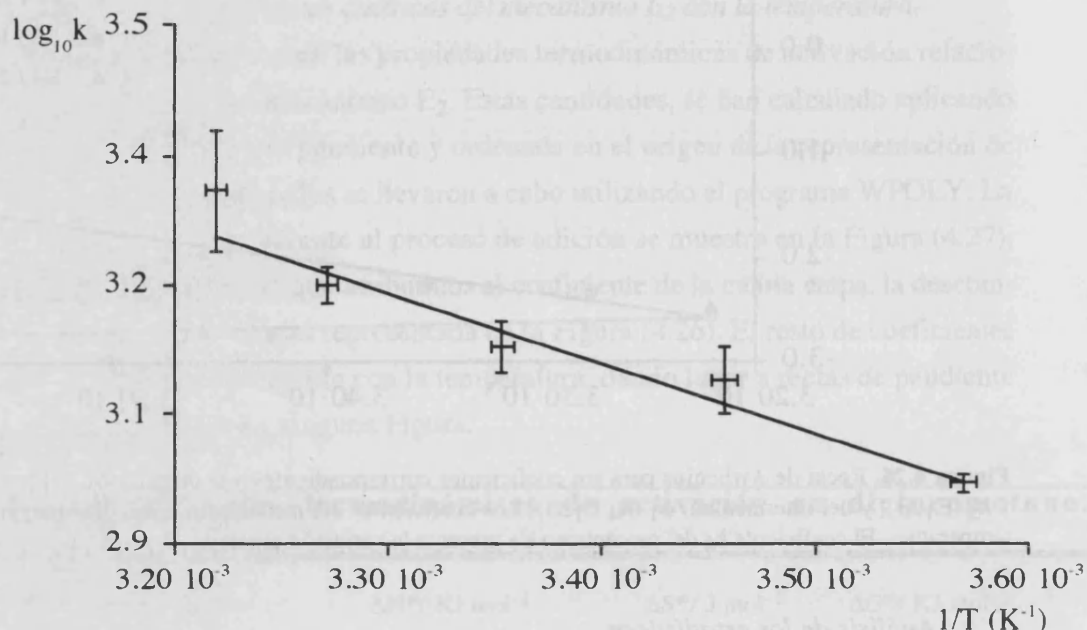


Figura 4.27. Recta de Arrhenius para la etapa de adición. El resultado coincide con el obtenido en las experiencias realizadas con exceso de iluro. La energía de activación es pequeña y la entropía de activación muy negativa, lo que está de acuerdo con la existencia de un complejo activado polar.

Finalmente se da un conjunto de estadísticos que permiten probar si los residuos se distribuyen normalmente con media nula. Para ello se evaluó el valor medio del residuo y su desviación típica y se aplicaron las prueba de *Kolmogorov-Sminov* y la prueba "t" de *Student*.

La prueba de *Kolmogorov-Sminov* tiene como objeto contrastar si los residuos se distribuyen normalmente, o por el contrario no lo hacen. Para ello se evaluó la media de los residuos, $m_{(F)}$, y su desviación típica $s_{(F)}$, dividiéndose el campo de existencia de los residuos en ocho intervalos simétricos respecto de la media teórica $\mu = 0$. La amplitud de cada intervalo fue $0.5s_{(F)}$ salvo en los extremos que se extendieron hasta el infinito. Se contó el número de residuos (z) que había en cada intervalo y se contrastó, mediante un estadístico χ^2 de 7 grados de libertad, con el número teórico de residuos que se debieran haber obtenido si la distribución hubiera sido realmente normal (z^T), véase la ecuación (2.30). El valor teórico de χ^2 con 7 g.l. y un nivel de confianza de 0.999 es igual

24.332. Se observa que el estadístico calculado de los ajustes según el mecanismo E_2 supera el valor teórico en 11 veces de 25 (46%). En el caso del mecanismo E_{1cB} se supera en 19 ocasiones (76%). En consecuencia, no puede aceptarse, en general, que los residuos se distribuyan normalmente, especialmente en el caso de éste último mecanismo.

En la subfigura (4.28) se muestra la variación de los residuos con la variable independiente de un ajuste realizado según el mecanismo E_2 . En ella los residuos no se distribuyen al azar al representarlos frente al tiempo, lo que apoya la afirmación de párrafos precedentes. Este fenómeno indica que los datos de absorbancia frente al tiempo están afectados de algún tipo de error sistemático. El origen de este error es, posiblemente, la perturbación que sufren las propiedades ópticas del disolvente durante el proceso de mezclado, tal como se describieron en la Sección 4.4.2.2.2 del Capítulo 3.

La prueba "t" tuvo como objeto contrastar si la media de los residuos era nula frente a la hipótesis alternativa consistente en un valor de la media distinto de cero. Para ello se evaluó la siguiente cantidad:

$$t_{n-1,\alpha} = \frac{\bar{m}}{s} \sqrt{n} \quad (4.80)$$

donde n fue el número de observaciones realizadas $n - 1$ el número de g.l. y α el nivel de confianza del estadístico. Puesto que se realizaron 91 observaciones en cada experiencia, el número de g.l. de la prueba fue 90, por lo que el valor de contraste del estadístico para un nivel de confianza de 0.99 fue ± 2.638 . Así, se puede aceptar que la media de los residuos es nula si el valor de t calculado mediante la ecuación (4.80) no excede estos límites, pero tal evento no ocurrió en ninguno de los mínimos calculados. Sin embargo, nótese que la ecuación (4.80) sólo es aplicable cuando los residuos pertenecen a una población normal y $s_{(F)}$ se calcula a partir de muestras numerosas (observaciones > 50).

Como conclusión general se puede citar que los estadísticos de control indican que el punto de convergencia encontrado por OPKINE es estacionario y tiene un valor suficientemente pequeño de S . Por otra parte, los residuos no se distribuyen normalmente en la mayor parte de los casos debido, probablemente, a un error sistemático. Sin embargo, el valor de χ^2 de ajuste indica que las respuestas observadas son explicables por los modelos cinéticos probados. Para finalizar, parece ser más adecuado el modelo E_2 que el E_{1cB} , no tanto por el valor de los estadísticos de control, sino por la variación no explicable que presentan algunos coeficientes, como k_4 , con la temperatura.

Curvas de concentración y de grado de avance vs. tiempo del mecanismo E_2 .

La variación de la composición del sistema y de los grados de avance se muestra en las Figuras (4.29a-b); estas cantidades se han calculado integrando el sistema de ecuaciones diferenciales correspondiente al mecanismo E_2 con los coeficientes obtenidos del

ajuste de los datos experimentales medidos a 298K. En la Figura (4.28) se muestra la evolución teórica y experimental de la absorbancia.

En la Figura (4.29a) se muestra la evolución con el tiempo de la composición de la mezcla reactiva. A partir de ella es fácil entender porqué discrepan los valores obtenidos mediante el tratamiento simplificado y el tratamiento no lineal; en la Figura se nota que la concentración del complejo σ es del orden de $10^{-6}M$ durante un período relativamente largo ($\approx 3s$), es decir solamente un orden de magnitud por debajo de la concentración de cloranilo, por lo que no está justificada la eliminación del balance de masas, que se realizó cuando se dedujo la ecuación (4.75), de este componente; tampoco lo está la aplicación de la hipótesis del estado estacionario.

En la Figura (4.29b) aparece la evolución de los grados de avance molares. En ella se indica que la reacción “continúa” a tiempos mayores de 100s debido, fundamentalmente, a que el proceso de descomposición del clorhidrato, procesos 4 y 5, no han alcanzado el régimen estacionario. Así, si la reacción se hubiera llevado a cabo en exceso de cloranilo el proceso 4 hubiera sido una “fuente” de iluro y, puesto que éste es lento, se hubiera observado un ligero aumento de la absorbancia durante un tiempo prolongado. Este resultado está de acuerdo cualitativamente con los datos expuestos en la Tabla (3.13), en donde se observa un ligero aumento de absorbancia durante mas de 90 minutos para aquellas experiencias que se realizaron con exceso de cloranilo.

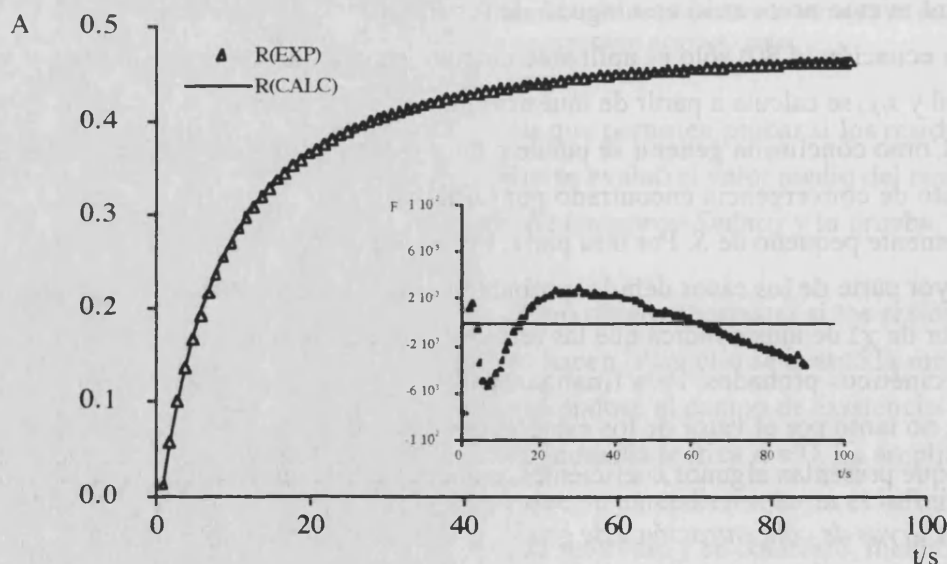


Figura 4.28. Se muestra la curva de absorbancia de una mezcla reactiva $5 \times 10^{-5}M$ en cloranilo y $10^{-4}M$ en iluro. La experiencia se llevó a cabo a 298.1K en diclorometano. Los puntos presentan las respuestas experimentales y la curva continua es la respuesta calculada por OPKINE. En la subfigura podemos apreciar la variación de los residuos con la variable dependiente.

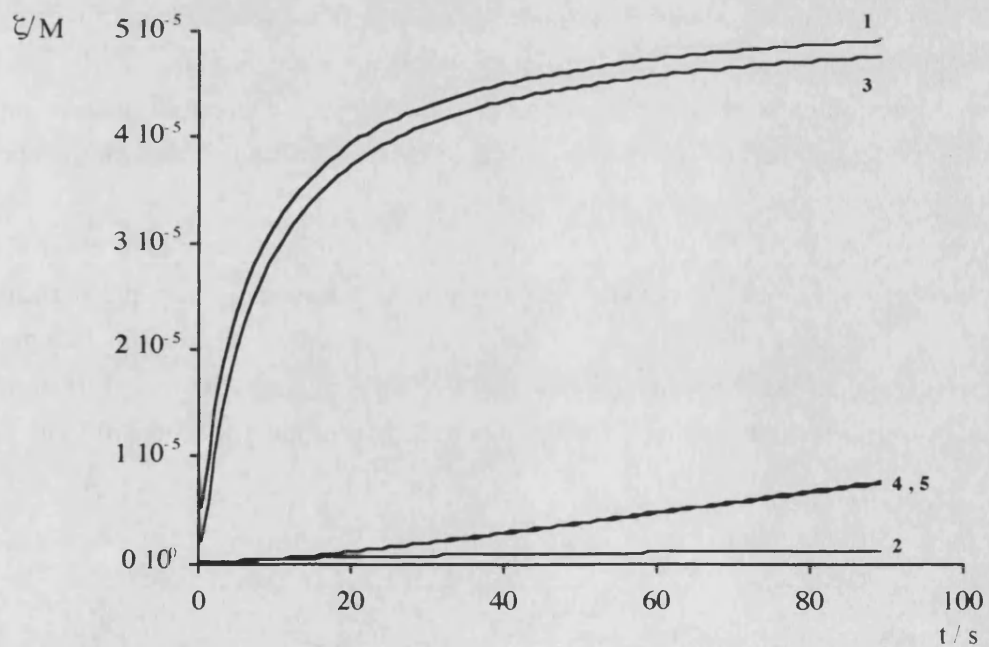
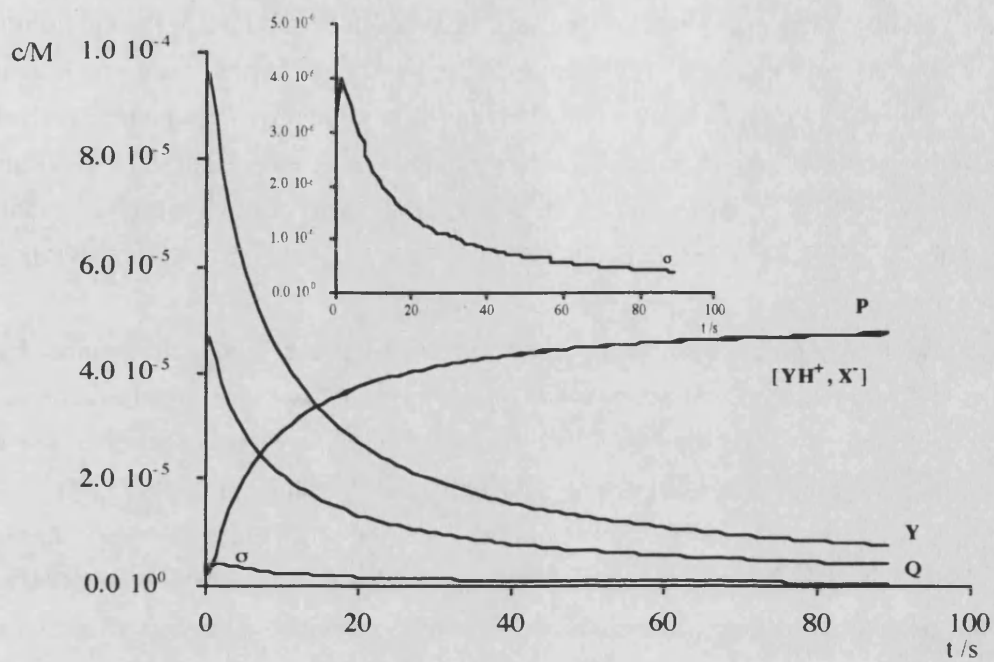


Figura 4.29 a-b. En (a) se muestra la concentración de los componentes de la mezcla reactiva de la Figura (4.28). En la subfigura aparece la concentración del complejo σ . No se representó la concentración de HX debido a que fue extraordinariamente baja ($\approx 10^{-8}$ M). En (b) se muestra la variación de ζ para las etapas del mecanismo.

4.4. Análisis de las experiencias preliminares. Estudio de la formación del producto disustituido.

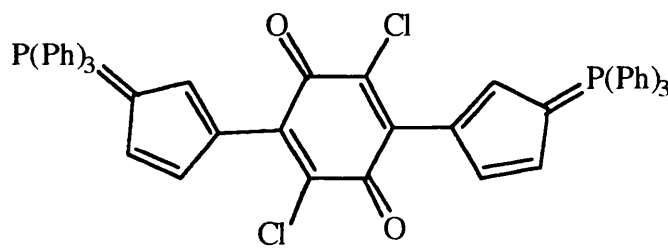
En la Sección 4.4.1 del Capítulo 3 se demostró que producto coloreado (4b) no era estable en disoluciones concentradas de iluro. En aquella Sección se describió como la banda visible del producto monosustituido, P, centrada a 690 nm, desaparecía lentamente, surgiendo una nueva banda a 550 nm una vez la relación q_0/y_0 alcanzaba el valor 1/100. Así, se observó que las mezclas reactivas, que eran de color azul intenso, viraban hacia el violeta. Por otra parte, cuando se cromatografiaban mezclas reactivas siempre aparecía una segunda banda, menos intensa, cuyo espectro revelaba un máximo de absorción a 550 nm tras su extracción en diclorometano.

Se investigó la cinética de formación del producto de reacción disustituido, P₂, a 308 K en diclorometano. En la Sección 4.4.1 del Capítulo 3 se indicó detalladamente el procedimiento experimental seguido. Las condiciones iniciales de las experiencias se expusieron en la Tabla (3.12), las curvas de absorbancia se dieron en la Tabla (3.14).

En la Figura (3.18) apareció la evolución típica de un espectro correspondiente a una mezcla reactiva. En ella cabe destacar la presencia de un punto isobéptico, a 660 nm, situado entre los máximos de absorción del producto monosustituido (690 nm) y disustituido (550nm). La constancia de tal punto sugiere que no se forma ningún intermedio de tiempo de vida media apreciable en las condiciones experimentales bajo las que se llevó a cabo las medidas.

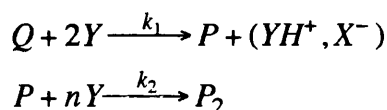
Por otra parte el hecho que la velocidad de desaparición del citado compuesto dependa de la concentración inicial de iluro, tal como se muestra en la Tabla (3.14), y el hecho que la reacción no se produzca en exceso estequiométrico de cloranilo, sugiere que el segundo producto se forma a partir del producto monosustituido y una molécula de iluro.

Aún no se han llevado a cabo experiencias que permitan aislar e identificar al segundo producto, sin embargo, por analogía química, es razonable pensar que se trate de un producto similar al mostrado en el Esquema (4.5) ya que P posee aún halógenos sustituibles y en un lugar estéricamente accesible. Así, se ha descrito que el iluro reacciona con dadores σ fuertes como las aminas¹ para formar productos disustituidos.



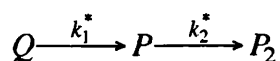
Esquema 4.5

Con independencia de la naturaleza del producto, los datos cinéticos sugieren que el mecanismo de reacción consta posiblemente de dos reacciones consecutivas que compiten por un reactivo común, el iluro, tal como se indica en el Esquema (4.6):



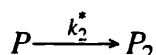
Esquema 4.6

De acuerdo con las condiciones experimentales en las que se llevaron a cabo las medidas puede aceptarse el Esquema (4.7), donde se ha considerado que existe un gran exceso de iluro y por lo tanto la concentración de éste permanece invariable con el tiempo. Es estas condiciones el sistema está degenerado a pseudo-primer orden.



Esquema 4.7

En el esquema (4.7), $k_1^* = f(y_0) \approx k_1 y_0$, es un coeficiente cinético aparente de orden uno, función de la concentración inicial de iluro. Si tenemos en cuenta que k_1 es del orden de $1600 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$ a 308 K y que $y_0 \approx 0.01 \text{ M}$, entonces $k_1^* \approx 1600 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1} \times 0.01 \text{ M} = 16 \text{ s}^{-1}$ y la vida media del primer proceso es $\tau \approx \ln(2)/16 \approx 4 \times 10^{-2} \text{ s}$. Este valor de τ implica que la formación del primer producto puede considerarse instantánea en el intervalo de tiempo, aproximadamente 500 min , a lo largo del cual se siguió la reacción. En este caso se puede simplificar aún más el Esquema (4.7) y proponer el siguiente :



Esquema 4.8

De acuerdo con lo dicho, p_0 sería igual a la concentración inicial de cloranilo, q_0 , en buena aproximación. A partir del balance de masas para el cloranilo se obtiene la concentración del producto disustituido:

$$p_2 \approx q_0 - p \approx \zeta \tag{4.81}$$

Donde ζ es el grado de avance molar de la reacción mostrada en el esquema (4.8). De acuerdo con esta última ecuación la absorbancia en función del grado de avance vendrá dada por la siguiente ecuación, donde ϵ_2 es el coeficiente de extinción del producto disustituido.

$$A = \epsilon p + \epsilon_2 p_2 = \epsilon(q_0 - \zeta) + \epsilon_2 \zeta = \epsilon_1^* + \epsilon_2^* \zeta \tag{4.82}$$

Por otra parte, se cumplirá que la velocidad de reacción vendrá dada por:

$$-\frac{d\xi}{dt} = k_2^*(q_0 - \xi) \tag{4.83}$$

que por integración conduce a :

$$\ln \frac{q_0}{q_0 - \xi} = k_2^* t \tag{4.84}$$

La ecuación (4.82) junto con la (4.84) especifican la variación de la absorbancia con el tiempo, de forma que conociendo los pares experimentales (A, t) se puede determinar, mediante la técnica de mínimos cuadrados, los valores de k_2^* , ϵ_1^* y ϵ_2^* sin conocer previamente el valor del coeficiente de extinción molar del segundo producto. Este procedimiento permite obviar el aislamiento y caracterización previa de P_2 , lo que es deseable en una investigación preliminar.

Los cálculos se han realizado con el programa OPKINE 2. La minimización de la función S se consiguió combinando el método de *Rosenbrock* y el de *Davidom, Fletcher y Powell*. En el primer cálculo se localizó aproximadamente las coordenadas del mínimo y en el segundo se hizo búsqueda exacta del mismo. Se consideró satisfactorio el punto encontrado cuando la norma de la corrección de los parámetros, ver ecuación (2.13), fue menor que 10^{-10} unidades. En las Tablas (4.21-4.22) se exponen las coordenadas del punto hallado y los parámetros que definen su calidad. Las Tablas están divididas en dos partes, (a) y (b), de forma que cada una de ellas describe los resultados que se obtuvieron de las cinéticas estudiadas a 550 nm, máximo de absorción de P_2 , y a 690 nm, máximo de P.

Tabla 4.21a. Coeficientes cinético y de extinción molar obtenidos según el esquema 4.8. T=305K. $\lambda=690$ nm.

	Serie 1	Serie 2	Serie 3	Serie 4 †	Medias
$\log_{10} k_2^*$	-3.678±0.008	-3.680±0.007	-3.885±0.008	-4.64 ±0.21	-
$\log_{10} \epsilon_1^*$	4.065±0.003	4.097±0.003	4.066±0.003	3.82 ±0.16	-
$\log_{10} \epsilon_2^*$	-0.426±0.011	-0.432±0.012	-0.517±0.008	-0.572±0.01	-
$k_2/s^{-1}M^{-1}$	1.303×10^{-2}	1.296×10^{-2}	1.293×10^{-2}	2.280×10^{-2}	$(1.297 \pm 0.004) \times 10^{-2}$
$\epsilon_{P1}/cm^{-1}M^{-1}$	2701	2894	2833	2495	2810±80
$\epsilon_{P2}/cm^{-1}M^{-1}$	14309	15398	14479	9180	14700±500

† La serie no fue incluida en el cálculo de las medias.

Tabla 4.21b. Estadísticos obtenidos en los mínimos según el esquema 4.8. T=305K. $\lambda=690$ nm.

	Serie 1	Serie 2	Serie 3	Serie 4
n	32	28	32	17
S	$8 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$
normaa grad.	$3 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-2}$
χ ajuste	$9 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$
R	0.9998	0.9997	0.99996	0.998
μ residuos	$1 \cdot 10^{-16}$	$-8 \cdot 10^{-12}$	$4 \cdot 10^{-11}$	$-1 \cdot 10^{-10}$
σ residuos	$8 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$
χ residuos	11.8	8.8	11.9	13.9
t residuos	$9 \cdot 10^{-14}$	$-4 \cdot 10^{-8}$	$8 \cdot 10^{-8}$	$-1 \cdot 10^{-7}$

Tabla 4.22a. Coeficientes cinético y de extinción molar obtenidos según el esquema 4.8). T=305K. $\lambda=550$ nm.

	Serie 1	Serie 2	Serie 3	Serie 4 [†]	Medias
$\log_{10} k_2^*$	-4.24 ± 0.16	-3.73 ± 0.03	-3.95 ± 0.05	-4.7 ± 0.5	-
$\log_{10} \epsilon_1^*$	3.78 ± 0.09	3.42 ± 0.01	3.45 ± 0.02	3.34 ± 0.4	-
$\log_{10} \epsilon_2^*$	0.09 ± 0.01	0.086 ± 0.003	-0.008 ± 0.004	-0.024 ± 0.002	-
$k_2/s^{-1}M^{-1}$	0.357×10^{-2}	1.145×10^{-2}	1.101×10^{-2}	1.781×10^{-2}	$(1.1 \pm 0.5) \times 10^{-2}$
$\epsilon_{P1}/cm^{-1}M^{-1}$	8816	9529	9147	8809	9100 ± 300
$\epsilon_{P2}/cm^{-1}M^{-1}$	2838 [†]	6895	6349	6454	6500 ± 200

[†] La medida no fue incluida en el cálculo de las medias.

Tabla 4.22b. Estadísticos obtenidos en los mínimos según el esquema 4.8. T=305K. $\lambda=690$ nm.

	Serie 1	Serie 2	Serie 3	Serie 4
n	14	17	19	15
S	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
normaa grad.	$1 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-9}$
χ ajuste	$8 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$
R	0.98	0.9996	0.998	0.998
μ residuos	$1 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-10}$	$-3 \cdot 10^{-11}$	$5 \cdot 10^{-11}$
σ residuos	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
χ residuos	10.9	6.3	12.5	4.0
t residuos	$2 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-7}$	$-2 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-7}$

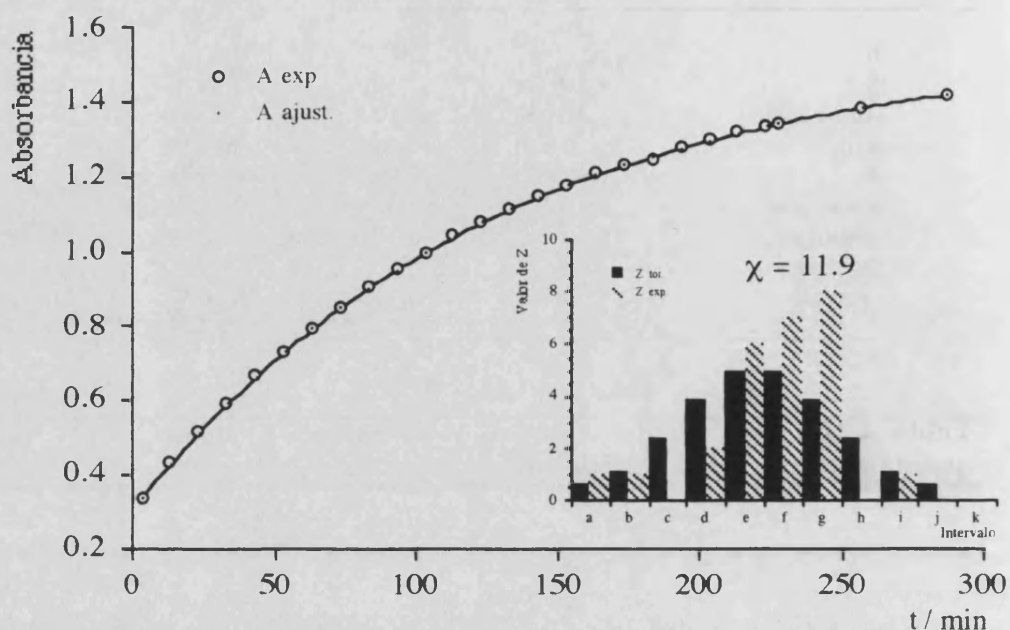


Figura 4.30. Se han representado los puntos experimentales de la Serie 3 medidos a 550 nm (círculos blancos) y la curva ajustada por OPKINE 2 (línea continua). En la subfigura se ha representado el diagrama de distribución de los residuos normalizados (ver Ec.(2.39)). La altura de las barras corresponde al número de residuos encontrados en el intervalo, siendo la anchura de cada intervalo igual a 0.5σ excepto los extremos que son de anchura infinita. Las barras negras corresponden a la distribución normal y las barras rayadas a la observada. Sobre la figura se da el valor de χ^2 de normalidad de los residuos correspondiente a la distribución observada.

Los estadísticos obtenidos en los mínimos, ver Tablas (20b) y (21b), indican que los ajustes son aceptables. Las observaciones hechas a 550 nm tienen más puntos; puesto que el intervalo de tiempo es el mismo para cada serie, los parámetros obtenidos a 550 nm son más precisos. En la Figura (4.30) se muestra un ajuste representativo de una curva de absorbancia.

Los coeficientes k_2 , ε y ε_2 han sido calculados a partir de los ajustados k_2 , ε_1^* y ε_2^* mediante las siguientes relaciones, que se pueden deducir de la ecuación (4.82) :

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_1^*}{q_0} \tag{4.85}$$

$$\varepsilon_2 = \varepsilon + \varepsilon_2^* \tag{4.86}$$

$$k_2 = \frac{k_2^*}{y_0} \tag{4.87}$$

En la ecuación (4.87) se ha supuesto que la relación entre el coeficiente cinético observado y la concentración inicial de iluro es lineal. Esto es cierto para el intervalo de excesos de iluro $\{1/160., 1/100\}$ de las series 1, 2 y 3 donde, efectivamente, se resalta la constancia del valor de k_2 calculado según (4.87). Sin embargo, tal valor es notablemente diferente en la serie 4 donde el exceso de iluro fue solamente 1/10. Este hecho señala que la dependencia de k_2^* respecto de la concentración inicial de iluro es mas compleja que la indicada por la ecuación (4.87). El valor medio del coeficiente k_2 , calculado utilizando las curvas medidas a 550 nm, es $1.3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$ muy similar al valor $1.1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$ encontrado a partir de las curvas a 690 nm. Si admitimos que a 308K el valor de k_1 es $1600 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$ se llega a la conclusión de que el producto monosustituido es 10^5 veces menos reactivo que el cloranilo frente a la sustitución. Se esperaba este resultado pues, tras la primera adición, el anillo de *p*-benzoquinona aumenta la densidad de carga por lo que disminuye su electrofilia.

Los coeficientes de extinción molar calculados coinciden prácticamente con los medidos por métodos no cinéticos. Así, según la ecuación de Beer-Lambert calculada a 690 nm y 298K, ver Capítulo 3, el valor del coeficiente de extinción del primer producto es $9200 \pm 50 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ y el valor estimado a partir de las experiencias estequiométricas a esta longitud de onda a 310K, ver Tabla (4.16), es $9174 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$. Ambos valores son comparables a los $9100 \pm 300 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ calculados a 308K a partir de los ajustes de las curvas a 690 nm. La estimación del coeficiente de extinción del segundo producto a 550 nm es $14700 \pm 500 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$. Nótese que, según la ecuación (4.82), el coeficiente ϵ_2^* es negativo para las curvas medidas a 690 nm ya que $\epsilon > \epsilon_2$ a esa longitud de onda. En las Tablas (4.20a) y (4.21a) se da el logaritmo del valor absoluto del parámetro.

5. CALCULOS MECANOCUANTICOS.

5.1. Introducción.

Aunque el estudio realizado es experimental, se llevó a cabo un conjunto de cálculos teóricos con objeto de esclarecer el papel que jugaban los intermedios σ en los mecanismos E_1cB y E_1 , ya que no fueron detectados con las técnicas experimentales disponibles y su entidad se basó, exclusivamente, en datos cinéticos y en la estructura de los productos a partir de los cuales se formularon modelos que exigían su existencia. Así pues, interesaba conocer la verosimilitud de los intermedios propuestos, su posible estructura y, de forma cualitativa, cuales eran las principales diferencias entre los mecanismos citados.

5.2. El método AM1.

En cualquier estudio de reactividad química se calcula repetidamente la energía del sistema en función de su geometría. Dicho cálculo puede abordarse mediante dos tipos de metodologías, las llamadas “ab initio” y las conocidas como “semiempíricas”. Ambas establecen, en función de una base de orbitales atómicos (OA) adecuada $\{\varphi_i\}$, los elementos de la matriz de Fock, F , a partir de las ecuaciones de Roothan-Hall^{194,195}. Tales ecuaciones requieren la evaluación de un conjunto de integrales del tipo:

$$\langle \varphi_{\mu A} \varphi_{\nu B} | \frac{1}{r_{\mu\nu}} | \varphi_{\nu C} \varphi_{\mu D} \rangle \quad (4.88)$$

donde los subíndices μ y ν indican a que el OA depende de las coordenadas del electrón μ o ν , los subíndices A,B,C y D hacen referencia al átomo en donde se ha centrado el OA, $r_{\mu\nu}$ es la distancia entre los electrones μ y ν y $\langle \rangle$ significa “integral”. La principal diferencia entre los métodos “ab initio” y los “semiempíricos” reside en la forma de evaluación de (4.88); los primeros las evalúan a partir de la base de OA y los segundos a partir de un conjunto de parámetros ajustables que hacen coincidir la energía molecular calculada y la observada. Los métodos “ab initio” son de aplicabilidad general y puede modificarse su descripción de los sistemas moleculares simplemente variando la base de OA. Sin embargo, son poco apropiados para sistemas moleculares con muchos átomos pesados, debido al excesivo tiempo de cálculo empleado en el cálculo de las integrales.

Los métodos semiempíricos no dan información de la función de onda molecular ni pueden describir moléculas para las cuales la parametrización no sea adecuada. Sin embargo, calculan rápidamente la energía en función de la geometría, dando valores de la entalpía de formación en fase gas muy próximos a los experimentales, en base a los cua-

les se pueden estimar las barreras de activación. Esta es, fundamentalmente, la causa de su popularidad en el campo de la reactividad química. Decidimos utilizar un método semiempírico puesto que la estructura de los compuestos estudiados es compleja, pues los productos poseen hasta 36 átomos que no son H e incluye átomos pesados (P, Cl, Br y I).

Se han descrito diversos métodos semiempíricos que difieren, básicamente, en su parametrización y en las aproximaciones que realizan de las integrales. Así, se clasifican en métodos de tipo ZDO (zero differential overlap) e INDO (intermediate neglected of differential overlap) según hagan nulas las integrales citadas si los electrones μ y ν se encuentran sobre diferentes átomos (v.g. métodos CNDO¹⁹⁶), o bien sólo se calculen algunas de las integrales bicéntricas (v.g. métodos MINDO/3¹⁹⁷, MNDO¹⁹⁸, AM1 y PM3^{199,200}). Los métodos se han citado en orden cronológico de aparición en la literatura científica, y cada uno suele describir mejor los sistemas moleculares que su antecesor.

En la actualidad los métodos mas usados son el MNDO (modified neglected differential overlap), AM1 (Austin method 1) y PM3 (parametric method 3). De los tres métodos se prefirió el método AM1 por las siguientes razones: i) Está suficientemente probado ya que se desarrolló en 1985. ii) Reproduce mejor las barreras de activación que el método MNDO. iii) Se ha mejorado en él la parametrización del fósforo, de forma que quedan mejor descritos los compuestos hipervalentes de este elemento. iv) Las entalpías de formación AM1 son, como media, un 40% mas exactas que las calculadas por el método MNDO.

Se ha descrito que las principales desventajas del método AM1 son : i) No reproduce de forma adecuada los enlaces P-P. ii) Se sobrevaloran las entalpías de formación de los nitro-compuestos. iii) Se infravaloran las entalpías de formación de los grupos alquilo. iv) No describe de forma adecuada los enlaces peroxo.

No se utilizó el método PM3 debido a que, por su poca aplicación en la actualidad, no se han identificado aún sus desventajas. Sin embargo, se cita en la literatura que este método mejora los valores de las entalpías de formación AM1 y su descripción de los compuestos hipervalentes.

Por último, hemos dicho que los métodos semiempíricos proporcionan la entalpía de formación en fase gas de la molécula en función de su geometría. Concretamente utilizan la siguiente fórmula para su cálculo:

$$\Delta H_f = E_{elec} + E_{nuc} + \sum_A E_{el}(A) + \sum_A \Delta H_{at}(A) \quad (4.89)$$

donde E_{elec} , la energía “electrónica”, es la suma de la energía cinética de estas partículas, de repulsión interelectrónica y de interacción entre los núcleos y los electrones; E_{nuc} es la energía de repulsión entre los núcleos; el primer sumatorio es la suma de la energía de ionización total de cada uno de los núcleos de la molécula y el segundo sumatorio es el calor de atomización de los elementos que componen la molécula calculada. La suma de estos cuatro términos es el calor de formación, puesto que la suma de los dos primeros es igual a la energía liberada cuando se forma la molécula a partir de los electrones y núcleos; lógicamente si sumamos a esta cantidad la energía necesaria para ionizar los átomos y la invertida en formar los átomos a partir de los elementos en su forma alotrópica más estable, el resultado será la entalpía de formación.

5.3. Metodología de los cálculos.

Los cálculos se realizaron utilizando el programa MOPAC²⁰¹. Se estudió de la estabilidad de los compuestos mostrados en el Esquema (4.1) pero no se calculó la superficie de energía potencial entre ellos, ya que este trabajo constituiría, por sí sólo, tema suficiente para una nueva Tesis Doctoral. Sin embargo, sí se estimó la barrera de activación directa e inversa de la etapa de adición debido a la simplicidad de los cálculos que involucraron el control de un sólo parámetro.

La metodología del cálculo fue la siguiente: Se obtuvieron las estructuras de mínima energía, sin restringir la geometría, correspondientes a la molécula de iluro y a las tetrahalo-*p*-benzoquinonas. En el cálculo de otras estructuras siempre que aparecía el fragmento iluro no se fijó la estructura interna de los fenilos, permitiendo solamente variaciones en la posición relativa de los mismos durante la minimización de la energía. Se consideró alcanzado el mínimo cuando la norma del gradiente era menor o igual que la exigida, 0.05 Kcal Å⁻¹. No obstante, se obtuvo gradientes ligeramente superiores (0.1 Kcal, Kcal.Å⁻¹) en algunas estructuras que contenían átomos de iodo.

Las barreras de activación se determinaron variando la distancia del enlace C-C, que une el fragmento de iluro y de quinona en las estructuras (**5a-d**), entre el valor encontrado en la estructura de mínima energía y $r \approx 3$ Å, punto en el cual la energía de la supermolécula fue similar a la obtenida de la suma de los fragmentos por separado. El máximo se obtuvo por interpolación de la curva ΔH_f vs. r . No se caracterizó el estado de transición, TS, por lo que los valores energéticos a él referidos deben entenderse como meras estimaciones, es decir límites superiores del ΔH_f de estos compuestos.

Tabla 4.23. Entalpías de formación AM1 y momentos dipolares de los compuestos mostrados en el Esquema (4.1)

Compuesto	$\Delta H_f / \text{KJ mol}^{-1}$	μ / D	Compuesto	$\Delta H_f / \text{KJ mol}^{-1}$	μ / D
$\text{C}_6\text{O}_2\text{F}_4$	1a [†] -795.6	0.0	$\text{C}_{29}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{F}_3\text{P}^+$	6a 648.3	-
$\text{C}_6\text{O}_2\text{Cl}_4$	1b -161.9	0.0	$\text{C}_{29}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{Cl}_3\text{P}^+$	6b 837.6	-
$\text{C}_6\text{O}_2\text{Br}_4$	1c 47.4	0.0	$\text{C}_{29}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{PBr}_3^+$	6c 994.0	-
$\text{C}_6\text{O}_2\text{I}_4$	1d 232.9	0.0	$\text{C}_{29}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{PI}_3^+$	6d 1140.2	-
$\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{P}$	2 424.9	8.1(7.0) ^{††}	$\text{C}_{29}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{F}_4\text{P}^-$	7a -571.6	-
$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{FP}$	3a 341.9	1.4	$\text{C}_{29}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Cl}_4\text{P}^-$	7b 55.6	-
$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{CIP}$	3b 433.7	7.4	$\text{C}_{29}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{PBr}_4^-$	7c 243.0	-
$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{PBr}$	3c 549.3	8.0	$\text{C}_{29}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{PI}_4^-$	7d 431.6	-
$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{PI}$	3d 654.0	8.3			
$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{P}^+$	3e 900.2	-			
$\text{C}_{29}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{F}_3\text{P}$	4a -217.1	13.7	HF	-	-310.9 1.7
$\text{C}_{29}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Cl}_3\text{P}$	4b 278.8	12.6	HCl	-	-103.0 1.4
$\text{C}_{29}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{PBr}_3$	4c 430.6	12.7	HBr	-	-43.9 1.4
$\text{C}_{29}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{PI}_3$	4d 581.7	12.8	HI	-	33.2 1.3
$\text{C}_{29}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{F}_4\text{P}$	5a -337.0	20.4	F^-	-	14.4 -
$\text{C}_{29}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{Cl}_4\text{P}$	5b 291.2	19.3	Cl^-	-	-157.6 -
$\text{C}_{29}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{PBr}_4$	5c 486.5	19.1	Br^-	-	-85.5 -
$\text{C}_{29}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{PI}_4$	5d 678.2	19.2	I^-	-	9.3 -

[†] Nombre asignado según el Esquema (4.1).

^{††} en benceno a 298K. 16

5.4. Resultados y discusión.

Entalpías de formación de los compuestos estudiados.

Se calculó la estructura y entalpía de formación, ver Tabla (4.23), de los compuestos listados en Esquema (4.1). De esta tabla se concluye que el calor de formación de los complejos σ , (5a-d), es ligeramente superior, entre 15 y 30 KJ mol⁻¹, a la suma de los calores de formación de los reactivos (1a-d y 2) por separado. En consecuencia, la formación de un complejo de tipo σ es un camino de reacción probable, puesto que, con un gasto pequeño de energía, se forma un compuesto polar altamente reactivo que conduce, en las siguientes etapas, a la obtención de los productos. Es de esperar que los valores ΔH_f y ΔH_r calculados sean menores en diclorometano debido a que tanto el iluro como los productos (4a-d) y los complejos σ son muy polares.

Entalpías de reacción.

En la Tabla (4.24) se muestran seis reacciones elementales posibles. Los calores de reacción se obtuvieron combinando datos de la Tabla (4.22).

Tabla 4.24. Entalpías (KJ mol⁻¹) de reacción AM1.

Reacción	Fluoranilo	Cloranilo	Bromanilo	Iodanilo
(1) Q+Y = σ	33.6	28.3	14.1	20.5
(2) σ +Y = P+(YH ⁺ ,X ⁻)	37.0	-3.8	68.4	132.6
(3) σ +Y = σ^- +YH ⁺	240.8	239.7	231.8	228.7
(4) σ = σ H ⁺ + X ⁻	999.7	460.9	422.1	452.7
(5) (YH ⁺ ,X ⁻) = Y+HX	-228.3	-111.9	-168.4	-195.9
(6) Q+Y=P+HX	-157.3	-87.4	-85.6	-42.9

Q=tetrahalo-*p*-benzoquinona. Y= iluro. YH⁺=(3e). P=(4a-c). σ =(5a-d). σ H⁺=(6a-1-c). σ^- =(7a-c). X⁻= F⁻,Cl⁻,Br⁻,I⁻. HX=haluro de hidrógeno.

La etapa n°2 es una transferencia global de una molécula de HX desde el complejo σ a una molécula de iluro, tal como tendría lugar en un mecanismo de tipo E₂. Se observa que dicha transferencia se hace cada vez menos favorable en la serie Cl, Br, I. La elevada entalpía de reacción para los sistemas bromanilo y iodanilo implica que la transferencia ocurra, posiblemente, en más de una etapa.

Las etapas n° 3 y 4 muestran respectivamente la descomposición I E₁cB y E₁ del intermedio σ . A diferencia de la etapa de adición, se forman productos cargados por lo que el fenómeno de la solvatación y de formación de pares iónicos puede hacer variar, de forma muy importante, el valor de los calores de formación. Se observa que el camino E₁cB está siempre más favorecido energéticamente que el camino E₁ y que la eliminación de tipo E₁cB tiene aproximadamente el mismo costo energético en los cuatro sistemas.

Además, se observa un ligero descenso en el calor de reacción de la etapa 3ª al aumentar el peso atómico del halógeno, indicando este hecho que la acidez de los complejos σ aumenta en ese orden. Esto estaría de acuerdo, cualitativamente, con un aumento de k_3 en el mecanismo E_1cB y por tanto con la disminución del término cuadrático al pasar del cloranilo al bromanilo. Asimismo, se observa que el mecanismo E_1 , ver la etapa 4ª, se torna cada vez más factible al aumentar la masa atómica del halógeno.

La reacción nº5 indica que la desprotonación del iluro es un proceso muy exotérmico, por lo que es de esperar que el iluro sea una base débil ($pK_a = 4.67$ en mezcla hidro-alcohólica). Finalmente, la reacción nº6 indica que el proceso global de transferencia es exotérmico.

Energía de activación del proceso de adición.

En la Tabla 4.25 se da la entalpía de activación directa e inversa para la etapa de adición y los puntos del posible camino de mínima energía en base a los cuales se dibujó la Figura (4.31). En ésta se ha representado la diferencia entre la entalpía de formación de las estructuras obtenidas alargando el enlace C-C que une el fragmento quinónico e ilénico del complejo (5a-d) y la suma de la entalpía de formación de los reactivos frente a la longitud de enlace del complejo σ ; de tal forma que el máximo de la representación es, justamente, el valor de la energía de activación del proceso de adición.

Tabla 4.25. Energía de activación AM1 y momento dipolar del TS.

	Fluoranilo	Cloranilo	Bromanilo	Iodanilo
$E_1/KJ mol^{-1}$	72.8	87.1	80.2	86.6
$E_{-1}/KJ mol^{-1}$	39.2	58.7	66.0	66.1
$r/\text{Å}$	2.1	2.1	2.1	2.1
μ/D	12.6	12.1	11.8	12.2

$\Delta H_f(r) / KJ mol^{-1}$				
$r / \text{Å}$	Fluoranilo	Cloranilo	Bromanilo	Iodanilo
1.53	-337.06	291.22	486.54	678.26
1.60	-336.32	293.97	489.76	-
1.70	-324.27	310.85	507.72	700.19
1.80	-307.99	331.70	529.78	722.42
1.90	-297.86	346.72	546.69	739.00
2.00	-298.92	349.96	552.59	744.40
2.10	-309.37	341.46	547.53	738.33
2.20	-323.94	327.27	535.31	725.77
2.30	-337.25	312.55	521.28	711.79
2.40	-350.57	299.84	508.47	699.06
2.50	-359.83	289.67	497.67	-
∞	-370.71	262.92	472.39	657.79

Las energías de activación directas siguen la misma tendencia que las experimentales. Así, se observa que la máxima energía de activación del proceso de adición se da en el sistema cloranilo : iluro. Próximo a él está el iodanilo, y al bromanilo le corresponde la menor barrera de activación calculada. Asimismo, se observa que la energía de activación del sistema fluoranilo : iluro está unos 10 KJ mol⁻¹ por debajo de la del cloranilo. Este hecho está de acuerdo cualitativamente con que este sistema sea el mas rápido en reaccionar. De hecho la vida media del producto monosustituido, cuando se emplea fluoranilo, es demasiado pequeña para ser medida con los medios experimentales actualmente disponibles; se observa, en pocos segundos, la formación de producto disustituido.

El aumento de E_1 al pasar del cloranilo al bromanilo está de acuerdo, cualitativamente, con una disminución en k_2 . No obstante, la discusión se debería basar en los valores calculados de ΔG^\ddagger .

Las entalpías de reacción están sobrestimadas dado que en la ejecución de los cálculos no se tuvo en cuenta la interacción con el disolvente. Sin embargo, puesto que los momentos dipolares estimados para los TS, es decir los calculados en la estructura de máxima ΔH_f , son intermedios entre los calculados para los complejos σ y los reactivos, y estos a su vez son muy similares para los cuatro sistemas estudiados, es de esperar que la estabilización debida al disolvente sea muy parecida en los cuatro sistemas.

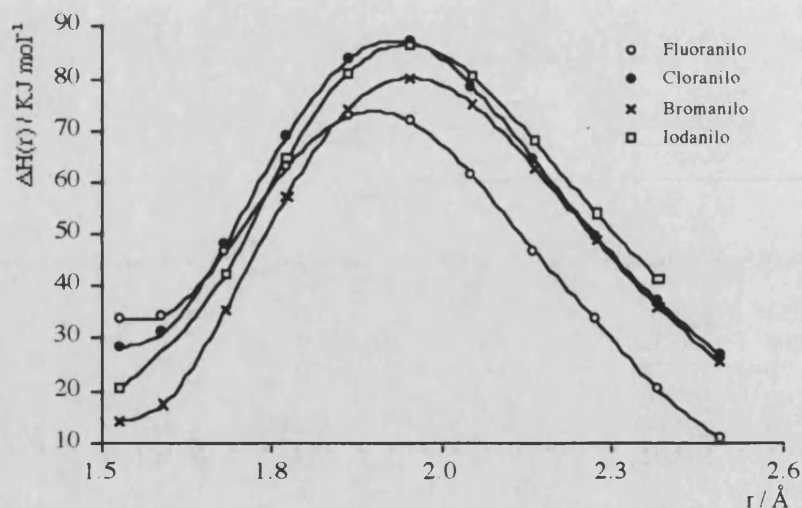


Figura 4.31. Curvas de disociación de los compuestos (5a-d). En ordenadas se da el valor de la diferencia entre el calor de formación de los reactivos y la estructura obtenida elongando el enlace C_{cp}-C_{quinona} del complejo σ hasta una distancia igual a r .

Distribución de cargas del complejo σ .

En la Tabla (4.26) se muestran las cargas localizadas sobre el fragmento quinónico del complejo σ para todos los sistemas estudiados. Se observa que, en general, su localización crece con la masa molecular del halógeno. Esto está de acuerdo con la disminución de la entropía de activación del paso de adición al pasar del cloranilo al iodanilo. Al localizarse cada vez más la carga, es de esperar el aumento de la interacción entre disolvente y TS.

En los cálculos AM1 se observó que la carga atómica sobre el átomo de fósforo (*calc.* +3) estaba sobreestimada respecto del valor experimental calculado por difracción de rayos X del compuesto (**2a**) (*exp.*+0.67). No obstante, la sobreestimación del dipolo queda compensada por la sobreestimación de las cargas (*calc.*-1) sobre los C fenílicos unidos al átomo de P. Las conclusiones cualitativas obtenidas de este estudio preliminar no quedan totalmente invalidadas pues se estudia la reactividad del anillo de ciclopentadieno, muy alejado del átomo de P, y no la del carbono ilénico.

Tabla 4.26. Cargas calculadas sobre el fragmento quinónico de los complejos σ (5a-d) †

átomo	X=F	X=Cl	X=Br	X=I	Fragmento quinónico
C ₁	0.21	0.14	0.06	-0.03	
C ₂	-0.42	-0.51	-0.61	0.70	
C ₃	0.27	0.32	0.34	0.33	
C ₄	0.09	-0.03	-0.12	-0.19	
C ₅	-0.11	-0.18	-0.24	-0.32	
C ₆	0.25	0.28	0.28	0.28	
X ₁	-0.45	-0.42	-0.40	-0.41	
X ₂	-0.27	-0.27	-0.28	-0.29	
X ₃	-0.08	0.02	0.08	0.17	
X ₄	-0.10	0.01	0.08	0.17	
O ₁	-0.13	-0.07	0.01	0.09	
O ₁	-0.15	0.16	-0.10	0.01	

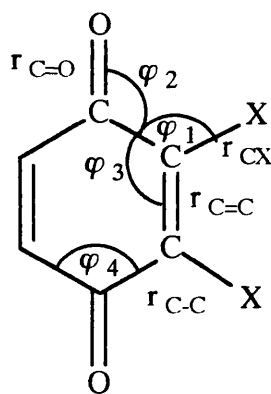
† Cargas relativas q/e siendo e la carga del electrón.

*Estructuras moleculares.*i) *Tetrahalo-p-benzoquinonas.*

Los parámetros geométricos calculados más importantes se dan en la Tabla (4.27). Los cuatro compuestos presentan una estructura plana de geometría C_{2v} . Al aumentar la masa molecular del halógeno disminuyen ligeramente las distancias C-C y C=C, creciendo la distancia C=O. Este resultado implica una transferencia de carga creciente hacia el

anillo quinónico, con probabilidad por parte de los halógenos y del grupo carbonilo. Asimismo, se observa el lógico aumento de la distancia C-X.

Tabla 4.27. Parámetros geométricos de las tetrahalo-*p*-benzoquinonas

	X=F	X=Cl	X=Br	X=I †
				
r_{C-C}	1.489	1.486	1.487	1.483
$r_{C=C}$	1.368	1.352	1.349	1.343
r_{C-X}	1.347	1.689	1.872	2.026
$r_{C=O}$	1.229	1.231	1.231	1.232
φ_1	116.2	116.4	117.6	118.7
φ_2	122.2	122.2	122.0	122.1
φ_3	122.2	122.2	122.0	122.1
φ_4	115.6	115.5	115.9	115.8

† Distancias en Å y ángulos de enlace en grados sexagesimales respectivamente.

ii) *Iluro*.

Los parámetros de enlace mas notables se dan en la Tabla (4.28a-b). La estructura de la molécula se muestra en la Figura (4.32). Esta pertenece al grupo puntual C_1 , pues no presenta ningún elemento de simetría. La geometría de los fenilos es la esperada: longitudes de enlace C-C iguales ($\approx 1.39\text{Å}$) y ángulos de enlace próximos a 120° .

La estructura del anillo de ciclopentadieno es también la esperada. Presenta dos tipos de enlaces C-C cuyas longitudes son 1.39 y 1.44 Å lo que indica la presencia de dos enlaces con una alta densidad electrónica.

iii) *Iluro protonado*.

El iluro protonado se presenta en la Figura (4.32). La geometría que presentan los pares iónicos (YH^+, X^-) es similar a la del iluro. Cabe destacar la existencia de un carbono tetraédrico en el anillo de ciclopentadieno. Las características geométricas mas notables de este anillo se presentan en la Tabla (4.29). Los fenilos conservan la estructura que se encontró en el iluro no protonado. El halógeno se colocó en el "hueco" formado por el fósforo y los tres fenilos - ver Figura (4.32) -. La distancia C-X es mucho mayor que la encontrada en los enlaces simples C-X de las haloquinonas, por lo que la estructura puede considerarse que es un par iónico antes que un verdadero compuesto.

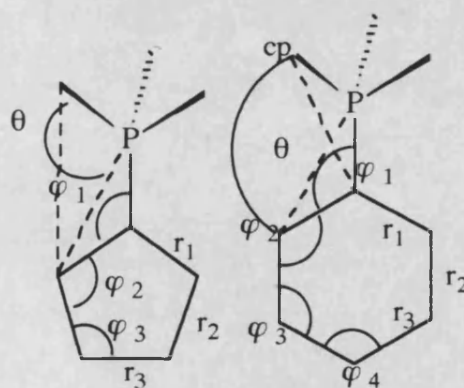
Tabla 4.28a. Parámetros geométricos mas importantes del iluro. Estructura de los enlaces C-P.†

r_1	1.514	φ_1	111.82	θ_1	120.75
r_2	1.620	φ_2	112.27	θ_2	-120.26
r_3	1.620	φ_3	112.76		
r_4	1.621				

† Distancias en Å. Angulos en grados sexagesimales.

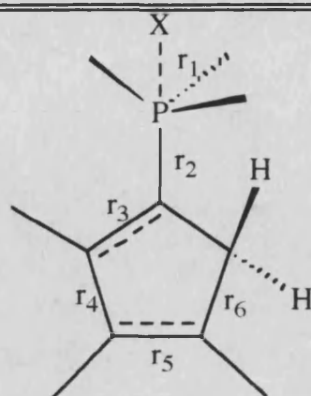
Tabla 4.28b. Parámetros geométricos mas importantes del iluro. Fragmentos fenilo y ciclopentadieno.†

	cp	Ph ₁	Ph ₂	Ph ₃
r_1	1.439	1.395	1.397	1.399
r_2	1.387	1.392	1.391	1.392
r_3	1.440	1.396	1.398	1.396
φ_1	128.25	150.24	122.16	103.27
φ_2	109.46	121.18	121.15	121.09
φ_3	107.91	119.74	119.64	119.65
φ_4	-	119.87	119.92	119.92
θ	-137.70	47.03	-155.31	-123.57



† Distancias en Å. Angulos en grados sexagesimales. La numeración de los fenilos se da en la Tabla (4.27a).

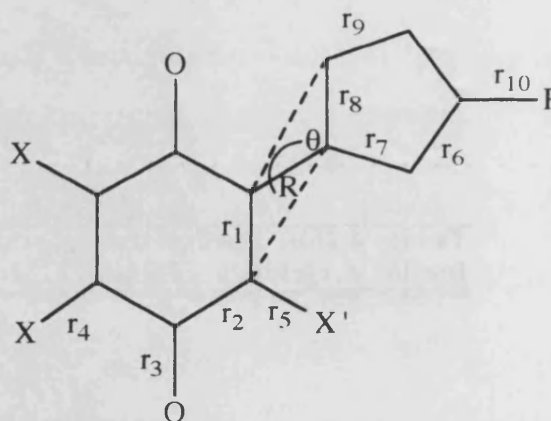
Tabla 4.29. distancias de enlace mas significativas del iluro protonado.



	X=F	X=Cl	X=Br	X=I
r1	1.611	2.448	2.607	2.669
r2	1.743	1.654	1.652	1.646
r3	1.364	1.365	1.365	1.365
r4	1.468	1.467	1.466	1.466
r5	1.356	1.358	1.358	1.357
r6	1.508	1.508	1.508	1.508

Tabla 4.30. Parámetros geométricos relevantes del producto final.

	X=F	X=Cl	X=Br	X=I
R	1.428	1.433	1.433	1.433
θ	-158.5	-143.1	-138.7	-138.9
r1	1.37	1.35	1.35	1.34
r2	1.48	1.48	1.48	1.48
r3	1.233	1.234	1.234	1.235
r4	1.349	1.694	1.875	2.028
r5	1.356	1.704	1.883	2.030
r6	1.451	1.451	1.451	1.451
r7	1.381	1.382	1.382	1.382
r8	1.410	1.405	1.404	1.405
r9	1.446	1.445	1.445	1.445
r10	1.528	1.526	1.527	1.527



iv) *Producto de reacción.*

En la Figura (4.32) se muestra la estructura del producto coloreado de reacción (4b) y en la Tabla (4.29) se dan las distancias de enlace más relevantes del compuesto. Al igual que los reactivos de los que deriva, los anillos de ciclopentadieno y de quinona son planos siendo su estructura muy similar a la encontrada en los reactivos. Sin embargo, los anillos no son coplanares. En la Tabla (4.30) se da el valor del ángulo diedro que forman ambos planos, θ . La distancia de enlace entre los fragmentos, R, es independiente del halógeno sustituyente, estando su magnitud de acuerdo con un orden de enlace 1 1/2.

v) Complejo intermedio.

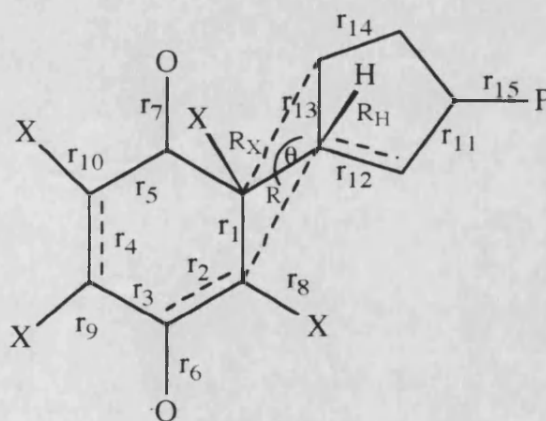
En la Figura (4.32) se muestra la estructura del complejo intermedio (**5b**). En la Tabla (4.31) aparecen los parámetros geométricos mas importantes de esta molécula.

La distancia de enlace C-C ($R \approx 1.5\text{\AA}$) entre el fragmento de ciclopentadieno y el quinónico indica que el enlace es simple mientras que el análisis de las distancias de enlace C-C para las estructuras (**4a-d**) indica que el orden de enlace es $1\frac{1}{2}$ ($R \approx 1.43\text{\AA}$). En el esquema de la Tabla se han señalado, mediante líneas punteadas, los enlaces en los que existe una mayor densidad electrónica. En él se observa que el orden de los enlaces r_4 y r_{12} es prácticamente dos.

Como se observa en el esquema de la Tabla (4.31), los anillos no son planos debido a que los C unidos por el enlace R presentan una estructura tetraédrica. En la estructura calculada el H y el halógeno enlazados a los carbonos unidos por R están en posición alternada; puesto que el enlace es simple es posible la existencia de otros mínimos conformacionales en la molécula.

Tabla 4.31. Parámetros geométricos mas relevantes del complejo intermedio.

	X=F	X=Cl	X=Br	X=I
R	1.574	1.552	1.548	1.545
θ	-81.31	-76.74	-74.75	-77.14
R_H	1.126	1.127	1.127	1.127
R_X	1.396	1.816	2.010	2.135
r_1	1.490	1.452	1.449	1.449
r_2	1.398	1.403	1.413	1.410
r_3	1.501	1.501	1.502	1.498
r_4	1.370	1.352	1.348	1.343
r_5	1.473	1.472	1.475	1.472
r_6	1.259	1.255	1.251	1.253
r_7	1.234	1.237	1.236	1.238
r_8	1.346	1.695	1.873	2.029
r_9	1.357	1.702	1.872	2.025
r_{10}	1.367	1.716	1.866	2.010
r_{11}	1.476	1.477	1.477	1.477
r_{12}	1.357	1.354	1.353	1.354
r_{13}	1.507	1.513	1.515	1.516
r_{14}	1.506	1.508	1.509	1.510
r_{15}	1.573	1.571	1.571	1.572



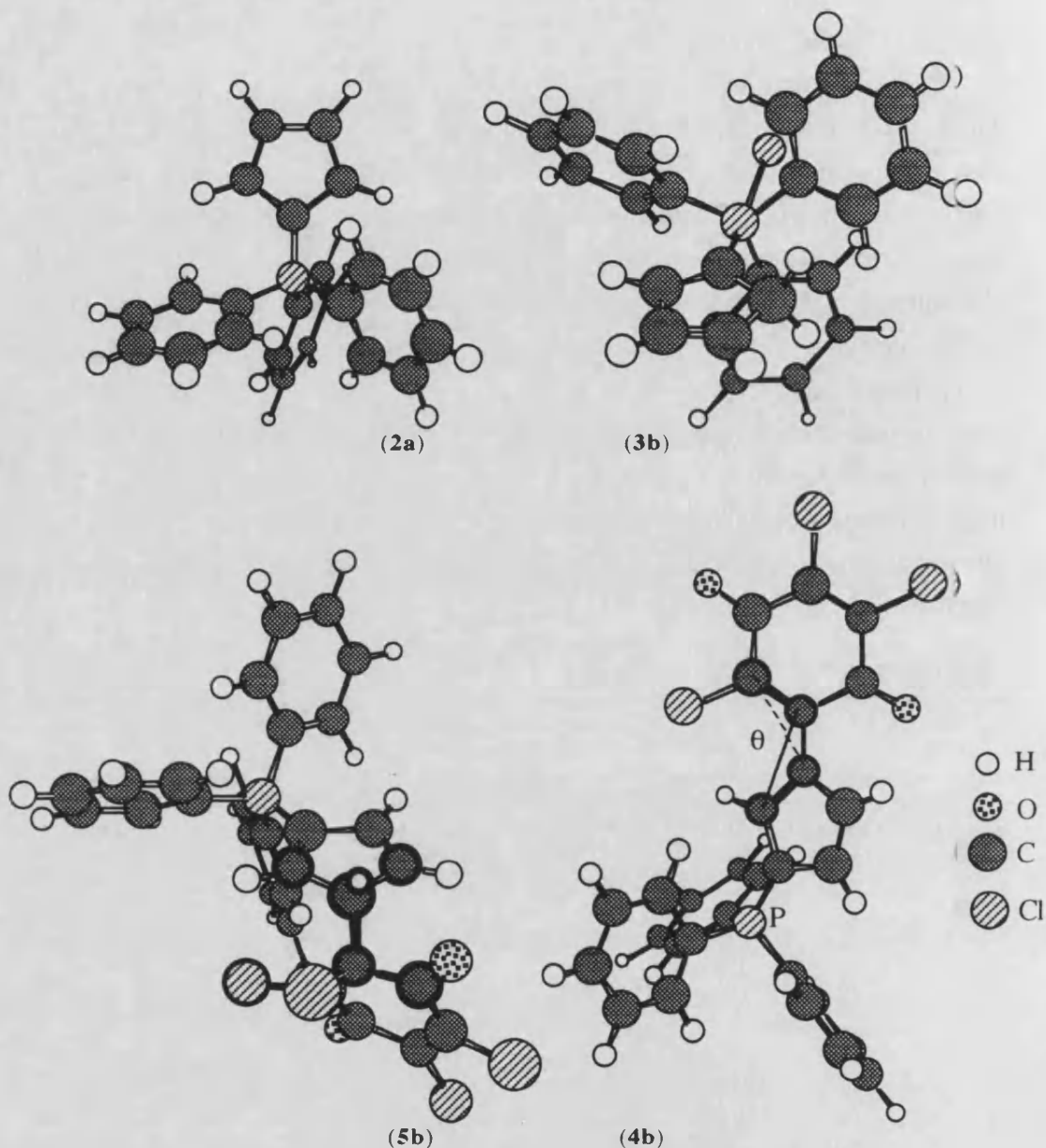


Figura 4.32. En la parte superior se ha representado la estructura AM1 optimizada del iluro (2a) y del clorhidrato de iluro (3b). En la parte inferior se han representado las estructuras del complejoo σ y del producto coloreado de reacción. Las esferas blancas son átomos de H, las grises átomos de C, las punteadas átomos de O, y finalmente las rayadas los átomos de Cl. Obsérvese que en la estructura (4b) los anillos de cp y de quinona no son coplanares. En el complejoo σ el enlace C-C entre los fragmentos cp y quinona es de tipo σ entre dos C de tipo sp^3 .

Conclusiones.

Conclusiones.

Sobre los productos de reacción.

i) El producto de color azul intenso que se forma cuando reaccionan cloranilo, bromanilo o iodanilo con el 2,4-ciclopentadién-1-ilidén trifenilfosfonio en diclorometano es el 2,3,5-trihalo-6-(-3-fosfariliden-ciclopenta-1,4-dienil)-*p*-benzoquinona, y no un complejo molecular de transferencia de carga como se sugiere en la bibliografía.

ii) En la reacción se forma también el correspondiente halohidrato del iluro. El producto permanece en disolución en dicho medio en las condiciones experimentales de trabajo.

Sobre la estequiometría de la reacción.

i) Por cada molécula de tetrahalo-*p*-benzoquinona se consumen dos moléculas de iluro y se obtiene una molécula de 2,3,5-trihalo-6-(-3-fosfariliden-ciclopenta-1,4-dienil)-*p*-benzoquinona y otra de halohidrato, cuando se utiliza diclorometano como disolvente. Es lo que se deduce de los espectros r.m.n. ^1H de mezclas reactivas, de la experiencia de Job-Foster y de los experimentos de extracción.

Sobre el mecanismo de reacción.

i) La reacción del iluro con las tetrahalo-*p*-benzoquinonas es irreversible.

ii) La estructura del producto monosustituido indica que durante la reacción deben romperse dos enlaces: Uno C-H del anillo de cp y otro C-halógeno de la quinona. Asimismo, se forma un nuevo enlace C-C entre las especies citadas.

iii) La reacción presenta dos fases bien diferenciadas en los sistemas estudiados. En la primera fase se forma, rápidamente, el producto monosustituido. El citado producto es inestable en presencia de un gran exceso de iluro por lo que en una etapa posterior, de vida media mucho mayor que la de la etapa de adición, reacciona con una segunda molécula de iluro, proporcionando posiblemente un producto disustituido.

iii) En exceso de iluro el orden de reacción es la unidad para la tetrahalo-*p*-benzoquinona, y complejo para el iluro.

iv) En exceso de iluro la reacción está degenerada a pseudo-primer orden por lo que las curvas de absorbancia en función del tiempo se pudieron analizar con el modelo matemático dado en la ecuación (2.13).

v) En exceso de iluro el valor del coeficiente cinético aparente, k_{obs} ver ecuación (2.13), es independiente de la concentración inicial de haloquinona. Se excluyen por tanto cualquier tipo de etapa autocatalítica en el mecanismo de reacción.

vi) Los coeficientes cinéticos aparentes obtenidos empleando la misma concentración inicial en exceso de iluro e iluro deuterado guardan una relación próxima a la unidad por lo que no puede admitirse que la disociación del enlace C-H, ni otro proceso de transferencia protónica, sean la etapa determinante de la velocidad de reacción.

vii) Se observó que la magnitud de la velocidad de reacción disminuía del fluora-nilo al iodanilo. Puesto que la energía del enlace C-halógeno decrece en este orden, no puede admitirse que la rotura del enlace citado determine la velocidad de reacción.

viii) De las dos últimas conclusiones se deduce, por su exclusión, que la etapa determinante de la reacción es la adición nucleofílica del iluro a la haloquinona.

ix) En exceso de iluro, la variación de k_{obs} en función de la concentración inicial de iluro no es la misma para las tres haloquinonas estudiadas. Este hecho sugiere, lógicamente, que el mecanismo de reacción no será el mismo para los tres sistemas.

x) El conjunto de resultados obtenidos de las experiencias realizadas en exceso de iluro permiten plantear los mecanismos de reacción propuestos en la Figura (4.10). Los tres mecanismos presentan una etapa común consistente en la adición de la quinona al iluro en el que se forma un complejo intermedio de carácter σ . Los mecanismos difieren en la forma en que se elimina, posteriormente, el haluro de hidrógeno. Para el sistema iodanilo-iluro la eliminación es unimolecular (E_1), mientras que para los sistemas bromanilo y cloranilo la eliminación es de tipo bimolecular caracterizada por una transferencia de un haluro de hidrógeno a una segunda molécula de iluro (mecanismos de tipo E_2 y E_1cB). Los mecanismos propuestos para estos últimos sistemas no pueden discernirse claramente con los datos experimentales disponibles de k_{obs} , aunque los resultados obtenidos de las experiencias realizadas en razón estequiométrica sugieren la asignación de una eliminación de tipo E_2 para ambos sistemas.

xi) Las representaciones de Arrhenius permitieron conocer las propiedades termo-dinámicas de activación de la etapa de adición (k_1) para los tres sistemas y de eliminación del ioduro para el sistema iodanilo-iluro (k_3). Las entalpías de activación de la etapa de adición son pequeñas y similares para los tres sistemas. Las entropías de activación son negativas y muy elevadas en valor absoluto, hecho que está de acuerdo con la existencia de un estado de transición polar. En consecuencia, la velocidad de reacción es poco sensible al cambio de temperatura y muy sensible a cualquier cambio que modifique las propiedades dieléctricas del disolvente. Así, la reacción transcurre mucho más lentamente

en benceno (*Rajasingham*) y tolueno (*C.D. Hall*), disolventes menos polares que el diclorometano.

xii) Para el sistema iodanilo:iluro, la energía libre de activación de la etapa de eliminación del ioduro es mayor o igual que la de la etapa de adición por lo que este último proceso es el paso determinante de la velocidad de reacción.

xiii) Se simularon con el programa OPKINE curvas de absorbancia en donde se asignaron diversos valores para los coeficientes cinéticos en el sistema cloranilo-iluro con exceso de cloranilo. Los mejores resultados se obtuvieron suponiendo que la disociación del complejo intermedio σ y del halohidrato de iluro eran lentas.

xiv) Las experiencias realizadas empleando los reactantes en razón estequiométrica se llevaron a cabo para comprobar si era válido suponer que se producía la eliminación del haluro de hidrógeno de forma bimolecular en estas condiciones experimentales. Las curvas de absorbancia se trataron con el algoritmo OPKINE. Se concluyó que el mecanismo E_2 explicaba mejor que el E_1cB las observaciones experimentales. Las propiedades termodinámicas de activación estimadas para la etapa de adición coinciden con las que se dedujeron en las experiencias en exceso de iluro. Se obtuvo que los procesos de eliminación del haluro de hidrógeno desde el complejo σ , (k_3), y la reacción de asociación entre el iluro y el ácido libre, (k_5), procedían muy rápidamente. Asimismo, se comprobó que la disociación del complejo σ en los reactantes, (k_2), y del halohidrato de iluro, (k_4), eran etapas lentas. Los cálculos permitieron estimar el valor de las propiedades termodinámicas de activación para procesos distintos de la adición. Estos procesos presentan una energía de activación prácticamente nula y una entropía muy negativa, por lo que la energía libre de activación tiene como mayor componente ésta última propiedad.

xv) El mecanismo de reacción de las haloquinonas y el iluro transcurre en dos fases. En la primera se produce la adición y en la segunda la eliminación del haluro de hidrógeno. El tránsito de mecanismo de tipo E_1cb o E_2 a E_1 se debe básicamente a dos factores. Por una parte la capacidad electroatrayente de las haloquinonas, y por otra, la energía del enlace carbono-halógeno. Así, el fluoranilo se uniría rápidamente al iluro debido a la alta electrofilia de la molécula. La eliminación posterior se produciría mediante una catálisis básica debido a la energía elevada del enlace C-F. Esta afirmación está en curso de verificación y no debe interpretarse como una conclusión. El iodanilo reaccionaría más lentamente con el iluro debido a la menor electrofilia del compuesto produciéndose la expulsión del iluro de forma unimolecular debido a que la energía del enlace C-I es relativamente baja. Tanto el cloranilo como el bromanilo estarían en una situación intermedia.

xvi) Por último, los cálculos mecanocuánticos corroboran la idea de la existencia de estructuras de tipo σ accesibles energéticamente, por lo que se explica la baja energía de activación de la etapa de adición. Por otra parte, los cálculos AM1 sugieren que el proceso de tipo E_1cB y E_2 están favorecidos frente al proceso E_1 , aunque este último es más probable al pasar del F al I. Los cálculos deben aceptarse con reserva debido a su carácter preliminar y a la mala parametrización del átomo de P según el método citado.

Sobre la aplicación del programa OPKINE.

i) OPKINE ha demostrado ser un algoritmo útil en el tratamiento de problemas cinéticos. Sus principales ventajas son:

(i) Analiza todas las absorbancias sin tener que modificarlas.

(ii) Es capaz de tratar curvas provenientes de experiencias no degeneradas y por lo tanto más “informativas”.

Así, con el programa se ha podido estudiar con éxito los experimentos realizados en razón estequiométrica de reactantes, condiciones experimentales que no pudieron analizarse mediante tratamientos de datos “clásicos”, entendiéndose por clásicos aquellos métodos basados en la aplicación de la hipótesis del estado estacionario, simplificación en el balance de masas y que suponen la existencia de etapas determinantes para la deducción de la ecuación de velocidad.

ii) El programa ha sido útil en la simulación de curvas de absorbancia. Esto permite interpretar de forma cualitativa los resultados obtenidos, o bien diseñar nuevos experimentos a partir de datos obtenidos en experiencias previas.

iii) El programa ha demostrado su utilidad en el análisis de mezclas reactivas en donde absorbe más de un componente y no puede medirse el coeficiente de extinción de todas las especies del sistema.

iv) El algoritmo ha demostrado integrar el sistema de ecuaciones diferenciales con una elevada precisión debido a la incorporación del algoritmo de TAYLOR. Sin embargo, este algoritmo ha demostrado ser sólo moderadamente eficiente frente a problemas “rígidos”. La mejor relación rapidez/exactitud se obtuvo utilizando el algoritmo de Gear.

Apéndice A.
Programa WPOLY.

APENDICE A. PROGRAMA WPOLY.

1. Introducción.

En este apéndice se presenta el programa de ajuste de polinomios utilizado en la Tesis Doctoral. La función de mínimos cuadrados, S , viene dada por la ecuación (a.1),

$$S = \sum_{i=1}^p w_i (y_i - \sum_{k=0}^n a_k x_i^k)^2 \quad (\text{a.1})$$

donde se ha denominado 'y' a la respuesta, 'x' a la variable independiente, a_k a los parámetros ajustables, 'p' es el número de puntos experimentales, 'n' el orden del polinomio y w_i el peso estadístico asociado al punto 'i'. Esta última expresión viene dada por la fórmula:

$$w_i = \frac{N}{\left(s_{y_i}^2 + \left(\frac{dy}{dx} \right)_i^2 s_{x_i}^2 \right)^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{a.2})$$

donde N es el factor de normalización y s es la estimación de la desviación tipo de las variables en el punto 'i'. La derivada de la variable dependiente respecto de la independiente se evalúa según la expresión (a.3):

$$\left(\frac{dy}{dx} \right)_i = \sum_{k=0}^n k a_k x_i^{k-1} \quad (\text{a.3})$$

La expresión (a.3) se indica que para conocer el peso estadístico se deben conocer los parámetros a_k que son, precisamente, los que se desean calcular. En el programa se soluciona el problema aplicando el siguiente algoritmo:

- i) Se anula los valores de la derivada (a.3) en la primera iteración, por lo que los pesos se calculan exclusivamente en función de su componente 'y'.
- ii) Se obtiene la solución del sistema de ecuaciones lineales obtenido de derivar S respecto de cada parámetro a_k . Se consigue así el valor de los parámetros que hacen mínima la función S :
- iii) Se calculan los valores de las derivadas según la ecuación (a.3) en función de los parámetros a_k . Si es la primera vez que realiza esta evaluación, se recomienza la ejecución del algoritmo desde el punto (ii).

iv) Se compara el valor de la función S con el de la iteración anterior. Si difieren entre si en menos de una cantidad prefijada, H , termina el cálculo. En caso contrario se calculan de nuevo los pesos y comienza el cálculo desde el punto (ii).

La evaluación de los parámetros a_k se realiza, en cada iteración, resolviendo el sistema de ecuaciones lineales ya indicado:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial a_j} \right) = 0 \Rightarrow \sum_{i=1}^p w_i y_i x_i^j = \sum_{k=0}^n \left(\sum_{i=1}^p w_i x_i^{k+j} \right) a_k, \quad \forall j \in [0..n] \quad (\text{a.4})$$

ecuación que se puede escribir de forma matricial como:

$$\mathbf{H}\mathbf{a} = \mathbf{g}, \quad \mathbf{g} / g_j = \sum_{i=1}^p w_i y_i x_i^j, \quad \mathbf{H} / h_{jk} = \sum_{i=1}^p w_i x_i^{k+j}, \quad \forall j \in [0..n] \quad (\text{a.5})$$

Finalmente, los errores asociados a los parámetros vienen dados por la siguiente ecuación:

$$s_{a_k} = \sqrt{\frac{h_{kk}^{-1} S}{p - n - 1}} \quad (\text{a.6})$$

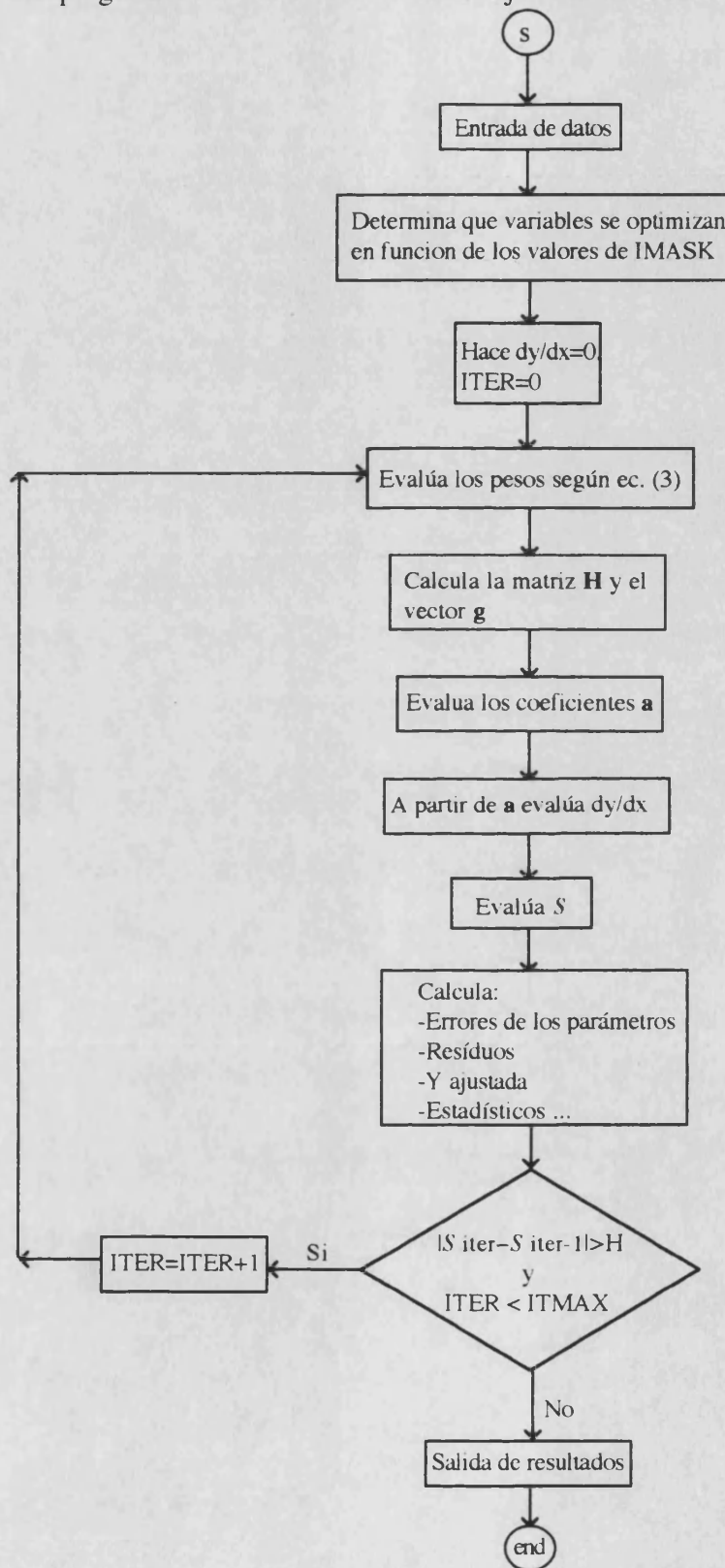
2. Descripción del programa.

Entrada. Por la unidad 4 lee en formato libre los puntos experimentales y los errores a ellos asociados en el orden siguiente: 'valor de x', 'valor error de x', 'valor de y', 'valor del error de y'. Lee en formato libre las siguientes variables desde la unidad 2:

N	Orden del polinomio al que se desea ajustar los datos.
P	Número de puntos experimentales.
H	Diferencia entre dos valores consecutivos de S para finalizar el cálculo.
ITMAX	Número máximo de iteraciones a realizar en cualquier caso.
B(I)	Valor aproximado del coeficiente a_k .
IMASK(I)	Un número entero que toma los valores 0 o 1. En el primer caso el coeficiente a_k se considera constante y en caso contrario variable de la función S .

Salida. El programa proporciona los siguientes datos por la unidad 1: i) El valor de la función y de los coeficientes en cada iteración. ii) Valor de la función de mínimos cuadrados. iii) Valor de la función de mínimos cuadrados pesada (S). iv) Valor del estadístico χ^2 de ajuste y sus grados de libertad. v) Valor de los coeficientes a_k y su error. vi) Para cada punto: el valor de la 'y' ajustada y de la experimental, el valor de la 'x' experi-

mental, el valor del residuo y del peso normalizado. A continuación se da el diagrama de flujo . El listado del programa se da en el disco flexible adjunto a esta Tesis.



Apéndice B.

Ajustes a cocientes de polinomios.

APÉNDICE B. AJUSTES DE COCIENTES DE POLINOMIOS.

1. Introducción.

En el presente apéndice se describen tres programas, QPOLFIT1, QPOLFIT2 y QPOLSX, que ajustan por mínimos cuadrados un conjunto de puntos experimentales a un cociente de polinomios. La diferencia entre los tres programas reside en el método de minimización usado. El primero recurre al Método de Newton-Gauss (Capítulo 3, Sección 3.2.5.3.4), el segundo al método de Newton-Raphson (Capítulo 3, Sección 3.2.5.3.3) y el tercero, mas general, recurre al método Simplex (Capítulo 3, Sección 3.2.5.1.3). Al igual que en el programa WPOLY, el usuario puede fijar que parámetros desea optimizar, admitiendo los tres programas el ajuste ponderado de la función de mínimos cuadrados.

Si el grado del polinomio numerador $Q(x)$ es 'n' y el grado del polinomio denominador $P(x)$ es 'm', el número de parámetros ajustables es 'm+n+2'. Sin embargo, solo es posible el ajuste de 'n+m+1', puesto que siempre es posible elegir uno de ellos de forma arbitraria y dividir numerador y denominador por él sin que varíe el valor del cociente $Q(x)/P(x)$. En consecuencia, durante el proceso de optimización se debe fijar el valor de alguno de los parámetros. Si no se conociera el valor de ninguno, se debe hacer arbitrariamente igual a la unidad alguno de ellos, por ejemplo en parámetro 'k-ésimo', de forma que el significado de los nuevos parámetros sea el cociente entre el antiguo y el elegido.

Los tres programas utilizan los pesos estadísticos definidos por la ecuación (a.2) y resuelven el problema ponderado utilizando la misma estrategia que WPOLY. En este caso, los valores de la derivada de la respuesta teórica 'y' respecto de la variable independiente 'x' viene dada por la ecuación (b.1):

$$\left(\frac{dy}{dx}\right)_i = \frac{\dot{Q}(x)P(x) - Q(x)\dot{P}(x)}{Q(x)^2} \quad (b.1)$$

donde,

$$Q(x) = \sum_{k=0}^n q_k x^k \Rightarrow \dot{Q}(x) = \sum_{k=0}^n k q_k x^{k-1} \quad (b.2)$$

$$P(x) = \sum_{k=0}^m p_k x^k \Rightarrow \dot{P}(x) = \sum_{k=0}^m k p_k x^{k-1} \quad (b.3)$$

La forma de la función de mínimos cuadrados viene dada por la ecuación (b.4). Como se observa, esta expresión S no es lineal respecto del conjunto de parámetros

$\{\mathbf{q}, \mathbf{p}\}$, por lo que el cálculo del mínimo requiere la utilización de alguno de los métodos descritos en la Sección 3.2.5 del Capítulo 3.

$$S = \sum_{i=1}^p w_i F_i^2 = \sum_{i=1}^p w_i \left(y_i - \frac{Q(x_i)}{P(x_i)} \right)^2 \quad (\text{b.4})$$

2. Aplicación de la fórmula de Newton-Gauss a (b.4).

En la mayoría de los problemas cinéticos sólo tienen significado físico aquellos mínimos que poseen un signo determinado. Por otra parte, la magnitud de los coeficientes ajustados suele ser muy dispar. Los programas de la serie QPOL buscan los coeficientes con el signo especificado por el usuario, optimizando su logaritmo natural. Para ello realizan la siguiente transformación:

$$\pm p_k = \pm |p_k| = \pm e^{\ln(|p_k|)} = \pm e^{p_k} \quad (\text{b.5})$$

Este cambio de variable asegura el signo del parámetro y, lo que es más importante, que la búsqueda se lleve a cabo en un espacio escalado. Por economía de notación denominaremos por \mathbf{q} y \mathbf{p} a los vectores \mathbf{q}' y \mathbf{p}' que contienen los logaritmos de los coeficientes. En esta nueva notación, la función de mínimos cuadrados toma la forma:

$$S = \sum_{i=1}^p w_i \left(y_i - \frac{\sum_{k=0}^n e^{q_k} x_i^k}{\sum_{k=0}^m e^{p_k} x_i^k} \right)^2 \quad (\text{b.6})$$

Si denominamos \mathbf{z} a los vectores \mathbf{q} y \mathbf{p} yuxtapuestos ($\mathbf{z} = \{\mathbf{q}, \mathbf{p}\}$) la fórmula de Newton-Gauss indica que el nuevo vector \mathbf{z} obtenido en la iteración 'k+1' se relaciona con el obtenido en la iteración 'k' mediante la expresión:

$$\mathbf{z}_{k+1} = \mathbf{z}_k - \frac{1}{2} \mathbf{H}_k^{-1} \mathbf{g}_k, \quad \mathbf{H} / h_{rs} = \sum_{i=1}^p w_i \left(\frac{\partial F_i}{\partial z_r} \right) \left(\frac{\partial F_i}{\partial z_s} \right), \quad \mathbf{g} / g_r = \sum_{i=1}^p w_i F_i \left(\frac{\partial F_i}{\partial z_r} \right) \quad (\text{b.7})$$

El conjunto de expresiones (b.7) requiere que se calculen las derivadas de los residuos, F , respecto de los elementos de \mathbf{z} . En función que z_k pertenezca a la zona \mathbf{q} -elementos '0' a 'n'- o \mathbf{p} -elementos 'n+1' a 'n+m+2'- del vector las citadas derivadas valdrán:

$$\left(\frac{\partial F_i}{\partial z_j}\right) = -\frac{x_i^j e^{z_j}}{P(x_i)}, \quad \text{si } j \leq n \quad (\text{b.8})$$

$$\left(\frac{\partial F_i}{\partial z_j}\right) = \frac{Q(x)}{P(x)} \frac{x_i^{j-n-1} e^{z_j}}{P(x_i)}, \quad \text{si } j > n \quad (\text{b.9})$$

Las ecuaciones (b.6,8-9) permiten expresar \mathbf{z} , \mathbf{g} , y \mathbf{H} en función de cantidades conocidas por lo que la fórmula de Newton-Gauss queda en forma operativa.

4. Aplicación de la fórmula de Newton-Raphson a (b.4).

La fórmula de Newton-Gauss, funciona relativamente bien en las proximidades del mínimo. Si los parámetros son absolutamente desconocidos posiblemente se comience la búsqueda en un punto alejado del mismo, por lo que es mejor utilizar algoritmos que aproximen mejor la curvatura de la superficie. La extensión mas sencilla del método anterior es la fórmula de Newton-Raphson. Como en el caso anterior se obtiene una fórmula recurrente, ver Sección 3.2.5.3 Capítulo 2, análoga a ecuación (b.7):

$$\mathbf{z}_{k+1} = \mathbf{z}_k - \frac{1}{2} \mathbf{H}_k^{-1} \mathbf{g}_k \quad (\text{b.10})$$

El significado de \mathbf{g} , el vector gradiente, es el que se dio en (b.7). El significado de la matriz \mathbf{H} , la matriz hessiana, es el dado por la ecuación (b.11):

$$\mathbf{H} / h_{rs} = 2 \sum_{i=1}^p w_i \left(\frac{\partial F_i}{\partial z_r}\right) \left(\frac{\partial F_i}{\partial z_s}\right) + 2 \sum_{i=1}^p w_i F_i \left(\frac{\partial^2 F_i}{\partial z_r \partial z_r}\right) \quad (\text{b.11})$$

En (b.11) todas las cantidades son conocidas excepto la derivada parcial segunda. El valor de esta en función del parámetro z_j es:

$$\left(\frac{\partial^2 F_i}{\partial z_r \partial z_s}\right) = -\frac{x_i^s e^{z_s} \delta_{rs}}{P(x_i)}, \quad \text{si } r \text{ y } s \leq n \quad (\text{b.12})$$

$$\left(\frac{\partial^2 F_i}{\partial z_r \partial z_s}\right) = -\frac{x_i^{s+r-n-1} e^{(z_s+z_r)}}{P^2(x_i)}, \quad \text{si } r \leq n \text{ y } s > n \text{ o } r > n \text{ y } s \leq n \quad (\text{b.13})$$

$$\left(\frac{\partial^2 F_i}{\partial z_r \partial z_s}\right) = \frac{Q(x_i)}{P^2(x_i)} e^{z_s} x_i^{s-n-1} \left(\delta_{rs} - \frac{2}{z_s} e^{z_r} x_i^{r-n-1}\right) \quad \text{si } r > n \text{ y } s > n \quad (\text{b.14})$$

Las relaciones (b.6,8-9) y (b.11-14) hacen operativa la fórmula iterativa de Newton-Raphson. Obsérvese que esta es muy similar a la fórmula de Newton-Gauss. De

hecho la fórmula citada es una aproximación de “primer orden”- que solo necesita evaluar derivadas primeras- de la fórmula de Newton-Raphson.

4. Aplicación del método Simplex a la expresión (b.4).

Puesto que el método Simplex es un método de búsqueda directa, no necesita evaluar ninguna clase de derivadas. La función se calcula a partir de la expresión (b.6). El método es mas seguro que los anteriores pues carece de los inconvenientes de la inversión de la matriz **H**. Los detalles del algoritmo Simplex se pueden obtener en la Sección 3.2.5.1.3. del Capítulo 2.

5. Descripción de los programas .

Los programas QPOLFIT1, QPOLFIT2 y QPOLSX son muy similares. Todos tienen la misma estructura de cálculo, difiriendo los dos primeros solamente en la forma de evaluar la matriz **H**. Los tres tienen idénticas entradas y salidas.

Entrada. Por la unidad 9 se leen los valores de ‘x’, ‘error de x’, ‘y’ y ‘error de y’ en el orden especificado en formato libre. Por la unidad 8 se leen los siguientes valores también en formato libre:

NPUNT	Número de puntos experimentales.
N	Orden del polinomio numerador $P(x)$.
M	Orden del polinomio denominador $Q(x)$.
ITMAX	Número máximo de iteraciones que se deben ejecutar en el caso que no se alcance del valor mínimo prefijado de la función de mínimos cuadrados.
IMAX	Número máximo de iteraciones que se deben ejecutar en el caso que la serie de los mínimos de S que se generan con pesos diferentes no converja.
EPS	Valor máximo que se desea de la función S en una minimización.
EPS2	Criterio de convergencia de la serie de valores de S mínimos al variar los pesos.
P(I)	Valor del coeficiente z_i .
IMASK(I)	Valor entero, ‘0’ ó ‘1’, que indica si se debe considerar el parámetro z_i en la optimización.

Salida. La salida de los programas es la misma e igual a la proporcionada por WPOLY descrita en el apéndice A, salvo que esta se obtiene desde la Unidad 10.

A continuación se muestra el diagrama de flujo general de los programas. En primer lugar se muestra el diagrama de flujo de QPOLFIT1 y QPOLFIT2. En la siguiente página se muestra el diagrama de flujo de QPOLSX

Apéndice B. Ajuste de un cociente de polinomios.

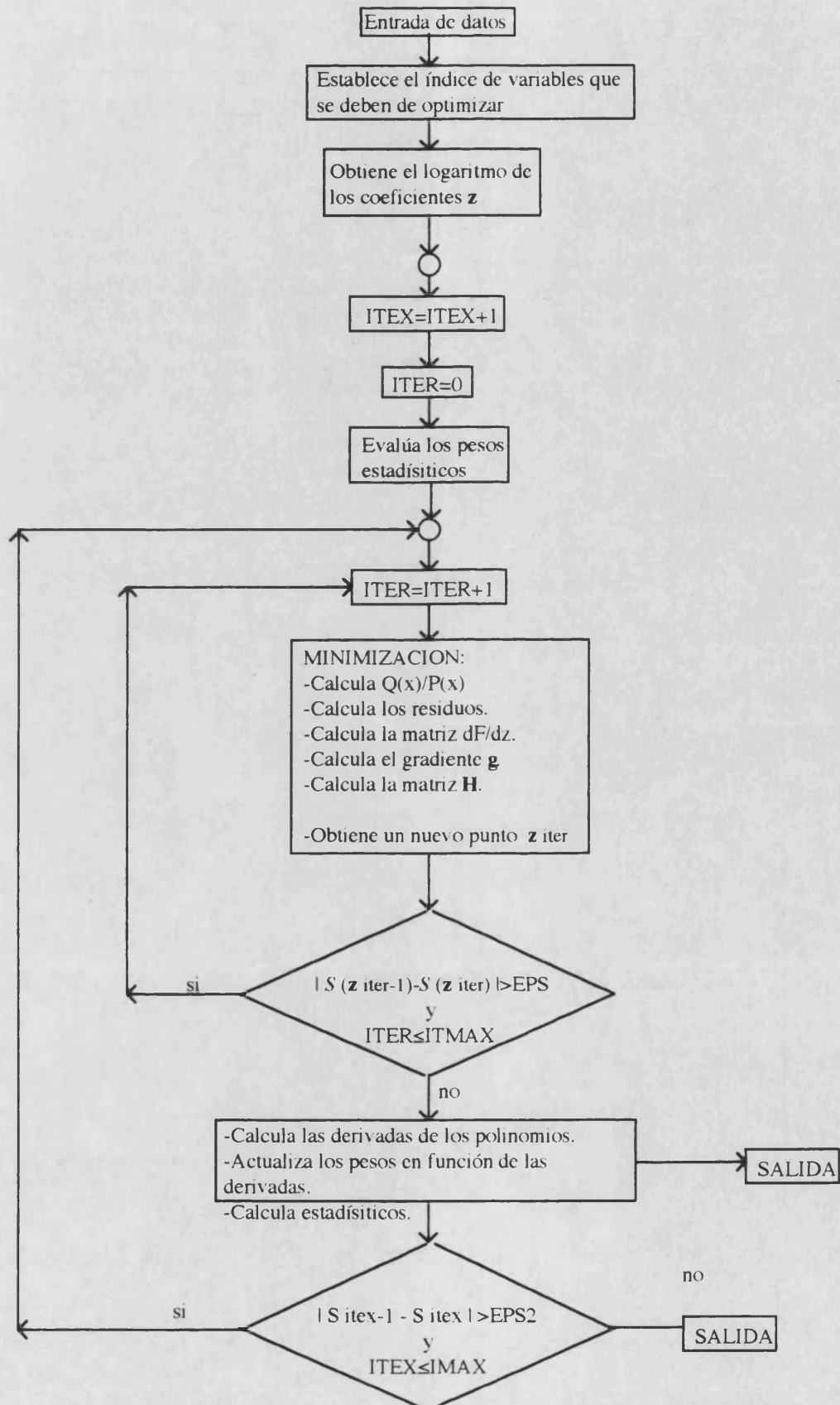


Diagrama de flujo del programa QPOLFIT1 y QPOLFIT2

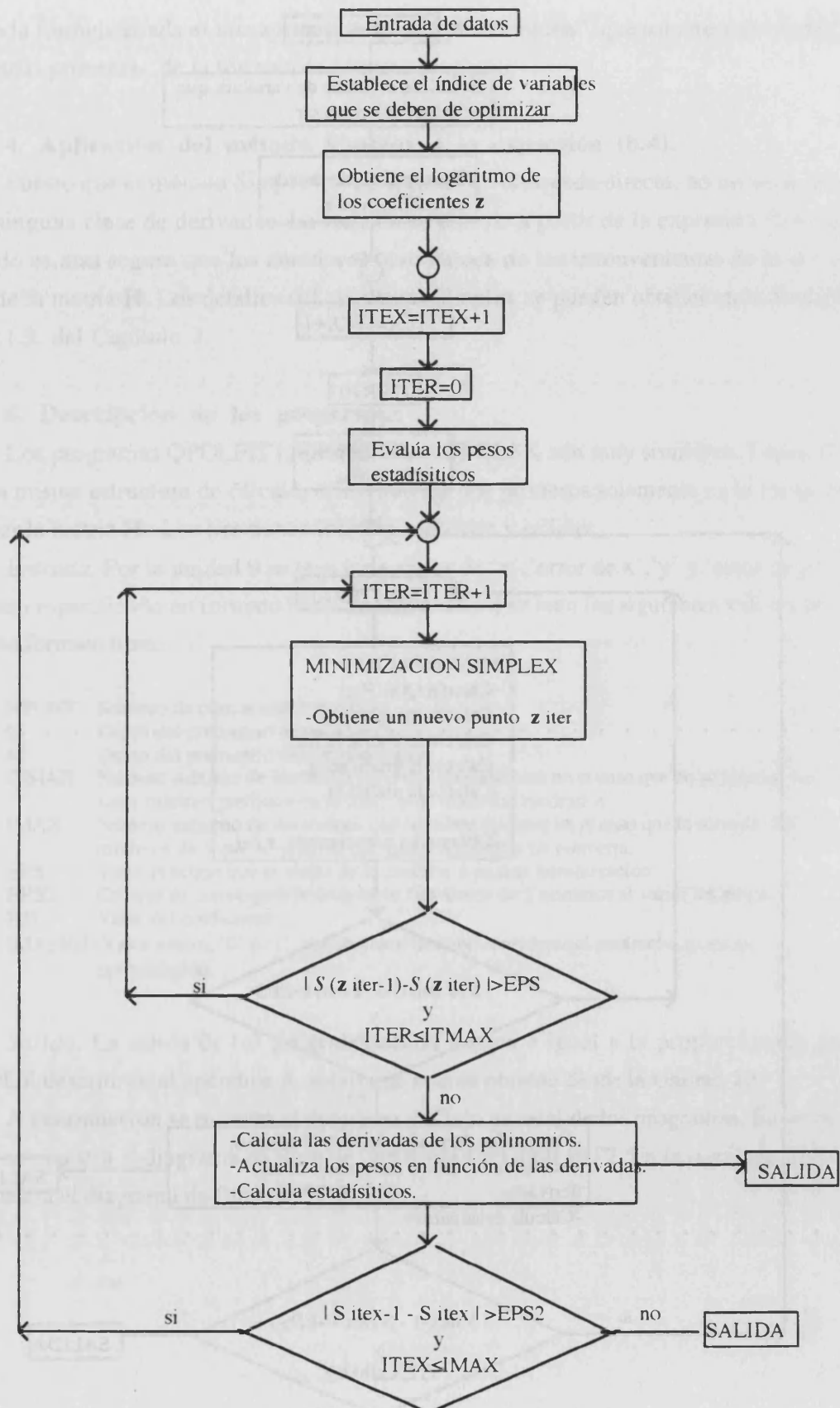


Diagrama de flujo del programa QPOLSX

Apéndice C.
Programa OPKINE.

APENDICE C. PROGRAMA OPKINE.

1. Introducción.

El programa empezó a desarrollarse en Septiembre de 1988, publicándose su versión 1.0 en 1991¹¹. Esta primera versión no resolvía satisfactoriamente el problema del comportamiento “rígido” de algunos sistemas de ecuaciones diferenciales debido, principalmente, a la ineficacia del algoritmo de Runge-Kutta-Felhberg que incorporaba. Sin embargo, esta versión solucionaba la mayoría de problemas que se presentan en Análisis Cinético Diferencial.

Puesto que deseabamos que OPKINE fuera útil en el campo de la Cinética Química desarrollamos la versión 2 que se describe en el apéndice. La principal diferencia entre ambas versiones estriba en que la segunda incorpora un algoritmo de Taylor general de orden ‘n’ y paso variable, que ha demostrado ser útil en problemas rígidos o moderadamente rígidos. Por otra parte, durante el periodo de pruebas de la versión 1 se comprobó la ineficacia de los algoritmos de Newton-Gauss y de Marquadt en la optimización de la función de mínimos cuadrados, siendo siempre mas efectivo el algoritmo de Davidon-Fletcher y Powell. En consecuencia, se eliminó del programa aquellas subrutinas que hacían referencia a los primeros métodos citados. Además, se incorporó la rutina de búsqueda directa de Rosenbrock, que hasta la fecha, ha demostrado ser el método de búsqueda sin gradientes mas eficaz.

En la actualidad hemos modificado la versión 2 de OPKINE para permitirle la resolución de problemas fuertemente rígidos y multirespuesta. Para ello se ha desarrollado el algoritmo SAT y se ha incorporado el integrador de Gear. Por otra se ha aumentado la “robustez” del optimizador añadiendo el método de búsqueda BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno). Quizá, la mejora mas importante ha sido la incorporación de un algoritmo para el estudio de sistemas que presentan varias respuestas simultáneas, como pueden ser los datos obtenidos de experimentos realizados con un espectrofotómetro del tipo “diode array”.

En el presente apéndice se describe la organización de la versión 2 programa, su entrada y su salida. Asimismo, se da el listado del procedimiento principal. La descripción de los modelos teóricos utilizados, algoritmos de integración, función de mínimos cuadrados minimizada y algoritmos de optimización, se describieron con detalle en la Sección 3 del Capítulo 2.

2. Organización del programa.

2.1. Main.

El procedimiento principal se encarga de la entrada de datos, del cálculo de pesos y estadísticos, del control de la optimización, y de la salida de resultados. En el Esquema (c.1) se muestra el diagrama de flujo del procedimiento.

2.2. Subrutinas.

A continuación se listan las principales subrutinas que utiliza el programa cuyo objeto es la integración del sistema de ecuaciones diferenciales y la obtención del mínimo de la suma de cuadrados:

- * KINETI: Integra el sistema de ecuaciones diferenciales que definen el modelo mediante el método de Runge-Kutta-Fehlberg descrito en la Sección 3.2.4.2.2 del Capítulo 3.
- * KINETI1: Integra el sistema de ecuaciones diferenciales utilizando el algoritmo de Taylor de orden y paso variable descrito en la Sección 3.2.4.2.1 del Capítulo 3.
- * KINETI2: Integra el sistema de ecuaciones diferenciales utilizando el algoritmo de Gear.
- * CHIFUN: Calcula la función de mínimos cuadrados S .
- * WROSK: Calcula la matriz de primeras derivadas de los residuos respecto de los logaritmos decimales de los coeficientes cinéticos, concentraciones iniciales y coeficientes de extinción molar.
- * SMPLEX: Efectúa una búsqueda del mínimo de la función de mínimos cuadrados de tipo Simplex, descrita en la Sección 3.2.5.1.3 del Capítulo 3.
- * DFPOPT: Efectúa una búsqueda de tipo Davidon, Fletcher y Powell del mínimo de S . Ver Sección 3.2.5.3.7 del Capítulo 3.
- * BFGS: Efectúa una búsqueda mediante el algoritmo de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno
- * RSNBROK: Efectúa una búsqueda utilizando el algoritmo de Rosenbrock según como se indica en la Sección 3.2.5.1.1 del Capítulo 3.
- * SEED: Efectúa una búsqueda utilizando el algoritmo "random walk" (paseo aleatorio) descrito en la Sección 3.2.5.1.2 del Capítulo 3.

OPKINE viene provisto de una serie de rutinas de álgebra de matrices que lo hacen independiente de las librerías matemáticas existentes en el sistema del usuario. Donde ha sido posible se ha insertado la subrutina en el código de la subrutina principal con objeto de acelerar el proceso de cálculo. Estas subrutinas son:

- * FACT: Calcula el factorial de un número entero.
- * MATMUL: Multiplica matrices cuadradas.
- * MATINV: Invierte matrices por el método de reducción de Gauss.
- * MATPRO: Multiplica una matriz por un vector.
- * MATOUT: Imprime una matriz de números real.
- * IMOUT: Imprime una matriz de números enteros.

El programa realiza una serie de llamadas al sistema operativo AX/VM que pueden ser anuladas o substituídas. Estas son:

- * CPUTIME(CPU,ICODE): Obtiene el tiempo de CPU consumido desde el comienzo de la ejecución del programa y lo almacena en la variable REAL*8 CPU. El programa controla el tiempo que gasta en cada rutina de optimización. Es útil conocer estos tiempos para diseñar las rutas de optimización. Si se suprime los tiempos calculados no son significativos.
- * XUFLOW(0): Evita que el sistema operativo lleve a cabo alguna acción cada vez que se produzca un error de "underflow" con el consiguiente ahorro de tiempo de CPU.

OPKINE realiza llamadas a la librería matemática ESSL:

- * DNRAND: Obtiene un vector cuyos elementos son números aleatorios distribuídos normalmente de media cero y desviación típica la unidad. Si se elimina esta rutina no funcionará la búsquedas de tipo Monte-Carlo. Si no se dispone de la librería ESSL debe substituirse por alguna rutina que realice la misma tarea.

* DSPEV: Diagonaliza una matriz. Si no se dispone de esta subrutina u otra que realice la misma tarea, no es posible llevar a cabo análisis de respuestas múltiples.

* DGEICD: Calcula el determinante de una matriz. Se hacen los mismos comentarios que con la subrutina anterior.

La última versión de OPKINE realiza llamadas a la librería matemática HARTWELL. Las llamadas sólo se ejecutan si se desea utilizar el método de Gear. En versiones anteriores incorporaba el código desarrollado por el propio Gear y publicado en su libro "Numerical Value Problems in Ordinary Differential Equations", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.Jersey, 1971.

2.3 Descripción del sistema de archivos.

OPKINE utiliza las unidades: 5,6,8,9,10,11, y 12. La información recibida o emitida por cada una de ellas es:

* UNIDAD 5: Utilizada para la entrada de los parámetros que definen las condiciones iniciales, la ruta de optimización, y los mecanismos.

* UNIDAD 6: Utilizada para la salida de los resultados finales de la optimización.

* UNIDAD 8: Utilizada para la salida de curvas A(t) experimentales y ajustadas, residuos obtenidos y pesos utilizados. La salida es útil cuando se piensa en dibujarlas.

* UNIDAD 9: Utilizada para la salida de las incidencias del proceso de optimización. Es útil en caso de funcionamiento anómalo del programa.

* UNIDAD 10: Utilizada para la salida de curvas de concentración vs tiempo calculadas.

* UNIDAD 11: De ella se leen los datos experimentales correspondientes a las curvas de la línea base.

* UNIDAD 12: De ella se leen las curvas de absorbancia y el vector de tiempos.

Si se implementa el programa en un sistema operativo que necesita abrir los archivos de entrada/salida mediante la sentencia OPEN, OPKINE le proporciona estas sentencias (comentadas). Concretamente se inicializan los archivos OPKDAT(5), OPKRES (6), OPKAMC (8), OPKINF (9), OPKCMC (10), OPKCOR (11) Y OPKBAS (12).

2.4. Descripción de la entrada.

La entrada de los parámetros que rigen la optimización, se lleva a cabo por la unidad 5. El formato de lectura es libre excepto para las cadenas de caracteres. En el archivo de entrada deben encontrarse las siguientes líneas:

*** Línea 1: TITULO.**

Comentario sobre el trabajo a realizar. Se lee el registro en formato A80.

*** Línea 2: CNTRL.**

Debe entrarse una secuencia, como máximo de 15 de caracteres, en mayúsculas, cuyo último carácter debe de ser '*'. La variable CNTRL especifica la ruta de optimización. El programa lee secuencialmente cada carácter de la cadena, lo asocia

a un algoritmo de optimización y lo ejecuta. Los códigos permitidos son A,B,C,D,E. Su significado se da a continuación:

- A : Efectúa una búsqueda de Monte-Carlo.
- B : Efectúa una búsqueda mediante el algoritmo Simplex
- C : Efectúa una búsqueda por el método de Rosenbrock
- D : Efectúa una búsqueda de gradiente por el método de Davidón, Fletcher y Powell.
- E : Efectúa una búsqueda mediante el algoritmo BFGS.

Se ignora cualquier otro tipo de caracteres. El carácter '*' indica fin de proceso, por lo que todos los caracteres que le sigan no son interpretados.

*** Línea 3: NESP,NPROC,NTEM,NCURV,IPESO, ICOR, IWRSK, DWRSK, EPS0.**

Todos los parámetros leídos son INTEGER a excepción de DRWROSK y EPS0 que son REAL*8. Su significado es el siguiente:

- NESP: Número de especies químicas consideradas en el modelo cinético.
- NPROC: Número de etapas elementales consideradas por el modelo.
- NCURV: Número de curvas A(t) que se entran por el archivo leído en la unidad 12.
- IPESO: Indica la utilización de pesos. Los valores permitidos son 0,1,2, y 3. Si se especifica '0' no se aplican pesos ($w_k=1$). Si se especifica '1' Los pesos se evalúan según la ecuación (c.1), si '2' según (c.2) y si '3' según la ecuación general (a.2).
- ICOR: Especifica si se deben corregir las curvas A(t) por una línea base entrada por la unidad 11. Si se especifica ICOR=0 no se efectúa corrección y no se leen datos por la unidad. Si se especifica ICOR=1, se leen NCURV+1 curvas.
- IWRSK y DWRSK: Son respectivamente los parámetros 'm' y 'h' utilizados para evaluar el gradiente. Se recomienda utilizar la interpolación de las derivadas con m=3 términos y un espaciado $h=10^{-3}$.
- EPS0: Valor estimado de la función de mínimos cuadrados en el mínimo.

$$w_k = \frac{N}{A_k} \tag{c.1}$$

$$w_k = \frac{N}{s_{A_k}} \tag{c.2}$$

$$A'_i = A_i - \langle A_c \rangle_i \tag{c.3}$$

*** Línea 4: DPREC,IDCICLO.**

- DPREC es REAL*8. El resto INTEGER. Su significado es:
DPREC : Es el criterio de finalización del método de optimización de Davidon, Fletcher y Powell. El algoritmo finaliza cuando la corrección calculada para el gradiente de S es menor que DPREC. Se recomienda DPREC en el rango 10^{-4} a 10^{-6} .
- IDCICLO: Indica que el algoritmo general debe finalizar obligatoriamente después de IGICLO iteraciones.

*** Línea 5: SPREC,ISCICLO.**

Las variables son REAL*8 e INTEGER respectivamente. Como en la línea anterior son los criterios de finalización, en este caso del algoritmo Simplex. SPREC es la desviación tipo del valor de S en los vértices del Simplex. ISCICLO es el número

de iteraciones máximo que se puede llevar a cabo durante la ejecución del algoritmo.

*** Línea 6: RPREC, IRPREC.**

Id. que en el caso anterior. Las variables marcan la precisión en el valor de S y número máximo de ciclos, del algoritmo de Rosenbrock.

*** Línea 7: TH, TM, EST.**

Las variables son todas REAL *8. TH y TM modifican el valor del vector de tiempos leídos en la unidad 12, según la expresión (c.5):

$$t'_k = (t_k - TH) * TM \quad (c.5)$$

Si no se desea efectuar corrección alguna debe especificarse TH=0, TM=1. EST es el error tipo asociado a cada tiempo. Se utiliza, si se especifica, en el cálculo de pesos estadísticos normalizados.

*** Línea 8: TOL, INTEGRA**

Todas las variables son REAL*8. Estos parámetros configuran el integrador de ecuaciones diferenciales.

INTEGRA: Si integra es igual a '1' se utiliza el algoritmo de RKF en la integración del sistema de ecuaciones diferenciales, si es igual a '2' se emplea el método de Taylor, y por último, si es igual a '3' el de Gear.

TOL: Es la precisión exigida en la evaluación de los grados de avance. Si INTEGRA=1, debe cumplirse que las soluciones RKF de 4º y 5º orden satisfagan la ecuación (c.6). Se recomienda un valor de TOL=10⁻⁴. Si INTEGRA=2 o 3 entonces TOL es el error de truncamiento exigido en la evaluación del grado de avance. Su logaritmo decimal es, aproximadamente, el número de cifras decimales exactas de la solución.

$$1 - TOL < \frac{\zeta_{ik}(\text{ord}.5^{\circ})}{\zeta_{ik}(\text{ord}.4^{\circ})} < 1 + TOL \quad (c.6)$$

*** Líneas 9 a NESP+9: Matriz ν**

Se especifica la matriz de coeficientes estequiométricos. La fila genérica 's' contiene los coeficientes estequiométricos de la especie química 's'. en todas las etapas elementales en que participa. Si no participa en la etapa genérica 'r', debe escribirse $\nu_{sr} = 0$. Los coeficientes positivos se consideran como productos y los negativos como reactivos .

*** Líneas NESP+10 a NESP+NPROC+10: Matriz β .**

En este rango de líneas se suministra la matriz de molecularidades por filas. Cada fila genérica 's' contiene la molecularidad del proceso 's' respecto de la especie 'r'. Si la especie 'r' no participa en el proceso 's' debe de especificarse $\beta_{sr} = 0$.

*** Líneas NESP+NPROC+11 a NESP+2*NPROC+11: Vectores P,OPT.**

Se escriben NPROC líneas , cada una con dos campos. El primero es el coeficiente de velocidad de la etapa 'i', (P(I)) y el segundo un vector máscara cuyos valores, 0 ó 1, indican si se debe optimizar (OPT(I)=1) o no (OPT(I)=0) el parámetro P(I).

*** Líneas NESP+2*NPROC+12 a 2*(NESP+NPROC)+12: Vectores P,OPT**

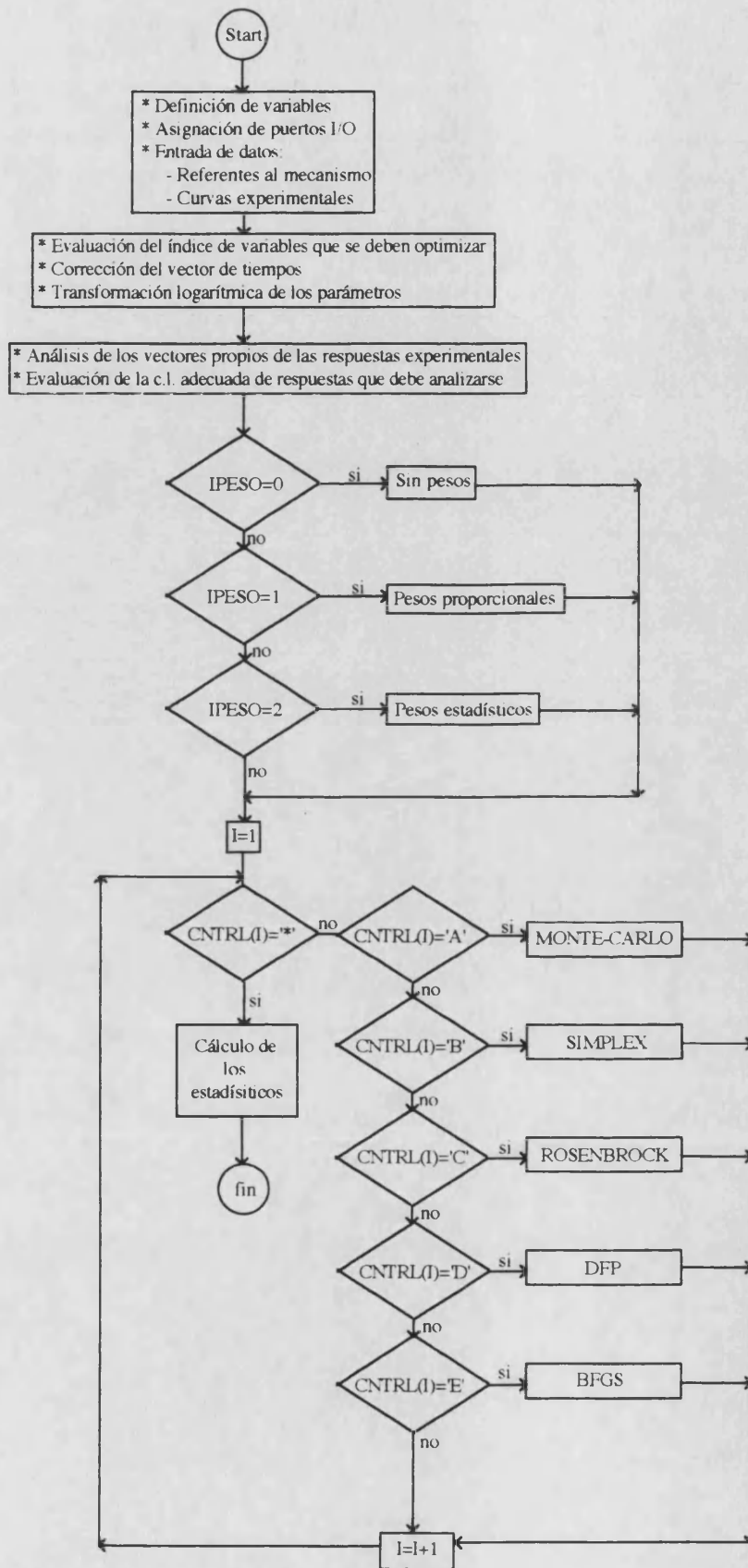
Igual que en el caso anterior, solamente que ahora deben introducirse en el vector P las concentraciones iniciales de todas las especies que intervienen en el modelo. Nótese que estas también pueden optimizarse.

*** Líneas 2*(NESP+NPROC)+13 a 3*NESP+ 2*NPROC+13: Vectores P,OPT**

Igual que en el caso anterior, solamente que ahora deben introducirse en el vector P los coeficientes de proporcionalidad señal/concentración de todas las especies que intervienen en el modelo. En cada línea se deben especificar tantos pares (P(I),OPT(I)) como respuestas se hayan leído por la unidad 12. Debe introducirse una línea por cada especie.

*** Línea 3*NESP+ 2*NPROC+14 :Ultimos elemento de los vectores P y OPT.**

Esta línea contiene el valor de la contribución a la señal del medio. La estructura de la línea es idéntica a las anteriores. Estos parámetros también son optimizables.



Apéndice D.

Tablas.

APENDICE D. TABLAS.

Tabla 3.15a. Concentraciones iniciales de iluro en experiencias con exceso de iluro. Correactivo : cloranilo.

	Temperatura /K	308.2				
	[Y] _∞ x10 ⁴ / M	1.982±0.006				
	<A _∞ >	0.288±0.004				
	A _∞	f	γ	[Y] _{oi} x10 ⁴ /M	[Y] _i x10 ⁴ /M	1/[Y] _i /M ⁻¹
c11	0.2912±0.0006	0.414±0.001	0.506±0.006	8.20±0.03	4.05±0.05	2470±30
	0.2854±0.0005				4.13±0.05	2420±30
	0.2847±0.0006				4.14±0.05	2410±30
	0.2894±0.0004				4.08±0.05	2450±30
	0.2927±0.0006				4.03±0.06	2480±30
c16	0.2910±0.0003		0.505±0.006		4.05±0.05	2460±30
c21	0.2861±0.0006	0.512±0.001	0.497±0.006	10.15±0.04	5.11±0.07	1960±25
	0.2854±0.0002				5.12±0.07	1950±25
	0.2896±0.0005				5.04±0.07	1980±30
	0.2827±0.0005				5.17±0.07	1930±25
c25	0.2847±0.0004		0.494±0.006		5.13±0.07	1949±25
c31	0.2823±0.0004	0.610±0.001	0.490±0.006	12.08±0.04	6.16±0.08	1620±20
	0.2840±0.0004				6.12±0.08	1630±20
	0.2832±0.0004				6.14±0.08	1630±30
	0.2898±0.0004				6.00±0.08	1670±20
	0.2912±0.0003				5.97±0.08	1670±20
c36	0.2941±0.0003		0.511±0.006		5.91±0.08	1690±20
c41	0.2906±0.0006	0.705±0.001	0.504±0.006	13.97±0.05	6.92±0.09	1445±20
	0.2876±0.0004				6.99±0.09	1430±20
	0.2866±0.0005				7.02±0.09	1425±20
	0.2873±0.0004				7.00±0.09	1430±20
	0.2810±0.0004				7.15±0.09	1400±20
c46	0.2904±0.0005		0.504±0.006		6.92±0.09	1440±20
c51	0.2859±0.0005	0.813±0.001	0.4964±0.006	16.11±0.06	8.1±0.1	1230±20
	0.2842±0.0005				8.2±0.1	1225±15
	0.2953±0.0006				7.8±0.1	1270±20
	0.2893±0.0005				8.0±0.1	1250±20
	0.2878±0.0006				8.0±0.1	1240±20
c56	0.2932±0.0003		0.509±0.006		7.9±0.1	1264±20
c61	0.2894±0.0006	1.000±0.000	0.502±0.006	19.82±0.06	9.8±0.1	1014±15
	0.2832±0.0006				10.1±0.1	990±15
	0.2904±0.0005				9.8±0.1	1018±15
	0.2894±0.0006				9.9±0.1	1014±15
c65	0.2910±0.0005		0.505±0.006		9.8±0.1	1020±15

Tabla 3.15a .(continuación)

		Temperatura /K	303.2						
		[Y] _∞ x10 ⁴ / M	2.044±0.006						
		<A _∞ >	0.209±0.005						
1	A _∞	f	γ	[Y] _{oi} x10 ⁴ /M	[Y] _{li} x10 ⁴ /M	1/[Y] _{li} /M			
c11	0.2104±0.0011	0.4000±0.0006	0.500±0.013	8.17±0.03	4.1±0.1	2460±70			
	0.2150±0.0005						0.510±0.013	4.0±0.1	2520±70
	0.2130±0.0008						0.510±0.013	4.0±0.1	2500±70
	0.2164±0.0006						0.520±0.013	3.9±0.1	2540±70
c15	0.2216±0.0011		0.530±0.014		3.8±0.1	2600±80			
c21	0.2125±0.0008	0.4500±0.0006	0.510±0.013	9.20±0.03	4.5±0.1	2210±60			
	0.2131±0.0006						0.510±0.013	4.5±0.1	2220±60
	0.2183±0.0007						0.520±0.014	4.4±0.1	2280±70
	0.2109±0.0006						0.500±0.013	4.6±0.1	2200±60
c25	0.2041±0.0006		0.490±0.013		4.7±0.1	2130±50			
c31	0.2080±0.0007	0.5000±0.0006	0.500±0.013	10.20±0.03	5.1±0.1	1950±50			
	0.2127±0.0010						0.510±0.013	5.0±0.1	2000±50
	0.2000±0.0009						0.480±0.013	5.3±0.1	1880±50
	0.2056±0.0008						0.490±0.013	5.2±0.1	1930±50
c35	0.2038±0.0009		0.490±0.013		5.2±0.1	1910±50			
c41	0.2050±0.0005	0.6000±0.0006	0.490±0.013	12.3±0.04	6.2±0.2	1600±40			
	0.2092±0.0007						0.500±0.013	6.1±0.2	1630±40
	0.2000±0.0009						0.480±0.013	6.4±0.2	1560±40
	0.2071±0.0006						0.500±0.013	6.2±0.2	1620±40
c45	0.2142±0.0008		0.510±0.013		6.0±0.2	1670±50			
c51	0.2081±0.0008	0.8000±0.0006	0.500±0.013	16.3±0.05	8.2±0.2	1220±30			
	0.2130±0.0004						0.510±0.013	8.0±0.2	1250±30
	0.2120±0.0006						0.510±0.013	8.1±0.2	1240±30
	0.2075±0.0005						0.500±0.013	8.2±0.2	1220±30
	0.2099±0.0009						0.500±0.013	8.1±0.2	1230±30
c56	0.2034±0.0009		0.490±0.002		8.4±0.2	1190±30			
c61	0.2004±0.0006	1.0000±0.0000	0.480±0.012	20.4±0.07	11.0±0.3	940±20			
	0.2071±0.0050						0.500±0.018	10.0±0.4	970±30
	0.2044±0.0009						0.490±0.013	10.0±0.3	960±25
	0.2027±0.0009						0.480±0.013	11.0±0.3	950±25
c65	0.2103±0.0006		0.500±0.013		10.0±0.3	980±30			

Tabla 3.15a. (continuación)

	Temperatura /K					
	298.2					
	[Y] _∞ x10 ⁴ / M	2.044±0.006				
	<A _∞ >	0.212±0.005				
	A _∞	f	γ	[Y] _{oi} x10 ⁴ /M	[Y] _i x10 ⁴ /M	1/[Y] _i /M ⁻¹
c11	0.2093±0.0009	0.4050±0.0010	0.494±0.012	8.28±0.03	4.2±0.1	2390±60
	0.2135±0.0011		0.504±0.012		4.1±0.1	2440±60
	0.2086±0.0006		0.493±0.012		4.2±0.1	2380±60
	0.2089±0.0007		0.493±0.012		4.2±0.1	2390±60
	0.2030±0.0006		0.479±0.012		4.3±0.1	2320±50
c16	0.2075±0.0007		0.490±0.012		4.2±0.2	2370±60
c21	0.2097±0.0007	0.4608±0.0005	0.495±0.012	9.42±0.03	4.8±0.1	2100±50
	0.2052±0.0008		0.485±0.012		4.9±0.1	2060±50
	0.2154±0.0008		0.509±0.012		4.6±0.1	2160±50
	0.2127±0.0011		0.502±0.012		4.7±0.1	2130±50
	0.2166±0.0007		0.512±0.012		4.6±0.1	2170±50
c26	0.2091±0.0008		0.494±0.012		4.8±0.1	2100±50
c31	0.2059±0.0006	0.5034±0.0006	0.486±0.012	10.3±0.03	5.3±0.1	1890±40
	0.2133±0.0008		0.504±0.012		5.1±0.1	1960±50
	0.2165±0.0006		0.511±0.012		5.0±0.1	1990±50
	0.2095±0.0009		0.495±0.012		5.2±0.1	1920±50
	0.2193±0.0007		0.518±0.012		5.0±0.1	2020±50
c36	0.2210±0.0007		0.522±0.013		4.9±0.1	2030±50
c41	0.2091±0.0007	0.6040±0.0005	0.494±0.012	12.3±0.04	6.2±0.1	1600±40
	0.2162±0.0006		0.511±0.012		6.0±0.2	1660±40
	0.2152±0.0008		0.508±0.012		6.1±0.2	1650±40
	0.2136±0.0007		0.504±0.012		6.1±0.2	1630±40
	0.2119±0.0007		0.500±0.012		6.2±0.2	1620±40
c46	0.2126±0.0004		0.502±0.012		6.1±0.1	1630±40
c51	0.2146±0.0008	0.8131±0.0007	0.507±0.012	16.6±0.05	8.2±0.2	1220±30
	0.2159±0.0007		0.510±0.012		8.1±0.2	1230±30
	0.2117±0.0004		0.500±0.012		8.3±0.2	1200±30
	0.2189±0.0008		0.517±0.012		8.0±0.2	1250±30
	0.2186±0.0007		0.516±0.012		8.0±0.2	1240±30
c56	0.2082±0.0007		0.492±0.002		8.4±0.4	1180±30
c61	0.2015±0.0008	1.0000±0.0000	0.476±0.011	20.4±0.06	11.0±0.2	930±20
	0.2134±0.0006		0.504±0.012		10.0±0.2	990±25
	0.2095±0.0007		0.495±0.012		10.0±0.2	970±20
	0.2177±0.0006		0.514±0.012		9.9±0.3	1010±30
	0.2022±0.0005		0.478±0.011		11.0±0.3	940±20
c66	0.2045±0.0008		0.483±0.002		11.0±0.5	950±20

Tabla 3.15a. (continuación)

	Temperatura /K	293.2				
	$[Y]_{\infty} \times 10^4 / M$	2.001±0.006				
	$\langle A_{\infty} \rangle$	0.202±0.005				
	A_{∞}	f	γ	$[Y]_{oi} \times 10^4 / M$	$[Y]_i \times 10^4 / M$	$1/[Y]_i / M^{-1}$
c11	0.2090±0.0011	0.100±0.001	0.517±0.014	2.00±0.02	0.97±0.03	10300±300
	0.2046±0.0007					10100±200
	0.2096±0.0004					10400±300
	0.2030±0.0007					10000±300
c15	0.2016±0.0008		0.498±0.013		1.00±0.03	10000±300
c21	0.2059±0.0008	0.200±0.001	0.509±0.014	4.00±0.02	1.96±0.06	5100±150
	0.2059±0.0008					5100±150
	0.1999±0.0006					4940±130
	0.2055±0.0007					5080±140
c25	0.2098±0.0009		0.519±0.014		1.93±0.06	5190±150
c31	0.1966±0.0006	0.400±0.001	0.486±0.013	8.00±0.03	4.1±0.1	2430±60
	0.1999±0.0005					2470±60
	0.2057±0.0009					2540±70
	0.2046±0.0009					2530±70
c35	0.2037±0.0008		0.504±0.014		4.0±0.1	2520±70
c41	0.2033±0.0010	0.600±0.001	0.503±0.014	12.00±0.04	6.0±0.2	1670±50
	0.1980±0.0010					1630±40
	0.1985±0.0008					1640±40
	0.2055±0.0007					1700±50
c45	0.2049±0.0006		0.507±0.014		5.9±0.2	1690±50
c51	0.1908±0.0007	0.800±0.001	0.472±0.013	16.00±0.06	8.4±0.2	1118±30
	0.1971±0.0005					1220±30
	0.1954±0.0006					1210±30
	0.1940±0.0010					1200±30
c55	0.1900±0.0004		0.470±0.013		8.5±0.2	1180±30
c61	0.2042±0.0005	1.000±0.000	0.505±0.014	20.00±0.07	9.9±0.3	1010±30
	0.2009±0.0007					990±30
	0.2103±0.0006					1040±30
	0.2080±0.0009					1030±30
c65	0.2004±0.0010		0.495±0.013		10.1±0.3	990±30

Tabla 3.15a. (continuación)

	Temperatura /K	288.2				
	$[Y]_{\infty} \times 10^4 / M$	2.019±0.006				
	$\langle A_{\infty} \rangle$	0.207±0.004				
	A_{∞}	f	γ	$[Y]_{oi} \times 10^4 / M$	$[Y]_i \times 10^4 / M$	$1/[Y]_i / M^{-1}$
c11	0.2024±0.0008	0.100±0.001	0.489±0.010	2.02±0.2	1.03±0.02	9700±200
	0.2030±0.0009		0.490±0.010		1.03±0.02	9700±200
	0.2088±0.0006		0.504±0.010		1.00±0.02	9990±230
	0.1986±0.0005		0.479±0.010		1.05±0.02	9500±200
c15	0.2087±0.0007		0.504±0.010		1.00±0.02	9980±230
c21	0.2130±0.0012	0.200±0.001	0.514±0.011	4.04±0.02	1.96±0.04	5100±100
	0.2097±0.0008		0.506±0.010		1.99±0.04	5000±100
	0.2149±0.0010		0.519±0.011		1.94±0.04	5150±120
	0.2082±0.0007		0.503±0.010		2.01±0.04	4980±100
c25	0.2044±0.0006		0.493±0.010		2.05±0.04	4900±100
c31	0.2093±0.0011	0.400±0.001	0.505±0.010	8.08±0.03	4.00±0.09	2500±50
	0.2095±0.0007		0.506±0.010		3.99±0.09	2500±50
	0.2122±0.0006		0.512±0.010		3.94±0.08	2540±50
	0.2131±0.0006		0.515±0.010		3.92±0.08	2550±50
c35	0.2117±0.0007		0.511±0.010		3.95±0.08	2530±50
c41	0.2027±0.0007	0.600±0.001	0.489±0.010	12.1±0.04	6.2±0.1	1620±30
	0.2065±0.0011		0.499±0.010		6.1±0.1	1650±30
	0.2066±0.0009		0.499±0.010		6.1±0.1	1650±30
	0.2028±0.0008		0.490±0.010		6.2±0.2	1620±30
c45	0.2030±0.0009		0.490±0.010		6.2±0.2	1620±30
c51	0.2053±0.0007	0.800±0.001	0.496±0.010	16.20±0.06	8.1±0.2	1230±25
	0.2127±0.0006		0.513±0.010		7.9±0.2	1270±30
	0.2039±0.0008		0.492±0.010		8.2±0.2	1220±25
	0.2013±0.0010		0.486±0.010		8.3±0.2	1205±25
c55	0.2109±0.0011		0.509±0.010		7.9±0.2	1260±30
c61	0.2058±0.0006	1.000±0.001	0.497±0.010	20.20±0.07	10.2±0.2	980±20
	0.2023±0.0007		0.489±0.010		10.3±0.2	970±20
	0.2091±0.0006		0.505±0.010		10.0±0.2	1000±20
	0.2065±0.0011		0.499±0.010		10.1±0.2	990±20
c65	0.2047±0.0007		0.494±0.010		10.2±0.2	980±20

Tabla 3.15a. (continuación)

Temperatura /K		283.1				
$[Y]_{\infty} \times 10^{-4}/M$	$[Y]_{\infty} \times 10^{-4}/M$	2.025±0.006	γ	$[Y]_{0i} \times 10^{-4}/M$	$[Y]_{ij} \times 10^{-4}/M$	$1/[Y]_{ij} / M^{-1}$
$<A_{\infty}>$	A_{∞}	0.213±0.004	f	γ	$[Y]_{ij} \times 10^{-4}/M$	$1/[Y]_{ij} / M^{-1}$
c11	0.2190±0.0009	0.406±0.001	0.513±0.012	8.22±0.03	4.0±0.1	2500±60
	0.2174±0.0008		0.509±0.011		4.0±0.1	2480±60
	0.2178±0.0010		0.510±0.012		4.0±0.1	2480±60
	0.2140±0.0007		0.501±0.011		4.1±0.1	2440±50
	0.2165±0.0006		0.507±0.011		4.1±0.1	2470±60
c16	0.2170±0.0007		0.508±0.011		4.0±0.1	2470±60
c21	0.2097±0.0006	0.463±0.001	0.491±0.011	9.38±0.03	4.7±0.1	2100±50
	0.2144±0.0007		0.502±0.011		4.7±0.1	2140±50
	0.2165±0.0004		0.507±0.011		4.6±0.1	2160±50
	0.2167±0.0007		0.507±0.011		4.6±0.1	2160±50
c25	0.2153±0.0007		0.504±0.011		4.6±0.1	2150±50
c31	0.2173±0.0008	0.507±0.001	0.509±0.011	1.03±0.04	5.4±0.1	1980±50
	0.2151±0.0007		0.504±0.011		5.1±0.1	1960±50
	0.2201±0.0007		0.515±0.012		5.0±0.1	2010±50
	0.2180±0.0008		0.510±0.012		5.0±0.1	1990±50
c35	0.2155±0.0007		0.505±0.011		5.1±0.1	1970±50
c41	0.2188±0.0005	0.615±0.001	0.512±0.011	1.25±0.04	6.1±0.1	1650±40
	0.2074±0.0009		0.485±0.011		6.4±0.1	1560±30
	0.2115±0.0006		0.495±0.011		6.3±0.1	1590±35
	0.2118±0.0008		0.496±0.011		6.3±0.1	1590±40
	0.2056±0.0009		0.481±0.011		6.5±0.1	1550±30
c46	0.2163±0.0006		0.506±0.011		6.1±0.1	1630±40
c51	0.2081±0.0011	0.820±0.001	0.487±0.011	16.60±0.06	8.5±0.2	1180±30
	0.2061±0.0005		0.483±0.011		8.6±0.2	1164±25
	0.2041±0.0008		0.478±0.011		8.8±0.2	1153±25
	0.2144±0.0006		0.502±0.011		8.3±0.2	1210±30
	0.2063±0.0007		0.483±0.011		8.6±0.2	1165±25
c56	0.2059±0.0007		0.482±0.002		8.6±0.2	1160±30
c61	0.2174±0.0010	1.000±0.001	0.509±0.012	20.30±0.06	9.9±0.2	1010±25
	0.2219±0.0008		0.520±0.012		9.7±0.2	1030±25
	0.2119±0.0009		0.496±0.011		10.2±0.2	980±20
	0.2101±0.0007		0.492±0.011		10.3±0.2	970±20
	0.2129±0.0006		0.499±0.011		10.2±0.2	985±25
c66	0.2103±0.0007		0.492±0.002		10.3±0.2	970±25

Tabla 3.15a. (continuación)

Temperatura /K		277.6				
[Y] _∞ x10 ⁴ / M		2.019±0.006				
<A _∞ >		0.210±0.021				
A _∞	f	γ	[Y] _{oi} x10 ⁴ /M	[Y] _i x10 ⁴ /M	1/[Y] _i /M ⁻¹	
c11	0.2100±0.0009	0.405±0.001	0.499±0.011	8.17±0.03	4.1±0.1	2440±50
	0.2111±0.0012		0.501±0.011		4.1±0.1	2450±50
	0.2094±0.0115		0.497±0.029		4.1±0.2	2430±140
	0.2072±0.0009		0.492±0.010		4.1±0.1	2410±50
c15	0.2121±0.0019		0.504±0.011		4.0±0.1	2470±60
c21	0.2127±0.0008	0.458±0.001	0.505±0.011	9.25±0.03	4.6±0.1	2180±50
	0.2097±0.0009		0.498±0.011		4.6±0.1	2150±50
	0.2065±0.0013		0.491±0.011		4.7±0.1	2120±50
	0.2121±0.0010		0.504±0.011		4.6±0.1	2180±50
	0.2036±0.0013		0.484±0.010		4.8±0.1	2090±40
c26	0.2038±0.0009		0.484±0.010		4.8±0.1	2090±40
c31	0.2074±0.0013	0.505±0.001	0.493±0.011	10.2±0.04	5.2±0.1	1930±40
	0.2188±0.0012		0.520±0.011		4.9±0.1	2040±50
	0.2131±0.0011		0.506±0.011		5.0±0.1	1980±50
	0.2102±0.0009		0.500±0.011		5.1±0.1	1960±40
	0.2141±0.0012		0.508±0.011		5.0±0.1	2000±40
c36	0.2064±0.0010		0.490±0.010		5.2±0.1	1920±40
c41	0.2091±0.0007	0.609±0.001	0.497±0.010	12.3±0.04	6.2±0.1	1620±35
	0.2099±0.0010		0.499±0.011		6.2±0.1	1620±35
	0.2189±0.0007		0.520±0.011		5.9±0.1	1700±40
	0.2113±0.0010		0.502±0.011		6.1±0.1	1630±40
	0.2123±0.0009		0.504±0.011		6.1±0.1	1640±40
c46	0.2033±0.0009		0.483±0.010		6.4±0.1	1570±30
c51	0.2167±0.0016	0.810±0.001	0.515±0.011	16.4±0.05	7.9±0.2	1260±30
	0.2164±0.0014		0.514±0.011		7.9±0.2	1260±30
	0.2136±0.0011		0.507±0.011		8.0±0.2	1240±30
	0.2091±0.0008		0.497±0.010		8.2±0.2	1215±25
	0.2038±0.0011		0.484±0.010		8.4±0.2	1185±25
c56	0.2021±0.0007		0.480±0.002		8.5±0.04	1180±20
c61	0.2104±0.0013	1.000±0.000	0.500±0.011	20.2±0.06	10.1±0.2	990±25
	0.2109±0.0010		0.501±0.011		10.1±0.2	990±20
	0.2162±0.0014		0.514±0.011		9.8±0.2	1020±25
	0.2102±0.0009		0.499±0.011		10.1±0.2	990±20
c65	0.2144±0.0009		0.509±0.011		9.9±0.2	1010±20

Tabla 3.15a. (continuación)

	Temperatura /K	273.4				
	$[Y]_{\infty} \times 10^4 / M$	1.976±0.006				
	$\langle A_{\infty} \rangle$	0.220±0.018				
	A_{∞}	f	γ	$[Y]_{oi} \times 10^4 / M$	$[Y]_i \times 10^4 / M$	$1/[Y]_i / M^{-1}$
c11	0.2192±0.0007	0.406±0.001	0.496±0.009	8.02±0.03	4.04±0.08	2470±50
	0.2197±0.0008		0.498±0.009		4.03±0.08	2480±50
	0.2161±0.0010		0.489±0.009		4.10±0.08	2440±50
	0.2193±0.0007		0.497±0.009		4.04±0.08	2480±50
	0.2151±0.0007		0.487±0.009		4.11±0.07	2430±40
c16	0.2121±0.0003		0.481±0.009		4.17±0.07	2400±40
c21	0.2231±0.0004	0.431±0.001	0.505±0.009	8.51±0.04	4.21±0.08	2380±50
	0.2176±0.0007		0.493±0.009		4.31±0.08	2320±40
	0.2268±0.0006		0.514±0.010		4.14±0.08	2420±50
	0.2141±0.0004		0.485±0.009		4.38±0.08	2280±40
	0.2262±0.0005		0.512±0.010		4.15±0.08	2410±50
c26	0.2204±0.0009		0.499±0.009		4.26±0.08	2350±50
c31	0.2158±0.0007	0.499±0.001	0.489±0.009	9.86±0.04	5.04±0.09	1980±40
	0.2194±0.0004		0.497±0.009		4.96±0.09	2020±40
	0.2219±0.0005		0.503±0.009		4.90±0.09	2040±40
	0.2236±0.0008		0.507±0.010		4.90±0.10	2060±40
	0.2232±0.0004		0.506±0.009		4.87±0.09	2050±40
c36	0.2236±0.0007		0.507±0.009		4.80±0.10	2060±40
c41	0.2221±0.0005	0.603±0.001	0.503±0.009	11.9±0.04	5.92±0.1	1690±30
	0.2215±0.0006		0.502±0.009		5.9±0.1	1685±30
	0.2283±0.0008		0.517±0.010		5.7±0.1	1740±30
	0.2280±0.0006		0.516±0.010		5.8±0.1	1740±30
	0.2135±0.0007		0.484±0.009		6.1±0.1	1630±30
c46	0.2210±0.0007		0.501±0.009		5.9±0.1	1680±30
c51	0.2222±0.0009	0.795±0.001	0.503±0.010	15.7±0.04	7.8±0.2	1280±25
	0.2258±0.0006		0.512±0.010		7.7±0.2	1300±25
	0.2182±0.0009		0.494±0.009		7.9±0.1	1260±25
	0.2199±0.0007		0.498±0.009		7.9±0.1	1270±25
	0.2224±0.0006		0.504±0.009		7.8±0.2	1280±25
c56	0.2183±0.0007		0.494±0.002		7.9±0.1	1260±25
c61	0.2182±0.0005	1.000±0.000	0.494±0.009	1.98±0.06	10.0±0.2	1000±20
	0.2237±0.0005		0.507±0.009		9.7±0.2	1030±20
	0.2159±0.0005		0.489±0.009		10.0±0.2	990±20
	0.2249±0.0007		0.509±0.010		9.0±0.2	1030±20
	0.2212±0.0004		0.501±0.009		9.9±0.2	1010±20
c66	0.2240±0.0006		0.507±0.009		9.7±0.2	1030±20

Tabla 3.15b. Concentraciones iniciales de iluro en experiencias con exceso de iluro. Correactivo : bromanilo.

	A_{∞}	f	γ	$[Y]_{oi} \times 10^4 / M$	$[Y]_{ij} \times 10^4 / M$	$1/[Y]_{ij} / M^{-1}$
Temperatura /K	308.2					
$[Y]_{\infty} \times 10^4 / M$	1.982±0.006					
$\langle A_{\infty} \rangle$	0.288±0.004					
b11	0.2000±0.0007	0.416±0.004	0.497±0.013	8.49±0.08	4.3±0.1	2340±60
	0.2024±0.0007		0.503±0.013		4.2±0.1	2370±70
	0.2115±0.0005		0.526±0.014		4.0±0.1	2480±80
	0.1995±0.0005		0.496±0.013		4.3±0.1	2340±60
b15	0.2051±0.0007		0.510±0.013		4.2±0.1	2400±70
b21	0.2057±0.0007	0.522±0.005	0.512±0.013	10.7±0.1	5.2±0.2	1920±60
	0.2098±0.0007		0.522±0.014		5.1±0.2	1960±60
	0.2111±0.0004		0.525±0.014		5.1±0.2	1970±60
	0.2028±0.0005		0.504±0.013		5.3±0.1	1890±50
b25	0.2007±0.0005		0.499±0.013		5.3±0.1	1870±50
b31	0.1979±0.0004	0.621±0.005	0.492±0.013	12.7±0.1	6.4±0.2	1550±40
	0.1970±0.0006		0.490±0.013		6.±0.2	1550±40
	0.1921±0.0006		0.478±0.012		6.6±0.2	1510±40
	0.2061±0.0007		0.513±0.013		6.2±0.2	1620±50
b35	0.2027±0.0006		0.504±0.013		6.3±0.2	1590±50
b41	0.2042±0.0005	0.722±0.005	0.508±0.013	14.8±0.1	7.3±0.2	1380±40
	0.1983±0.0007		0.493±0.013		7.5±0.2	1340±40
	0.1974±0.0006		0.491±0.013		7.5±0.2	1330±40
	0.1906±0.0006		0.474±0.012		7.8±0.2	1290±30
b45	0.1974±0.0006		0.491±0.013		7.5±0.2	1330±30
b51	0.2026±0.0005	0.825±0.005	0.504±0.013	16.9±0.1	8.4±0.2	1200±30
	0.2060±0.0006		0.512±0.013		8.2±0.2	1220±30
	0.1935±0.0006		0.481±0.013		8.7±0.2	1140±30
	0.2001±0.0005		0.498±0.013		8.5±0.2	1180±30
b55	0.1970±0.0006		0.490±0.013		8.6±0.2	1160±30
b61	0.1986±0.0007	1.000±0.000	0.494±0.013	20.40±0.06	10.3±0.3	970±25
	0.1973±0.0006		0.491±0.013		10.4±0.3	960±25
	0.2057±0.0006		0.512±0.013		10.0±0.3	1000±30
	0.2009±0.0006		0.500±0.013		10.2±0.3	980±30
b65	0.1962±0.0007		0.488±0.013		10.5±0.3	960±25

Tabla 3.15b. (continuación)

Temperatura /K		303.3							
$[Y]_{\infty} \times 10^4 / M$		1.964±0.006							
< A_{∞} >		0.198±0.002							
A_{∞}	f	γ	$[Y]_{oi} \times 10^4 / M$	$[Y]_{ii} \times 10^4 / M$	$1/[Y]_{ii} / M^{-1}$				
b11	0.2010±0.0006	0.419±0.003	0.506±0.005	8.23±0.06	4.06±0.05	2460±30			
	0.2041±0.0006		0.514±0.005		4.00±0.05	2500±30			
	0.1937±0.0006		0.488±0.005		4.21±0.05	2370±30			
	0.1975±0.0005		0.497±0.005		4.13±0.05	2420±30			
b15	0.1974±0.0006		0.497±0.005		4.14±0.05	2420±30			
b21	0.1999±0.0006	0.507±0.002	0.503±0.005	9.96±0.06	4.95±0.06	2020±25			
	0.1986±0.0006		0.500±0.005		4.98±0.06	2010±25			
	0.1963±0.0006		0.494±0.005		5.04±0.06	1985±25			
	0.1980±0.0006		0.499±0.005		4.99±0.06	2000±25			
b25	0.1965±0.0007		0.495±0.005		5.03±0.06	1990±25			
b31	0.1989±0.0006	0.609±0.002	0.501±0.005	11.95±0.06	5.96±0.07	1680±20			
	0.2003±0.0004		0.504±0.005		5.92±0.07	1690±20			
	0.1992±0.0005		0.502±0.005		5.96±0.07	1680±20			
	0.2001±0.0006		0.504±0.005		5.93±0.07	1690±20			
b35	0.1994±0.0006		0.502±0.005		5.95±0.07	1680±20			
b41	0.2015±0.0009	0.713±0.003	0.508±0.006	14.01±0.08	6.90±0.09	1450±20			
	0.1988±0.0005		0.501±0.005		6.99±0.08	1430±20			
	0.1986±0.0006		0.500±0.005		7.00±0.09	1430±20			
	0.1976±0.0006		0.498±0.005		7.04±0.09	1420±20			
b45	0.1990±0.0005		0.501±0.005		6.99±0.08	1430±20			
b51	0.1950±0.0006	0.808±0.003	0.491±0.005	15.87±0.07	8.07±0.09	1240±15			
	0.1967±0.0005		0.495±0.005		8.01±0.09	1250±15			
	0.2011±0.0005		0.506±0.005		7.83±0.09	1280±15			
	0.1963±0.0006		0.494±0.005		8.02±0.09	1250±15			
b55	0.1984±0.0005		0.500±0.005		7.94±0.09	1260±15			
b61	0.1978±0.0006	1.000±0.000	0.498±0.005	19.64±0.06	9.85±0.11	1015±11			
	0.1985±0.0007		0.500±0.005		9.82±0.11	1020±12			
	0.1997±0.0005		0.503±0.005		9.76±0.11	1025±11			
	0.1985±0.0007		0.500±0.005		9.82±0.11	1020±12			
b65	0.1974±0.0005		0.497±0.005		9.88±0.11	1010±11			

Tabla 3.15b. (continuación)

Temperatura /K [Y] _∞ x 10 ⁴ / M <A _∞ >		293.3 2.093±0.006 0.197±0.003	A _∞	f	γ	[Y] _{∞i} x 10 ⁴ /M	[Y] _j x 10 ⁴ /M	1/[Y] _i /M ⁻¹
b11	0.1914±0.0006 0.1948±0.0007 0.1940±0.0006 0.1924±0.0006 0.1898±0.0006	0.401±0.002	0.485±0.008 0.494±0.008 0.492±0.008 0.488±0.008 0.481±0.008	8.40±0.05	4.32±0.07 4.25±0.07 4.27±0.07 4.30±0.07 4.36±0.07	2310±40 2350±40 2340±40 2320±40 2290±40		
b21	0.1960±0.0007 0.1946±0.0006 0.1998±0.0007 0.1987±0.0006 0.1954±0.0006	0.507±0.002	0.497±0.008 0.493±0.008 0.506±0.008 0.504±0.008 0.495±0.008	10.60±0.06	5.33±0.09 5.37±0.09 5.23±0.09 5.26±0.09 5.35±0.09	1880±30 1860±30 1910±30 1900±30 1870±30		
b31	0.1994±0.0006 0.1959±0.0005 0.2004±0.0007 0.1979±0.0006 0.1943±0.0005	0.606±0.003	0.505±0.008 0.497±0.008 0.508±0.008 0.502±0.008 0.492±0.008	12.69±0.08	6.28±0.11 6.39±0.11 6.24±0.11 6.32±0.11 6.44±0.11	1590±30 1560±30 1600±30 1580±30 1550±30		
b41	0.1990±0.0007 0.1976±0.0006 0.1945±0.0005 0.1966±0.0007 0.1975±0.0005	0.705±0.003	0.505±0.008 0.501±0.008 0.493±0.008 0.498±0.008 0.501±0.008	14.75±0.07	7.31±0.13 7.36±0.13 7.48±0.12 7.40±0.13 7.36±0.13	1370±20 1360±20 1340±20 1350±20 1360±20		
b51	0.1991±0.0005 0.2013±0.0006 0.1998±0.0005 0.2032±0.0006 0.2028±0.0006	0.806±0.003	0.505±0.008 0.510±0.008 0.506±0.008 0.515±0.008 0.514±0.008	16.87±0.08	8.36±0.14 8.26±0.15 8.33±0.15 8.18±0.15 8.20±0.15	1200±20 1210±20 1200±20 1220±20 1220±20		
b61	0.1962±0.0006 0.1972±0.0006 0.1996±0.0006 0.1982±0.0004 0.1999±0.0007	1.000±0.000	0.497±0.008 0.500±0.008 0.506±0.008 0.502±0.008 0.507±0.008	20.93±0.06	10.52±0.17 10.46±0.18 10.34±0.18 10.41±0.17 10.32±0.18	950±15 955±15 970±15 960±15 970±15		

Tabla 3.15b. (continuación)

	A_{∞}	f	γ	$[Y]_{ol} \times 10^4 / M$	$[Y]_i \times 10^4 / M$	$1/[Y]_i / M^{-1}$
Temperatura /K 287.9 $[Y]_{\infty} \times 10^4 / M$ 2.044±0.006 $\langle A_{\infty} \rangle$ 0.192±0.003						
b11	0.1935±0.0009 0.1905±0.0008 0.1869±0.0009 0.1917±0.0009	0.409±0.007	0.504±0.008 0.496±0.008 0.487±0.008 0.499±0.008	8.36±0.14	4.15±0.10 4.21±0.10 4.29±0.10 4.19±0.10	2410±60 2370±60 2330±50 2390±60
b15	0.1890±0.0010		0.492±0.008		4.24±0.10	2360±60
b21	0.1874±0.0007 0.1911±0.0010 0.1914±0.0007 0.1893±0.0008	0.518±0.007	0.488±0.008 0.498±0.008 0.499±0.008 0.493±0.008	10.58±0.16	5.41±0.11 5.31±0.12 5.30±0.11 5.36±0.11	1850±40 1880±40 1890±40 1870±40
b25	0.1870±0.0010		0.487±0.008		5.42±0.12	1840±40
b31	0.1903±0.0011 0.1909±0.0008 0.1928±0.0009 0.1879±0.0009	0.625±0.009	0.496±0.008 0.497±0.008 0.502±0.008 0.490±0.008	12.76±0.18	6.44±0.14 6.42±0.14 6.35±0.14 6.52±0.14	1550±30 1560±30 1570±30 1540±30
b35	0.1883±0.0010		0.491±0.008		6.50±0.14	1540±30
b41	0.1958±0.0010 0.1953±0.0008 0.1948±0.0009 0.1936±0.0011	0.724±0.009	0.510±0.008 0.509±0.008 0.507±0.008 0.504±0.008	14.80±0.20	7.25±0.16 7.27±0.15 7.29±0.16 7.34±0.16	1380±30 1380±30 1370±30 1360±30
b45	0.1943±0.0007		0.506±0.008		7.31±0.15	1370±30
b51	0.1941±0.0008 0.1910±0.0009 0.1896±0.0011 0.1931±0.0009	0.822±0.009	0.506±0.008 0.498±0.008 0.494±0.008 0.503±0.008	16.81±0.19	8.31±0.16 8.44±0.16 8.51±0.17 8.35±0.16	1200±20 1190±20 1180±20 1200±20
b55	0.1902±0.0011		0.496±0.008		8.48±0.17	1180±20
b61	0.1943±0.0010 0.1955±0.0007 0.1968±0.0009 0.1968±0.0008	1.000±0.000	0.506±0.008 0.509±0.008 0.513±0.008 0.513±0.008	20.44±0.06	10.09±0.17 10.03±0.17 9.96±0.17 9.96±0.17	990±20 1000±20 1000±20 1000±20
b65	0.1944±0.0011		0.507±0.008		10.08±0.17	990±20

Tabla 3.15b. (continuación)

Temperatura /K		282.9						
$[Y]_{\infty} \times 10^4 / M$		2.007±0.006						
<A _∞ >		0.207±0.002						
A _∞	f	γ	$[Y]_{ol} \times 10^4 / M$	$[Y]_{li} \times 10^4 / M$	$1/[Y]_{li} / M^{-1}$			
b11	0.1996±0.0005	0.405±0.003	0.483±0.005	8.13±0.06	4.20±0.05	2380±30		
	0.2068±0.0004		0.500±0.005		4.06±0.05	2460±30		
	0.2029±0.0004		0.491±0.005		4.14±0.05	2415±30		
	0.2051±0.0005		0.496±0.005		4.10±0.05	2440±30		
b15	0.2058±0.0005		0.498±0.005		4.08±0.05	2450±30		
b21	0.2051±0.0005	0.510±0.003	0.496±0.005	10.24±0.07	5.16±0.07	1940±25		
	0.2106±0.0004		0.509±0.005		5.02±0.07	1990±25		
	0.2059±0.0004		0.498±0.005		5.14±0.07	1945±25		
	0.2061±0.0004		0.499±0.005		5.13±0.07	1950±25		
b25	0.2072±0.0005		0.501±0.005		5.11±0.07	1960±25		
b31	0.2055±0.0004	0.611±0.004	0.497±0.005	12.25±0.09	6.16±0.08	1620±20		
	0.2060±0.0005		0.498±0.005		6.15±0.08	1630±20		
	0.2050±0.0004		0.496±0.005		6.18±0.08	1620±20		
	0.2065±0.0003		0.500±0.005		6.13±0.08	1630±20		
b35	0.2060±0.0005		0.498±0.005		6.15±0.08	1630±20		
b41	0.2074±0.0006	0.713±0.004	0.502±0.005	14.31±0.10	7.13±0.09	1400±18		
	0.2061±0.0004		0.499±0.005		7.17±0.09	1395±18		
	0.2073±0.0005		0.501±0.005		7.14±0.09	1400±18		
b45	0.2061±0.0005		0.499±0.005		7.17±0.09	1395±18		
b51	0.2073±0.0004	0.809±0.005	0.501±0.005	16.25±0.11	8.10±0.10	1235±16		
	0.2101±0.0005		0.508±0.005		7.99±0.10	1250±16		
	0.2077±0.0003		0.502±0.005		8.08±0.10	1240±16		
	0.2069±0.0005		0.500±0.005		8.12±0.10	1230±16		
b55	0.2099±0.0005		0.508±0.005		8.00±0.10	1250±16		
b61	0.2068±0.0005	1.000±0.000	0.500±0.005	20.07±0.06	10.03±0.11	997±11		
	0.2076±0.0005		0.502±0.005		9.99±0.11	1001±11		
	0.2087±0.0006		0.505±0.005		9.94±0.12	1007±12		
	0.2091±0.0004		0.506±0.005		9.92±0.11	1008±12		
b65	0.2090±0.0003		0.506±0.005		9.92±0.11	1008±11		

Tabla 3.15b. (continuación)

	Temperatura /K	278.1							
	[Y] _∞ x10 ⁴ / M	2.019±0.006							
	<A _∞ >	0.210±0.004							
	A _∞	f	γ	[Y] _{oi} x10 ⁴ /M	[Y] _i x10 ⁴ /M	1/[Y] _i /M ⁻¹			
b11	0.2095±0.0004	0.404±0.002	0.498±0.010	8.16±0.05	4.10±0.08	2440±50			
	0.2078±0.0006						0.494±0.010	4.13±0.08	2420±50
	0.2091±0.0004						0.497±0.010	4.11±0.08	2440±50
	0.2118±0.0005						0.503±0.010	4.05±0.08	2470±50
b15	0.2092±0.0005		0.497±0.010		4.10±0.08	2440±50			
b21	0.2101±0.0004	0.510±0.002	0.499±0.010	10.29±0.06	5.15±0.10	1940±40			
	0.2152±0.0004						0.511±0.010	5.03±0.11	1990±40
	0.2132±0.0004						0.507±0.010	5.08±0.10	1970±40
	0.2087±0.0004						0.496±0.010	5.19±0.10	1930±40
b25	0.2114±0.0005		0.502±0.010		5.12±0.10	1950±40			
b31	0.2038±0.0004	0.608±0.003	0.484±0.009	12.28±0.07	6.33±0.12	1580±30			
	0.2063±0.0004						0.490±0.009	6.26±0.12	1600±30
	0.2126±0.0005						0.505±0.010	6.08±0.13	1650±30
	0.2061±0.0005						0.490±0.009	6.27±0.12	1600±30
b35	0.1988±0.0004		0.472±0.009		6.48±0.12	1540±30			
b41	0.2037±0.0006	0.713±0.003	0.484±0.009	14.39±0.08	7.43±0.14	1350±30			
	0.2079±0.0005						0.494±0.010	7.28±0.14	1370±30
	0.2133±0.0004						0.507±0.010	7.10±0.15	1410±30
	0.2107±0.0004						0.501±0.010	7.19±0.14	1390±30
b45	0.2086±0.0004		0.496±0.010		7.26±0.14	1380±30			
b51	0.2145±0.0005	0.823±0.003	0.510±0.010	16.61±0.09	8.15±0.17	1230±30			
	0.2130±0.0005						0.506±0.010	8.21±0.17	1220±30
	0.2158±0.0005						0.513±0.010	8.10±0.17	1235±30
	0.2101±0.0005						0.499±0.010	8.32±0.17	1200±30
b55	0.2139±0.0004		0.508±0.010		8.17±0.17	1220±30			
b61	0.2143±0.0005	1.000±0.000	0.509±0.010	20.19±0.06	9.91±0.20	1009±20			
	0.2169±0.0005						0.515±0.010	9.79±0.20	1022±20
	0.2138±0.0004						0.508±0.010	9.94±0.20	1006±20
	0.2097±0.0006						0.498±0.010	10.13±0.20	987±20
b65	0.2140±0.0005		0.508±0.010		9.92±0.20	1008±20			

Tabla 3.15b. (continuación)

Temperatura /K		273,8		[Y] _∞ x 10 ⁴ /M		2,007±0,006		<A _∞ >		0,212±0,003	
A _∞	f	γ	[Y] _{oi} x 10 ⁴ /M	[Y] _i x 10 ⁴ /M	1/[Y] _i /M ⁻¹						
b11	0.2079±0.0005	0.409±0.002	0.489	0.007	8.20±0.05	4.19±0.06	2380±40				
	0.2118±0.0004		0.498	0.007		4.12±0.06	2430±40				
	0.2121±0.0004		0.498	0.007		4.11±0.06	2430±40				
	0.2126±0.0005		0.499	0.007		4.11±0.06	2440±40				
b15	0.2139±0.0005		0.503	0.007		4.08±0.06	2450±40				
b21	0.2134±0.0005	0.509±0.002	0.501	0.007	10.22±0.06	5.10±0.08	1960±30				
	0.2132±0.0005		0.501	0.007		5.10±0.08	1960±30				
	0.2170±0.0005		0.510	0.007		5.01±0.08	2000±30				
	0.2171±0.0004		0.510	0.007		5.00±0.08	2000±30				
b25	0.2130±0.0005		0.500	0.007		5.10±0.08	1960±30				
b31	0.2098±0.0004	0.612±0.003	0.493	0.007	12.28±0.07	6.23±0.09	1600±25				
	0.2122±0.0004		0.498	0.007		6.16±0.10	1620±25				
	0.2100±0.0005		0.493	0.007		6.22±0.10	1610±25				
	0.2087±0.0005		0.490	0.007		6.26±0.09	1600±25				
b35	0.2088±0.0005		0.491	0.007		6.26±0.09	1600±25				
b41	0.2104±0.0005	0.717±0.003	0.494	0.007	14.39±0.07	7.28±0.11	1374±20				
	0.2114±0.0005		0.497	0.007		7.24±0.11	1381±20				
	0.2092±0.0006		0.491	0.007		7.32±0.11	1367±20				
b45	0.2164±0.0004		0.508	0.007		7.07±0.11	1414±20				
	0.2120±0.0005		0.498	0.007		7.22±0.11	1384±20				
b51	0.2142±0.0004	0.822±0.003	0.503	0.007	16.49±0.08	8.19±0.13	1221±19				
	0.2087±0.0005		0.490	0.007		8.41±0.13	1189±18				
	0.2164±0.0004		0.508	0.007		8.11±0.13	1233±20				
	0.2164±0.0006		0.508	0.007		8.11±0.13	1233±20				
b55	0.2190±0.0005		0.514	0.008		8.01±0.13	1249±20				
b61	0.2119±0.0004	1.000±0.000	0.498	0.007	20.07±0.06	10.08±0.15	992±15				
	0.2119±0.0005		0.498	0.007		10.08±0.15	992±15				
	0.2109±0.0005		0.495	0.007		10.13±0.15	988±15				
	0.2156±0.0006		0.507	0.007		9.90±0.15	1010±16				
b65	0.2184±0.0004		0.513	0.007		9.77±0.15	1023±16				

Tabla 3.15c. Concentraciones iniciales de iluro en experiencias con exceso de iluro. Correactivo : iodanilo.

Temperatura /K		308.3				
[Y] _∞ x10 ⁴ / M		2.031±0.006				
<A _∞ >		0.169±0.003				
	A _∞	f	γ	[Y] _{oi} x10 ⁴ /M	[Y] _i x10 ⁴ /M	1/[Y] _i /M ⁻¹
i11	0.1552±0.0004	0.408±0.003	0.450±0.024	8.17±0.07	4.5±0.2	2220±100
	0.1559±0.0005					
	0.1588±0.0006					
	0.1560±0.0005					
i15	0.1568±0.0006		0.454±0.024		4.5±0.2	2240±100
i21	0.1709±0.0004	0.610±0.004	0.495±0.027	12.20±0.09	6.2±0.3	1620±90
	0.1705±0.0003					
	0.1704±0.0005					
	0.1694±0.0006					
i25	0.1694±0.0006		0.491±0.026		6.2±0.3	1610±90
i31	0.1756±0.0004	0.719±0.005	0.509±0.027	14.39±0.11	7.1±0.4	1420±80
	0.1794±0.0006					
	0.1756±0.0004					
	0.1739±0.0005					
i35	0.1721±0.0005		0.504±0.027		7.1±0.4	1400±80
i41	0.1779±0.0004	0.816±0.006	0.516±0.028	16.32±0.13	7.9±0.5	1260±70
	0.1790±0.0004					
	0.1832±0.0005					
	0.1829±0.0006					
i45	0.1776±0.0005		0.530±0.028		7.7±0.5	1300±80
i51	0.1815±0.0006	1.000±0.000	0.526±0.028	20.01±0.06	9.5±0.6	1050±60
	0.1783±0.0004					
	0.1804±0.0004					
	0.1823±0.0005					
i55	0.1806±0.0005		0.528±0.028		9.4±0.6	1060±60

Tabla 3.15c. (continuación)

Temperatura /K		303.2				
[Y] _∞ x10 ⁴ / M		1.995±0.006				
<A _∞ >		0.170±0.003				
A _∞	f	γ	[Y] _{oi} x10 ⁴ /M	[Y] _i x10 ⁴ /M	1/[Y] _i /M ⁻¹	
i11	0.1654±0.0005	0.411±0.004	0.486±0.009	8.20±0.08	4.21±0.09	2380±50
	0.1625±0.0004		0.478±0.009		4.28±0.08	2340±50
	0.1640±0.0007		0.482±0.009		4.24±0.09	2360±50
	0.1685±0.0004		0.496±0.009		4.14±0.09	2420±50
i15	0.1678±0.0005		0.494±0.009		4.15±0.09	2410±50
i21	0.1702±0.0005	0.512±0.004	0.501±0.010	10.21±0.09	5.10±0.11	1960±40
	0.1684±0.0006		0.495±0.009		5.15±0.11	1940±40
	0.1711±0.0004		0.503±0.010		5.07±0.11	1960±40
	0.1706±0.0006		0.502±0.010		5.09±0.11	1970±40
i25	0.1633±0.0005		0.480±0.009		5.30±0.11	1880±40
i31	0.1718±0.0006	0.608±0.005	0.505±0.010	12.13±0.10	6.00±0.13	1670±30
	0.1689±0.0004		0.497±0.009		6.10±0.13	1640±30
	0.1727±0.0005		0.508±0.010		5.97±0.13	1680±40
	0.1680±0.0004		0.494±0.009		6.13±0.12	1630±30
i35	0.1670±0.0004		0.491±0.009		6.17±0.12	1620±30
i41	0.1721±0.0004	0.713±0.005	0.506±0.010	14.23±0.11	7.02±0.15	1420±30
	0.1744±0.0005		0.513±0.010		6.93±0.15	1440±30
	0.1704±0.0004		0.501±0.010		7.10±0.15	1410±30
	0.1704±0.0004		0.501±0.010		7.10±0.15	1410±30
i45	0.1702±0.0005		0.501±0.010		7.10±0.15	1410±30
i51	0.1695±0.0005	0.812±0.005	0.499±0.010	16.20±0.12	8.12±0.17	1230±30
	0.1710±0.0005		0.503±0.010		8.05±0.17	1240±30
	0.1714±0.0005		0.504±0.010		8.03±0.17	1240±30
	0.1715±0.0004		0.505±0.010		8.02±0.17	1260±30
i55	0.1730±0.0004		0.509±0.010		7.95±0.17	1260±30
i61	0.1704±0.0004	1.000±0.000	0.501±0.009	19.95±0.06	9.95±0.19	1000±19
	0.1760±0.0005		0.518±0.010		9.62±0.20	1040±21
	0.1726±0.0004		0.508±0.010		9.82±0.20	1020±20
	0.1725±0.0004		0.507±0.010		9.83±0.19	1020±20
i65	0.1739±0.0004		0.512±0.010		9.74±0.20	1030±20

Tabla 3.15c. (continuación)

	Temperatura /K	298.2				
	$[Y]_{\infty} \times 10^4 / M$	2.031±0.006				
	$\langle A_{\infty} \rangle$	0.164±0.003				
	A_{∞}	f	γ	$[Y]_{oi} \times 10^4 / M$	$[Y]_i \times 10^4 / M$	$1/[Y]_i / M^{-1}$
i11	0.1556±0.0004	0.411±0.003	0.474±0.009	8.35±0.07	4.39±0.08	2280±40
	0.1627±0.0003					
	0.1625±0.0004					
	0.1632±0.0005					
i15	0.1591±0.0004		0.485±0.009		4.30±0.08	2320±50
i21	0.1642±0.0004	0.511±0.004	0.500±0.009	10.37±0.08	5.18±0.11	1930±40
	0.1645±0.0005					
	0.1657±0.0006					
	0.1623±0.0005					
i25	0.1633±0.0006		0.498±0.010		5.21±0.11	1920±50
i31	0.1654±0.0005	0.609±0.005	0.504±0.010	12.38±0.10	6.14±0.13	1630±30
	0.1639±0.0005					
	0.1637±0.0005					
	0.1652±0.0005					
i35	0.1620±0.0005		0.494±0.009		6.27±0.13	1590±30
i41	0.1630±0.0005	0.716±0.005	0.497±0.009	14.55±0.11	7.32±0.15	1360±30
	0.1653±0.0005					
	0.1650±0.0005					
	0.1681±0.0006					
i45	0.1678±0.0005		0.511±0.010		7.11±0.15	1410±30
i51	0.1629±0.0006	0.823±0.006	0.496±0.009	16.72±0.13	8.42±0.17	1190±20
	0.1650±0.0003					
	0.1634±0.0005					
	0.1604±0.0004					
i55	0.1595±0.0005		0.489±0.009		8.55±0.17	1170±20
i61	0.1670±0.0005	1.000±0.000	0.509±0.010	20.31±0.06	9.98±0.20	1002±20
	0.1670±0.0004					
	0.1661±0.0005					
	0.1718±0.0005					
i65	0.1672±0.0005		0.509±0.010		9.97±0.20	1003±20

Tabla 3.15c. (continuación)

Temperatura /K		293.3				
[Y] _∞ x10 ⁴ / M		2.031±0.006				
<A _∞ >		0.173±0.003				
A _∞	f	γ	[Y] _{oi} x10 ⁴ /M	[Y] _i x10 ⁴ /M	1/[Y] _i /M ⁻¹	
i11	0.1687±0.0005	0.407±0.003	0.486±0.010	8.27±0.07	4.25±0.09	2350±50
	0.1689±0.0003		0.487±0.010		4.24±0.09	2360±50
	0.1684±0.0005		0.485±0.010		4.26±0.09	2350±50
	0.1712±0.0005		0.494±0.010		4.19±0.09	2390±50
i15	0.1667±0.0006		0.481±0.010		4.29±0.09	2330±50
i21	0.1762±0.0005	0.512±0.004	0.508±0.010	10.40±0.09	5.12±0.12	1950±40
	0.1775±0.0005		0.512±0.010		5.08±0.12	1970±40
	0.1730±0.0004		0.499±0.010		5.21±0.11	1920±40
	0.1749±0.0006		0.504±0.010		5.16±0.12	1940±40
i25	0.1765±0.0007		0.509±0.010		5.11±0.12	1960±40
i31	0.1764±0.0006	0.614±0.004	0.509±0.010	12.47±0.09	6.13±0.14	1630±40
	0.1720±0.0005		0.496±0.010		6.28±0.13	1590±30
	0.1757±0.0006		0.507±0.010		6.15±0.14	1630±40
	0.1712±0.0004		0.494±0.010		6.31±0.13	1580±30
i35	0.1730±0.0005		0.499±0.010		6.25±0.14	1600±30
i41	0.1741±0.0005	0.713±0.005	0.502±0.010	14.47±0.11	7.21±0.16	1390±30
	0.1736±0.0006		0.501±0.010		7.23±0.16	1380±30
	0.1739±0.0004		0.501±0.010		7.22±0.16	1390±30
	0.1696±0.0005		0.489±0.010		7.39±0.16	1350±30
i45	0.1703±0.0005		0.491±0.010		7.37±0.16	1360±30
i51	0.1741±0.0005	0.822±0.004	0.502±0.010	16.70±0.10	8.32±0.18	1200±20
	0.1736±0.0006		0.501±0.010		8.34±0.18	1200±30
	0.1739±0.0004		0.501±0.010		8.33±0.18	1200±30
	0.1696±0.0005		0.489±0.010		8.53±0.17	1170±20
i55	0.1703±0.0005		0.491±0.010		8.50±0.17	1180±20
i61	0.1744±0.0005	1.000±0.000	0.503±0.010	20.31±0.06	10.10±0.21	990±20
	0.1787±0.0005		0.515±0.011		9.84±0.22	1020±20
	0.1805±0.0004		0.521±0.011		9.74±0.22	1030±20
	0.1747±0.0004		0.504±0.010		10.08±0.21	990±20
i65	0.1803±0.0004		0.520±0.011		9.75±0.22	1030±20

Tabla 3.15c. (continuación)

Temperatura /K		287.2				
[Y] _∞ x10 ⁴ / M		2.093±0.006				
<A _∞ >		0.174±0.005				
	A _∞	f	γ	[Y] _{loi} x10 ⁴ /M	[Y] _i x10 ⁴ /M	1/[Y] _i /M ⁻¹
i11	0.1644±0.0006	0.404±0.002	0.472±0.015	8.46±0.05	4.47±0.13	2240±60
	0.1673±0.0006		0.480±0.015		4.40±0.13	2270±70
	0.1665±0.0007		0.478±0.015		4.42±0.13	2260±70
	0.1625±0.0006		0.466±0.015		4.51±0.13	2210±60
i15	0.1696±0.0005		0.486±0.015		4.34±0.13	2300±70
i21	0.1704±0.0005	0.512±0.004	0.489±0.015	10.71±0.09	5.48±0.17	1830±60
	0.1695±0.0006		0.486±0.015		5.50±0.17	1820±60
	0.1750±0.0005		0.502±0.016		5.33±0.18	1880±60
	0.1721±0.0005		0.494±0.016		5.42±0.17	1840±60
i25	0.1736±0.0005		0.498±0.016		5.37±0.18	1860±60
i31	0.1711±0.0006	0.613±0.004	0.491±0.016	12.83±0.10	6.53±0.21	1530±50
	0.1732±0.0004		0.497±0.016		6.45±0.21	1550±50
	0.1702±0.0005		0.488±0.015		6.56±0.20	1520±50
	0.1752±0.0005		0.503±0.016		6.38±0.21	1570±50
i35	0.1705±0.0006		0.489±0.016		6.56±0.21	1530±50
i41	0.1783±0.0004	0.717±0.005	0.512±0.016	15.00±0.11	7.33±0.25	1360±50
	0.1782±0.0005		0.511±0.016		7.34±0.25	1360±50
	0.1775±0.0004		0.509±0.016		7.37±0.25	1360±50
	0.1770±0.0004		0.508±0.016		7.38±0.25	1360±50
i45	0.1713±0.0004		0.491±0.016		7.63±0.24	1310±40
i51	0.1817±0.0005	0.824±0.005	0.521±0.017	17.24±0.11	8.25±0.29	1210±40
	0.1790±0.0004		0.513±0.016		8.39±0.29	1200±40
	0.1750±0.0006		0.502±0.016		8.59±0.28	1160±40
	0.1766±0.0006		0.507±0.016		8.51±0.28	1180±40
i55	0.1833±0.0004		0.526±0.017		8.18±0.29	1220±40
i61	0.1752±0.0005	1.000±0.000	0.503±0.016	20.93±0.06	10.41±0.33	960±30
	0.1825±0.0004		0.524±0.017		9.97±0.35	1000±30
	0.1813±0.0006		0.520±0.016		10.04±0.35	1000±30
	0.1821±0.0005		0.522±0.017		10.00±0.35	1000±30
i65	0.1789±0.0005		0.513±0.016		10.18±0.34	980±30

Tabla 3.15c. (continuación)

	Temperatura /K	282.7				
	$[Y]_{\infty} \times 10^4 / M$	2.013±0.006				
	$\langle A_{\infty} \rangle$	0.158±0.005				
	A_{∞}	f	γ	$[Y]_{oi} \times 10^4 / M$	$[Y]_i \times 10^4 / M$	$1/[Y]_i / M^{-1}$
i11	0.1466±0.0006	0.409±0.003	0.463±0.016	8.24±0.07	4.42±0.13	2260±70
	0.1502±0.0005		0.474±0.016		4.33±0.14	2310±70
	0.1491±0.0006		0.471±0.016		4.36±0.14	2290±70
	0.1508±0.0004		0.476±0.016		4.32±0.14	2320±70
i15	0.1498±0.0006		0.473±0.016		4.34±0.14	2300±70
i21	0.1542±0.0005	0.513±0.004	0.487±0.016	10.34±0.08	5.31±0.17	1880±60
	0.1600±0.0006		0.505±0.017		5.11±0.18	1950±70
	0.1533±0.0006		0.484±0.016		5.33±0.17	1870±60
	0.1583±0.0005		0.500±0.017		5.17±0.18	1930±70
i25	0.1555±0.0005		0.491±0.017		5.26±0.18	1900±60
i31	0.1554±0.0004	0.615±0.004	0.490±0.017	12.38±0.10	6.31±0.21	1580±50
	0.1571±0.0004		0.496±0.017		6.24±0.21	1600±50
	0.1552±0.0005		0.490±0.016		6.32±0.21	1580±50
	0.1580±0.0005		0.499±0.017		6.21±0.21	1610±50
i35	0.1594±0.0005		0.503±0.017		6.15±0.22	1620±60
i41	0.1620±0.0005	0.717±0.005	0.511±0.017	14.44±0.11	7.06±0.25	1420±50
	0.1613±0.0004		0.509±0.017		7.09±0.25	1410±50
	0.1599±0.0005		0.505±0.017		7.15±0.25	1400±50
	0.1616±0.0004		0.510±0.017		7.07±0.25	1410±50
i45	0.1623±0.0005		0.512±0.017		7.04±0.25	1420±50
i51	0.1598±0.0005	0.818±0.005	0.504±0.017	16.47±0.12	8.16±0.29	1220±40
	0.1616±0.0005		0.510±0.017		8.07±0.29	1240±40
	0.1664±0.0005		0.525±0.018		7.82±0.30	1280±50
	0.1625±0.0004		0.513±0.017		8.02±0.29	1250±40
i55	0.1627±0.0006		0.513±0.017		8.01±0.29	1250±40
i61	0.1654±0.0004	1.000±0.000	0.522±0.018	20.13±0.06	9.62±0.35	1040±40
	0.1649±0.0005		0.521±0.018		9.65±0.35	1040±40
	0.1641±0.0005		0.518±0.017		9.70±0.35	1030±40
	0.1628±0.0006		0.514±0.017		9.78±0.35	1020±40
i65	0.1621±0.0004		0.512±0.017		9.83±0.35	1020±40

Tabla 3.15c. (continuación)

	Temperatura /K					
	277.7					
	$[Y]_{\infty} \times 10^4 / M$					
	2.001±0.006					
	$\langle A_{\infty} \rangle$					
	0.172±0.009					
	A_{∞}	f	γ	$[Y]_{oi} \times 10^4 / M$	$[Y]_i \times 10^4 / M$	$1/[Y]_i / M^{-1}$
i11	0.1552±0.0004	0.408±0.003	0.450±0.024	8.17±0.07	4.49±0.20	2220±100
	0.1559±0.0005		0.452±0.024		4.48±0.20	2230±100
	0.1588±0.0006		0.460±0.025		4.41±0.20	2270±100
	0.1560±0.0005		0.452±0.024		4.48±0.20	2250±100
i15	0.1568±0.0006		0.454±0.024		4.46±0.20	2245±100
i21	0.1709±0.0004	0.610±0.004	0.495±0.027	12.20±0.09	6.16±0.33	1620±90
	0.1705±0.0003		0.494±0.026		6.17±0.33	1620±90
	0.1704±0.0005		0.494±0.026		6.17±0.33	1620±90
	0.1694±0.0006		0.491±0.026		6.21±0.32	1610±80
i25	0.1694±0.0006		0.491±0.026		6.21±0.32	1610±80
i31	0.1756±0.0004	0.719±0.005	0.509±0.027	14.39±0.11	7.07±0.40	1410±80
	0.1794±0.0006		0.520±0.028		6.91±0.40	1450±80
	0.1756±0.0004		0.509±0.027		7.07±0.40	1410±80
	0.1739±0.0005		0.504±0.027		7.14±0.39	1400±80
i35	0.1721±0.0005		0.499±0.027		7.21±0.39	1390±80
i41	0.1779±0.0004	0.816±0.006	0.516±0.028	16.32±0.13	7.90±0.45	1270±70
	0.1790±0.0004		0.519±0.028		7.85±0.46	1270±70
	0.1832±0.0005		0.531±0.028		7.65±0.47	1310±80
	0.1829±0.0006		0.530±0.028		7.67±0.47	1300±80
i45	0.1776±0.0005		0.515±0.028		7.92±0.45	1260±70
i51	0.1815±0.0006	1.000±0.000	0.526±0.028	20.01±0.06	9.48±0.56	1050±60
	0.1783±0.0004		0.517±0.028		9.67±0.55	1030±60
	0.1804±0.0004		0.523±0.028		9.55±0.56	1050±60
	0.1823±0.0005		0.528±0.028		9.44±0.57	1060±60
i55	0.1806±0.0005		0.524±0.028		9.53±0.56	1050±60

Tabla 3.16. Concentraciones iniciales de iluro de las experiencias con exceso de iluro en dónde se varió la concentración de cloranilo.[†]

Temperatura /K		298.0				
[Y] _∞ x10 ³ / M		2.028±0.003				
<A _∞ >		0.206±0.004				
	A _∞	τ	γ	[Y] _{oi} x10 ⁴ /M	[Y] _i x10 ⁴ /M	1/[Y] _i /M ⁻¹
w11	0.2044±0.0006	0.0100±0.0002	0.495±0.009	2.03±0.04	1.02±0.03	9760±270
	0.2052±0.0006		0.497±0.010		1.02±0.03	9800±270
	0.2077±0.0005		0.503±0.010		1.01±0.03	9920±300
	0.2033±0.0008		0.492±0.009		1.03±0.03	9710±270
w15	0.2026±0.0006		0.490±0.009		1.03±0.03	9680±260
w21	0.2114±0.0007	0.0200±0.0004	0.512±0.010	4.06±0.08	1.98±0.06	5050±140
	0.2152±0.0011		0.521±0.010		1.94±0.06	5150±150
	0.2140±0.0004		0.518±0.010		1.95±0.06	5120±150
	0.2111±0.0006		0.511±0.010		1.98±0.06	5040±140
w25	0.2102±0.0009		0.509±0.010		1.99±0.06	5020±140
w31	0.2091±0.0009	0.0400±0.0008	0.506±0.010	8.11±0.16	4.00±0.11	2500±70
	0.2048±0.0006		0.496±0.009		4.09±0.11	2450±70
	0.2092±0.0008		0.507±0.010		4.00±0.11	2500±70
	0.2082±0.0006		0.504±0.010		4.02±0.11	2490±70
w35	0.2051±0.0009		0.497±0.010		4.08±0.11	2450±70
w41	0.2093±0.0006	0.0600±0.0024	0.507±0.010	12.0±0.5	6.00±0.27	1670±70
	0.2100±0.0007		0.509±0.010		5.98±0.27	1670±70
	0.2041±0.0005		0.494±0.009		6.15±0.27	1620±70
	0.2042±0.0010		0.494±0.010		6.15±0.27	1630±70
w45	0.2053±0.0008		0.497±0.010		6.12±0.27	1630±70
w51	0.2030±0.0009	0.0800±0.0032	0.492±0.010	16.2±0.6	8.25±0.36	1210±50
	0.2058±0.0010		0.498±0.010		8.14±0.36	1230±50
	0.1976±0.0013		0.478±0.010		8.46±0.37	1180±50
	0.2012±0.0015		0.487±0.010		8.32±0.37	1200±50
w55	0.2049±0.0012		0.496±0.010		8.17±0.36	1220±50
w61	0.2072±0.0006	0.1000±0.0040	0.502±0.010	20.3±0.8	10.0±0.4	990±40
	0.2097±0.0009		0.508±0.010		10.0±0.4	1002±45
	0.2063±0.0006		0.500±0.010		10.1±0.4	980±40
	0.2018±0.0008		0.489±0.009		10.4±0.5	960±40
w65	0.2036±0.0010		0.493±0.010		10.3±0.4	970±40

Tabla 3.16. (continuación)

	$\langle A_{\infty} \rangle$ 0.298±0.008					
	A_{∞}	f	γ	$[Y]_{oi} \times 10^4/M$	$[Y]_i \times 10^4/M$	$1/[Y]_i / M^{-1}$
x11	0.2825±0.0008	0.010±0.000	0.474±0.012	2.03±0.04	1.07±0.03	9380±290
	0.2861±0.0010		0.480±0.012		1.05±0.03	9500±300
	0.2855±0.0007		0.479±0.012		1.06±0.03	9470±290
	0.2806±0.0010		0.471±0.012		1.07±0.03	9330±280
x15	0.2851±0.0011		0.479±0.012		1.06±0.03	9460±290
x21	0.3002±0.0007	0.020±0.000	0.504±0.013	4.06±0.08	2.01±0.07	4970±160
	0.2987±0.0008		0.501±0.013		2.02±0.07	4950±160
	0.3038±0.0007		0.510±0.013		1.99±0.07	5030±170
	0.3075±0.0010		0.516±0.013		1.96±0.07	5100±170
x25	0.2898±0.0008		0.487±0.012		2.08±0.07	4800±150
x31	0.3004±0.0012	0.040±0.001	0.504±0.013	8.11±0.2	4.02±0.10	2490±80
	0.3023±0.0009		0.508±0.013		3.99±0.10	2500±80
	0.3076±0.0008		0.516±0.013		3.92±0.10	2550±90
	0.3061±0.0006		0.514±0.013		3.94±0.10	2540±80
x35	0.2922±0.0007		0.491±0.013		4.13±0.10	2420±80
x41	0.3018±0.0007	0.060±0.002	0.507±0.013	12.2±0.5	6.0±0.3	1670±80
	0.2976±0.0009		0.500±0.013		6.1±0.3	1640±80
	0.3073±0.0007		0.516±0.013		5.9±0.3	1700±80
	0.2991±0.0009		0.502±0.013		6.1±0.3	1650±80
x45	0.3012±0.0007		0.506±0.013		6.0±0.3	1660±80
x51	0.2972±0.0010	0.080±0.003	0.499±0.013	16.2±0.6	8.1±0.4	1230±60
	0.3027±0.0006		0.508±0.013		8.0±0.4	1250±60
	0.3054±0.0010		0.513±0.013		7.9±0.4	1265±60
	0.3024±0.0007		0.508±0.013		8.0±0.4	1250±60
x55	0.2943±0.0009		0.494±0.013		8.2±0.4	1220±60
x61	0.2992±0.0007	0.100±0.004	0.502±0.013	20.3±0.8	10.1±0.5	991±47
	0.3005±0.0010		0.505±0.013		10.0±0.5	995±50
	0.3004±0.0009		0.504±0.013		10.0±0.5	995±50
	0.2946±0.0009		0.495±0.013		10.2±0.5	980±50
x65	0.3016±0.0008		0.506±0.013		10.0±0.5	1000±50

Tabla 3.16.(continuación)

$\langle A_{\infty} \rangle$		0.402±0.014				
	A_{∞}	f	γ	$[Y]_{oi} \times 10^4/M$	$[Y]_i \times 10^4/M$	$1/[Y]_i / M^{-1}$
y11	0.4030±0.0008	0.010±0.000	0.501±0.017	2.03±0.04	1.01±0.04	9900±400
	0.4025±0.0008					
	0.4015±0.0008					
	0.4039±0.0006					
y15	0.4069±0.0010		0.502±0.017		1.01±0.04	9900±400
y21	0.4069±0.0010	0.020±0.000	0.506±0.017	4.06±0.08	1.00±0.04	10000±400
	0.4194±0.0006					
	0.4139±0.0007					
	0.4225±0.0008					
y25	0.4038±0.0010	0.040±0.001	0.521±0.018	8.1±0.2	1.94±0.08	5150±210
	0.4177±0.0014					
	0.4148±0.0008					
	0.4157±0.0007					
y31	0.4148±0.0008	0.060±0.002	0.517±0.017	12.2±0.5	3.92±0.20	2550±100
	0.4157±0.0007					
	0.4148±0.0008					
	0.4146±0.0009					
y35	0.4146±0.0009	0.080±0.003	0.515±0.017	16.2±0.6	3.93±0.20	2545±100
	0.4079±0.0009					
	0.4099±0.0006					
	0.4086±0.0009					
y41	0.4086±0.0009	0.100±0.004	0.508±0.017	20.3±0.8	6.0±0.3	1680±90
	0.4087±0.0012					
	0.4080±0.0010					
	0.4096±0.0009					
y45	0.4096±0.0009	0.486±0.016	0.509±0.017	12.2±0.5	6.0±0.3	1670±90
	0.3872±0.0016					
	0.3716±0.0009					
	0.3780±0.0015					
y51	0.3716±0.0009	0.487±0.016	0.481±0.016	16.2±0.6	8.4±0.4	1190±60
	0.3780±0.0015					
	0.3810±0.0016					
	0.3832±0.0021					
y55	0.3810±0.0016	0.498±0.017	0.462±0.016	20.3±0.8	8.7±0.4	1150±60
	0.3832±0.0021					
	0.3913±0.0007					
	0.3920±0.0013					
y61	0.3913±0.0007	0.493±0.017	0.474±0.016	16.2±0.6	8.6±0.4	1160±60
	0.3920±0.0013					
	0.4006±0.0014					
	0.3967±0.0010					
y65	0.3967±0.0010	0.472±0.016	0.476±0.016	20.3±0.8	8.5±0.4	1170±60
	0.3801±0.0010					
	0.3913±0.0007					
	0.3920±0.0013					

Tabla 3.16. (continuación)

Tabla 3.16. (continuación)						
$\langle A_{\infty} \rangle$		0.557±0.014				
	A_{∞}	f	γ	$[Y]_{oi} \times 10^4/M$	$[Y]_i \times 10^4/M$	$1/[Y]_i / M^{-1}$
z11	0.5636±0.0009	0.010±0.000	0.505±0.012	2.03±0.04	1.00±0.03	10000±300
	0.5673±0.0007		0.509±0.013		0.99±0.03	10000±300
	0.5682±0.0007		0.510±0.013		0.99±0.03	10000±300
	0.5631±0.0009		0.505±0.012		1.00±0.03	10000±300
z15	0.5629±0.0010		0.505±0.012		1.00±0.03	10000±300
z21	0.5738±0.0012	0.020±0.000	0.515±0.013	4.06±0.08	1.97±0.07	5080±170
	0.5774±0.0009		0.518±0.013		1.96±0.07	5115±170
	0.5793±0.0007		0.519±0.013		1.95±0.07	5130±170
	0.5673±0.0006		0.509±0.013		1.99±0.07	5020±160
z25	0.5758±0.0008		0.516±0.013		1.96±0.07	5100±170
z31	0.5639±0.0010	0.040±0.001	0.506±0.013	8.1±0.5	4.01±0.10	2490±80
	0.5703±0.0008		0.511±0.013		3.96±0.10	2520±80
	0.5556±0.0010		0.498±0.012		4.07±0.10	2460±80
	0.5719±0.0009		0.513±0.013		3.95±0.10	2530±80
z35	0.5599±0.0012		0.502±0.012		4.04±0.10	2480±80
z41	0.5573±0.0009	0.060±0.002	0.500±0.012	12.2±0.5	6.1±0.3	1640±80
	0.5670±0.0011		0.508±0.013		6.0±0.3	1670±80
	0.5463±0.0010		0.490±0.012		6.2±0.3	1610±80
	0.5549±0.0012		0.498±0.012		6.1±0.3	1640±80
z45	0.5552±0.0008		0.498±0.012		6.1±0.3	1640±80
z51	0.5601±0.0013	0.080±0.003	0.502±0.012	16.2±0.6	8.1±0.4	1240±60
	0.5535±0.0013		0.496±0.012		8.2±0.4	1220±60
	0.5359±0.0012		0.481±0.012		8.4±0.4	1190±60
	0.5451±0.0007		0.489±0.012		8.3±0.4	1210±60
z55	0.5349±0.0013		0.480±0.012		8.4±0.4	1180±60
z61	0.5426±0.0017	0.100±0.004	0.487±0.012	20.3±0.8	10.4±0.5	960±45
	0.5402±0.0011		0.484±0.012		10.5±0.5	960±45
	0.5471±0.0013		0.491±0.012		10.3±0.5	970±45
	0.5356±0.0011		0.480±0.012		10.5±0.5	950±45
z65	0.5309±0.0013		0.476±0.012		10.6±0.5	940±45

†Se empleó un código para catalogar las experiencias similar al anterior. El código alfabético fue en este caso "w", "x", "y" o "z", empleándose "w" para las mezclas reactivas con menor concentración de cloranilo y el código "z" para aquella mas concentrada en este componente.

Tabla 3.17. Concentraciones iniciales de iluro de las experiencias con exceso de iluro deuterado. Correactivo: bromanilo. †

Sistema :		Bromanilo : iluro.				
Temperatura /K		298.4				
[Y] _∞ x10 ⁴ / M		2.059±0.006				
<A _∞ >		0.190±0.004				
	A _∞	f	γ	[Y] _{oi} x10 ⁴ /M	[Y] _i x10 ⁴ /M	1/[Y] _i /M ⁻¹
bd11	0.1886±0.0001	0.400±0.002	0.495±0.010	8.24±0.05	4.16±0.09	2400±50
	0.1929±0.0001					
	0.1916±0.0001					
	0.1869±0.0001					
	0.1897±0.0001					
bd15	0.1897±0.0001		0.498±0.010		4.13±0.09	2420±50
bd21	0.1936±0.0001	0.500±0.002	0.508±0.010	10.30±0.05	5.06±0.10	1975±40
	0.1972±0.0001					
	0.1904±0.0001					
	0.2016±0.0001					
bd25	0.1911 0.0001		0.501±0.010		5.13±0.10	1950±40
bd31	0.1934±0.0001	0.600±0.002	0.508±0.010	12.40±0.06	6.08±0.10	1640±40
	0.1904±0.0001					
	0.1907±0.0001					
	0.1979±0.0001					
bd35	0.1916±0.0001		0.503±0.010		6.14±0.10	1630±30
bd41	0.1893±0.0001	0.700±0.002	0.497±0.010	14.40±0.06	7.25±0.20	1380±30
	0.1871±0.0001					
	0.1855±0.0001					
	0.1902±0.0001					
bd45	0.1893±0.0001		0.497±0.010		7.25±0.20	1380±30
bd51	0.1885±0.0001	0.800±0.002	0.495±0.010	16.50±0.07	8.32±0.20	1202±20
	0.1809±0.0001					
	0.1896±0.0000					
	0.1875±0.0001					
bd55	0.1905±0.0000		0.500±0.010		8.24±0.20	1210±20
bd61	0.1868±0.0001	1.000±0.000	0.490±0.010	20.60±0.06	10.5±0.2	950±20
	0.1884±0.0001					
	0.1889±0.0001					
	0.1936±0.0001					
bd65	0.1918±0.0001		0.503±0.010		10.2±0.2	980±20

Tabla 3.17.(continuación). Concentraciones iniciales de iluro de las experiencias con exceso de iluro deuterado. Correactivo: iodanilo. †

	A^∞	f	γ	$[Y]_{oi} \times 10^4 / M$	$[Y]_i \times 10^4 / M$	$1/[Y]_i / M^{-1}$
Sistema : Iodanilo : iluro. Temperatura /K 298.3 $[Y]_{oo} \times 10^4 / M$ 2.016±0.006 $\langle A^\infty \rangle$ 0.169±0.004						
id11	0.1642±0.0002	0.411±0.003	0.486±0.013	8.29±0.07	4.26±0.10	2350±60
	0.1619±0.0002		0.480±0.013		4.32±0.10	2320±60
	0.1629±0.0002		0.483±0.013		4.29±0.10	2330±60
	0.1616±0.0002		0.479±0.013		4.32±0.10	2310±60
id15	0.1587±0.0002		0.470±0.013		4.39±0.10	2280±60
id21	0.1649±0.0001	0.511±0.004	0.489±0.013	10.30±0.08	5.27±0.10	1900±50
	0.1712±0.0001		0.507±0.014		5.08±0.10	1970±50
	0.1637±0.0001		0.485±0.013		5.30±0.10	1890±50
	0.1662±0.0001		0.492±0.013		5.23±0.10	1910±50
id25	0.1694±0.0001		0.502±0.013		5.13±0.10	1950±50
id31	0.1694±0.0003	0.609±0.005	0.502±0.013	12.3±0.1	6.12±0.20	1630±50
	0.1711±0.0001		0.507±0.014		6.06±0.10	1650±50
	0.1710±0.0001		0.506±0.014		6.06±0.10	1650±50
	0.1732±0.0001		0.513±0.014		5.98±0.10	1670±50
id35	0.1676±0.0001		0.496±0.013		6.19±0.10	1620±40
id41	0.1687±0.0001	0.716±0.005	0.500±0.013	14.4±0.1	7.23±0.20	1380±40
	0.1709±0.0001		0.506±0.013		7.13±0.20	1400±40
	0.1668±0.0001		0.494±0.013		7.31±0.20	1370±40
	0.1708±0.0001		0.506±0.013		7.14±0.20	1400±40
id45	0.1791±0.0001		0.531±0.014		6.78±0.20	1470±50
id51	0.1695±0.0001	0.823±0.006	0.502±0.013	16.6±0.1	8.27±0.20	1210±30
	0.1702±0.0001		0.504±0.013		8.23±0.20	1210±40
	0.1715±0.0001		0.508±0.014		8.17±0.20	1230±40
id55	0.1700±0.0006		0.504±0.014		8.24±0.20	1210±40
id61	0.1699±0.0001	1.000±0.000	0.503±0.013	20.2±0.06	10.0±0.3	1000±30
	0.1728±0.0000		0.512±0.014		9.8±0.3	1020±30
	0.1767±0.0001		0.523±0.014		9.6±0.3	1040±30
	0.1729±0.0001		0.512±0.014		9.8±0.3	1020±30
id65	0.1680±0.0001		0.498±0.013		10.1±0.3	990±30

†Se empleó un código para catalogar las experiencias similar al anterior. El código alfabético fue en este caso "bd", o "id", empleándose "bd" para las mezclas reactivas que contuvieron bromanilo, mientras que el código "id" se empleó para aquellas que contuvieron iodanilo.

Tabla 3.18. Concentraciones iniciales de iluro de las mezclas reactivas efectuadas en razones estequiométricas.†

Sistema: Cloranilo : iluro					
$[CA]_0 \times 10^4 / M = 1.04 \pm 0.05$					
$[Y]_0 \times 10^4 / M = 2.0 \pm 0.1$					
	Temp./ °C	A_∞	γ	$[CA]_i \times 10^5$	$[Y]_i \times 10^5$
s11	7.0±0.5	0.483±0.001	0.493±0.005	5.16±0.25	10.3±0.5
		0.494±0.001	0.504±0.005	5.28±0.26	10.1±0.5
		0.492±0.001	0.502±0.005	5.26±0.26	10.2±0.5
		0.486±0.001	0.496±0.005	5.20±0.25	10.3±0.5
s15		0.495±0.001	0.505±0.006	5.30±0.26	10.1±0.5
$\langle A_\infty \rangle = 0.490 \pm 0.005$					
16.0±0.5					
s21		0.477±0.001	0.508±0.011	5.3±0.3	10.0±0.5
		0.478±0.001	0.509±0.011	5.3±0.3	10.0±0.5
		0.460±0.001	0.490±0.011	5.1±0.3	10.4±0.6
s25		0.477±0.001	0.508±0.011	5.3±0.3	10.0±0.5
		0.457±0.001	0.486±0.011	5.1±0.3	10.5±0.5
$\langle A_\infty \rangle = 0.470 \pm 0.010$					
25.0±0.5					
s31		0.479±0.001	0.500±0.007	5.2±0.3	10.2±0.5
		0.475±0.001	0.496±0.007	5.2±0.3	10.3±0.5
		0.473±0.001	0.494±0.007	5.2±0.3	10.3±0.5
		0.491±0.001	0.512±0.008	5.4±0.3	9.9±0.5
s35		0.478±0.001	0.499±0.007	5.2±0.3	10.2±0.5
$\langle A_\infty \rangle = 0.479 \pm 0.007$					
32.5±0.5					
s41		0.484±0.001	0.508±0.008	5.3±0.3	10.0±0.5
		0.478±0.001	0.502±0.008	5.3±0.3	10.1±0.5
		0.466±0.001	0.489±0.008	5.1±0.3	10.4±0.5
		0.470±0.001	0.494±0.008	5.2±0.3	10.3±0.5
s45		0.482±0.001	0.506±0.008	5.3±0.3	10.1±0.5
$\langle A_\infty \rangle = 0.476 \pm 0.008$					
37.5±0.5					
s51		0.467±0.001	0.496±0.010	5.2±0.3	10.3±0.5
		0.476±0.001	0.505±0.011	5.3±0.3	10.2±0.5
		0.465±0.001	0.493±0.010	5.2±0.3	10.3±0.5
		0.462±0.001	0.490±0.010	5.1±0.3	10.4±0.5
s55		0.486±0.001	0.516±0.011	5.4±0.3	9.9±0.5
$\langle A_\infty \rangle = 0.471 \pm 0.010$					

† Se ha seguido un criterio de clasificación similar al de casos anteriores, salvo que ahora el primer dígito hace referencia a que temperatura se llevó a cabo la experiencia, y el segundo refiere el número de orden de la inyección.

Tabla 3.19. Concentraciones iniciales de cloranilo de las experiencias con exceso de cloranilo.[†]

Temperatura /K		298.2				
[CA] _∞ x10 ³ / M		2.042±0.006				
<A _∞ >		0.215±0.007				
	A _∞	f	γ	[CA] _{oi} x10 ⁴ /M	[CA] _i x10 ⁴ /M	1/[CA] _i /M ⁻¹
ec11	0.2249±0.0011	0.406±0.004	0.523±0.018	8.28±0.08	3.95±0.20	2530±100
	0.2265±0.0010		0.527±0.018		3.92 _{ec} ±0.2	2550±100
	0.2217±0.0013		0.516±0.017		4.01±0.10	2490±100
	0.2240±0.0006		0.521±0.017		3.97±0.10	2520±100
ec15	0.2221±0.0010		0.517±0.017		4.00±0.10	2500±100
ec21	0.2081±0.0010	0.455±0.004	0.484±0.016	9.29±0.90	4.79±0.20	2090±70
	0.2174±0.0008		0.506±0.017		4.59±0.20	2180±80
	0.2115±0.0009		0.492±0.017		4.72±0.20	2120±80
	0.2030±0.0009		0.472±0.016		4.91±0.20	2040±80
ec25	0.2212±0.0007		0.514±0.017		4.51±0.20	2220±80
ec31	0.2111±0.0010	0.504±0.004	0.491±0.016	10.30±0.09	5.23±0.20	1910±70
	0.2076±0.0010		0.483±0.016		5.32±0.20	1880±60
	0.2150±0.0007		0.500±0.017		5.14±0.20	1950±70
	0.2021±0.0005		0.470±0.016		5.45±0.20	1835±60
ec35	0.2107±0.0006		0.490±0.016		5.24±0.20	1910±60
ec41	0.2078±0.0011	0.608±0.005	0.483±0.016	12.40±0.10	6.42±0.20	1560±50
	0.2085±0.0009		0.485±0.016		6.40±0.20	1560±50
	0.2074±0.0005		0.482±0.016		6.43±0.20	1555±50
	0.2208±0.0010		0.513±0.017		6.04±0.20	1655±60
ec45	0.2108±0.0007		0.490±0.016		6.33±0.20	1580±50
ec51	0.2253±0.0011	0.805±0.005	0.524±0.018	16.40±0.10	7.83±0.30	1280±50
	0.2207±0.0005		0.513±0.017		8.00±0.30	1250±50
	0.2089±0.0008		0.486±0.016		8.45±0.30	1180±40
	0.2191±0.0008		0.510±0.017		8.06±0.30	1240±40
ec55	0.2229±0.0007		0.518±0.017		7.92±0.30	1260±50
ec61	0.2157±0.0008	1.000±0.000	0.502±0.017	20.40±0.06	10.20±0.30	980±30
	0.2177±0.0006		0.506±0.017		10.10±0.30	990±30
	0.2101±0.0006		0.489±0.016		10.40±0.30	960±30
	0.2201±0.0008		0.512±0.017		10.00±0.40	1000±30
ec65	0.2074±0.0009		0.482±0.016		10.60±0.30	950±30

Tabla 3.19. (continuación).

Temperatura /K		298.1				
[BA] _∞ x10 ³ / M		2.037±0.003				
<A _∞ >		0.321±0.009				
A _∞	f	γ	[BA] _{oi} x10 ⁴ /M	[BA] _i x10 ⁴ /M	1/[BA] _i /M ⁻¹	
eb11	0.3269±0.0009	0.383±0.004	0.509±0.015	7.81±0.08	3.84±0.10	2610±80
	0.3225±0.0010		0.502±0.015		3.89±0.10	2570±80
	0.3276±0.0007		0.510±0.015		3.83±0.10	2610±80
	0.3266±0.0006		0.509±0.015		3.84±0.10	2600±80
eb15	0.3311±0.0015		0.516±0.015		3.78±0.10	2640±90
eb21	0.3169±0.0007	0.478±0.004	0.494±0.015	9.73±0.08	4.93±0.10	2030±60
	0.3126±0.0008		0.487±0.014		5.00±0.10	2000±60
	0.3133±0.0008		0.488±0.014		4.99±0.10	2010±60
	0.3115±0.0013		0.485±0.014		5.01±0.10	1990±60
eb25	0.3129±0.0008		0.487±0.014		4.99±0.10	2000±60
eb31	0.3162±0.0008	0.568±0.004	0.492±0.015	11.60±0.09	5.87±0.20	1700±50
	0.3255±0.0010		0.507±0.015		5.71±0.20	1750±50
	0.3115±0.0009		0.485±0.014		5.96±0.20	1680±50
	0.3144±0.0008		0.490±0.014		5.91±0.20	1690±50
eb35	0.3196±0.0010		0.498±0.015		5.81±0.20	1720±50
eb41	0.3046±0.0009	0.674±0.005	0.474±0.014	13.70±0.10	7.22±0.20	1385±40
	0.3086±0.0007		0.481±0.014		7.13±0.20	1400±40
	0.3113±0.0007		0.485±0.014		7.07±0.20	1410±40
	0.3137±0.0008		0.489±0.014		7.02±0.20	1420±40
eb45	0.3044±0.0007		0.474±0.014		7.22±0.20	1380±40
eb51	0.3312±0.0006	0.765±0.005	0.516±0.015	15.60±0.10	7.55±0.20	1325±40
	0.3243±0.0008		0.505±0.015		7.71±0.20	1300±40
	0.3304±0.0010		0.515±0.015		7.57±0.20	1320±40
	0.3258±0.0010		0.507±0.015		7.68±0.20	1300±40
eb55	0.3228±0.0008		0.503±0.015		7.75±0.20	1290±40
eb61	0.3360±0.0007	1.000±0.000	0.523±0.015	20.40±0.30	9.71±0.30	1030±30
	0.3370±0.0009		0.525±0.016		9.68±0.30	1030±30
	0.3312±0.0012		0.516±0.015		9.86±0.30	1010±30
	0.3355±0.0012		0.523±0.015		9.73±0.30	1030±30
eb65	0.3259±0.0006		0.508±0.015		10.00±0.30	1000±30

†Se empleó un código para catalogar las experiencias similar al anterior. El código alfabético fue en este caso "ec", o "eb", empleándose "ec" para las mezclas reactivas que contuvieron cloranilo y "eb" para aquellas que contuvieron bromanilo.

Tabla 4.2a. Valores de k_{obs}/s^{-1} para el sistema cloranilo:iluro a diversas temperaturas.

	308.2 K		303.2 K		298.2 K	
	k_{obs}	$1/k_{obs}$	k_{obs}	$1/k_{obs}$	k_{obs}	$1/k_{obs}$
c11	0.525±0.002	1.906±0.009	0.473±0.004	2.116±0.020	0.469±0.003	2.134±0.013
	0.539±0.003	1.856±0.009	0.480±0.005	2.083±0.022	0.458±0.004	2.185±0.021
	0.539±0.003	1.854±0.009	0.479±0.004	2.088±0.018	0.468±0.004	2.138±0.016
	0.528±0.003	1.893±0.011	0.494±0.004	2.023±0.014	0.468±0.004	2.137±0.017
c15	0.522±0.003	1.914±0.011	0.461±0.004	2.171±0.017	0.484±0.004	2.065±0.018
c16	0.527±0.003	1.899±0.010			0.480±0.004	2.085±0.019
c21	0.690±0.004	1.450±0.008	0.559±0.006	1.790±0.018	0.536±0.004	1.866±0.014
	0.686±0.004	1.458±0.009	0.567±0.004	1.763±0.014	0.539±0.005	1.856±0.017
	0.679±0.004	1.473±0.008	0.540±0.005	1.851±0.017	0.506±0.005	1.976±0.019
	0.697±0.005	1.436±0.011	0.560±0.005	1.784±0.014	0.525±0.006	1.905±0.020
c25	0.696±0.005	1.437±0.010	0.597±0.004	1.675±0.013	0.507±0.005	1.973±0.019
c26					0.539±0.004	1.857±0.014
c31	0.860±0.008	1.163±0.011	0.641±0.006	1.561±0.016	0.608±0.005	1.646±0.013
	0.855±0.009	1.170±0.012	0.623±0.007	1.606±0.017	0.586±0.006	1.705±0.016
	0.838±0.006	1.194±0.009	0.673±0.008	1.487±0.019	0.573±0.006	1.745±0.020
	0.832±0.008	1.202±0.012	0.649±0.006	1.541±0.015	0.597±0.006	1.675±0.016
c35	0.824±0.007	1.213±0.010	0.646±0.006	1.548±0.014	0.566±0.005	1.766±0.017
c36	0.824±0.008	1.213±0.011			0.568±0.004	1.759±0.013
c41	0.985±0.011	1.015±0.011	0.806±0.010	1.241±0.016	0.748±0.008	1.338±0.014
	0.991±0.008	1.009±0.008	0.793±0.011	1.261±0.017	0.707±0.007	1.414±0.013
	0.998±0.058	1.002±0.058	0.828±0.014	1.207±0.020	0.709±0.006	1.409±0.012
	0.984±0.007	1.017±0.007	0.805±0.009	1.242±0.014	0.716±0.007	1.396±0.013
c45	1.027±0.014	0.974±0.013	0.764±0.009	1.310±0.015	0.725±0.006	1.380±0.011
c46	0.988±0.011	1.012±0.011			0.730±0.009	1.369±0.016
c51	1.163±0.020	0.860±0.015	1.091±0.015	0.916±0.012	0.984±0.011	1.016±0.011
	1.161±0.020	0.862±0.015	1.050±0.011	0.952±0.010	0.973±0.012	1.028±0.012
	1.123±0.017	0.890±0.013	1.059±0.016	0.944±0.015	0.985±0.010	1.015±0.010
	1.139±0.021	0.878±0.016	1.068±0.017	0.936±0.015	0.947±0.014	1.055±0.016
	1.163±0.016	0.859±0.012	1.030±0.015	0.971±0.014	0.952±0.013	1.050±0.014
c56	1.125±0.016	0.889±0.013	1.117±0.013	0.895±0.011	1.025±0.012	0.976±0.012
c61	1.438±0.025	0.695±0.012	1.387±0.027	0.721±0.014	1.306±0.039	0.766±0.023
	1.479±0.027	0.676±0.013	1.369±0.029	0.730±0.016	1.289±0.013	0.776±0.008
	1.450±0.024	0.690±0.011	1.371±0.032	0.729±0.017	1.264±0.018	0.791±0.011
	1.443±0.023	0.693±0.011	1.403±0.020	0.713±0.010	1.212±0.019	0.825±0.013
c65	1.453±0.025	0.688±0.012	1.328±0.023	0.753±0.013	1.322±0.016	0.756±0.009
c66					1.290±0.017	0.775±0.010

Tabla 4.2a. Valores de k_{obs}/s^{-1} para el sistema cloranilo:iluro a diversas temperaturas. (continuación)

	293.2 K		288.2 K		283.2 K	
	k_{obs}	$1/k_{obs}$	k_{obs}	$1/k_{obs}$	k_{obs}	$1/k_{obs}$
c11	0.095±0.001	10.495±0.148	0.082±0.002	12.156±0.256	0.357±0.002	2.799±0.016
	0.099±0.001	10.150±0.131	0.084±0.001	11.956±0.209	0.357±0.002	2.804±0.019
	0.096±0.002	10.419±0.185	0.078±0.002	12.816±0.322	0.362±0.002	2.764±0.018
	0.099±0.002	10.136±0.194	0.086±0.002	11.611±0.286	0.372±0.002	2.691±0.020
c15	0.099±0.002	10.139±0.166	0.079±0.004	12.714±0.715	0.364±0.003	2.749±0.020
c16					0.365±0.002	2.738±0.018
c21	0.188±0.003	5.316±0.075	0.173±0.002	5.772±0.064	0.436±0.005	2.296±0.026
	0.194±0.002	5.145±0.063	0.178±0.002	5.605±0.073	0.424±0.004	2.357±0.024
	0.188±0.002	5.307±0.067	0.171±0.002	5.859±0.078	0.418±0.004	2.391±0.020
	0.201±0.003	4.971±0.063	0.176±0.002	5.667±0.066	0.418±0.004	2.392±0.023
c25	0.185±0.002	5.397±0.054	0.182±0.002	5.504±0.059	0.425±0.004	2.354±0.020
c31	0.429±0.005	2.329±0.026	0.371±0.002	2.694±0.018	0.460±0.005	2.175±0.023
	0.421±0.004	2.377±0.024	0.369±0.003	2.713±0.024	0.463±0.004	2.162±0.017
	0.411±0.003	2.436±0.019	0.364±0.003	2.744±0.026	0.449±0.004	2.228±0.021
	0.417±0.004	2.397±0.022	0.364±0.004	2.749±0.028	0.455±0.004	2.196±0.020
c35	0.413±0.004	2.421±0.025	0.365±0.003	2.742±0.020	0.462±0.004	2.167±0.019
c41	0.657±0.006	1.523±0.015	0.601±0.007	1.664±0.020	0.548±0.007	1.823±0.022
	0.666±0.009	1.502±0.020	0.594±0.006	1.685±0.016	0.583±0.008	1.714±0.023
	0.670±0.008	1.492±0.017	0.636±0.006	1.572±0.015	0.576±0.008	1.736±0.024
	0.641±0.006	1.560±0.015	0.615±0.007	1.625±0.018	0.577±0.007	1.732±0.020
c45	0.643±0.009	1.555±0.022	0.594±0.006	1.683±0.018	0.590±0.007	1.695±0.020
c46					0.559±0.006	1.790±0.019
c51	0.958±0.015	1.043±0.016	0.757±0.011	1.321±0.020	0.798±0.015	1.252±0.023
	0.927±0.013	1.078±0.015	0.752±0.012	1.329±0.022	0.825±0.010	1.212±0.015
	0.921±0.011	1.085±0.013	0.813±0.012	1.230±0.018	0.819±0.020	1.221±0.029
	0.910±0.014	1.099±0.017	0.812±0.011	1.231±0.017	0.783±0.012	1.276±0.020
c55	0.937±0.020	1.067±0.022	0.768±0.009	1.302±0.015	0.849±0.009	1.178±0.013
c56					0.819±0.019	1.221±0.028
c61	1.095±0.022	0.913±0.018	0.973±0.023	1.028±0.024	0.935±0.012	1.070±0.013
	1.114±0.029	0.898±0.024	0.992±0.022	1.008±0.022	0.914±0.016	1.094±0.020
	1.054±0.019	0.949±0.017	0.950±0.017	1.053±0.019	1.017±0.013	0.984±0.013
	1.086±0.016	0.921±0.014	0.991±0.014	1.009±0.014	1.007±0.019	0.993±0.018
c65	1.115±0.016	0.896±0.013	0.967±0.024	1.034±0.026	0.998±0.012	1.002±0.012
c66					1.029±0.019	0.972±0.018

Tabla 4.2a. Valores de k_{obs}/s^{-1} para el sistema cloranilo:iluro a diversas temperaturas. (continuación)

	277.6 K		273.2 K	
	k_{obs}	$1/k_{obs}$	k_{obs}	$1/k_{obs}$
c11	0.314±0.003	3.183±0.030	0.274±0.003	3.655±0.040
	0.311±0.003	3.218±0.033	0.270±0.003	3.704±0.038
	0.315±0.003	3.170±0.033	0.278±0.003	3.601±0.040
	0.319±0.003	3.137±0.034	0.273±0.003	3.669±0.044
c15	0.312±0.003	3.206±0.033	0.277±0.003	3.610±0.042
c16			0.286±0.003	3.491±0.032
c21	0.358±0.004	2.791±0.032	0.297±0.003	3.362±0.036
	0.367±0.004	2.724±0.031	0.307±0.005	3.255±0.050
	0.370±0.005	2.699±0.039	0.302±0.003	3.317±0.035
	0.351±0.003	2.851±0.025	0.325±0.004	3.073±0.036
	0.373±0.005	2.680±0.037	0.299±0.006	3.341±0.068
c25	0.369±0.005	2.709±0.036	0.314±0.003	3.185±0.030
c31	0.408±0.005	2.451±0.033	0.353±0.004	2.836±0.029
	0.381±0.004	2.624±0.029	0.338±0.004	2.960±0.032
	0.386±0.005	2.588±0.036	0.338±0.004	2.959±0.031
	0.402±0.005	2.488±0.033	0.332±0.004	3.012±0.038
	0.395±0.004	2.530±0.028	0.330±0.003	3.030±0.030
c36	0.412±0.006	2.429±0.033	0.330±0.004	3.026±0.033
c41	0.464±0.008	2.156±0.039	0.421±0.006	2.374±0.034
	0.476±0.007	2.099±0.029	0.415±0.007	2.409±0.042
	0.444±0.007	2.251±0.036	0.403±0.006	2.483±0.034
	0.461±0.007	2.168±0.033	0.405±0.006	2.467±0.037
	0.467±0.006	2.141±0.026	0.401±0.005	2.494±0.034
c46	0.484±0.008	2.065±0.036	0.429±0.006	2.331±0.030
c51	0.617±0.013	1.622±0.033	0.555±0.008	1.802±0.026
	0.625±0.012	1.600±0.031	0.542±0.008	1.847±0.028
	0.598±0.014	1.674±0.039	0.568±0.014	1.760±0.044
	0.618±0.013	1.617±0.033	0.556±0.010	1.799±0.031
	0.674±0.012	1.484±0.027	0.536±0.010	1.867±0.033
c56	0.667±0.015	1.499±0.033	0.561±0.009	1.781±0.028
c61	0.759±0.024	1.317±0.041	0.689±0.013	1.451±0.027
	0.750±0.015	1.333±0.027	0.661±0.012	1.514±0.028
	0.705±0.019	1.419±0.038	0.743±0.019	1.345±0.034
	0.750±0.020	1.333±0.035	0.701±0.015	1.427±0.031
c65	0.737±0.024	1.358±0.044	0.684±0.014	1.461±0.031
c66			0.653±0.017	1.531±0.040

Tabla 4.2b. Valores de k_{obs}/s^{-1} para el sistema Bromanilo:iluro a diversas temperaturas.

	309.0 K		303.3 K		298.3 K	
	k_{obs}	$1/k_{obs}$	k_{obs}	$1/k_{obs}$	k_{obs}	$1/k_{obs}$
b11	0.562±0.010	1.780±0.030	0.491±0.003	2.038±0.011	0.380±0.005	2.634±0.031
	0.550±0.009	1.817±0.030	0.482±0.003	2.074±0.012	0.405±0.010	2.470±0.063
	0.523±0.006	1.914±0.023	0.525±0.002	1.905±0.009	0.391±0.009	2.554±0.056
	0.561±0.009	1.783±0.030	0.500±0.003	1.999±0.012	0.392±0.006	2.552±0.039
b15	0.552±0.008	1.812±0.027	0.500±0.003	2.001±0.012	0.373±0.005	2.679±0.036
b21	0.675±0.012	1.482±0.026	0.597±0.004	1.674±0.010	0.537±0.005	1.862±0.017
	0.642±0.013	1.558±0.033	0.608±0.005	1.645±0.012	0.530±0.006	1.885±0.020
	0.636±0.013	1.572±0.033	0.615±0.006	1.627±0.015	0.522±0.006	1.915±0.022
b24	0.663±0.020	1.509±0.046	0.597±0.003	1.674±0.008	0.557±0.004	1.794±0.014
b25			0.605±0.003	1.652±0.008	0.537±0.005	1.863±0.018
b31	0.836±0.000	1.197±0.038	0.724±0.006	1.382±0.012	0.672±0.005	1.488±0.011
	0.884±0.025	1.132±0.032	0.702±0.007	1.425±0.014	0.644±0.007	1.552±0.016
	0.895±0.035	1.118±0.044	0.721±0.007	1.388±0.014	0.651±0.006	1.536±0.014
	0.877±0.035	1.141±0.045	0.709±0.007	1.410±0.014	0.695±0.008	1.438±0.017
b35	0.954±0.038	1.048±0.041	0.706±0.006	1.416±0.012	0.666±0.007	1.502±0.016
b41	0.950±0.020	1.053±0.022	0.835±0.008	1.197±0.011	0.771±0.008	1.298±0.014
	0.769±0.033	1.301±0.057	0.856±0.008	1.168±0.011	0.768±0.011	1.302±0.019
	0.865±0.014	1.156±0.019	0.849±0.007	1.177±0.010	0.750±0.011	1.334±0.020
	0.859±0.017	1.165±0.022	0.866±0.007	1.154±0.010	0.782±0.021	1.279±0.034
b45	0.809±0.021	1.236±0.033	0.878±0.006	1.139±0.008	0.739±0.012	1.353±0.022
b46	0.838±0.016	1.194±0.022				
b51	1.015±0.039	0.986±0.037	0.997±0.010	1.003±0.010	0.849±0.010	1.177±0.014
	1.061±0.021	0.943±0.019	0.970±0.011	1.031±0.012	0.878±0.015	1.138±0.020
	1.097±0.038	0.912±0.032	0.960±0.009	1.041±0.010	0.875±0.014	1.143±0.019
	1.056±0.037	0.947±0.033	0.984±0.010	1.017±0.010	0.851±0.011	1.175±0.015
b56	1.058±0.037	0.946±0.033	0.981±0.011	1.020±0.011	0.872±0.017	1.147±0.023
b61	1.320±0.039	0.758±0.022	1.226±0.010	0.815±0.006	1.133±0.025	0.883±0.019
	1.296±0.021	0.772±0.012	1.240±0.011	0.806±0.007	1.070±0.036	0.934±0.031
	1.281±0.038	0.781±0.023	1.227±0.009	0.815±0.006	1.100±0.030	0.909±0.025
	1.351±0.037	0.740±0.020	1.241±0.010	0.806±0.007	1.078±0.034	0.928±0.029
b65	1.366±0.037	0.732±0.020	1.278±0.011	0.783±0.006	1.104±0.025	0.906±0.020

Tabla 4.2b. Valores de k_{obs}/s^{-1} para el sistema Bromanilo:iluro a diversas temperaturas.

	293.3 K		287.9 K		282.9 K	
	k_{obs}	$1/k_{obs}$	k_{obs}	$1/k_{obs}$	k_{obs}	$1/k_{obs}$
b11	0.438±0.003	2.284±0.014	0.353±0.004	2.829±0.035	0.335±0.004	2.988±0.039
	0.433±0.003	2.309±0.015	0.364±0.008	2.744±0.064	0.326±0.006	3.066±0.052
	0.431±0.002	2.320±0.013	0.376±0.007	2.659±0.050	0.335±0.004	2.982±0.040
	0.438±0.003	2.283±0.016	0.368±0.007	2.720±0.053	0.335±0.004	2.987±0.037
b15	0.442±0.003	2.265±0.015	0.369±0.005	2.710±0.036	0.330±0.004	3.027±0.038
b21	0.524±0.012	1.908±0.042	0.458±0.004	2.181±0.021	0.427±0.007	2.341±0.036
	0.560±0.008	1.786±0.027	0.447±0.008	2.239±0.042	0.419±0.005	2.385±0.030
	0.516±0.011	1.938±0.042	0.446±0.007	2.240±0.036	0.423±0.006	2.363±0.034
	0.520±0.011	1.922±0.042	0.448±0.007	2.234±0.035	0.425±0.006	2.353±0.036
b25	0.528±0.011	1.893±0.038	0.461±0.005	2.169±0.023	0.416±0.006	2.406±0.037
b31	0.618±0.014	1.618±0.038	0.526±0.006	1.902±0.023	0.498±0.007	2.009±0.026
	0.636±0.016	1.573±0.039	0.537±0.008	1.862±0.029	0.503±0.005	1.989±0.021
	0.627±0.013	1.595±0.034	0.523±0.008	1.913±0.029	0.507±0.006	1.972±0.024
	0.628±0.018	1.591±0.046	0.541±0.008	1.848±0.028	0.502±0.006	1.992±0.025
b35	0.630±0.020	1.586±0.050	0.539±0.005	1.856±0.018	0.507±0.006	1.971±0.025
b41	0.763±0.016	1.311±0.028	0.620±0.013	1.612±0.034	0.564±0.009	1.772±0.028
	0.742±0.018	1.347±0.033	0.630±0.013	1.588±0.033	0.578±0.008	1.729±0.024
	0.776±0.017	1.289±0.029	0.646±0.016	1.547±0.039	0.579±0.008	1.726±0.025
	0.770±0.014	1.298±0.024	0.651±0.014	1.536±0.033	0.560±0.009	1.787±0.030
b45	0.768±0.015	1.302±0.025	0.652±0.015	1.535±0.036		
b51	0.814±0.021	1.228±0.031	0.709±0.013	1.411±0.026	0.666±0.10	1.501±0.023
	0.842±0.017	1.187±0.024	0.726±0.021	1.378±0.039	0.669±0.009	1.495±0.019
	0.841±0.017	1.189±0.025	0.741±0.023	1.350±0.041	0.679±0.009	1.472±0.018
	0.833±0.021	1.200±0.030	0.733±0.025	1.364±0.047	0.673±0.011	1.486±0.024
b55	0.835±0.019	1.197±0.027	0.761±0.020	1.315±0.034	0.667±0.011	1.500±0.025
b61	1.152±0.025	0.868±0.019	0.928±0.015	1.077±0.017	0.815±0.017	1.227±0.025
	1.179±0.026	0.848±0.019	0.933±0.021	1.072±0.024	0.822±0.021	1.217±0.031
	1.158±0.027	0.864±0.020	0.978±0.015	1.022±0.016	0.819±0.016	1.221±0.024
	1.185±0.019	0.844±0.014	0.940±0.014	1.064±0.016	0.825±0.020	1.212±0.030
b65	1.149±0.033	0.870±0.024			0.840±0.012	1.190±0.016

Tabla 4.2b. Valores de k_{obs}/s^{-1} para el sistema Bromanilo:iluro a diversas temperaturas (continuación).

	282.7 K		277.7 K	
	k_{obs}	$1/k_{obs}$	k_{obs}	$1/k_{obs}$
b11	0.302±0.004	3.316±0.047	0.276±0.006	3.625±0.081
	0.290±0.004	3.447±0.048	0.269±0.017	3.720±0.233
	0.294±0.005	3.402±0.057	0.263±0.016	3.797±0.227
	0.293±0.004	3.414±0.048	0.266±0.014	3.766±0.202
b15	0.295±0.005	3.386±0.058	0.262±0.016	3.820±0.234
b21	0.380±0.007	2.631±0.050	0.337±0.008	2.963±0.074
	0.364±0.005	2.749±0.037	0.340±0.007	2.944±0.058
	0.368±0.005	2.716±0.036	0.334±0.009	2.992±0.080
	0.379±0.006	2.640±0.044	0.334±0.008	2.998±0.071
b25	0.366±0.006	2.734±0.044	0.329±0.007	3.036±0.062
b31	0.458±0.009	2.182±0.043	0.423±0.007	2.363±0.039
	0.463±0.010	2.159±0.046	0.415±0.008	2.408±0.045
	0.442±0.009	2.264±0.045	0.411±0.009	2.433±0.051
	0.457±0.008	2.187±0.037	0.435±0.010	2.298±0.055
b35	0.467±0.007	2.143±0.030	0.417±0.007	2.397±0.039
b41	0.530±0.010	1.887±0.035	0.480±0.012	2.084±0.051
	0.515±0.011	1.942±0.043	0.472±0.012	2.117±0.054
	0.507±0.010	1.971±0.038	0.485±0.015	2.062±0.062
	0.512±0.011	1.954±0.040	0.449±0.013	2.225±0.066
b45	0.519±0.010	1.927±0.036	0.481±0.013	2.077±0.056
b51	0.606±0.010	1.651±0.026	0.562±0.010	1.780±0.031
	0.612±0.011	1.635±0.031	0.589±0.017	1.697±0.048
	0.617±0.010	1.620±0.026	0.557±0.015	1.796±0.048
	0.612±0.011	1.634±0.028	0.562±0.014	1.780±0.046
b55	0.612±0.010	1.634±0.026	0.567±0.020	1.764±0.061
b61	0.742±0.019	1.348±0.035	0.661±0.012	1.512±0.027
	0.738±0.017	1.355±0.031	0.646±0.012	1.549±0.029
	0.749±0.016	1.336±0.028	0.656±0.015	1.523±0.034
	0.765±0.014	1.307±0.024	0.657±0.013	1.522±0.031
b65	0.767±0.016	1.304±0.027	0.647±0.013	1.546±0.031

Tabla 4.2c. Valores de k_{obs}/s^{-1} para el sistema Iodanilo:iluro a diversas temperaturas.

	293.3 K		287.9 K		282.9 K	
	k_{obs}	$1/k_{obs}$	k_{obs}	$1/k_{obs}$	k_{obs}	$1/k_{obs}$
i11	0.111±0.002	8.97±0.15	0.095±0.002	10.50±0.21	0.089±0.006	11.19±0.76
	0.113±0.002	8.88±0.14	0.098±0.002	10.24±0.19	0.085±0.005	11.71±0.72
	0.108±0.002	9.30±0.15	0.097±0.002	10.34±0.18	0.086±0.006	11.62±0.77
	0.110±0.002	9.12±0.14	0.094±0.001	10.64±0.16	0.086±0.006	11.68±0.87
i15	0.111±0.002	9.01±0.17	0.094±0.002	10.59±0.19	0.087±0.005	11.44±0.71
i21	0.142±0.003	7.04±0.13	0.114±0.002	8.77±0.15	0.104±0.002	9.59±0.18
	0.139±0.003	7.17±0.13	0.116±0.002	8.65±0.16	0.104±0.002	9.61±0.16
	0.141±0.003	7.11±0.13	0.114±0.002	8.74±0.16	0.104±0.002	9.65±0.18
	0.130±0.002	7.67±0.13	0.115±0.002	8.72±0.19	0.106±0.002	9.45±0.16
i25	0.136±0.002	7.35±0.12	0.119±0.002	8.37±0.17	0.106±0.005	9.47±0.49
i31	0.164±0.004	6.11±0.13	0.136±0.003	7.33±0.16	0.121±0.003	8.26±0.20
	0.162±0.003	6.16±0.12	0.136±0.003	7.36±0.17	0.122±0.003	8.20±0.19
	0.161±0.003	6.21±0.11	0.134±0.003	7.47±0.16	0.122±0.003	8.20±0.19
	0.164±0.004	6.10±0.13	0.137±0.003	7.31±0.16	0.122±0.003	8.20±0.20
i35	0.159±0.004	6.28±0.14	0.138±0.003	7.25±0.17	0.124±0.003	8.08±0.21
i41	0.185±0.004	5.40±0.13	0.156±0.004	6.43±0.15	0.141±0.003	7.11±0.17
	0.179±0.003	5.58±0.10	0.152±0.004	6.56±0.18	0.138±0.003	7.23±0.15
	0.186±0.004	5.38±0.10	0.157±0.004	6.35±0.16	0.139±0.003	7.20±0.15
	0.186±0.004	5.39±0.12	0.158±0.004	6.34±0.16	0.137±0.003	7.33±0.16
i45	0.187±0.004	5.34±0.11	0.158±0.004	6.31±0.17	0.137±0.003	7.29±0.17
i51	0.210±0.005	4.76±0.11	0.175±0.005	5.72±0.18	0.160±0.003	6.24±0.13
	0.213±0.004	4.69±0.10	0.174±0.005	5.76±0.17	0.163±0.003	6.14±0.13
	0.212±0.004	4.72±0.10	0.174±0.005	5.76±0.18	0.159±0.004	6.31±0.15
	0.213±0.006	4.69±0.14	0.174±0.005	5.73±0.16	0.161±0.003	6.21±0.12
i55	0.200±0.005	5.00±0.13	0.172±0.005	5.80±0.16	0.163±0.003	6.15±0.13
i61	0.260±0.005	3.85±0.07	0.221±0.006	4.53±0.12	0.193±0.004	5.18±0.10
	0.269±0.004	3.72±0.06	0.214±0.005	4.68±0.12	0.189±0.004	5.29±0.10
	0.261±0.004	3.83±0.06	0.218±0.006	4.59±0.12	0.190±0.004	5.27±0.11
	0.269±0.006	3.72±0.09	0.218±0.006	4.59±0.13	0.185±0.004	5.40±0.12
i65	0.269±0.005	3.72±0.07	0.217±0.005	4.62±0.12	0.190±0.005	5.27±0.13

Tabla 4.2c. Valores de k_{obs}/s^{-1} para el sistema Iodanilo:iluro a diversas temperaturas (continuación).

	293.3 K		287.2 K		282.7 K	
	k_{obs}	$1/k_{obs}$	k_{obs}	$1/k_{obs}$	k_{obs}	$1/k_{obs}$
i11	0.089±0.006	11.19±0.76	0.068±0.007	14.63±1.54	0.064±0.002	15.52±0.51
	0.085±0.005	11.71±0.72	0.067±0.007	14.83±1.47	0.063±0.002	15.91±0.46
	0.086±0.006	11.62±0.77	0.067±0.007	14.94±1.49	0.063±0.001	15.81±0.36
	0.086±0.006	11.68±0.87	0.069±0.008	14.59±1.60	0.062±0.005	16.15±1.34
i15	0.087±0.005	11.44±0.71	0.067±0.006	15.04±1.45	0.062±0.002	16.11±0.65
i21	0.104±0.002	9.59±0.18	0.082±0.002	12.18±0.30	0.077±0.002	12.94±0.40
	0.104±0.002	9.61±0.16	0.083±0.002	12.05±0.29	0.073±0.003	13.61±0.49
	0.104±0.002	9.65±0.18	0.080±0.002	12.46±0.26	0.076±0.002	13.09±0.35
	0.106±0.002	9.45±0.16	0.082±0.002	12.15±0.28	0.074±0.002	13.52±0.42
i25	0.106±0.005	9.47±0.49	0.081±0.002	12.30±0.31	0.075±0.003	13.41±0.46
i31	0.121±0.003	8.26±0.20	0.097±0.003	10.30±0.28	0.088±0.002	11.33±0.30
	0.122±0.003	8.20±0.19	0.095±0.002	10.56±0.19	0.086±0.003	11.66±0.45
	0.122±0.003	8.20±0.19	0.098±0.002	10.23±0.19	0.089±0.003	11.23±0.34
	0.122±0.003	8.20±0.20	0.094±0.002	10.65±0.20	0.087±0.003	11.53±0.34
i35	0.124±0.003	8.08±0.21	0.097±0.002	10.27±0.25	0.086±0.003	11.61±0.41
i41	0.141±0.003	7.11±0.17	0.107±0.003	9.39±0.23	0.097±0.003	10.27±0.34
	0.138±0.003	7.23±0.15	0.106±0.002	9.42±0.22	0.097±0.003	10.31±0.36
	0.139±0.003	7.20±0.15	0.107±0.003	9.37±0.23	0.098±0.004	10.19±0.37
	0.137±0.003	7.33±0.16	0.107±0.003	9.37±0.24	0.097±0.003	10.33±0.30
i45	0.137±0.003	7.29±0.17	0.109±0.003	9.16±0.23	0.097±0.003	10.36±0.32
i51	0.160±0.003	6.24±0.13	0.119±0.003	8.41±0.21	0.114±0.004	8.80±0.31
	0.163±0.003	6.14±0.13	0.120±0.003	8.35±0.20	0.111±0.004	8.98±0.31
	0.159±0.004	6.31±0.15	0.124±0.004	8.08±0.24	0.108±0.004	9.24±0.36
	0.161±0.003	6.21±0.12	0.123±0.004	8.14±0.24	0.111±0.003	9.03±0.25
i55	0.163±0.003	6.15±0.13	0.119±0.002	8.43±0.16	0.112±0.004	8.94±0.34
i61	0.193±0.004	5.18±0.10	0.150±0.004	6.66±0.18	0.135±0.004	7.43±0.21
	0.189±0.004	5.29±0.10	0.142±0.004	7.03±0.20	0.133±0.004	7.50±0.20
	0.190±0.004	5.27±0.11	0.143±0.004	7.00±0.20	0.129±0.005	7.75±0.29
	0.185±0.004	5.40±0.12	0.142±0.003	7.06±0.16	0.132±0.004	7.56±0.23
i65	0.190±0.005	5.27±0.13	0.144±0.004	6.92±0.19	0.132±0.004	7.55±0.20

Tabla 4.2c. Valores de k_{obs}/s^{-1} para el sistema Iodanilo:iluro a diversas temperaturas (continuación).

277.7 K		
	k_{obs}	$1/k_{obs}$
i11	0.058±0.002	17.3±0.5
	0.057±0.002	17.5±0.5
	0.057±0.002	17.7±0.6
	0.057±0.002	17.5±0.5
i15	0.057±0.002	17.4±0.6
i21	0.067±0.002	14.9±0.5
	0.068±0.003	14.7±0.6
	0.067±0.003	14.9±0.6
	0.068±0.003	14.7±0.6
i25	0.066±0.002	15.1±0.5
i35	0.086±0.004	11.7±0.5
	0.083±0.004	12.0±0.5
	0.085±0.005	11.7±0.7
	0.085±0.004	11.7±0.6
i45	0.086±0.004	11.6±0.5
i51	0.094±0.003	10.6±0.3
	0.093±0.004	10.7±0.4
	0.090±0.004	11.2±0.5
	0.090±0.004	11.2±0.5
i55	0.092±0.003	10.9±0.4
i61	0.111±0.003	9.0±0.2
	0.112±0.004	9.0±0.3
	0.111±0.004	9.0±0.3
	0.108±0.004	9.3±0.4
i65	0.110±0.003	9.1±0.3

Referencias.

REFERENCIAS.

Introducción.

- ¹ R.Valero Molina, Tesis Doctoral, Universidad de Valencia, 1985.
- ² J. Roca, Tesina de Licenciatura, Universidad de Valencia, 1984.
- ³ A.Codoñer, I.Monzó, J.Palou y R.Valero, *J.Chem.Soc. Perkin Trans. 2*, 1988,221.
- ⁴ I.Monzó, J.Palou, J.Roca y R.Valero, *J.Chem.Soc. Perkin Trans. 2*, 1988,1995.
- ⁵ A.Codoñer, I.Monzó, J.Palou y R.Valero, *Anales de Química*, 1987,**84**,319.
- ⁶ E.Lord, M.P.Naan y C.D. Hall. *J.Chem.Soc.(B)*, 1970,1401.
- ⁷ E.Lord, M.P.Naan y C.D. Hall, *J.Chem.Soc.(B)*, 1971,213.
- ⁸ E.Lord, M.P.Naan y C.D.Hall, *J.Chem. Soc(B)*, 1971,220.
- ⁹ C.W.Rigby, E.Lord, M.P.Naan y C.D.Hall, *J.Chem. Soc(B)*, 1971,1192.
- ¹⁰ F.Pérez Plá, J.J.Baeza, G.Ramis Ramos y J.Palou, *J.Comput. Chem.*,1991,**12**,720.
- ¹¹ F.Pérez Plá, R.Valero, J.J.Baeza y G.Ramis Ramos, *QCPE Bull.*, 1991,**11**, nº 605.
- ¹² J.J. Baeza, G.Ramis Ramos, F.Pérez Plá, *The Analyst*, 1990,**115**,721.
- ¹³ G. Kosolopoff y L.Moier, "Organic Phosphorous Compounds", Vol.3, Wiley Interscience, N.York, 1972.
- ¹⁴ A.W. Jhonson, "Ylid Chemistry", Academic Press, 1966.
- ¹⁵ J. Finsley y C.D. Hall, "Phosphorous Chemistry", Cap.7, K.Row, 1976.
- ¹⁶ F.Ramirez y S.Levy, *J.Am.Chem.Soc.*,1957,**67**,79.
- ¹⁷ F.Ramirez y S.Levy, *J.Am.Chem.Soc.*,1957,**79**,6167.
- ¹⁸ C.D. Hall, P.Speers, R.Valero, F.Pérez Plá y D.B. Denney, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 1989,**45**,249.
- ¹⁹ F.Pérez Plá, R.Valero, J.Palou, C.D. Hall y P. Speers, *J.Chem.Soc. Perkin Trans. 2*, 1991, 1925.
- ²⁰ R.Valero, F.Pérez Plá, J.Palou, C.D. Hall y P. Speers, *J.Chem.Soc. Perkin Trans. 2*, (en prensa).
- ²¹ M.Sainsbury y Rodds, "Chemistry of Carbon Compounds", Vol. IVB, Cap. 4, Elsevier, 1977.
- ²² D.M. Sturmer, A. Weissberger y E.Taylor, "Hetrocyclic Compounds", Vol. 30, Cap. VIII, J.Wiley, 1977.
- ²³ J.Simon y J. Andre, "Molecular Semiconductors", Springer-Verlag, 1985.
- ²⁴ A. Sibold, *J.Mol.Elec.*, 1987,**2**,51.

Capítulo 1.

- ²⁵ A. Michaelis y E.Kholer, *Ber.* 1899,**32**, 1899.
- ²⁶ G.Wittig y G.Geissler, *Ann.* 1953,**44**,580.

Referencias.

- 27 B.H. Freeman, D.Lloyd y M.J.C. Singer, *Tetrahedron*, 1972,**28**,343.
- 28 H.O.House, "Reacciones modernas de síntesis orgánica", Reverté, Barcelona 1980.
- 29 A.W. Johnson y R.T.Amel, *Can.J.Chem.*,1968,**46**,461.
- 30 A.W. Jhonson, S.Y.Lee, R.A.Swor y L.D.Royer, *J.Am.Chem.Soc.*, 1966,**88**,1953.
- 31 J.Boutagy y R.Thomas, *Chem. Rev.*,1974,**74**,87.
- 32 D.H.Wadsworth, O.E.Schupp, E.J.Seus y J.A.Ford, *J.Org.Chem.*, 1965,**30**,680.
- 33 M.Schlosser y K.F. Christmann, *Justus Leibigs Ann. Chem.*,1967,**1**,708.
- 34 H.L. Ammon, G.L.Wheeler y P.H.Watts, *J.Am.Chem.Soc.*, 1973,**95**,6158.
- 35 R.T.Conley, "Espectroscopía infrarroja", Alhambra, Madrid, 1979.
- 36 G.A.Gray, *J.Am.Chem.Soc.*,1973,**95**,7736.
- 37 Z.Yoshida, S.Yoneda y Y.Murata, *J.Org.Chem.*,1973,**38**,3537.
- 38 Z.Yoshida, S.Yoneda, H.Haschimoto y Y.Murata, *Tetrahedron*, 1971,**19**,1527.
- 39 G.M.Roberts, *Tetrahedron*, 1980,**36**,3295.
- 40 R.B. Woodward y R. Hoffmann, "The Conservation of The Orbital Symmetry", Verlag Chemie GnbH, 1970.
- 41 R.F. Childs, *Tetrahedron*, 1982,**38**,597.
- 42 L.N. Holly, N.C.Baenziger, R.M.Flynn y C.D. Iwenson, *J.Am.Chem.Soc*, 1976,**98**, 7823.
- 43 A.D. Dillman, P.H.Vail, E.T.Holly y L.N.Holly, *Tans.Ky.Acad.Sci.*, 1980,**41**,147.
- 44 B.L.Both y G.K.Smith, *J.Organomet. Chem.*, 1981,**220**,229.
- 45 G.Tresoldi, F.Faraone, P.Pasquale y F.A.Bottino, *J.Organomet. Chem.*, 1982,**231**, 265.
- 46 F.Ramirez y S.Levy, *J.Am.Chem.Soc.*, 1956,**78**,1333.
- 47 F.Ramirez y S.Levy, *J.Am.Chem.Soc.*,1957,**79**,6167.
- 48 F.Ramirez y S.Levy, *J.Am.Chem.Soc.*, 1958,**23**,2035.
- 49 F.Ramirez y S.Levy, *J.Am.Chem.Soc.*, 1958,**23**,2036.
- 50 S.C.Segal,A.V.Patwarahan,V.Arvind, *Indian J.Chem.Soc.*, 1970,**8**,900.
- 51 R.Breslow, "Organic Reaction Mechanisms", W.A.Benjamin, New York, 1965.
- 52 Ian Fleming, "Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions", Wiley Interscience, Essex, 1990.
- 53 M.A. Slifkin, R.A. Sumner y J.G. Heathcote, *Spectrochim. Acta.*, 1967,**23A**,1751.
- 54 H.A.Torrey y W.H. Hunter, *J.Am.Chem.Soc.*, 1912,**34**,702.
- 55 C.L. Jackson y E.K. Bolton, *J.Am.Chem. Soc.*,1914,**36**,301.
- 56 H.P. Tromsdorf, P.Sahy y J.Kahane Paillous, *Spectrochim. Acta*, 1970,**26A**,1135.
- 57 H.Yamada, *Spectrochim. Acta*, 1974,**30A**,295.
- 58 M.A. Slifkin, B.M. Smith y R.H.Walmsley,*Spectrochim. Acta*, 1969,**25A**,1479.
- 59 T.Yamako y S.Nagakura, *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, 1971,**44**,2971.
- 60 A.Codoñer, I.Monzó, J.Palou y R.Valero, *J.Chem.Soc. Perkin Trans. II*, 1988,221.
- 61 I.Monzó, J.Palou, J.Roca y R.Valero,*J.Chem.Soc. Perkin Trans. II*, 1988,1995.

- 62 A.Codoñer, I.Monzó, J.Palou y R.Valero, *Anales de Química*, 1987,**84**,319.
- 63 T.Nogami, K.Yoshihara, H.Hosoya y S.Nagakura, *J.Phys.Chem.*, 1969,**73**,2670.
- 64 T.Nogami, T.Yamakoa, K.Yoshihara y S.Nagakura, *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, 1971,**44**, 380.
- 65 T.Yamakoa y S.Nagakura, *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, 1970,**43**,355.
- 66 R.Foster, *Recueil*, 1964,**83**,711.
- 67 A.Girlando, L.Morelli y C.Pecille, *Chem. Phys. Letters*, 1973,**22**,553.
- 68 M.Konno, H.Kobayashi, F.Marumo y Y.Saito, *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, 1973,**46**,1987.
- 69 S.Hiroma y H.Kuroda, *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, 1973,**46**,3645.
- 70 S.Hiroma y H.Kuroda, *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, 1974,**47**,3014.
- 71 K.Iameda, T.Enoki, T.Mori, H.Inocuchi, M.Sasaki, K.Nakasuji y I.Murata, *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, 1989,**62**,372.
- 72 K.Nakasuji, M.Sasaki, T.Kotani, I.Murata, T.Enoki, K.Imaeda, H.Inocuchi, A.Kawamoto y J.Tanaka, *J.Am.Chem.Soc.*, 1987,**109**,6970.
- 73 J.Veselovská, M.Remko, J.Cizmárik, L.Remková y D.Novosedlíková, *Z.Phys.Chemie Leipzig*, 1987,**268**,1003.
- 74 W.Paezt, *Wiss. Z.*, 1970,**12**,45.
- 75 W. Oettmeier y P.Silvana, *Z.Naturforsch. C:Biosci.*, 1987,**42**,690.
- 76 P.Silvana y W. Oettmeier, *Prog.Photosynth.Res. Proc.Int.Congr.Photosynth. 7th.*, 1986.
- 77 W. Oettmeier, M.Klauss y D.Ralf, *Biochim. Biophys. Acta.*, 1987,**890**,260.
- 78 M.Goezt, W.Jaenicke y U.Nickel, *Phys. Chem.*, 1988,**92**,459.
- 79 P.R.Rich y D.S.Bendall, *Biochim. Biophys. Acta*, 1980,**592**,506.
- 80 J.Fukuzumi, K.Ishikawa, K.Hironaka y T.Tanaka, *J.Chem.Soc. Perkin Trans.2*, 1987,751.
- 81 T.Heinis, S.Chowdhury, S.L.Scott y P.Kerbale, *J.Am.Chem.Soc.*, 1988,**110**,400.
- 82 D. Lloyd y J.S. Sneezum, *Tetrahedron*,1958, **3**, 334.
- 83 H.Berhinger y F. Scheidel, *Tetrahedron Letters*, 1985,1757.
- 84 M.Rajasingham, Ph. D. Thesis, University of London, 1968.
- 85 F.Wolddbye, *Acta Chimica Scandinavica*, 1955,**9**,299.
- 86 Educación de Benesi-Hildebradnt.
- 87 V.Sedivec y J.Flek, "Handbook Of Analysis Of Organic Solvents", Ellis Horwood Ltd.,Coll House, 1976.

Capítulo 2.

- ⁸⁸ E. Deming, "Statistical Adjustment Of Data", Dover Publications Inc., New York, 1964.
- ⁸⁹ D.M. Himmelblau, "Process Analysis By Statistical Methods", J. Wiley & Sons, New York, 1970.
- ⁹⁰ O.W. Davies, "Métodos Estadísticos", Aguilar, Madrid, 1968.
- ⁹¹ G.V. Glass y C. Stanley, "Métodos estadísticos aplicados a las ciencias sociales", Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1979.
- ⁹² N.R. Draper y H. Smith, "Applied Regression Analysis", Wiley, N. York, 1981.
- ⁹³ R. de Levie, *J. Chem. Educ.*, 1986, **63**, 10.
- ⁹⁴ J. Mandel, "The Statistical Analysis Of Experimental Data", Dover Publications Inc., 1984
- ⁹⁵ J.V. Beck y K.J. Arnold, "Parameter Estimation In Engineering And Science", Wiley, N. York, 1977.
- ⁹⁶ E.A. Guggenheim, *Phil. Mag.*, 1926, **2**, 538.
- ⁹⁷ C.H. Bamford y C.H.F. Tipper, "Comprehensive Chemical Kinetics", Vol. I., Elsevier, Amsterdam, 1969.
- ⁹⁸ Q.H. Gibson y L. Milnes, *Biochem. J.*, 1964, **91**, 161.
- ⁹⁹ H.A. Mottola, *Anal. Chem.*, 1981, **53**, 1312A.
- ¹⁰⁰ R. Stanley, *J. Autom. Chem.*, 1984, **6**, 175.
- ¹⁰¹ M. Márquez, M. Silva y C. Pérez Bedito, *The Analyst*, 1988, **113**, 1733.
- ¹⁰² R.M. Alcock, F.R. Hartley y D.E. Rogers, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 123, 1978.
- ¹⁰³ W.E. Ball, L.C.D. Groenweghe, *I & EC Fundamentals*, 1966, **5**, 181.
- ¹⁰⁴ F.J. Weigert, *Comput. Chem.*, 1987, **11**, 273.
- ¹⁰⁵ J.L. Gonzalez, J. Durek y J. Havel, *React. Kinet. Lett.*, 1989, **38**(2), 385.
- ¹⁰⁶ J. Havel, J.L. Gonzalez y M.N. Moreno, *React. Kinet. Lett.*, 1989, **39**(1), 41.
- ¹⁰⁷ J. Havel y J.L. Gonzalez, *React. Kinet. Lett.*, 1989, **39**(1), 141.
- ¹⁰⁸ J. Havel y J.L. Gonzalez, *Scripta Fac. Sci. Nat. Univ. Purk. Bryn.*, 1989, **19**(4), 183.
- ¹⁰⁹ T. Turányi, *Computers Chem*, 1990, **14**, 253.
- ¹¹⁰ G.E.P. Box, W.G. Hunter, J.F. Mac Gregor y J. Erjavec, *Technometrics*, 1973, **15**, 33.
- ¹¹¹ C.W. Gear, "Numerical Value Problemas in Ordinary Differential Equations", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. Jersey, 1971.
- ¹¹² J. Stoer y R. Bulirsch, "Introduction To Numerical Analysis", Springer-Verlag N.Y. Inc., New York, 1980.
- ¹¹³ W. Cheney y D. Kincaid, "Numerical Mathematics And Computing", Brooks-Cole Publishing Company, Belmont, 1985.
- ¹¹⁴ A. Bellen, G.W. Gear y E. Ruso, "Lecture Notes in Mathematics N° 1386. Numerical Methods For Ordinary Differential Equations", Springer-Verlag, Berlín-Heidelberg, 1989.
- ¹¹⁵ W.E. Boyce, R.C. Di Prima, "Ecuaciones diferenciales y problemas con valores en la frontera", Limusa, México, 1981.

- 116 J. Guckenheimer, J.Moser y S. Newhouse, "Dynamical Systems", Birkhäuser, Basel, 1980.
- 117 D.D. Warner, *J.Phys. Chem.*, 1977,**81**,2329.
- 118 Dahlquist, *Proc. Symposium For Applied Math.*, 1963,**15**,147.
- 119 J.J. Baeza, F.Pérez Plá y G.Ramis Ramos,*J.Comput. Chem.*, "A Stiffness-adaptative Taylor Method For The Integration of Kinetic Problems", Art. nº JCC5361(62), en prensa.
- 120 J.P. Kennealy et al.,*J.Phys. Chem.*, 1977,**81**,2413.
- 121 H.H. Rosenbrock, *Comp. J.*, 1963,**5**, 329.
- 122 D.A. Calahan, *Proc. IEEE*, 1968,**56**,744.
- 123 A. Nordisek, *Math. Comp.*, 1962,**16**,22.
- 124 J.Baeza Baeza, Tesis Doctoral, Valencia, 1991.
- 125 J.Prawda, "Métodos y modelos de investigación de operaciones", Vol.2, Limusa, México,1988.
- 126 S.S. Rao,"Optimization,: Theory And Applications", Wiley Eastern Ltd., New Delhi, 1984.
- 127 S.Vajda y H.Rabitz, *J.Phys. Chem.*, 1988,**92**,701.
- 128 J. Casado, J.L. Gonzalez, M.N. Moreno y G. Sánchez, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1988,**2**,337.
- 129 H.H. Rosenbrock, *Comput. J.*,1960,**3**,175.
- 130 W.Spendley, G.R.Hext y F.R.Himsworth, *Technometrics*, 1962,**4**,441.
- 131 J.A. Nelder y R.Mead, *Comput. J.*, 1965,**7**,308.
- 132 R.Fletcher y C.M. Reeves, *Computer Journal*, 1964,**7**,149.
- 133 B.P. Demidovich y I.A.Maron, "Cálculo numérico fundamental", Paraninfo, Madrid, 1988.
- 134 W.E. Wentworth, W. Hirach y E.Chen, *J.Phys.Chem.*, 1966,218.
- 135 J.J.Baeza Baeza, Tesina de Licenciatura, Valencia, 1988.
- 136 D.W. Marquadt, *J.Soc.Ind.Appld.Math.*, 1963,**11**,431.
- 137 G.E.P. Box, *Bull. Inst. Intern. Stat.*, 1958,**36**,215.
- 138 W.C. Davidon, *Argonne Nat. Lab. Report No. ANL-5990*, 1959.
- 139 R.Fletcher y M.J.D. Powell, *Computer Journal*, 1963,**6**,163.
- 140 R.Fletcher, *Computer J.*, 1970,**13**,317.
- 141 M.J.D. Powell, *J.Inst. Maths. Applics.*, 1971,**7**,21.
- 142 C.G. Broyden, *J.Inst.Mathem.Appl.*, 1970,**6**,22.
- 143 R.Fletcher, *Comput. J.*, 1970,**13**,317.
- 144 D.Goldfarb, *Mathem. Comput.*, 1970,**24**,23.
- 145 D.F.Shano, *Mathem. Comput.*, 1970,**24**,647.
- 146 J.J.P Stewart, *J.Comput.-Aided Mol. Design*, 1990,**4**(1),1.
- 147 Y. Bard, *J.Numer.Anal.*,1970,**7**,157.
- 148 R.Coss Bú, "Simulación: Un enfoque práctico", Limusa, México,1951.
- 149 C.K. Ingold, *J.Chem. Soc.*, 1931,2170.
- 150 M.Ritchie, *J.Chem. Soc.*, 1931, 3112.
- 151 F.H. Westheimer, W.A. Jones y R.A. Lad, *J.Chem.Phys.*, 1942,**10**,478.

- 152 W.C.Schewemer y A.A.Frost, *J.Am.Chem.Soc.*, 1951, **73**, 4543.
153 J.P. Chesik, *J.Chem.Educ.*, 1977, **81**, 2409.
154 B.P. Belusov, *Mediz.*, 1959, 145.
155 A.M. Zhabotinskii, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1964, **157**, 392.
156 R.J. Field, E.Körös y R.M. Noyes, *J.Am.Chem.Soc.*, 1972, **94**, 864.
157 R.J.Field y R.M. Noyes, *J.Chem. Phys.*, 1974, **60**, 1877.
158 R.A. Schmizt, K.R. Graciani y J.L. Hudson, *J.Chem.Phys.*, 1977, **67**, 3040.
159 J.L. Hudson y J.C. Mankin, *J.Chem.Phys.*, 1981, **74**, 6171.
160 J.S. Turner, *Phys. Lett.*, 1981, **85A**, 9.

Capítulo 3.

- 161 J.Cárdenas, E.Cassas, G.López Cueto, H.Mottola, D.Pérez Bendito, C.Sánchez Pedreño y M. Varcácel, "Métodos cinéticos de análisis", Publicaciones del Monte de Piedad y Caja de Ahorros de Córdoba y Universidad de Córdoba, Córdoba, 1984.
162 H.A. Mottola, "Kinetic Aspects Of Analytical Chemistry", J.Wiley & Sons, New York, 1988.
163 B.Chance, "Techniques Of Organic Chemistry", Vol.8, Interscience, New York, 1963.
164 H.Hartigde y F.J.W. Roughton, *Proc.R.Soc.Lond., Ser.A.*, 1923, **104**, 376.
165 Q.H. Gibson y L.Milnes, *Biochem. J.*, 1964, **91**, 161.
166 P.Strittmatter, "Rapid Mixing and Sampling Techniques in Biochemistry", Accademic Press, New York, 1964.
167 R.A. Harvey, *Anal. Biochem.*, 1969, **29**, 58.
168 G.E. Mieling, R.W.Taylor, L.G. Hargis, J.English y H.L.Pardue, *Anal. Chem.*, 1976, **48**, 1686.
169 D.L.Krotinguer, M.S. McCracken y H.V.Malmstad, *American Lab.*, 1977, **51**, 9.
170 G.E. Mieling y H.L.Pardue, *Anal. Chem.*, 1978, **50**, 1333.
171 I.R. Bonelli y J.D. Defreese, *Anal. Chem.*, 1980, **52**, 139.
172 M.Goezt, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, 1987, **91**, 616.
173 P.Bugnon, Y.Ducommun, G.Laurencyzy, A.E. Merbach y P.Y.Sauvageat, "A New High-Pressure Stopped-Flow Instrument And Its Use For A Study Of Complex Formation Mechanisms", Comunicación al congreso: "Fast Reactions In Solution. Discussion Group Meeting", Septiembre 1989, Santiago de Compostela.
174 A.Loriguillo, M.Silva y D.Pérez-Bendito, *Analytica Chimica Acta*, 1987, **199**, 29.
175 Prof. C.D. Hall. University of London. Comunicación privada.
176 R.M. Silverstein et al., "Identificación espectrométrica de compuestos orgánicos", Diana, México, 1980.

Capítulo 4.

- 177 M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy y J.J.P. Stewart, *J.Am.Chem.Soc.*, 1985,**107**,3902.
- 178 J.K.M. Snaders y B.K. Hunter, "Modern NMR Spectroscopy. A Guide For Chemists", Oxford University Press, Oxford, 1988.
- 179 F. Ramirez y S. Levy,*J.Org.Chem.*, 1958,**23**,2035.
- 180 T.S. Sorensen y A. Rauk, "Pericyclic Reactions", Vol.2, Accademic Press, Londres, 1970.
- 181 R.E. Lehr y A.P. Marchand, "Orbytal Symmetry. A Problem Solving Approach", Accademic Press, Londres, 1972.
- 182 J.C. Jungers, J.C. Balaceanu, F. Coussemant, F. Eschard, A.Giraud, M.Hellin, P. LePrince y G.E. Limido, "Cinétique chimique appliquée", Éditions Technip, Paris, 1958.
- 183 I.Monzó, J.Palou, J. Peñalver y R. Valero, *Int. J. Kin.*, 1987,**19**,741.
- 184 E.A. Healevi, *Prog. Phys. Org. Chem.*, 1963,**1**,109.
- 185 K.A. Connors, "Chemical Kinetics. The Study of Reaction Rates in Solution", VCH Publishers, N.York, 1990.
- 186 K.J. Laidler, "Chemical Kinetics", Mc Graw-Hill, N.York, 1965.
- 187 J.F. Bunnet, E.W. Garbisch y K.M. Pruit, *J.Am.Chem.Soc.*, 1957,**79**,385.
- 188 S. Glasstone, K.J. Laidler y H. Eyring, "The Theory of Rate Proccess", MC Graw-Hill, N.York, 1941.
- 189 K.J. Laidler, "Chemical Kinetics", Mc Graw-Hill, N.York, 1965.
- 190 K.J. Laidler, "Theories of Chemical Reaction Rates", Mc Graw-Hill, N.York, 1969.
- 191 C.D. Hall, King's College, Universidad de Londres, comunicación privada.
- 192 J. Prawda, "Métodos y modelos de investigación de operaciones. Vol.2. Métodos estocásticos", Limusa, México D.F., 1988.
- 193 R.Coss Bú, "Simulación: Un enfoque práctico". Limusa, México,1951.
- 194 C.C.J. Roothan, *Rev. Mod. Phys.*, 1951,**26**,89.
- 195 G.C. Hall, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 1951,**205**,541.
- 196 J.A. Pople, G.A. Segal y D.H. Lo, *j.Chem.Phys.*, 1966,**44**,3289.
- 197 R. Bingham y M.S.J. Dewar, *J.Am.Chem.Soc.*,1975,**97**,1285.
- 198 M.S.J. Dewar y W.J. Thiel, *J.Am.Chem.Soc.*,1977,**99**,4899.
- 199 J.J.P. Stewart, *J.Comput.Chem.*,1989,**10**,209.
- 200 J.J.P. Stewart, *J.Comput.Chem.*,1989,**10**,221.
- 201 J.J.P. Stewart, *QCPE Bull.*,1990,**10**, prog. n° 455.

Glosario.

GLOSARIO DE SIMBOLOS MAS UTILIZADOS.

A

A : Absorbancia.

A_{∞} : Absorbancia a tiempo infinito de un experimento.

$\langle A_{\infty} \rangle$: Absorbancia media a tiempo infinito de un conjunto de experimentos.

A : Según el contexto es la matriz correctora-predictora en su forma normal o bien la matriz métrica de los algoritmos de DFP y BFGS.

$\mathbf{a}_{(m)}$: Solución normal de un método multipaso en la iteración 'm'.

α_i : Valor de la respuesta teórica en el instante t_i . Ver ecuación (2.23).

α_c : Factor de contracción Simplex.

α_e : Factor de expansión Simplex.

α_r : Factor de reflexión Simplex.

ACET : Acetato de etilo.

AM1 : Austin method 1.

B

B : Matriz predictora-correctora de un método de paso múltiple.

BA : Bromanilo.

BDF : Algoritmo de integración que usa las diferencias regresivas.

β_{ij} : Valor de la molecularidad en la etapa 'i' del componente 'j'

C

CA : Cloranilo.

CE : Ciclohexano.

Cl_4pBQ^- : Anión radical semiquinona.

CNDO : Complete neglected differential overlap.

$\chi_{(F)}$: Valor empírico de chi de normalidad de los residuos.

$\chi_{(aj)}$: Valor empírico de chi cuadrado de ajuste.

c.l. : Combinación lineal.

c_i : Concentración molar de la especie 'i'.

cp : Grupo ciclopentadieno.

D

D : Matriz Jacobiana.

DFP : Método de Davidon-Fletcher-Powell.

DMC : Diclorometano.

δ : Acelerador en dirección (métodos de gradiente)

δ_C : Desplazamiento químico r.m.n. del átomo de C.
 δ_H : Desplazamiento químico del átomo de H.
 δ_P : Desplazamiento químico r.m.n. del átomo de P.
 δ_n : Número aproximado de cifras significativas exigidas a una solución.
 Δ^i_j : Operador diferencia progresiva.
 Δ : Divisor de intervalo del algoritmo de Guggenheim.
 Δx : Error de la variable x derivado de la regla de propagación de errores.

E

E_1 : Eliminación unimolecular.
 E_{1cB} : Eliminación unimolecular catalizada por bases.
 E_2 : Eliminación bimolecular.
 ϵ_i : Coeficiente de extinción del componente 'i'.
 ϵ^*_i : c.l. de coeficientes de extinción asociados a la etapa 'i'.
 ϵ_r : Constante dieléctrica relativa.

F

f : Factor de dilución.
 f_D : Factor de "distorsión".
 $f(t)$: Primera derivada.
 F_i : Residuo del punto 'i'.
 ϕ : Función incremento de los métodos de Runge-Kutta.

G

γ : Relación de inyección haloquinona/luro.
G: Función correctora de un método multipaso.

H

h : Paso de integración.
H : Matriz hessiana.
H' : Aproximación de primer orden a la matriz hessiana.

I

i.r.: Infrarrojo.
IA : iodanilo.

J

J_{xy} : Constante de acoplamiento r.m.n. entre los átomos X e Y.

K

k : Coeficiente cinético de segundo orden.

k_i : Coeficiente de cinético de la etapa 'i'.

k_{obs} : Coeficiente cinético de pseudo-primer orden (observado).

L

λ : Acelerador en distancia (métodos de gradiente).

lit. : Literatura.

ln : Operador logaritmo neperiano.

log, \log_{10} : Operador logritmo decimal.

M

m : Número total de puntos de una curva.

m_y : Masa pesada de iluro.

$m_{(F)}$: Estimación de la media de los residuos.

μ : Momento dipolar.

$\mu_{(F)}$: Media de los residuos.

M : Dimensiones mol/l.

MeOH : Metanol.

MINDO/3 : Modified intermediate neglected differential overlap.

MNDO : Modified neglected differential overlap.

MTDTPY : 2,7-bis(metiltio)-1,6-ditiapireno.

N

ν_{ij} : Coeficiente estequiométrico de la especie 'i' en la reacción 'j'.

n_{it} : Número de moles del componente 'i' en el instante 't'.

O

OA : Orbital atómico.

O^{q+1} : Resto de una serie de Taylor con 'q' términos.

P

\mathbf{p} : vector de parámetros de los que depende un modelo.

p.f. : Punto de fusión.

Ph : Grupo fenilo.

PM3 : Parametric method 3.

Q

q : Concentración instantánea del componente genérico Q.

q_0 : Concentración inicial del componente genérico Q.

R

r.m.n. : Resonancia magnética nuclear.

r_i : Velocidad molar por unidad de volumen de la etapa 'i'.

ρ : Valor de la propiedad física debida al disolvente.

R : Coeficiente de correlación.

RX : Rayos X.

S

s^2 : Estimación de la varianza.

$s^2_{F(i)}$: Varianza del parámetro 'i' obtenida de un ajuste por mínimos cuadrados.

σ^2 : Varianza.

S : Función de mínimos cuadrados.

T

$t_{(F)}$: t de student (nulidad de residuos).

τ : Tiempo de vida medio.

TC : Transferencia de carga.

TCNE : Tetracianoetileno.

THPBQ : Tetrahalo-*p*-benzoquinona.

TMFD : NNN'N'-tetrametil-*p*-fenildiamina.

TMFD⁺ : Cation radical de la NNN'N'-tetrametil-*p*-fenildiamina.

U

UV : Ultravioleta.

V

v_{eq} : Volumen de equivalencia.

v_o, V : Volúmen de la célula de observación.

v : velocidad molar de reacción.

vis : Visible.

vs. : versus.

W

w_i : Peso del punto 'i'.

X

$x^{(q)}$: Derivada (q)-ésima de la variable x .

x_A : Fracción volumétrica de cloranilo.

ξ_{it} : Grado de avance molar de la etapa 'i' en el instante 't'.

Y

$y_{(m)}$: Solución de un método multipaso en la iteración 'm'. Ver ecuación (2.58).

y_i : Concentración de la disolución de iluro en la célula de observación.

$y_k^{(q)}$: Derivada (q)-ésima de la variable y_k respecto del tiempo.

$y_k(t)$: Solución de la ecuación diferencial n° 'k' en el instante 't'.

y_{oi} : Concentración de la disolución de iluro en el depósito de inyección.

y_{oo} : Concentración de la disolución madre de iluro.

Y, YL : 2,4-ciclopentadién-1-ilidén trifenilfosfonio.

Z

ζ_{it} : Grado de avance molar por unidad de volumen de la etapa 'i' en el instante 't'.

∇ : Operador diferencia regresiva.

∇S : Gradiente de la función de mínimos cuadrados.

UNIVERSIDAD DE VALENCIA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Reunido el Tribunal que suscribe, en el día de la fecha,
acordó otorgar, por unanimidad, a esta Tesis doctoral de
D. FRANCISCO FERNANDO PEREZ PLA
la calificación de APTO "CUM LAUDE"

Valencia, a 10 de Julio de 1972

El Secretario,

El Presidente



Francisco P. Ferrer

[Signature]

