

**NOTA:**

*Esta es una reproducción de un documento cuyo registro fotográfico ha sido conservado por el autor. Se trata de un trabajo enviado a XI Congreso Latinoamericano de Química (XI QUITEL), como parte de la línea de trabajos de la sección Química Cuántica y Espectroquímica de la Facultad de Química de la UdelaR y cuyo principal valor es como testimonio histórico de las actividades de la época en que fue realizado.*

Título: Estudio mecánico-cuántico de algunos equilibrios cetona-énol.

Tema: Química cuántica

Autores: Germán Krebs y Ramón Sosa

Fecha: 1971

Nombre de archivo: 1971-72 XI QUITEL equilibrios ceto enol G Krebs R Sosa.pdf



Germán Krebs  
Buenos Aires, abril de 2021.

Ficha de inscripción al XI Congreso Latinoamericano de Química (XI QUITEL):

**RESUMEN DE TRABAJO AL XI CONGRESO LATINOAMERICANO DE QUIMICA**

<b>TITULO:</b> ESTUDIO MECANICO-CUANTICO DE ALGUNOS EQUILIBRIOS CETO-ENOL.	Resumen No
<b>AUTOR(ES):</b> KREBS G. y SOSA R.	
<b>INSTITUCION Y DIRECCION</b> Sección Química Cuántica y Espectroquímica Facultad de Química- Universidad de la República Avda. General Flores 2124, Montevideo, Uruguay	
<b>TEXTO:</b>	
<p>Se estudia la correlación entre constantes de equilibrio experimentales ceto-enol y magnitudes calculadas por métodos mecánico-cuánticos para algunas cetonas.</p> <p>Los cálculos involucran energías por el método EHT (Extended Huckel Theory) y funciones termodinámicas en la aproximación rotor rígido-oscilador armónico.</p>	

Sección en que se leerá:

Usará diapositivas

Nota de aceptación e inclusión del trabajo:



# XI CONGRESO LATINOAMERICANO DE QUIMICA

5 AL 11 ENERO 1972 - SANTIAGO DE CHILE

Santiago, 26 de Noviembre de 1971.

CAMPUS UNIVERSIDAD  
CATOLICA DE CHILE

Señor(es)

Sosa R.

Krebs G.

Facultad de Química

Universidad de La República

Montevideo, Uruguay

Estimado(s) Colega(s):

Por la presente me permito comunicar a usted(es) que su trabajo titulado:

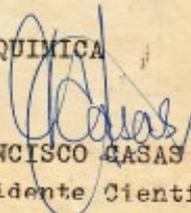
"Estudio Mecánico-Cuántico de algunos Equilibrios Ceto-Enol."

enviado para ser presentado al XI Congreso Latinoamericano de Química ha sido aceptado y será incluido en la Sección:

Físico-Química

Esperando contar con su grata presencia en este evento científico, saluda muy atentamente a usted(es)

COMISION ORGANIZADORA  
XI CONGRESO LATINOAMERICANO DE QUIMICA

  
FRANCISCO CASAS S.  
Vicepresidente Científico

# ESTUDIO MECANICO-CUANTICO DE ALGUNOS EQUILIBRIOS CETO-ENOL.

por KREBS G. y SOSA R. M.

Sección Química Cuántica y Espectroquímica. Facultad de Química.  
Universidad de la República. Montevideo, Uruguay.

## Resumen.

Se estudia la correlación entre constantes de equilibrio experimentales ceto-enol y magnitudes calculadas por métodos mecánico-cuánticos para algunas cetonas.

Los cálculos involucran energías por el método EHT (Extended Huckel Theory) y funciones termodinámicas en la aproximación rotor rígido-oscilador armónico.

En este primer trabajo de una serie mas amplia que se está desarrollando actualmente en nuestro laboratorio, se estudia la correlación entre estructura electrónica molecular y propiedades derivadas de ella tales como la energía electrónica total con constantes de equilibrio, en particular constantes de equilibrio ceto-enol; las cetonas consideradas han sido la ciclobutanona, ciclopentanona y ciclohexanona.

## Cálculos realizados.

Los cálculos se realizaron con la computadora IBM/360 (446) con un programa desarrollado en nuestro laboratorio. El método usado es el debido a R. Hoffmann (1); la parametrización del oxígeno es la establecida por W. Adam (2).

En este método, conocido como EHT (Extended Huckel Theory), se resuelve la ecuación secular:

$$\det(H - \epsilon S) = 0 \quad (I)$$

donde H es la matriz cuyos elementos son los correspondientes al operador hamiltoniano monoeléctrico:

$$\hat{h} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + \sum_{\mu} \frac{Z_{\mu}}{r_{\mu}} + V \quad (II)$$

( $\nabla$  operador laplaciano correspondiente al electrón considerado,  $Z_{\mu}$  el número atómico del núcleo- $\mu$ -ésimo disminuído del número de electrones en capas cerradas asociados a dicho núcleo,  $r_{\mu}$  la distancia de dicho núcleo al electrón considerado y V un término energía potencial promedio de dicho electrón en el campo de los restantes electrones de valencia), en la base de los orbitales atómicos (AO) tomados como base (2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub>, 2p<sub>z</sub> de Slater), es decir:

$$H_{ij} = \int \chi_i^* \hat{h} \chi_j \, dv \quad (III) \quad (\chi \text{ son los AO}).$$

S es la matriz de sobreposición de elementos:

$$S_{ij} = \int \chi_i^* \chi_j \, dv \quad (IV).$$

Las raíces  $\epsilon$  de (I) forman un conjunto finito:  $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_n$

donde n es el número de AO tomados en la base. Con ellas determinamos los orbitales moleculares (MO) expresados como combinación lineal de los AO de la base (LCAO-MO):

$$\phi_p = \sum_j c_{jp} \chi_j \quad (V)$$

donde  $\phi_p$  son los MO y los coeficientes  $c_{jp}$  se obtienen resolviendo el sistema de ecuaciones lineales:

$$\sum_j c_{jp} (H_{ij} - \epsilon_p S_{ij}) = 0 \quad (VI)$$

La matriz  $(C_{jp})$  es la formada por los valores propios de la matriz  $HS^{-1}$ . A  $\epsilon_p$  se le llama energía orbital correspondiente al MO  $\phi_p$ .

En el método EHT la energía total del estado fundamental, viene dada por:

$$E = 2 \sum_i \epsilon_i \quad (VII)$$

donde la suma se hace sobre los MO doblemente ocupados en el estado fundamental, esto es, los MO con mas baja energía orbital.

El cálculo de las propiedades termodinámicas en la aproximación rotor rígido-oscilador armónico se halla en los textos(3,4).

Las geometrías moleculares usadas fueron: para la butanona la geometría experimental (5); para la ciclopentanona una forma plana y para la ciclohexanona una forma de "silla" con valores geométricos razonables (6). De estos indicaremos las longitudes de enlace:

CC(1,54 A); C=C (1,34 A); C=O (1,21 A); C-O (1,43 A); O-H(0,96 A);  
C-H(1,09 A) y C-H(1,07A) en la agrupación  $C = \underset{H}{C} - C$ .

En forma análoga se procedió con la geometría de los énoles.

Para el cálculo de las propiedades termodinámicas se usaron frecuencias de vibración determinadas experimentalmente (7,8,9,10).

#### Resultados.

Se adoptó la aproximación:  $\Delta F^\circ \approx \Delta E$  (VIII) para la enolización,

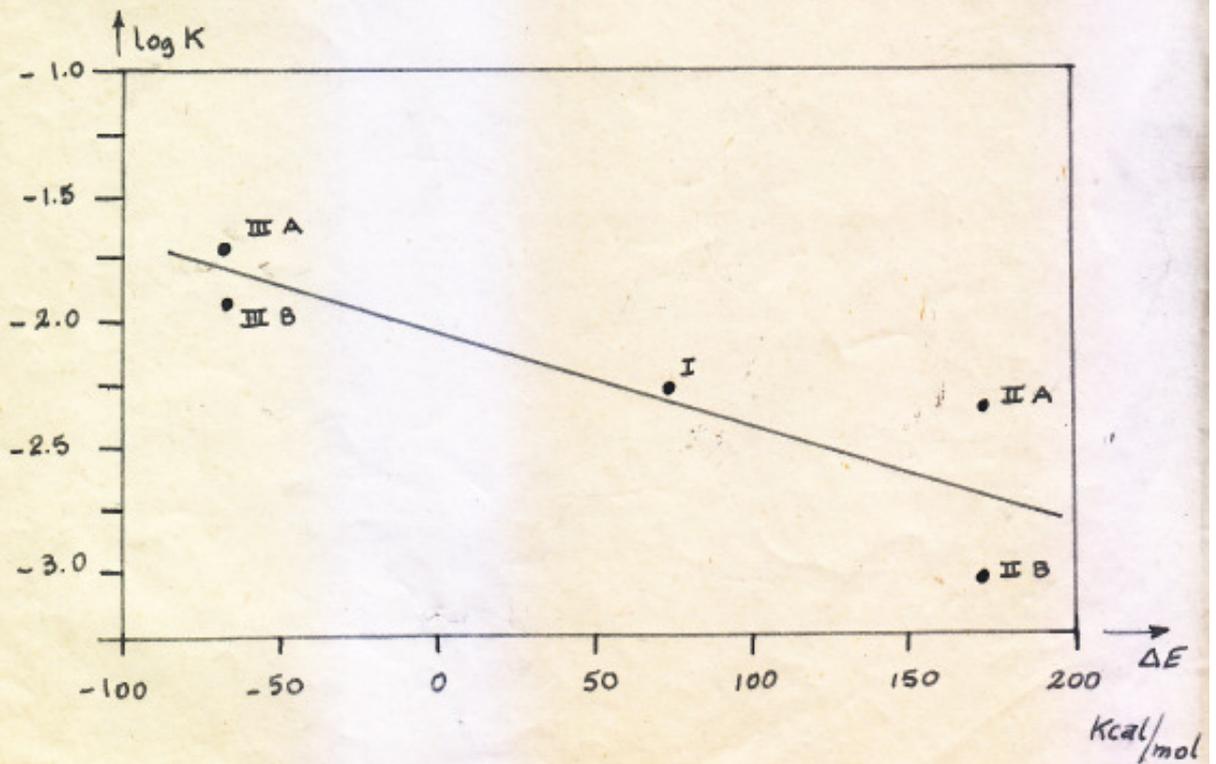
ya que el incremento de entropía  $\Delta S$  es relativamente pequeño de modo que el término  $T\Delta S$  es despreciable frente a  $\Delta E$ . La energía electrónica total dada por (VII) para el enol restada de la similar para la cetona, da el  $\Delta E$  de enolización. Por (VIII) podemos así calcular la constante de equilibrio de la enolización para lo cual usamos la relación termodinámica:

$$\Delta F^\circ = -RT \ln K \quad (IX).$$

En la tabla y el gráfico que siguen hemos reunido los resultados del cálculo así como los datos relativos a los valores experimentales de K. De acuerdo con (VIII) y (IX) debe haber una relación lineal entre  $\Delta E$  y  $\log K$ . De acuerdo con los resultados preliminares obtenidos y como se ve en la gráfica, esto se cumple en forma relativamente aproximada.

Getena	Eenol-Ecetena	log K	referencia
ciclebutanena (I)	70 kcal/mol	-2.26	/11/
ciclepentanena (IIA y IIB)	171	-3.05 -2.32	/11/ /12/
ciclehexanena (IIIA y IIIB)	-77	-1.93 -1.70	/11/ /12/

Este trabajo fue realizado con la eficaz colaboración del personal del Centro de Computación de la Universidad de la República.



## REFERENCIAS

- /1/-R. Heffman, J. Chem. Phys. 39, 1397 (1963).
- /2/-M. Adam y A. Grimisen, Theoretica Chim. Acta 7, 342 (1967).
- /3/-K. Wiberg, "Physical Organic Chemistry", Wiley, 1964.
- /4/-K. S. Pitzer, "Quantum Chemistry", Prentice-Hall, 1965.
- /5/-A. Bauder, F. Tank y Hs. H. Günthard, Helv. Chim. Acta 46(5) 1953 (1963).
- /6/-Sutton (editor) "Tables of interatomic distances and configuration in molecules and ions", The Chemical Society, London, 1958.
- /7/-L. Bardet, R. Granger, H. Orzalesi, C. Salayrolles, Trav. Sec. Pharm. Montpellier 25(1) 69 (1965).
- /8/-J. E. Katon, F. F. Bentley, Spectrochimica Acta 19, 639 (1963).
- /9/-M. T. Feral y J. Petrisans, J. Chim. Phys. 63(4) 625 (1966).
- /10/-J. R. Durig y R. C. Lord, J. Chem. Phys. 45(1) 61 (1966).
- /11/-A. Gere, J. Org. Chem. 26, 3156 (1961).
- /12/-H. C. Brown, J. H. Brewster y H. Schechter, J. Am. Chem. Soc. 76, 467 (1954).