

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

**ESTUDIO DE LA
DESCOMPOSICION TERMICA DEL
PEROXIDO DE DI-ter-BUTILO
EN SOLUCION**

MARIA TERESA QUINTANS

1982

El presente trabajo de tesis se realizó bajo la dirección del Dr. Lázaro F.R. Cafferata en el Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), y se presenta a consideración de las autoridades de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata a fin de acceder al título de Doctor en Ciencias Químicas (Orientación Química Orgánica).

La Plata, abril de 1982

A mis padres, por la oportunidad que me brindaron,
por su constante estímulo y ejemplo.

A mi esposo , por su incondicional apoyo,
por su comprensión,
por su tiempo y paciencia.

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento a todos aquellos que, de una u otra manera, han hecho posible la concreción de este trabajo de tesis; en especial

Al Dr. Lázaro F.R. Cafferata, quien me brindara su constante estímulo, disposición y confianza;

Al Dr. Juan E. Sicre, por el aliciente que significó su preocupación;

Al Dr. Luis Trippetta, quien puso a mi disposición su colaboración incondicional;

Al Dr. Alejandro J. Arvía, por haber posibilitado mi ingreso al Instituto que dirige;

Al CONICET, que me otorgara las Becas de Iniciación y Perfeccionamiento;

A todo el personal técnico y administrativo del INIFTA;

A todos y cada uno de mis compañeros de laboratorio, por su desinteresada cooperación y cálida amistad;

A Leo y Julio, por el invalorable apoyo que significó su permanente y afectuosa disponibilidad.

INDICE

	PAGINA
I. <u>INTRODUCCION</u>	1
A. EL OBJETIVO DEL PRESENTE TRABAJO	1
B. LA DESCOMPOSICION DEL PEROXIDO DE DI- <i>ter</i> -BUTILO (DTBP).	2
a. En fase gaseosa	2
a-1. La descomposición térmica	2
a-2. La descomposición fotoquímica	6
b. En fase líquida.	9
b-1. La descomposición del DTBP como líquido puro.	9
b-2. La descomposición del DTBP en solución.	9
b-2i. Alcanos y cicloalcanos	9
b-2ii. Derivados halogenados de hidrocarburos	11
b-2iii. Hidrocarburos no-saturados	13
b-2iv. Hidrocarburos aromáticos	15
b-2v. Aminas, amidas y otros compuestos ni- trogenados	16
b-2vi. Alcoholes.	20
b-2vii. Eteres	24
b-2viii. Acetales y ortoésteres	29
b-2ix. Compuestos carbonílicos.	31
b-2x. Compuestos azufrados	32
b-2xi. Otros compuestos orgánicos	33
C. LOS EFECTOS DEL SOLVENTE EN LA CINETICA DE REACCIONES HOMOLITICAS	36
a. Algunas consideraciones generales.	36
a-1. Efectos debidos a la 'caja' del solvente.	42
a-2. Efectos debidos a la 'presión interna' del solvente.	43
a-3. Efectos debidos a la aplicación de presión externa al sistema.	46
b. Ejemplos de efectos del solvente en la cinética de reacciones de descomposición unimolecular de iniciadores	48
c. Ejemplos de efectos del solvente en la cinética de reacciones de radicales libres	56
II. <u>PARTE EXPERIMENTAL</u>	60
A. PURIFICACION DE LOS REACTIVOS Y SOLVENTES UTILIZADOS.	60
a. Peróxido de di- <i>ter</i> -butilo (DTBP)	60
b. Benceno.	60

	PAGINA
c. Perfluormetilciclohexano (PFMC)	60
d. N,N-dimetilformamida (DMF)	60
e. Ciclohexeno.	60
f. n-Heptano.	60
g. n-Hexadecano	61
h. Acetona	61
i. Alcohol <i>ter</i> -butílico	61
j. Acetato de etilo	61
k. 3-Pentanona.	61
l. <i>ter</i> -butil metil éter	61
B. ANALISIS DE LOS PRODUCTOS DE REACCION	62
a. De menor complejidad ('livianos') formados en la descomposición térmica del DTBP en solución de benceno, PFMC, DMF y mezclas DMF-benceno/n-hexa decano	62
b. De mayor complejidad ('pesados') formados en la descomposición térmica del DTBP en solución de DMF.	64
b-1. Antecedentes bibliográficos	64
b-2. Elección de la técnica analítica más apropiada y de las condiciones óptimas de trabajo	65
b-2i. Cromatografía en capa fina.	65
b-2ii. Cromatografía en papel.	66
b-2iii. Cromatografía en fase gaseosa	66
b-3. Identificación y determinación cuantitativa de los productos.	72
C. LAS DETERMINACIONES CINETICAS	76
D. LOS METODOS DE CALCULO EMPLEADOS Y LA EXPRESION DE LOS RESULTADOS.	77
a. Cálculo de la constante específica de velocidad de descomposición térmica del DTBP	77
b. Cálculo de la relación de constantes específicas de velocidad de extracción de átomos de hidrógeno en los diversos sustratos/solventes y de descompo- sición del radical <i>ter</i> -butoxilo.	77
b-1. Descomposición del DTBP en benceno.	78
b-2. Descomposición del DTBP en PFMC	78
b-3. Descomposición del DTBP en DMF.	79

	PAGINA
b-4. Descomposición del DTBP en mezclas DMF-benceno/ <i>n</i> -hexadecano.	79
c. Cálculo de los parámetros de activación y expresión de los correspondientes errores.	80
E. APENDICE I : Técnica empleada en la construcción de las columnas utilizadas en los análisis por cromatografía gaseosa	88
F. APENDICE II: Curvas de calibración para el análisis cuantitativo (c.g.) de DTBP, acetona y <i>ter</i> -butanol en la descomposición tér- mica del DTBP en solución de benceno, utilizando <i>n</i> -heptano como estándar interno	89
G. APENDICE III: Preparación de las muestras auténticas de N,N,N',N'-tetrametiloxamida (A-A) y de N,N'-diformil-N,N'-dimetiletildiamina (B-B)	90
H. APENDICE IV: Valores de la relación de constantes de velocidad k_1/k_2 obtenidos aplicando diferentes expresiones cinéticas en la descomposición tér- mica del DTBP en mezclas DMF-benceno.	91
III. <u>LOS RESULTADOS OBTENIDOS Y SU INTERPRETACION</u>	92
A. LA DESCOMPOSICION TERMICA DEL DTBP EN BENCENO	92
B. LA DESCOMPOSICION TERMICA DEL DTBP EN PFMC.	103
C. LA DESCOMPOSICION TERMICA DEL DTBP EN DMF	111
D. LA DESCOMPOSICION TERMICA DEL DTBP EN MEZCLAS DMF-BENCENO/ <i>n</i> -HEXADECANO.	119
E. EFECTOS DEL SOLVENTE EN LA CINETICA DE LA DES- COMPOSICION UNIMOLECULAR DEL DTBP	122
F. EFECTOS DEL SOLVENTE EN LA CINETICA DE LAS REACCIONES DE EXTRACCION DE ATOMOS DE HIDRO- GENO EN LA DMF Y DE DESCOMPOSICION DEL RADICAL <i>ter</i> -BUTOXILO.	136
IV. <u>CONCLUSIONES</u>	148
V. <u>BIBLIOGRAFIA</u>	151

ÍNDICE DE FIGURAS

		PAGINA
FIGURA	I. 1 : Variaciones en el perfil de energía libre de una reacción química como resultado de la solvatación	37
FIGURA	I. 2 : Representación esquemática de las reglas deducidas de la teoría de Hughes-Ingold ¹⁴⁰	39
FIGURA	II. 1 : Cromatograma correspondiente al análisis (c.g.-Columna V ₁) de la mezcla de productos de la reacción de descomposición térmica del DTBP (0,38 M) en DMF(1 µl fracción II).	67
FIGURA	II. 2 : Cromatograma correspondiente al análisis (c.g.-columna V ₂) de la mezcla de productos de la reacción de descomposición térmica del DTBP (0,38 M) en DMF (fracción II).	68
FIGURA	II. 3 : Cromatograma correspondiente al análisis (c.g.-columna V ₂) de la mezcla de productos de reacción proveniente de un ensayo cinético de descomposición térmica del DTBP (0,05 M) en DMF a 135 °C	70
FIGURA	II. 4 : Cromatograma correspondiente al análisis (c.g.p.-columna V ₁) de la mezcla de productos de la reacción de descomposición térmica del DTBP (0,38 M) en DMF (10 µl fracción II).	71
FIGURA	II. 5 : Cromatograma correspondiente al análisis (c.g.- columna V ₂) de la fracción 39-60 min. recogida por c.g.p. de la mezcla de productos de reacción (fracción II) de descomposición térmica del DTBP (0,38 M) en DMF.	74
FIGURA	II. 6 : Espectro de r.m.n. (TMS estándar externo) correspondiente a la fracción 39-60 min. recogida por c.g.p. de la mezcla de productos de reacción (fracción II) de la descomposición térmica del DTBP (0,38 M) en DMF	75
FIGURA	II. 7 : Representación gráfica de ln C _t en función del tiempo de reacción en la descomposición térmica del DTBP (0,378 M) en benceno, con y sin agregado de ciclohexeno, a 100°C (Datos correspondientes a la Tabla II.4)	83

	PAGINA
FIGURA II. 8 : Representación gráfica de $\ln C_t$ en función del tiempo de reacción en la descomposición térmica del DTBP (0,177 M) en PFMC a 135°C (Datos correspondientes a la Tabla II.5)	85
FIGURA II. 9 : Representación gráfica del $\ln C_t$ en función del tiempo de reacción en la descomposición térmica del DTBP (0,098 M) en DMF, con y sin agregado de ciclohexeno a 120 °C (Datos correspondientes a la Tabla II.6)	87
FIGURA III. 1 : Representación de la ecuación de Arrhenius correspondiente a la descomposición térmica del DTBP en benceno	95
FIGURA III. 2 : Representación de la relación $ Me_3COH _t / Me_2CO _t$ en función de $ DTBP _t$ en la descomposición térmica del DTBP en benceno, a distintas temperaturas.	99
FIGURA III. 3 : Representación de la ecuación de Arrhenius correspondiente a las relaciones de constantes de velocidad k_3/k_2 y k_4/k_2 en la descomposición térmica del DTBP en benceno	100
FIGURA III. 4 : Representación de la ecuación de Arrhenius correspondiente a la descomposición térmica del DTBP en PFMC.	105
FIGURA III. 5 : Representación de la relación $ Me_3COH _t / Me_2CO _t$ en función de $ DTBP _t$ en la descomposición térmica del DTBP en PFMC, a distintas temperaturas.	108
FIGURA III. 6 : Representación de la ecuación de Arrhenius correspondiente a la relación de constantes de velocidad k_3/k_2 en la descomposición térmica del DTBP en PFMC	109
FIGURA III. 7 : Representación de la ecuación de Arrhenius correspondiente a la descomposición térmica del DTBP en DMF	113
FIGURA III. 8 : Representación de la ecuación de Arrhenius correspondiente a la relación de constantes de velocidad k_3/k_2 en la descomposición térmica del DTBP en DMF	117
FIGURA III. 9 : Representación de la ecuación de Kirkwood en la descomposición unimolecular del DTBP, a distintas temperaturas	124

FIGURA III.10 : Representación de la ecuación de Kirkwood en la descomposición unimolecular del DTBP a 120°C incluyéndose datos de otros autores.	125
FIGURA III.11 : Representación de los parámetros de activación de la descomposición unimolecular del DTBP en función de la composición del medio en mezclas DMF-benceno/ <i>n</i> -hexadecano a 125°C	127
FIGURA III.12 : Representación de $\log(k_1/k_0)$ en función del 'parámetro de solubilidad' en la descomposición unimolecular del DTBP a 135 °C, incluyéndose datos de otros autores (k_0 es la constante de velocidad de reacción en fase gaseosa a 135 °C).	130
FIGURA III.13 : Representación de ΔH^\ddagger en función de ΔS^\ddagger en la descomposición unimolecular del DTBP a 125°C, incluyéndose datos de otros autores.	133
FIGURA III.14 : Representación de $\log(k_1)_{120^\circ\text{C}}$ en función de $\log(k_1)_{135^\circ\text{C}}$ en la descomposición unimolecular del DTBP, incluyéndose datos de otros autores.	135
FIGURA III.15 : Representaciones de la ecuación de Arrhenius correspondientes a la relación de constantes de velocidad k_e/k_2 en la descomposición térmica del DTBP en mezclas DMF-benceno/ <i>n</i> -hexadecano.	137
FIGURA III.16 : Representación de la relación $ \text{Me}_3\text{COH} / \text{Me}_2\text{CO} $ en función de la concentración de DMF en la descomposición térmica del DTBP en mezclas DMF-benceno a distintas temperaturas	139
FIGURA III.17 : Representación de la ecuación de Kirkwood para la relación de constantes de velocidad k_e/k_2 en la descomposición térmica del DTBP en mezclas DMF-benceno/ <i>n</i> -hexadecano a distintas temperaturas	141
FIGURA III.18 : Representación de la diferencia de energías de activación $E_1 - E_2$ en función de $\log(A_1/A_2)$ correspondientes a la relación de constantes de velocidad k_e/k_2 en la descomposición térmica del DTBP en mezclas DMF-benceno/ <i>n</i> -hexadecano	143
FIGURA III.19 : Representación del $\log(k_e/k_2)_{120^\circ\text{C}}$ en función de $\log(k_e/k_2)_{135^\circ\text{C}}$ correspondientes a la descomposición térmica del DTBP en mezclas DMF-benceno/ <i>n</i> -hexadecano	144

INDICE DE TABLAS

		PAGINA
TABLA	I. 1 : Parámetros de Arrhenius correspondientes a la descomposición unimolecular (k_1) del DTBP en fase gaseosa	8
TABLA	I. 2 : Constantes de velocidad de descomposición total del DTBP en solución de alcanos y cicloalcanos	11
TABLA	I. 3 : Constantes de velocidad de descomposición total del DTBP en solución de algunas aminas y otros compuestos nitrogenados a 125°C	17
TABLA	I. 4 : Constantes de velocidad de descomposición total del DTBP en solución de algunos alcoholes y tolueno a 125°C	22
TABLA	I. 5 : Constantes de velocidad de descomposición total del DTBP en algunos bencil metil éteres (ArCH_2OMe) ⁹⁴ a 120°C	26
TABLA	I. 6 : Parámetros de Arrhenius de la constante de velocidad de descomposición pseudomonomolecular del DTBP en presencia de radicales 2,6-di- <i>tert</i> -butil-4-(R-sustituído)fenoxilo ^{106,107}	34
TABLA	II. 1 : Condiciones de realización de los análisis cromatográficos (c.g.) de los productos de reacción de menor complejidad ('livianos').	63
TABLA	II. 2 : Condiciones experimentales y resultados obtenidos en el análisis cromatográfico (c.g.) de los productos de mayor complejidad ('pesados')	66
TABLA	II. 3 : Resultados obtenidos en el análisis cromatográfico (c.g.-columna V_2) de cada una de las fracciones recogidas por c.g.p. (columna V_1 -TCD) de la mezcla de reacción (fracción II).	72
TABLA	II. 4 : Datos de concentración de DTBP (con y sin agregado de ciclohexeno), acetona y alcohol <i>tert</i> -butílico en función del tiempo de reacción en la descomposición térmica del DTBP (0,378 M) en benceno a 100°C	82
TABLA	II. 5 : Datos de concentración de DTBP, acetona y alcohol <i>tert</i> -butílico en función del tiempo de reacción en la descomposición térmica del DTBP (0,177 M) en PFMC a 135°C	84

	PAGINA
TABLA II. 6 : Datos de concentración de DTBP (con y sin agregado de ciclohexeno), acetona y alcohol <i>ter</i> -butílico en función del tiempo de reacción en la descomposición térmica del DTBP (0,098 M) en DMF a 120°C	86
TABLA III. 1 : Valores de la constante de velocidad de descomposición térmica del DTBP (k) en benceno.	93
TABLA III. 2 : Productos principales de la descomposición térmica del DTBP en benceno.	96
TABLA III. 3 : Parámetros de Arrhenius correspondientes a k_2 determinados en la fase gaseosa.	101
TABLA III. 4 : Valores de la constante de velocidad de descomposición térmica del DTBP (k) en PFMC	103
TABLA III. 5 : Productos principales de la descomposición térmica del DTBP en PFMC	106
TABLA III. 6 : Valores de la constante de velocidad de descomposición térmica del DTBP (k) en DMF.	111
TABLA III. 7 : Productos principales de la descomposición térmica del DTBP en DMF.	114
TABLA III. 8 : Parámetros cinéticos de la descomposición térmica del DTBP en benceno, DMF y mezclas DMF-benceno/ <i>n</i> -hexadecano.	120
TABLA III. 9 : Parámetros de activación de la reacción de descomposición unimolecular del DTBP en solución	131
TABLA III.10 : Parámetros cinéticos de la relación de constantes de velocidad k_1/k_2 en la descomposición del DTBP en DMF y mezclas ⁶ DMF-benceno/ <i>n</i> -hexadecano.	136
TABLA III.11 : Parámetros cinéticos de reacciones de extracción de átomos de hidrógeno en solución por radicales <i>ter</i> -butoxilo, en diversos sustratos	145
TABLA III.12 : Parámetros cinéticos de reacciones de extracción de átomos de hidrógeno por radicales <i>ter</i> -butoxilo en diversos sustratos	146

I. INTRODUCCION

A. EL OBJETIVO DEL PRESENTE TRABAJO

La descomposición del peróxido de di-*ter*-butilo (DTBP) ha sido objeto de numerosísimas investigaciones, especialmente en fase líquida en presencia de sustratos de las más variadas propiedades. Considerando que como resultado de la búsqueda bibliográfica sobre el tema, no existe en la literatura disponible una recopilación sistemática de datos cinéticos de la reacción en relación con la influencia del medio sobre los mismos, se ha estimado ilustrativo presentar en la Introducción de este trabajo (parte B) una exposición que se considera exhaustiva en ese aspecto de la descomposición del peróxido.

Si bien en el mecanismo de la descomposición térmica del DTBP en algunos alcoholes, aminas y éteres se incluyen reacciones de descomposición inducida del peróxido por radicales derivados de las moléculas de dichos solventes, se considera que ese tipo de reacciones, causadas por radicales *ter*-butoxilo, no son de tener en consideración en solución de benceno. Por otra parte, la descomposición del DTBP en amidas ha sido escasamente estudiada, por ejemplo en N,N-dimetilformamida solamente se han informado dos trabajos con el único fin de obtener algunos productos nitrogenados .

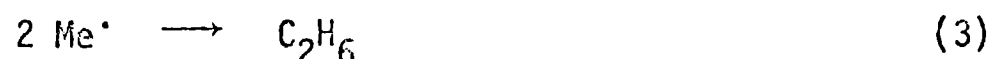
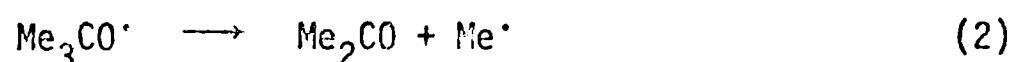
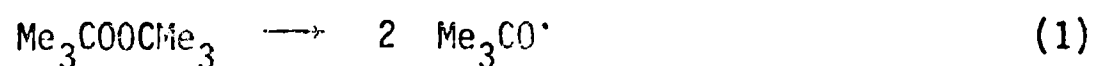
Por lo tanto es interesante investigar detalladamente la reacción de descomposición del DTBP en algunos solventes, determinando los parámetros cinéticos de las principales etapas y efectuando al mismo tiempo el análisis de los productos formados, con el objeto de establecer su mecanismo. Además, teniendo en cuenta la posibilidad de un efecto del medio sobre las reacciones involucradas, fundamentalmente en N,N-dimetilformamida, resultará relevante establecer conclusiones sobre esa cuestión. Esta información permitiría determinar mejor las características de los procesos de activación de las reacciones consideradas.

B. LA DESCOMPOSICION DEL PEROXIDO DE DI-*ter*-BUTILO (DTBP)

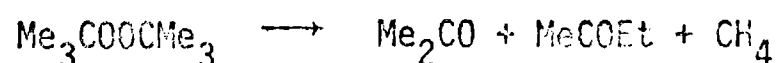
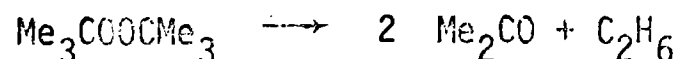
a. En fase gaseosa

a-1. La descomposición térmica:

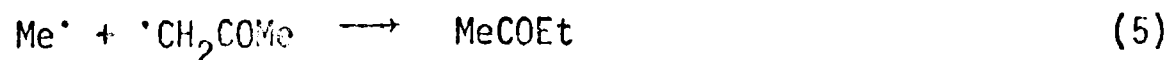
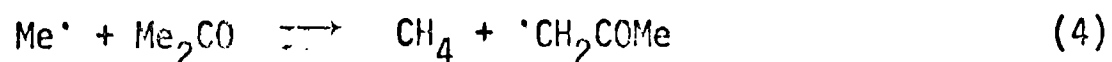
Cuando se efectuó inicialmente la investigación de la descomposición térmica del DTBP en fase gaseosa¹, se encontraron como productos principales de la reacción acetona y etano, habiéndose interpretado su formación por medio de las siguientes ecuaciones



El primer estudio cinético² realizado sobre la termólisis del DTBP, entre 140° y 160°C, permitió establecer que la misma es una reacción homogénea, independiente de la presión entre 50 y 380 Torr, y de primer orden con respecto al peróxido hasta el 30-40% de su descomposición. La estequiometría total fue representada por las ecuaciones,



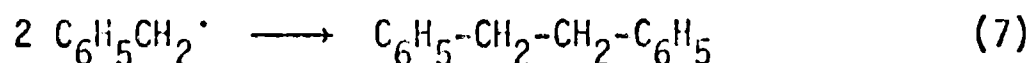
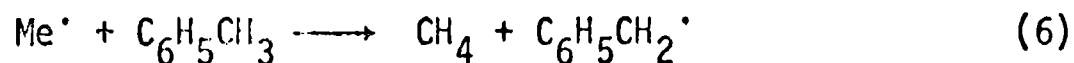
habiéndose propuesto para la formación de etil metil cetona la siguiente secuencia de reacciones



Los autores de esa investigación concluyeron que la descomposición del DTBP transcurre a través de la formación de radicales *ter*-butoxilo y metilo, los cuales dan origen a *ter*-butanol y formaldoxima, cuando la reacción se llevó a cabo en presencia de isopropilbenceno y óxido nítrico, respectivamente. Además, se comprobó que el propileno, el oxígeno o el óxido nítrico no poseen efecto sobre la velocidad de la reacción, descartando la posibilidad de un mecanismo en cadena. En la Tabla I.1 p.8, se incluyen los valores de los parámetros de Arrhenius de la descomposición unimolecular del DTBP (ec.1) determinados en ese estudio.

Cuando la descomposición del DTBP se realizó en presencia de tolueno³, en un ámbito de temperaturas de 120° a 180°C, utilizándose tanto las técnicas de

los sistemas estáticos como de flujo, fue necesario postular otras ecuaciones, además de las ya mencionadas, a fin de interpretar la formación de metano y de 1,2-difeniletano,

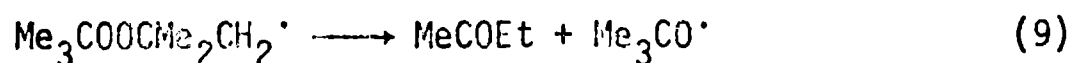
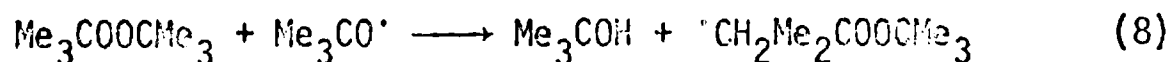


A su vez, estos autores determinaron los parámetros cinéticos correspondientes a la reacción representada por la ec. 1 (Tabla I.1, p.8), comprobando que la velocidad de la misma es independiente de la presión de tolueno, de la relación tolueno:DTBP, y del reemplazo del tolueno por benceno.

El estudio de la cinética de la descomposición del DTBP en presencia de etilendiamina⁴, permitió establecer los valores de la energía de activación y del factor pre-exponencial de la homólisis unimolecular (ec.1)(Tabla I.1, p.8), obteniéndose además una estimación de la energía de activación de la reacción de descomposición del radical *ter*-butoxilo ($E_2 = 17$ kcal/mol).

Mediante la investigación de la termólisis del DTBP en presencia de acetona^{5,6} y de dietilcetona⁶, se determinaron los valores de las constantes de velocidad de extracción de átomos*de hidrógeno por radicales metilo en los mencionados compuestos, y de los parámetros de Arrhenius de la descomposición unimolecular del DTBP (Tabla I.1,p.8). Estudios similares se han llevado a cabo adicionando tetrafluoruro de silicio⁷ ⁸,tetrafluoruro de carbono⁸, hexafluoruro de azufre⁸, hexafluoruro de silicio⁸, dióxido de carbono⁸ y trimetilnitrometano⁹.

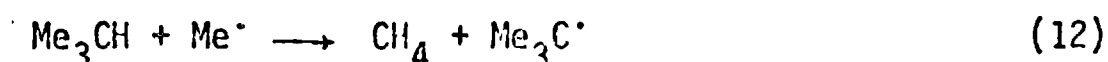
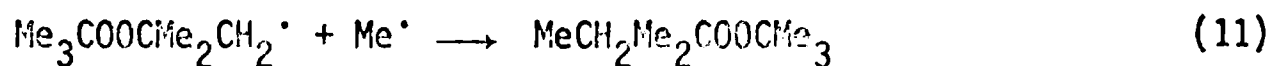
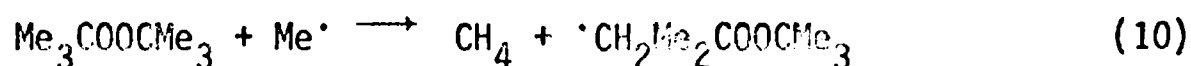
Petronis¹⁰ al investigar la descomposición térmica del DTBP, informó que la formación de etil metil cetona no ocurría según las ecuaciones anteriormente postuladas por otros autores² (ecs. 4 y 5), sino que la misma se originaba como consecuencia de la descomposición de un radical derivado del DTBP,



habiendo estimado para la energía de activación de la reacción representada por la ec. 8 un valor de 14 kcal/mol. Estas reacciones fueron informadas¹¹ en el estudio de las reacciones de radicales metilo, generados por termólisis del DTBP,

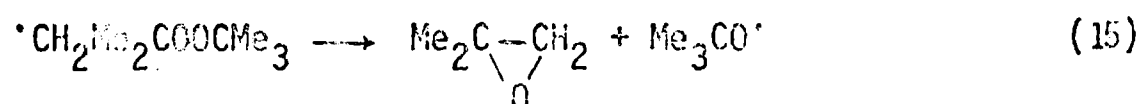
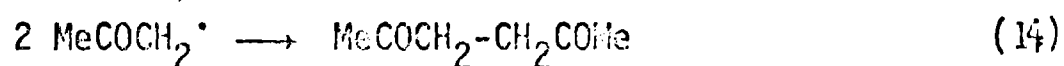
* En lo sucesivo, el significado del término 'átomo' corresponde al elemento combinado

con formaldehído, con y sin agregado de isobutano. En este caso, no se encontró alcohol *ter*-butílico entre los productos de la reacción, hecho que condujo a proponer para las reacciones de los radicales metilo en el mencionado sistema, además de la reacción representada por la ec. 3, las siguientes ecuaciones:

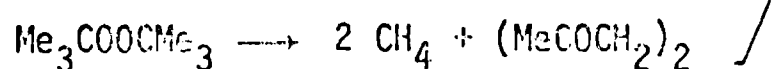
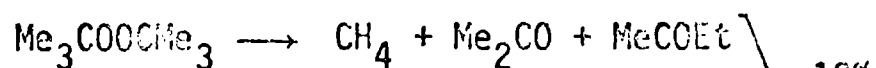
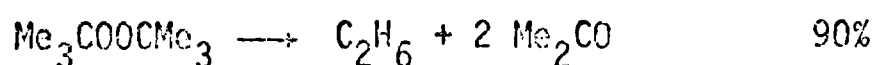


La diferencia de energías de activación $E_{10} - 1/2 E_3$ se estimó en 14,5 kcal/mol.

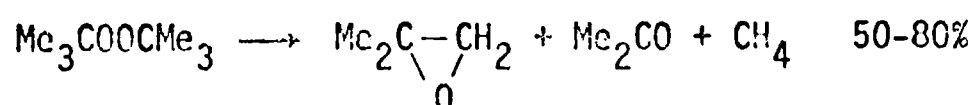
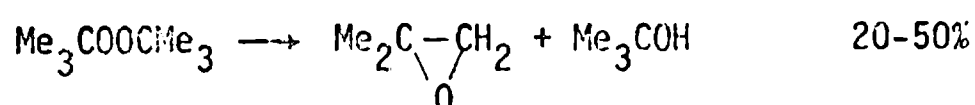
El análisis de los productos de reacción de la descomposición del DTBP, efectuado por Benson y colaboradores¹², permitió establecer la presencia de metano, *ter*-butanol, óxido de isobutileno, *ter*-butil metil éter, 2,5-hexanodiona y otras cetonas, además de etano y acetona. La formación de algunos de estos compuestos fue interpretada por las ecs. 1, 2, 3, 4, 8, 13, 14 y 15



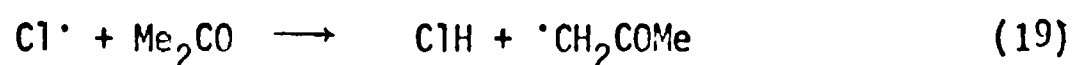
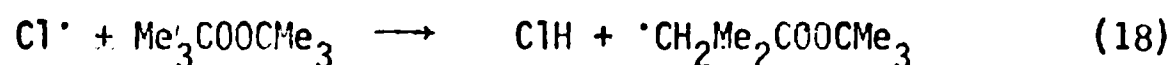
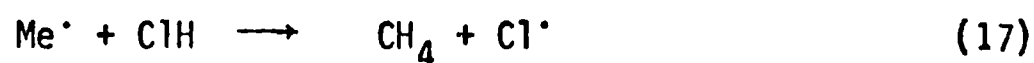
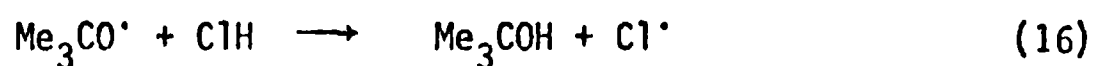
En lo que respecta a la estequiometría de la reacción, la misma se determinó como



Sin embargo, en el caso que la termólisis se efectúe en presencia de cloruro de hidrógeno¹³ la estequiometría anterior se modifica,

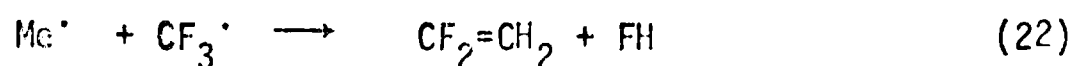
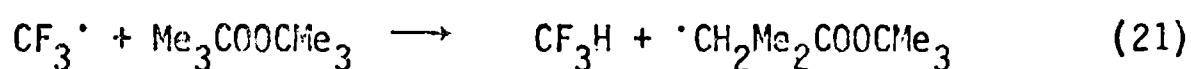
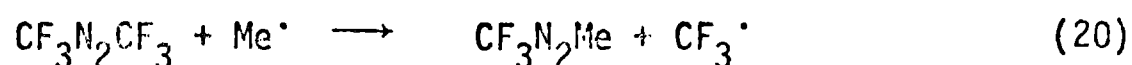


Para interpretar la formación de estos productos, se postularon las reacciones representadas por las ecs. 1, 2, 3, 15, 16, 17, 18 y 19



Se ha comprobado también que el cloruro de hidrógeno no se consume durante la reacción y que se forman pequeñas cantidades de propano, monóxido de carbono e isobutiraldehído, siendo este último el producto de una reacción de isomerización del óxido de isobutileno formado.

Cuando la descomposición del DTBP se realizó en presencia de perfluorazometano¹⁴, en un ámbito de temperaturas de 140° a 170°C, algunos de los productos observados fueron interpretados por las siguientes ecuaciones



no habiéndose encontrado evidencias acerca de la presencia de 1,1,1-trifluoretano ni de hexafluoretano. Un estudio similar se efectuó en trifluoracetaldehído¹⁵ (100 Torr), donde los productos principales de la reacción son monóxido de carbono, trifluormetano, acetona, metano, etano e hidrógeno. Sin embargo, a pesar de la presencia en el medio de radicales trifluormetilo, no se pudo comprobar en este caso el ataque de los mismos sobre el DTBP (ec.21).

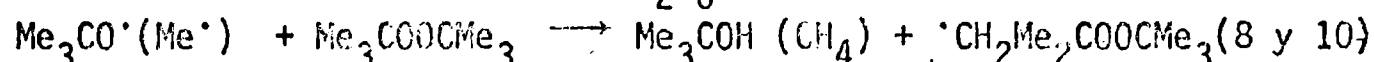
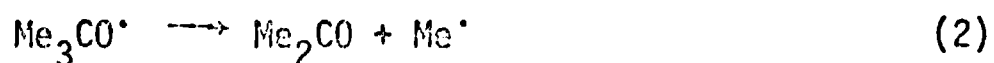
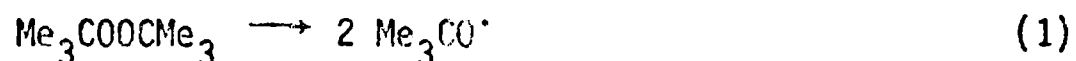
Pritchard et al.¹⁶ llevaron a cabo una recopilación de los parámetros cinéticos correspondientes a la homólisis unimolecular (ec. 1) informados hasta el año 1968, realizando además la determinación de dichos parámetros en presencia de dióxido de carbono. El estudio de la cinética de la misma reacción en propano¹⁷, demostró que la etapa inicial es efectivamente la ruptura homolítica del enlace peroxídico para dar origen a dos radicales *ter*-butoxilo (ec.1).

La descomposición del DTBP en argón¹⁸, entre 225° y 404°C, empleando un "single shock tube"* permitió comprobar que en este caso los únicos productos de reacción son acetona y etano. En la Tabla I.1 (p.8) se presentan los valores de los parámetros cinéticos de la descomposición unimolecular del DTBP (ec.1).

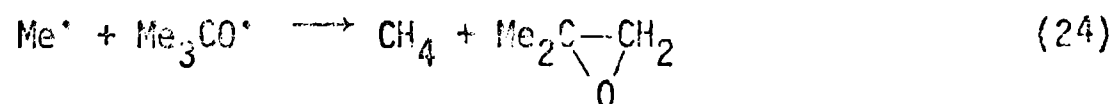
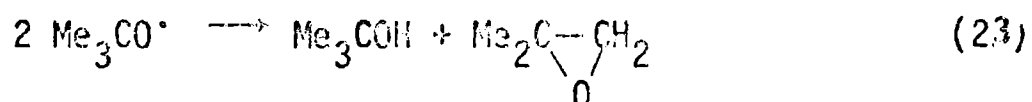
* Por simplicidad en la expresión se utiliza la denominación en idioma inglés.

a-2. La descomposición fotoquímica

En uno de los primeros trabajos efectuados sobre la descomposición fotoquímica del DTBP en fase gaseosa²⁰, llevado a cabo en un ámbito de temperaturas de 25° a 75°C, se propuso el siguiente mecanismo de reacción,



Se pudo demostrar que no ocurren reacciones en cadena a temperatura ambiente, aunque se menciona la posibilidad de su existencia a temperaturas mayores. Con posterioridad²¹, una investigación más exhaustiva de los productos de la reacción, permitió agregar a este mecanismo otras ecuaciones, con el objeto de interpretar la formación de óxido de isobutileno, metano, *ter*-butanol y *ter*-butil metil éter,

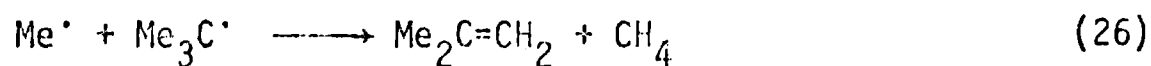
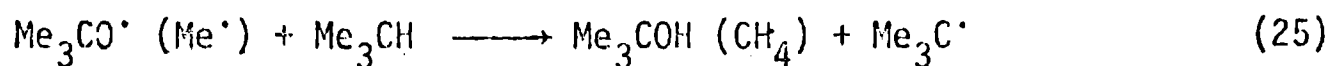


Se han encontrado algunas diferencias en la naturaleza de los productos de la fotólisis del DTBP, según esta se lleve a cabo en recipientes de cuarzo o de vidrio²². En el primer caso, se determinó la presencia de neopentano, metano, isobutano, isobutileno y dióxido de carbono; en el segundo caso, los únicos productos gaseosos encontrados fueron etano y metano.

Cuando la descomposición fotoquímica del DTBP se realizó en presencia de 1,3-butadieno²³, los radicales metilo formados (ec.2) se adicionan a la olefina e inician una reacción de polimerización, habiéndose estimado la energía de activación de la reacción de β -escisión del radical *ter*-butoxilo (ec.2) en 11,2 kcal/mol.

En la fotólisis del peróxido en azometano²⁴, los productos encontrados fueron acetona, *ter*-butil metil éter, *ter*-butanol, óxido de isobutileno, etano, nitrógeno, pequeñas cantidades de propano y monóxido de carbono. Los au-

tores de este trabajo indican que probablemente deben producirse también tetra-metilhidrazina y etil metil diimida. Por otra parte, cuando la fotólisis se llevó a cabo en presencia de isobutano²⁴, se origina isobutileno, interpretándose su formación de acuerdo con las siguientes ecuaciones,



Pritchard y colaboradores²⁵ efectuaron la descomposición fotoquímica del DTBP adicionado de altas presiones de propano y ciclopropano, no habiéndose encontrado acetona entre los productos de reacción. Los autores concluyen que la etapa inicial es la ruptura homolítica del enlace peroxídico para dar origen a dos radicales *ter*-butoxilo (ec.1), no existiendo diferencias en su reactividad química cuando los mismos son generados por descomposición térmica o fotoquímica.

En la Tabla I.1 se han recopilado los valores asignados en la bibliografía a la energía de activación (E_1) y al logaritmo del factor pre-exponencial ($\log A_1$) de la reacción de descomposición unimolecular (ec.1) del DTBP en fase gaseosa.

TABLA I.1 : Parámetros de Arrhenius correspondientes a la descomposición unimolecular (k_1) del DTBP en fase gaseosa.

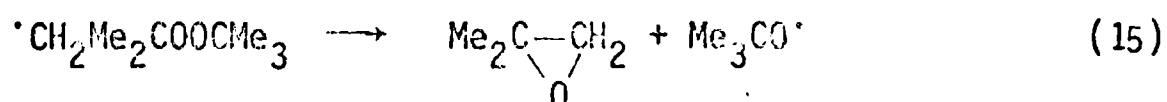
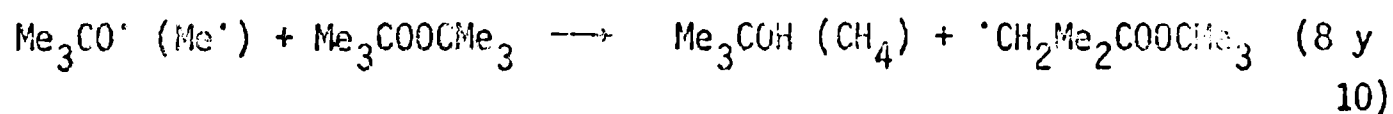
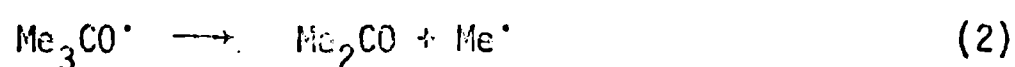
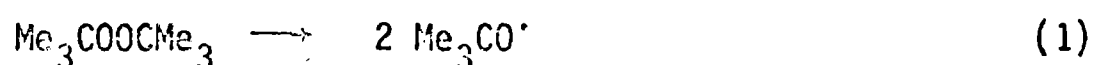
Gas agregado (técnica)	$\log A_1$ (s^{-1})	E_1^a (kcal/mol)	$k_1^b \cdot 10^6$ (s^{-1})	Refs.
--	16,5	39,1	4,8	2
--	16,28	38,6	5,5	6
--	--	35,7	--	10
--	16,4	38,7	6,3	11
--	16,48 \pm 0,02	39,04 \pm 0,08	5,04	19
--	15,85	38,0	4,4	26
--	16,08	38,3	5,1	27
--	15,6	37,4 \pm 0,5	5,3	32
Tolueno (sistema de flujo)	14,6-14,9	36,0 \pm 0,1	3,2-6,4	3
Tolueno (sistema estático)	13,6	34,0	4,2	3
Tolueno (sistema estático)	13,10	34	1,3	5
Etilendiamina	15,0	38 \pm 2	0,6	4
Acetona	15,0	37	2,2	5
Acetona	16,77	39,5	5,3	6
Dietil cetona	16,83	39,5	6,1	6
Oxido nítrico	15,9	38	4,9	7
Dióxido de carbono	15,8	37,8	5,1	16
Argón	15,33 \pm 0,5	36,4 \pm 1,4	10,3	18
Trifluoracetaldehído	15,82	37,73	5,8	15

- a) Si bien en la literatura actual los valores de la energía de activación (E) de la ecuación de Arrhenius se expresan en unidades kJoule/mol, en este trabajo se ha preferido continuar con la utilización de las unidades kcal/mol, a fin de establecer rápidamente comparaciones con datos bibliográficos no tan recientes (1 kcal = 4,184 kJoule)
- b) Calculados a 120°C.

b. En fase líquida

b-1. La descomposición del DTBP como líquido puro.

Cuando el DTBP se descompone en la fase líquida en ausencia de solventes²⁸, ya sea térmica o fotoquímicamente, el producto de reacción mayoritario es óxido de isobutileno. A una misma temperatura, la constante de velocidad de descomposición de la sustancia pura es mayor que la determinada en solución*, hecho que ha sido explicado por la presencia de reacciones de descomposición inducida del DTBP (ecs. 8 y 10),



En la termólisis a 110°C, también se encontraron trazas de algunos productos poliméricos. En cambio, en el caso de la fotólisis a 17 °C, el producto mayoritario, *ter*-butanol, está acompañado por una gran proporción de sustancias de aquel tipo.

b-2. La descomposición del DTBP en solución

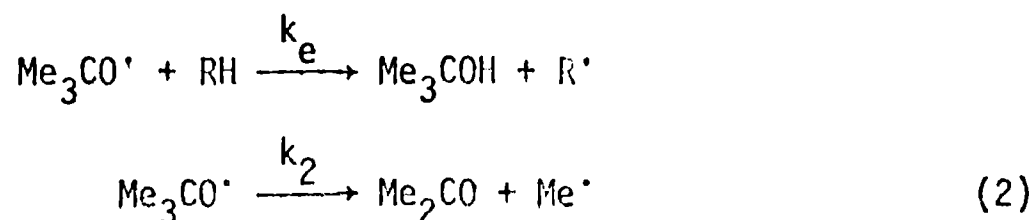
b-2i. Alcanos y cicloalcanos

La descomposición del DTBP en solución de estos hidrocarburos ha sido objeto de numerosos estudios³⁰⁻³⁸. En general, se ha investigado la reactividad de los diferentes tipos de átomos de hidrógeno presentes en las moléculas de estas sustancias frente al ataque de los radicales *ter*-butoxilo derivados de la descomposición del peróxido (ec.1). Con este objetivo, se ha determinado

la relación de los rendimientos de *ter*-butanol y acetona originados de acuerdo con las siguientes ecuaciones, donde RH representa al correspondiente hidro-

* La vida media del DTBP en solución de *ter*-butilbenceno es de 76 horas a 110°C²⁹, mientras que si se lo descompone como líquido puro a la misma temperatura resulta ser de 31 horas²⁸.

carburo,



E. Patmore y R. Gritter³⁶ mediante el estudio de la descomposición térmica del DTBP en ciclohexanos sustituidos, encontraron que los sustituyentes 'electrodonantes', tales como grupos metilo ó etilo, conducen a valores mayores de la relación de constantes de velocidad k_e/k_2 que los sustituyentes 'electroattractores', tal como los grupos nitro ó ciano. Como valor de referencia en este trabajo, se ha tomado la reacción en ciclohexano. Los autores sugieren que la presencia de un efecto inductivo en las mencionadas moléculas, determina las reactividades relativas observadas.

La aplicación de técnicas espectroscópicas de e.s.r., permitió determinar el valor de la constante de velocidad absoluta de reacción de extracción de átomos de hidrógeno por radicales *ter*-butoxilo en el ciclopentano^{39 40} y su correspondiente energía de activación (ver Tabla III.12, p. 146)

Con respecto a la descomposición térmica y fotoquímica del DTBP en algunos alcanos y cicloalcanos, en los mismos se han determinado valores de la constante de velocidad de descomposición total del DTBP^{33 34 35}, los cuales han sido considerados equivalentes a los correspondientes a la homólisis unimolecular (ec.1) (ver Tabla I.2, p. 11). Las variaciones observadas en el caso de emplearse hidrocarburos de elevada viscosidad (por ejemplo Nujol, mezclas Nujol-isooctano y alcanos de C₉-C₁₆), han sido asignadas a la presencia de una reacción de recombinación de los radicales *ter*-butoxilo en la 'caja' del solvente, la cual conduce a la reformación del reactivo original.

En el caso de emplearse *n*-heptano³⁶ como solvente de la termólisis del DTBP, mediante una evaluación del efecto de la presión sobre la velocidad de descomposición, se pudo determinar el valor del volumen de activación de la homólisis unimolecular a dos temperaturas ($\Delta V_{125^\circ\text{C}}^\# = 13,5 \text{ cm}^3/\text{mol}$; $\Delta V_{155^\circ\text{C}}^\# = 9,75 \text{ cm}^3/\text{mol}$) y la energía de activación de la misma reacción a diferentes presiones ($E_{0 \text{ atm}} = 36,0 \text{ kcal/mol}$; $E_{4000 \text{ atm}} = 41 \text{ kcal/mol}$). Los productos de la reacción encontrados en este caso fueron: acetona, *ter*-butanol, óxido de isobutileno y *ter*-butil metil éter.

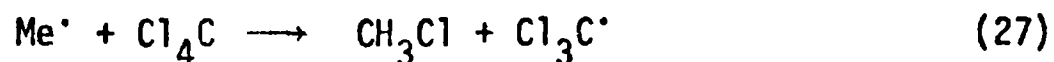
TABLA I.2 : Constantes de velocidad de descomposición total del DTBP en solución de alcanos y cicloalcanos.

Solvente	$k \cdot 10^7 \text{ (s}^{-1}\text{)}$			
	45°C ^{a, b}	80°C ^c	110°C	130°C
pentano	0,0475			
hexano		0,164 ^δ	21,7 ^δ	
ciclohexano ^e			63 a 120°C	259
heptano		0,144 ^δ	21,9 ^δ	
octano		0,148 ^δ	21,9 ^δ	
isooctano	0,0435			520 a 135°C ^b
nonano		0,136 ^δ	20,1 ^δ	254 ^δ (250) ^{c, δ}
decano		0,139 ^δ	20,1 ^δ	248 ^δ
dodecano		0,129 ^δ	18,7 ^δ	244 ^δ (246) ^{c, δ}
tetradecano		0,112 ^δ	18,2 ^δ	238 ^δ (214) ^{c, δ}
hexadecano		0,107 ^δ	18,2 ^δ	233 ^δ
nujol 20% ^d	0,0400			
nujol 40% ^d	0,0355			
nujol 60% ^d	0,0326			
nujol 70% ^d	0,0259			
nujol 80% ^d	0,0196			
nujol 90% ^d	0,0150			
nujol	0,0117		12,9 ^δ	166 ^δ
			0,6-0,78 a 125°C ^g	360 a 135°C ^b

a) Descomposición fotoquímica; b) Ref. 34; c) Determinaciones efectuadas en presencia de iodo en exceso; d) Mezclas en isooctano; e) Ref. 41; f) Ref. 33; g) Ref. 35

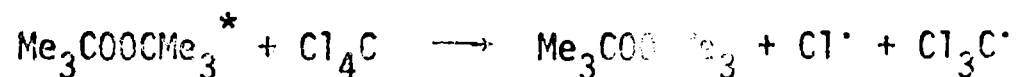
b-2ii. Derivados halogenados de hidrocarburos

El estudio cinético de la descomposición térmica del DTBP en tetracloruro de carbono⁴² a 122°C, reveló que la misma es de primer orden con respecto al peróxido, siendo poco importante la contribución de una reacción de descomposición inducida del DTBP en este solvente. Los principales productos de la reacción son acetona, cloruro de metilo y hexacloroetano, cuya formación ha sido interpretada por medio de las siguientes ecuaciones,



La presencia de *ter*-butanol, metano y cloroformo entre los productos, se debe a la ocurrencia de reacciones de extracción de átomos de hidrógeno por radicales *ter*-butoxilo, metilo y triclorometilo, respectivamente, tanto del peróxido como de los productos formados. El hecho de haberse encontrado también cloruro de *ter*-butilo indica la posibilidad de formación de radicales *ter*-butilo, ya sea por desoxigenación de los *ter*-butoxilo o por descomposición 'asimétrica' del DTBP.

Mediante el empleo de técnicas de e.s.r.³⁹ se ha demostrado que la irradiación con luz ultravioleta de una solución de DTBP (15%) en tetracloruro de carbono con agregado de tolueno, conduce a la observación de las absorciones características de los radicales triclorometilo. De esta manera, se comprobó que el tetracloruro de carbono participa de una descomposición sensibilizada, la cual involucra una molécula de DTBP en un estado fotoexcitado,



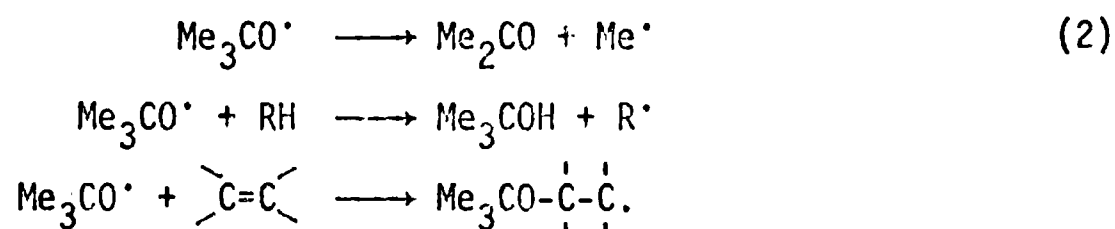
El efecto de la presión (1 a 4000 atm) sobre la velocidad de descomposición del DTBP en tetracloruro de carbono, permitió determinar el valor del volumen de activación correspondiente⁴³ ($\Delta V_{120^\circ\text{C}}^\ddagger = 13,3 \pm 3 \text{ cm}^3/\text{mol}$), siendo la constante de velocidad de descomposición total, $9 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ a 120°C ⁴³ y $16,5 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ a 125°C ³⁵.

La descomposición del DTBP fue también investigada en mezclas de ciclohexano y cloroformo o tetracloruro de carbono³⁷, habiéndose encontrado complicaciones originadas por reacciones en cadena. En este caso, los productos de reacción hallados fueron clorometano, diclorometano, *ter*-butanol, cloruro de *ter*-butilo, acetona e isobutileno.

Cuando la termólisis se llevó a cabo en solución de clorobenceno a 122°C ⁴⁴, los rendimientos de *ter*-butanol y acetona son cuantitativos con respecto al peróxido descompuesto, siendo la velocidad de reacción ligeramente mayor que en tetracloruro de carbono. Esta situación ha sido explicada por la mayor solvatación del estado de transición de la homólisis unimolecular en el caso del solvente aromático.

b-2iii. Hidrocarburos no-saturados

Cuando se producen radicales *ter*-butoxilo en presencia de alquenos, pueden ocurrir las siguientes reacciones,



donde RH representa , en este caso, al alqueno. De esta manera, la presencia de acetona es indicativa de la reacción de β -escisión del radical *ter*-butoxilo; la de *ter*-butanol, de la de extracción de átomos de hidrógeno del hidrocarburo no-saturado; y la de éteres *ter*-butílicos, de la de adición del radical al doble enlace. En la descomposición del DTBP en ciclohexeno a 140°C ⁴⁵, los radicales *ter*-butoxilo inicialmente formados (ec.1), dan lugar a la producción de *ter*-butanol, acetona y dímeros de los radicales producidos por la reacción de extracción de hidrógeno del ciclohexeno. La cinética de la descomposición del peróxido cumple una ley cinética de primer orden^{41,46} con respecto al DTBP, habiéndose determinado los correspondientes valores de la entalpía de activación ($\Delta H_{125^\circ\text{C}}^\ddagger = 37,3 \pm 1,4 \text{ kcal/mol}$)⁴¹, entropía de activación ($\Delta S_{125^\circ\text{C}}^\ddagger = 12,4 \pm 0,6 \text{ u.e.}$)⁴¹ y volumen de activación ($\Delta V_{120^\circ\text{C}}^\ddagger = 6,7 \pm 0,3 \text{ cm}^3/\text{mol}$)⁴³.

En el estudio de la fotólisis del DTBP en isopreno⁴⁷ o en 1-hepteno⁴⁷, se pudo constatar que, en el primer caso, la totalidad de los radicales *ter*-butoxilo derivados del DTBP se adicionan al sistema diénico, y que en el segundo caso, la formación de *ter*-butanol es cuantitativa, como consecuencia de la preponderancia de la reacción de extracción de átomos de hidrógeno frente a la descomposición y/o adición al doble enlace del radical *ter*-butoxilo. Lo mismo sucede en la fotólisis del DTBP efectuada en presencia de 4-vinilciclohexeno⁴⁸, donde se produce una elevada proporción de *ter*-butanol y de dehidrodímeros del 4-vinilciclohexeno.

La reacción de los radicales *ter*-butoxilo, generados por descomposición fotoquímica del DTBP, con una gran variedad de alquenos estructuralmente relacionados con el 4-vinilciclohexeno⁴⁹, ha puesto en evidencia la dependencia de la reactividad y la distribución de productos de reacción con la estructura de los sustratos. En el caso de encontrarse en sus moléculas átomos de hidró-

geno de tipo alílico, no existiendo la insaturación de tipo vinflico (cicloalquenos de C₅ a C₇), los productos mayoritarios son *ter*-butanol y los correspondientes dehidrodímeros de cada sustrato. En presencia de ciclohexano, se encontraron dímeros y polímeros, como consecuencia de la formación de radicales no-alílicos, siendo muy bajos los rendimientos de acetona y de éteres *ter*-butílicos. Cuando se usaron alquenos que no poseen en sus moléculas átomos de hidrógeno de tipo alílico o alquenos conjugados, se observó que la reacción de adición del radical *ter*-butoxilo a la insaturación ocurre en una proporción mayor. Además, con el aumento del número de átomos de carbono del alqueno, al pasar de ciclopenteno a cicloocteno, se produce una disminución de la reactividad relativa frente a la extracción de átomos de hidrógeno por radicales *ter*-butoxilo.

Mediante la utilización de técnicas de e.s.r. se han determinado directamente las constantes de velocidad de reacciones de extracción de átomos de hidrógeno en varios alquenos³⁹ por radicales *ter*-butoxilo, los cuales fueron generados por "laser flash fotólisis" (ver Tabla III.12, p.147).

El estudio de la cinética de la polimerización del estireno, entre 60° y 98°C, utilizando DTBP como iniciador⁵⁰, permitió determinar los valores de la constante de velocidad de descomposición unimolecular del peróxido, habiéndose obtenido un valor para el factor pre-exponencial de $2,8 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$, y para la energía de activación, 35,0 kcal/mol. Pryor et al.^{51 52 53} reinvestigaron esta reacción obteniendo para k_1 los valores de $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ y $2,9 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ a 60° y 80°C, respectivamente ($E_1 = 35 \text{ kcal/mol}$). Estos autores concluyeron que el peróxido no sólo participa de la reacción de descomposición unimolecular, sino también de una descomposición inducida, en la cual es atacado por radicales poliestirilo. Con posterioridad, otros investigadores⁵⁴ encontraron distintos valores de k_1 en estireno ($0,32 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ a 80°C; $0,78 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ a 90°C y $3,03 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ a 100°C) de los cuales resulta un valor de la energía de activación de la homólisis unimolecular de 38,64 kcal/mol.

El hecho que tanto el polipropileno como el poliestireno, sean poco reactivos frente al ataque de los radicales *ter*-butoxilo, motivó un estudio del efecto del peso molecular del solvente y de la temperatura de trabajo sobre la mencionada reacción⁵⁵.

b-2iv. Hidrocarburos aromáticos

La bibliografía sobre la descomposición del DTBP en solución de hidrocarburos aromáticos es muy extensa^{29-32, 35, 37, 39, 41, 43, 46, 47, 56-68, 71-75}; por lo tanto se destacarán aquí solamente las conclusiones más relevantes relativas al presente trabajo.

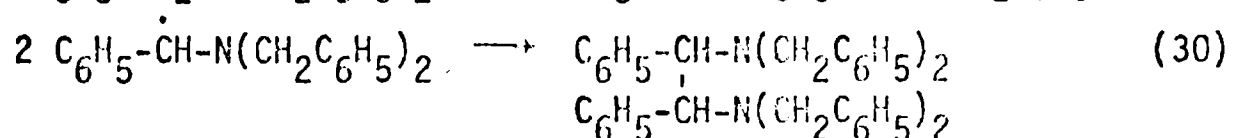
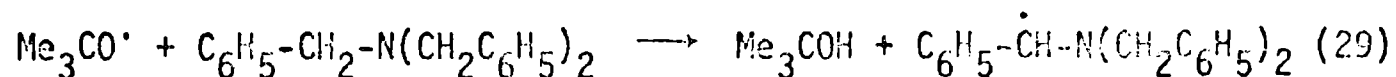
El estudio cinético⁴¹ de la termólisis del DTBP en benceno, en un estrecho ámbito de temperaturas (15 °C), indica que la misma corresponde con una ley cinética de primer orden con respecto al peróxido, informándose los valores de los parámetros de activación que corresponden a la homólisis unimolecular (ec.1) ($\Delta H_{125^\circ\text{C}}^\# = 35,3 \pm 1,1 \text{ kcal/mol}$ y $\Delta S_{125^\circ\text{C}}^\# = 7,96 \pm 0,32 \text{ u.e.}$)⁴¹. Sin embargo, en ese trabajo no se menciona la posibilidad de incluir en el mecanismo una reacción de descomposición inducida del DTBP por radicales libres provenientes del peróxido, la cual podría afectar, en el caso que se demuestre su existencia, los valores de la constante de velocidad de la reacción unimolecular observados. El análisis de los productos de reacción, mediante espectrometría de masas⁶⁸, puso en evidencia la presencia de sustancias de elevado peso molecular (bifenilo e hidrocarburos de C₁₃-C₁₄). La formación de las mismas ha sido explicada postulando reacciones de combinación entre radicales fenilo y metilciclohexadienilo, provenientes de la reacción de extracción de átomos de hidrógeno aromáticos por radicales *ter* butoxilo y metilo, respectivamente. Otros productos encontrados fueron acetona, *ter*-butanol y tolueno. Una investigación posterior de la misma reacción a 150°C⁷¹ en presencia de argón, utilizando técnicas de r.m.n., confirmó los resultados anteriores, constatándose la presencia de bifenilo y de cicloolefinas (*p*-dimetildihidrobenceno, 1-metil-4-fenildihidrobenceno, metildihidrobenceno y su dímero en posición *para*) como consecuencia de la reacción de los radicales metilciclohexadienilo con el benceno y otros productos formados.

La fotólisis del DTBP en benceno⁴⁷, entre 22° y 60°C, no conduce a la formación de *ter*-butanol, produciéndose acetona por β -escisión del radical *ter*-butoxilo. La ausencia del alcohol ha sido explicada no sólo por la fortaleza de los enlaces C-H del benceno, sino también por el hecho que los radicales *ter*-butoxilo, formados bajo estas condiciones, serían incapaces de reaccionar por un mecanismo de dos etapas: una primera de adición al núcleo aromático, y otra posterior de transferencia de un átomo de hidrógeno, tal como se propuso para el caso del radical metilo⁶⁸.

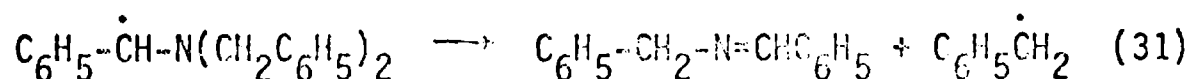
El bifenilo, en presencia de DTBP a 200°C⁷³, produce *o*-, *m*- y *p*-metilbifenilo, oligómeros y polímeros, siendo los primeros el resultado de reacciones de metilación en el núcleo aromático.

b-2v. Aminas, amidas y otros compuestos nitrogenados

Cuando se estudió la descomposición del DTBP a 100°C en bencilaminas del tipo $C_6H_5-CH_2-NRR'$ ⁷⁶, donde R y R' representan grupos atómicos bencilo, fenilo o etilo, se encontraron dos tipos de productos de reacción. Uno, proveniente de la dimerización de radicales aminobencilo (ec.30), originados por reacciones de extracción de átomos de hidrógeno de la amina (ec.29) por parte de los radicales *ter*-butoxilo inicialmente formados (ec.1):

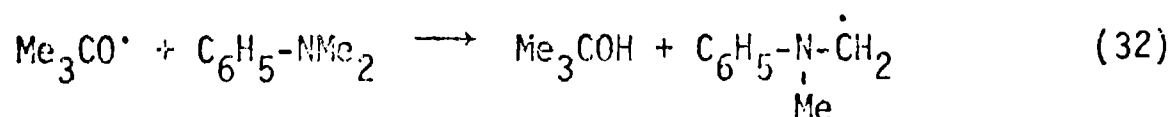


El otro, se forma en una reacción de descomposición del radical aminobencilo (ec. 31),



En general, se ha encontrado que al aumentar la concentración de DTBP en el medio de reacción se producen crecientes cantidades de polímeros del producto de la reacción de descomposición del radical aminobencilo.

La reacción del DTBP con N,N-dimetilanilina^{77, 78} ocurre en una primer etapa, por la extracción de átomos de hidrógeno por el radical *ter*-butoxilo, inicialmente formado en la descomposición del peróxido (ec.1),



Los radicales derivados de la amina dimerizan para dar etiléndiaminas sustituidas, siendo el rendimiento de *ter*-butanol cuantitativo con respecto al peróxido descompuesto. Reacciones similares han sido propuestas en el caso que la reacción se lleve a cabo en *p*-metil-N,N-dietilanilina, aunque otros autores⁷⁹, al efectuar la descomposición del peróxido a 130°C en esta sustancia y utilizando clorobenceno como solvente, encontraron otros productos: $Me_3COCH_2-NMe(C_6H_5)$, $C_6H_5-N(Me)CH_2C_6H_4NMe_2$ y $C_6H_5-N(Me)CH_2C_6H_4N(Me)CH_2C_6H_4NMe_2$. En cambio, la N-fenil-N-metilanilina^{77b 78}, al reaccionar con radicales *ter*-butoxilo origina *ter*-butanol y algunos productos de demetilación.

El estudio de la descomposición del DTBP en N,N-dimetilanilinas sustituidas⁷⁰, permitió investigar el efecto de los sustituyentes sobre las velocidades de reacción de extracción de átomos de hidrógeno por radicales *ter*-bu

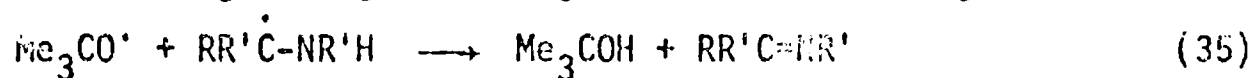
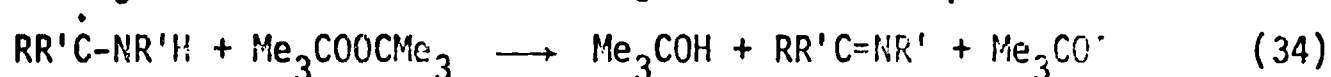
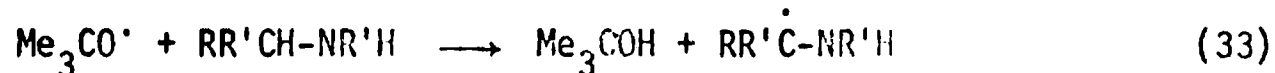
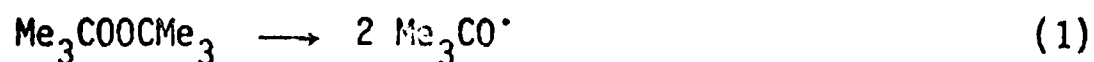
toxilo. Se encontró una buena correlación de estas con los correspondientes valores de σ de los diferentes sustituyentes nucleares, mediante la aplicación de la ecuación de Hammett, siendo el valor obtenido del parámetro ρ igual a -0,42.

Huyser et al.⁸⁰ realizaron una investigación de la cinética de la termólisis de DTBP a 125°C en varias aminas (N-metilpiperidina, γ -colidina, piperidina, N-etilciclohexilamina y ciclohexilamina). En la Tabla I.3 se presentan los valores informados por estos autores de la constante de velocidad de descomposición del DTBP, determinados por aplicación de una ley cinética de primer orden. Con fines comparativos se han incluido los valores determinados en tolueno y otros compuestos relacionados.

TABLA I.3: Constantes de velocidad de descomposición total del DTBP en solución de algunas aminas y otros compuestos nitrogenados, a 125°C.

Solvente	DTBP M	$k \cdot 10^5$ (s^{-1})	Referencias
Tolueno	1,04	1,62	80
N-metilpiperidina	0,92	1,54	80
γ -colidina	0,70	1,67	80
Trietilamina	c.a.2	1,69	41
N,N-dimetilanilina	c.a.2	1,89	41
Tri-n-butilamina	0,67	1,7 \pm 0,3	29
Piperidina	1,00	3,49	80
N-etilciclohexilamina	0,77	4,10	80
Ciclohexilamina	0,92	5,50	80
Nitrobenzeno	c.a.2	2,39	41
Acetonitrilo	c.a.2	3,47	41

En el caso de la descomposición del DTBP en ciclohexilamina, se ha podido comprobar la presencia de ciclohexilamina entre los productos de la reacción. Su formación se interpretó por medio de una reacción de descomposición inducida del peróxido de acuerdo con el siguiente mecanismo, donde R representa un grupo alquilo, y R' otro grupo alquilo o un átomo de hidrógeno,



La participación del DTBP en la reacción en cadena (ecs.33 y 34) ha podido ser confirmada efectuando la descomposición en presencia de α -metilestireno como atrapador de los radicales α -aminoalquilo. En este caso, la reacción transcurre con la misma velocidad que en tolueno, solvente donde se ha demostrado que no existe reacción de descomposición inducida del DTBP. El hecho que en todas las aminas se cumple una ley cinética de primer orden, sólo es consistente con una reacción de terminación de cadena del tipo 'combinación asimétrica', tal como la representada por la ec.35. De haber sido la reacción de terminación la combinación de dos radicales α -aminoalquilo ('combinación simétrica'), la cinética no resultaría de primer orden con respecto al DTBP, tal como lo predice la expresión de velocidad que se deduce considerando el mecanismo presentado (ecs.1, 33, 34 y 35) y aplicando la aproximación del estado estacionario,

$$\frac{-d|\text{DTBP}|}{dt} = \left[k_{34} + \left(\frac{k_{34}}{k_1} \pm \frac{k_1}{2k_{34}} \sqrt{\frac{1}{4} + \left(\frac{2 k_{33} k_{34} |\text{amina}|}{2 k_1 k_{35}} \right)} \right) \right] |\text{DTBP}|$$

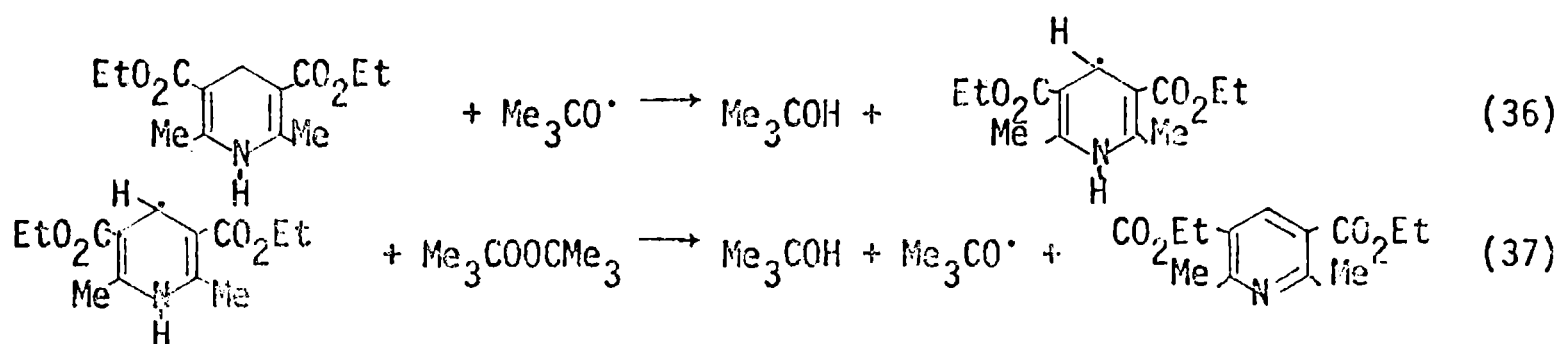
En el caso de la termólisis del DTBP en algunas piridinas, al no poseer estas en sus moléculas un átomo de hidrógeno unido al de nitrógeno, las mismas se comportan de manera similar a las aminas terciarias; p.ej. al usar γ -colidina como solvente, no se produce descomposición inducida del peróxido. El estudio realizado en piridinas sustituidas⁶⁹ (γ -picolina, 4-isopropilpiridina, 2-bencilpiridina, 4-(p-clorobencil)piridina, 4-etilpiridina, 4-propilpiridina y difenil-4-piridilmetano) demostró que las mismas son dehidrogenadas por el radical *tert*-butoxilo proveniente de la descomposición del DTBP, para dar origen a radicales del tipo



los cuales dimerizan en diferentes proporciones de acuerdo con la naturaleza de los grupos R y R'. La piridina misma⁸¹ presenta, entre sus productos de

reacción, 2-, 3-, y 4-picolina, y α,α' -dipiridilo, además de *ter*-butanol y acetona.

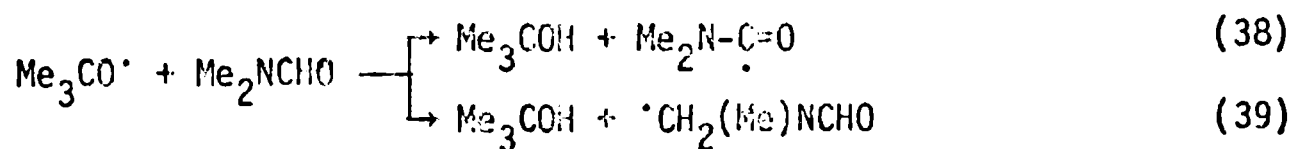
Se ha sugerido que derivados de dihidropiridinas ⁸⁰ pueden inducir la descomposición del DTBP, debido a la posibilidad de formación de radicales que poseen en sus moléculas un átomo de hidrógeno unido directamente al nitrógeno. La oxidación de la dihidro-3,5-dicarboetoxi-2,6-lutidina a 3,5-dicarboetoxi-2,6-lutidina con DTBP como agente oxidante, es prácticamente cuantitativa (ecs. 36 y 37)

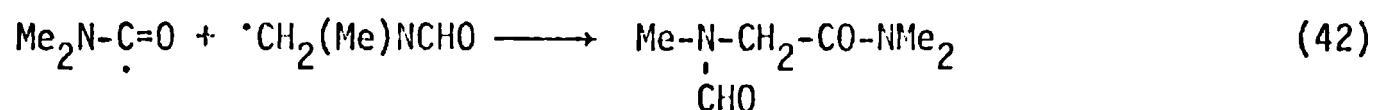
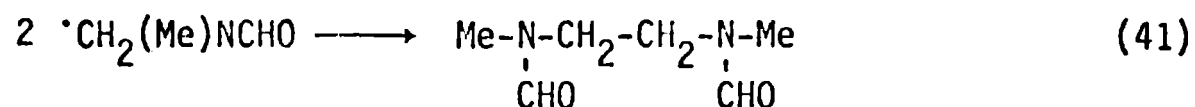
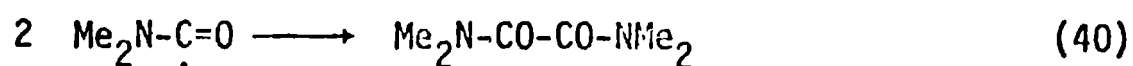


El hecho que pequeñas cantidades de esta dihidropiridina posean un efecto muy marcado sobre la velocidad de descomposición del peróxido, indica que la reacción es en cadena y que la misma puede ser muy larga.

Lissi y colaboradores^{82,83} efectuaron a 115°C un estudio de la reactividad de algunas aminas (dietilhidroxilamina, N-metilnilina, trietilamina, dietilamina, n-butilamina y *ter*-butilamina) frente a la extracción de átomos de hidrógeno por radicales *ter*-butoxilo provenientes de la termólisis del DTBP. Sus resultados apoyan las conclusiones anteriormente presentadas^{29 41 80} para el caso de aminas primarias y secundarias en lo referente a la reacción de descomposición inducida del peróxido por radicales α -aminoalquilo (ecs.33 y 34). Además, indican que la extracción de átomos de hidrógeno ocurre preferencialmente sobre el átomo de hidrógeno ubicado en posición α respecto del átomo de nitrógeno de la amina.

El análisis de los productos de la descomposición térmica del DTBP en solución de N,N-dimetilformamida^{84,85} permitió determinar que, además de acetona y *ter*-butanol, se forman otros productos derivados de la amida. Estos provienen de reacciones de combinación de radicales derivados de la N,N-dimetilformamida (ecs. 40 a 42), los cuales a su vez se originan por extracción de átomos de hidrógeno por radicales *ter*-butoxilo en la amida (ecs. 38 y 39),





Sin embargo, en los trabajos realizados en solución de esta amida, no se han tenido en cuenta aspectos cinéticos de las reacciones involucradas.

La descomposición a 140°C del DTBP en N,N-dimetilbenzamida⁸⁶ da origen a pequeñas cantidades del producto de demetilación de la amida, N-metilbenzamida.

La termólisis del DTBP en benzonitrilo^{56,62,63} y en nitrobeneno⁵⁶, conduce a productos metilados en el núcleo, dando origen a los diferentes isómeros en proporciones variables. Con respecto a la cinética de la reacción de descomposición del peróxido en estos medios, sólo se han determinado los valores de los parámetros de activación de la homólisis unimolecular del DTBP en acetonitrilo^{41,46} ($\Delta H_{125^\circ\text{C}}^\ddagger = 31,0 \pm 0,9^{41}$ y $34,2^{46}$ kcal/mol; $\Delta S_{125^\circ\text{C}}^\ddagger = -1,54 \pm 0,06^{41}$ y $6,5^{46}$ u.e) y en nitrobeneno⁴¹ ($\Delta H_{125^\circ\text{C}}^\ddagger = 35,6 \pm 0,4$ kcal/mol; $\Delta S_{125^\circ\text{C}}^\ddagger = 9,04 \pm 0,12$ u.e.). En la Tabla I.3 puede observarse que los valores de la constante de velocidad de descomposición del peróxido en estos medios son mayores que los determinados en otros compuestos nitrogenados donde no existe una descomposición inducida del DTBP. Esta situación ha sido interpretada teniendo en cuenta un efecto del solvente sobre el estado de transición de la homólisis unimolecular⁴¹.

b-2vi. Alcoholes

La descomposición del DTBP, tanto térmica como fotoquímica, en metanol, etanol o alcohol bencílico⁸⁷, utilizando ciclohexano o tolueno como solventes de la reacción, conduce a la formación de alcoholes alquilados, y productos que resultan de la combinación de radicales derivados de los correspondientes alcoholes y del solvente. Estos radicales a su vez, provienen de reacciones de extracción de átomos de hidrógeno por radicales *ter*-butoxilo, inicialmente formados (ec.1). Los productos encontrados en el caso de la reacción con metanol en solución de ciclohexano son: $(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2$, ciclohexilmetanol y etilenglicol; con el mismo alcohol, pero en tolueno se forman 1,2-difeniletano, 2-feniletanol y etilenglicol. En el caso de la reacción con etanol en ciclohexano, se encontraron como productos de la reacción $(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2$.

1-ciclohexiletanol y 1,2-dimetil-1,2-etanodiol; en solución de tolueno, 1,2-difeniletano, 1-bencilletanol y 1,2-dimetil-1,2-etanodiol. El alcohol bencilico en ciclohexano da origen a 1,2-difenil-1,2-etanodiol, fenilciclohexilmetanol, ácido benzoico y $C_6H_5CH(OCH_2C_6H_5)_2$; en solución de tolueno, 1,2-difenil-1,2-etanodiol y estilbena.

Cuando la termólisis del DTBP en alcoholes se llevó a cabo en ausencia de solvente^{88,89}, se observó que : en metanol se forma el correspondiente glicol, acetona y alcohol *ter*-butílico; en etanol, se produce acetaldehído, 2,3-butanodiol, acetona y *ter*-butanol; en el caso del alcohol bencilico, también se forma hidrobencina. Si se utiliza una mezcla de metanol y etanol, se producen etilenglicol, 1,2-propanodiol y 2,3-butanodiol; y para una mezcla de alcohol etílico y etilenglicol, 1,2-etanodiol, glicerol y 1,2,3,4-butanotetraol.

La fotólisis de mezclas de DTBP con un alcohol alifático (metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol ó 2-metil-1-propanol) en isooctano, en la cavidad de un espectrómetro de e.p.r.⁹⁰, permitió detectar la presencia de radicales provenientes del alcohol correspondiente ($R\dot{C}H-OH$), los cuales son originados por las respectivas reacciones de extracción de átomos de hidrógeno por los radicales *ter*-butoxilo derivados de la disociación del peróxido (ec.1).

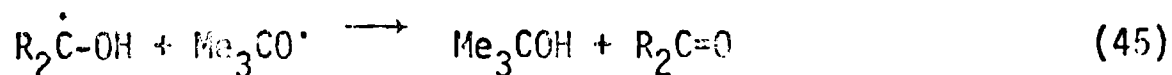
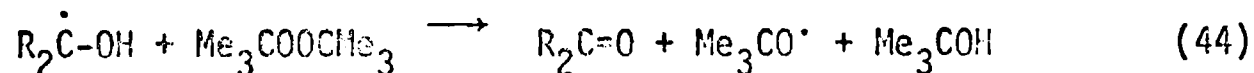
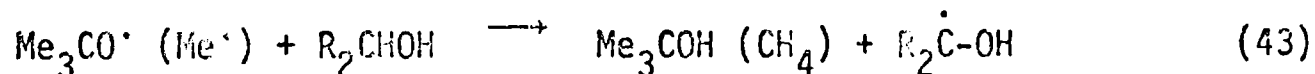
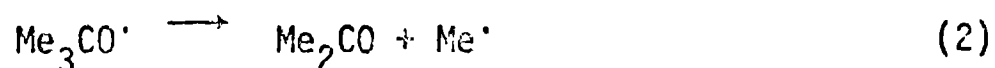
Con respecto a la cinética de la descomposición térmica del DTBP en alcoholes^{41,91}, la misma ha sido estudiada en el caso del ciclohexanol, 1-propanol, 2-butanol, 2-octanol, bencilol, *ter*-butanol, alcohol *ter*-amílico y nor-borneol. En forma aproximada, la reacción cumple una ley cinética de primer orden con respecto al peróxido durante la primera vida media. No obstante, la velocidad en algunos casos es notablemente mayor que la determinada en tolueno, la cual depende a su vez del alcohol utilizado. En la Tabla I.4 se presentan los valores de las mencionadas constantes de velocidad, incluyéndose con fines comparativos, el dato determinado en tolueno.

Un análisis de los productos de la reacción en solución de 2-butanol, demostró que el DTBP es convertido cuantitativamente en acetona y *ter*-butanol, a la vez que el producto mayoritario proveniente del alcohol es la 2-butanona. Los resultados cinéticos indican que el mecanismo de la descomposición del DTBP en alcoholes primarios y secundarios, requiere la presencia de una etapa donde el peróxido participe de algún otro tipo de descomposición que no sea la homólisis unimolecular del enlace O-O. Esta reacción debe involucrar un ataque sobre el enlace peroxídico, y la secuencia de

TABLA I.4 : Constantes de velocidad de descomposición total del DTBP en solución de algunos alcoholes y tolueno, a 125°C

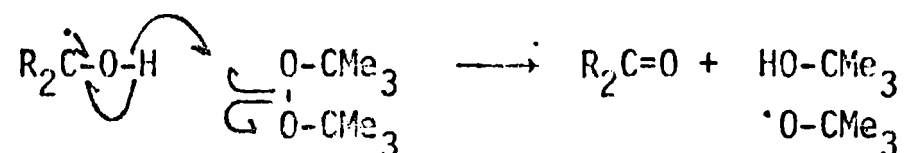
Solvente	DTBP M	$k \cdot 10^5$ (s^{-1})	Referencias
tolueno	1,04	1,62	80
ciclohexanol	0,89	2,4	91
1-propanol	1,17	2,8	91
<i>ter</i> -butanol	0,97	2,49	41
2-butanol	0,97	4,8 ± 0,2	91
alcohol <i>ter</i> -amílico	0,86	2,34	41
2-octanol	0,62	5,5 ± 0,0	91
bencidrol	c.a.1	8,7	91
nor-borneol	c.a.1	4,4	91

reacciones propuesta para interpretar el mecanismo de esta descomposición es la siguiente:



Evidencias que es el radical α -hidroxialquilo el que se encuentra involucrado en la descomposición inducida del DTBP (ec.44), se obtuvieron realizando experimentos en presencia de 1-octeno y de tolueno, por ser el primero un atrapador de radicales α -hidroxialquilo, y el segundo un sustrato muy reactivo frente a los radicales *ter*-butoxilo. Se pudo observar que, en presencia de cantidades elevadas de 1-octeno, no se produce prácticamente la descomposición inducida del DTBP, mientras que en el caso del tolueno, la misma disminuye sólo ligeramente. En cambio, cuando la proporción de 1-octeno es pequeña, la reacción inducida (ec. 44) es suprimida sólo inicialmente, es decir mientras

existe alqueno presente. La interacción del radical derivado del alcohol con el enlace peroxídico es, aparentemente, particular del grupo hidroxilo. La transferencia de un átomo de hidrógeno desde la función alcohólica del radical α -hidroxialquilo ha sido interpretada de la siguiente manera:



El hecho que en los alcoholes investigados donde se constató la presencia de una descomposición inducida del peróxido (nor-borneol, 2-butanol, 2-octanol y bencidrol), la velocidad de descomposición del DTBP cumple inicialmente con una ley cinética de primer orden, es consistente con una etapa de terminación de la cadena como la presentada (ec.45). La expresión cinética derivada del mecanismo presentado (ecs.1, 2, 43 a 45) es la siguiente:

$$\frac{-d[\text{DTBP}]}{dt} = \left[k_{44} + \left(\frac{k_{44}}{k_1} \pm \frac{k_1}{2 k_{44}} \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{2 k_{44} k_{43} [\text{R}_2\text{CHOH}]}{k_1 k_{45}}} \right) \right] [\text{DTBP}]$$

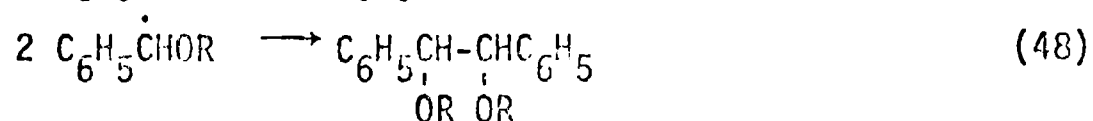
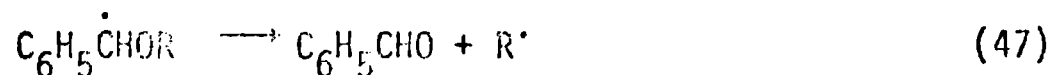
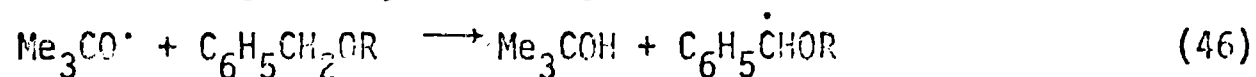
habiéndose considerado para su deducción la aproximación del estado estacionario. Además, el hecho que la cetona sea el producto mayoritario en las reacciones del DTBP con los alcoholes mencionados, probablemente se debería al ámbito de concentraciones utilizado. Cuando la relación de concentraciones molares de peróxido a alcohol es de 20:1, se ha demostrado⁸⁸ que los productos principales son los correspondientes glicoles, presumiblemente originados por el acoplamiento de dos radicales α -hidroxialquilo. En cambio, cuando la relación se cambia⁹¹ a 1:10, la velocidad de interacción de los radicales derivados del alcohol con el peróxido para dar la cetona puede ser menor, como lo será también la probabilidad de combinación de un radical *ter*-butoxilo con un α -hidroxialquilo.

Recientemente han sido publicados^{39,40} valores de algunas constantes de velocidad de extracción de átomos de hidrógeno por radicales *ter*-butoxilo en alcoholes, las cuales fueron determinadas mediante el empleo de

técnicas de "laser flash fotólisis". El valor de la energía de activación de la reacción con metanol es de 5,3 kcal/mol (ver Tabla III.12 , p.146).

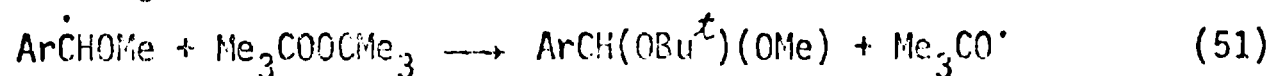
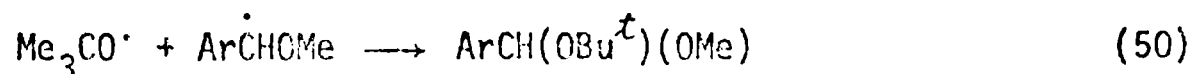
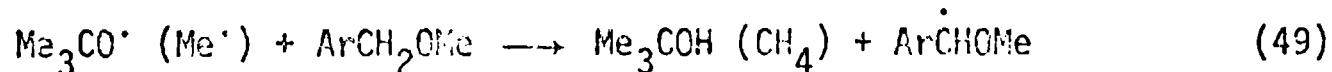
b-2vii. Eteres

La descomposición térmica del DTBP en éteres bencílicos del tipo $C_6H_5CH_2OR$, donde R puede representar a los grupos atómicos metilo, etilo, isopropilo, bencilo, fenilo, *ter*-butilo y difenilmetilo⁹², ha sido interpretada por medio del siguiente mecanismo,



Los rendimientos de aldehído y dímero formados, permitieron concluir que prevalece una u otra reacción de acuerdo con la estabilidad del radical R^\cdot originado en la reacción de fragmentación del radical derivado del éter (ec.47). En el caso que R represente metilo o fenilo, la cantidad de productos de dimerización es mayor que para $R =$ bencilo, difenilmetilo o *ter*-butilo.

También se ha investigado la termólisis del DTBP en presencia de derivados sustituidos en el núcleo aromático del éter $C_6H_5CH_2OMe^\dagger$, habiéndose estudiado nuevamente la reacción en este compuesto⁹³. Se encontraron cantidades variables de un acetal mixto de fórmula $ArCH(OMe)(OBu^t)$, el cual antes no había sido detectado. Su formación ha sido interpretada por medio de uno o ambos de los siguientes procesos (ecs. 50 y 51),



de los cuales el segundo (ec. 51) corresponde a una descomposición inducida del DTBP. Las siguientes evidencias permitieron concluir que el acetal proviene casi

[†] $ArCH_2OMe$, donde Ar puede representar los grupos *m*- ó *p*- ClC_6H_4 ; 3,4- $Cl_2C_6H_3$; *p*- $NO_2C_6H_4$; *p*- $Bu^tC_6H_4$; *p*- $C_6H_5C_6H_4$ y *p*- $MeOC_6H_4$.

exclusivamente de la reacción de descomposición inducida (ec. 51):

- 1) El rendimiento de acetal es mayor cuando la conversión del DTBP es elevada (mayor del 80 %);
- 2) El rendimiento de *ter*-butanol es elevado (excepto en el caso que Ar represente a $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$) al igual que el valor de la relación de alcohol *ter*-butílico a acetona formados, indicando que la extracción de átomos de hidrógeno es una reacción bastante rápida (ec. 49), lo cual permite suponer que la concentración de radicales *ter*-butoxilo no ha alcanzado un nivel lo suficientemente elevado como para que la reacción de acoplamiento (ec. 50) sea importante;
- 3) La vida media del DTBP a 120°C en $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OMe}$ depende de la concentración inicial del peróxido (250 min. para 0,63 M y 200 min. para 1,23 M), siendo mucho menor que la determinada en *ter*-butilbenceno, solvente donde no existe descomposición inducida del DTBP;
- 4) Los radicales *ter*-butoxilo, generados por termólisis del hiponitrito de *ter*-butilo en presencia de DTBP a 60°C , temperatura a la cual este peróxido no se descompone, provocan su descomposición, la cual es importante; encontrándose además que el rendimiento de acetal resulta significativo.

El análisis del efecto de los sustituyentes nucleares sobre el mecanismo de la descomposición del DTBP en el éter mencionado⁹³, indicó que los radicales $\text{Ar}\dot{\text{C}}\text{HOMe}$ que poseen en sus moléculas sustituyentes 'electrodonores', con respecto al derivado sin sustituir, producen bajos rendimientos del acetal mixto. En cambio, los sustituyentes 'electroattractores' conducen a la formación de apreciables cantidades del acetal.

El estudio cinético de la termólisis del DTBP en derivados clorados del éter ArCH_2OMe (Ar representa $4\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $3\text{-ClC}_6\text{H}_4$ y $3,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$)⁹⁴ demostró que la descomposición cumple con una ley cinética de primer orden con respecto al peróxido. La elevada velocidad de reacción encontrada en estos casos, no es debida a un efecto del solvente, sino a una descomposición inducida del DTBP, dado que la presencia de α -metilestireno como atrapador de radicales, reduce los valores de la constante de velocidad de descomposición del DTBP en estos éteres.

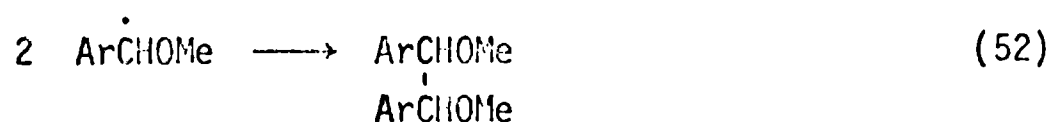
TABLA I.5 : Constantes de velocidad de descomposición total del DTBP en algunos bencil metil éteres (ArCH₂OMe)⁹⁴ a 120°C

ArCH ₂ OMe Ar	DTBP M	α-metilestireno M	k.10 ⁵ s ⁻¹
4-ClC ₆ H ₄	0,5	-	2,1 ± 0,1
	2	-	1,94 ± 0,06
	1	1	1,3 ± 0,1
3-ClC ₆ H ₄	1	-	2,4 ± 0,1
	1	1	1,9 ± 0,1
3,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	1	-	3,2 ± 0,1
	1	1	1,97 ± 0,5

La expresión cinética de la desaparición del DTBP, deducida aplicando la aproximación del estado estacionario y considerando como etapa de terminación de la cadena la correspondiente a la ec. 50, resulta de primer orden con respecto al peróxido, tal como se determinó experimentalmente

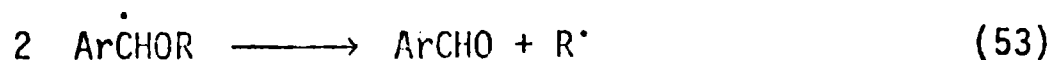
$$\frac{-d|\text{DTBP}|}{dt} = \left(\frac{3 k_1}{4} + \frac{k_1}{2} \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{2 k_{49} k_{51} |\text{ArCH}_2\text{OMe}|}{k_1 k_{50}}} \right) |\text{DTBP}|$$

Las pequeñas desviaciones con respecto a la ley cinética observada, pueden deberse al hecho que la reacción de terminación puede ocurrir por combinación de dos radicales α-metoxibencilo (ec. 52)

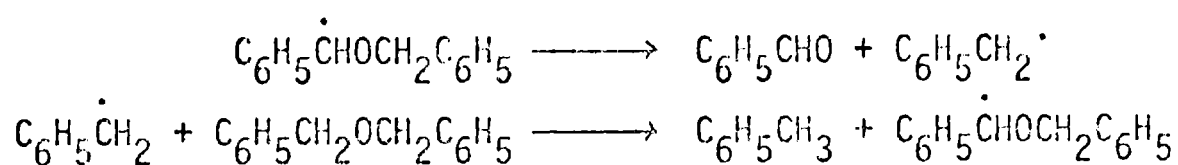


Cuando se investigó nuevamente⁹⁵ la descomposición del DTBP en éteres del tipo C₆H₅CH₂OR, donde R representa grupos metilo, etilo, isopropilo, *ter*-butilo o fenilo, se encontraron los acetales que antes no habían sido informados pero sólo en pequeñas proporciones, lo cual indica que en el caso que se formen radicales α-metoxibencilo, la descomposición inducida del DTBP es poco importante.

En los éteres en los cuales R representa un grupo metilo o etilo, la descomposición inducida es considerable, mientras que si R es un grupo *ter*-butilo, isopropilo y fenilo, la misma es de muy poca importancia debido al efecto estérico en el ataque sobre la unión peroxídica. Por lo tanto, el mecanismo de la descomposición del DTBP en éteres del tipo $\text{ArCH}_2\text{-OR}$ puede representarse por las ecs. 1, 2, 49, 50, 51, 52 y 53,



La termólisis del DTBP en éteres dibencílicos monosustituídos del tipo $\text{R-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$, donde R representa los grupos 4-*ter*-butilo, 4-metoxilo, 4-cloro y 3-cloro⁹⁶, da lugar a la formación de radicales derivados del éter por reacciones de extracción de átomos de hidrógeno por radicales *ter*-butoxilo provenientes de la disociación del peróxido. Los radicales α -benciloxibencílicos así formados, pueden descomponerse para dar otros productos, por ejemplo



además de ácidos benzoicos sustituidos, provenientes de la oxidación de los correspondientes aldehídos formados.

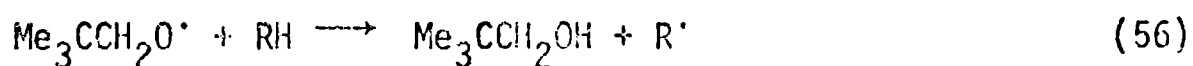
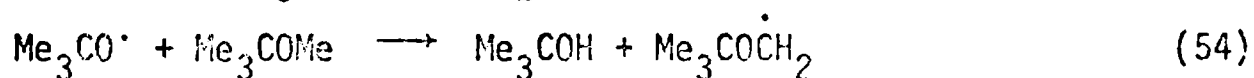
Se ha investigado también la descomposición térmica del DTBP en di-(α -metilbencil) éter, bencil fenetil éter, *ter*-butil ciclohexil éter, ciclohexil metil éter, bencil ciclopentil éter y bencil ciclohexil éter⁹⁷. En los cuatro primeros ejemplos, los radicales derivados del éter, formados en reacciones de extracción de átomos de hidrógeno por radicales *ter*-butoxilo, dimerizan o se descomponen de acuerdo con el mecanismo presentado (ecs. 48 y 47, respectivamente). Para los dos últimos casos, no sólo se han encontrado reacciones de extracción de átomos de hidrógeno bencilicos, sino también de los alquílicos terciarios.

En la descomposición del DTBP en anisol^{56 57} se han determinado como productos de reacción, mezclas isoméricas de fenoximetilanosoles y de productos metilados en el núcleo aromático. Cuando se estudió el comportamiento de anisoles sustituidos⁷¹ (130°C), se encontró una buena correlación de las constantes de velocidad de extracción de átomos de hidrógeno por radicales *ter*-butoxilo con el parámetro σ de los sustituyentes en la molécula del anisol ($\rho = -0,39$). En todos los casos investigados, el rendimiento de acetona y *ter*-butanol resultó mayor del 95 %.

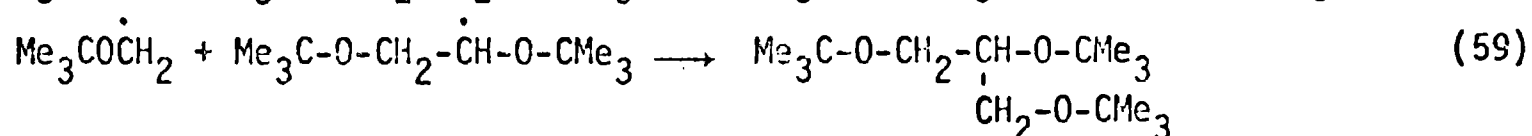
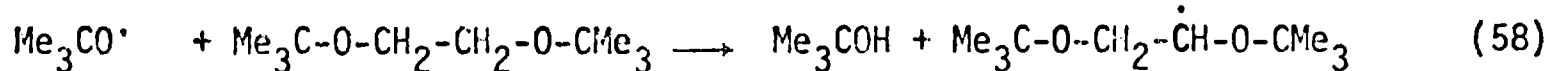
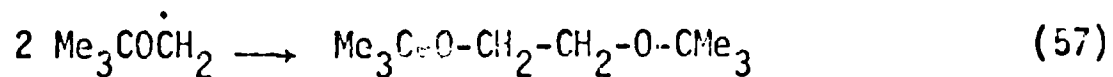
Recientemente⁶⁷, se ha efectuado un estudio similar al anterior con anisoles sustituidos pero empleándose técnicas de e.s.r. El valor obtenido de ρ es -0,49 a 45°C, habiéndose correlacionado con los valores correspondientes a los σ^+ de cada uno de los sustituyentes. Utilizando los datos de σ , se determinó un valor de ρ de -0,52 a la misma temperatura. La energía de activación de la reacción de extracción de átomos de hidrógeno por radicales *ter*-butoxilo del anisol es de 5,9 kcal/mol⁴⁰ (ver Tabla III.12 , p.146).

En la descomposición del DTBP en *cis*- y *trans*-estilbeno, difenano o naftalano^{98,99}, ocurren reacciones de extracción de átomos de hidrogeno por radicales *ter*-butoxilo derivados del peróxido (ec.1), sin embargo el comportamiento de los radicales provenientes de los mencionados sustratos es distinto al de los ejemplos considerados anteriormente.

Henbest et al¹⁰⁰, llevaron a cabo la termólisis (140°C) y la descomposición fotoquímica (40°C) del DTBP en *ter*-butil metil éter. En el primer caso, la formación de los productos observados ha sido interpretada mediante el siguiente mecanismo,



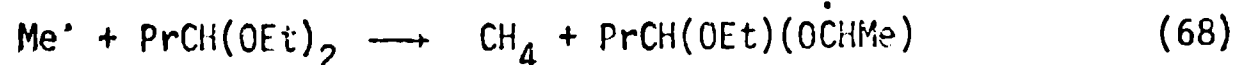
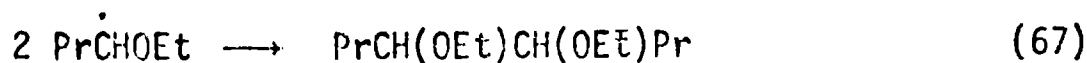
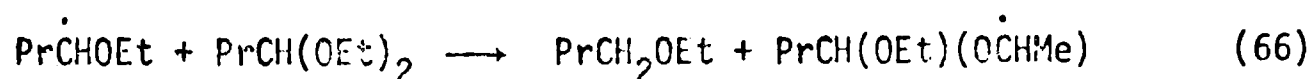
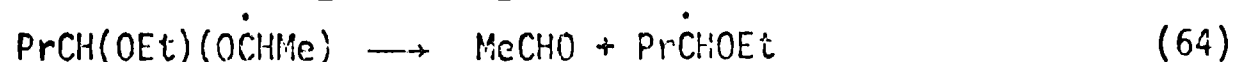
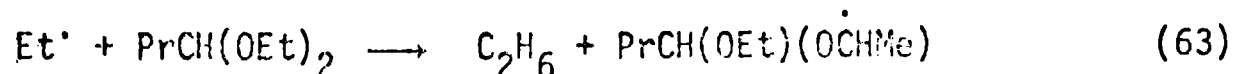
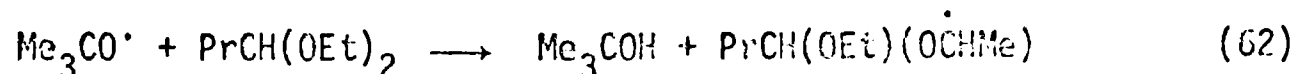
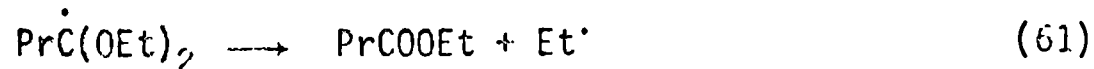
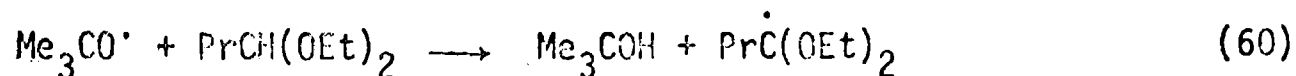
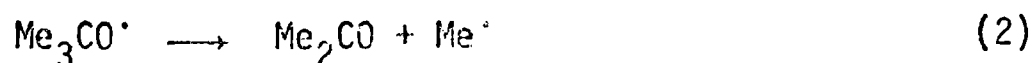
donde RH representa al mismo éter o algún producto de la reacción. En la descomposición fotoquímica, el radical *ter*-butoximetilo (ec.54) resulta más estable, y por lo tanto, da origen a dímeros y trímeros (ecs.57, 58 y 59), habiéndose encontrado sólo trazas de alcohol neopentílico (ec.56).



La energía de activación de la reacción de extracción de átomos de hidrógeno por radicales *ter*-butoxilo en ese éter, fue determinada por medio de la utilización de técnicas de e.s.r., correspondiéndole un valor de 5,2 kcal/mol⁴⁰. También se han informado valores de las constantes de velocidad absolutas de esta reacción en otros éteres³⁹ (ver Tabla III.12 , p.146).

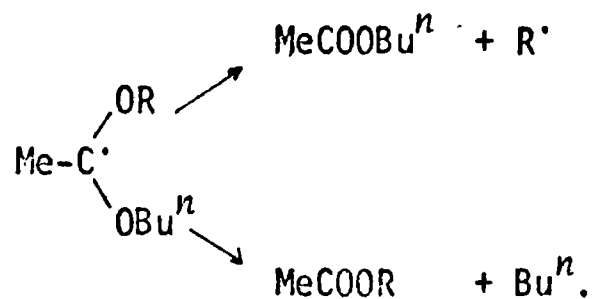
b-2viii. Acetales y ortoésteres

Mediante la investigación de la termólisis del DTBP en los acetales 1,1-dietoxibutano y 1,1-diisopropoxibutano¹⁰¹ se pudo determinar que el ataque de los radicales *ter*-butoxilo sobre estos compuestos, consiste en la transferencia de un átomo de hidrógeno al radical atacante, y la formación de un nuevo radical derivado del correspondiente acetal con su electrón desapareado sobre el átomo de carbono adyacente al átomo de oxígeno (ecs. 60 y 62). Este radical se descompone originando un compuesto carbonílico (ecs. 61, 64 y 65). En el caso de la descomposición del DTBP en 1,1-dietoxibutano, la formación de los productos de reacción se explica de acuerdo con el siguiente mecanismo,



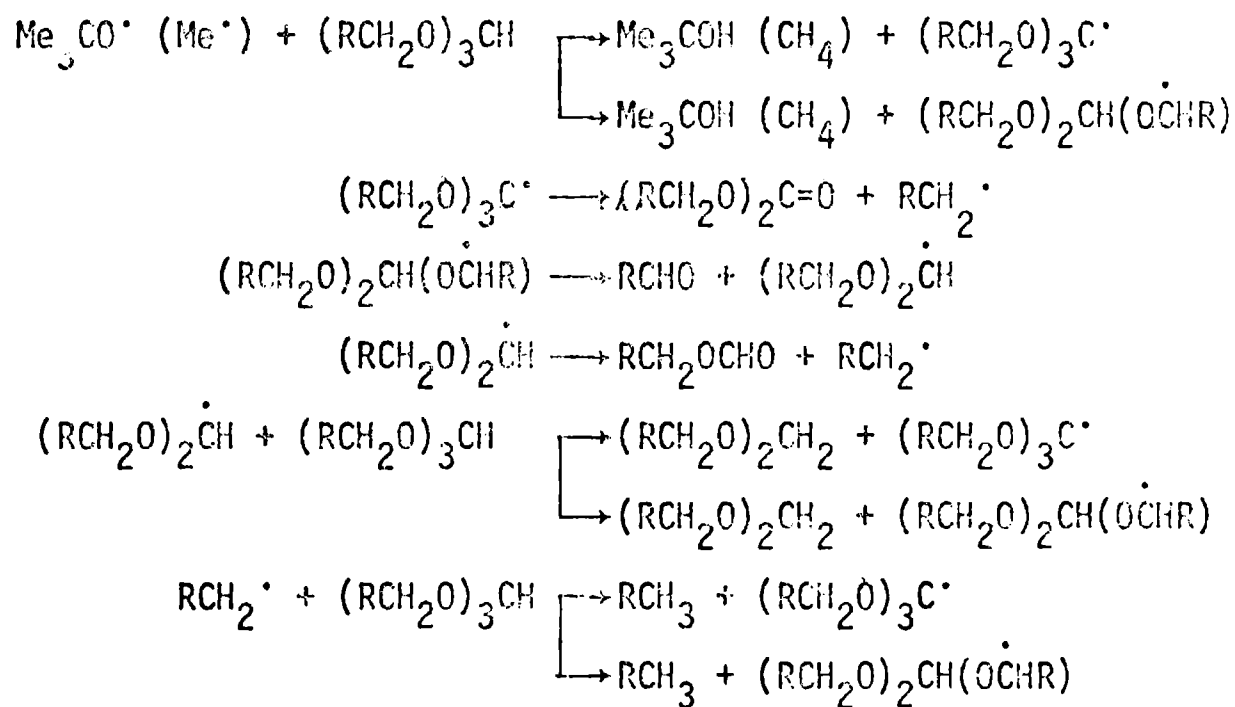
Si la descomposición del peróxido se realiza en presencia de acetales del tipo $\text{MeCH}(\text{OBu}^n)\text{OR}$, donde R representa a grupos isopropilo, alilo, *sec*-butilo, ciclopropilcarbinilo, ciclopentilo, cicloheptilo, *exo*-norbornilo, bencilo, u cicloctilo¹⁰² el principal producto es un ester derivado de la β -elimi-

nación de un radical alquilo del radical α,α -dialcoxialquilo,



formado por extracción de átomos de hidrógeno del acetal por radicales *ter*-butoxilo. La formación de los restantes productos de reacción ha sido interpretada mediante un mecanismo similar al presentado en el caso del 1,2-dietoxietano¹⁰¹.

La descomposición del DTBP en ortoformiato de trietilo¹⁰³, un compuesto estructuralmente relacionado con los acetales, fue interpretada mediante la siguiente secuencia de reacciones, además de las correspondientes a las ecs. 1 y 2,

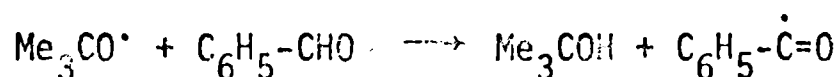


Si R representa un átomo de hidrógeno, los principales productos son : carbonato de dimetilo, acetona, metano, formaldehído, formiato de metilo y metilal; si R es un grupo metilo, carbonato de dietilo, acetaldehído, formiato de etilo, etano acetona y *ter*-butanol. En el caso del ortoacetato de trietilo se forman acetato de etilo, acetaldehído, etano, metano, acetona y *ter*-butanol.

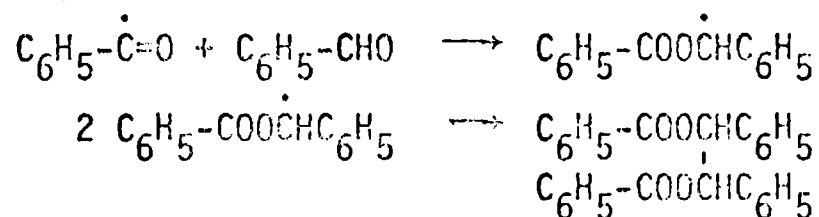
b-2ix. Compuestos carbonílicos

Las reacciones del DTBP con aralcanales*¹⁰⁴ conducen a la formación de productos de decarbonilación de estos sustratos, dando origen a aralcanos a través de un reordenamiento del radical intermediario (corrimiento 1,2 del grupo arilo).

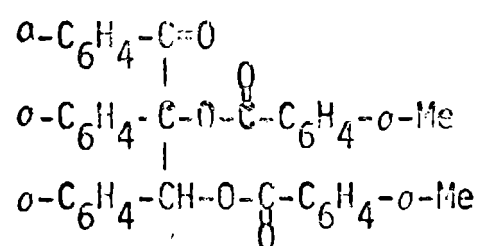
La descomposición del DTBP en benzaldehído¹⁰⁵, involucra una reacción de extracción de átomos de hidrógeno del aldehído por radicales *ter*-butoxilo provenientes de la disociación del peróxido (ec.1), dando origen a radicales benzoílo,



los cuales se adicionan a una molécula de aldehído para dar otro radical, el cual finalmente dimeriza a un diéster,



Estas reacciones también ocurren en el caso de la termólisis del peróxido en *o*-tolualdehído⁹⁸, donde el principal producto es el correspondiente diéster, a demás de ácido *o*-toluico, *o*-toluato de *ter*-butilo y un cetoéster de fórmula



Otro aldehído en el cual se estudió la descomposición del DTBP es el 2-formil-2'-metilbifenilo⁹⁹, donde el principal producto encontrado es la 2-metilfluorenona, cuyo origen se explica por una reacción de acilación intramolecular del radical benzoílo intermediario. En el caso de la reacción en *o*-benzoiltolueno⁹⁹, se forman radicales $\text{o}-(\text{C}_6\text{H}_4\text{CO})\text{-C}_6\text{H}_4\dot{\text{C}}\text{H}_2$, los cuales, dada la elevada temperatura de trabajo (120°-125°C), no dimerizan sino que participan de una reacción de alquilación intramolecular para dar antrona, la cual a su

* En inglés "Aralkanals", $\text{C}_6\text{H}_5\text{CR}^1\text{R}^2\text{CR}^3\text{HCHO}$, donde R representa al grupo metilo o al átomo de hidrógeno

vez por dehidrogenación da antraquinona y diantrona.

También se ha investigado la termólisis del DTBP en benzoato de etilo⁴¹ y ácido acético⁴¹. En ambos casos se efectuó un estudio cinético de la descomposición del peróxido, comprobándose el cumplimiento de una ley cinética de primer con respecto al DTBP. Los parámetros de activación de la homólisis unimolecular son $\Delta H_{125^\circ\text{C}}^\# = 35,5 \pm 0,02$ kcal/mol y $\Delta S_{125^\circ\text{C}}^\# = 8,42 \pm 0,00$ u.e. en solución de benzoato de etilo, y $\Delta H_{125^\circ\text{C}}^\# = 33,4 \pm 0,5$ kcal/mol y $\Delta S_{125^\circ\text{C}}^\# = 4,58 \pm 0,08$ u.e. en ácido acético.

b-2x. Compuestos azufrados

Henbest et al.⁸⁶ efectuaron la descomposición del DTBP en presencia de algunos sulfuros orgánicos. En la termólisis en tioanisol se encontraron, como productos de reacción, acetona, *ter*-butanol, *o*-, *m*- y *p*-metil tioanisol, y 1,2-di(feniltio)etano. Con respecto a la formación de este último producto, se propone una reacción de dimerización de radicales feniltiometilo, los cuales se originarían en reacciones de extracción de átomos de hidrógeno por radicales *ter*-butoxilo sobre el tioanisol. En cuanto a los radicales metilo formados (ec. 2), ellos ocasionarían las reacciones de metilación en el núcleo aromático.

Cuando se lleva a cabo la fotólisis del DTBP en tioanisol⁸⁶, el único producto encontrado es el disulfuro de difenilo, cuya formación ha sido explicada mediante una reacción de demetilación del radical feniltiometilo, el cual podría hallarse en un estado fotoexcitado.

En la descomposición del DTBP a 140°C en (*p*-metil)tioanisol, se producen 4,4'-di(metiltio)dibencilo, acetona y *ter*-butanol, de los cuales el primero resulta ser una indicación que la reacción de extracción de átomos de hidrógeno por radicales *ter*-butoxilo ocurre sobre el grupo metilo unido al núcleo aromático. Una situación análoga se encontró para el caso del *p*-metilanisol⁶⁴.

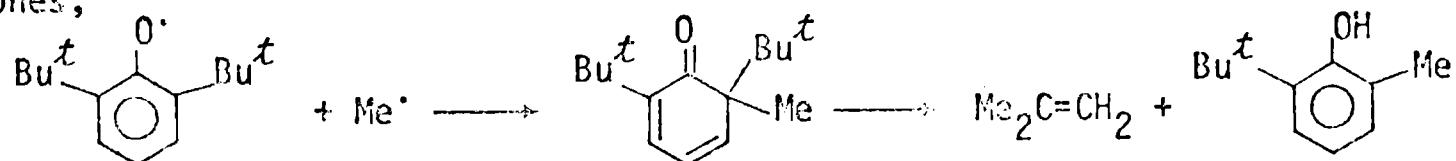
La descomposición fotoquímica del DTBP en sulfuro de *t*-butil metilo (40°C) da origen a un elevado porcentaje de 1,2-di(*ter*-butiltio)etano; en cambio a 140°C este rendimiento disminuye marcadamente, como consecuencia de la menor estabilidad del radical *ter*-butiltiometilo a esa temperatura.

Un estudio realizado⁷⁰ sobre la reactividad frente a la reacción de extracción de átomos de hidrógeno por radicales *ter*-butoxilo, provenientes de la descomposición del DTBP, (ec.1), en compuestos que poseen átomos de azufre en sus moléculas, se encontró que las fenil metil sulfonas sustituidas pueden correlacionarse satisfactoriamente por medio de la ecuación de Hammett ($\rho = -0,2$).

En cambio, en el caso de los tioanisoles sustituidos es necesario un término adicional, a fin de mejorar la correlación. Tanto en la descomposición del peróxido en fenil metil sulfonas como en tioanisoles sustituidos, los rendimientos de acetona y *ter*-butanol superan el 95%

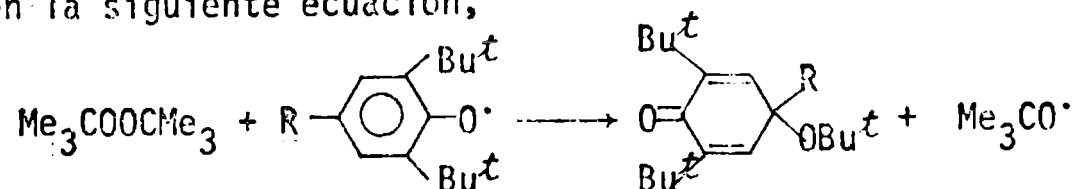
b-2xi Otros compuestos orgánicos

La cinética de la descomposición térmica de una mezcla equimolar de DTBP y 2,6-di-*ter*-butilfenol (BP) ó 2,6-di-*ter*-butil-4-metilfenol (BMP) en solución de tetracloruro de carbono o clorobenceno^{42, 44}, corresponde con una ley cinética de primer orden con respecto al peróxido. La reacción predominante es la de extracción de átomos de hidrógeno fenólicos por radicales *ter*-butoxilo, derivados de la disociación del DTBP (ec.1). La formación de isobutileno a partir de ambos fenoles ha sido interpretada de acuerdo con las siguientes ecuaciones,



Los principales productos derivados del BP son : 3,3',5,5'-tetra-*ter*-butil-4,4'-dihidroxifenilo y 3,3',5,5'-tetra-*ter*-butildifenoquinona; y los del BMP : 3,5,3',5'-tetra-*ter*-butil-4,4'-dihidroxi-1,2-difeniletano ; 3,5,3',5'-tetra-*ter*-butil-4,4'-dihidroxi-1,2-difeniletileno y 3,5,3',5'-tetra-*ter*-butilestilbeno-4,4'-quinona.

Cuando los radicales 2,6-di-*ter*-butil-4-(R-sustituído)fenoxilo^{106, 107}, generados a partir del correspondiente fenol y dióxido de plomo, se hacen reaccionar con DTBP en exceso, aquellos reaccionan en forma casi cuantitativa (más del 90%) para dar compuestos quinolínicos y radicales *ter*-butoxilo, tal como se presenta en la siguiente ecuación,



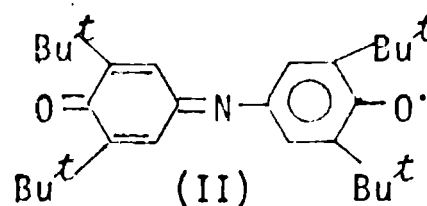
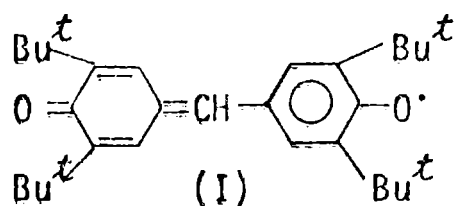
Esta reacción resulta mucho más lenta en presencia de oxígeno, excepto en el caso que R represente a un grupo *ter*-butilo. La cinética fue estudiada por medio del empleo de técnicas de e.p.r., habiéndose demostrado que la misma es de primer orden, tanto respecto del DTBP como del radical fenoxilo correspondiente. En la Tabla I.6 se presentan los valores de los factores pre-exponenciales y de las energías de activación determinadas en un ámbito de tempera-

turas de 10° a 50°C.

TABLA I.6 : Parámetros de Arrhenius de la constante de velocidad de descomposición pseudomonomolecular del DTBP en presencia de radicales 2,6-di-*ter*-butil-4-(R-sustituído) fenoxilo^{106,107}

Sustituyente R	A . 10 ⁻⁷ (s ⁻¹)	E (kcal/mol)
<i>ter</i> -butilo	0,4	9,9
p-AcC ₆ H ₄	0,7	10,2
1-naftil	1,2	10,4
p-ClC ₆ H ₄	0,9	10,5
fenilo	1,3	11,0
p-XC ₆ H ₄ (X= Me, Et, Pr ⁱ , Bu ^t)	1,2	11,2
o-MeOC ₆ H ₄	2,0	11,4
p-MeOC ₆ H ₄	2,6	11,9

La interacción del DTBP con los "radicales de Coppinger"¹⁰⁸,



fue investigada con el objeto de comparar la reactividad del electrón desapareado en estos radicales aroxilo. En ambos casos, la reacción se produce en posición para, dando casi exclusivamente compuestos *ter*-butoxiquinoides, siempre que se trabaje en presencia de DTBP en exceso. La constante de velocidad pseudomonomolecular de la reacción entre el peróxido y el radical de fórmula (I) se ha expresado como

$$k_I \text{ (s}^{-1}\text{)} = 6 \cdot 10^{15} \exp (-14900/RT)$$

La cinética de la reacción con el radical (II) es más complicada, siendo en es-

te caso la expresión correspondiente a la constante de descomposición pseudomolecular

$$k_{II} (s^{-1}) = 1,2 \cdot 10^{15} \exp (-15900/RT)$$

También se han determinado los valores de la relación de constantes de velocidad k_1/k_{II} , donde k_1 representa la constante de descomposición unimolecular del DTBP, a 70,5°C (1,58), 80°C (1,56) y 97,5°C (26,4).†

En presencia de otros radicales estables, como por ejemplo el 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxilo¹⁰⁹, el DTBP se descompone con una energía de activación de 36 kcal/mol.

† N. del R. : En la bibliografía se indica el valor 26,4 a 97,5°C; probablemente sea 2,64

C. LOS EFECTOS DEL SOLVENTE EN LA CINÉTICA DE REACCIONES HOMOLÍTICAS

a. Algunas consideraciones generales

Un cambio en el solvente utilizado en una reacción química homogénea puede afectar tanto la velocidad como el orden cinético de la misma. En general, esta dependencia de la cinética con la naturaleza del medio se puede estudiar de dos maneras. La primera, comparando las velocidades de reacción determinadas en la fase gaseosa con las correspondientes en solución; la segunda, estudiando las velocidades en diferentes medios. Son pocas las reacciones en solución que han podido ser investigadas también en la fase gaseosa, como por ejemplo la cicloadición bimolecular de Diels-Alder del ciclopentadieno (endo-diciclopentadieno)¹¹⁰, o la descomposición homolítica del peróxido de di-*tert*-butilo^{2,29,41}.

La teoría clásica de la cinética de reacción¹¹¹ supone que los reactivos deben atravesar una barrera energética, la denominada energía de activación de Arrhenius, para que los mismos puedan transformarse en productos. Este concepto fue ampliado con el desarrollo de la teoría de las velocidades absolutas¹¹¹⁻¹¹⁸, obteniéndose la expresión

$$k_r = \frac{R \cdot T}{N \cdot h} \exp\left(\frac{-\Delta G^\ddagger}{R \cdot T}\right)$$

en la cual se puede observar que, cuanto menor es la energía libre de activación (ΔG^\ddagger), mayor es el valor de la constante específica de velocidad de reacción (k_r).

Cuando se estudian los efectos del solvente sobre las velocidades de reacción, a una misma temperatura no es suficiente investigar los cambios que se producen en ΔG^\ddagger , ya que de acuerdo con la relación,

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \cdot \Delta S^\ddagger$$

dicho término está definido tanto por la contribución entrópica (ΔS^\ddagger), como por la entálpica (ΔH^\ddagger). Por lo tanto, se pueden considerar cuatro tipos de controles de velocidad de reacción¹¹⁹:

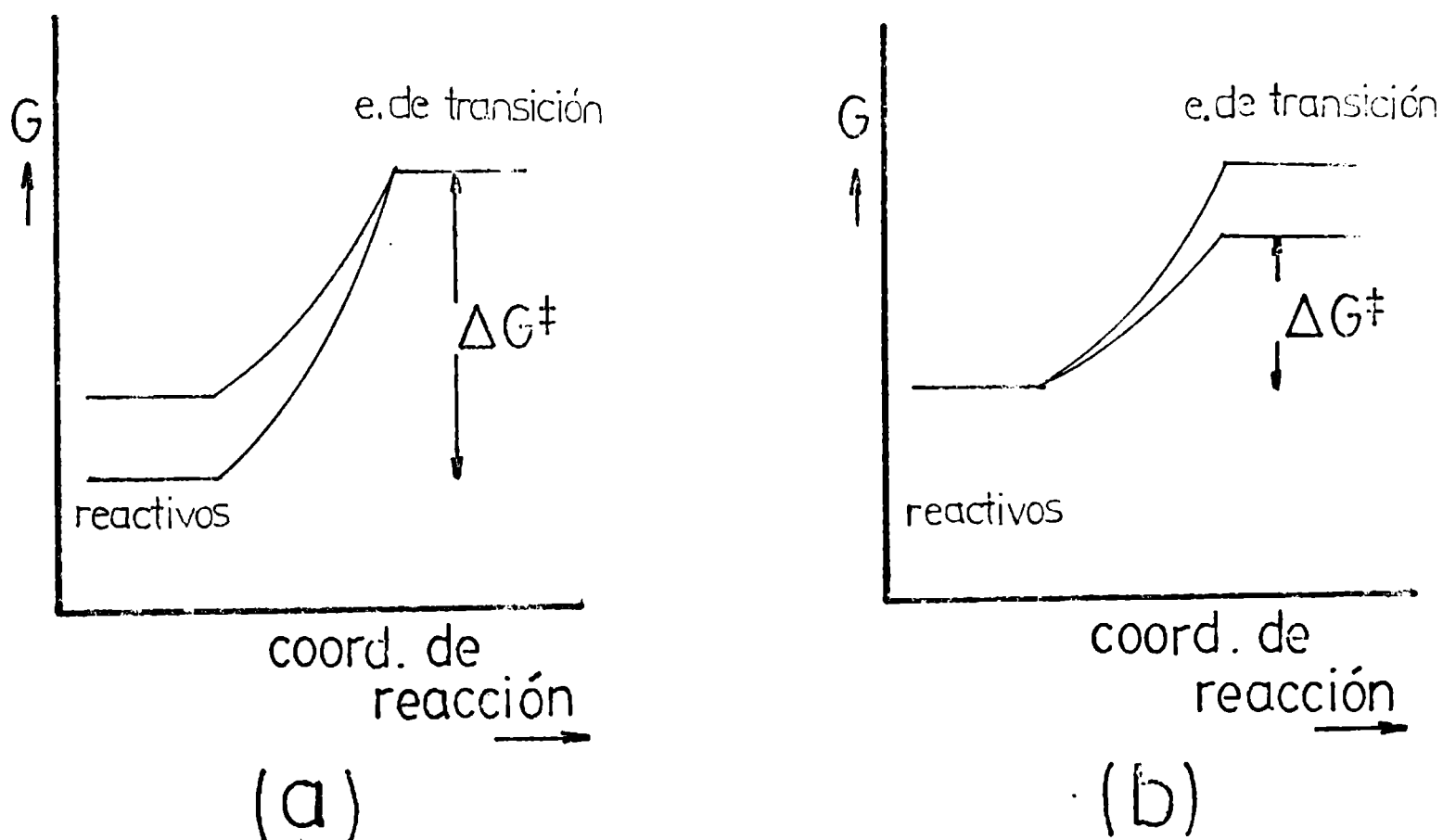
- 1) Las variaciones en la velocidad son ocasionadas casi exclusivamente por cambios en la entalpía de activación, siendo ΔS^\ddagger prácticamente constante. Esta es una situación muy común, ya que la mayoría de las reacciones que cumplen con la ecuación de Hammett están comprendidas dentro de esta categoría;
- 2) Las variaciones en la velocidad de reacción son causadas fundamentalmente por variaciones en la entropía de activación, siendo ΔH^\ddagger esencialmente constante;

3) Las variaciones en la velocidad ocurren como consecuencia de cambios aleatorios tanto en ΔH^\ddagger como en ΔS^\ddagger ; y

4) Las modificaciones en la velocidad son ocasionadas por cambios en ΔH^\ddagger y en ΔS^\ddagger , pero ambos parámetros varían de manera tal que tienden a compensarse; en este caso una representación gráfica de ΔH^\ddagger en función de ΔS^\ddagger resulta lineal.

Cuando una reacción química tiene lugar en solución, tanto los reactivos como el complejo activado deben considerarse solvatados en distinta proporción, lo cual dependerá de las propiedades del solvente utilizado. Una solvatación de los reactivos en mayor proporción que el complejo activado, conducirá a una disminución de la velocidad, como consecuencia del aumento de ΔG^\ddagger (Figura I.1a). En el caso contrario, o sea que el estado de transición se encuentre más solvatado que los reactivos, ocurrirá un aumento de la velocidad de reacción, dado que ΔG^\ddagger habrá disminuído (Figura I.1b)

FIGURA I.1 : Variaciones en el perfil de energía libre de una reacción química como resultado de la solvatación



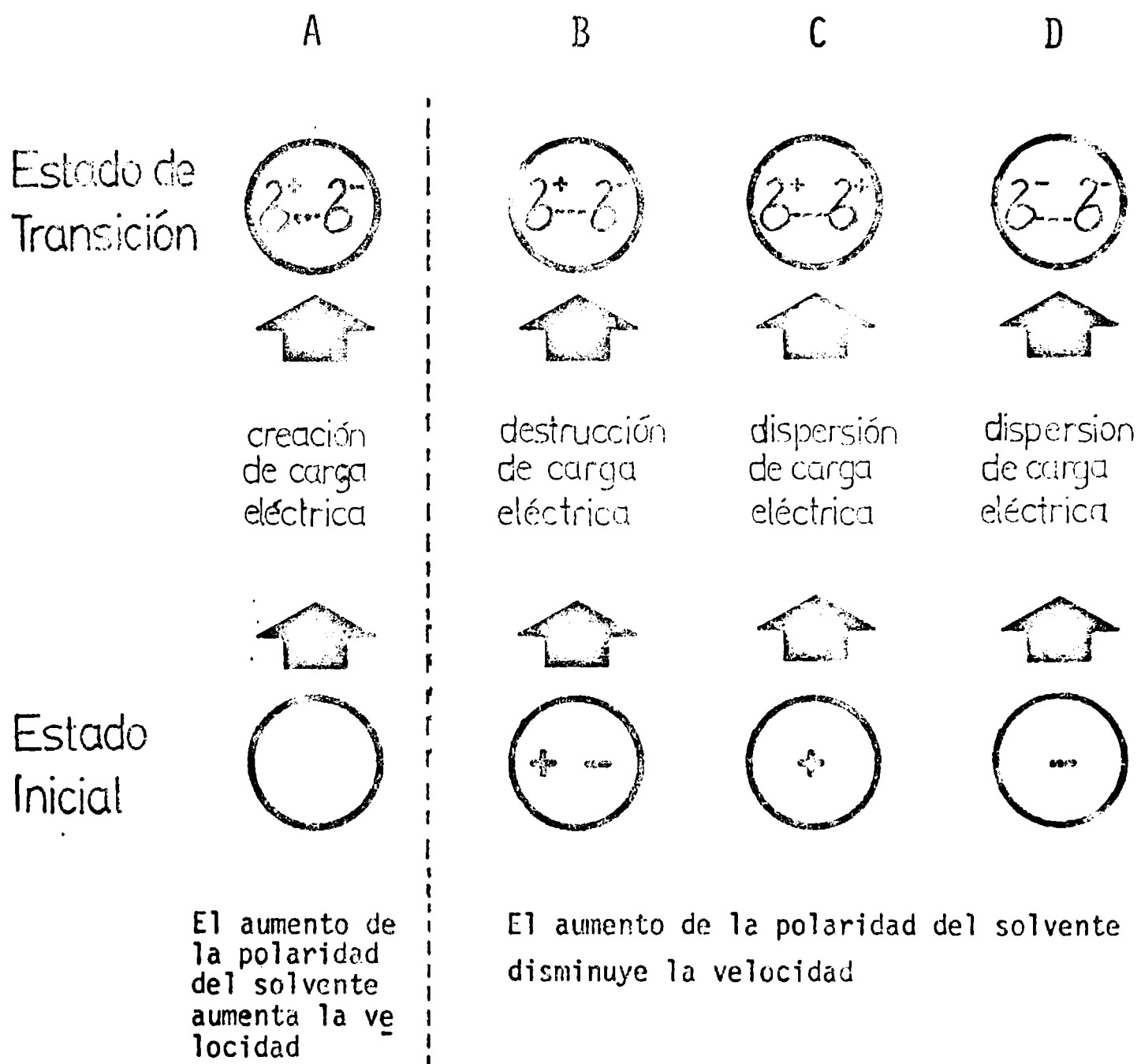
En el caso que tanto el estado inicial como el de transición se encuentren solvatados en proporciones similares, las velocidades mostrarán poco cambio. Por lo tanto, el análisis del efecto de los diferentes solventes se reduciría a la determinación de las correspondientes energías libres de solvatación de los reactivos y complejo activado. Además, debido a las complicadas interacciones existentes entre soluto y solvente ^{119,120}, la predicción de los efectos de solvente y su correlación con las propiedades intrínsecas del medio generalmente es muy difícil.

Hughes e Ingold^{121,122} presentaron la primera descripción cualitativa satisfactoria para interpretar los efectos del solvente sobre la reactividad química, basándose en la teoría del estado de transición. Al efecto, se utilizó un modelo de solvatación simple considerando solamente las interacciones de tipo electrostático entre iones o moléculas dipolares, y las moléculas del solvente, tanto para el estado inicial como para el de transición. Estos autores suponen que el complejo activado de una reacción puede poseer diferencias en lo que respecta a la magnitud o dispersión de la carga eléctrica, comparada con la de los reactivos. Por lo tanto, el grado de solvatación de ambos estados puede ser diferente, dado que un solvente dipolar solvatará con mayor eficiencia a las especies más polares, y viceversa. La solvatación de un estado disminuirá la energía libre del mismo, de modo que un cambio de solvente invariablemente afectará el ΔG^\ddagger de la reacción. Es importante aclarar que el término 'polaridad' en esta teoría, es sinónimo de 'poder de solvatación' de cargas eléctricas de un soluto, el cual se considera mayor cuanto mayor es el momento dipolar de las moléculas de solvente.

Si bien tanto la teoría de Hughes-Ingold como alguna de sus modificaciones que dan cuenta de efectos de solvatación específicos¹²³ han permanecido vigentes durante más de cuarenta años, existen para ellas algunas limitaciones. La primera involucra la suposición que la contribución de los cambios entrópicos a la energía libre de una reacción es despreciable, o sea sólo tiene en cuenta los cambios en la entalpía. La segunda limitación concierne con la incapacidad de la teoría para tratar en detalle las 'reacciones electroneutras'. Y finalmente, se desprecia cualquier cambio en la estructura del solvente. De todos modos la teoría de Hughes-Ingold da una idea, al menos cualitativa, acerca de la influencia de los solventes en las reacciones químicas. (Figura I.2). Las excepciones observadas en la interpretación de datos experimentales por medio de las reglas esquematizadas en la Figura I.2, pueden considerarse como debidas a

la existencia de interacciones específicas entre soluto y solvente.

FIGURA I.2 : Representación esquemática de las reglas deducidas de la teoría de Hughes-Ingold ¹⁴⁰



Cuando se estudia la cinética de reacciones en solución, uno de los problemas planteados es determinar las propiedades del medio que se utilizarán en las correlaciones que involucran las velocidades de reacción experimentales. Teniendo en cuenta las interacciones puramente electrostáticas que conducen a una solvatación no-específica, se puede considerar al solvente como un continuo

isotrópico de constante dieléctrica ϵ , y a los reactivos como caracterizados por la magnitud y distribución de carga eléctrica en sus moléculas. Aún así, un análisis de los efectos del medio demuestra que debe tenerse en cuenta también la solvatación específica, la cual puede ser ocasionada por la formación de enlaces tipo puente de hidrógeno, o por la formación de complejos del tipo EPD-EPA*. La cinética de una reacción en un solvente dado podrá estar determinada entonces por el tipo de solvatación que predomine.

Si se consideran todas las posibles interacciones entre soluto y solvente, el intento de correlacionar la constante de velocidad de reacción con parámetros del medio, conducirá a ecuaciones tan complejas que su verificación experimental resultaría prácticamente imposible. Por consiguiente, las ecuaciones que correlacionan las propiedades del medio con la velocidad de reacción son derivadas de modelos justificados teóricamente, aceptando un mínimo de factores de interacción dominantes. En el caso que el modelo adoptado refleje correctamente las interacciones soluto-solvente, se podrá obtener una buena descripción cuantitativa de los datos experimentales utilizando la ecuación teórica correspondiente. Para este tratamiento es conveniente distinguir cuatro tipos de reacciones¹¹⁹:

- 1) Reacciones entre moléculas neutras, que transcurren por medio de complejos de activación isopolares[†], donde generalmente se ha correlacionado la constante de velocidad con la 'presión interna' y la 'densidad de energía de cohesión' (d.e.c.)[§] del solvente. En general, en estos casos se trata de soluciones que no presentan efectos de solvatación específicos, donde la distribución y orientación de las moléculas es al azar (soluciones regulares)¹²⁴;
- 2) Reacciones entre moléculas neutras dipolares, las cuales ocurren mediante complejos activados también dipolares, donde generalmente las velocidades están determinadas por interacciones electrostáticas entre soluto y solvente del tipo dipolo-dipolo. Las correlaciones consideradas involucran el empleo de la constante dieléctrica como parámetro del solvente, y se expresa por medio de las conocidas funciones de Kirkwood ($\epsilon - 1/2\epsilon + 1$)¹²⁵, Laidler y Landskröener ($2/\epsilon + 1$)^{117, 126}, Amis ($1/\epsilon$)¹²⁷⁻¹²⁹, etc.

* En inglés, "Electron pair donor-electron pair acceptor"

† Un complejo de activación isopolar es aquel cuya distribución de carga eléctrica es semejante a la de los correspondientes reactivos iniciales.

§ En inglés, "Cohesive energy density"

- 3) Reacciones entre moléculas neutras dipolares e iones, las cuales transcurren mediante complejos de activación dipolares y con separación de cargas eléctricas¹¹⁹;
- 4) Reacciones entre iones, con formación de complejos activados dipolares y/o con separación de cargas¹¹⁹.

Dado que en el presente trabajo no se encuentran involucradas reacciones del tipo 3 ó 4, no se efectuará su análisis.

Las desviaciones encontradas entre la teoría y las observaciones experimentales han hecho necesario el desarrollo de diferentes tipos de ecuaciones multiparamétricas semiempíricas de correlación, donde se consideran parámetros empíricos de la polaridad del solvente (parámetros Z de Kosover, E_T de Dimroth, etc.)^{119, 120}.

Generalmente, los efectos del solvente son menos pronunciados en el caso de considerarse reacciones homolíticas con respecto a los correspondientes a procesos heterolíticos. Se acepta que las interacciones entre soluto y solvente son de menor importancia que las encontradas en soluciones de iones, debido a la ausencia de efectos de solvatación de naturaleza electrostática. Sin embargo, no debe suponerse que los efectos del medio se hallan ausentes en este tipo de reacciones; a este respecto, han sido demostrados¹²⁰ efectos del medio sobre la cinética y el mecanismo de algunas reacciones formadoras de radicales libres.

En el caso que el solvente se encuentre involucrado en el estado de transición de una reacción, la cual conduce a productos del tipo radical libre, ya sea a partir de precursores moleculares o bien de otros radicales libres, la variación de la naturaleza del medio se reflejará en las velocidades de reacción observadas, ó en la proporción relativa de productos formados. La solvatación de un intermediario de tipo radical libre, puede afectar apreciablemente la reactividad del mismo. En un gran número de casos, la alteración de su selectividad como consecuencia de un cambio en el medio, es suficiente para provocar una variación del mecanismo de la reacción. Además, la asociación que se puede producir entre un radical libre y el solvente puede ser lo suficientemente rápida como para competir con las reacciones entre radicales, iguales o diferentes, dentro de la 'caja' del solvente.

No siempre resulta sencillo distinguir entre solvatación y reacción química entre soluto y solvente. El estudio del efecto de los solventes en las reacciones homolíticas es complicado, dado que generalmente en sus mecanismos, ocurren reacciones en cadena, donde el radical portador deriva del solvente. Tal es el caso del peróxido de dibenzoylo en numerosos solventes^{80, 200}, o del peróxido de di-*tert*-butilo en algunas aminas⁸⁰, alcoholes⁹¹ y éteres^{93, 94} (ver p. 16 , 20 y 24). Se debe notar que este tipo de reacciones no pueden considerarse ejemplos de efectos del medio, sino reacciones de descomposición inducida de estos 'iniciadores'. La gran aceleración observada en estos casos y la dificultad que representa la eliminación de dichas reacciones, son un gran obstáculo para la observación e interpretación de pequeños efectos cinéticos que pueden catalogarse como efectos del solvente. Además, muchas veces es difícil establecer si realmente se ha determinado la verdadera constante de velocidad de descomposición unimolecular del 'iniciador' en solución.

Por otra parte, a pesar que las velocidades de reacción observadas en diferentes medios resulten independientes de cambios en la polaridad de los mismos, Leffler^{115 131} ha llamado la atención que esta aparente insensibilidad puede estar enmascarando significativas variaciones en ΔH^\ddagger , las cuales tienden a compensar los cambios en ΔS^\ddagger . Bentrude y Mc Knight¹³² concluyen, en base a investigaciones realizadas sobre calores de solvatación, que los efectos del solvente involucran cambios muy complejos, tanto en la solvatación del estado inicial como del de transición.

a-1. Efectos debidos a la 'caja' del solvente^{119, 124, 133, 134}

A diferencia de lo que ocurre en la fase gaseosa, en solución se produce un mayor número de colisiones por 'encuentro's. Cuando dos especies químicas reaccionan entre sí en cada encuentro, el cambio químico producido sólo puede tener lugar con la misma velocidad con que los reactivos difunden juntos en la solución. Además, un par de moléculas que se han encontrado pueden también separarse. Por lo tanto, si la velocidad de difusión en solución es lenta, ella

† En la bibliografía se denomina así a los compuestos que en su descomposición homolítica inician polimerizaciones,

§ Se denomina 'encuentro' al proceso por el cual dos especies en solución se aproximan y permanecen juntas en subsecuentes colisiones.

determinará las velocidades observadas, denominándose estas reacciones 'controladas por difusión'.

Las reacciones que transcurren con una energía de activación menor de 5 kcal/mol, generalmente dependen de la velocidad con la que difunden las especies reactivas. La mayoría de las reacciones de recombinación entre radicales poseen energías de activación muy bajas, resultando por lo tanto controladas por difusión.

Cuando un par de radicales libres llegan a posiciones adyacentes, ya sea por difusión o por haber sido generados a partir de la disociación de una molécula, estos se encuentran cercados por una 'caja' constituida por moléculas de solvente ("efecto de la caja del solvente")*. Las dos especies deben difundir para poder estar estadísticamente distribuidas en el seno del solvente, pero debido a la energía de activación del proceso de difusión pueden sufrir varias colisiones entre sí antes de separarse, pudiendo ocurrir la combinación de las mismas. A su vez, hay reacciones que pueden competir dentro de la 'caja' del solvente, tales como las de dismutación^{§137} y las que ocurren con las moléculas adyacentes de solvente.

a-2. Efectos debidos a la 'presión interna' del solvente^{119, 124, 140}

La generación de radicales a partir de 'iniciadores' es generalmente un proceso unimolecular. En dichas reacciones los 'requerimientos espaciales'[†] de las moléculas del solvente se manifiestan a través de los ya descritos efectos de 'caja' y de las interacciones atractivas entre sus moléculas, que dan origen al efecto de la 'presión interna'.

En solución, deben crearse 'cavidades' en la estructura del solvente para poder acomodar a los reactivos, complejo activado y productos de la reacción. Por lo tanto, la facilidad con que las moléculas de solvente pueden separarse para formar dichas 'cavidades' es un factor muy importante que se encuentra relacionado con la solubilidad de un soluto en un dado solvente. Dado que la reactividad y la solubilidad son fenómenos relacionados, las fuerzas de interacción entre las

* Este concepto de una 'caja' (en inglés, "cage") constituida por moléculas de solvente, que restringe la separación de dos especies químicas, fue introducido por primera vez por Rabinowitsch y Frank¹³⁶.

§ En inglés, "disproportionation"

† En inglés, "space filling properties"

moléculas de solvente deberán afectar las velocidades de reacción. El grado de cohesión de un solvente puede estimarse por medio de la densidad de energía de cohesión (d.e.c.). Este parámetro representa la cantidad de energía necesaria para separar las moléculas de un líquido, y por lo tanto es una medida de todas las fuerzas de interacción entre aquellas. La 'presión interna' (P_i) de un solvente, se define como el cambio ocasionado en la energía interna del solvente por una pequeña expansión isotérmica, la cual no destruye o interrumpe todas las interacciones intermoleculares asociadas con la estructura del solvente. Esta es, principalmente, un reflejo de las interacciones específicas, por ejemplo los enlaces tipo puente de hidrógeno. Por lo tanto, la densidad de energía de cohesión y la presión interna serán aproximadamente iguales sólo en solventes débilmente polares o no-polares.

Considerando la teoría de las 'soluciones regulares' de Hildebrand^{119, 121} y trabajando con soluciones diluidas, se ha podido deducir una expresión que relaciona la constante de velocidad de reacción entre dos reactivos no polares, A y B, con los parámetros de solubilidad* de los reactivos (δ_A y δ_B) y del complejo activado ($\delta_{X\#}$) en un solvente dado (S)

$$\ln(k/k_0) = (1/RT) V_A (\delta_A - \delta_S)^2 + V_B (\delta_B - \delta_S)^2 - V_{X\#} (\delta_{X\#} - \delta_S)^2$$

siendo k_0 la constante de velocidad determinada en un medio estándar o en la fase gaseosa, y V_i los respectivos volúmenes molares. Se puede observar, que la velocidad de reacción no sólo depende de la diferencia entre los volúmenes molares, definida como volumen de activación ($V_{X\#} - V_A - V_B$), sino también de cada una de las densidades de energía de cohesión involucradas.

De acuerdo con las reglas¹³⁸ que consideran la influencia de la cohesión de los reactivos, productos y solvente sobre las velocidades de reacción, se ha podido establecer que en aquellas reacciones en las cuales los productos poseen mayor (menor) cohesión que los reactivos, hay un aumento (disminución) de la velocidad cuando se trabaja en medios de elevada cohesión. En reacciones donde los reactivos y productos poseen cohesiones similares, el solvente tiene poca influencia. Sin embargo, en la literatura se ha sugerido¹³⁹ que las variaciones

* El parámetro de solubilidad se define como la raíz cuadrada de la correspondiente densidad de energía de cohesión, y se lo simboliza como δ

en la velocidad de reacción ocasionadas por la presión interna o la densidad de energía de cohesión, deben ser pequeñas y las mismas no excederían un orden de magnitud.

El uso de la ecuación anterior para predecir el efecto de los solventes sobre las constantes de velocidad de reacción de solutos no-polares, o entre solutos no-polares, se encuentra limitado por el hecho que existe muy poca información experimental acerca de los valores de los parámetros de solubilidad de compuestos orgánicos, aunque se conocen los datos correspondientes a la mayoría de los solventes orgánicos. Aun así, se han efectuado correlaciones entre la velocidad de reacción y el cuadrado del parámetro de solubilidad del solvente.

Se puede distinguir entre reacciones que posean volúmenes de activación negativos y positivos. En el primer caso, el complejo de activación ocupa un volumen menor que los correspondientes reactivos, y por lo tanto se espera que el parámetro de solubilidad de aquel sea mayor que el de los reactivos. En el segundo caso, la situación será a la inversa. Así, para una reacción de disociación unimolecular, donde ΔV^\ddagger es positivo, se prevé que la constante de velocidad disminuirá con el parámetro de solubilidad del solvente. En el caso de una reacción de dimerización, ΔV^\ddagger será negativo y por lo tanto la velocidad aumentará a medida que el parámetro de solubilidad sea mayor. Entonces, se concluye que la 'presión interna' de un solvente modificará la constante de velocidad en el mismo sentido que la aplicación de presión externa al sistema¹⁴⁰⁻¹⁴².

Los parámetros descriptos, son útiles en el caso de reacciones que involucran moléculas neutras en solventes no-polares, ya que en estos casos otras propiedades del medio, tal como la capacidad de solvatación o polaridad, pueden considerarse despreciables. Cuando se tienen en cuenta reacciones en las cuales intervienen moléculas dipolares, los solventes podrán interactuar con los reactivos y el complejo activado mediante solvatación específica y no-específica en una forma tan intensa que la contribución de la presión interna o de la densidad de energía de cohesión será insignificante.

Es importante aclarar que ninguno de los parámetros considerados es una medida de la polaridad del solvente. Esta última refleja la capacidad de interacción de un soluto, mientras que la presión interna o la densidad de energía de cohesión son parámetros estructurales. Por consiguiente, son términos complementarios y en definitiva, las velocidades dependerán de los valores de ambos^{140, 141}

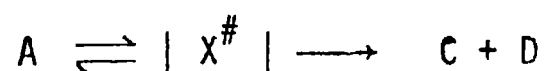
a-3. Efectos debidos a la aplicación de presión externa al sistema^{119, 124}

No solamente la presión interna de un solvente puede afectar las velocidades de una reacción química, sino que la aplicación de presión externa puede ejercer notables efectos sobre aquellas^{142, 143}. La ecuación fundamental para la consideración del efecto de la presión externa sobre la constante de velocidad de reacción, fue deducida por Evans y Polanyi¹⁴⁴, basándose en la teoría del estado de transición,

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial \ln P}\right)_T = - \Delta V^\ddagger / RT$$

donde ΔV^\ddagger es el volumen de activación. Este parámetro corresponde a la diferencia entre el volumen del complejo activado, incluyendo las moléculas de solvente de la esfera de solvatación, y el volumen de las moléculas de los reactivos con sus respectivas moléculas de solvente asociadas, medidos a temperatura y presión constantes. En la mayoría de los casos estudiados, la representación gráfica del $\ln k$ en función de la presión externa aplicada, resulta lineal, indicando que para dichas reacciones el volumen de activación es independiente de la presión.

Los cambios en el volumen de activación de una reacción química pueden deberse, ya sea a la formación y destrucción de enlaces químicos, o a la interacción de los reactivos y/o complejo activado con moléculas de solvente. Por lo tanto, se puede considerar que el volumen de activación posee dos contribuciones: una correspondiente al cambio de volumen de las moléculas de reactivos para formar el complejo de activación (ΔV_1^\ddagger); y otra debida al cambio de volumen de las moléculas solvatantes (ΔV_2^\ddagger). Para una reacción del tipo



los enlaces entre los átomos se estirarán para formar X^\ddagger , de modo que ΔV_1^\ddagger será positivo en el caso de la reacción directa unimolecular, y negativo en la reacción bimolecular inversa de asociación entre C y D. La contribución de ΔV_2^\ddagger está originada en el reordenamiento de las moléculas de solvente debido a los requerimientos estéricos de la reacción y, en los cambios producidos en la densidad de carga eléctrica durante el proceso de activación. Este último efecto, puede predecirse de acuerdo con las premisas de la teoría cualitativa de los efectos del solvente de Hughes e Ingold^{121, 122}

La creación o concentración de carga eléctrica en las especies reac-

cionantes, al pasar del estado inicial al de transición, aumentará las fuerzas intermoleculares electrostáticas soluto-solvente y el momento dipolar, permanente o inducido de las moléculas solvatantes. Este hecho conducirá a una reducción del volumen del complejo activado, llamado "electrostricción".*

Por lo tanto, el volumen de activación de una reacción no sólo reflejará las diferencias intrínsecas en las dimensiones moleculares de los reactivos y del complejo activado, sino también diferencias en el grado de solvatación. Así, la presión externa y sus efectos pueden dar pruebas altamente satisfactorias para el estudio de los cambios en la solvatación durante el transcurso de una reacción.

Dack^{140, 142} ha presentado un esquema de los efectos de la presión externa y del solvente sobre diferentes tipos de reacciones químicas. Respecto al efecto de la polaridad del medio sobre el volumen de activación, se considera que los solventes menos polares poseen mayor compresibilidad y por lo tanto, se encuentran más compactados[†] en presencia de solutos iónicos o dipolares, que los solventes más polares. Estos últimos, presentan una compresibilidad menor como consecuencia de las intensas interacciones intermoleculares presentes en ellos, aun en ausencia de soluto. Esta interpretación sugiere una correlación entre el volumen de activación y la entropía de activación, debido que un aumento en la "electrostricción", por la intensificación del campo eléctrico alrededor del soluto, debe corresponder a una disminución del volumen y de la entropía, como resultado de la pérdida de grados de libertad de movimiento. Por lo tanto, un valor negativo del volumen de activación debe, en principio, corresponder a uno de la entropía de activación también negativo. Los solventes que disminuyen el volumen de activación de una reacción por "electrostricción", aceleran su velocidad, mientras que aquellos que lo aumentan, la disminuyen. En la literatura pueden encontrarse discusiones más detalladas y numerosos ejemplos, que dada su extensión y características, no se incluyen en esta discusión^{140, 142-145}

La aplicación de presión externa puede afectar también la proporción relativa de productos que provienen de reacciones competitivas. Un ejemplo clásico es el de las reacciones que ocurren en la 'caja' del solvente⁸⁰, donde la combinación se ve favorecida frente al proceso de difusión.

* En inglés, "electrostriction"

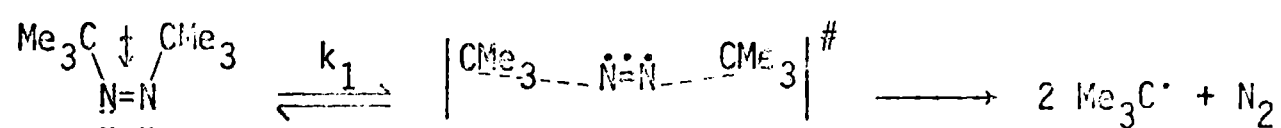
† En inglés, "constricted"

b. Ejemplos de efectos del solvente en la cinética de reacciones de descomposición unimolecular de 'iniciadores' †

La termólisis del azobisisobutironitrilo ha sido descrita¹¹⁹ mediante un mecanismo que se inicia con la escisión de dos enlaces C-N,



Su descomposición ha sido estudiada por varios autores en 36 solventes, habiéndose encontrado que las constantes de velocidad (k_1) sólo varían dentro de un factor dos. En el caso de los azoalcanos asimétricamente sustituidos¹⁴⁶, el correspondiente complejo activado fue descrito con estiramientos diferentes de los enlaces C-N. Los pequeños efectos del solvente observados en los *trans*-azoalcanos contrasta con lo encontrado en la descomposición de los *cis*-azoalcanos, donde existe una significativa influencia del medio; tal es el caso de *cis*-azoisobutano¹⁴⁷

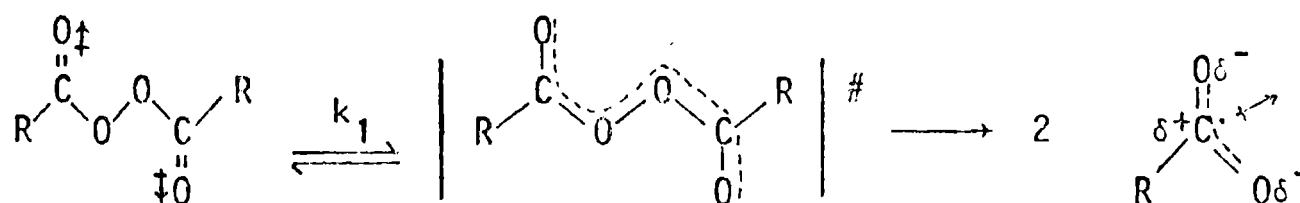


El efecto del solvente, el cual ocasiona una aceleración de la reacción a medida que disminuye su polaridad, ha sido explicado por una disminución del momento dipolar del complejo activado, acompañado de un aumento en el ángulo que forman los enlaces N=N-C. En contraste con este ejemplo, la velocidad de descomposición del *trans*-3-azo-3-metilpentano, prácticamente no varía con la naturaleza del medio¹⁴⁷.

La velocidad de descomposición total del peróxido de di-*tert*-butilo⁴¹ varía sólo en un factor dos al pasar de un medio constituido por ciclohexano a otro por acetonitrilo, lo cual corresponde a un cambio en ΔG^{\ddagger} de 0,9 kcal/mol. Las importantes variaciones de los parámetros de activación ($\Delta \Delta H^{\ddagger} = 10$ kcal/mol y $\Delta \Delta S^{\ddagger} = 15,4$ u.e) han sido interpretadas⁴¹ como debidas a un marcado efecto del solvente sobre la homólisis unimolecular, aunque las mismas, en la opinión autorizada de C. Walling⁴⁶, podrían estar afectadas de significativos errores debidos al estrecho ámbito de temperaturas investigado (15°C). Aún así, los resultados indicarían una compensación de los valores de los parámetros de activación correspondientes.

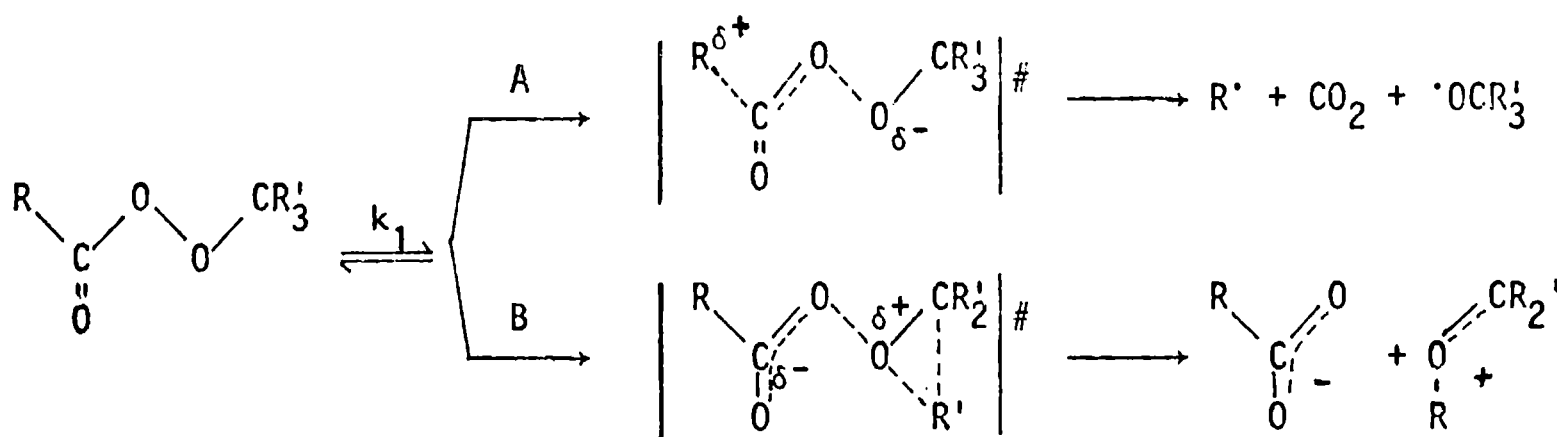
† Ver nota al pie de p. 42

Los peróxidos de di-acilo, como el de di-benzoilo^{130, 148, 200} y el de di-isobutirilo^{149, 151}, muestran un importante aumento de sus respectivas velocidades de descomposición con la creciente polaridad del medio. La explicación propuesta para este fenómeno es que la molécula de estos peróxidos posee dos grupos carbonilo dipolares que se repelen mutuamente, dando origen al correspondiente complejo activado, el cual se disocia para dar dos radicales dipolares independientes con momentos dipolares netos comparativamente mayores¹⁵²

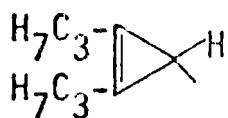


La mayor solvatación del complejo activado al aumentar la polaridad del medio sería la causa del aumento observado de veintidós veces en la constante de velocidad de descomposición del peróxido de di-isobutirilo, al pasar de isoctano a acetonitrilo como solventes^{149, 150}. Sin embargo, la correlación de las constantes de velocidad con la polaridad del medio es muy pobre¹⁴⁹. Se ha observado también, que el aumento de la velocidad de descomposición de este peróxido está acompañado de un aumento en el rendimiento de los productos formados mediante un mecanismo heterolítico¹⁵⁰

La descomposición térmica de ácidos peroxicarboxílicos (perésteres) es muy interesante^{119, 153}, pues de acuerdo con la estructura de sus moléculas, sustituyentes y naturaleza del medio, pueden descomponerse según dos mecanismos diferentes

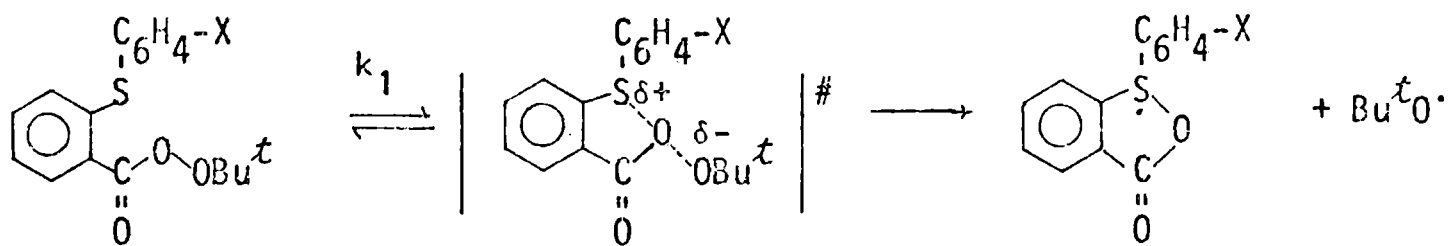


Según el camino de reacción A, el peréster se descompone por un mecanismo concertado con ruptura de dos enlaces, involucrando un complejo de activación de tipo isopolar † o ligeramente polar¹⁵⁴. En este último caso, es de esperar un pequeño aumento de la velocidad de reacción con la polaridad del solvente. Por ejemplo, si R representa al grupo C₆H₅-O-CH₂- y R' a Me, la constante de velocidad varía en un factor dos al pasar de etilbenceno a acetonitrilo como solventes¹⁵⁵, mientras que si R representa al grupo

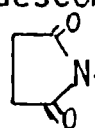


la variación es de un factor once¹⁵⁶.

Otro peréster cuya termólisis ha mostrado ser sensible a efectos de la polaridad del medio, es el *o*-feniltioperbenzoato de *tert*-butilo¹⁵⁷. Se observó que el cambio de ciclohexano por metanol como solvente de reacción, ocasiona un aumento de 692 veces en la constante de velocidad. Este efecto tan pronunciado, ha sido explicado considerando la contribución al estado de transición de una estructura dipolar, que involucra un anillo de cinco miembros,



Los cambios en la velocidad cuando varía la naturaleza del sustituyente (representado como X en la ecuación anterior), conducen a la obtención de un valor del parámetro ρ de la ecuación de Hammett de -1,39, sugiriendo que en el proceso de activación se desarrolla una carga positiva sobre el átomo de azufre¹⁵⁸.

Respecto al mecanismo heterolítico representado como B, este corresponde al modo predominante de descomposición de aquellos perésteres donde R representa a los grupos C₆H₅ ó , y CR₃ *trans*-9-decalilo ó *tert*-butilo¹¹². En estos casos, la descomposición involucra la heterólisis del enlace O-O y una

† Ver nota al pie de p. 40

concurrente migración de un grupo alquilo vecino al átomo de oxígeno deficiente en electrones. La gran variación observada en la velocidad con el aumento de la polaridad del solvente, está de acuerdo con la propuesta ruptura heterolítica. Así, en el segundo de los casos presentados, la constante de velocidad relativa es 670 al pasar de ciclohexano a metanol.

La descomposición del peroxifenilacetato de *trans*-9-decalilo¹⁵⁹, puede ocurrir tanto por un mecanismo homolítico como heterolítico, dependiendo del medio de reacción. El primero predomina en solventes no-polares como el etilbenzeno, y el segundo, en solventes polares como alcoholes; en acetonitrilo, ambos mecanismos compiten. Este ejemplo es una muy clara indicación acerca de la influencia que puede tener el solvente, no sólo sobre la velocidad de reacción sino también sobre su mecanismo.

La descomposición de fenilperacetatos de *tert*-butilo sustituidos¹⁶⁰, a pesar de haberse determinado un valor del parámetro ρ de -1,1, no acusa una gran dependencia con la polaridad del medio. El derivado *p*-metoxilado altera su velocidad de descomposición sólo 3,8 veces al cambiar el ciclohexano por metanol como solvente de reacción.

En el caso de la descomposición de peróxidos, azoalcanos y otros 'iniciadores', los radicales formados en la descomposición unimolecular, pueden reaccionar entre sí dentro de la 'caja' del solvente, dando origen por combinación al reactivo original u otros productos. En este tipo de reacciones, se esperan, teóricamente, menores valores de las constantes de velocidad respecto a los determinados en la fase gaseosa para el mismo proceso¹¹³. En el peróxido de di-acetilo¹⁶¹, el cociente entre la constante de velocidad de descomposición a 80°C en fase gaseosa, y en *iso*-octano, es de 1,2. En cambio, en los peróxidos de di-*tert*-butilo^{2, 29}, de dipropionilo¹⁶¹ y de di-*n*-butirilo¹⁶¹, las constantes de velocidad a una misma temperatura, son menores en la fase gaseosa que en solución. Estos hechos han sido interpretados como debidos a efectos de solvatación suficientemente importantes como para contrarrestar las pequeñas reducciones esperadas en las fases condensadas.

Pryor y Smith¹⁶¹ propusieron que una reducción de la constante de descomposición de un 'iniciador' al aumentar la viscosidad del medio, debe implicar la existencia de recombinaciones en la 'caja' del solvente. En el caso de perésteres¹³³ y peróxidos de diacilo¹³³ ha sido posible determinar las cons

tantes de velocidad de procesos de "distribución"* de O^{18} , habiéndose encontrado un aumento de las mismas con el aumento de la viscosidad del medio, tal como se espera en el caso de existir una recombinación de radicales dentro de la 'caja' del solvente. De esta manera, se encontraron buenas correlaciones para el peróxido de diacetilo¹³³, sólo aproximadas para el peracetato de *ter*-butilo¹⁶², y muy pobres para el perbenzoato de *ter*-butilo¹⁶². Las desviaciones observadas se encuentran siempre en el sentido que las disminuciones en las constantes de velocidad de descomposición predicen una mayor recombinación dentro de la 'caja' del solvente de lo que realmente se ha observado por medio del marcado con O^{18} . Esta situación es posible, si es que la recombinación ocurre sin distribución del átomo marcado. Se ha concluido que los efectos de solvatación existentes, y otros mecanismos alternativos pueden oscurecer las interpretaciones basadas en correlaciones entre la viscosidad del medio y la velocidad de reacción.

Kiefer y Traylor³⁴ han estudiado la recombinación dentro de la 'caja' del solvente de los radicales *ter*-butoxilo, generados por descomposición del peróxido de di-*ter*-butilo y otros 'iniciadores', en una serie de solventes hidrocarbonados. Determinaron en cada uno de ellos la probabilidad de combinación, habiendo encontrado que para estos radicales no es posible establecer una relación simple con la viscosidad del medio, quizás por deficiencias del modelo empleado. Por otra parte, las reducciones que se encuentran en los valores de las constantes de velocidad de descomposición del mencionado peróxido a 125°C, al pasar de benceno ($\eta_{20^\circ} = 0,65$ cp) a Nujol ($\eta_{20^\circ} = 80$ cp) como solventes³⁵, implicarían una mayor proporción de recombinación que lo previsto por Kiefer y Traylor³⁴.

Con posterioridad, otros investigadores²⁰¹ encontraron que en solución, si bien las distancias entre dos radicales *ter*-butoxilo, inicialmente formados por termólisis a 45°C del peroxioxalato de di-*ter*-butilo, es independiente de la naturaleza del solvente, la probabilidad de recombinación entre ellos por cada colisión es diferente. En hidrocarburos no-saturados, alcoholes y solventes polares, se observa que la proporción en que ocurre la recombinación es mucho menor que en el caso de los hidrocarburos saturados. Los resultados experimentales indican además, la existencia de algún tipo de interacción del radical *ter*-butoxilo con las moléculas del solvente que lo rodean, las cuales se encontrarían ubicadas más cerca del átomo de oxígeno, y por lo tanto

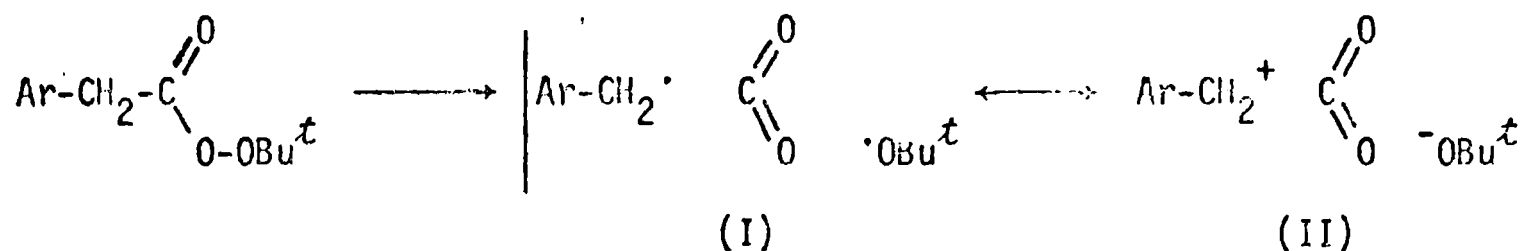
* En inglés, "randomization"

La velocidad de descomposición observada, no sólo será función del volumen de activación correspondiente a la ruptura del enlace O-O (k_1), sino también de la diferencia entre los volúmenes de activación de las reacciones de difusión (k_{dif}) y de recombinación (k_{-1}), que es positiva. El valor del volumen de activación observado sería mayor de lo esperado en el caso que la recombinación no fuera importante. La reacción con tolueno ó con ciclohexano dentro de la 'caja' del solvente, reduciría la importancia de k_{-1} , y por lo tanto el volumen de activación será menor. (Esto requeriría de una reacción muy rápida que pueda competir en forma satisfactoria con el proceso de difusión o con la recombinación en la 'caja'). En la descomposición del hiponitrito de *ter*-butilo^{145,165} debido a que transcurre con la eliminación irreversible de una molécula de nitrógeno, no hay regeneración del reactivo original por recombinación dentro de la 'caja' del solvente, y por lo tanto muestra un valor menor del volumen de activación, $\Delta V_{80^\circ C}^\ddagger = 4 \text{ cm}^3/\text{mol}$ en isooctano.

Neuman¹⁶⁶ encontró que varios 'iniciadores', los cuales se descomponen por una escisión múltiple de enlaces, y por lo tanto donde no existe la posibilidad de formación del reactivo original en una reacción de recombinación dentro de la 'caja' del solvente, poseen valores muy bajos de los correspondientes volúmenes de activación. Por ejemplo, el fenilperacetato de *ter*-butilo tiene un valor de $1 \text{ cm}^3/\text{mol}$ en cumeno a $80^\circ C$. En contraste con estas investigaciones, los 'iniciadores' que se descomponen por medio de la escisión de un solo enlace, dan valores mayores del volumen de activación. Por ejemplo, el peróxido de dibenzoilo¹³⁴ tiene un valor de $9 \text{ cm}^3/\text{mol}$ en tetracloruro de carbono a $70^\circ C$, y el perbenzoato de *ter*-butilo¹⁶⁶ de $10 \text{ cm}^3/\text{mol}$ en cumeno a $80^\circ C$. En estos casos, el aumento de la presión externa no sólo torna más lenta la homólisis inicial, sino que también aumenta la fracción de pares de radicales que se recombinan dentro de la 'caja' del solvente. Los sistemas donde la fácil fragmentación del radical inicialmente formado dentro de la 'caja' del solvente previene la recombinación del mismo en ella, muestran un valor del volumen de activación que es prácticamente coincidente con el correspondiente al de la homólisis unimolecular.

El valor tan pequeño del volumen de activación de la descomposición del fenilperacetato de *ter*-butilo ($1 \text{ cm}^3/\text{mol}$)¹³⁴, ha sido explicado como resultado de la dependencia del fenómeno de solvatación polar con la presión externa aplicada. El carácter dipolar del complejo de activación que conduce a un par de radicales, bencilo y *ter*-butoxilo, mediante la escisión concertada de dos

enlaces, ha sido representado por la contribución de una estructura mesomérica como la representada por la fórmula II

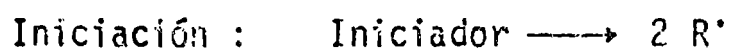


Sus análogos sustituidos muestran una dependencia regular de las constantes de velocidad con el cambio de los sustituyentes ($\rho = -1,09$). Los valores de los volúmenes de activación de las reacciones de descomposición de estos compuestos en cumeno a 80°C, aumentan con la presión externa desde 1,6 cm³/mol a 2000 atm, hasta 2,4 cm³/mol a 6000 atm. Un aumento aún mayor se ha encontrado en el caso del derivado *p*-metil sustituido : de 0,2 a 3 cm³/mol, para el mismo ámbito de presiones. Estos resultados son concordantes con el mecanismo propuesto¹³⁴. La solvatación de un complejo de activación dipolar (más dipolar en el caso del compuesto *p*-metil sustituido que el sin sustituir, como consecuencia de una mayor contribución de la estructura II) resulta en una disminución del volumen del sistema a medida que las distancias entre soluto y solvente se ven reducidas por 'electrostricción' al formarse el complejo de activación. Las reacciones de ionización se encuentran aceleradas en una forma muy característica con el aumento de la presión externa debido al mencionado efecto (volumen de activación negativo). La reducción de la compresibilidad del solvente a altas presiones, disminuye la importancia del efecto y, el valor del volumen de activación se aproxima al esperado para un 'iniciador' que se descompone por medio de la escisión múltiple de enlaces, no complicada por efectos polares.

c. Ejemplos de efectos del solvente en la cinética de reacciones de radicales libres

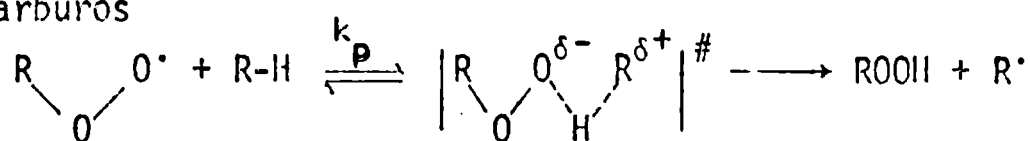
La influencia del solvente en la cinética de reacciones en que participan radicales libres, tales como las de transferencia de átomos, adición, combinación y dismutación, ha sido objeto de numerosos estudios ^{119,120,167-69}. En general no es posible observar con claridad el efecto de la polaridad del medio en las reacciones de los radicales libres, ya que con frecuencia se produce una apreciable solvatación específica de los radicales involucrados, que afecta su reactividad. La formación de complejos EPD-EPA ó de enlaces tipo puente de hidrógeno entre moléculas de solvente y el radical, puede conducir a notables alteraciones de la cinética de la reacción ^{120,167}

La auto-oxidación de numerosas sustancias (estireno, etil metil cetona, ciclohexano, cumeno, tetralina, etc.) ¹¹⁹ ha demostrado la existencia de pequeños, pero significativos efectos de la polaridad del medio. El mecanismo propuesto para este tipo de reacciones se puede representar por medio de la siguiente secuencia de reacciones:

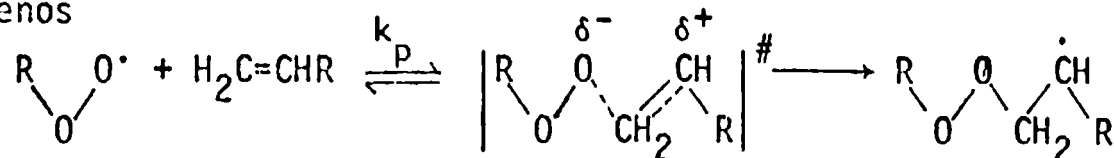


Propagación :

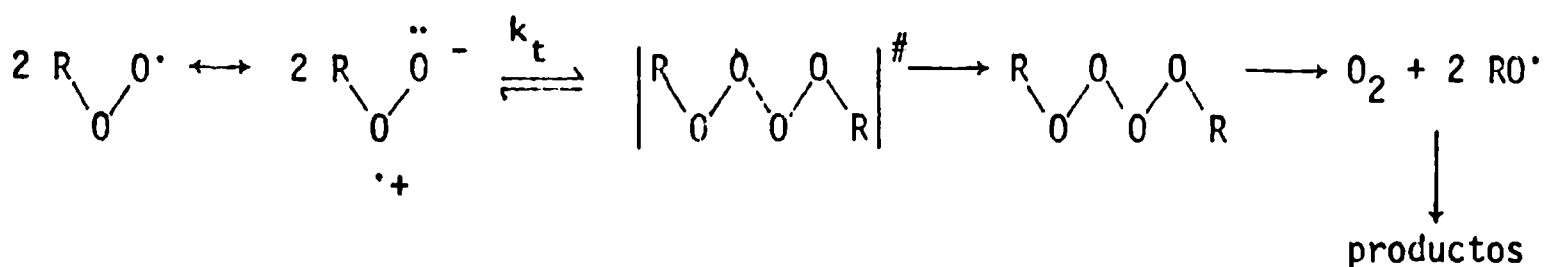
i) hidrocarburos



ii) alquenos



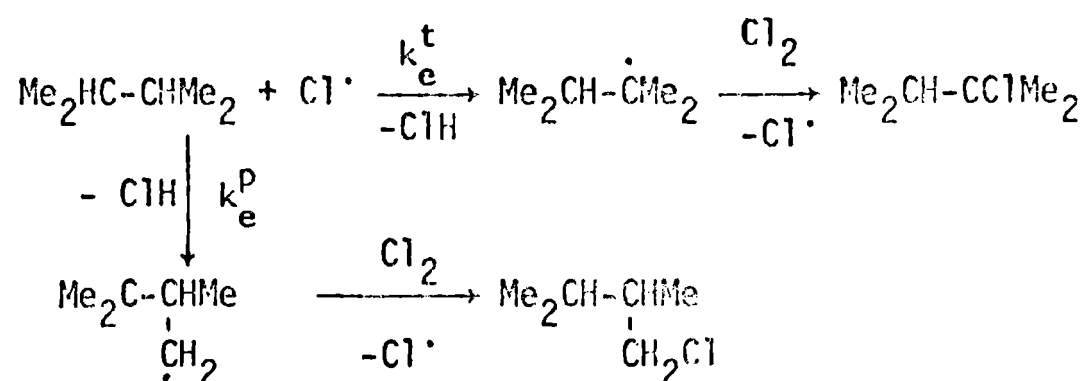
Terminación :



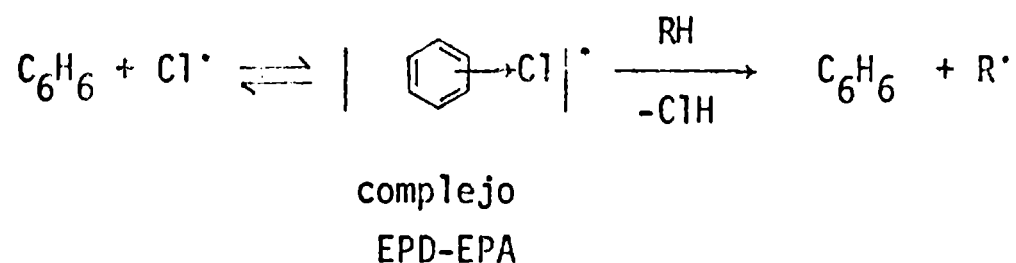
Los resultados informados demuestran que, en general, la relación de constantes de velocidad $(k_p/k_t)^{1/2}$, donde k_p y k_t representan las constantes específicas de velocidad de las etapas de propagación y terminación de la cadena, respectivamente, aumenta a medida que la polaridad del medio es mayor. Si se considera que la velocidad de descomposición del 'iniciador' es independiente del solvente, hay dos posibles explicaciones para el aumento observado; esto es, que la velocidad de propagación sea mayor cuanto mayor es la polaridad del medio; o que la velocidad de terminación de la cadena disminuya por el mismo motivo. Se ha sugerido, que la etapa de propagación, donde el radical peróxido extrae un átomo de hidrógeno o se adiciona a un doble enlace, involucra un complejo de activación de tipo radical libre con carácter dipolar. El radical peróxido electrofílico, debe dar lugar a un estado de transición con cierto carácter dipolar, por lo cual una solvatación más efectiva de este complejo en solventes polares puede favorecer la velocidad de propagación, y por consiguiente la de oxidación. También se ha indicado que en la etapa de terminación, la solvatación del estado inicial es mayor que la del complejo activado, esperándose una disminución de la velocidad de esta reacción con el aumento de la polaridad del medio. Con respecto al carácter dipolar del radical peróxido, se ha propuesto que éste resulta de las contribuciones de estructuras mesoméricas dipolares a un híbrido de resonancia¹¹⁹.

Un extenso estudio del efecto del solvente en la oxidación de la tetralina, iniciada por azobisisobutironitrilo, en una gran variedad de solventes y mezclas binarias de ellos, fue llevado a cabo por Kamiya et al.¹⁷⁰ La velocidad total de oxidación en treinta y cinco solventes variaba en un factor tres al pasar de *n*-decano a nitrometano. Se pudo comprobar que el medio afectaba tanto la etapa de iniciación, como la de terminación y/o de propagación de la reacción. La influencia sobre la velocidad de iniciación es debida, fundamentalmente al efecto de la viscosidad del medio, mientras que en la propagación y/o terminación se debe al efecto de la polaridad del solvente. En estos casos, se encontró una buena correlación del $\log (k_p/2k_t)^{1/2}$ con el parámetro de Kirkwood.

Otro ejemplo de reacciones de transferencia de átomos de hidrógeno que depende de la naturaleza del solvente es la extracción de átomos de hidrógeno por átomos de cloro¹⁷¹. El caso de la cloración fotoquímica del 2,3-dimetilbutano; estaría de acuerdo con el siguiente mecanismo:



Russell¹⁷¹ ha informado que mientras algunos solventes no afectan la selectividad del átomo de cloro en sus reacciones, medida a través de la relación de constantes de velocidad (k_e^t / k_e^p), otros la aumentaban en forma muy significativa. Esta relación de reactividades relativas de átomos de hidrógeno terciarios con respecto a los primarios, se determinó a partir de los rendimientos de los respectivos hidrocarburos clorados formados. En ausencia de solvente y en algunos hidrocarburos alifáticos, la relación varía de 3,3 a 9,1; en el caso de solventes de tipo aromático, aquella aumenta de 10 a 33. En ambas reacciones de extracción de átomos de hidrógeno, los complejos de activación correspondientes no difieren mucho en su dipolaridad, por lo cual la solvatación del estado inicial puede ser el origen de las diferencias encontradas en la selectividad. El segundo grupo de solventes mencionados, derivados bencénicos que poseen sustituyentes 'electrodonantes' y el disulfuro de carbono, son capaces de formar complejos del tipo EPD-EPA con el átomo de cloro electrofílico,

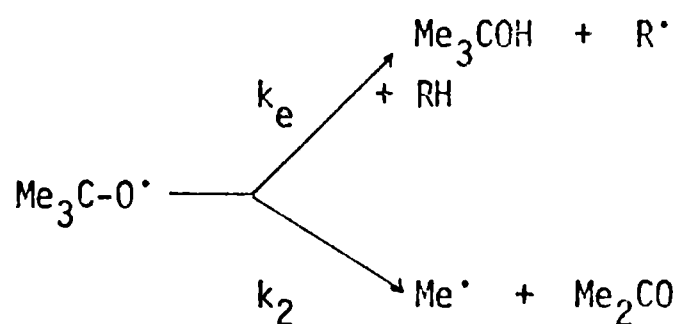


Por lo tanto, se espera que en estos medios los átomos de cloro sean menos reactivos y más selectivos en la extracción de átomos de hidrógeno de diferentes tipos. En el caso del disulfuro de carbono se encontró la mayor selectividad frente a los átomos de hidrógeno primarios, lo cual sugiere la formación de un complejo entre el átomo de cloro y los electrones σ del átomo de azufre de este solvente.

En solventes que carecen de un sistema de electrones π , pero que poseen en sus moléculas electrones de tipo n (alcoholes, éteres, N,N-dimetilformamida, etc.) se encuentra un aumento muy pequeño en la selectividad de los átomos de cloro como resultado, probablemente, de la formación de complejos con los electrones n de los mencionados compuestos.

Si se comparan las reacciones de extracción de átomos de hidrógeno por átomos de cloro con las de radicales alcoxilo, se encuentra que estas últimas son relativamente poco sensibles a los efectos del solvente^{167, 172, 173}. Los resultados obtenidos en la cloración del 2,3-dimetilbutano, iniciada por azobisisobutironitrilo en presencia de hipoclorito de *ter*-butilo, indican que los efectos del medio en el caso de los radicales *ter*-butoxilo son de menor magnitud, pero aún así presentan una mayor selectividad en solventes aromáticos. Esta reducción en la reactividad de los radicales *ter*-butoxilo para la extracción de átomos de hidrógeno se atribuye a efectos estéricos: el tamaño de los grupos metilo alrededor del átomo de oxígeno electrofílico restringe la formación de un complejo entre las moléculas de solvente y el complejo activado de la reacción.

Los radicales *ter*-alcoxilo, producidos mediante reacciones de descomposición de peróxidos de di-alquilo o hipocloritos de alquilo, no sólo son capaces de extraer átomos de hidrógeno de un determinado sustrato, sino que también pueden descomponerse para dar una cetona y otro radical alquilo,



La relación de constantes de velocidad (k_e/k_2), determinada a partir de las cantidades relativas de alcohol *ter*-butílico y acetona producidos, depende del solvente, como sucede en la reacción del hipoclorito de *ter*-butilo con ciclohexano en diferentes medios^{167, 173, 174}.

II. PARTE EXPERIMENTAL

A. PURIFICACION DE LOS REACTIVOS Y SOLVENTES UTILIZADOS

a. Peróxido de di-*ter*-butilo (DTBP)⁹

Marca Trigonox-B (Peróxidos Argentinos). Fue lavado con agua destilada, secado sobre carbonato de potasio anhidro, y posteriormente destilado a presión reducida, p.e. 42,5-43,5°/65 Torr, constatándose su pureza por c.g. e i.r.

b. Benceno¹⁷⁵

Se empleó benceno sintético (Petroquímica General Mosconi, Ensenada). Fue purificado por destilación desde sodio metálico, p.e. 80,0-80,5°C. Su análisis (c.g.) no reveló la presencia de tolueno (límite de detección mayor de 4 ppm) ni de ciclohexano (límite 2ppm). Tampoco se observaron otras impurezas orgánicas. El contenido de agua (110 ppm) se determinó por el método de Karl Fischer¹⁷⁷

c. Perfluormetilciclohexano (PFMC)¹⁷⁶

Marca Pierce Chemicals (EE.UU). Se calentó a reflujo con permanganato de potasio en medio ácido, siendo posteriormente destilado, p.e. 76,0-76,5°C. Su pureza se constató por i.r., u.v., c.g. y r.m.n. (¹H)

d. N,N-dimetilformamida (DMF)¹⁷⁵

Marca Mallinckrodt (AR). Fue secada sobre pentóxido de fósforo durante una semana, neutralizada con hidróxido de potasio en lentejas y destilada a presión reducida en atmósfera de nitrógeno, p.e. 40,0°C/10 Torr; conductancia específica $3 \cdot 10^{-7} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 20°C. El contenido de agua (200 ppm) se determinó por el método de Karl Fischer. Su análisis (c.g. e i.r.) no reveló la presencia de impurezas orgánicas.

e. Ciclohexeno¹⁷⁵

Marca Fluka (Purum). El producto comercial fue destilado fraccionadamente, p.e. 82,5-83,5°C, constatándose su pureza por c.g.

f. n-Heptano¹⁷⁵

Marca Carlo Erba (RP). Se trató con ácido sulfúrico, siendo luego lavado sucesivamente con agua destilada, solución diluida de hidróxido de potasio y agua destilada. Finalmente, se secó sobre lentejas de hidróxido de potasio, destilándose fraccionadamente, p.e. 98,5 °C. Su pureza se verificó por c.g. y u.v.

g. *n*-Hexadecano¹⁷⁵

Marca Baker (EE.UU.). Se purificó según la técnica descrita para el tratamiento del *n*-heptano, p.e. 150°C/10 Torr. La pureza se constató por c.g.

h. Acetona¹⁷⁵

Marca Ciccarrelli (PA). Fue calentada a reflujo con permanganato de potasio hasta persistencia del color violeta. Luego fue destilada, recogiendo-se la fracción media sobre carbonato de potasio anhidro. Finalmente, se redestiló, p.e. 56,0-56,5°C, siendo su pureza constatada por c.g. e i.r.

i. Alcohol *ter*-butílico¹⁷⁵

Marca Merck, Sharp & Dome (EE.UU.). Su pureza se verificó por c.g. e i.r.

j. Acetato de etilo¹⁷⁵

Marca Dorwill (AR). Fue purificado refluéndolo durante seis horas en presencia de 8,5% P/V de anhídrido acético. El destilado fue tratado con carbonato de potasio anhidro, rectificándose finalmente, p.e. 77,5°C. Su pureza se constató por c.g.

k. 3-Pentanona¹⁷⁵

Marca Fluka (Purum). El producto comercial fue destilado fraccionadamente, p.e. 102,5-103,0°C. Su análisis (c.g.) no reveló la presencia de impurezas.

l. *ter*-Butil metil éter¹⁷⁸

Se sintetizó de acuerdo con la técnica de Norris et al¹⁷⁸. El producto obtenido se destiló fraccionadamente, p.e. 55,2°C. Su pureza se constató por i.r. y c.g.

B. ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN

- a. De menor complejidad ('livianos') formados en la descomposición térmica del DTBP en solución de benceno, PFMC, DMF y mezclas DMF-benceno/*n*-hexadecano

En la determinación de los compuestos 'livianos', formados en las condiciones de las experiencias cinéticas de las reacciones estudiadas, se empleó la metodología de la cromatografía en fase gaseosa (c.g.). Al efecto, se utilizó un equipo marca F & M modelo 810, equipado con un detector de ionización de llama de hidrógeno (FID).

Los análisis cualitativos se realizaron mediante la determinación de los tiempos de retención relativos de cada uno de los 'picos cromatográficos' observados en cada caso, habiéndose utilizado columnas de diferentes características, comparando sus valores con los correspondientes a muestras auténticas. La medida de las áreas de los 'picos cromatográficos' se realizó mediante la utilización de un integrador electrónico marca Hewlett-Packard (modelo 3370-B), conectado al cromatógrafo. Los análisis cuantitativos se efectuaron aplicando la técnica del 'patrón interno'¹⁷⁹, para lo cual se construyeron curvas de calibración para cada uno de los compuestos analizados en cada uno de los medios investigados (ver por ejemplo Apéndice II, p.89). En la Tabla II.1 (p. 63) se indican las condiciones de realización de los análisis cromatográficos, como así también las columnas empleadas.

TABLA II.1 : Condiciones de realización de los análisis cromatográficos (c.g.) de los productos de reacción de menor complejidad ('livianos')

Productos analizados	Medio de reacción	Columna empleada ^a (°C)	Caudal de gas portador, N ₂ (ml/min)	Tipo de análisis realizado (patrón interno)
Metano	Benceno	R (80°)	14	cualitativo
	PFMC	R ₁ (70°)	3	cualitativo
	DMF	R ₁ (50°)	5	cualitativo
Acetona <i>tert</i> -Butanol DTBP	Benceno	R (80°)	14	cuantitativo (n-heptano)
	PFMC	R ₁ (70°)	3	cuantitativo (n-heptano)
	DMF	R ₁ (50°)	5	cuantitativo (3-pentanona)
	DMF-benceno/ n-hexadecano	R ₁ (50°)	5	cuantitativo (acetato de etilo)
Tolueno	Benceno	R (80°)	14	cuantitativo (n-heptano)
	DMF-benceno	R ₁ (50°)	5	cualitativo
Oxido de isobutileno ^b	PFMC	R ₁ (70°)	3	cuantitativo (n-heptano)

a) Columna R : Tubo de acero inox. 1/4" d.e., long. 2m, soporte impregnado con Ucon Oil LB-550-X (Columna R de Perkin Elmer Co.)

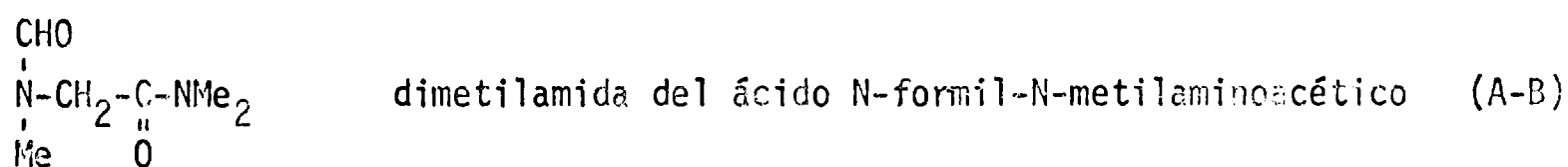
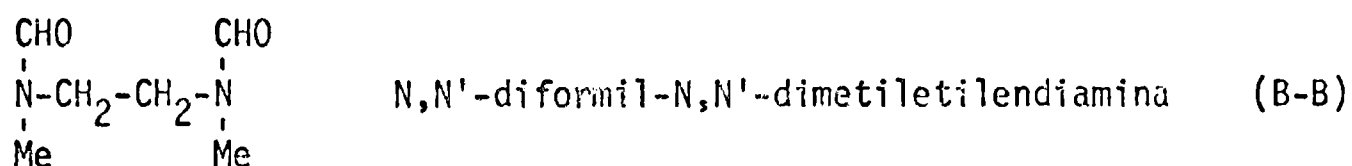
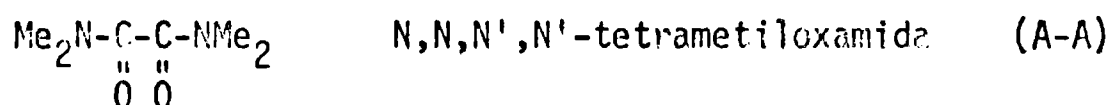
Columna R₁: Tubo de acero inox. 1/8" d.e., long. 2m, rellena con Chromosorb W, tamiz 80/100, impregnado con 10% Ucon Oil LB-550-X

b) Fue identificado por comparación del tiempo de retención de una muestra aislada (e identificada por i.r.)¹⁸⁰ de los productos de la pirólisis del DTBP puro²⁸.

b. De mayor complejidad ('pesados') formados en la descomposición térmica del DTBP en solución de DMF

b-1. Antecedentes bibliográficos

Al calentar a reflujo (8 horas) soluciones de DTBP (0,36-0,77 M) en DMF, se han podido aislar ^{84,85} los siguientes productos de reacción



La metodología descrita en la literatura⁸⁴ para separar estas sustancias consistió en la eliminación (por destilación fraccionada a c.a. 0,5 Torr) del exceso de DMF, *tert*-butanol y acetona formados, recolectándose la fracción que destilaba entre 50 y 180°C. Posteriormente, ésta fue rectificada en una "spinning band column"* a 10 Torr, recogiendo finalmente tres fracciones. La primera (p.e. 140-165°C / 10 Torr) y la tercera (p.e. 188°C / 10 Torr) contenían en su composición los compuestos denominados como A-A y B-B, respectivamente, los cuales fueron identificados, una vez realizada su purificación, por comparación de sus puntos de fusión y espectros i.r. con los correspondientes a 'muestras auténticas'. La segunda fracción (p.e. 180°C / 10 Torr), contenía el compuesto denominado A-B, caracterizado por la identificación de sus productos de saponificación.

* En inglés .

b-2. Elección de la técnica analítica más apropiada y de las condiciones óptimas de trabajo

A fin de poder separar, identificar y determinar cuantitativamente los productos de mayor complejidad ('pesados'), formados en cantidades relativamente pequeñas en los medios de reacción estudiados en este trabajo, se realizaron experiencias preliminares calentando a reflujo (9 horas) 250 ml de una solución de DTBP (0,38 M) en DMF. El líquido resultante, de color ligeramente amarillo, se destiló a presión reducida (0,5 Torr) en un aparato convencional (único disponible), recogiendo las siguientes fracciones: (I) a 50°C, constituida (c.g.) por DMF en exceso, acetona y *ter*-butanol; (II), el líquido destilado entre 160 y 180°C. Es de destacar, que en las condiciones de trabajo no se observó destilado entre 50 y 160°C. La segunda fracción (II), se intentó destilar nuevamente en el mismo equipo (0,1 Torr), pero si bien la temperatura del baño calefaccionante (aceite de siliconas) era inferior a 200°C, no se pudo recoger ninguna fracción, oscureciéndose el contenido del balón. Por lo tanto, con el material proveniente de otra experiencia (fracción II) se ensayó la separación de los productos formados aplicando distintas técnicas cromatográficas.

b-2i. Cromatografía en capa fina

Se utilizaron placas de vidrio (14 x 1,5 cm) recubiertas de alúmina neutra (Fluka, sin yeso) activadas a 110°C (1 hora). En todos los casos, se sembraron 15 μ l de una solución (0,1 % P/V) de la muestra (fracción II) en acetona. Las placas se desarrollaron en los siguientes sistemas: acetona, ácido acético/acetato de etilo (4:1), acetato de etilo, acetona/acetato de etilo (1:1), ácido acético, etanol/éter etílico (9:1), etanol/éter etílico (3:2), ciclohexano, benceno, acetato de etilo/benceno (9:1) y etanol/benceno (9:1), utilizándose yodo como revelador. Como resultado se obtuvo una 'mancha' extendida cuya posición prácticamente no variaba con los diferentes eluyentes utilizados ($R_f \approx 0,6$). Estos resultados permitieron concluir que la alúmina era demasiado activa para ser empleada como adsorbente en el análisis de la muestra ensayada. Por lo tanto se optó por la preparación de placas recubiertas con "Silicagel" (Fluka, sin yeso), habiéndose encontrado en el sistema etanol/benceno (9:1) tres 'manchas' ($R_f \approx 0,3$; 0,4 y 0,6 , respectivamente).

b-2ii. Cromatografía en papel

En la aplicación de esta técnica sobre papel Whatman nº 1, se utilizaron los mismos sistemas de solventes empleados en la cromatografía en capa fina, no habiéndose encontrado prácticamente separación de los compuestos presentes en la muestra analizada.

b-2iii. Cromatografía en fase gaseosa

En un principio se intentó la separación de los compuestos presentes en el material obtenido (Fracción (II)), utilizando diversas columnas con soportes impregnados con silicona (SE-30) y Ucon Oil LB-550-X. Solamente la primera de las fases mencionadas permitió separar parcialmente a los componentes de la mezcla. A fin de lograr una mayor resolución, se prepararon columnas rellenas con un soporte impregnado con 'Versamid 900' (poliamida)¹⁷⁹, la cual resultó ser una fase estacionaria mucho más apropiada para esta finalidad que las anteriormente utilizadas. En la Tabla II.2 se indican las condiciones de trabajo y los resultados obtenidos; en las Figuras II.1 y II.2 se muestran reproducciones de los cromatogramas correspondientes.

TABLA II.2: Condiciones experimentales y resultados obtenidos en el análisis cromatográfico (c.g.) de los productos de mayor complejidad ('pesados') (1 µl solución fracción (II) (80% P/V) en acetona)

Condiciones del análisis	Columna ^a (°C)	Tiempos de retención no corregidos, min. (composición, % P/P) ^b
N ₂ , 50 ml/min.; FID 250°C; Inyector 270°C	V ₁ (200°C)	13,50 (3,4%); 19,34 (0,3%); 33,29 (33%); 45,34 (65%) (Ver cromatograma en Figura II.1)
N ₂ , 10 ml/min.; FID 270 °C; Inyector 270°C	V ₂ (200°C)	5,62 (3,3%); 7,84 (0,3%); 13,75 (32%) 19,00 (64%) (Ver cromatograma en Figura II.2)

a) Columna V₁ : Tubo de acero inox. 1/4" d.e., long. 1,90 m, rellena con "Cromosorb-W" lavado con sol. KOH, Tamiz 60/80 impregnado con 10% Versamid 900

Columna V₂ : Tubo de acero inox. 1/8" d.e. long. 1,90m, rellena con "Cromosorb-W" lavado con sol. KOH. Tamiz 80/100 impregnado con 3% Versamid 900

b) Método de calibración por normalización interna¹⁷⁹

FIGURA II.1: Cromatograma correspondiente al análisis (c.g.-columna V_1) de la mezcla de productos de la reacción de descomposición térmica del DTBP (0,38 M) en DMF ($1 \mu\text{l}$ de solución 80% P/V fracción (II) en acetona)

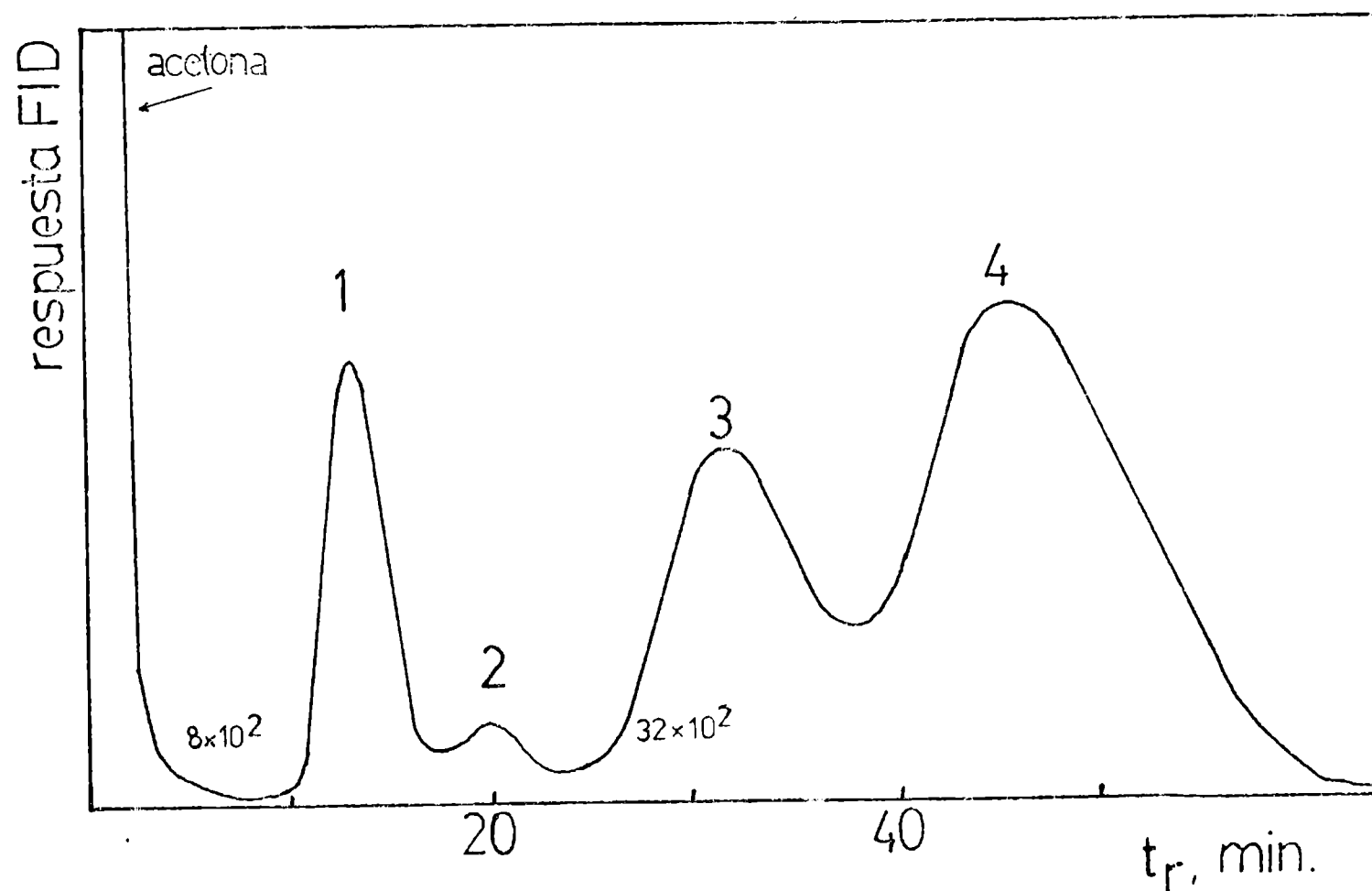
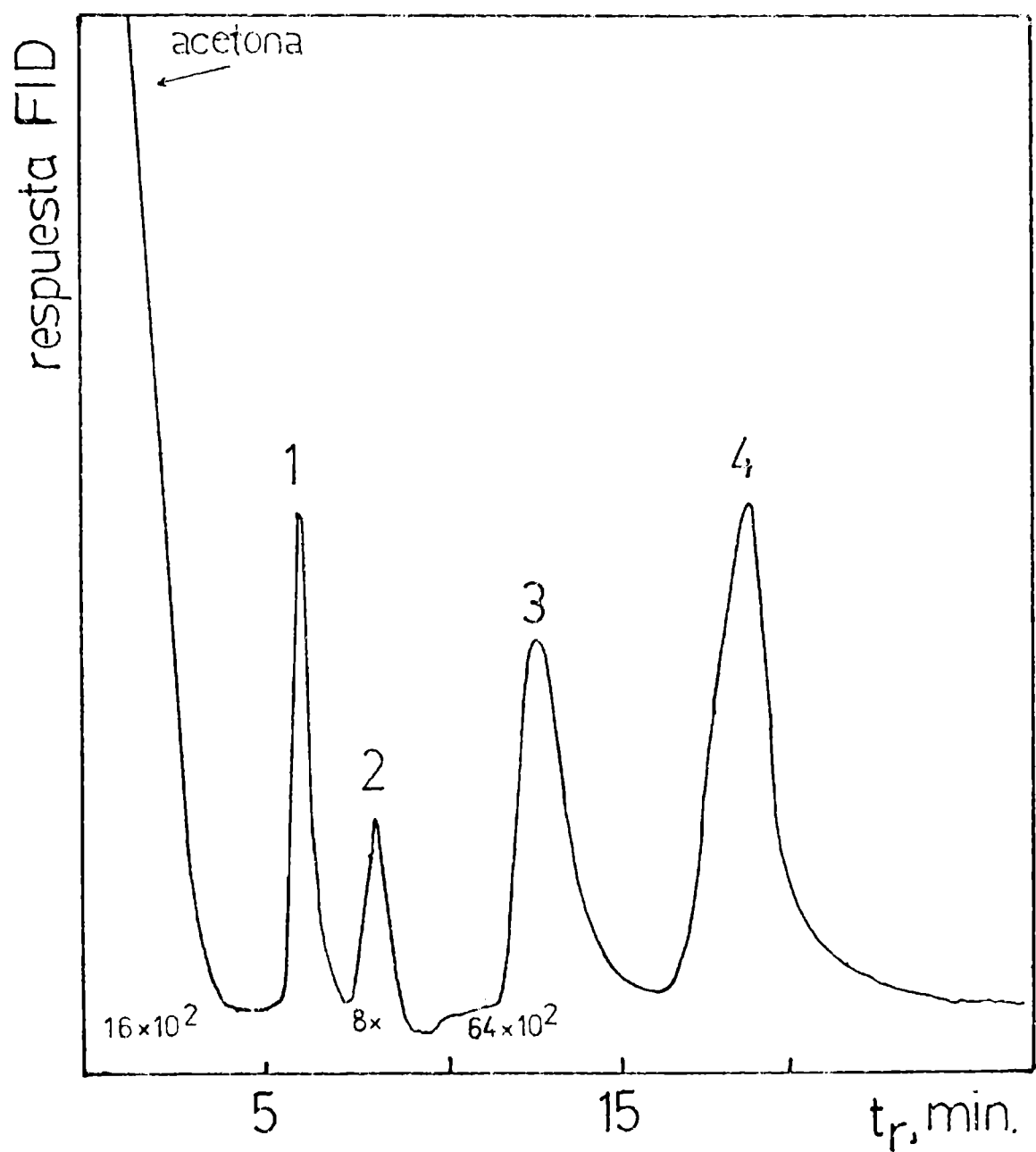


FIGURA II.2 : Cromatograma correspondiente al análisis. (c.g.- columna V₂) de la mezcla de productos de la reacción de descomposición térmica del DTBP (0,38 M) en DMF (1 μ l de solución 80% P/V fracción (II) en acetona)

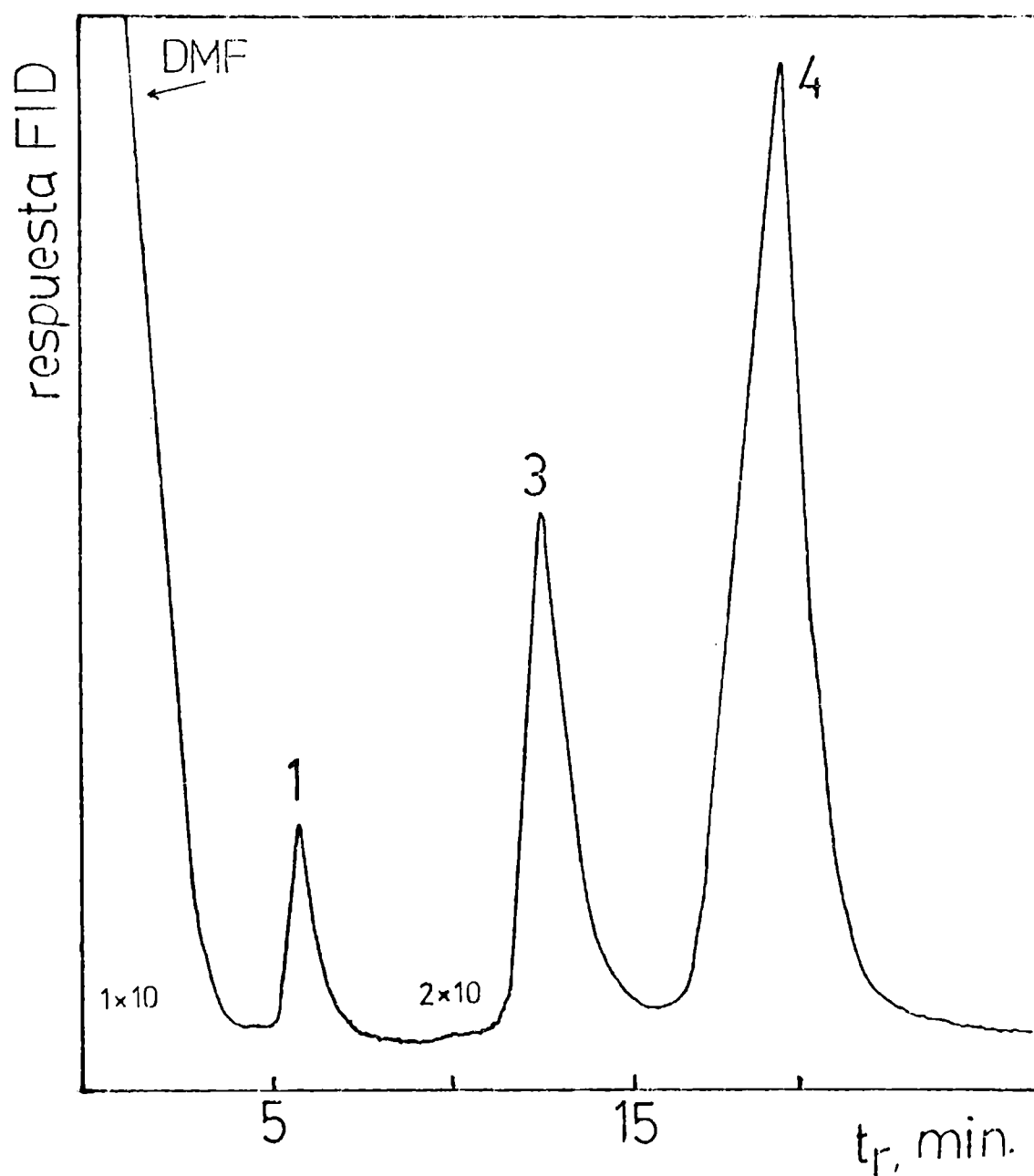


Previamente a la identificación de los compuestos correspondientes a los 'picos cromatográficos' observados (sustancia (1), (2), (3) y (4)) en el análisis de la fracción (II) en las columnas V_1 y V_2 , se procedió a verificar si efectivamente estos productos se encontraban presentes en las soluciones provenientes de las determinaciones cinéticas de la reacción en estudio. El análisis de los productos de la pirólisis de las soluciones correspondientes (por ejemplo solución 0,05 M de DTBP en DMF, durante 10 horas a 135°C) permitió determinar la presencia de sólo tres de los componentes hallados en el análisis (c.g.) de la fracción (II) (Columna V_2 , sustancia (1) $t_r = 5,84$ min. (attn. 2×10); sustancia (3) $t_r = 14,00$ min. (attn. 2×10) y sustancia (4) $t_r = 20,00$ min. (attn. 2×10); comparar cromatogramas Figuras II. 2 y II.3). Es importante destacar, que en las condiciones de realización de los análisis cromatográficos se pudo verificar que la DMF utilizada no presentaba ningún 'pico' atribuible a impurezas (attn. 1×10).

A fin de lograr el aislamiento de los componentes de la fracción (II) y proceder luego a su identificación mediante el empleo de técnicas accesibles, se utilizó la cromatografía gaseosa preparativa (c.g.p.). Las condiciones óptimas para su aplicación en este caso, empleando un detector no-destrutivo (conductividad térmica, TCD) y la columna V_1 , fueron las siguientes: gas portador (helio) 50 ml/min., corriente de filamentos 150 mA, temperatura TCD 220°C, calefactor auxiliar 230°C, temperatura del horno de la columna 200°C e inyector a 270°C. En la Figura II.4 se presenta una reproducción del cromatograma obtenido en la aplicación de esta técnica (c.g.p.).

Con el objeto de obtener cantidades suficientes de muestra de cada uno de los componentes, para su posterior identificación, se efectuaron 20 inyecciones de 10 μ l cada una, de una solución 80% P/V de la mezcla de productos de reacción (fracción II) en acetona. Se pretendieron recolectar los 'picos' denominados (1), (2), (3) y (4) en forma separada (ver cromatograma Figura II.4). La operación se llevó a cabo manualmente en pequeños recipientes cilíndricos ('vial', de c.a. 2 ml) provistos de una tapa con diafragma ('septum') de silicona, sumergidos en un baño de hielo. A través del diafragma se colocaron dos agujas hipodérmicas (una para la recolección del efluente conectada al cromatógrafo, y otra para la salida del gas portador). Una vez finalizada la recolección se trasvasó el contenido de cada uno de los colectores con agregado de acetona- d_6 (Merck, 99,5 % de pureza isotópica) a tubos de r.m.n., con el objeto de efectuar los correspondientes espectros. Asimismo, se realizó el análisis cromatográfico

FIGURA II.3 : Cromatograma correspondiente al análisis (c.g.-columna V_2) de la mezcla de productos de reacción ($1 \mu\text{l}$) proveniente de un ensayo cinético de descomposición térmica del DTBP ($0,05 \text{ M}$) en DMF, a 135°C .



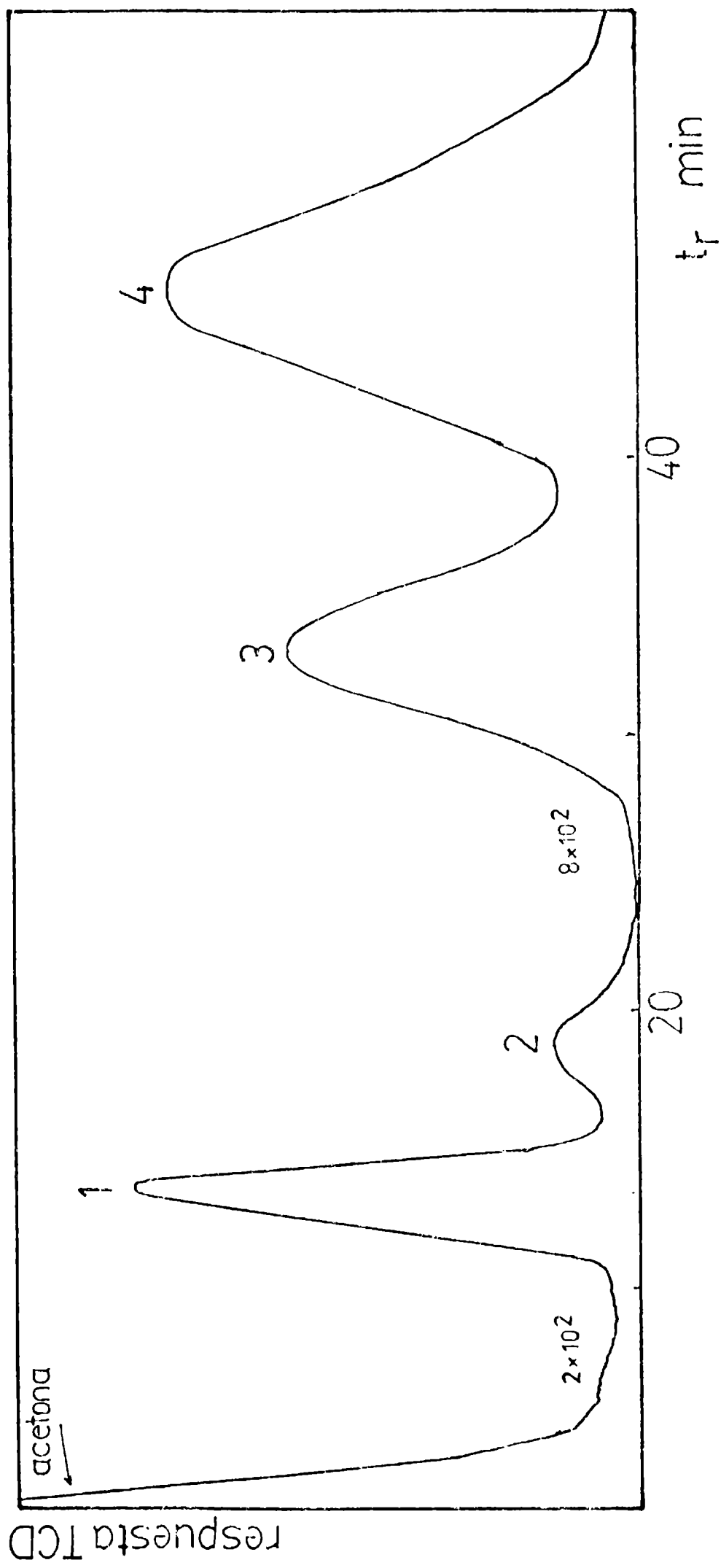


FIGURA II.4 : Cromatograma correspondiente al análisis (c.g.p.-columna V_1) de la mezcla de productos de la reacción de descomposición térmica del DTBP (0,38 M) en DMF (10 μ l de solución 80 % P/V fracción (II) en acetona)

(c.g.-columna V_2) de cada una de las fracciones así recogidas, para conocer su composición (ver resultados en Tabla II.3).

TABLA II.3: Resultados obtenidos en el análisis cromatográfico (c.g-columna V_2) de cada una de las fracciones recogidas por c.g.p. (columna V_1 -TCD) de la mezcla de reacción (fracción II)

Fracción recogida (intervalo t_r , min)	Sustancia (1) t_r (% P/P)	Sustancia (2) t_r (% P/P)	Sustancia (3) t_r (% P/P)	Sustancia (4) t_r (% P/P)
0 - 10	-	-	13,50 (16%)	18,90 (84%)
10 - 17	5,60 (74%)	-	13,52 (9%)	19,05 (17%)
17 - 25	5,58 (43%)	7,80 (16%)	13,53 (8%)	18,95 (12%)
25 - 39	5,62 (9%)	7,84 (75%)	13,50 (75%)	18,95 (12%)
39 - 60	-	-	13,52 (49%)	19,00 (51%)

Es necesario destacar que debido a la escasa cantidad de muestra recogida en las fracciones 0-10 min y 10-17 min., sólo se pudieron efectuar con resultados satisfactorios los espectros de r.m.n. (1H) correspondientes a las fracciones 17-25 min., 25-39 min., y 39-60 min.

(Si bien la simple observación del cromatograma reproducido en la Figura II.4, permitiría anticipar una eficiente recolección por separado de cada uno de los componentes de la mezcla analizada por c.g.p., los resultados indicados en la Tabla II.3 muestran una contaminación de cada una de las fracciones recogidas con sustancias que no deberían estar presentes. Se debe hacer notar al respecto, que la eficiencia del sistema de recolección del cromatógrafo, empleando otros tipos de columnas, fue verificada previamente utilizándose mezclas de diversos compuestos de estructura relativamente sencilla. Se puede suponer entonces que los resultados poco satisfactorios obtenidos al aplicar la técnica descrita al presente problema, se deben fundamentalmente a las características fisicoquímicas tanto de las sustancias analizadas como de la fase estacionaria necesaria para la construcción de la columna V_1),

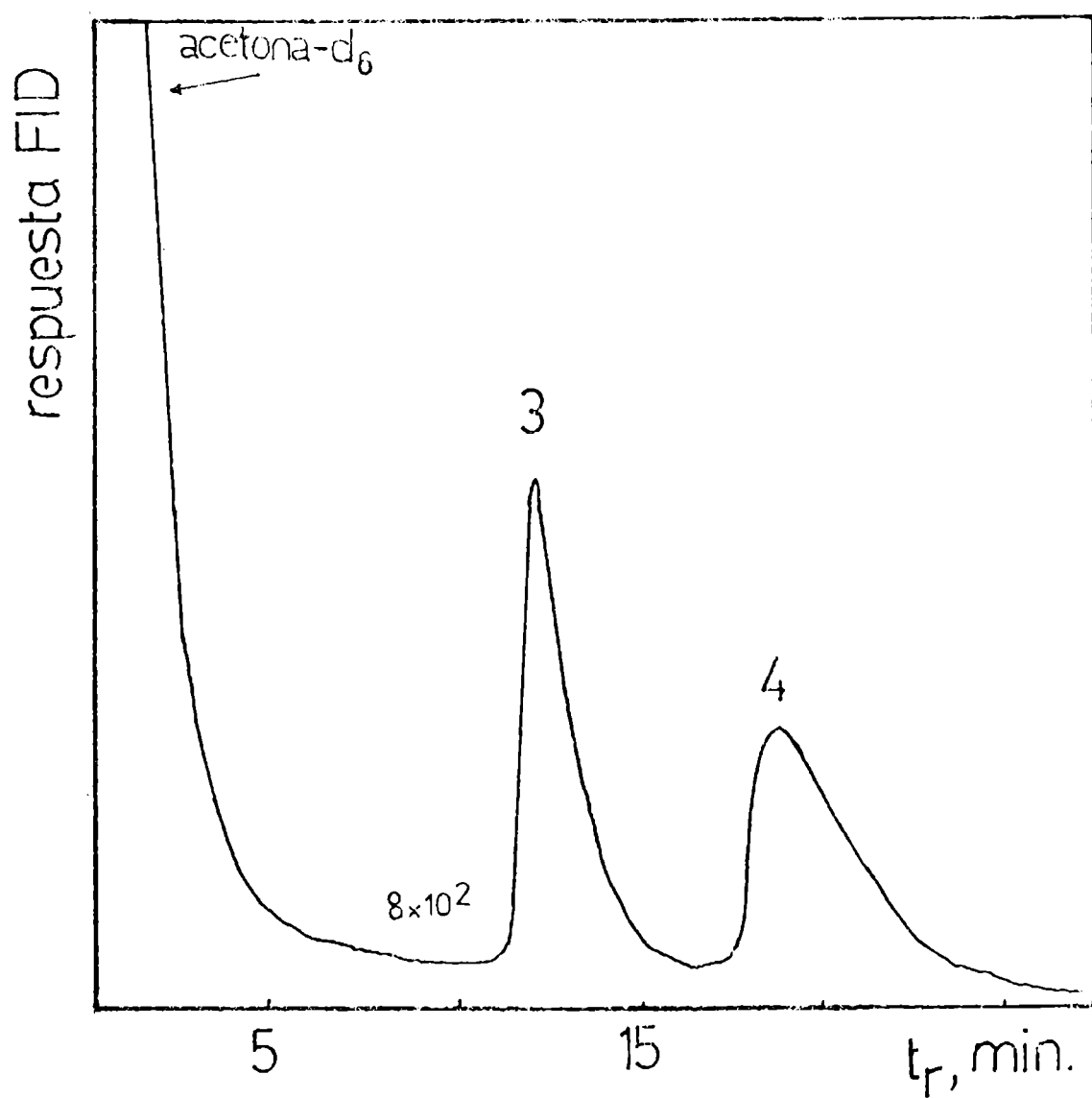
b-3. Identificación y determinación cuantitativa de los productos

Los 'picos cromatográficos' observados en el cromatograma obtenido

utilizando la columna V_2 , (1) t_r 5,62 min. y (4) t_r 19,00 min. (Figuras II.2 y II.3), fueron identificados como N,N,N',N'-tetrametiloxamida (A-A) y N,N'-diformal-N,N'-dimetiletildiamina (B-B), respectivamente, correspondiendo estos parámetros cromatográficos con los de muestras auténticas preparadas según los procedimientos descritos en el Apéndice III(p.90). Con respecto a la identidad del 'pico (3) t_r 13,50 min. debe decirse que el mismo debería corresponder a la dimetilamida del ácido N-formil-N-metilaminoacético (A-B), si se tienen en cuenta los resultados informados por otros autores^{84, 85} en condiciones experimentales similares (ver ítem b-1, p.64). A fin de corroborar esta suposición se analizó el espectro de r.m.n. (¹H) correspondiente a la fracción 39-60 min. obtenida por c.g.p. (ver Tabla II.3, p. 72), dado que la misma presentaba únicamente dos de los componentes de la mezcla: sustancia (4) t_r 19,00 min, identificada como el compuesto denominado (B-B) , y la sustancia (3) t_r 13,50 min., la cual se pretende identificar. En las Figuras II.5 y II.6 se presentan las reproducciones del cromatograma y del espectro de r.m.n. correspondientes a la fracción 39-60 min. (Tabla II.3). En el espectro puede observarse que si bien se encuentran presentes las señales correspondientes a N,N'-diformal-N,N'-dimetiletildiamina (sustancia(4) δ (ppm, estándar externo TMS) 2,44 y 2,59 (6H); 3,08 y 3,12 (4H); 7,61 (2H)), y la señal debida a los grupos N-metilo aparece como un multiplete complejo (15H), se observa también un doblete a δ 3,65 y 3,76 (2H). En lo referente a las señales con valores de δ menores de 1,8 ppm, se comprobó que las mismas corresponden a impurezas del solvente empleado (acetona- d_6). Dado que en la literatura no se han encontrado datos espectroscópicos correspondientes a la dimetilamida del ácido N-formil-N-metilaminoacético, se puede suponer que el doblete a δ 3,65 y 3,76 (2H) corresponde al grupo metileno presente en la molécula de la mencionada sustancia. En definitiva, es razonable concluir que el 'pico cromatográfico' (2) corresponde al compuesto denominado (A-B).

En lo que respecta a la determinación cuantitativa de las sustancias analizadas (columna V_2 , ver Figura II.3, p.70) provenientes de las experiencias cinéticas, N,N,N',N'-tetrametiloxamida (A-A) (sustancia (1), t_r 5,62 min.), dimetilamida del ácido N-formil-N-metilaminoacético (A-B) (sustancia (3) t_r 13,50 min.) y N,N'-diformal-N,N'-dimetiletildiamina (B-B) (sustancia (4) t_r 19,00 min.) , la misma se llevó a cabo utilizando un cromatógrafo Hewlett-Packard modelo 5840-A, provisto de un detector de ionización de llama de hidrógeno (FID) (ver condiciones experimentales en Tabla II.2, p. 66).

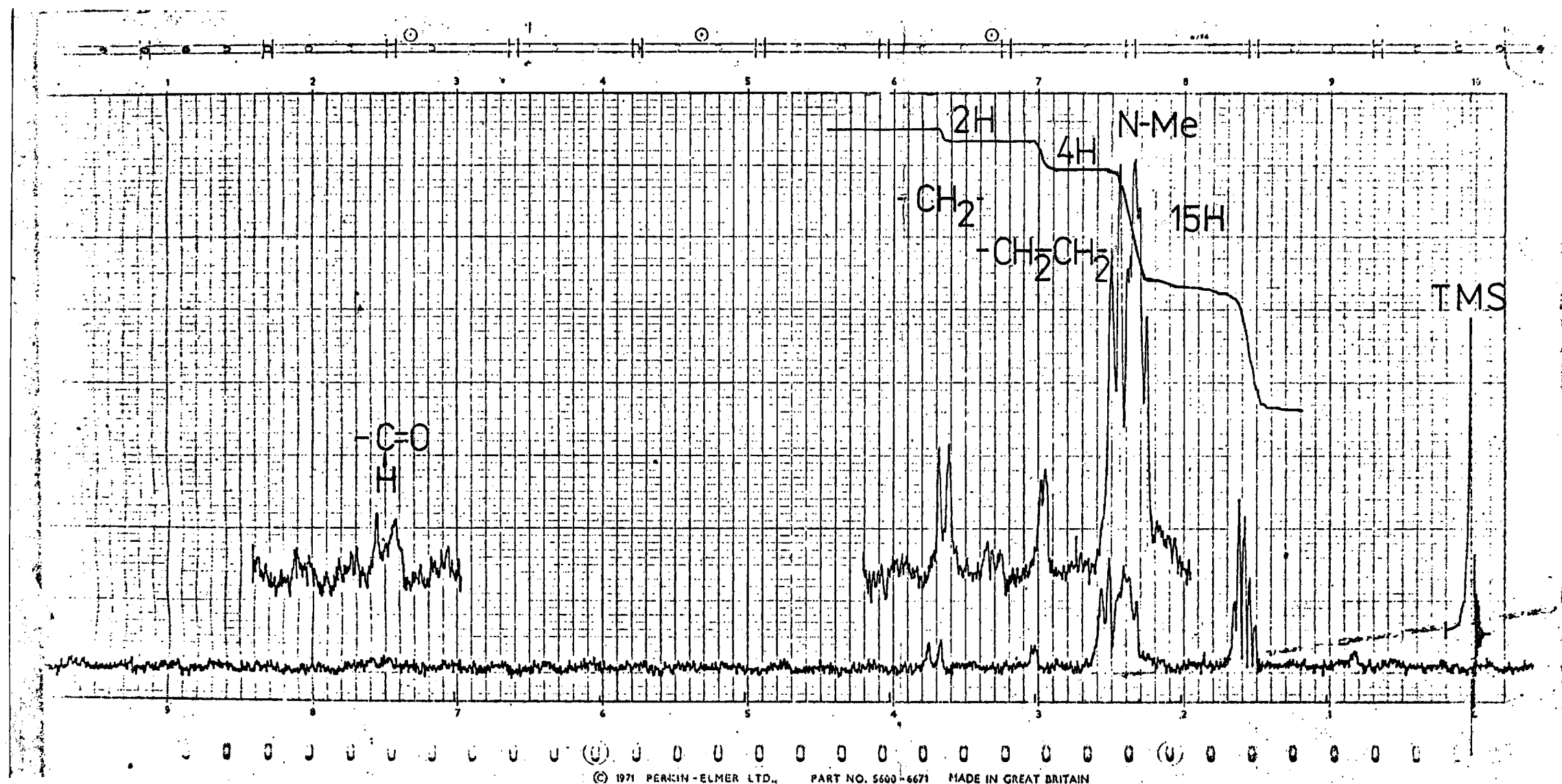
FIGURA II.5 : Cromatograma correspondiente al análisis (c.g.-columna V_2) de la fracción 39-60 min (1μ solución en acetona- d_6) recogida por c.g.p. de la mezcla de productos de reacción (fracción II) de descomposición térmica del DTBP (0,38 M) en DMF.



C. LAS DETERMINACIONES CINÉTICAS

La determinación de la velocidad de descomposición del DTBP en los distintos medios investigados, se efectuó aplicando la técnica que se describe a continuación. Luego de prepararse una solución del peróxido, de concentración apropiada (por gravimetría) en uno de los solventes utilizados, se procedió a cargar 1 ml de la solución en ampollas cilíndricas de vidrio Pyrex (d.e. 8 mm), provistas de una unión esmerilada. Una vez degasificado el contenido de las mismas, mediante una secuencia de operaciones de solidificación en aire líquido, evacuación (0,1 Torr) y posterior fusión a temperatura ambiente, se sellaron con la llama de un soplete. Al iniciar las experiencias, las ampollas se colocaron en un baño termostático (marca Lauda, modelo K-2D) provisto de aceite siliconas como fluido calefactor, y con una regulación de temperatura de $\pm 0,1$ °C. A intervalos de tiempo convenientemente preestablecidos, se retiraban las ampollas sumergiéndolas en un baño de agua y hielo, a fin de detener la reacción. Posteriormente, se procedía al análisis de su contenido por c.g. (ver items B-a y B-b, ps. 62 y 64, respectivamente). En general, los datos provenientes del estudio cinético y del análisis de los productos de reacción son el resultado de determinaciones realizadas, al menos, por duplicado.

FIGURA II.6 : Espectro de r.m.n. (TMS estándar externo) correspondiente a la fracción 39-60 min.(solución en acetona- d_6) recogida por c.g.p. de la mezcla de productos de reacción (fracción II) de la descomposición térmica del DTBP (0,38 M) en DMF.



D. LOS METODOS DE CALCULO EMPLEADOS Y LA EXPRESION DE LOS RESULTADOS

a. Cálculo de la constante específica de velocidad de descomposición térmica del DTBP

Los valores de la constante de velocidad de descomposición del peróxido (k), en los distintos medios investigados, resultaron del empleo de la ecuación integrada de primer orden^{111-114,198},

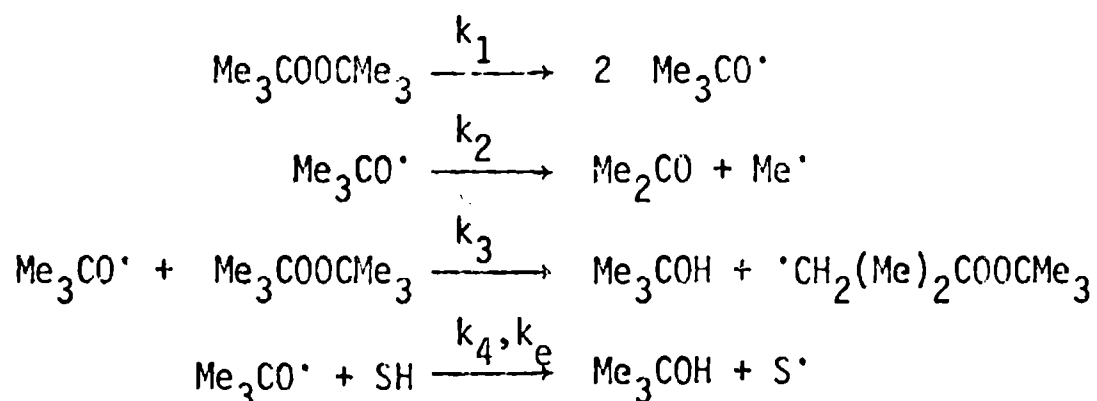
$$\ln C_t = \ln C_0 - k \cdot t \quad ,$$

donde C_0 y C_t representan las concentraciones iniciales y a los diferentes tiempos de reacción t , respectivamente.

Puesto que la obtención de correlaciones lineales entre los mencionados datos experimentales es una condición necesaria pero no suficiente para concluir que la reacción en estudio sigue una cinética de primer orden, también se determinaron los valores de k en experiencias realizadas con distintas concentraciones iniciales de DTBP

b. Cálculo de la relación de constantes específicas de velocidad de extracción de átomos de hidrógeno en los diversos sustratos/ solventes y de descomposición del radical *ter*-butoxilo

De acuerdo a lo expresado en la Introducción, la formación de alcohol *ter*-butílico y acetona como productos de la reacción de descomposición térmica del DTBP en solución, puede expresarse por las siguientes ecuaciones



donde SH representa una molécula del solvente en el cual se ha llevado a cabo la descomposición del peróxido.

b-1. Descomposición del DTBP en benceno

Cuando se utiliza benceno como medio de reacción, se pueden deducir las siguientes expresiones cinéticas:

$$d|\text{Me}_3\text{COH}| / dt = k_4 \cdot |\text{C}_6\text{H}_6| \cdot |\text{Me}_3\text{CO}^\cdot| + k_3 \cdot |\text{DTBP}| \cdot |\text{Me}_3\text{CO}^\cdot|$$

$$d|\text{Me}_2\text{CO}| / dt = k_2 \cdot |\text{Me}_3\text{CO}^\cdot|$$

de las cuales resulta

$$\frac{d|\text{Me}_3\text{COH}|}{d|\text{Me}_2\text{CO}|} = k_4/k_2 \cdot |\text{C}_6\text{H}_6| + k_3/k_2 \cdot |\text{DTBP}|$$

En la expresión anterior, el primer sumando resulta prácticamente constante, ya que las experiencias se realizaron con soluciones diluidas de DTBP y la concentración del solvente permanece invariante durante el transcurso de la reacción. En lo que respecta a la concentración de DTBP, la misma también puede considerarse constante e igual a su concentración inicial dado que se ha trabajado a pequeñas conversiones de DTBP (c.a. 6%). Por lo tanto, la representación gráfica del cociente $|\text{Me}_3\text{COH}|_t / |\text{Me}_2\text{CO}|_t$ en función de $|\text{DTBP}|$ resultará lineal, con una pendiente correspondiente a la relación k_3/k_2 y su ordenada al origen al de $k_4/k_2 \cdot |\text{C}_6\text{H}_6|$.

b-2. Descomposición del DTBP en PFMC

En el caso de utilizarse perfluorometilciclohexano (PFMC) como solvente, no se produce la reacción de extracción de átomos de hidrógeno del mismo (ec.4), resultando por lo tanto la siguiente expresión,

$$\frac{d|\text{Me}_3\text{COH}|}{d|\text{Me}_2\text{CO}|} = k_3/k_2 \cdot |\text{DTBP}|$$

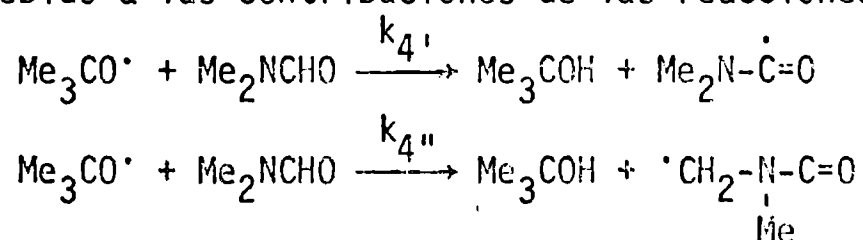
En consecuencia, la pendiente de la representación gráfica de $|\text{Me}_3\text{COH}|_t / |\text{Me}_2\text{CO}|_t$ en función de $|\text{DTBP}|$ corresponde al valor del cociente k_3/k_2 determinado en solución de PFMC.

b-3. Descomposición del DTBP en DMF

Teniendo en cuenta que en el desarrollo de este trabajo se ha podido verificar que los átomos de hidrógeno de la molécula de N,N-dimetilformamida (DMF) son muy reactivos frente a los radicales *ter*-butoxilo provenientes de la termólisis del DTBP, es razonable suponer que en este solvente la reacción de extracción de átomos de hidrógeno del peróxido (ec. 3) no contribuirá significativamente a la formación de *ter*-butanol. Por lo tanto se puede deducir la siguiente expresión

$$\frac{|\text{Me}_3\text{COH}|_t}{|\text{Me}_2\text{CO}|_t} = k_e/k_2 |\text{DMF}| \quad (\text{I})$$

donde k_e representa la constante de velocidad de extracción de átomos de hidrógeno de la DMF por radicales *ter*-butoxilo. Considerando que en la molécula de esta amida existen dos tipos de átomos de hidrógeno reactivos, el valor de k_e es compuesto debido a las contribuciones de las reacciones



b-4. Descomposición del DTBP en mezclas DMF-benceno/*n*-hexadecano

En el caso de llevarse a cabo la descomposición térmica del DTBP en mezclas constituidas por DMF y benceno/*n*-hexadecano, prácticamente no corresponde tener en cuenta, por las razones expuestas en b-3, las reacciones de extracción de átomos de hidrógeno del DTBP y del benceno/*n*-hexadecano por radicales *ter*-butoxilo. Por lo tanto, la relación de constantes de velocidad k_e/k_2 se puede calcular como en b-3. Debe destacarse, que los valores así obtenidos resultaron ser coincidentes, dentro del error experimental de las determinaciones, con los calculados utilizando la expresión deducida al considerar la variación de la concentración de DMF durante el transcurso de la reacción (ver Apéndice IV, p.91)

$$k_e/k_2 = \frac{\ln \{ |\text{DMF}|_0 / (|\text{DMF}|_0 - |\text{Me}_3\text{COH}|_t) \}}{|\text{Me}_2\text{CO}|_t} \quad (\text{II})$$

c. Cálculo de los parámetros de activación de las reacciones estudiadas y expresión de los correspondientes errores

El cálculo de los parámetros de activación se efectuó mediante la aplicación de un método estadístico¹⁸¹, el cual es aplicable en el caso de reacciones donde las constantes de velocidad de reacción han sido determinadas a dos o más temperaturas diferentes. Este método se caracteriza por asignar a cada valor de k un peso estadístico de acuerdo al número de determinaciones que se han efectuado de ella .

Considerando la ecuación de Arrhenius

$$\log k = \log A - E_a / 2,303.R.T$$

y definiendo las variables $x = T^{-1}$ e $y = \log k$, resulta que

$$\log A = y - b.x \quad E_a = -2,303.R.b$$

$$y = \frac{\sum_i (n_i/\sigma_i) y_i}{\sum_i (n_i/\sigma_i^2)} \quad y_i = \frac{\sum_j y_{ij}}{n_i} \quad x = \frac{\sum_i (n_i/\sigma_i^2) x_i}{\sum_i (n_i/\sigma_i^2)}$$

$$b = \frac{\sum_i (n_i/\sigma_i^2) (x_i - \bar{x}) (y_i - \bar{y})}{\sum_i (n_i/\sigma_i^2) (x_i - \bar{x})}$$

En estas expresiones, el subíndice i se emplea para indicar cada una de las temperaturas a las que se han realizado las determinaciones de k; j, corresponde a cada uno de los valores individuales de k, determinados a una dada temperatura, y σ_i es la desviación típica correspondiente a las n_i determinaciones experimentales de k, llevadas a cabo a la temperatura T_i .

Los valores de las desviaciones estándar de $\log A$ y E_a (s_A y s_E , respectivamente) se obtienen de las siguientes expresiones:

$$s_A = \sqrt{\frac{s^2}{\sum_i (n_i/\sigma_i^2)} + \bar{x}^2 \frac{s^2}{\sum_i (n_i/\sigma_i^2) (x_i - \bar{x})^2}}$$

$$s_E = 2,303 R \frac{s}{\sqrt{\sum_i (n_i/\sigma_i^2) (x_i - \bar{x})^2}}$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_i \sum_j (1/\sigma_{ij}^2) \{y_{ij} - \bar{y} - b(x_i - \bar{x})^2\}}{(n - 2)}}$$

Los parámetros de activación ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger se calcularon utilizando los valores de E_a y $\log A$ obtenidos de las expresiones anteriores, mediante la aplicación de las siguientes relaciones que se deducen de la teoría del estado de transición,¹⁹⁸

$$\Delta H_T^\ddagger = E_a - R.T$$

$$\Delta S_T^\ddagger = 2,303.R.\log (A/T) - \log (h/k_B)$$

donde h y k_B representan las constantes de Planck y Boltzman, respectivamente.

En las Tablas II.4, II.5 y II.6, y en las Figuras II.7, II.8 y II.9 que se presentan a continuación, se muestra, a manera de ejemplo, la utilización de los datos de concentración de DTBP, acetona y *ter*-butanol obtenidos en algunas experiencias cinéticas típicas de descomposición térmica del DTBP en benceno, PFMC y DMF, para el cálculo de los parámetros cinéticos correspondientes

TABLA II.4: Datos de concentración de DTBP (con y sin agregado de ciclohexeno), acetona y alcohol *ter*-butílico en función del tiempo de reacción en la descomposición térmica del DTBP (0,378 M) en benceno, a 100°C

Tiempo de reacción (horas)	DTBP M		Me ₃ COH M.10 ⁴	Me ₂ CO M	$\frac{ Me_3COH }{ Me_2CO }$
	sin C ₆ H ₁₀	con C ₆ H ₁₀ ^a			
0	0,378	0,378	-	-	-
6	0,368	0,372	9	0,018	0,050
14	0,354	0,363	21	0,042	0,050
22	0,341	0,355	31	0,064	0,048
30	0,328	0,347	43	0,087	0,049
38	0,316	0,339	53	0,108	0,049
50	0,299	0,327	68	0,138	0,049
80	0,260	0,300	98	0,201	0,049
120	0,216	0,268	138	0,282	0,049
170	0,171	0,232	176	0,360	0,049
250	0,117	0,184	222	0,454	0,049
330	0,081	0,146	253	0,517	0,049
	$k = 0,13 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$				
	$k_{\text{con C}_6\text{H}_{10}} = 0,08 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$				

a) 10% P/P

FIGURA II.7 : Representación gráfica de $\ln C_t$ en función del tiempo de reacción en la descomposición térmica del DTBP (0,378 M) en benceno, con y sin agregado de ciclohexeno, a 100°C .(Datos correspondientes a la Tabla II.4)

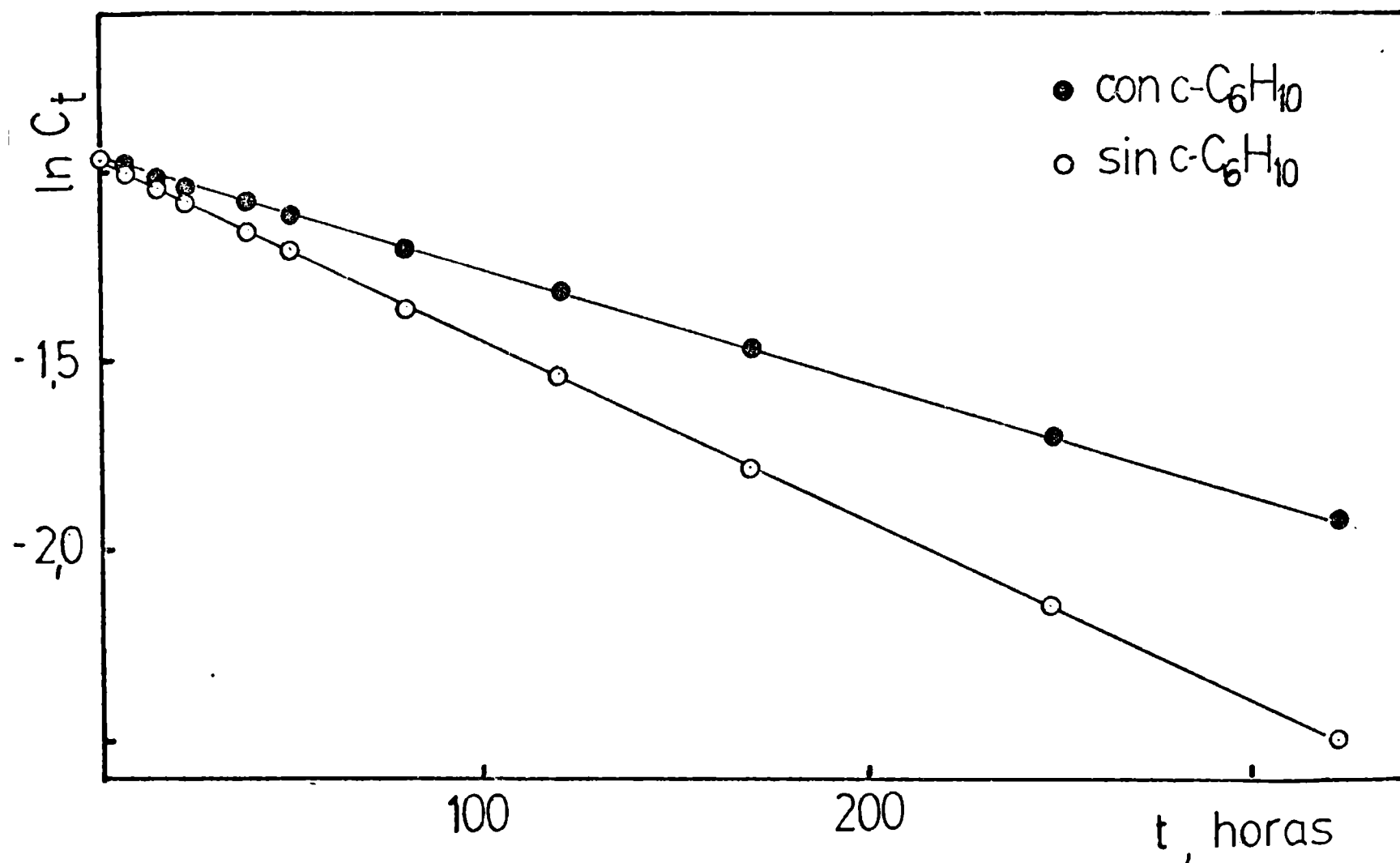


TABLA II.5 : Datos de concentración de DTBP, acetona y alcohol *ter*-butílico en función del tiempo de reacción en la descomposición térmica del DTBP (0,177 M) en PFMC, a 135°C

Tiempo de reacción (min.)	[DTBP] M	[Me ₃ COH] M.10 ⁴	[Me ₂ CO] M	$\frac{[\text{Me}_3\text{COH}]}{[\text{Me}_2\text{CO}]}$
0	0,177	-	-	-
10	0,171	0,4	0,005	0,008
20	0,165	0,9	0,010	0,009
40	0,153	2,0	0,022	0,009
60	0,143	2,3	0,029	0,008
90	0,128	3,4	0,042	0,008
120	0,115	4,3	0,054	0,008
150	0,103	5,1	0,064	0,008
180	0,093	5,8	0,072	0,008
210	0,083	7,1	0,081	0,009
240	0,075	7,0	0,088	0,008
280	0,065	8,0	0,096	0,008
300	0,060	8,0	0,101	0,008
360	0,049	9,0	0,110	0,008
420	0,039	10,0	0,119	0,008

$$k = 5,99 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

FIGURA II.8 : Representación gráfica de $\ln C_t$ en función del tiempo de reacción en la descomposición térmica del DTBP (0,177 M) en PFMC, a 135°C. (Datos correspondientes a la Tabla II.5)

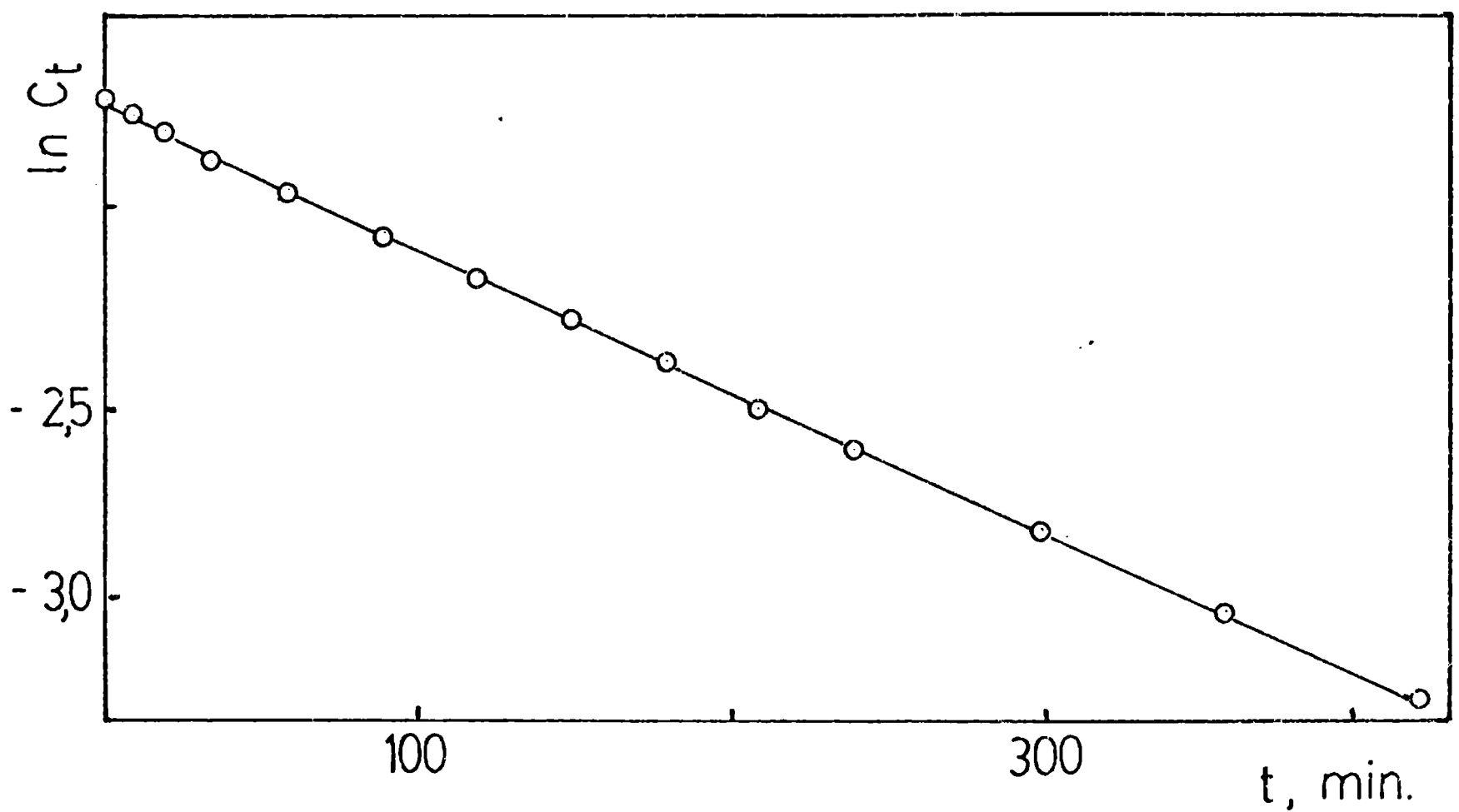


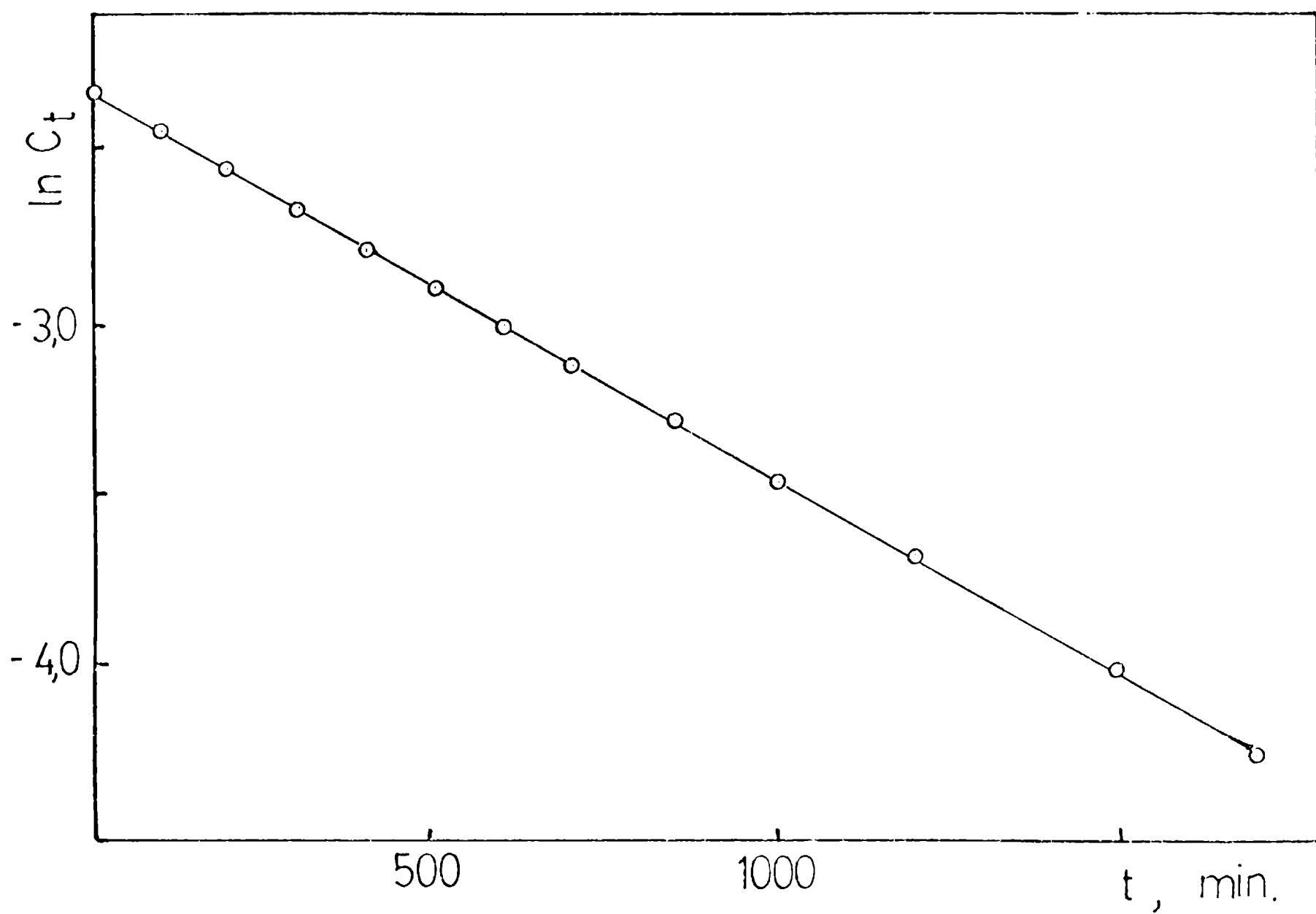
TABLA II.6 : Datos de concentración de DTBP (con y sin agregado de ciclohexeno), acetona y alcohol *ter*-butílico en función del tiempo de reacción en la descomposición térmica del DTBP (0,098 M) en DMF, a 120°C

Tiempo de reacción (min.)	DTBP M		Me ₃ COH M	Me ₂ CO M.10 ⁴	$\frac{ Me_3COH }{ Me_2CO }$
	sin C ₆ H ₁₀	con C ₆ H ₁₀ ^a			
0	0,098	0,098	-	-	-
100	0,087	0,088	0,022	15	14,67
200	0,078	0,078	0,038	26	14,62
300	0,070	0,070	0,053	37	14,32
400	0,062	0,063	0,068	46	14,78
500	0,056	0,056	0,079	54	14,63
600	0,050	0,049	0,090	61	14,75
700	0,044	0,045	0,101	69	14,64
850	0,037	0,037	0,114	78	14,61
1000	0,032	0,033	0,124	84	14,76
1200	0,025	0,026	0,137	93	14,73
1500	0,018	0,019	0,149	100	14,90
1700	0,014	0,014	0,157	109	14,40
	$k = 1,89 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$		$k^b = 1,87 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$		$k_4/k_2 = 1,20 \text{ l.mol}^{-1}$
	$k \text{ con C}_6\text{H}_{10} = 1,87 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$				

a) 10% P/P

b) Determinada considerando que $|DTBP|_t = |DTBP|_0 - \{ (|Me_3COH|_t + |Me_2CO|_t) / 2 \}$

FIGURA II.9 : Representación gráfica de $\ln C_t$ en función del tiempo de reacción en la descomposición térmica del DTBP (0,098 M, en DMF, con y sin agregado de ciclohexeno, a 120°C. (Datos correspondientes a la Tabla II.6)

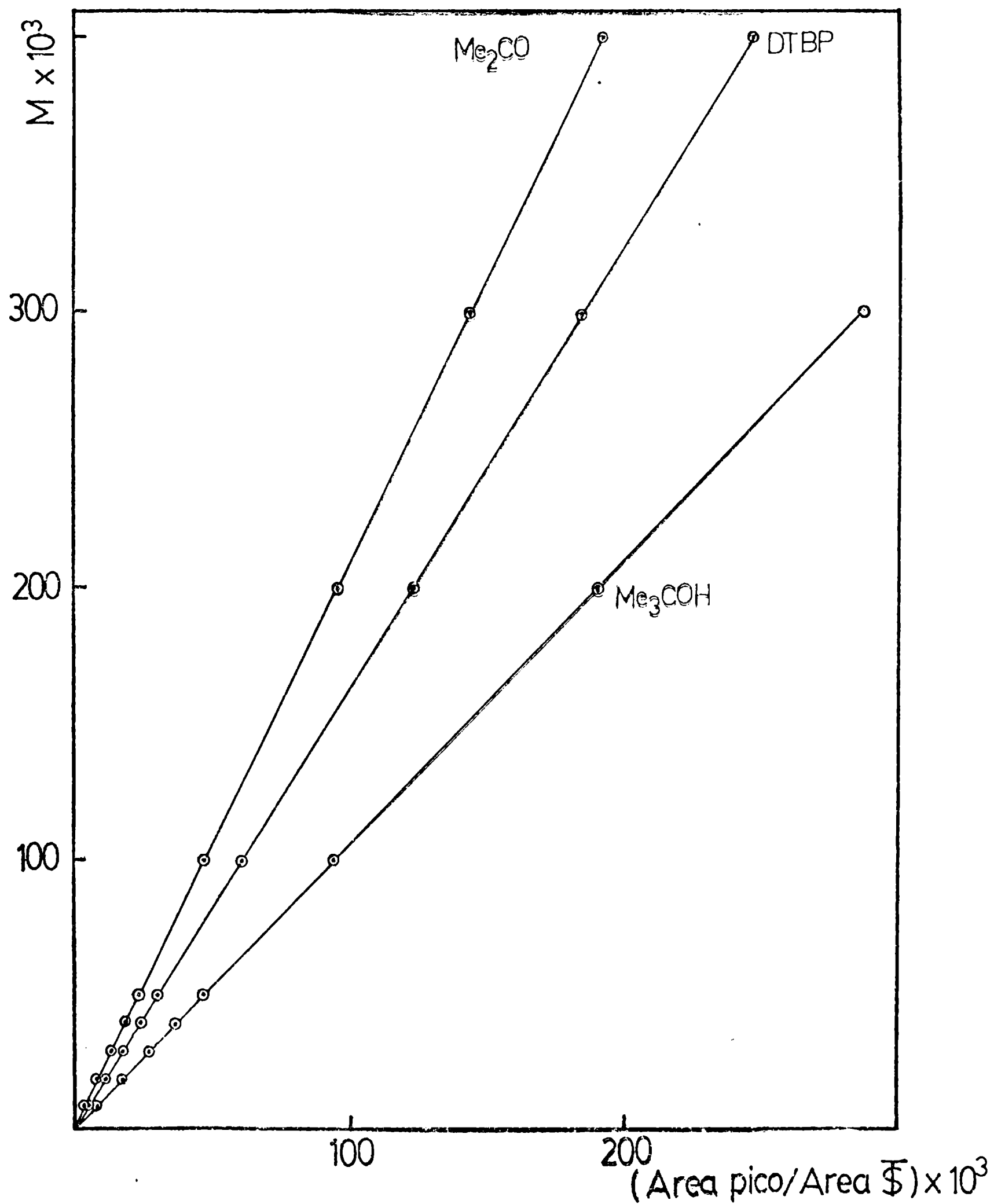


3. APENDICE I ; Técnica empleada en la construcción de las columnas utilizadas en los análisis por cromatografía gaseosa (c.g. y c.g.p.)

Las columnas cromatográficas de partición denominadas R_1 , V_1 y V_2 fueron construidas de acuerdo con la siguiente técnica: una cantidad pesada del material empleado como soporte de la fase estacionaria, fue tamizado hasta obtener las fracciones de granulometría apropiada para el relleno de las columnas de 1/4" ó 1/8" de diámetro externo (60/80 ó 80/100 mesh, respectivamente). El soporte así preparado fue impregnado con la solución de la fase estacionaria en el solvente recomendado¹⁸² para ella, el cual fue luego evaporado ya sea espontáneamente a temperatura ambiente o mediante la aplicación de aire caliente. El material resultante fue nuevamente tamizado, y con él se procedió a rellenar el tubo de acero inoxidable, del diámetro y longitud necesarios, perfectamente limpio y seco, 'vibrando' o golpeando ligeramente la columna a fin de lograr una compactación regular del material.

El acondicionamiento de la columna se realizó instalándola en el horno del cromatógrafo, dejando libre el extremo que se conecta al detector, calentándola en corriente de gas portador por varias horas a una temperatura cercana al límite de operación de la fase estacionaria¹⁸².

F. APENDICE II: Curvas de calibración para el análisis cuantitativo (c.g., ver Ta-
 bla II.1, p. 63) de DTBP, acetona y *ter*-butanol en la descomposición térmica del
 DTBP en solución de benceno, utilizando *n*-heptano como estándar interno (1% P/P)



G. APENDICE III: Preparación de las muestras auténticas de N,N,N',N'-tetrametiloxamida (A-A) y de N,N'-diformil-N,N'-dimetiletildiamina (B-B)

N,N,N',N'-tetrametiloxamida (A-A) :^{84,183a}

Se calentaron a reflujo, durante seis horas, 5 mmoles de oxalato de dietilo y 15 mmoles de dimetilamina (Fluka, 40% en etanol). El material resultante de la reacción se concentró por evaporación, dejándose cristalizar a temperatura ambiente. El sólido obtenido (p.f. 65-70°C, Rto. 32%) se recrystalizó dos veces de ácido acético (hasta punto de fusión constante), p.f. 79,5 °C (lit. 79-80°C ^{183a}, 77-9°C ⁸⁴). El producto fue identificado por espectroscopía de r.m.n. (en acetona-*d*₆ con TMS como estándar externo, δ en ppm 2,9)^{183b}.

N,N'-diformil-N,N'-dimetiletildiamina (B-B) :^{84,183}

Se adicionaron lentamente 15 mmoles de ácido fórmico (98%) a una solución de 5 mmoles de N,N'-dimetiletildiamina (Fluka, prakt.) en tolueno, enfriada en baño de hielo y con agitación magnética. Una vez finalizado el agregado, se conectó una trampa de Dean-Stark y un refrigerante en posición de reflujo, calentándose durante cuatro horas. La mezcla de reacción dió origen a una masa cristalina a temperatura ambiente (p.f. 68-75°C, Rto. 41%). Este material fue recrystalizado dos veces de acetona (hasta punto de fusión constante), p.f. 82,5-83°C (lit. 81-2°C^{183c}, 84°C ⁸⁴). El producto se caracterizó por espectroscopía de r.m.n. (en acetona-*d*₆ con TMS como estándar externo, δ en ppm 2,44 (3H) y 2,59 (3H); 3,08 (2H) y 3,12 (2H); 7,61 (2H)).

H. APENDICE IV : Valores de la relación de constantes de velocidad k_e/k_2 obtenidos aplicando diferentes expresiones cinéticas (ecs. I y II, p. 78) en la descomposición térmica del DTBP en mezclas DMF-benceno

x_{DMF}	$k_e/k_2 \cdot l \cdot mol^{-1}$					
	100,0°C		120,0°C		135,0°C	
	ec. I	ec. II	ec. I	ec. II	ec. I	ec. II
0,03	11,28	11,27	4,70	4,69	2,85	2,83
0,10	6,48	6,46	2,95	2,92	1,79	1,78
0,28	3,65	3,63	1,79	1,78	1,11	1,10
0,46	2,88	2,88	1,45	1,45	0,93	0,93
0,59	2,66	2,66	1,36	1,36	0,86	0,86
0,86	2,43	2,43	1,20	1,20	0,74	0,74
1,00	2,32	2,32	1,20	1,20	0,74	0,74

III. LOS RESULTADOS OBTENIDOS Y

SU INTERPRETACION

A. LA DESCOMPOSICION TERMICA DEL DTBP EN BENCENO

En el estudio de la descomposición térmica del DTBP en solución de benceno, se efectuaron determinaciones de la constante específica de velocidad de descomposición total del peróxido en un ámbito de temperaturas y concentraciones de 90,0° a 135,0°C y de 0,045 a 0,378 M, respectivamente. Se pudo comprobar el cumplimiento de una ley cinética de primer orden con respecto al DTBP, hasta conversiones del mismo comprendidas entre el 70 y 80% (ver por ejemplo Figura II.7, p. 83). En la Tabla III.1 se presentan los valores de k obtenidos en las mencionadas experiencias, incluyéndose los determinados en presencia de ciclohexeno, y los únicos resultados de la misma reacción informados por Huyser⁴¹ y Walling⁴³.

Puede observarse que los valores de k no sólo varían con la temperatura a la cual se llevó a cabo la descomposición, sino que los mismos aumentan con la concentración inicial del peróxido en la solución. Este efecto, si bien relativamente pequeño, puede apreciarse mejor comparando los valores correspondientes a temperaturas inferiores a 120°C, donde las diferencias observadas se encuentran fuera del error experimental de las determinaciones (c.a. 3%). La dependencia del valor de k observado con la concentración inicial del DTBP, no puede ser atribuída a diferencias en la viscosidad de las soluciones utilizadas, pues dicha propiedad no se modifica sustancialmente al variar las condiciones experimentales³⁵. Además, el mencionado efecto desaparece totalmente cuando las experiencias cinéticas se realizaron en presencia de ciclohexeno, el cual es considerado un efectivo atrapador de radicales *ter*-butoxilo^{46,167}. Estos hechos pueden explicarse suponiendo que la variación del valor de k se debe a una descomposición inducida del peróxido donde intervienen los radicales *ter*-butoxilo inicialmente formados.

Por otra parte, desde el punto de vista teórico^{113,124,184}, se espera que los valores de las constantes de velocidad de las reacciones de descomposición unimolecular que dan origen a productos de tipo radical libre, sean si

TABLA III.1 : Valores de la constante de velocidad de descomposición térmica del DTBP (k) en benceno

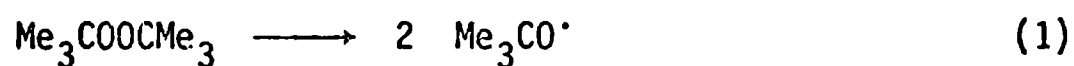
Temp. °C	DTBP M	$k^a \cdot 10^5$ s^{-1}
90,0	0,045	0,042
	0,098	0,048
	0,378	0,054
100,0	0,045	$0,11 \pm 0,01$
	0,045	$0,08 \pm 0,01^b$
	0,098	0,13
	0,098	$0,11 \pm 0,01^b$
	0,378	$0,13 \pm 0,01$
	0,378	$0,08 \pm 0,01^b$
120,0	0,045	$1,27 \pm 0,03$
	0,098	$1,29 \pm 0,02$
	0,098	$1,22 \pm 0,03^b$
	0,213	$1,38 \pm 0,03$
	0,378	$1,30 \pm 0,03$
	0,49	$1,39^c$
	1,49	$1,10 \pm 0,02^d$
135,0	0,045	$7,83 \pm 0,24$
	0,098	$7,67 \pm 0,27$
	0,098	$7,31 \pm 0,20^b$
	0,213	$7,68 \pm 0,40$
	0,213	$7,35 \pm 0,30^b$
	0,378	$7,79 \pm 0,27$
	1,49	$6,19 \pm 0,22^d$

a) Errores expresados como desviaciones medias estándar; b) En presencia de 10% P/P de ciclohexeno; c) Ref. 43; d) Ref. 41.

milares a los encontrados para la misma reacción en fase gaseosa. En lo que respecta a las diferencias entre los valores de k medidos en solución de benceno (ver Tabla III.1), y los correspondientes a la descomposición unimolecular del DTBP (k_1) determinados en fase gaseosa (ver Tabla I.1, p.8), se puede observar que aquellos resultan ser mucho mayores de lo que podría esperarse para el caso de que no existiera una reacción de descomposición inducida¹⁸⁴, hecho que confirma la suposición anteriormente efectuada. Por lo tanto, dicha reacción debe tenerse en cuenta en los mecanismos propuestos de la descomposición del DTBP en benceno (ver Introducción p.15), al menos en el ámbito de concentración y temperaturas estudiadas en este trabajo.

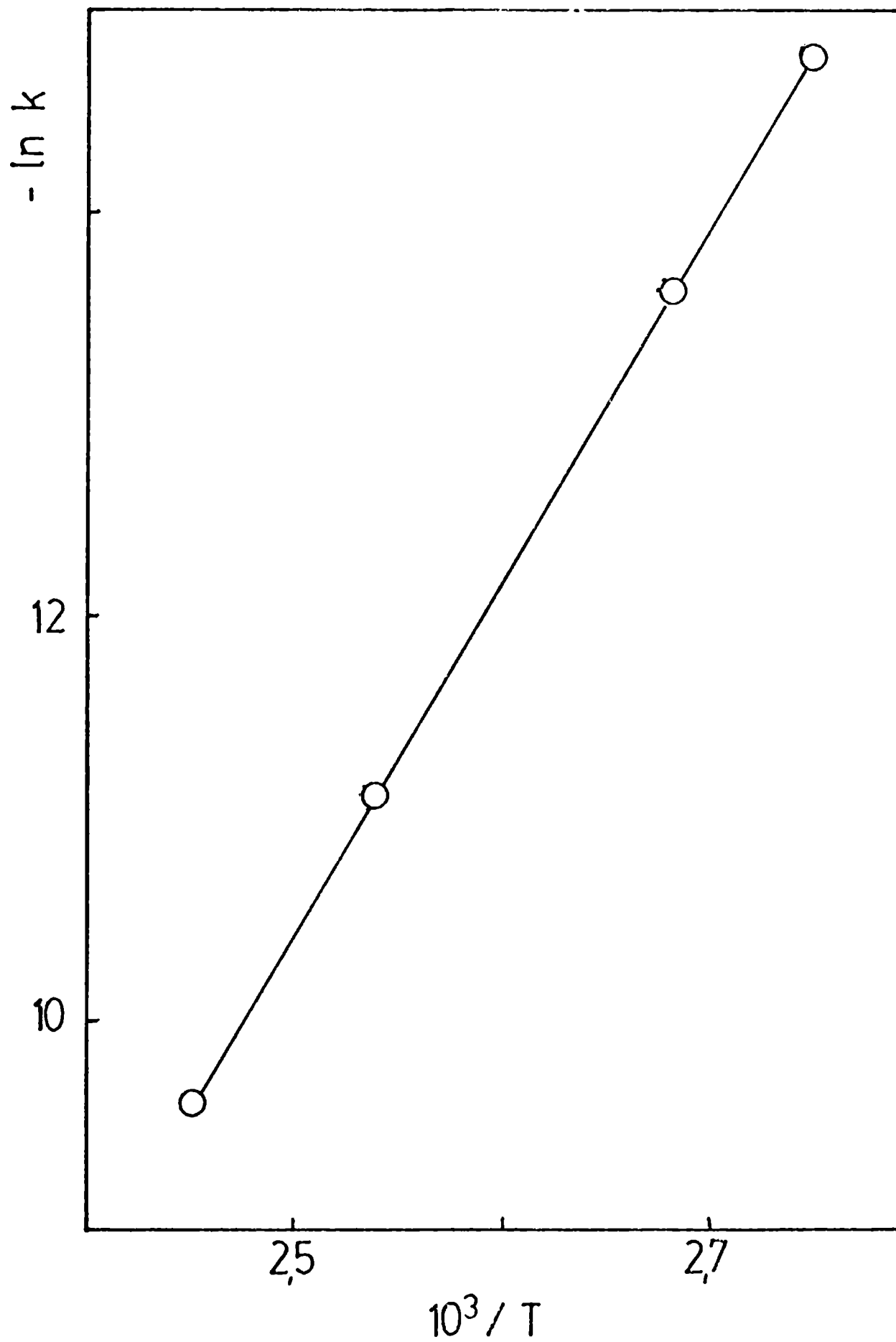
La determinación de la influencia de la temperatura sobre el valor de k , permitió calcular la energía de activación ($E_a = 36,0 \pm 1,1$ kcal/mol) y el logaritmo del factor pre-exponencial ($\log A = 14,9 \pm 1,9$) de la reacción de descomposición total del DTBP. En la Figura III.1 se muestra la representación gráfica de la ecuación de Arrhenius correspondiente, indicándose la recta que resulta de aplicar a los datos obtenidos el método de los cuadrados mínimos.

Si se consideran únicamente los valores de k determinados en solución de benceno con agregado de ciclohexeno (ver Tabla III.1), se obtiene un valor de E_a de 36,1 kcal/mol y de $\log A$ de 15,2 ($\Delta H_{125^\circ\text{C}}^\ddagger = 36,1 \pm 0,1$ kcal/mol y $\Delta S_{125^\circ\text{C}}^\ddagger = 8,6 \pm 0,4$ u.e.). Estos resultados son prácticamente coincidentes con los obtenidos utilizando la totalidad de los valores de k de la Tabla III.1. Este hecho permite concluir que si bien debe postularse en el mecanismo de la reacción en solución de benceno, una etapa de descomposición inducida del DTBP por radicales *ter*-butoxilo, los valores de los parámetros de activación obtenidos en este trabajo pueden identificarse con los de la homólisis unimolecular del DTBP.



Esta conclusión no es aplicable, en general, a determinaciones realizadas en otros solventes (por ejemplo, los estudiados en la referencia 41), principalmente cuando se emplean concentraciones mayores de peróxido, en cuyo caso las constantes de velocidad de descomposición y parámetros de activación derivados de las mismas podrían estar afectados de importantes errores debido a la mencionada reacción.

FIGURA III.1 : Representación de la ecuación de Arrhenius correspondiente a la descomposición térmica del DTBP en benceno



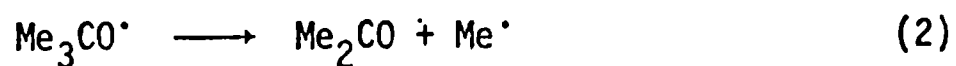
En la Tabla III.2 se muestran los resultados obtenidos correspondientes al análisis de los productos principales de la descomposición del DTBP en benceno, en experiencias cinéticas a diferentes temperaturas y concentraciones iniciales de peróxido.

TABLA III.2 : Productos principales de la descomposición térmica del DTBP en benceno

Temp. °C	DTBP M	ACETONA ^a %	<i>ter</i> -BUTANOL ^a %	TOLUENO ^b %
90,0	0,045	170,0	4,0	25,3
	0,098	169,4	5,1	30,1
	0,378	173,2	12,0	29,7
100,0	0,045	175,2	3,1	30,0
	0,098	175,6	4,0	32,0
	0,213	175,0	6,2	31,0
	0,378	174,0	8,5	31,2
120,0	0,045	178,0	2,5	32,1
	0,098	177,0	3,5	30,9
	0,213	177,0	4,5	31,5
	0,378	178,0	6,3	29,8
135,0	0,045	180,0	1,9	30,0
	0,098 ^c	142,0	3,0	31,2
	0,098	188,0	2,4	31,6
	0,213	187,0	3,3	32,8
	0,378	179,0	5,0	30,8

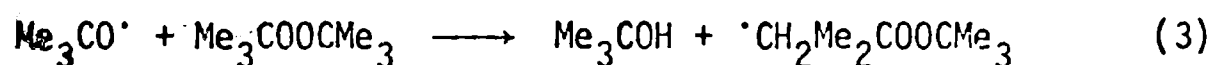
a) Rendimientos respecto del peróxido descompuesto; b) Rendimiento respecto de la acetona formada; c) Datos de Ref. 68

Se puede observar que la cantidad de acetona formada resulta prácticamente independiente de la concentración inicial de DTBP, hecho que sugiere que la única reacción de formación de este producto es la de descomposición de los radicales *ter*-butoxilo (ec. 2), inicialmente formados (ec.1),

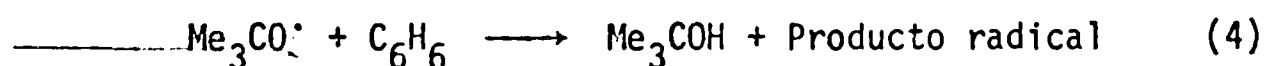


Además, el aumento del rendimiento de esta sustancia con la temperatura de reacción se debe a que la reacción de β -escisión (ec.2) posee una energía de activación mayor que la de extracción de átomos de hidrógeno por este radical.

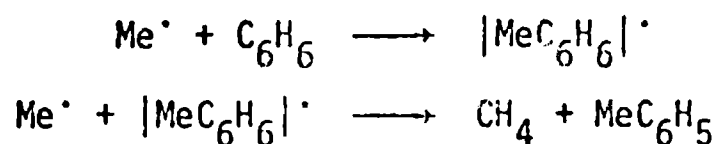
La cantidad de alcohol *ter*-butílico es relativamente pequeña comparada con la de acetona, pudiéndose señalar que su rendimiento depende de la concentración inicial de DTBP, a diferencia de lo informado por Walling (*"The induced decomposition seems unlikely, since there is no dependence of alcohol yield on initial peroxide concentration"*)*⁴³. Los resultados de este trabajo demuestran que, al menos en parte, el *ter*-butanol proviene de una reacción de extracción de átomos de hidrógeno del peróxido por radicales *ter*-butoxilo,



En lo referente a la posibilidad que el alcohol *ter*-butílico resulte también de la interacción de los radicales *ter*-butoxilo con el benceno, ha sido demostrado que los mismos reaccionan con este solvente mediante una reacción de extracción de átomos de hidrógeno⁶⁸,



El rendimiento de tolueno, el cual resulta de la reacción de los radicales metilo, originados según ec.2, con alguna especie radical derivada del benceno⁶⁸,



es prácticamente constante y comprendido entre el 25 y 35 % de la acetona formada. El metano observado, analizado sólo cualitativamente, confirma las reacciones anteriores.

* En inglés

No se pudo constatar la presencia de óxido de isobutileno entre los productos de la reacción en benceno, a diferencia de lo que puede deducirse de lo informado por Walling ("...using isobutylene oxide yields as a measure of induced decomposition.")* ⁴⁶. Según este autor, podría esperarse alrededor de un 5 % del mencionado producto en la descomposición térmica de una solución 2 M de DTBP en benceno. Probablemente, los radicales formados en la reacción representada por la ec.3 no formen efectivamente este producto, en forma análoga a lo que ocurre en la descomposición del peróxido en fase gaseosa (ver ecs. 9 y 11 de la Introducción); o bien, que la cantidad formada de aquella sustancia, en las condiciones experimentales de este estudio (con menores concentraciones que en el trabajo de Walling⁴⁶), resulta pequeña para su detección por medio de la técnica analítica empleada. Tampoco se ha observado la presencia de etil metil cetona ó de *ter*-butil metil éter (ecs. 4, 5, 9 y 13 de la Introducción) entre los productos de la reacción, Además, el hecho que el *ter*-butanol y la acetona dan cuenta del 80-90 % del peróxido descompuesto podría ser indicativo de la incorporación de radicales *ter*-butoxilo en algunos productos no identificados de la reacción⁶⁸.

Si se tienen en cuenta las reacciones representadas por las ecs. 1, 2, 3 y 4, resulta la expresión (ver Parte Experimental p. 77),

$$\frac{|\text{Me}_3\text{COH}|_t}{|\text{Me}_2\text{CO}|_t} = k_4/k_2 \cdot |\text{C}_6\text{H}_6| + k_3/k_2 \cdot |\text{DTBP}| \quad (\text{III.1})$$

En la Figura III.2 se han efectuado las representaciones gráficas correspondientes al cociente $|\text{Me}_3\text{COH}|_t / |\text{Me}_2\text{CO}|_t$ en función de la concentración inicial del peróxido, a cada una de las temperaturas de trabajo.

* En inglés

FIGURA III.2 : Representación de la relación $|\text{Me}_3\text{COH}|_t / |\text{Me}_2\text{CO}|_t$ en función de $|\text{DTBP}|$ en la descomposición térmica del DTBP en benceno, a distintas temperaturas

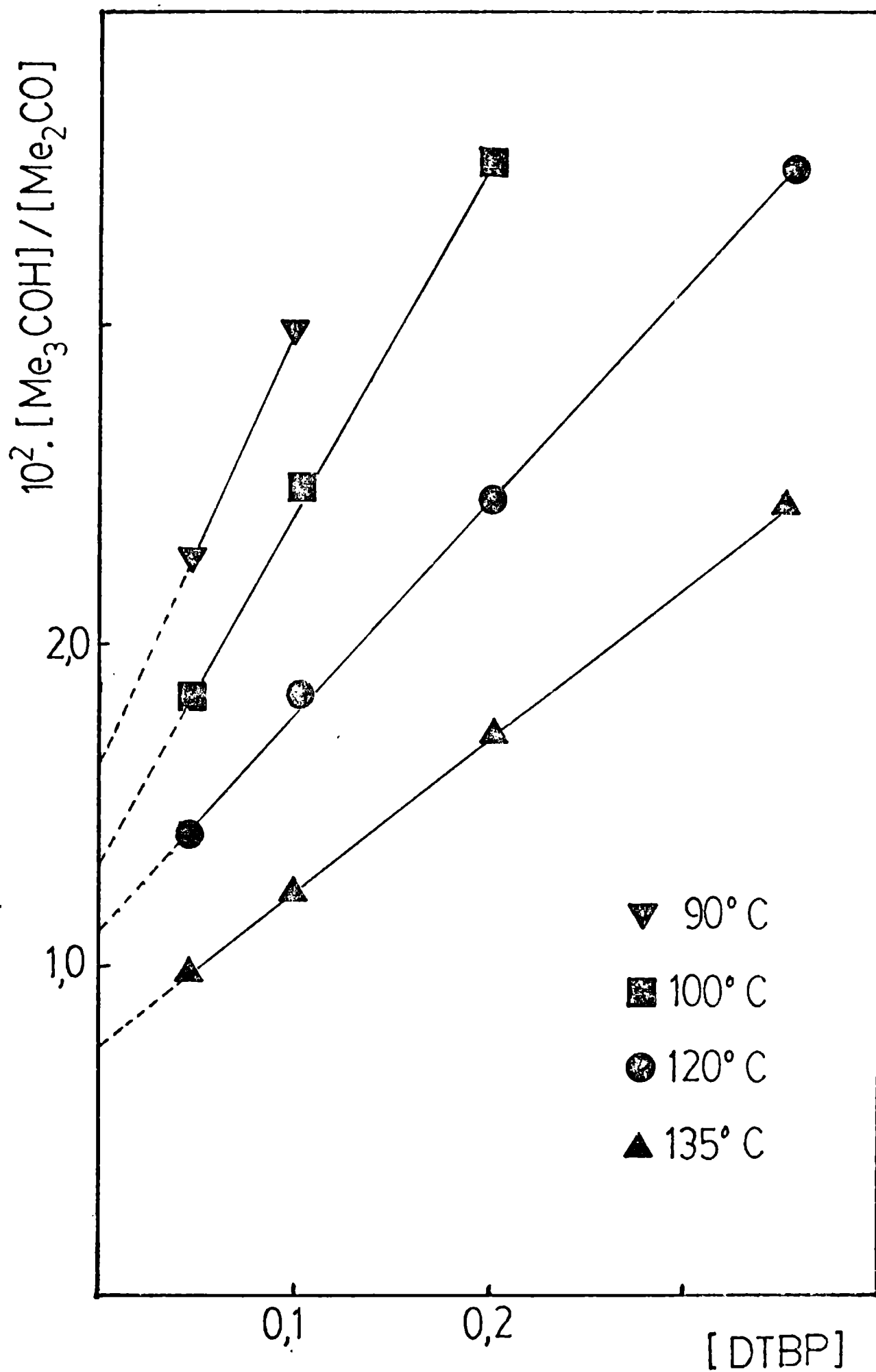
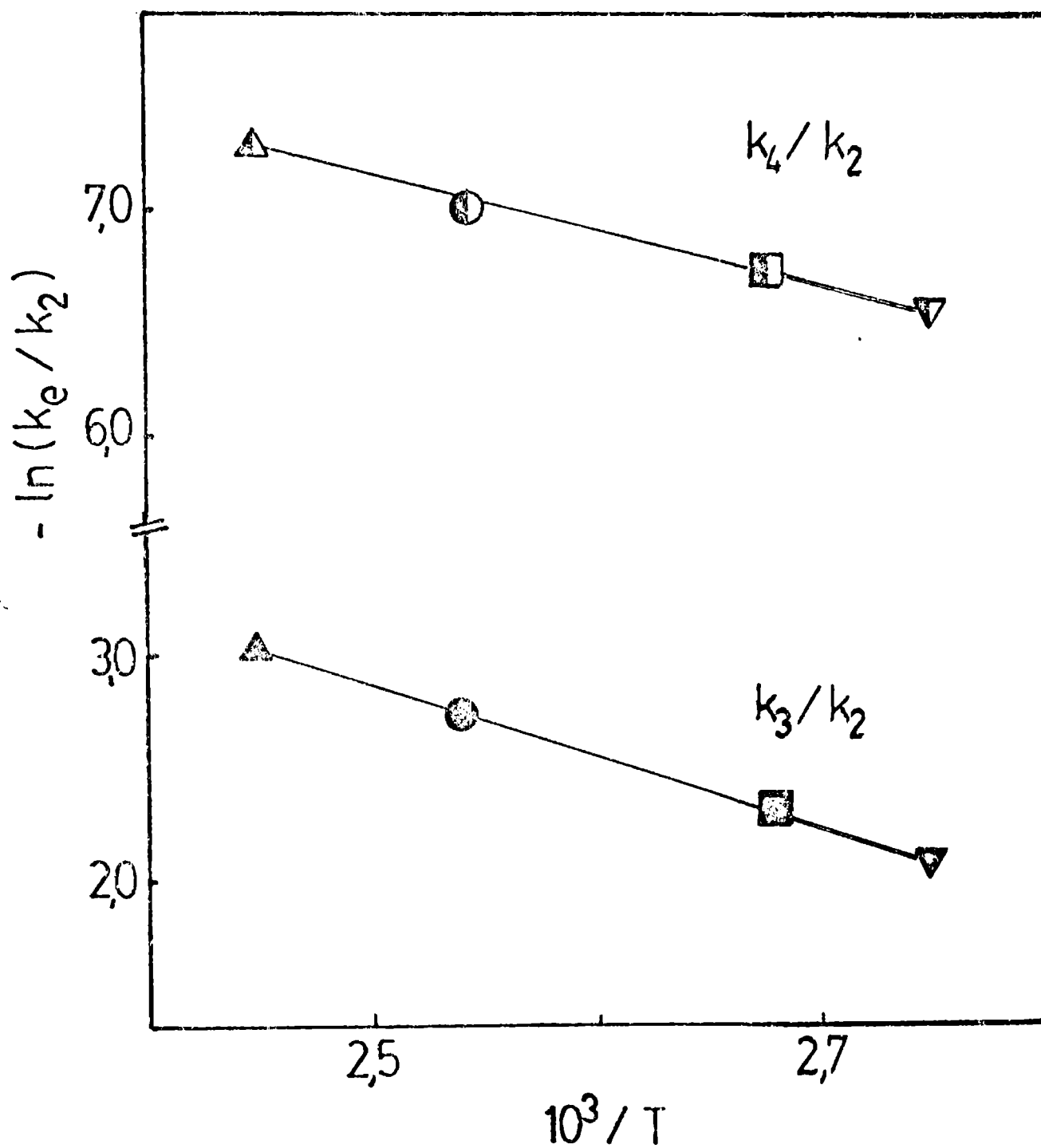


FIGURA III. 3 : Representación de la ecuación de Arrhenius correspondiente a las relaciones de constantes de velocidad k_3/k_2 y k_4/k_2 en la descomposición térmica del DTBP en benceno.



Puede comprobarse que la expresión (III.1) se cumple satisfactoriamente, pudiéndose determinar de la ordenada en el origen el valor de la relación de constantes de velocidad k_4/k_2 , y de la pendiente de la recta el de k_3/k_2 . La dependencia de estos valores con la temperatura, por aplicación de la ecuación de Arrhenius (Figura III.3), permitió calcular los valores de las diferencias de energías de activación E_4-E_2 y E_3-E_2 (-4,0 y -5,9 kcal/mol, respectivamente), y de los cocientes de factores pre-exponenciales A_4/A_2 y A_3/A_2 ($4,0 \cdot 10^{-5}$ y $4,5 \cdot 10^{-5} \text{ l.mol}^{-1}$, respectivamente).

Con respecto al valor de la constante de velocidad de descomposición del radical *ter*-butoxilo (k_2), necesario para calcular los correspondientes valores de k_4 y k_3 , debe destacarse que los resultados obtenidos en la fase gaseosa son poco concordantes entre sí, los cuales se indican en la Tabla III.3.

TABLA III.3 : Parámetros de Arrhenius correspondientes a k_2 determinados en la fase gaseosa.

$\log A_2$	E_2 kcal/mol	Referencia
9,7	13,2	7
11,2	11,0	24
13,71	17,0	4
-	11,2	23
10,17	9	21
14,7	22,8	188
13,5	16,5	189
14,1 ^a	15,3 ^a	202

a) Valores recomendados por S.Benson²⁰²

Los valores de k_2 en solución, a una dada temperatura, pueden ser diferentes a los correspondientes en la fase gaseosa, ya que en general se acepta que el complejo activado de la reacción de β -escisión del radical *ter*-butoxilo se encuentra fuertemente solvatado, principalmente en el caso de solventes polares o polarizables^{174, 173}. Al respecto, Ingold y colaboradores¹⁸⁵ han

efectuado una estimación del valor de k_2 aplicable a solventes poco asociados, como el tetracloruro de carbono ó 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoretano, el cual está dado por la siguiente expresión

$$k_2 (s^{-1}) = 3,4 \cdot 10^{12} \exp (-13900/RT) \quad (III.2)$$

Si se considera el valor de E_2 incluido en la expresión anterior, se pueden estimar para E_3 y E_4 valores de 8 y 10 kcal/mol, respectivamente. Si bien el valor de E_4 así calculado, es comparable con el dato proveniente de cálculos teóricos de energías de activación de reacciones de extracción de átomos de hidrógeno en la fase gaseosa en el benceno por radicales *ter*-butoxilo (13,7; 11,5 y 13,1 kcal/mol)¹⁸⁶, el mismo resulta menor, tal como en general se espera para las reacciones de extracción de átomos de hidrógeno por radicales alcoxilo en solución^{83, 134, 174}.

En definitiva, se puede concluir que los radicales *ter*-butoxilo producidos térmicamente a partir del DTBP en solución de benceno, extraen átomos de hidrógeno tanto de las moléculas del peróxido como del benceno, informándose los correspondientes parámetros de Arrhenius; la primera reacción (eq.3) puede identificarse con la denominada reacción de descomposición inducida del DTBP.

B. LA DESCOMPOSICION TERMICA DEL DTBP EN PERFLUORMETILCICLOHEXANO (PFMC)

En el estudio de la descomposición térmica del DTBP en PFMC, en un ámbito de concentraciones y temperaturas de 0,090 a 0,351, y de 100,0 a 135,0°C, respectivamente, se ha podido comprobar el cumplimiento de una ley cinética de primer orden con respecto al peróxido, hasta conversiones del mismo del 80% (ver por ejemplo Figura II.8 ,p.85). En la Tabla III.4 se presentan los valores de la constante específica de velocidad de descomposición del DTBP (k) en las experiencias realizadas.

TABLA III.4: Valores de la constante de velocidad de descomposición térmica del DTBP (k) en PFMC.

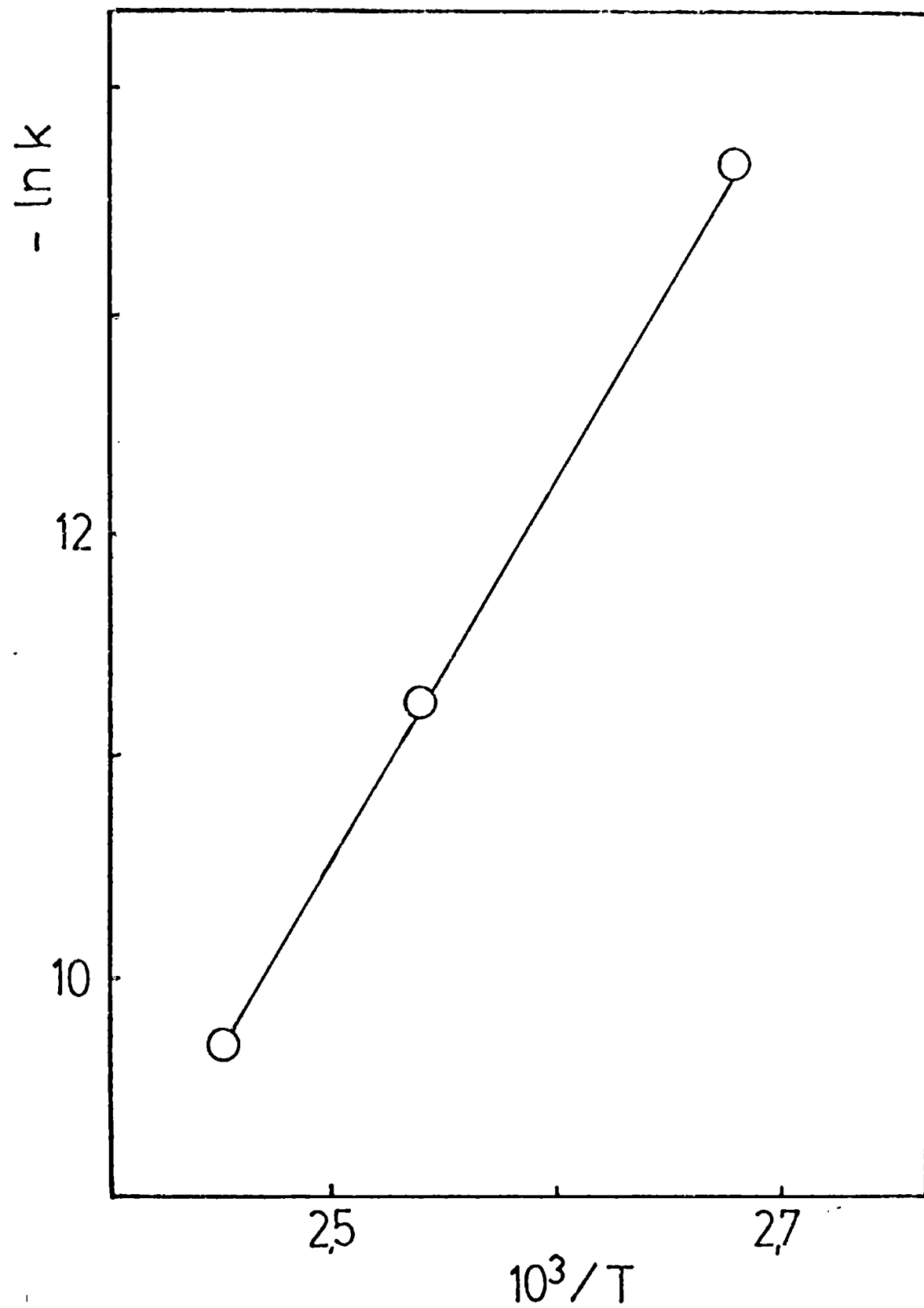
Temp. °C	DTBP M	$k^a \cdot 10^5$ s^{-1}
100,0	0,090	0,12 ± 0,03
	0,177	0,13 ± 0,02
	0,351	0,13 ± 0,02
120,0	0,090	1,27 ± 0,04
	0,177	1,27 ± 0,05
	0,351	1,24 ± 0,04
135,0	0,090	6,34 ± 0,25
	0,177	5,99 ± 0,30
	0,351	6,58 ± 0,27

a) Errores expresados como desviaciones medias estándar

A diferencia de las determinaciones efectuadas en benceno (ver Tabla III.1, p. 93), en este solvente no se ha podido observar un efecto significativo de la variación de la concentración inicial del DTBP en los valores de k . (No se han efectuado experiencias en presencia de ciclohexeno ó estireno, sustancias consideradas eficientes atrapadores de radicales libres, dado que los mismos son prácticamente inmiscibles en PFMC).

La dependencia de los valores de k con la temperatura, evaluada por aplicación de la ecuación de Arrhenius (Figura III.4), permitió determinar los valores correspondientes a la energía de activación ($E_a = 34,5 \pm 0,5$ kcal/mol) y del logaritmo del factor pre-exponencial ($\log A = 14,3 \pm 1,3$) de la descomposición del DTBP en PFMC ($\Delta H_{125^\circ C}^\ddagger = 33,7 \pm 0,5$ kcal/mol y $\Delta S_{125^\circ C}^\ddagger = 4,5 \pm 0,4$ u.e.). Teniendo en cuenta las consideraciones efectuadas en el análisis de los resultados obtenidos en benceno, los valores de los parámetros de activación de la descomposición del DTBP observados en PFMC pueden ser considerados los correspondientes a la homólisis unimolecular (ec.1).

FIGURA III.4 : Representación de la ecuación de Arrhenius correspondiente a la descomposición térmica del DTBP en PFMC



En la Tabla III.5 se presentan los rendimientos correspondientes al alcohol *ter*-butílico, acetona y óxido de isobutileno, productos principales de la descomposición térmica del DTBP en PFMC.

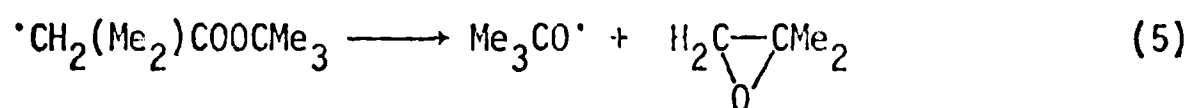
TABLA III. 5 : Productos principales de la descomposición térmica del DTBP en PFMC.

Temp.	DTBP	ACETONA ^a	OXIDO DE ISOBUTILENO ^a	<i>ter</i> -BUTANOL ^a
°C	M	%	%	%
100,0	0,090	81,0	88,4	0,8
	0,177	83,0	86,5	1,5
	0,351	83,0	87,9	2,7
120,0	0,090	84,2	87,8	0,5
	0,177	84,9	88,8	1,1
	0,351	84,5	87,3	1,9
135,0	0,090	85,2	88,2	0,3
	0,177	86,0	86,3	0,7
	0,351	86,0	89,3	1,5

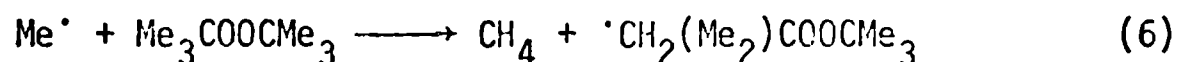
a) Rendimientos respecto del peróxido descompuesto

Puede observarse que la cantidad de acetona formada es prácticamente independiente de la concentración inicial del peróxido y aumenta con la temperatura, tal como ocurre también en solución de benceno. Por consiguiente, la reacción que da origen a este producto es la β -escisión del radical *ter*-butoxilo (ec.2). El rendimiento relativamente bajo de *ter*-butanol, comparado con el de óxido de isobutileno, proveniente de una reacción de extracción de átomos de hidrógeno por los radicales *ter*-butoxilo del DTBP o menos probablemente de algún producto de reacción (ya que las moléculas del solvente carecen de átomos de hidrógeno), muestra un pequeño aumento con la concentración de DTBP. Estos hechos demuestran la existencia de una descomposición inducida del DTBP por radicales *ter*-butoxilo (ec.3) en la reacción en PFMC.

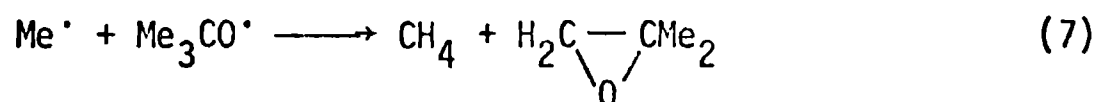
En PFMC se puede suponer que el óxido de isobutileno se forma tanto por la descomposición del radical derivado del peróxido:



originado por extracción de átomos de hidrógeno por radicales *ter*-butoxilo y metilo (ecs. 3 y 6, respectivamente),



como por la reacción entre radicales metilo y *ter*-butoxilo (ec.7)



Esta última reacción, propuesta en la descomposición del DTBP en fase gaseosa²¹, justifica el elevado rendimiento observado de óxido de isobutileno en PFMC, la menor proporción de acetona formada comparada con la determinada en benceno, y la presencia de metano entre los productos de la reacción. Es de destacar, que si todo el óxido de isobutileno proviniera únicamente de la reacción representada por la ec. 5, la constante de velocidad de descomposición del DTBP (k) tendría que ser mucho mayor, debido a la reacción inducida (ec.3), tal como efectivamente se ha encontrado en la termólisis del DTBP como líquido puro²⁸.

Es importante aclarar, que en PFMC no se han encontrado evidencias de la presencia de etil metil cetona o de *ter*-butil metil éter entre los productos de la reacción, hecho que permite descartar en el mecanismo las reacciones representadas por las ecs.9 y 13 indicadas en la Introducción.

De acuerdo con el esquema de reacciones presentado (ecs. 1,2 y 3) en el mecanismo de la descomposición del DTBP en PFMC, se debe cumplir la expresión (ver Parte Experimental p. 77),

$$\frac{|\text{Me}_3\text{COH}|_t}{|\text{Me}_2\text{CO}|_t} = k_3/k_2 |\text{DTBP}| \quad (\text{III.3})$$

si la única fuente de alcohol *ter*-butílico en el sistema es la reacción de descomposición inducida del peróxido por radicales *ter*-butoxilo (ec.3). En la Figura III.5 se puede observar que los datos experimentales corresponden satisfactoriamente con la expresión (III.3) hecho que permite descartar la posibilidad

FIGURA III.5 : Representación de la relación $\frac{[Me_3COH]_t}{[Me_2CO]_t}$ en función de $[DTBP]$ en la descomposición térmica del DTBP en PFMC, a distintas temperaturas.

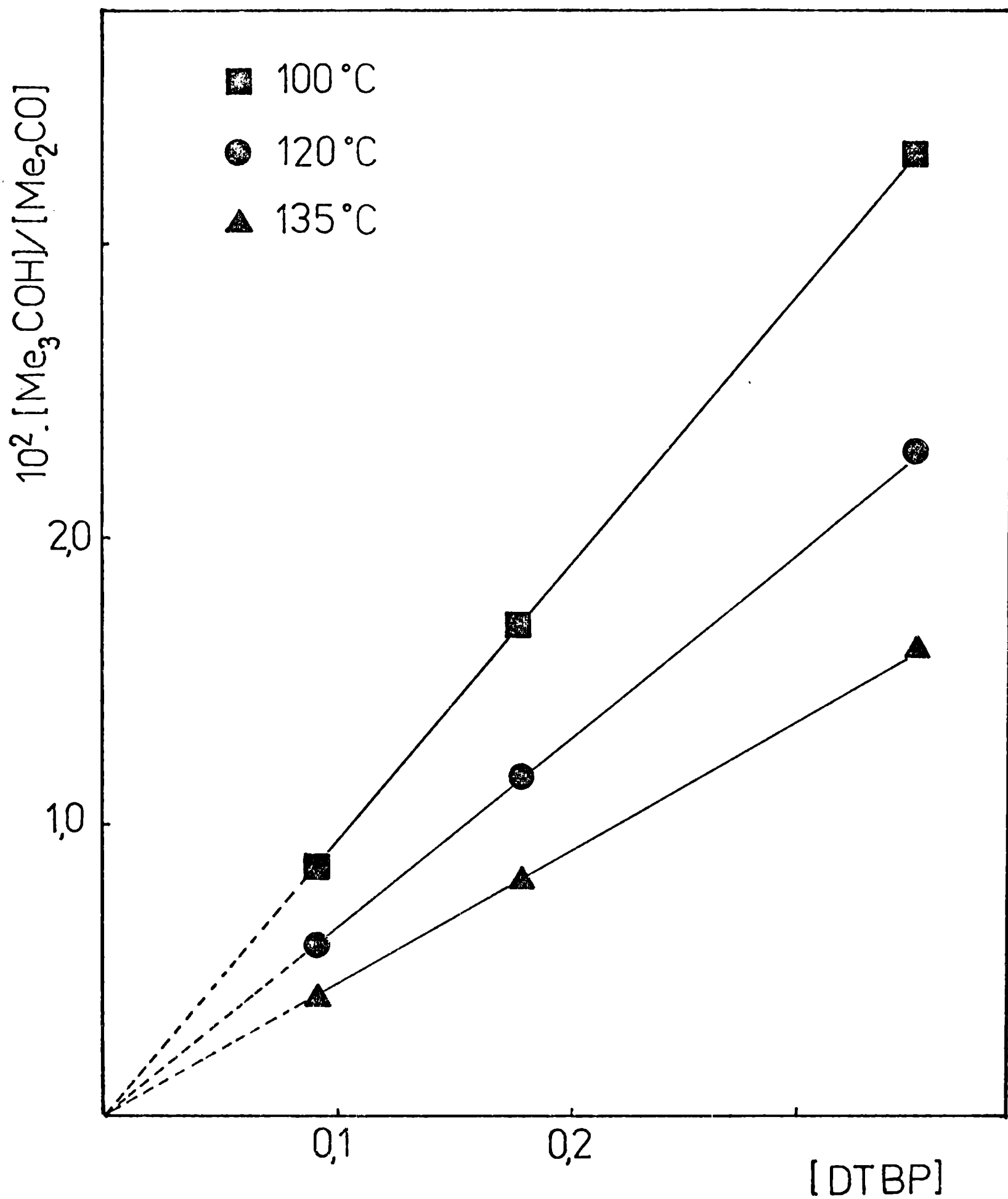
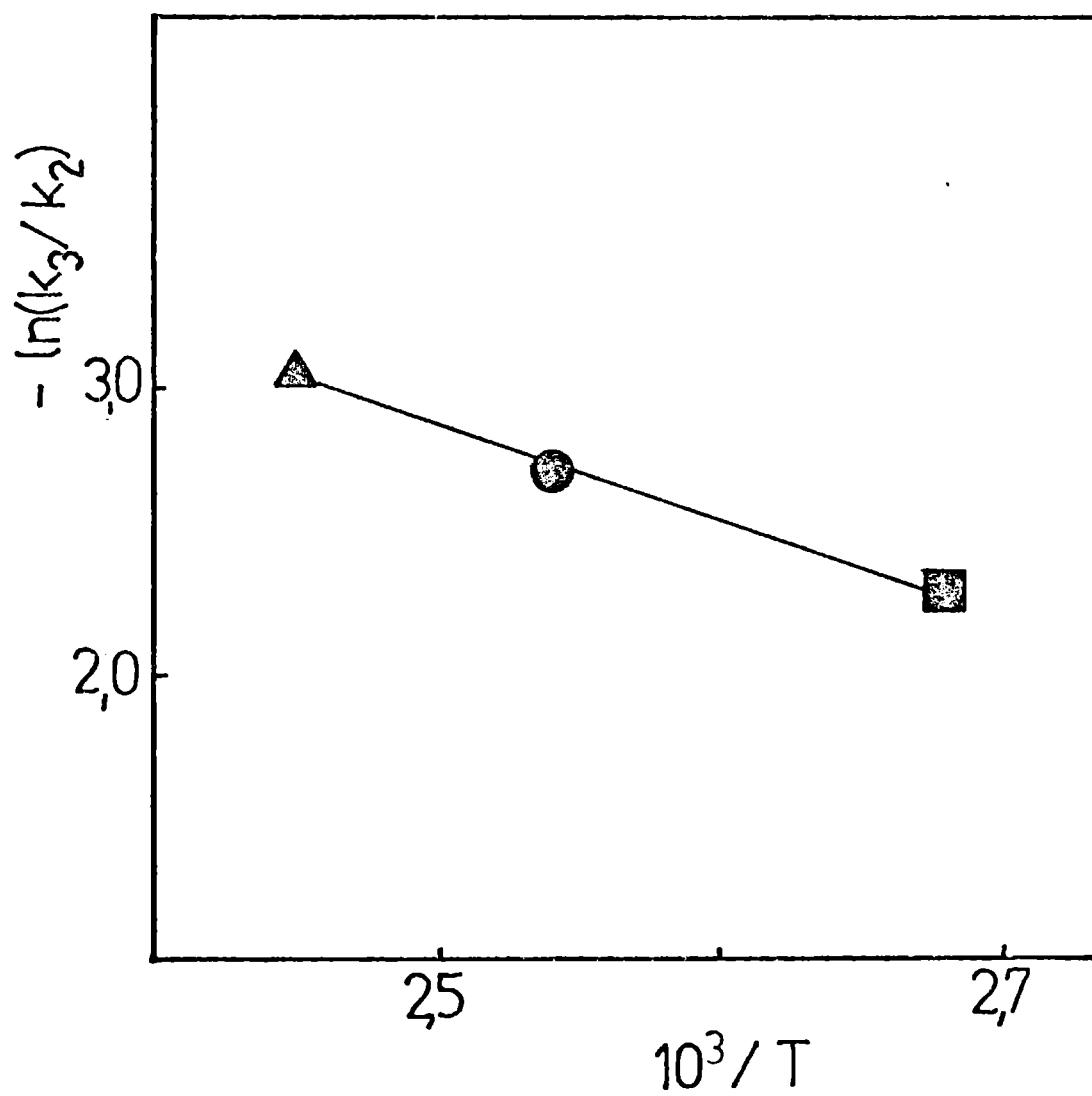
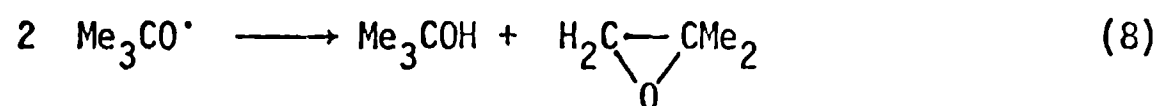


FIGURA III.6 : Representación de la ecuación de Arrhenius correspondiente a la relación de constantes de velocidad k_3/k_2 en la descomposición térmica del DTBP en PFMC



que el *ter*-butanol provenga de la extracción de átomos de hidrógeno de un producto de reacción, o bien de la "dismutación"* entre dos radicales *ter*-butoxilo,



En consecuencia, las pendientes de las rectas representadas en la Figura III.5 permiten obtener los valores del cociente de constantes de velocidad k_3/k_2 , a las diferentes temperaturas investigadas. La representación de la ecuación de Arrhenius correspondiente (Figura III.6) permitió determinar el valor de la diferencia de energías de activación E_3-E_2 (-6,1 kcal/mol) y de la relación de factores pre-exponenciales A_3/A_2 ($4,2 \cdot 10^{-5} \text{ l.mol}^{-1}$).

Si bien los valores obtenidos de los parámetros cinéticos de la relación k_3/k_2 en solución de benceno y PFMC son prácticamente coincidentes, se debe tener presente que en este tipo de reacciones homolíticas pueden existir diferencias debidas a efectos del solvente^{167, 173, 174}.

Se puede concluir que en la descomposición térmica del DTBP en PFMC (0,090-0,351 M) tiene lugar una descomposición inducida del peróxido (ec.3) de manera análoga a lo que ocurre en benceno, si bien la misma no pudo ser constatada por medio del análisis de los valores determinados de k . Además, la presencia de óxido de isobutileno entre los productos de la reacción de termólisis del DTBP no puede ser considerada una prueba irrefutable de la existencia de una descomposición inducida del mismo, tal como ha sido sugerido en la bibliografía ("*...using isobutylene oxide yields as a measure of induced decomposition.*")†⁴⁶

* En inglés "disproportionation"

† En inglés

C. LA DESCOMPOSICION TERMICA DEL DTBP EN N,N-DIMETILFORMAMIDA (DMF)

En la descomposición del DTBP en solución de DMF, en un ámbito de temperaturas y concentraciones de 100,0 a 135,0°C y de 0,040 a 0,200 M, respectivamente, se ha podido constatar el cumplimiento de una ley cinética de primer orden con respecto al peróxido, hasta conversiones del mismo del 90% (ver por ejemplo Figura II.9 p. 87 Parte Experimental). En la Tabla III.6 se presentan los valores de la constante específica de velocidad total (k), los cuales prácticamente no dependen de la concentración inicial del peróxido, ni de la presencia de ciclohexeno en la solución.

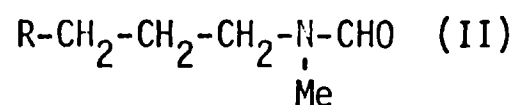
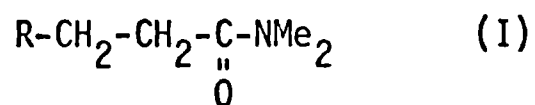
TABLA III.6: Valores de la constante de velocidad de descomposición térmica del DTBP (k) en DMF

Temp. °C	DTBP M	$k^a \cdot 10^5$ s^{-1}
100,0	0,041	0,20 ± 0,01
	0,104	0,21 ± 0,01
	0,178	0,20 ± 0,01
120,0	0,041	2,02 ± 0,06
	0,098	1,89 ± 0,05
	0,098	1,87 ± 0,05 ^b
	0,178	1,98 ± 0,04
	0,200	1,99 ± 0,04 ^b
135,0	0,040	11,00 ± 0,08
	0,132	11,09 ± 0,10
	0,178	10,80 ± 0,10

a) Errores expresados como desviaciones medias estándar; b) En presencia de 10% P/P ciclohexeno.

Es importante destacar, que la DMF y algunas olefinas reaccionan⁸⁵ en presencia de 'iniciadores' (DTBP o peróxido de di-cumilo) originando mezclas de los

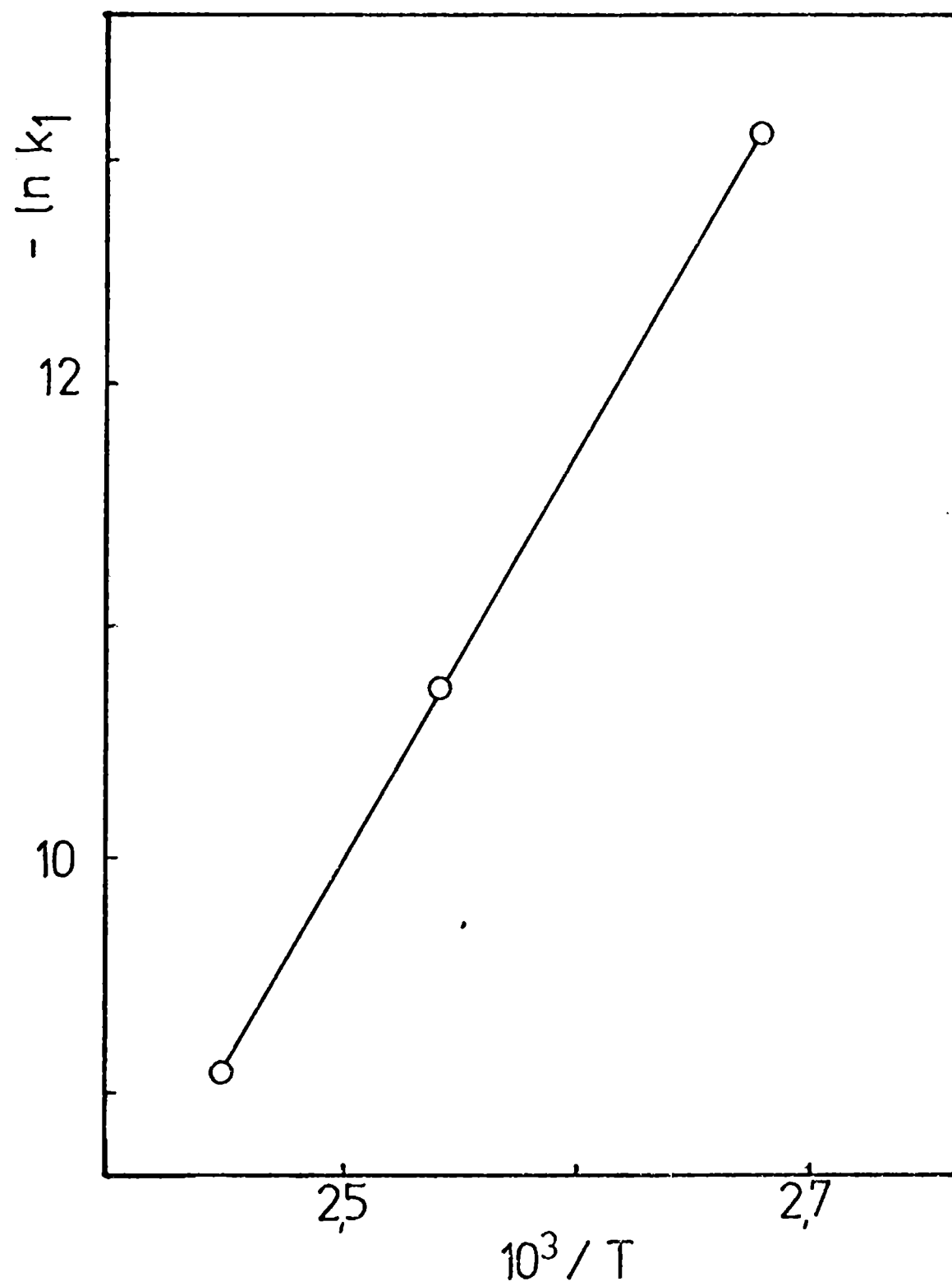
compuestos de adición I y II,



los cuales se forman, probablemente, por un mecanismo donde intervienen radicales libres derivados de la amida. Por lo tanto, el ciclohexeno presente en algunas experiencias llevadas a cabo en solución de DMF, no sólo inhibiría las posibles reacciones de descomposición inducida del DTBP por radicales *ter*-butilo, tal como ocurre en solución de benceno, sino también por radicales derivados de la amida. Puede concluirse entonces, que los valores de k determinados en medios que contienen DMF, corresponden a la constante específica de velocidad de descomposición unimolecular del DTBP (ec.1).

La dependencia con la temperatura de los valores de k_1 , evaluada por medio de la aplicación de la ecuación de Arrhenius (Figura III.7), permitió determinar la energía de activación ($E_a = 34,2 \pm 0,3$ kcal/mol) y el logaritmo del factor pre-exponencial ($\log A = 14,8 \pm 1,0$) de la descomposición unimolecular del DTBP ($\Delta H_{125^\circ\text{C}}^\# = 33,4 \pm 0,3$ kcal/mol y $\Delta S_{125^\circ\text{C}}^\# = 4,9 \pm 0,2$ u.e)

FIGURA III.7 : Representación de la ecuación de Arrhenius correspondiente a la descomposición térmica del DTBP en DMF



En lo que respecta a los productos de la descomposición térmica del DTBP en solución de DMF, en la Tabla III.7 se indican los rendimientos correspondientes a acetona, *ter*-butanol, N,N,N',N'-tetrametiloxamida (A-A), N,N'-diformil-N,N'-dimetiletildiamina (B-B) y dimetilamida del ácido N-formil-N-metilaminoacético (A-B).

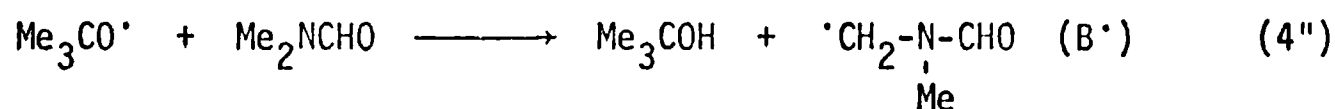
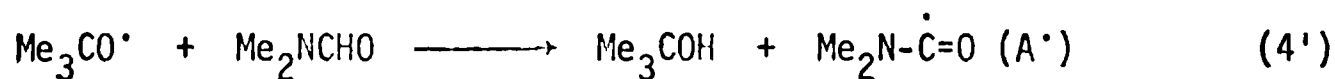
TABLA III.7: Productos principales de la descomposición térmica del DTBP en DMF

Temp. °C	DTBP M	ACETONA % ^a	<i>ter</i> -BUTANOL % ^a	A-A ^b % ^a	B-B ^c % ^a	A-B ^d % ^a	∑ ^e % ^a
100,0	0,041	7,0	193,0	0,6	79,5	16,5	96,6
	0,104	7,0	193,2	0,7	79,3	16,6	96,6
	0,178	7,0	193,2	0,9	79,0	16,7	96,6
120,0	0,041	12,8	187,2	1,2	70,7	21,7	93,6
	0,098	12,8	187,4	1,5	70,3	21,9	93,7
	0,178	13,0	187,2	1,9	68,5	23,1	93,5
135,0	0,040	20,2	180,0	1,9	62,4	25,8	90,1
	0,132	19,8	180,0	2,1	61,9	26,0	90,0
	0,178	19,8	180,2	2,8	60,6	26,6	90,0

a) Rendimientos respecto del peróxido descompuesto ; b) N,N,N',N'-tetrametiloxamida ; c) N,N'-diformil-N,N'-dimetiletildiamina; d) dimetilamida del ácido N-formil-N-metilaminoacético; e) Sumatoria de los rendimientos de los productos A-A, B-B y A-B.

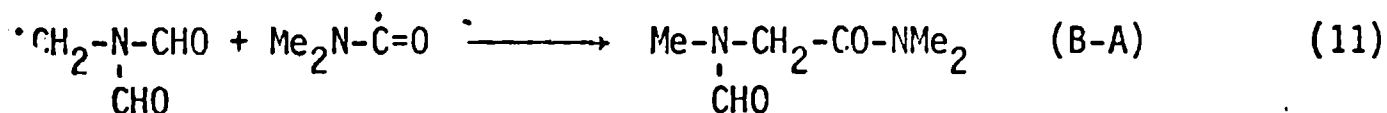
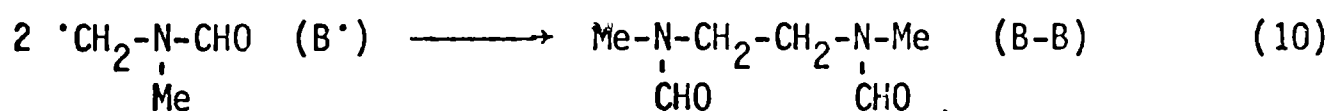
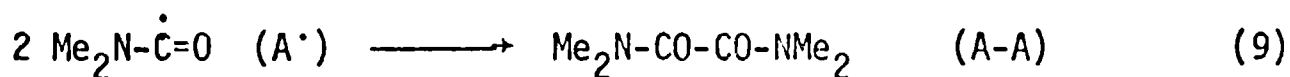
Puede observarse que, a una misma temperatura, los rendimientos de los diferentes productos resultan independientes de la concentración inicial de DTBP en la solución, hecho que confirma la ausencia de reacciones de descomposición inducida del peróxido donde intervienen, ya sea radicales *ter*-butoxilo (ec. 3), o de algún producto o radical derivado de la amida. Además, los rendimientos de acetona y alcohol *ter*-butílico dan cuenta exactamente de todo el peróxido descompuesto (200%), siendo el primer producto originado en la reacción de

β -escisión del radical *ter*-butoxilo (ec.2) inicialmente formado (ec.1), y el segundo, en la extracción de átomos de hidrógeno de la DMF por los mismos radicales



El rendimiento de acetona resulta pequeño si se lo compara con el del alcohol *ter*-butílico, a diferencia de lo observado en la reacción en benceno (ver Tabla III.2, p.96) o en PFMC (ver Tabla III.5, p.106). Este hecho se explica por la relativamente elevada reactividad de los átomos de hidrógeno de la DMF frente al ataque de los radicales *ter*-butoxilo (ecs. 4' y 4''). Además, se puede constatar que el rendimiento de acetona se incrementa al aumentar la temperatura de reacción, debido a que la reacción de descomposición del radical *ter*-butoxilo tiene una mayor energía de activación que la reacción de extracción de átomos de hidrógeno.

Con referencia a las reacciones en que participan los radicales derivados de la amida (A[•] y B[•]), originados en las reacciones representadas por las ecs. 4' y 4'', se ha demostrado la presencia en las experiencias cinéticas (ver Parte Experimental p. 64) de productos estructuralmente más complejos que los hasta ahora considerados, representándose su formación por las ecs. 9, 10 y 11,



En la Tabla III.7 puede constatarse que la suma total de los rendimientos de estos productos, denominados por razones de simplicidad A-A, B-B y A-B, corresponde a la mitad del alcohol *ter*-butílico formado, lo que sugiere que los mismos resultan de la combinación de dos radicales derivados de la amida por extracción de átomos de hidrógeno por radicales *ter*-butoxilo.

Este resultado permite descartar la posibilidad que los radicales derivados de la DMF (A[•] y B[•]), provengan de reacciones de extracción de átomos de

hidrógeno por radicales metilo, formados por β -escisión de radicales *ter*-butoxilo. La ausencia de metano entre los productos de la reacción en DMF corrobora esta conclusión; probablemente, los radicales metilo se combinen produciendo etano



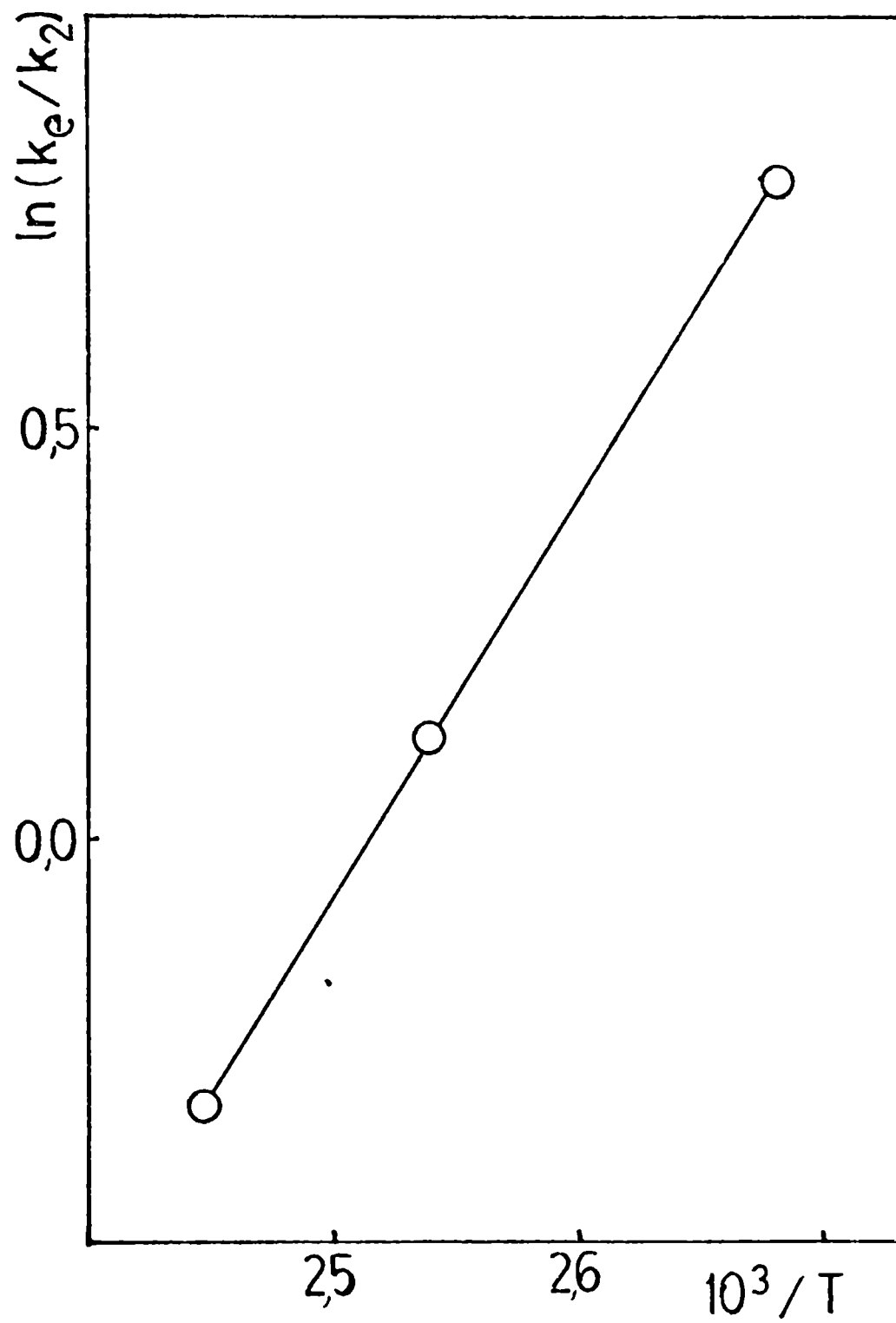
La representación gráfica de la ecuación de Arrhenius (Figura III.8, $E_e - E_2 = -9,5 \text{ kcal/mol}$ y $\log A_e/A_2 = -5,24$) correspondiente al cociente de constantes de velocidad k_e/k_2 (calculado a partir de los rendimientos de alcohol *ter*-butílico y acetona formados, donde $k_e = k_{4'} + k_{4''}$, ver Parte Experimental p.78) permite suponer que las diferencias entre los valores de las energías de activación de las reacciones consideradas (ecs. 4' y 4'') están comprendidas dentro del error experimental de las determinaciones ($\pm 1 \text{ kcal/mol}$), puesto que dicha representación es prácticamente lineal dentro del ámbito de temperaturas investigado. Sin embargo, considerando el efecto del aumento de la temperatura sobre los rendimientos de los productos formados a partir de los radicales derivados de la amida, A-A, B-B y A-B (ver Tabla III.7) se observa una disminución del rendimiento del compuesto denominado B-B, acompañada de un aumento de los correspondientes a A-A y A-B. Este efecto podría deberse a un mayor valor de la energía de activación de la reacción de extracción del átomo de hidrógeno formílico (ec. 4') con respecto a la de los átomos de hidrógeno metílicos de la DMF (ec.4'').

Resulta interesante compararla conclusión anterior con las obtenidas por otros autores en el caso que en las reacciones consideradas (ecs. 4' y 4'') participen radicales metilo¹⁹⁰, trifluormetilo¹⁹¹ o benzoiloxi¹⁹² en lugar de *ter*-butoxilo. Tanto para el primer como segundo caso se ha sugerido que en fase gaseosa, la extracción de átomos de hidrógeno es fundamentalmente sobre el átomo de hidrógeno formílico de la DMF, con valores de la energía de activación de 8,3 y 7,4 kcal/mol, respectivamente. En lo que respecta a la extracción de átomos de hidrógeno de la amida por radicales benzoiloxi, generados térmicamente en solución a partir del peróxido de dibenzoílo, ha sido demostrado que la reacción ocurre preponderantemente sobre el átomo de hidrógeno metílico, de manera análoga a las conclusiones de esta investigación obtenidas en el caso de los radicales *ter*-butoxilo.

Si se consideran las reacciones de 'combinación cruzada'* en que par-

* En inglés, "cross combination"

FIGURA III.8 : Representación de la ecuación de Arrhenius correspondiente a la relación de constantes de velocidad k_e/k_2 en la descomposición térmica del DTBP en DMF



participan los radicales A' y B' derivados de la DMF para dar origen a los productos A-A, B-B y A-B (ecs. 9, 10 y 11, respectivamente), teóricamente¹⁹³ se deduce que la relación $R_{A-B}/(R_{A-A} \cdot R_{B-B})^{1/2}$, donde R_{A-A} , R_{A-B} y R_{B-B} son las correspondientes velocidades de formación de los compuestos mencionados, es igual a dos para el caso que las reacciones involucradas transcurran sin energía de activación. (Las reacciones de 'combinación cruzada' entre radicales cumplen generalmente la relación mencionada, aún en el caso de radicales de tipo polar¹⁹³). En este estudio, el cociente tiene un valor de 2,2, no dependiendo el mismo de la temperatura. Debe destacarse que este resultado no es una prueba concluyente de que las reacciones representadas por las ecs. 9, 10 y 11 transcurren sin energía de activación.

Se puede concluir que en el mecanismo de la termólisis del DTBP en solución de DMF, en el ámbito de temperaturas y concentraciones de 100,0° a 135,0°C y de 0,040 a 0,200 M, respectivamente, no se producen reacciones de descomposición inducida del DTBP, habiéndose determinado los correspondientes valores de los parámetros de activación de la descomposición unimolecular del DTBP. En este solvente, el peróxido se descompone cuantitativamente formando acetona y alcohol *ter*-butílico, siendo este último el producto mayoritario que resulta, preponderantemente, de la reacción de extracción del átomo de hidrógeno metílico de la DMF (ec. 4").

D. LA DESCOMPOSICION TERMICA DEL DTBP EN MEZCLAS N,N-DIMETILFORMAMIDA-BENCENO/

n-HEXADECANO

La determinación de la constante de velocidad de descomposición unimolecular del DTBP en mezclas* constituidas por benceno-DMF y n-hexadecano-DMF, se ha llevado a cabo a fin de ampliar la información sobre el efecto de las características del medio sobre esta reacción.

La concentración inicial del DTBP en estos medios fue aproximadamente 0,1 M, y las experiencias se realizaron en un ámbito de temperaturas de 100,0 a 135,0°C. En todos los casos, los datos cumplen una ley cinética de primer orden con respecto al peróxido, hasta conversiones del mismo del 90%.

El efecto de la temperatura sobre los valores de k_1 obtenidos, permitió determinar los correspondientes parámetros de activación en cada una de las mezclas investigadas. En la Tabla III.8 se presentan los resultados obtenidos, donde se han incluido los determinados en benceno (en presencia de ciclohexeno) y en DMF.

A una misma temperatura, se puede observar un aumento del valor de k_1 a medida que aumenta la proporción de DMF en el medio, efecto que es más pronunciado a las mayores temperaturas. Este fenómeno no puede atribuirse a una descomposición inducida del peróxido en estos medios, ya que se comprobó que la DMF es un efectivo consumidor de radicales *ter*-butoxilo, por medio de reacciones relativamente rápidas de extracción de átomos de hidrógeno. (No es justificable haber efectuado determinaciones cinéticas en medios con valores de x_{DMF} menores de 0,03, dado que en estos casos la cantidad de DMF presente podría resultar insuficiente para suprimir efectivamente tanto las reacciones de extracción de átomos de hidrógeno del DTBP como del benceno por los radicales *ter*-butoxilo).

* La inmiscibilidad de la DMF en PFMC no ha permitido efectuar experiencias en mezclas de los mismos.

TABLA III.8 : Parámetros cinéticos de la descomposición térmica del DTBP en benceno; DMF y mezclas DMF-benceno/*n*-hexadecano

DTBP M	DMF x^a	$k_1^b \cdot 10^5 \cdot s^{-1}$			$\Delta H_{125^\circ}^{#b}$ kcal/mol	$\Delta S_{125^\circ}^{#h}$ u.e.
		100,0°C	120,0°C	135,0°C		
0,098	0,00	0,11 ± 0,01 ^d	1,22 ± 0,04 ^d	7,31 ± 0,07 ^d	35,3 ± 0,4	8,6 ± 0,3
0,100	0,03	0,14 ± 0,01	1,38 ± 0,05	7,69 ± 0,07	34,0 ± 0,4	5,5 ± 0,3
0,102	0,10	0,16 ± 0,01	1,43 ± 0,05	8,68 ± 0,09	33,8 ± 0,3	5,1 ± 0,2
0,100	0,28	0,17 ± 0,01	1,50 ± 0,05	9,22 ± 0,09	33,5 ± 0,4	4,3 ± 0,3
0,104	0,46	0,18 ± 0,01	1,54 ± 0,05	9,50 ± 0,09	33,3 ± 0,4	4,1 ± 0,3
0,100	0,59	0,19 ± 0,01	1,58 ± 0,04	9,93 ± 0,08	33,2 ± 0,4	3,9 ± 0,2
0,100	0,59	0,19 ± 0,01	1,56 ± 0,05	9,90 ± 0,08	33,2 ± 0,3	4,0 ± 0,3
0,100	0,60 ^c	0,19 ± 0,01	1,60 ± 0,05	9,97 ± 0,07	33,1 ± 0,3	3,8 ± 0,2
0,100	0,86	0,20 ± 0,01	1,72 ± 0,03	10,52 ± 0,10	33,4 ± 0,4	4,5 ± 0,3
0,104	1,00	0,21 ± 0,01	1,89 ± 0,06	11,10 ± 0,10	33,4 ± 0,3	4,9 ± 0,2

a) Concentración expresada como fracción molar en benceno; b) Errores expresados como desviaciones medias estándar; c) Concentración expresada como fracción molar en *n*-hexadecano; d) Valores determinados en presencia de 10% P/P de ciclohexeno.

Podría suponerse que la variación encontrada en los valores de k fuera ocasionada por un 'efecto caja' ("cage effect"). Al respecto, Walling y Waits³⁵, Pryor et al.³³, y Kiefer et al.³⁴ han informado que en la descomposición del DTBP en diferentes medios se observa una disminución de la constante de velocidad con el aumento de la viscosidad del medio, interpretado como debido a la 'recombinación en la caja del solvente' de los radicales *ter*-butoxilo inicialmente formados (ec.1, p. 51-53 de la Introducción). En este trabajo, en cambio, se observa un aumento de k_1 con el incremento de la viscosidad de las soluciones, lo que permite descartar, al menos la preponderancia, del efecto mencionado en estos sistemas. A fin de corroborar experimentalmente esta suposición, se determinaron los valores de la constante de velocidad y de sus parámetros de activación en un medio donde se reemplazó el benceno por *n*-hexadecano, un solvente de mayor viscosidad (η_{20° benceno = 0,65 cp ; η_{20° *n*-hexadecano = 3,34 cp). En la Tabla III.8 puede observarse que los valores de k_1 obtenidos en un medio con $x_{DMF} = 0,59$ en benceno resultan prácticamente coincidentes con los correspondientes a $x_{DMF} = 0,60$ en *n*-hexadecano. Por otra parte, dada la naturaleza altamente dipolar de la DMF, se espera²⁰¹ que la probabilidad de combinación entre dos radicales *ter*-butoxilo sea muy pequeña como consecuencia de interacciones entre estos radicales, dentro de la 'caja' del solvente, y las moléculas de éste. Por lo tanto es razonable concluir que el fenómeno observado en la cinética de la reacción de descomposición unimolecular del DTBP, no se debe a la presencia de reacciones de recombinación en la 'caja' del solvente de los radicales *ter*-butoxilo.

E. EFECTO DEL SOLVENTE EN LA CINÉTICA DE LA DESCOMPOSICIÓN UNIMOLECULAR DEL DTBP

Considerando la clasificación de solventes realizada por Parker¹⁴⁰, el benceno y el *n*-hexadecano pertenecen al grupo de los apolares apróticos, que se caracterizan por una pequeña constante dieléctrica (ϵ menor de 15), un bajo momento dipolar (μ menor de 2,5 D), y con incapacidad para actuar como donantes de átomos de hidrógeno en la formación de enlaces tipo puente de hidrógeno. Esta categoría de solventes interactúan muy poco con los solutos, ya que en solución de los mismos sólo operan fuerzas direccionales no -específicas, de inducción y dispersión. En cambio, la DMF, de acuerdo con la misma clasificación, pertenece al grupo de solventes dipolares apróticos, que poseen un mayor valor de la constante dieléctrica y del momento dipolar (ϵ y μ mayores de 15 y de 2,5 D, respectivamente), sin capacidad para actuar como donantes de átomos de hidrógeno en enlaces tipo puente de hidrógeno, ya que las uniones C-H de sus moléculas no se encuentran suficientemente polarizadas. Es de destacar que la naturaleza dipolar de solventes como la DMF, favorecerá la solvatación de moléculas o de radicales libres dipolares, y de complejos activados con dicha característica.

La molécula del DTBP, posee un marcado carácter hidrocarbonado ($\epsilon = 2,37$ y $\mu = 0,96$ D)¹⁵², donde los átomos de oxígeno del enlace peroxídico se encuentran relativamente protegidos por los voluminosos grupos *ter*-butilo del ataque químico. Esta característica permite esperar una menor interacción del peróxido con solventes del mismo tipo (suposición apoyada por el bajo valor del calor de solución del DTBP en hidrocarburos; en benceno, $\Delta H_s = 0,4$ kcal/mol⁴¹) con respecto a los solventes dipolares apróticos (en acetonitrilo, $\Delta H_s = 1,55$ kcal/mol⁴¹).

La similitud existente entre los valores observados de la entalpía de activación de la descomposición unimolecular del peróxido en los distintos medios investigados (33,1 - 35,3 kcal/mol, ver Tabla III.8, p. 120) y la energía de disociación del enlace peroxídico (37,5 kcal/mol)^{41, 194} sugiere que el complejo activado de la reacción es más parecido a los productos de la misma que al DTBP, lo que equivale a decir que posee un alto carácter de radical *ter*-butoxilo libre, considerado éste una especie química electrofílica y relativamente polar^{41, 173}. Por consiguiente, en el correspondien-

te estado de transición, los átomos de oxígeno se encontrarían más expuestos a posibles interacciones con el solvente, siendo también posible una separación de cargas en el mismo con respecto al estado básico, preferentemente en el caso de solventes dipolares. Sin embargo, en los medios que contienen DMF no puede descartarse tampoco la posibilidad de solvatación de la molécula del peróxido en el estado inicial de la reacción.

La aplicación de la ecuación deducida del modelo electrostático de Kirkwood^{119,120,125} puede contribuir a verificar las postulaciones anteriores. En la Figura III.9* se ha efectuado la representación gráfica de la mencionada ecuación con los datos de la constante de velocidad de descomposición unimolecular del DTBP (Tabla III.8, p.120). Se puede observar una buena correlación ($r = 0,999$)† si se exceptúan de la misma los resultados de las mezclas más ricas en DMF (x_{DMF} mayor de 0,6) y de los solventes puros[‡]. El apartamiento de la linealidad observado en estos casos puede justificarse por los efectos de solvatación específicos que probablemente ocurren.

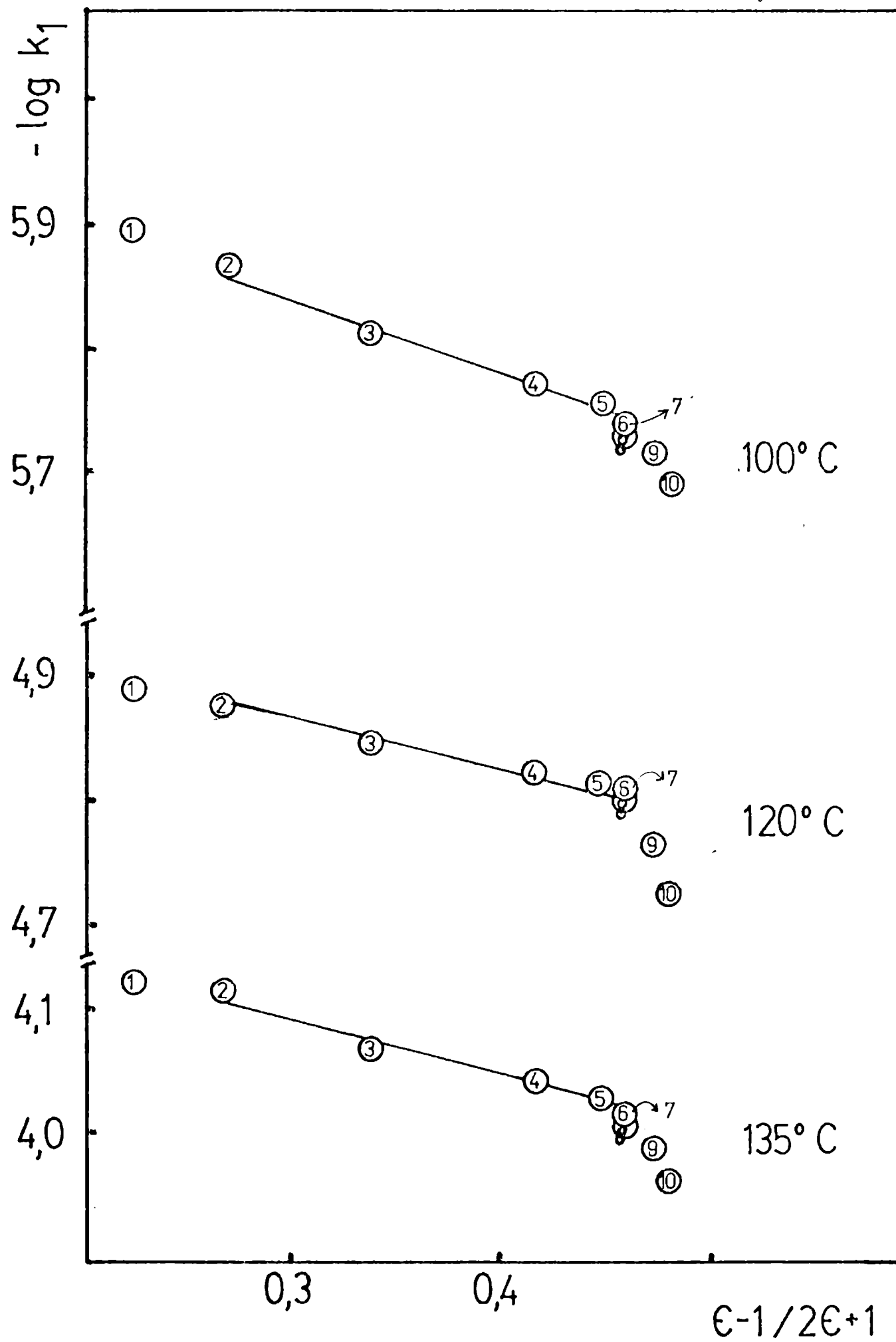
* La numeración utilizada para identificar los datos obtenidos en cada uno de los medios investigados en este trabajo y por otros autores, se detalla en la Tabla III.9, p. 131 .

† El coeficiente de correlación r se determinó por aplicación del método de cuadrados mínimos

‡ La forma de la representación no cambia significativamente cuando se reemplazan los valores de ϵ medidos a 55°C¹⁹⁵ por los extrapolados a las temperaturas en que se realizaron las experiencias.

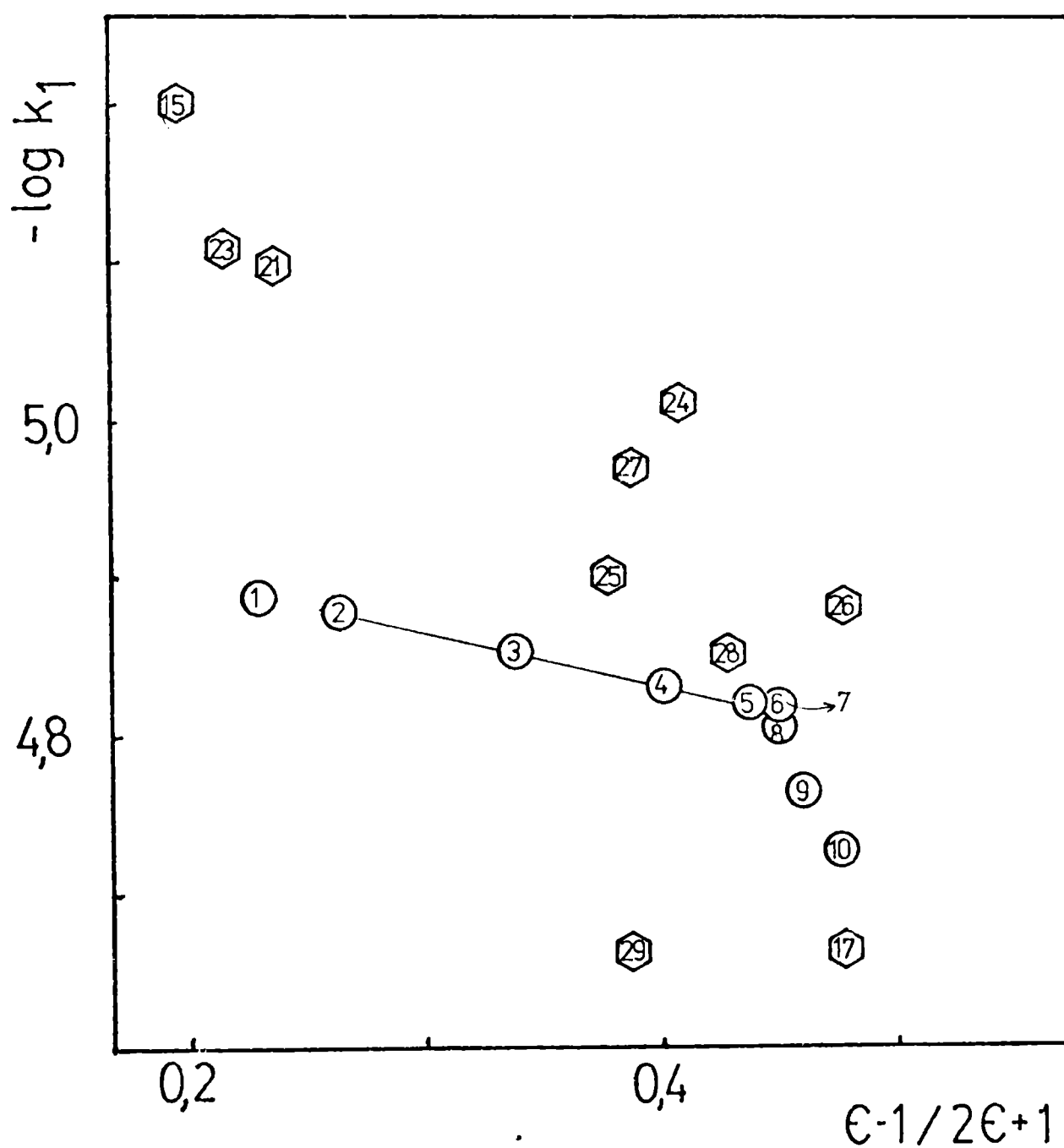
Debe hacerse notar que los valores de k informados en la bibliografía^{29, 33, 41, 46} para la reacción considerada (ec.1) podrían estar afectados de errores debido a no haberse tenido en cuenta la posible reacción inducida (ec.3, p. 97)

FIGURA III.9 : Representación de la ecuación de Kirkwood en la descomposición unimolecular del DTBP, a distintas temperaturas (ϵ a 55°C)¹⁹⁵



En la Figura III.10 se han incluido además de los valores de la Figura III.9, los determinados por otros autores# (ver Tabla III.9, p.131) en diferentes solventes puros.

FIGURA III.10: Representación de la ecuación de Kirkwood en la descomposición unimolecular del DTBP a 120°C, incluyéndose datos de otros autores (ϵ a 25°C)¹⁹⁵



Ver nota al pie de p.123

Puede observarse que la correlación desmejora marcadamente, ya que en los solventes puros pueden actuar efectos de solvatación tanto específicos como no-específicos. (Es de señalar que los datos obtenidos en la descomposición del DTBP en solventes puros⁴¹ indujeron a Hiatt y Rahimini¹⁶³ a postular un estado de transición no-polar para la homólisis unimolecular, debido a que estos autores no encontraron una correlación satisfactoria entre los valores de k_1 y parámetros representativos de la polaridad del solvente).

En lo que respecta a los resultados correspondientes a las mezclas donde x_{DMF} es menor de 0,6, si bien las interacciones electrostáticas cambian a medida que aumenta la proporción de la amida en el medio, las contribuciones específicas y no-electrostáticas se cancelan, no afectando la correlación de los valores involucrados. En la literatura se han informado algunas reacciones homolíticas que cumplen satisfactoriamente con este tipo de correlaciones¹²⁰, principalmente cuando en las mismas se encuentran involucrados datos cinéticos determinados en mezclas de solventes.

En resumen, los resultados de este trabajo, demuestran la existencia de correlaciones aceptables con la función de Kirkwood cuando se consideran los datos obtenidos en mezclas de solventes, hecho que sugiere que el complejo activado de la descomposición unimolecular del DTBP posee un mayor momento dipolar que el reactivo en su estado inicial.

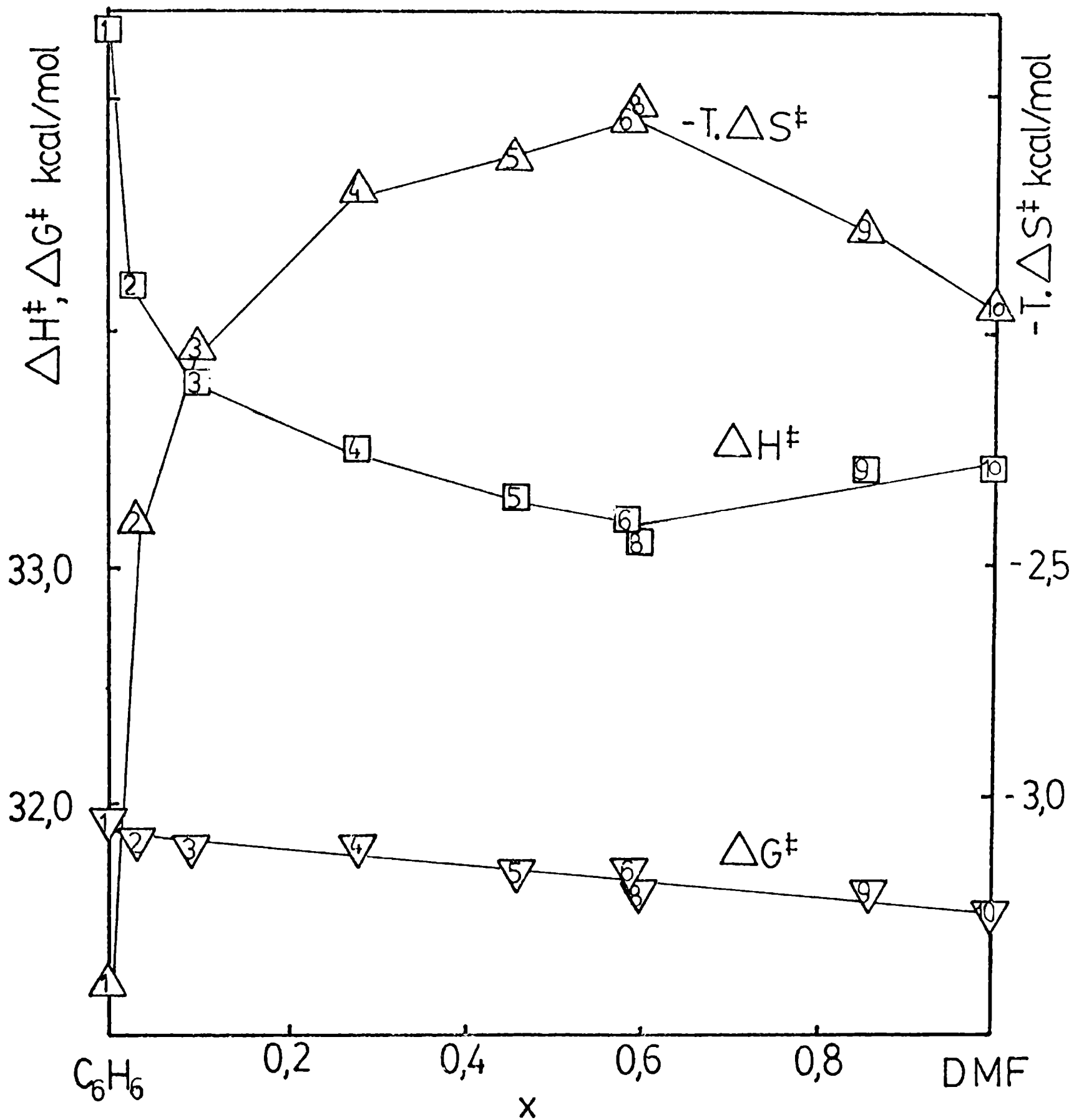
De acuerdo con la teoría del estado de transición, un aumento en la constante de velocidad de reacción está acompañado por una disminución de la energía libre de activación para una dada temperatura; sin embargo, cuando se analizan los efectos del solvente no es suficiente investigar los cambios producidos en aquél parámetro, ya que de acuerdo con la expresión

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \cdot \Delta S^\ddagger$$

el mismo está definido por la entalpía y la entropía de activación.

Si se efectúa la representación gráfica de los valores obtenidos de los parámetros de activación en función de la fracción molar de DMF en las mezclas estudiadas (ver Tabla III.8, p.120 y Figura III.11) se puede observar que las magnitudes de ΔH^\ddagger y de $T \cdot \Delta S^\ddagger$ dependen de la composición del medio.

FIGURA III.11 : Representación de los parámetros de activación de la descomposición unimolecular del DTBP en función de la composición del medio en mezclas DMF-benceno/*n*-hexadecano, a 125°C



Si bien las diferencias encontradas en los valores de estos parámetros, al variar la proporción de DMF en el sistema, podrían considerarse dentro del ámbito de los errores experimentales cometidos en su determinación (se considera excelente la bondad de las determinaciones, ver por ejemplo en la Tabla III.8 p.120 la reproducibilidad de los resultados para $x_{DMF} = 0,59$), las mismas deben tenerse en cuenta, ya que estos valores pueden correlacionarse perfectamente con los resultados obtenidos por otros autores para la misma reacción (ver Tabla III.9 y Figura III.13, p.131 y 133, respectivamente).

En la Figura III.11 puede determinarse un mínimo en el valor de ΔH^\ddagger y un máximo en $T.\Delta S^\ddagger$ en sus respectivas representaciones, ubicados en la zona de x_{DMF} aproximadamente igual a 0,6. Si se consideran en primer término los parámetros cinéticos obtenidos en los medios con x_{DMF} menor de 0,6, los cuales corresponden satisfactoriamente con la correlación de la función de Kirkwood (ver Figura III.9 y III.10, p.124 y 125), las variaciones encontradas en ellos corroboran las conclusiones anteriores referentes a la acción preponderante de factores del medio de naturaleza electrostática, fundamentalmente sobre el estado de transición de la reacción. Al aumentar la proporción de amida en los medios que determinan la zona del gráfico considerada, se favorecerán las diferencias en el grado de solvatación del reactivo en su estado inicial y del complejo activado correspondiente, resultando una disminución del valor de ΔH^\ddagger ; por otra parte, la existencia de una mayor restricción en los grados de libertad del complejo de activación relativamente más rígido debido a su solvatación, estaría reflejado en la disminución de los valores observados de ΔS^\ddagger .

En la zona de concentraciones de DMF mayores de 0,6, la operación en mayor medida de efectos específicos y/o no-electrostáticos sería responsable del aumento relativo encontrado en los valores de ΔS^\ddagger , como consecuencia de un mayor grado de desorden en el sistema. (Los valores de k_1 obtenidos utilizando soluciones en este ámbito de concentraciones, como en los solventes puros, no pudieron correlacionarse satisfactoriamente con la función de Kirkwood (ver Figuras III.9 y III.10, p.124 y 125).

Dado que la solubilidad y la reactividad de un compuesto son fenómenos relacionados¹¹⁹, las fuerzas de interacción entre las moléculas de solvente deberían afectar las velocidades de reacción observadas. La aplicación de la ecuación deducida de la teoría de las soluciones regulares de Hildebrand¹⁹⁶, en la cual la 'cohesión' está representada por el parámetro de solubilidad δ correspondiente a la raíz cuadrada de la "densidad de energía de cohesión", permite correlacionar las velocidades de reacción y la 'cohesión' del medio. En el caso de una reacción de disociación unimolecular, donde el volumen de activación es positivo, la constante de velocidad debería disminuir con el aumento de la 'cohesión' del solvente.

Aplicando estos conceptos a la reacción de descomposición unimolecular del DTBP, se puede observar en la representación gráfica de la Figura III.12 que la constante de velocidad (k_1) aumenta ligeramente con la 'cohesión'^{*} de las mezclas estudiadas, indicando un comportamiento opuesto al que predice la ecuación aplicada. Sin embargo, este tipo de correlación es análogo al que encontraron otros autores¹⁶³ para la misma reacción considerando únicamente datos obtenidos en solventes puros estudiados por Huyser⁴¹, los cuales también se han incluido en la representación presentada (Figura III.12). Probablemente, las discrepancias entre lo predicho por la ecuación de Hildebrand y estas correlaciones se deban al hecho que se ha considerado como "soluciones regulares" aquellas que en realidad pueden no serlo.

* Calculada de acuerdo a lo propuesto por Small¹⁹⁷ y Hildebrand¹⁹⁶.

FIGURA III.12 : Representación de $\log(k_1/k_0)$ en función del "parámetro de solubilidad" δ en la descomposición unimolecular del DTBP a 135°C, incluyéndose datos de otros autores (k_0 es la constante de velocidad de reacción en fase gaseosa a 135°C¹⁸)

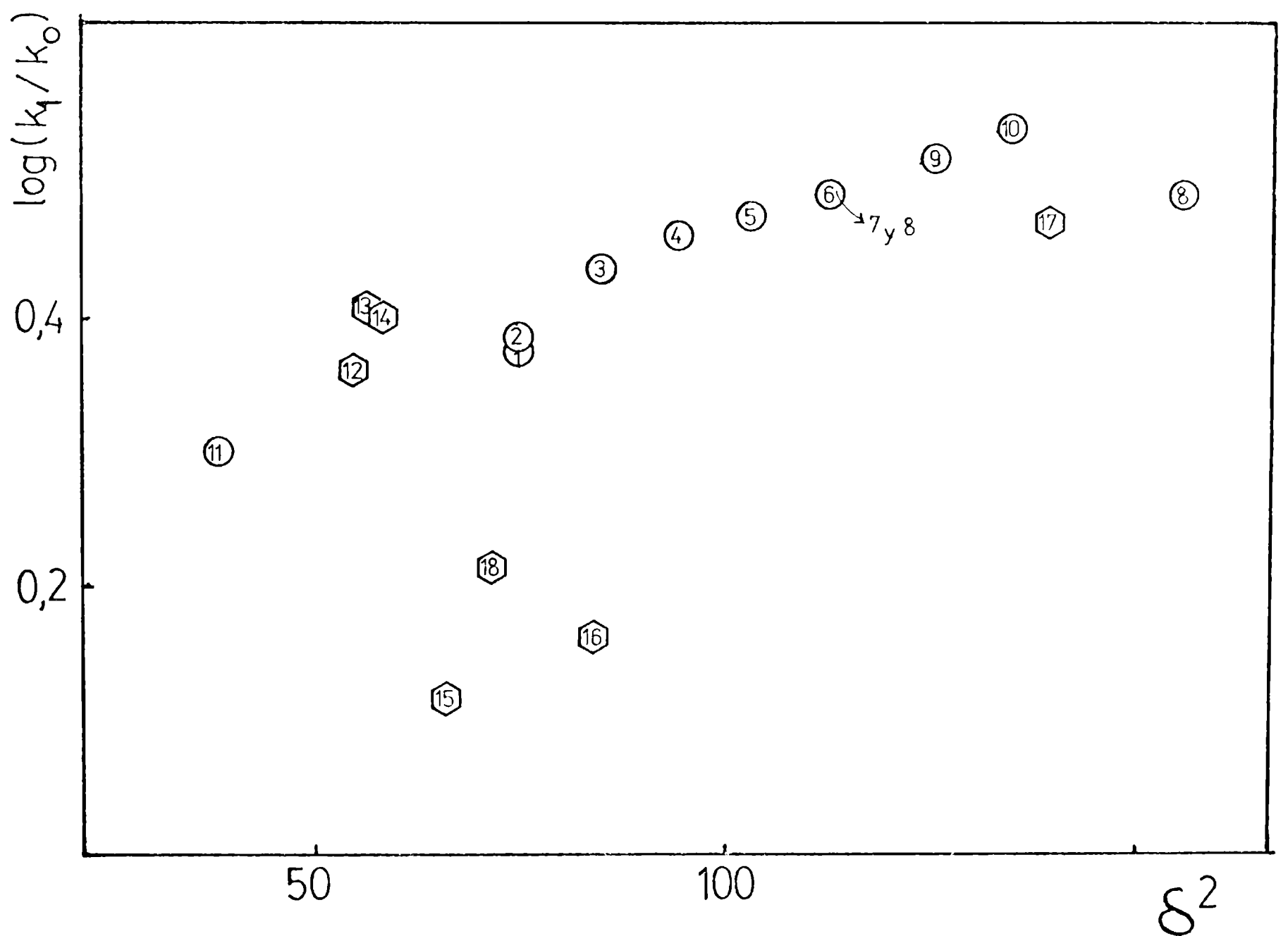


TABLA III.9 : Parámetros de activación de la reacción de descomposición unimolecular del DTBP en solución

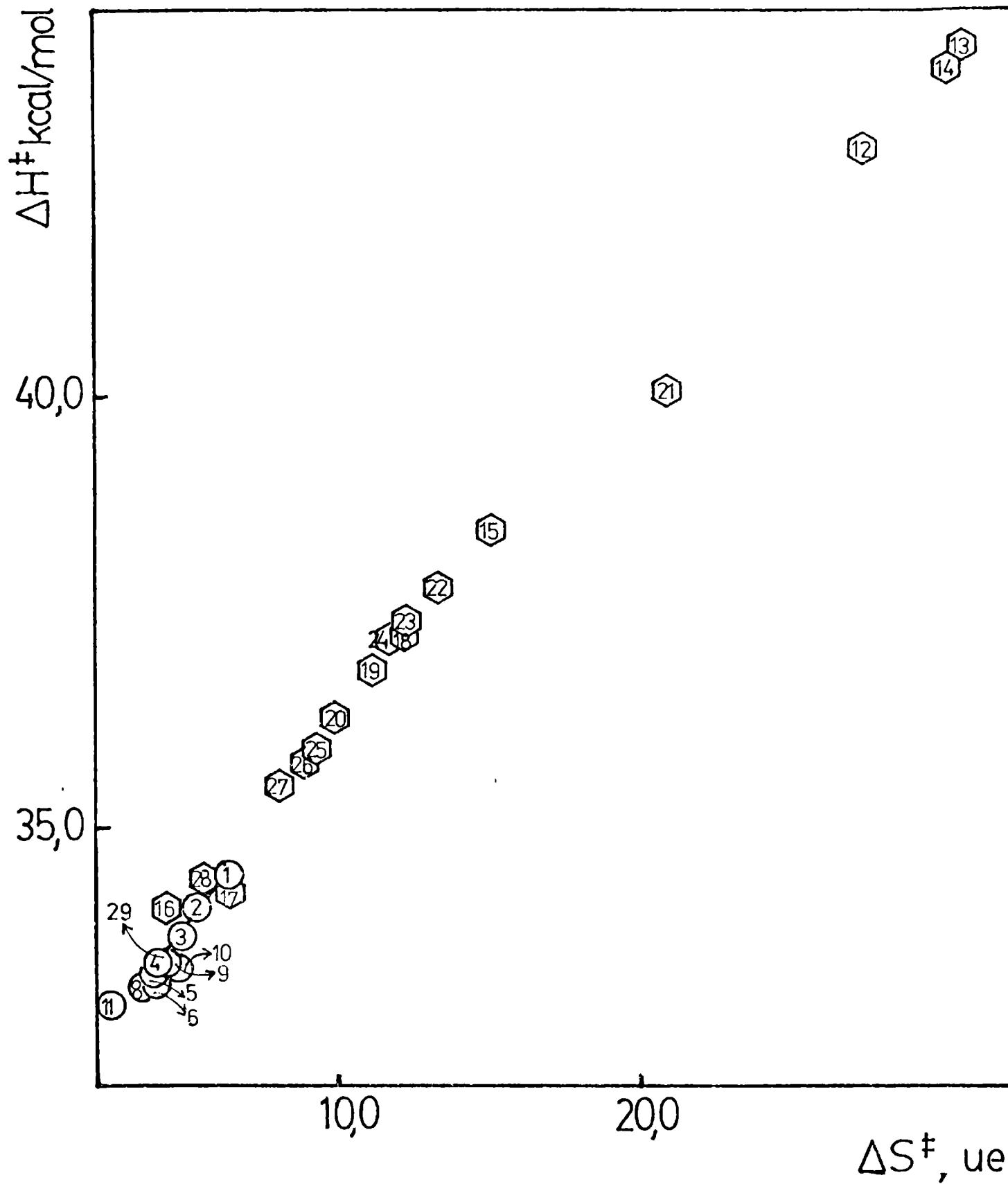
SOLVENTE	$\Delta H_{125^\circ}^{\# b}$ kcal.mol ⁻¹	$\Delta S_{125^\circ}^{\# b}$ u.e.	REFERENCIA
1. Benceno	35,3 ± 1,1	7,96 ± 0,32	41
2. Benceno-DMF (0,03) ^a	35,3 ± 0,4	8,6 ± 0,3	este trabajo
3. Benceno-DMF (0,10) ^a	34,0 ± 0,4	5,5 ± 0,3	este trabajo
4. Benceno-DMF (0,26) ^a	33,8 ± 0,3	5,1 ± 0,2	este trabajo
5. Benceno-DMF (0,46) ^a	33,5 ± 0,4	4,3 ± 0,3	este trabajo
6. Benceno-DMF (0,59) ^a	33,3 ± 0,4	4,1 ± 0,3	este trabajo
7. Benceno-DMF (0,59) ^a	33,2 ± 0,4	3,9 ± 0,2	este trabajo
8. <i>n</i> -Hexadecano-DMF (0,60) ^a	33,2 ± 0,3	4,0 ± 0,3	este trabajo
9. Benceno-DMF (0,86) ^a	33,1 ± 0,3	3,8 ± 0,2	este trabajo
10. DMF	33,4 ± 0,4	4,5 ± 0,3	este trabajo
11. PFMC	33,4 ± 0,3	4,9 ± 0,2	este trabajo
12. <i>n</i> -Hexano	33,7 ± 0,5	4,5 ± 0,4	este trabajo
13. <i>n</i> -Heptano	42,9	27,3	33
14. <i>n</i> -Octano	44,1	30,6	33
15. Ciclohexano	43,9	30,0	33
	38,4	15,2	46
	40,8 ± 2,2	21,1 ± 1,4	41
16. Estireno	34,0	4,6	46
17. Acetonitrilo	34,2	6,5	46
	31,0 ± 0,9	-1,54 ± 0,06	41
18. <i>t</i> -Butilbenceno	37,7	12,9	29
19. Cumeno	36,8	11,6	29
20. Tri- <i>n</i> -butilamina	36,1	10,0	29
21. Trietilamina	40,6 ± 1,2	20,9 ± 0,7	41
22. N,N-dimetilanilina	37,6 ± 0,8	13,6 ± 0,4	41
23. Ciclohexeno	37,3 ± 1,4	12,4 ± 0,6	41
24. Tetrahidrofurano	37,1 ± 0,5	12,3 ± 0,2	41
25. Alcohol <i>t</i> -amílico	35,7 ± 1,4	9,33 ± 0,49	41
26. Nitrobenceno	35,6 ± 0,4	9,04 ± 0,12	41
27. Benzoato de etilo	35,5 ± 0,02	8,42 ± 0,00	41
28. <i>t</i> -Butanol	34,3 ± 0,07	5,89 ± 0,02	41
29. Acido acético	33,4 ± 0,5	4,58 ± 0,08	41

a) Composición expresada como fracción molar de DMF; b) Errores expresados como desviaciones medias estándar.

Los parámetros de activación de la reacción de descomposición unimolecular del DTBP obtenidos en este trabajo (ver Tabla III.8, p.120) y los correspondientes a la misma reacción en solventes puros informados por otros autores (ver Tabla III.9, p. 131) cumplen con la 'relación isocinética' de acuerdo con el criterio propuesto por Leffler^{115,198} ($r = 0,976$)[†], cuya representación gráfica se indica en la Figura III.13. Se puede constatar que si se consideran únicamente los datos provenientes de las mezclas de solventes, la correlación es mucho mejor ($r = 0,993$)[†]. Aunque la temperatura isocinética " β " obtenida en esta correlación (175°C) puede considerarse suficientemente diferente de la temperatura media a la cual se han efectuado las determinaciones (118°C), hecho que permitiría asignarle un significado físico a la misma^{115,198}, la representación gráfica de ΔH^\ddagger en función de ΔS^\ddagger podría resultar afectada de serios problemas estadísticos¹⁹⁹.

[†]Ver nota al pie de p. 123

FIGURA III.13 : Representación de ΔH^\ddagger en función de ΔS^\ddagger en la descomposición unimolecular del DTBP a 125°C, incluyéndose datos de otros autores.

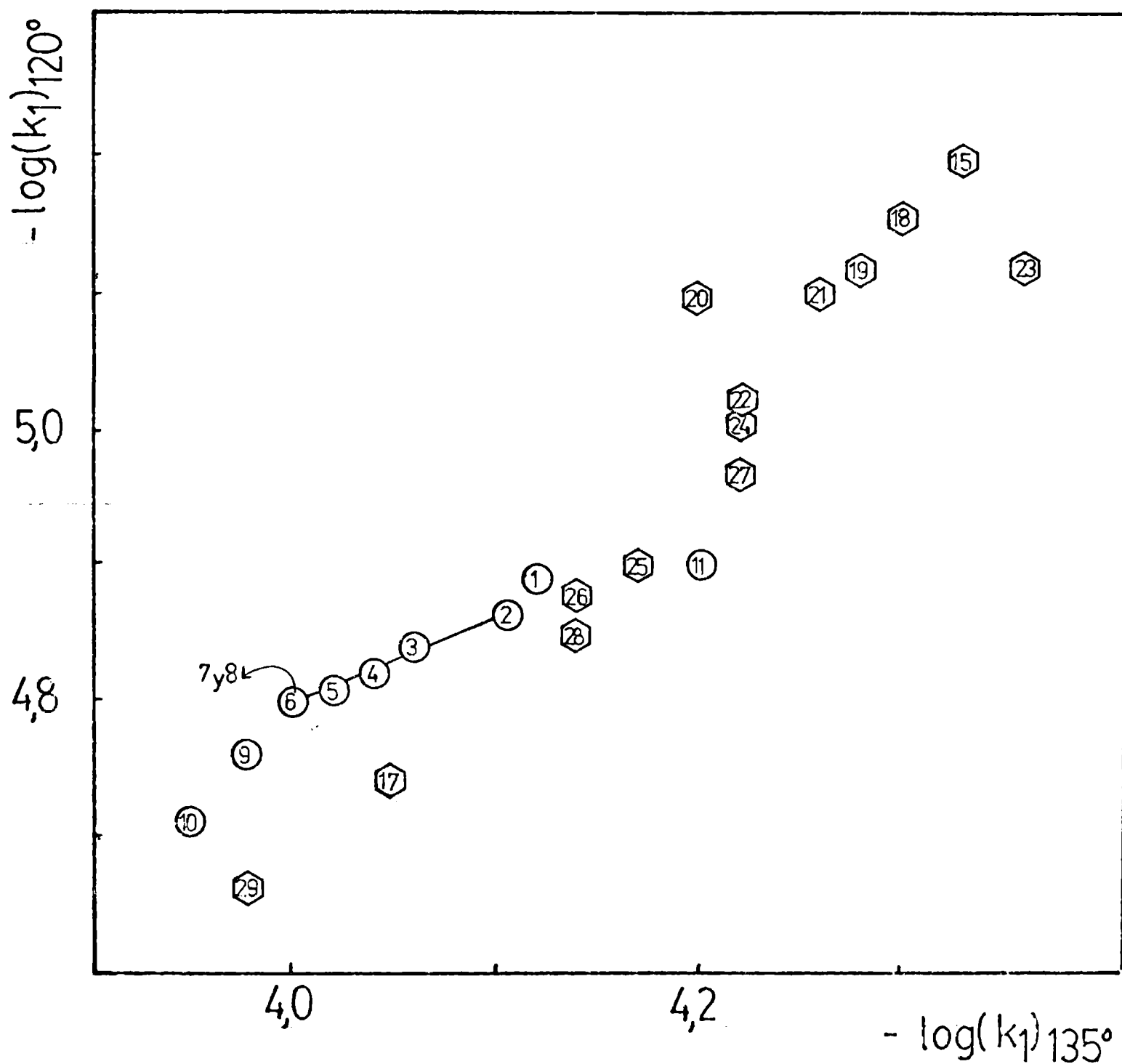


En la Figura III.14 se ha aplicado, con el mismo objetivo, el criterio propuesto por Exner^{198,199}, autor que no considera la correlación entre parámetros de activación, sino entre logaritmos de constantes de velocidad de reacción a dos temperaturas diferentes. Si se compara el tratamiento de Exner ($r = 0,999$)[†] con el anterior (Figura III.13,p.133) puede observarse un mayor apartamiento de la linealidad cuando se incluyen los datos provenientes de los solventes puros y mezclas con x_{DMF} mayor de 0,6 ($r = 0,905$)[†].

Las correlaciones presentadas (Figuras III.12, III.13 y III.14, p.130, 133 y 135 , respectivamente) corroboran que las pequeñas diferencias encontradas entre los valores de los parámetros cinéticos en la descomposición unimolecular del DTBP en solución, fundamentalmente las obtenidas en mezclas de solventes (ver Tabla III.9, p.131) son significativas, y deben tenerse en cuenta para la obtención de conclusiones válidas. La aplicación de tratamientos independientes a estos resultados muestran que su variación puede incluirse perfectamente, y en algunos casos coinciden mejor, con el comportamiento esperado en correlaciones realizadas por otros autores. Sin embargo, no es posible descartar la posibilidad de operación en la homólisis unimolecular, de diferentes tipos de interacciones del solvente, fundamentalmente de la DMF, con el peróxido, tanto en el estado inicial como en el de transición de la reacción.

[†] Ver nota al pie de p.123

FIGURA III.14 : Representación de $\log (k_1)_{120^\circ\text{C}}$ en función de $\log (k_1)_{135^\circ\text{C}}$ en la descomposición unimolecular del DTBP, incluyéndose datos de otros autores.



F. EFECTO DEL SOLVENTE EN LA CINÉTICA DE LAS REACCIONES DE EXTRACCIÓN DE ÁTOMOS
 DE HIDRÓGENO EN LA *N,N*-DIMETILFORMAMIDA Y DE DESCOMPOSICIÓN DEL RADICAL
ter-BUTOXILO

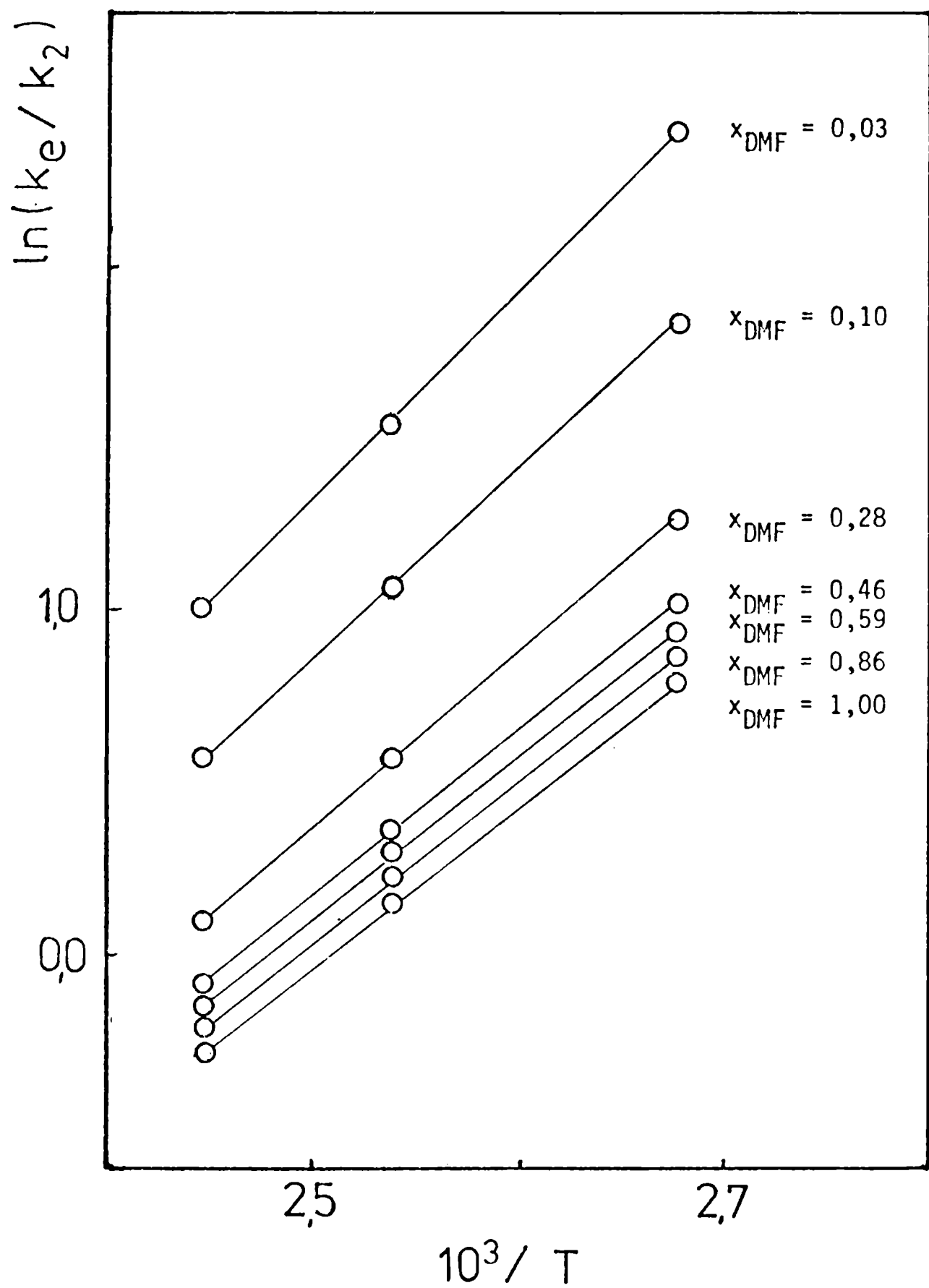
En la Tabla III.10 se presentan los valores de la relación de constantes de velocidad k_e/k_2 determinados en mezclas DMF-benceno/*n*-hexadecano, junto con los parámetros de la ecuación de Arrhenius (ver Figura III.15, p.137).

TABLA III.10: Parámetros cinéticos de la relación de constantes de velocidad k_e/k_2 en la descomposición del DTBP en DMF y mezclas DMF-benceno/*n*-hexadecano

x_{DMF}	$k_e/k_2 \cdot 1.\text{mol}^{-1}$			$E_e - E_2$ kcal/mol	A_e/A_2 $10^6 \cdot 1.\text{mol}^{-1}$
	100,0°C	120,0°C	135,0°C		
0,03	11,27	4,69	2,83	- 12,0	1,0
0,10	6,46	2,92	1,78	- 11,1	1,8
0,28	3,63	1,78	1,10	- 10,3	3,2
0,46	2,88	1,45	0,93	- 9,8	5,3
0,59	2,66	1,36	0,86	- 9,7	5,4
0,59 ^a	2,68	1,33	0,90	- 9,7	5,4
0,86	2,43	1,26	0,80	- 9,6	5,7
1,00	2,32	1,20	0,74	- 9,5	6,1

a) Concentración expresada como fracción molar en *n*-hexadecano.

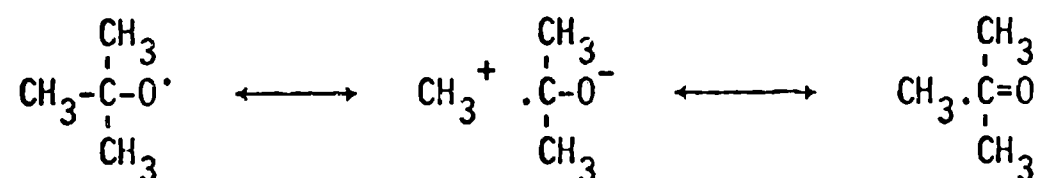
FIGURA III.15: Representaciones de la ecuación de Arrhenius correspondientes a la relación de constantes de velocidad k_e/k_2 en la descomposición térmica del DTBP en mezclas DMF-Benceno/*n*-hexadecano



Puede observarse que al aumentar, a una misma temperatura, la fracción molar de DMF en el medio, la relación de constantes de velocidad k_e/k_2 disminuye, lo que es equivalente a decir que la representación gráfica del cociente $|\text{Me}_3\text{COH}|/|\text{Me}_2\text{CO}|$ en función de la concentración molar de DMF no resulta lineal (Figura III.16, p.139).

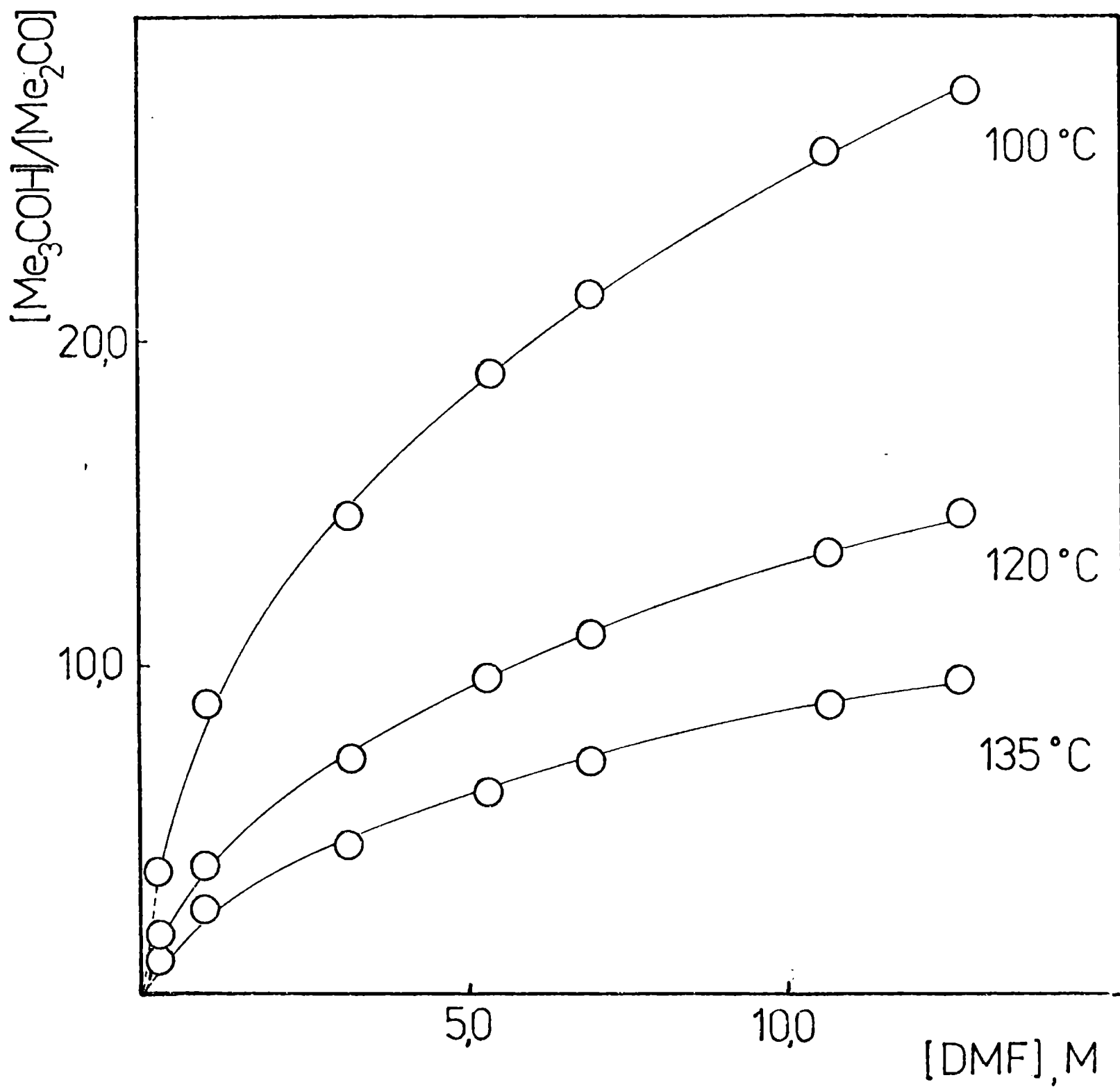
Es razonable suponer que el comportamiento observado no se debe a reacciones secundarias en el mecanismo que originan *ter*-butanol o que consuman acetona, o bien a efectos de la viscosidad del medio, ya que las mismas han sido descartadas totalmente al considerar la descomposición del DTBP en DMF y en mezclas DMF-benceno/*n*-hexadecano. Este hecho es atribuible, fundamentalmente, a efectos de las características fisicoquímicas de los medios utilizados sobre los valores de k_e/k_2 .

De acuerdo con las investigaciones de Walling y colaboradores¹⁷⁴ referentes al efecto del solvente sobre los valores de la relación k_e/k_2 determinada en la extracción de átomos de hidrógeno del ciclohexano en diferentes medios, se concluye que el efecto del medio resulta preponderante sobre el estado de transición de la reacción de β -escisión (ec.2) del radical *ter*-butoxilo; en cambio, las reacciones de extracción de átomos de hidrógeno resultarían insensibles a la naturaleza de los solventes empleados, principalmente cuando se hallan involucradas moléculas de sustratos con hidrógenos relativamente lábiles. Los resultados obtenidos por los mencionados autores muestran que los solventes polares o los polarizables favorecen efectivamente la solvatación del complejo activado de la descomposición del radical *ter*-butoxilo, aún cuando no se da una relación cuantitativa entre los valores de k_e/k_2 en el ciclohexano y parámetros de la polaridad del medio. Estas conclusiones han sido justificadas¹⁷⁴ considerando que en el estado de transición de la reacción de β -escisión del radical *ter*-butoxilo (ec.2) está involucrada una especie química relativamente polar que no posee impedimentos estéricos para su solvatación,



En cambio, en la reacción de extracción de átomos de hidrógeno, las moléculas de solvente alrededor del radical se deberían reacomodar o ser reemplazadas para que el sustrato se acerque y tenga lugar la reacción química.

FIGURA III. 16 : Representación de la relación $[Me_3COH]/[Me_2CO]$ en función de la concentración de DMF en la descomposición térmica del DTBP en mezclas DMF-benceno, a distintas temperaturas.



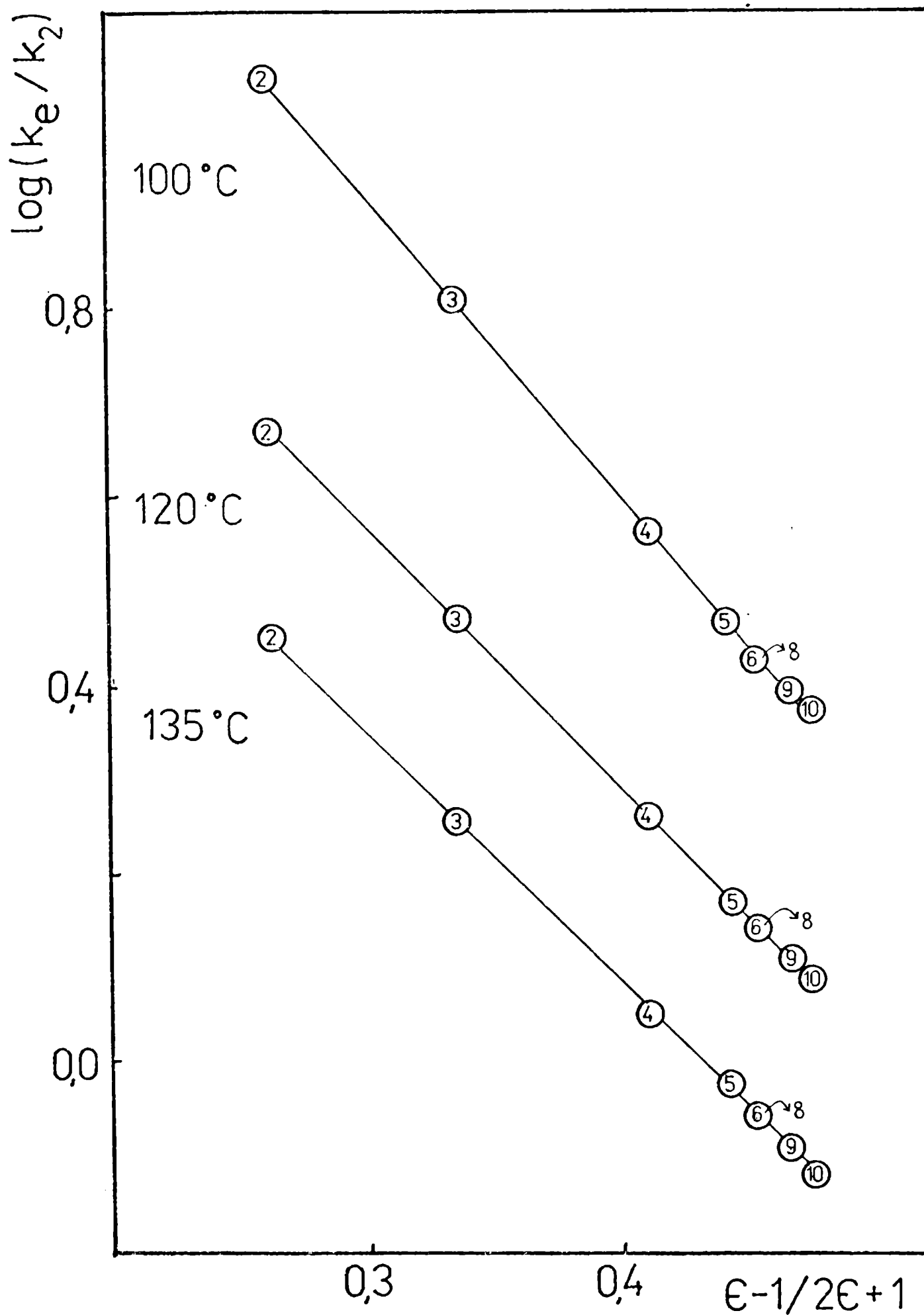
Con referencia al tipo de solvatación que predomina¹⁷⁴, la misma podría ser tanto específica como no-específica, a pesar que se posee poca evidencia de que se encuentren involucrados fenómenos de transferencia de carga en la solvatación del radical *ter*-butoxilo, tal como se acepta para el caso del átomo de cloro¹⁷¹.

De acuerdo a las conclusiones obtenidas por Walling et al¹⁷⁴ en el estudio de la reacción de extracción de átomos de hidrógeno en el ciclohexano en diferentes solventes, la disminución observada en este trabajo en los valores de k_e/k_2 , reflejada también en una correspondiente reducción de la diferencia de energías de activación E_e-E_2 al aumentar la concentración de DMF en el medio, se debería fundamentalmente a un aumento de la solvatación del estado de transición de la reacción de descomposición del radical *ter*-butoxilo (ec.2) por alguno de los componentes de las mezclas de solventes. Se puede concluir que las variaciones encontradas son debidas a la presencia de DMF en el medio de reacción, como se puede deducir al comparar los valores de la relación k_e/k_2 al reemplazar el benceno por *n*-hexadecano (ver Tabla III.10, p.136).

En la Figura III.17 se muestran las representaciones gráficas del logaritmo del cociente de constantes de velocidad k_e/k_2 en función del parámetro de Kirwood. Puede observarse que la correlación es satisfactoria ($r = 0,995$)[†] en todo el ámbito de concentraciones investigado, pudiéndose concluir que se produce una cancelación de efectos de solvatación específicos sobre las reacciones involucradas.

[†] Ver nota al pie de p. 123

FIGURA III. 17 : Representación de la ecuación de Kirkwood para la relación de constantes de velocidad k_e/k_2 en la descomposición térmica del DTBP en mezclas DMF-benceno/*n*-hexadecano, a distintas temperaturas (ϵ a 55°C)¹⁹⁵



En las Figuras III.18 y III.19 se han efectuado las representaciones correspondientes a la aplicación de los criterios de Leffler^{115 198} y Exner^{198 199} a los datos provenientes de las reacciones de extracción de átomos de hidrógeno de la DMF y de la descomposición del radical *ter*-butoxilo (k_e/k_2). En ambos casos, las correlaciones son excelentes ($r = 0,9999$ y $r = 0,9995$, respectivamente)[†], hecho que sugiere que la interacción predominante del medio sobre las reacciones involucradas es de tipo no-específico ó electrostático.

Puesto que la mezcla de solventes investigada donde el efecto de la polaridad del medio es menos importante sería la correspondiente a $x_{DMF} = 0,03$, es posible efectuar, con los datos de este trabajo, una estimación del valor de k_e empleando el valor informado de k_2 en solución de solventes poco polares y débilmente asociados^{173,174,185} (ver p. 101). De esta manera, resulta que $\log A_e$ ($l.mol^{-1}.s^{-1}$) = 6,53 y $E_e = 2,0$ kcal/mol.

Si bien el valor obtenido de la energía de activación de las reacciones de extracción de átomos de hidrógeno de la DMF (ecs. 4' y 4") por radicales *ter*-butoxilo, es pequeño teniendo en cuenta las energías de disociación de los enlaces C-H involucrados (correspondientes a los átomos de hidrógeno formílicos y metílicos), la elevada reactividad del radical *ter*-butoxilo en este caso podría justificarse por una deslocalización de carga en el complejo activado de la reacción, el cual resultaría estabilizado por estructuras polares donde intervendría el par libre del átomo de nitrógeno de la amida^{203,204}. Es importante destacar, que este fenómeno también ocurre en reacciones de extracción de átomos de hidrógeno por radicales *ter*-butoxilo en algunas aminas⁸², donde se ha estimado una energía de activación muy cercana a cero^{82a}.

[†] Ver nota al pie de p. 123

FIGURA III.18 : Representación de la diferencia de energías de activación $E_e - E_2$ en función de $\log(A_e/A_2)$ correspondientes a la relación de constantes de velocidad k_e/k_2 , en la descomposición térmica del DTBP en mezclas DMF-benceno/*n*-hexadecano

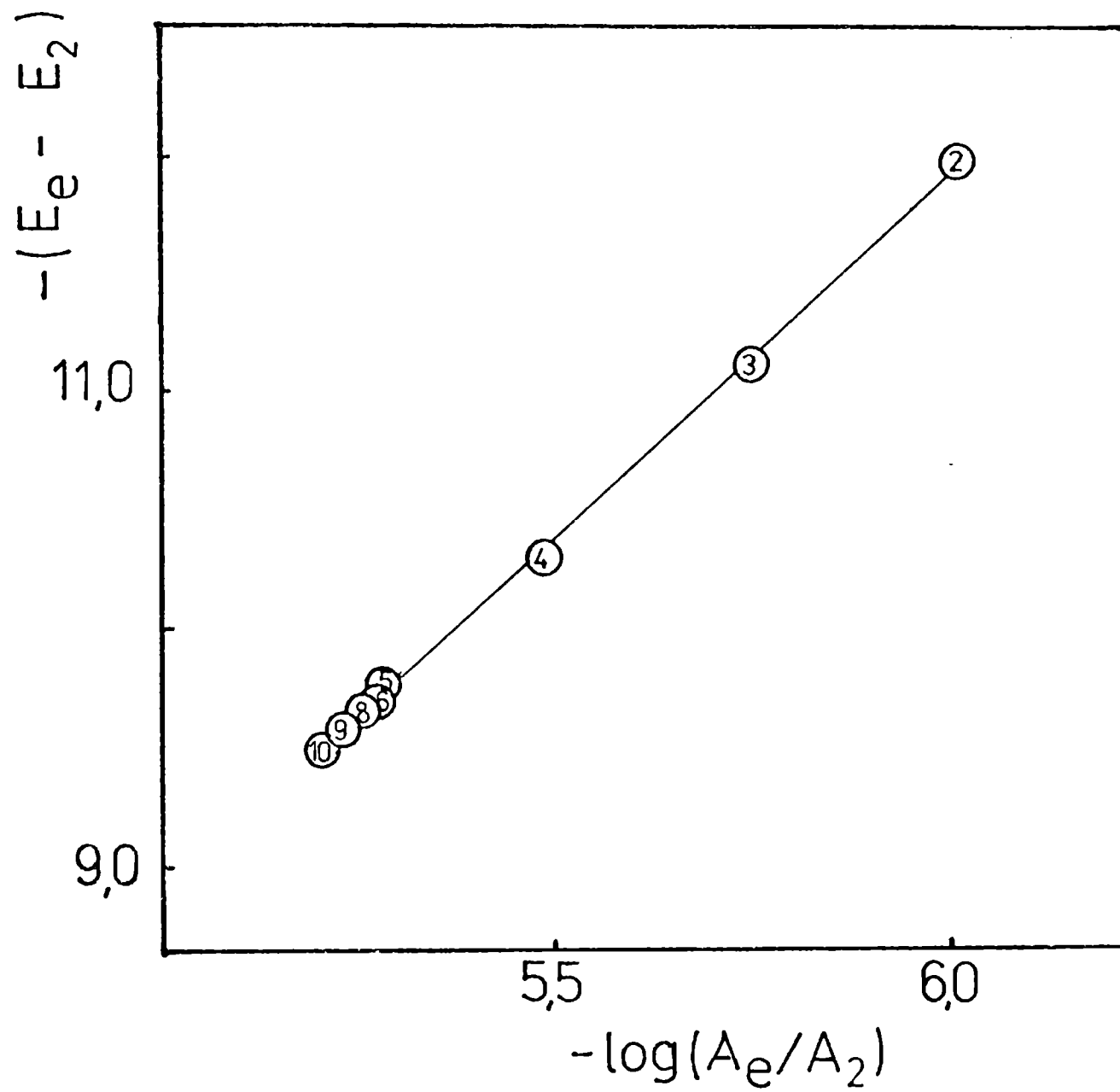
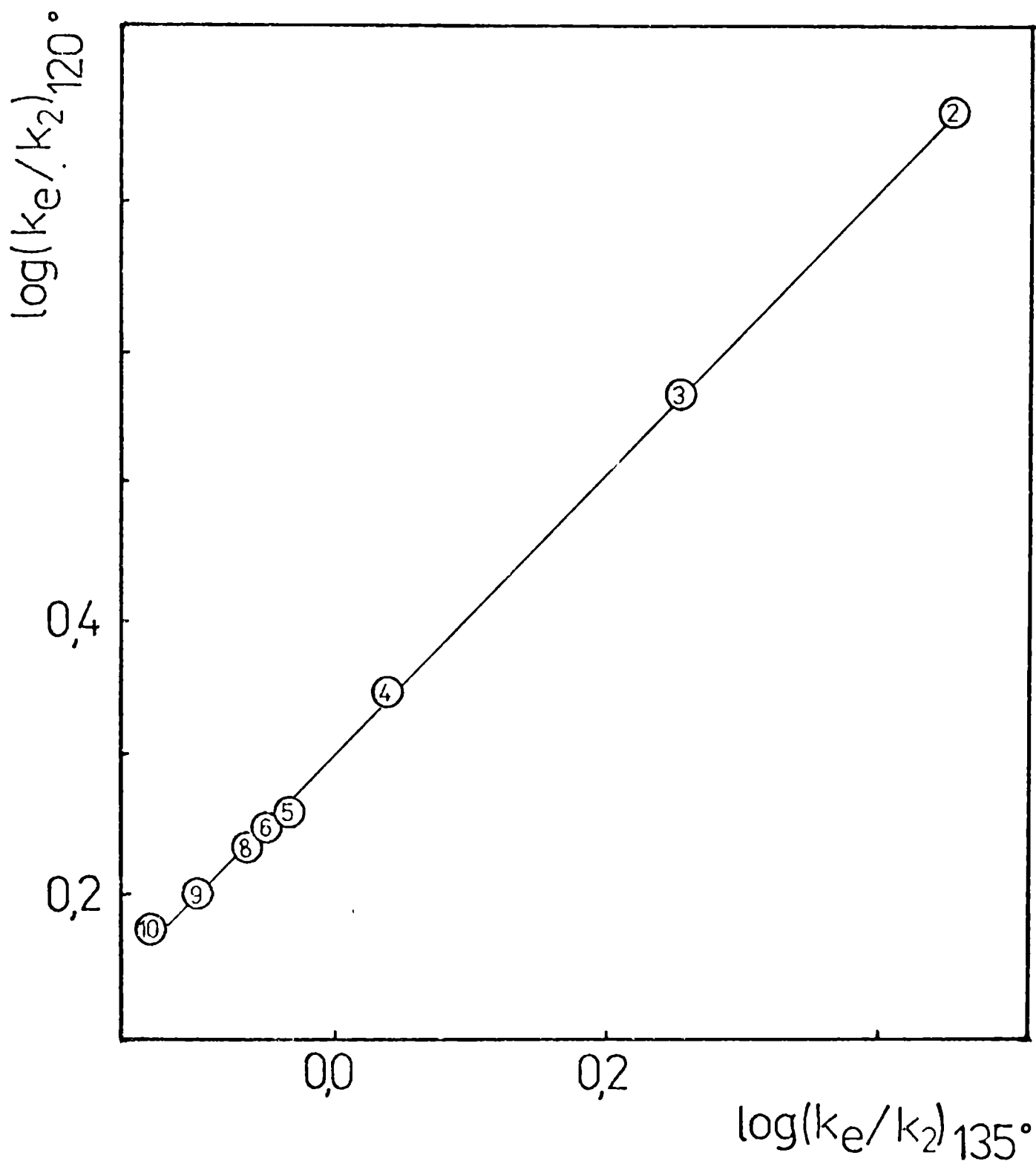


FIGURA III.19 : Representación de $\log(k_e/k_2)_{120^\circ\text{C}}$ en función de $\log(k_e/k_2)_{135^\circ\text{C}}$ correspondientes a la descomposición térmica del DTBP en mezclas DMF-benceno/*n*-hexadecano



En la Tabla III.11 se presentan valores de constantes de velocidad y energías de activación de reacciones de extracción de átomos de hidrógeno en solución por radicales *ter*-butoxilo de algunos compuestos nitrogenados, habiéndose incluido los resultados de este estudio con fines comparativos.

TABLA III.11 : Parámetros cinéticos de reacciones de extracción de átomos de hidrógeno en solución por radicales *ter*-butoxilo, en diversos sustratos

SUSTRATO	SOLVENTE	$k_e^a \cdot 10^{-6}$ $M^{-1} \cdot s^{-1}$	E_e kcal/mol	REFERENCIAS
Et ₂ N-OH	Benceno	77	c.a. 0	83
C ₅ H ₅ NHMe	Benceno	25	c.a. 0	82
Et ₃ N	Benceno	6,6	c.a. 0	82
Et ₂ NH	Benceno	3,8	c.a. 0	82
<i>n</i> -BuNH ₂	Benceno	2,2	c.a. 0	82
<i>t</i> -BuNH ₂	Benceno	0,2	c.a. 0	82
Me ₂ NCHO ^b	Benceno	0,3	2,0	este trabajo
C ₆ H ₆	Benceno	0,00066	10,0	este trabajo
Me ₃ COOCMe ₃	Benceno	0,004	8,0	este trabajo
	PFMC	0,006	7,8	este trabajo

a) Valores a 115°C; b) $x_{DMF} = 0,03$

TABLA III. 12 : Parámetros cinéticos de reacciones de extracción de átomos de hidrógeno por radicales *ter*-butoxilo en diversos sustratos.

SUSTRATO	$k_e^a \cdot 10^{-5}$ $M^{-1} \cdot s^{-1}$	E_e kcal/mol	REFERENCIAS
Tolueno	2,3	4,3	39
Etilbenceno	10,5	-	39
Cumeno	8,7	-	39
Mesitileno	8,3	-	39
Ciclohexano	8,8	-	39
	3,4	6,1	40
Ciclohexeno	57	-	39
1,7-Octadieno	23	-	39
1,3-Ciclohexadieno	420	-	39
1,4-Ciclohexadieno	540	-	39
Metanol	2,9	-	39
	1,29	5,3	40
Etanol	11,0	-	39
2-Propanol	18	-	39
2-Propanol- d_8	5,5	-	39
1-Feniletanol	18	-	39
Difenilmetanol	69	-	39
Diisopropil éter	12,0	-	39
Tetrahydrofurano	83	-	39
Tetrahydrofurano- d_8	30	-	39
Hidroperóxido de <i>t</i> -butilo	2500	-	39
Anisol	0,72	5,9	40
	3,6	6,9	67
<i>t</i> -Butil metil éter	2,43	5,2	40
<i>t</i> -Butanol	-	2,6	186
Benceno	0,00014 ^b	10,0	este trabajo
Peróxido de di- <i>t</i> -butilo	0,0015 ^{b,c}	8,0 ^c	este trabajo
	0,0027 ^{b,d}	7,8 ^d	este trabajo
N,N-dimetilformamida	1,3 ^{b,e}	2,0 ^e	este trabajo

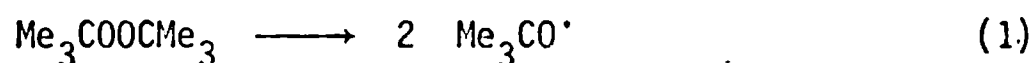
a) Valores medidos por el método absoluto a 20°C; b) Valores calculados por extrapolación, provenientes de aplicar un método competitivo; c) En solución de benceno; d) En solución de PFMC; e) En solución de benceno con $x_{DMF} = 0,03$

Si bien la mayoría de los valores informados en la bibliografía de las constantes de velocidad de reacciones de extracción de átomos de hidrógeno por radicales *ter*-butoxilo en solución provienen del empleo de métodos competitivos, como el utilizado también en esta investigación, es interesante comparar estos valores con los obtenidos de medidas absolutas^{39,40,67,186} de constantes de velocidad de reacción (ver Tabla III.12, p.146)

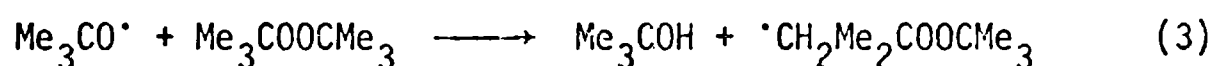
IV, CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha investigado tanto la cinética de la descomposición térmica del DTBP en solución de benceno, perfluormetilciclohexano, N,N-dimetilformamida y mezclas N,N-dimetilformamida-benceno/*n*-hexadecano, como también la distribución de los principales productos de las reacciones llevadas a cabo en diferentes condiciones experimentales.

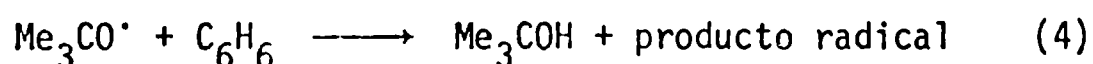
El estudio realizado en soluciones de benceno (DTBP, 0,045 a 0,378M) permitió determinar que existen diferencias significativas entre los valores de la constante de velocidad de descomposición total del DTBP (k) y los correspondientes a la reacción unimolecular (k_1). Sin embargo, los valores de los parámetros de activación de la reacción de descomposición total del peróxido son prácticamente coincidentes con los de la homólisis unimolecular



Se pudo demostrar que en solución de benceno, en el ámbito de concentraciones indicado, es de tener en cuenta una reacción de descomposición inducida del DTBP donde intervienen radicales *ter*-butoxilo,



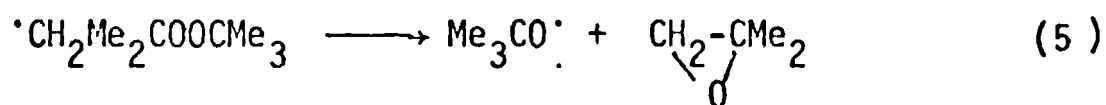
Por otra parte, se ha podido constatar que esos radicales no solamente extraen átomos de hidrógeno del peróxido, sino que también lo hacen de las moléculas del solvente benceno,



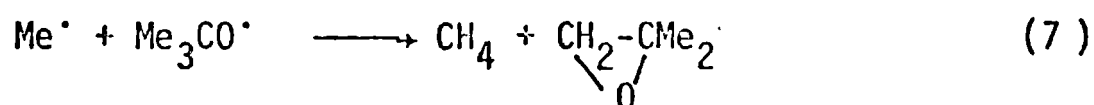
determinándose para ambas reacciones (ecs. 3 y 4) los correspondientes parámetros cinéticos.

El empleo de perfluormetilciclohexano como solvente de la descomposición del peróxido (DTBP, 0,090 a 0,351 M) permitió corroborar los valores de los parámetros cinéticos de la reacción de extracción de átomos de hidrógeno del DTBP por radicales *ter*-butoxilo (ec.3) obtenidos en benceno. Además se comprobó que la presencia de óxido de isobutileno entre los productos de la reac-

ción en este medio, no puede explicarse únicamente por la reacción de descomposición de los radicales derivados del peróxido por extracción de átomos de hidrógeno(ec.3),

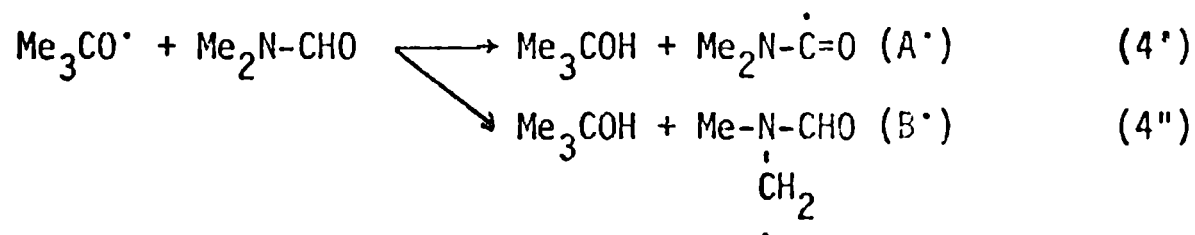


sino que también es el resultado de la reacción entre radicales metilo y *ter*-butoxilo,

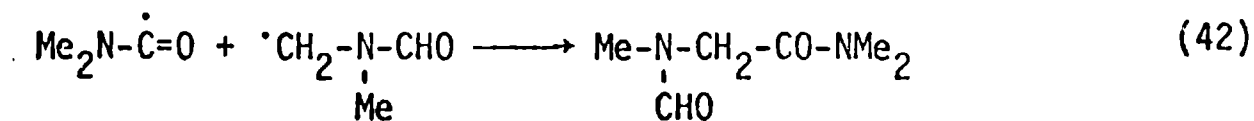
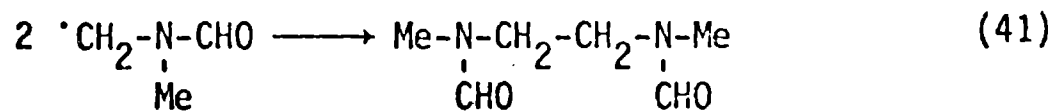
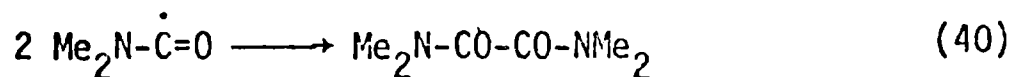


A diferencia de lo observado en solución de benceno y perfluorometilciclohexano, en N,N-dimetilformamida no ocurre la reacción de descomposición inducida del DTBP (ec.3). Por lo tanto, en este solvente se pudieron determinar directamente los valores de los parámetros de activación correspondientes a la homólisis unimolecular del peróxido (ec.1)

En N,N-dimetilformamida el DTBP se descompone cuantitativamente en acetona y alcohol *ter*-butílico; este último proviene fundamentalmente de la reacción de extracción de átomos de hidrógeno pertenecientes a los grupos metilo unidos al átomo de nitrógeno en la molécula de la amida(ec. 4''),



Además, se determinaron los rendimientos de los compuestos nitrogenados provenientes de las reacciones de combinación entre los radicales derivados de la amida (A', ec.4' y B', ec.4''), correspondientes a las experiencias cinéticas realizadas,



El valor obtenido de la 'relación de combinación cruzada' (en inglés, "cross combination ratio") de los radicales involucrados en las reacciones anteriores, sugiere que las mismas ocurren con una energía de activación prácticamente nula.

El análisis de los datos cinéticos provenientes de la descomposición térmica del DTBP en diferentes medios, incluyendo mezclas N,N-dimetilformamida-benceno/*n*-hexadecano, indica la existencia de significativos efectos del solvente, fundamentalmente de tipo electrostático, tanto en la reacción de homólisis unimolecular del peróxido (ec.1) como en las de extracción de átomos de hidrógeno de la N,N-dimetilformamida (ecs. 4' y 4") y de descomposición del radical *ter*-butoxilo (ec.2). Sin embargo, los resultados obtenidos en esta investigación permitieron determinar que en la cinética de la descomposición unimolecular del DTBP (ec.1) podrían intervenir diferentes mecanismos de interacción de las moléculas del solvente tanto con el DTBP en su estado inicial como con el estado de transición.

V. BIBLIOGRAFIA

- 1) N.A. Milas y D.M. Surgenor, J.Am.Chem.Soc. 68,205, 643 (1946); N. George y E. Walsh, Trans.Faraday Soc. 42,94 (1946).
- 2) F. Raley, F. Rust y W. Vaughan, J.Am.Chem. Soc. 70,88 y 95 (1948).
- 3) J. Murawski, J. Roberts y J. M. Szwarc, J.Phys.Chem. 19,698 (1951)
- 4) R. Brinton y D. Volman, J.Chem.Phys. 20,25 (1952).
- 5) M. Jaquiss, J. Roberts y M. Szwarc, J.Am.Chem.Soc. 74,6005 (1952).
- 6) G. Pritchard, H. Pritchard y A. Trotman-Dickenson, J.Chem.Soc. 1425 (1954).
- 7) F. Birss, J. Danby y C. Hinshelwood, Proc.Roy.Soc. A239,154 (1947).
- 8) A. Bose y C. Hinshelwood, Proc.Roy.Soc. A249,173 (1959); F. Birss, Proc. Roy.Soc. A247,381 (1958).
- 9) L.F.R. Cafferata, Anales Asoc.Qca.Arg. 60,11 (1972).
- 10) V. Petronis y F Bessinger, J.S.African Chem.Inst. 12,106-13 (1959); Chem. Abst. 54 : 12975 g.
- 11) A. Blake y K. Kutschke, Can.J.Chem. 37,1462 (1959).
- 12) S Benson y L. Blatt, J.Chem.Phys. 36,895 (1962).
- 13) H. Hershenson y S. Benson, J.Chem.Phys. 37,1889 (1962).
- 14) L. Blatt y J. Pearson, Chem.Comm. 575 (1965).
- 15) L. Loncks, M. Lin y D. Hooper, Can.J.Chem. 57,2201 (1979).
- 16) H. Pritchard y D. Shaw , Can.J.Chem. 46,2721 (1968).
- 17) H. Pritchard y C. Yip, Can.J.Chem. 47,4708 (1969).
- 18) D. Lewis, Can.J.Chem. 54,581 (1976).
- 19) D. Retzloff, J.Phys.Chem. 74,2455 (1970).
- 20) L. Dorfman y Z. Salsburg, J.Am.Chem.Soc. 73,255 (1951).
- 21) G. Mc Millan y M. Wijnem, Can.J.Chem. 36,1227 (1958).
- 22) H. Frey, Proc.Chem.Soc. 385 (1959).
- 23) D. Volman y W. Graven, J.Am.Chem.Soc. 75,3111 (1953).
- 24) G. Mc Millan, J.Am. Chem.Soc. 82,2422 (1960).
- 25) C. Yip y H. Pritchard, Can.J.Chem. 50,1531 (1972).
- 26) F. Lossing y A. Tickner, J.Chem.Phys. 20,907 (1952).
- 27) M. Mulcahy y D. Williams, Aust.J.Chem. 14,534 (1961).
- 28) E. Bell, F. Rust y W. Vaughan, J.Am.Chem.Soc. 72,337 (1950).
- 29) J. Raley, R. Rust y W. Vaughan, J.Am.Chem.Soc. 70,1336 (1948).
- 30) A. Williams, E. Oberright y J. Brooks, J.Am.Chem.Soc. 78,1190 (1956)

- 31) J.H. Brook, Trans.Faraday Soc. 53,327 (1957).
- 32) J. Brook y R. Glazebrook, Trans.Faraday Soc. 56,1014 (1960).
- 33) W. Pryor, E. Morkved y H. Bickley, J.Org.Chem. 37,1999 (1972).
- 34) H. Kiefer y T. Traylor, J.Am.Chem.Soc. 89,6667 (1967).
- 35) C. Walling y H. Waits, J.Phys.Chem. 71,2361 (1967).
- 36) E. Patmore y R. Gritter, J.Org.Chem. 27,4196 (1962).
- 37) G. Russell, J.Org.Chem. 24,300 (1959).
- 38) A. Obunovich, S. Samailov y V. Monastyrskii, Zh.Fiz.Chim. 43,2265 (1969); Chem.Abst. 72 : 31151 r.
- 39) a) R. Small y J. Scaino, J.Am.Chem.Soc. 100,296 (1978); b) H. Paul, R. Small y J. Scaino, J.Am.Chem.Soc. 100,4520 (1978).
- 40) S. King Wong, J.Am.Chem.Soc. 101,1235 (1979).
- 41) E.S. Huyser y R.M. Van Scoy, J.Org.Chem. 33,3524 (1968).
- 42) K. Ingold, Can.J.Chem. 41,2807 (1963).
- 43) C. Walling y G. Metzger, J.Am.Chem.Soc. 81,5365 (1959).
- 44) K. Ingold, Can.J.Chem. 41,2816 (1963).
- 45) E. Farmer y C. Moore, J.Chem.Soc. 131 (1951).
- 46) C. Walling y D. Bristol, J.Org.Chem. 36,733 (1971).
- 47) V. Bogomol'nyi, B. Brusalski y E. Pokrovskii, J. of Gen.Chem. U.S.S.R. 31,2497 (1960).
- 48) J. Shelton y J. Henderson, J.Org.Chem. 26,2185 (1961).
- 49) J. Shelton y C. Uzelmeier, J.Org.Chem. 35,1576 (1970).
- 50) A. Tobolsky, J.Am.Chem.Soc. 79,278 (1957).
- 51) W. Pryor, A. Lee y C. Witt, J.Am.Chem.Soc. 86,4229 (1964).
- 52) W. Pryor, J.Phys.Chem. 67,519 (1963).
- 53) W. Pryor, Tetrahedron Letters 1201 (1963).
- 54) V. Zaitseva, A. Yurzhenko y V. Enal'ev, J.Org.Chem. U.S.S.R. 4,1350 (1968).
- 55) E. Niki y J. Kamiya, J.C.Soc. Perkin Transactions II 1221 (1975) y las referencias aquí citadas.
- 56) B. Cowley, R. Norman y W. Waters, J.Chem.Soc. 1799 (1959).
- 57) H. Henbest, J. Reid y J. Stirling, J.Chem.Soc. 5239 (1960).
- 58) H. Pines y C. Pillai, J.Am.Chem.Soc. 82,2921 (1960).
- 59) D.G. Val'kovskii, S.L. Sosin y V. Korshak, Izv.Akad.Nauk SSSR, Ser. Khim. (7) 1319-27 (1963); Chem.Abst. 59 : 12664 f.
- 60) D.G. Val'kovskii, S.L. Sosin y V. Korshak, Izv.Akad.Nauk SSSR. Ser. Khim. (7) 1312-19 (1963); Chem.Abst. 59 : 12699 d

- 61) V.V. Korshak y S.L. Sosin, Vysokomolekul. Soedin 6, (1) 180-1 (1964); Chem. Abst. 60 : 10793 a.
- 62) S.L. Sosin, V. Korshak y D. Val'kovskii, Dokl. Akad. Nauk SSSR 155, (2) 376-8 (1964); Chem. Abst. 60 : 13113 f.
- 63) V. Vasnev, S. Sosin y V. Korshak, Vysokomolekul. Soedin 6, (5) 843-9 (1964); Chem. Abst. 61 : 4261 c.
- 64) K. Johnston y G. Williams, Chem. and Ind. 328 (1958); J. Chem. Soc. 1168 (1960).
- 65) S. Sosin, V. Korshak y V. Vasner, Dokl. Akad. Nauk SSSR 156, 1124-6 (1964); Chem. Abst. 61 : 6891 e.
- 66) K. Schwetlick, R. Karl y J. Jentzch, J. Prakt. Chem. 22, 113 y 125 (1963).
- 67) A. Davies y J. Quintard, J. Chem. Soc. Perkin Transactions II 1163 (1978).
- 68) J. Brook y W. Snedden, Tetrahedron 20, 1043 (1964).
- 69) K. Chin y H. Huang, J. Chem. Soc. (C) 2758 (1969).
- 70) K. Uneyama, H. Namba y S. Oae, Bull. Chem. Soc. Japan 41, 1928 (1968).
- 71) A.D. Malievskii y N. Emanuel, Dokl. Akad. Nauk SSSR 169, 1342-5 (1966); Chem. Abst. 66 : 65163 n.
- 72) T. Shono, M. Kimura, I. Ito, K. Nishida y R. Oda, Bull. Chem. Soc. Japan 37, 635 (1964).
- 73) S.L. Sosin, V. Korshak y D. Val'kovskii, Dokl. Akad. Nauk SSSR 158, 915-17 (1964); Chem. Abst. 62 : 5347 e
- 74) S.L. Sosin, D. Val'kovskii y V. Korshak, Molekul. Khromatogr. Akad. Nauk SSSR, Inst. Fiz. Khim. 32-41 (1964); Chem. Abst. 62 : 16087 g.
- 75) J. Aleksandrova, V. Osipov, N. Pravedinikov y S. Medvedev, Dokl. Akad. Nauk SSSR 177, 97 (1967); Chem. Abst. 68 : 113818 v.
- 76) R.L. Huang, J. Chem. Soc. 1816 (1959).
- 77) a) H. Henbest y R. Patton, Proc. Chem. Soc. 225 (1959); b) H. Henbest y R. Patton, J. Chem. Soc. 3557 (1960).
- 78) M. Stratford, U.S. Dept. Com. Office Tech. Serv. PB Rept. 144250, 46pp. (1959); Chem. Abst. 55 19740
- 79) T. Vasil'eva y R. Friedlina, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1093-6 (1968); Chem. Abst. 69 : 76776 c
- 80) E. Huyser, C. Bredeweg y R.M. Van Scoy, J. Am. Chem. Soc. 86, 4148 (1964).
- 81) K. Schwetlick y R. Lungwitz, Z. Chem. 4, 458 (1964).
- 82) a) M. Encina y E. Lissi, Int. J. of Chem. Kinetics, 10, 653 (1978)
b) M. Encina, S. Diaz y E. Lissi, *ibid.* 13, 119 y 1105 (1981)
- 83) E. Abufn, M. Encina y E. Lissi, Int. J. Chem. Kinetics, 10, 677 (1978)

- 84) K. Schwetlick, *Angew.Chemie* 72,208 (1960)
- 85) L.Friedman y H. Shechter, *Tetrahedron Lett.* . 238 (1961)
- 86) H. Henbest, J.Reid y C. Stirling, *J.Chem.Soc.* 1220 (1964) y referencias aquí citadas
- 87) K. Schwetlick y H. Hartmann, *Z.Chem.* 1,375 (1961)
- 88) K. Schwetlick, W. Geyer y H. Hartmann, *Angew.Chemie* 72,779 (1960)
- 89) K. Schwetlick, W. Geyer y H. Hartmann, *J.Prakt.Chem.* 30,256 (1965)
- 90) J. Adams, *J.Am.Chem.Soc.* 90,5363 (1968)
- 91) E. Huyser y C. Bredeweg, *J.Am.Chem.Soc.* 86,2401 (1964)
- 92) R.L. Huang y Si-Hoe, *Proc.Chem.Soc.* 354 (1957)
- 93) R.L. Huang, Tong Wai-Lee y S.Ong. *J.Chem.Soc. (C)* 2522 (1969)
- 94) S. Ong y S. Goh, *J.Chem.Soc. (B)* 870 (1970)
- 95) S. Goh, R.L. Huang, S. Ong y Iling-Sie, *J.Chem.Soc. (C)* 2282 (1971)
- 96) R.L. Huang y Oon-Keong Yeo, *J.Chem.Soc.* 3190 (1959)
- 97) How-Ghee Ang, R.L. Huang y Hooi-Guat Sim, *J.Chem.Soc.* 4841 (1963)
- 98) R.L. Huang y H.H. Lee, *J.Chem.Soc.* 2500 (1964)
- 99) R.L. Huang y H.H. Lee, *J.Chem.Soc. (C)* 929 (1966)
- 100) H. Henbest, J. Reid y C.Stirling, *J.Chem.Soc.* 1217 (1964)
- 101) L. P. Kuhn y C. Wellman, *J.Org.Chem.* 22,774 (1957)
- 102) E. Huyser y D. Wang, *J.Org.Chem.* 29,2720 (1964)
- 103) E. Huyser y D. Wang, *J.Org.Chem.* 27,4696 (1962)
- 104) W. Urry, D. Trecker y H. Hartzh, *J.Org.Chem.* 29,1163 (1964) y referencias aquí citadas.
- 105) F. Rust, F. Seubold, W. Vaughan, *J.Am.Chem.Soc.* 70,3258 (1948)
- 106) A. Prokof'ev, S. Solodovnikov, G. Bogahnov, G. Nikiforov y V. Ershov, *Teor. Eksp.Khim.* 3,416-22 (1967); *Chem.Abst.* 68 : 21387 a
- 107) A. Prokof'ev, S. Solodovnikov, G. Nikiforov y V. Ershov, *Izv.Akad.Nauk SSSR Ser. Khim.* 558 (1970); *Chem.Abst.* 73 : 13852 n
- 108) A. Prokof'ev, S. Solodovnikov y G. Nikiforov, *Teor.Eskp.Khim.* 4,700 (1968); *Chem.Abst.* 70 : 10848 s
- 109) S.M. Kaun, A. Buchachenko, *Izv.Akad. Nauk SSSR, Ser.Khim.* 1483-5 (1966); *Chem.Abst.* 66 : 64746 t
- 110) J.B. Harkness, G.B. Kistiakowsky y W.H. Mears, *J.Chem.Phys.* 5,682 (1937); H. Kaufmann y A. Wassermann, *J.Chem.Soc.* 870 (1939); A. Wassermann, *Monatsch.Chem.* 83,543 (1952); G. Cöster y E.Pfeil, *Chem.Ber.* 101 4248 (1968)

- y las referencias aquí citadas. (Citados por C. Reichardt en "Solvent Effects in Organic Chemistry", Verlag Chemie, Weinheim, N.Y. 1979, cap.5)
- 111) S. Glasstone, K.J. Laidler y H. Eyring, "The Theory of Rate Processes", Mc Graw Hill, N.Y. 1941
 - 112) E.A. Moelwyn-Hughes, "Kinetics of Reactions in Solution", 2°Ed., Oxford University Press, London, 1947
 - 113) E.S. Benson, "The Foundations of Chemical Kinetics", Mc.Graw Hill N.Y., 1960
 - 114) A.A. Frost y R.G. Pearson, "Kinetics and Mechanism", J.Wiley, N.Y. 1959
 - 115) J.E. Leffler y E. Grunwald, "Rates and Equilibria of Organic Reactions", J. Wiley, N.Y. 1963
 - 116) K.B. Wiberg, "Physical Organic Chemistry", J. Wiley, N.Y. 1964
 - 117) K.J. Laidler, "Chemical Kinetics", 2°Ed. Mc Graw Hill, N.Y. 1965
 - 118) S.H. Sin, K.P. Li y H. Eyring, "The Theory of Rate Processes in Condensed Phases", en H. Eyring, D. Henderson y W. Jost (Eds), "Physical Chemistry-An Advanced Treatise", Academic Press, N.Y. 1975, Vol. VII
 - 119) C. Reichardt, "Solvent Effects in Organic Chemistry", Verlag Chemie, Weinheim N.Y. 1979, caps. 2, 3 y 5.
 - 120) S.G. Entelis y R.P. Tiger, "Reaction Kinetics in the Liquid Phase", J. Wiley, N.Y. 1976. cap. IX
 - 121) C.K. Ingold, "Structure and Mechanism in Organic Chemistry", 2°Ed., Cornell University Press, Ithaca/N.Y. 1969.
 - 122) E.D. Hughes y C.K. Ingold, J.Chem.Soc. 244 (1935) y Trans.Faraday Soc. 37, 603, 657 (1941); K.A. Cooper, M.L. Dhar, E.D. Hughes, C.K. Ingold, B.J. Mc Multy y L.I. Woolf, J.Chem.Soc. 2043 (1948)
 - 123) E.M. Arnett, W.G. Bentrude, J.J. Bruke y P. Mc Duggleby, J.Am.Chem.Soc. 87,1541 (1965)
 - 124) D.C. Nonhebel y J.C. Walton, "Free-Radical Chemistry", Cambridge, University Press, 1974, cap. 6
 - 125) J.G. Kirkwood, J.Chem.Phys. 2,351 (1934)
 - 126) K.J. Laidler y P. Landskroener, Trans. Faraday Soc. 52,200 (1956); K.J. Laidler, Suomen Kemistilehti 33,A44 (1960), Chem.Abst. 56 : 2920
 - 127) E.S. Amis, "Solvent Effects on Reaction Rates and Mechanism", Academic Press N.Y. 1966
 - 128) E.S. Amis y F. Hinton, "Solvent Effects on Chemical Phenomena", Vol.I, Academic Press, N.Y. 1973

- 129) E.S. Amis, J.Chem.Educ. 29,337 (1952); *ibid.* 30,351 (1953) y Anal. Chem. 27,1672 (1955)
- 130) a) K. Nozaki y P.D. Bartlett, J.Am.Chem.Soc. 68,1686 (1946);
b) *ibid.* 69,2299 (1947)
c) W.E. Cass, *ibid.* 69,500 (1947)
- 131) M.G. Alder y J.E. Leffler, J.Am.Chem.Soc. 76, 1425 (1954); M.D. Cohen, J.E. Leffler y L.M. Barbato, *ibid.* 76, 4169 (1954)
- 132) W.G. Bentrude y A.L. Mc Knight, Tetrahedron Lett. 3147 (1966)
- 133) T. Koenig y H. Fischer en "Free Radicals" (J. Kochi, Ed.) Willey, N.Y. 1973, Vol. I cap 4
- 134) J.C. Martin en "Free Radicals" (J. Kochi, Ed.) Willey, N.Y. 1973, Vol.II cap. 20
- 135) R.M. Noyes, "Effects of Diffusion Rates on Chemical Kinetics", en Prog. in Chemical Kinetics (G. Porter y B. Stevens, Eds.) Vol. 1 (1961); A. North, Quart.Rev. 20 421 (1966)
- 136) J. Frank y E. Rabinowitsch, Trans. Faraday Soc. 30,120 (1934); E. Rabinowitsch y W.C. Wood, *ibid.* 32,1381 (1936)
- 137) M.J. Gibian y R.C. Corley, Chem.Rev. 73,441 (1973)
- 138) M. Richardson y F.G. Soper, J.Chem.Soc. 1873 (1929); S. Glasstone, J.Chem. Soc. 723 (1936)
- 139) R.J. Oulette y S.H. Williams, J.Am.Chem.Soc. 93,466 (1971)
- 140) M. Dack, "The Influence of Solvent on Chemical Reactivity" en "Solutions and Solubilities" vol. VIII, parte II de "Techniques of Chemistry" (A. Weissberger, Ed.), Wiley Interscience, N.Y. 1976
- 141) R.M. Dack, Chem.Soc.Rev. 4,211 (1975) y Aust.J.Chem. 28,1643 (1975)
- 142) R.M. Dack, J.Chem.Educ. 51,231 (1974)
- 143) N.J. Le Noble, Prog.Phys.Org.Chem. 5,207 (1967); J.Chem.Educ. 44,729 (1967); T. Asano y N.J. Le Noble, Chem.Rev. 78,407 (1978)
- 144) M. Evans y M. Polanyi, Trans.Faraday Soc. 31,875 (1935); *ibid.* 32,1333 (1936)
- 145) a) G. Jenner, Angew.Chemie, Int.Ed. 14,137 (1975)
b) R.C. Neuman, Acc.Chem.Res. 5,381 (1972)
c) R.K. Brower, J.Am.Chem.Soc. 85,1401 (1963)
- 146) P.S. Engel y D.J. Bishop, J.Am.Chem.Soc. 97,6754 (1975)
- 147) A. Schülz y C. Ruchardt, Tetrahedron Lett. 3883 (1976); W. Drusman y C. Ruchardt, Chem.Ber. 111,596 (1978)

- 148) W.R. Foster y G.H. Williams, J.Chem.Soc. 2862 (1962)
- 149) R. Lamb, J. Pacifi y P. Ayers, J.Am.Chem.Soc. 87,3928 (1965)
- 150) C. Walling, P.H. Waits, J.Milanovic y G. Pappiaonnu, J.Am.Chem.Soc. 92, 4927 (1970)
- 151) J.E. Leffler y A.A. More, J.Am.Chem.Soc. 94,2483 (1972)
- 152) W. Lobunez, J.R. Rittenhouse y J. Miller, J.Am.Chem.Soc. 80,3505 (1958)
- 153) C. Rüchardt, Angew.Chemie Int.Ed. 9,830 (1970)
- 154) P.D. Bartlett y R. Hiatt, J.Am.Chem.Soc. 80,1398 (1958)
- 155) C. Rüchardt y H. Böck, Chem.Ber. 104,577 (1971)
- 156) C. Rüchardt y H. Schwarzer, ibid. 99,1871 (1966)
- 157) D.L. Tuleen, W. Bentrude y J. Martin, Tetrahedron Lett. 229 (1962) y J.Am.Chem.Soc. 85,1938 (1963)
P. Lidant y J.C. Martin, ibid. 98,7851 (1976)
- 158) W. Bentrude y J.C. Martin, J.Am.Chem.Soc. 84,1561 (1962)
- 159) C. Rüchardt y H.J. Quadbeck-Seeger, Chem.Ber. 102,3525 (1969)
- 160) P.P. Bartlett y C. Rüchardt, J.Am.Chem.Soc. 82,1756 (1960)
- 161) a) A. Rembaum y M. Szwarc, J.Chem.Phys. 23,907 (1955)
b) W.A. Pryor y K. Smith, J.Am.Chem.Soc. 92,5403 (1970) y referencias aquí citadas.
- 162) a) T. Koenig, J. Huntington y R. Criethoff, J.Am.Chem.Soc. 92,5409 (1970)
b) T. Koenig, J.A. Hookler y M. Denizer, ibid. 93,938 (1971)
- 163) R. Hiatt y P.M. Rahimini, Int.J.Chem.Kinetics 10,185 (1978)
- 164) C. Walling, H. Moulden, J. Waters y R.G. Neuman Jr., J.Am.Chem.Soc. 87, 518 (1965)
- 165) R.C. Neuman, J.Org.Chem. 37,495 (1972)
- 166) a) R.C. Neuman y J. Behar, J.Am.Chem.Soc. 91,6024 (1969)
b) R.C. Neuman y J. Behar, J.Org.Chem. 36,654, 657 (1971)
- 167) E.S. Huyser, Adv.Free Radical Chem. 1,77 (1965)
- 168) C. Walling, "Free Radicals in Solution", Wiley, N.Y. 1957
- 169) E.S. Huyser, "Kinetics of Free Radical Reactions" en H.Eyring, D. Henderson y W. Jost (Eds.) "Physical Chemistry-An Advanced Treatise", Academic Press N.Y. 1975, vol. VII
- 170) E. Niki, J. Kamiya y W. Ohta, Bull.Chem.Soc.Japan 42,3224 (1969)
- 171) G.A. Russell, J.Am.Chem.Soc. 79,2977 (1957); ibid. 80,4987,4997, 5002 (1958)
- 172) C. Walling y B. Jacknow, J.Am.Chem.Soc. 82,6108, 6113 (1960)

- 173) C. Walling, Pure and Applied Chem. 15, 69 (1967)
- 174) C. Walling y P. Wagner, J.Am.Chem.Soc. 85, 2333 (1963); *ibid.* 86, 3368 (1964)
- 175) J.A. Riddick y W.B. Bunger, "Organic Solvents", vol. II de "Techniques of Chemistry" de A. Weissberger (Ed.), Wiley Interscience N.Y. 1970
- 176) D.N. Glew y L.W. Reeves, J.Phys.Chem. 60, 615 (1956)
- 177) Farmacopea Nacional Argentina, 5°Ed. (1966); A. Vogel, "Quantitative Inorganic Analysis", Logmans, London 2°Ed. 1951.
- 178) J. Norris y G. Rigby, J.Am.Chem.Soc. 54, 2088 (1932)
- 179) H.M. McNair y E.J. Bonelli, "Basic Gas Chromatography", Varian Aerograph 5° Ed. (1969)
- 180) H. Ory , Anal.Chem. 32, 509 (1960); W.A. Paterson, *ibid.* 26, 823 (1954)
- 181) S. Huyberechts, A. Halleux y P. Kruys, Bull.Soc.Chim.Belg. 64, 203 (1955); J.R. Margerison y D. Green, "Statistical Treatment of Experimental Data", Elsevier Amsterdam, 1978.
- 182) "Chromatography Products", Catalog 21, Applied Science Lab. Inc. 1978
"Gas Chromatography ", Catalog 22, Applied Science Division, 1979
- 183) a) J. Lawson Jr. y Yo Ann T. Croom, J.Org.Chem. 28, 232 (1963)
b) J. Wilson y H. Weingarten, Can.J.Chem. 48, 983 (1970)
c) P. Benneville, J. Strong y V. Elkind, J.Org.Chem., 21, 772 (1956)
- 184) F. Mayo, J.Am.Chem.Soc. 89, 2654 (1967)
- 185) J.A. Howard, Adv.Free Radical Chem. 4, 49 (1971)
- 186) R.Gilliom, J.Am.Chem.Soc. 99, 8399 (1977) y las referencias aquí citadas
- 187) L. Blatt y F.R. Cruickshank, J.Phys.Chem. 71, 1836 (1967)
- 188) M.J. Quee y J.C. Thynne, Trans.Faraday Soc. 63, 2970 (1967)
- 189) S. Benson y E.H. O'Neal, "Kinetic Data on Gas Phase Unimolecular Reactions" NSRDS-NBS-21 (1970)
- 190) L.F.R. Cafferata, J.A. Kerr y A.F. Trotman-Dickenson, J.Chem.Soc. 1385 (1965)
- 191) L.F.R. Cafferata, Anales Asoc.Qca. Arg. 54, 185 (1966)
- 192) C.H. Bamford y E.F. White, J.Chem.Soc. 1860 (1959)
- 193) J.A. Kerr y A.F. Trotman-Dickenson, Prog. in Reaction Kinetics 1, 105 (1961)
- 194) P. Molineux, Tetrahedron 22, 2929 (1966)

- 195) von J. Winkelmann y K. Quitzsch, Z.Phys.Chemie, Leipzig 250,355 (1972)
- 196) J.H. Hildebrand y S. Wood, J.Chem.Phys, 1,817 (1933)
- 197) P. Small, J.Appl.Chem. 3,71 (1953)
- 198) J. Bunnett, "Investigation of Rates and Mechanism of Reactions", en vol.VI parte I, cap. VIII de "Techniques of Chemistry", A.Weissberger Ed., J.Wiley N.J. (1974)
- 199) O. Exner, Prog.Phys.Org.Chem. 10, 411 (1973) y las referencias allí citadas
- 200) M.V. Mirífico, Tesis Doctoral Univ.Nac. La Plata, diciembre de 1981.
- 201) E. Niki y J. Kamiya, J.Am.Chem.Soc. 96,2129 (1974)
- 202) Kwang Yul Choo y S.Benson, Int.J. of Chem.Kinetics 13,833 (1981)
- 203) S. Nielsen en "Free Radicals" (J. Kochi, Ed) Willey, N.Y. 1973, vol.II, cap. 21, p.536
- 204) N.S. Isaacs, "Reactive Intermediates in Organic Chemistry", Willey, NY. 1974, cap. 1 p. 57