

Tesis de Posgrado

Mecanismo de la fotólisis en fase gaseosa del yoduro de isopropilo

Braslavsky, Silvia Elsa

1966

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Braslavsky, Silvia Elsa. (1966). Mecanismo de la fotólisis en fase gaseosa del yoduro de isopropilo. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1308_Braslavsky.pdf

Cita tipo Chicago:

Braslavsky, Silvia Elsa. "Mecanismo de la fotólisis en fase gaseosa del yoduro de isopropilo". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1966.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1308_Braslavsky.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Mecanismo de la Fotólisis en fase gaseosa del ioduro de iso-
propilo.

Lic. Silvia Elsa Braslavsky

1308

q.2

Tesis presentada para optar al título de
Doctor de la Universidad de Buenos Aires

1966



Licenciada Silvia Elsa Braslavsky



Dr. Eduardo A. Lissi
Director del Trabajo

Deseo expresar mi reconocimiento al Dr. Eduardo A. Lissi, director de este trabajo, por su orientación, ayuda y apoyo permanente durante la realización del mismo.

Al Dr. Juan Grotewold por su continuo interés, por sus útiles consejos y constante ayuda.

Mi profundo agradecimiento a la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires por haberme brindado los medios económicos, la ayuda técnica y el clima propicio para la realización de esta tesis, al ex jefe del Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física de la mencionada Facultad, Dr. Rodolfo Busch, y al Departamento en sí, en cuyos laboratorios de Cinética Química fue realizado este trabajo, por sus enseñanzas, apoyo y aliento.

Este trabajo fue realizado en el Laboratorio de Cinética Química del Departamento de Química Inorgánica Analítica y Química Física de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires, entre el mes de setiembre de 1963 y el mes de Julio de 1966.-

A mi madre.

Al recuerdo de mi padre.

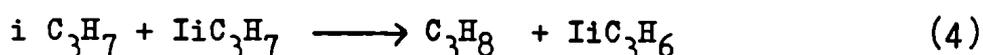
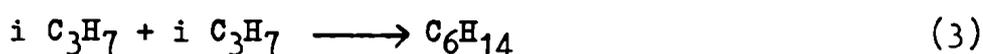
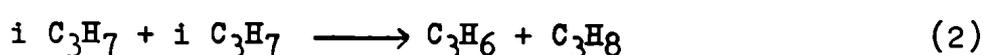
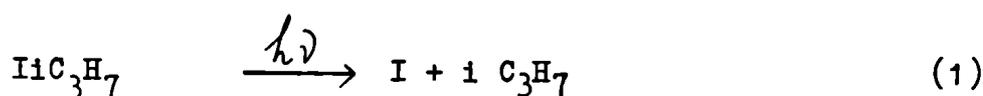
A mi esposo.

INDICE DE TEMAS

Resumen de resultados obtenidos	pág. 1.-
Cap. 1.- Reseña de trabajos previos	
1.1 Fuentes de radicales alquilo en fase gaseosa	pág. 3.-
1.2 Fotólisis de haluros de alquilo	pág. 8.-
1.3 Reacciones de radicales alquilo	pág. 11.-
Cap. 2.- Experimental	
2.1 Aparato	pág. 24.-
2.2 Lámparas y filtros	pág. 30.-
2.3 Reactivos	pág. 31.-
Cap. 3.- Resultados obtenidos	
3.1 Fotólisis de azoisopropano	pág. 33.-
3.2 Fotólisis de azometano más ioduro de isopropilo	pág. 34.-
3.3 Fotólisis de azoisopropano más ioduro de isopropilo	pág. 37.-
3.4 Fotólisis de ioduro de isopropilo	pág. 40.-
3.5 Presencia de ioduro de mercurio	pág. 43.-
Cap. 4.- Discusión de los resultados obtenidos.	
4.1 Fotólisis del ioduro de isopropilo, solo y con azocompuestos, en presencia de Hg.	pág. 45.-
4.1 Fotólisis del ioduro de isopropilo sin exceso de mercurio	pág. 55.-
Referencias bibliográficas	pág. 56.-
Tablas	pág. 60.-
Gráfico	pág. 66.-
Figuras	pág. 67.-

RESUMEN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS.

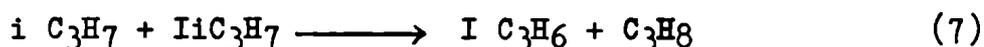
En este trabajo, se dilucida el mecanismo de reacción de la descomposición fotolítica del yoduro de isopropilo en fase gaseosa, en presencia de mercurio, con radiación de longitud de onda mayor fue 3.130\AA , estableciendo que es el siguiente:



Se llega a la conclusión de que tanto la reacción de descomposición molecular, (6)

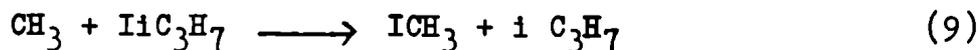


como la abstracción de hidrógeno sobre carbono primario (7) seguida de la descomposición del radical resultante (8)



no ocurren en un apreciable porcentaje.

Se encuentra para $\Delta (\text{iC}_3\text{H}_7 - \text{i C}_3\text{H}_7)$, que es la relación de las constantes de velocidad de las reacciones (2) y (3) un valor promedio de 0.576 ± 0.014 , en total acuerdo con el dato informado en la literatura, lo cual muestra fehacientemente que los yoduros de alquilo pueden ser una fuente muy útil de radicales libres. Se analiza también el comportamiento del sistema azometano más yoduro de isopropilo bajo la acción de radiación de longitud de onda mayor que 3130\AA , en presencia de mercurio, y se encuentran valores para la "combinación cruzada" de los radicales metilo e isopropilo, en acuerdo con los hallados previamente, lo cual también es una demostración del comportamiento normal de los fragmentos. Se determinó adyacentemente, el valor de la constante de velocidad de la reacción (9) a $300\text{ }^\circ\text{K}$.



que resultó ser aproximadamente:

$$k_9 = 7.42 \cdot 10^7 \text{ cc mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$$

La conclusión final que se extrae es que la fotólisis de los ioduros de alquilo en fase gaseosa, en presencia de mercurio, es una excelente fuente de radicales alquilo, lo cual, dada la gran diversidad de estas sustancias su alta volatilidad y su fácil obtención y manipuleo, abre nuevas posibilidades al estudio de las reacciones entre radicales libres en fase gaseosa.

A los efectos de conocer los antecedentes del trabajo realizado, se hace en el primer capítulo una reseña de los aportes fundamentales realizados hasta el presente, en materia de fuentes fotolíticas de radicales alquilo, reacciones entre radicales, reacciones de transferencia de hidrógeno y de halógenos por parte de radicales y fotólisis de haluros de alquilo.

En el segundo y tercer capítulo se describen la parte experimental del trabajo, y los resultados obtenidos, respectivamente y en el cuarto se realiza la discusión de dichos resultados y se sacan las conclusiones finales.

CAPITULO 1.-

Reseña de trabajos previos

1.1. Fuentes de radicales alquilo en fase gaseosa.-

En los últimos años ha progresado considerablemente el estudio de las reacciones en fase gaseosa, de radicales alquilo de bajo número de carbonos. La introducción de técnicas analíticas refinadas como las destilaciones a bajas temperaturas; la espectroscopía de masa, y la cromatografía gaseosa, ha hecho posible el análisis cuantitativo de los sistemas considerados. Uno de los problemas fundamentales que se presenta es hallar las fuentes apropiadas¹, generadoras de los radicales libres cuyas reacciones se desean estudiar. Las condiciones que la fuente debe cumplir son:

- a) ser limpia, o sea producir solamente los radicales esperados
- b) no necesitar, para la producción de radicales, la utilización de temperaturas que provoquen la descomposición de los fragmentos producidos.
- c) ser de fácil manipulación.
- d) producir radicales que estén en equilibrio térmico con el medio, de tal manera que se pueda poseer un control acerca del estado energético de los fragmentos.
- e) ser poco reactiva frente a los radicales producidos, o sea no reaccionar con ellos para dar ya sea productos no esperados o, lo que sería aun peor, los mismos productos que provienen de las reacciones entre los radicales.

Estas condiciones limitan la atención casi totalmente a las fuentes fotolíticas que en líneas generales son: los alquilmetales, las cetonas, las sustancias que se descomponen por un proceso de fotosensitización por mercurio, los azoalcanos, y los aldehídos.

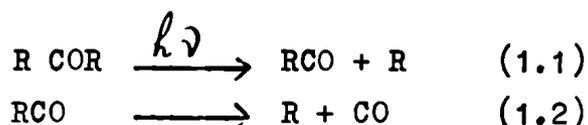
1.1.1. Fotólisis de los Alquilmetales.-

Las únicas estudiadas cuantitativamente, han sido las fotólisis de los dialquil mercurio. En particular, el dimetil mercurio es una fuente relativamente buena de radicales CH_3 ²⁻³.

El dietil mercurio ha sido también empleado como fuente de radicales C_2H_5 ⁴. Los dialquil mercurio de más alto número de carbonos han sido estudiados sólo cualitativamente pues hay complicaciones que provienen de reacciones térmicas heterogéneas.⁵⁻⁶

1.1.2. Fotólisis de cetonas.-

En general han sido estudiadas y utilizadas con éxito. Son una fuente limpia de radicales siempre que no contengan átomo de H en el carbono γ .⁷⁻⁸, pues entonces sufren procesos primarios de descomposición complicados, que dan lugar a productos secundarios, a veces coincidentes con los productos de reacción entre los radicales producidos. El acto fotolítico primario, para cetonas sin H en el carbono γ , puede representarse por las reacciones (1.1) y (1.2).



La reacción (1.2) ocurre completamente por encima de 100°C para la acetona y por debajo de 150°C para la dietilcetona⁹.

En estos casos se tiene la ventaja de poseer un actinómetro interno, el CO, que permite conocer el rendimiento cuántico de la fotólisis.

La longitud de onda a la cual fotolizan ambas cetonas es aproximadamente entre 3.100 y 2.500 Å.

En particular la acetona, como fuente de radicales CH_3 en fase gaseosa, ha sido utilizada exitosamente¹⁰⁻¹¹⁻¹²⁻¹³⁻¹⁴⁻¹⁵⁻¹⁶.

Aun cuando las cetonas con H en el carbono γ no son muy limpias como fuente de radicales, han sido utilizadas en varios casos.

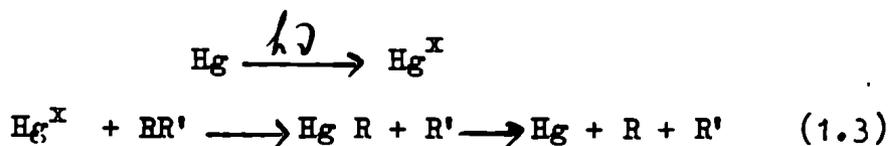
Como ejemplo pueden darse las fotólisis de la di n propil cetona¹⁷, di sec butil cetona⁸ y diisobutilcetona⁸.

Para estudiar el comportamiento de los radicales CH_3 e i C_3H_7 se ha fotolizado la $CH_3COC_3H_7$ ¹⁸, y como fuente de i C_3H_7 se ha fotolizado la $(i-C_3H_7)_2CO$ ¹⁹, obteniéndose resultados acordes con los encontrados con radicales producidos a partir de otras fuentes.

1.1.3. Reacciones fotosensitizadas por Hg.²⁰

La descomposición de parafinas fotosensitizada por Hg ha sido

extensamente investigada como fuente de radicales ²¹. El proceso que da lugar a su formación es:



donde R puede ser un radical o un átomo de hidrógeno.

Esta reacción permite ver que en el caso de hidrocarburos mayores que CH₄, en que se producen CH₃ e H., se obtiene una gran cantidad de productos y, por lo tanto, no puede considerarse que sea una fuente limpia de radicales. Aun con estos inconvenientes, el sistema se ha usado. También la descomposición fotosensitizada de cetonas se ha utilizado como fuente de radicales, con similares inconvenientes que en el caso de los hidrocarburos.

Boddy y Robb ²² usaron un método similar: la adición de átomos de H producidos por descomposición de H₂ fotosensitizada por Hg, a olefinas, método que ha sido empleado para obtener radicales iC₃H₂, a partir de propileno ²³. También en este caso se tenía una multiplicidad de productos de reacción, con otra desventaja: la obtención de radicales con exceso de energía, lo cual hacía necesario trabajar a altas presiones para evitar complicaciones. Los valores obtenidos para las constantes de velocidad de las reacciones entre los radicales difieren en este caso de los obtenidos en otros., lo cual hace pensar en reacciones laterales que oscurecen el sistema. En conclusión, para estudiar reacciones entre radicales libres no es recomendable el uso de la fotosensitización como fuente.

1.1.4. Fotólisis de azoalcanos.-

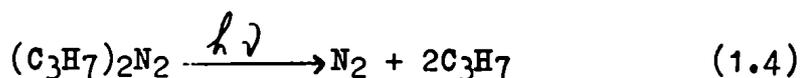
Esta ha mostrado ser la mejor de las fuentes fotolíticas de radicales alquilo estudiadas. Se han hecho varios trabajos sobre la fotólisis del azometano ²⁴⁻²⁵⁻²⁶⁻²⁷⁻²⁸⁻²⁹⁻³⁰, del azoetano ³¹⁻³²⁻³³, del azoisopropano ³⁴⁻³⁵, del azo-n-propano ³⁶, y del azo-n-butano³⁷. Los resultados son en general muy reproducibles y coincidentes con los provenientes de otras fuentes. Las mayores ventajas son su volatilidad, que permite la fotólisis a bajas temperaturas, sin las complicaciones que provienen de la descomposición a altas temperaturas de los fragmentos producidos. Sus mayores desventajas son :

a) la dificultad de obtención y su poca variedad.

b) que el radical formado por abstracción de H de la molécula de azo-compuesto, se descompone a temperaturas relativamente bajas, 150°C o menos.

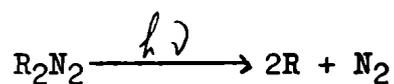
En general, en la fotólisis de estas sustancias se producen reacciones heterogéneas iniciales, que hacen necesario un período corto inicial de envenenamiento de la celda de reacción. Una ventaja adicional es la de proveer como medida del rendimiento cuántico, una molécula de N₂, por cada molécula de azocompuesto disociada.

El trabajo más extenso realizado sobre la fotólisis del azoisopropano, es el de Riem y Kutschke ³⁵. Es, además, el más amplio estudio fotoquímico desarrollado sobre un azocompuesto de alto número de carbonos. Encontraron que el proceso fotolítico primario, a 3.660Å, entre 35 y 127°C es

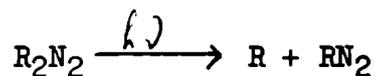


formándose nitrógeno molecular y dos radicales iC₃H₇. Este es, por otra parte, el proceso primario generalmente aceptado para la fotólisis de los azocompuestos, aun cuando se ha encontrado ²⁸ que cierta parte del C₂H₆ formado en la fotólisis del azometano proviene de un proceso primario de tipo molecular. Grotewold ¹ ha encontrado que en el caso del azo-n-propano, a longitudes de onda bajas, la producción de radicales no es tan limpia como surgiría de la reacción (4).

El hecho de que en el acto fotolítico primario de los azocompuestos se produzcan a la vez los 2 radicales alquilo y la molécula de nitrógeno



no produciéndose una reacción intermedia del tipo siguiente



representa una ventaja de esta fuente, al no introducir en el sistema un fragmento distinto al que se busca. Esto es de gran utilidad, sobre todo cuando se desea trabajar a bajas temperaturas, ya que en estas condiciones, otro tipo de fuentes, fotolíticas como las cetonas, sí se descomponen generando un radical del tipo RCO, además del radical buscado (R).

1.1.5. Fotólisis de aldehídos.-

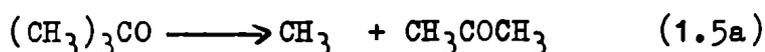
Se ha estudiado extensamente tanto la fotólisis directa de los aldehídos ⁸⁻²¹⁻³⁸⁻³⁹⁻⁴⁰⁻⁴¹⁻⁴², como su descomposición sensitizada ⁴³. En el primer caso se encontró que la descomposición del aldehído en el caso de poseer H en el carbono γ , transcurre por varios caminos, dando lugar a más de un fragmento, siendo por lo tanto una fuente no limpia. A pesar de ello, se ha utilizado en varios casos. En el caso de los iC_3H_7 se ha recurrido a la fotólisis del iC_3H_7COH en presencia de C_2H_4 para la medida de la velocidad absoluta de recombinación de los radicales iC_3H_7 ⁴⁴. La complicación mencionada, que se acentúa cuando crece el número de átomos de hidrógeno en carbono γ , ⁸ se ha obviado con la descomposición sensitizada de los aldehídos empleada por ejemplo por Calvert y Sheppy ⁴³, que fotolizaron azometano en presencia de n-butiraldehído, con radiación de 3.660Å , longitud de onda bajo la cual no se descompone el aldehído, obteniendo así, en forma indirecta, radicales nC_3H_7 . El inconveniente que este método retiene de la fotólisis directa de los aldehídos es la necesidad de usar temperaturas lo suficientemente elevadas como para permitir que la velocidad de descomposición del radical RCO, inicialmente formado, sea alta como para evitar su participación en reacciones cuyos productos oscurezcan el sistema. Un método similar fue utilizado por Thyne ⁴⁵⁻⁴⁶⁻⁴⁷, que estudió la descomposición sensitizada de los alquil formatos, por los CH_3 provenientes de la fotólisis de acetona. Los resultados de Thyne son cuestionados por Grotewold ³⁰, quien concluye que el sistema no es satisfactorio como fuente de radicales.

1.1.6. Otras fuentes.-

El di-t-butilperóxido ha sido usado como fuente térmica de radicales metilo y ha sido estudiado intensamente ⁴⁸⁻⁴⁹⁻⁵⁰; Black y Kutshcke ⁴⁹ mostraron que el mecanismo de descomposición es la reacción: (1.5)



seguida de la reacción de descomposición del $(CH_3)_3CO$, que comprobaron que es muy rápida:



El gran inconveniente de este tipo de sustancias es que son altamente explosivas.-

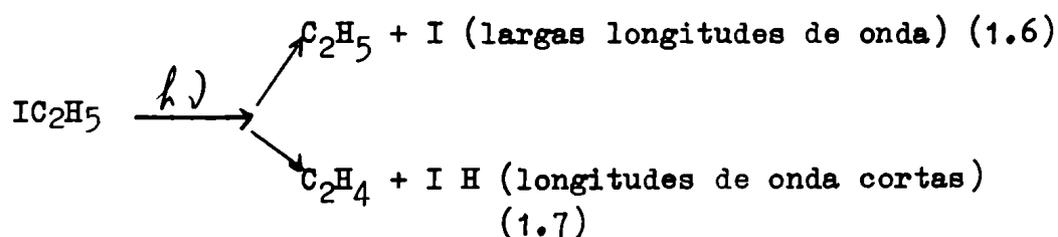
1.1.7. Conclusiones.-

De lo expuesto surge, que no hay una fuente de radicales que una a su limpieza como tal, es decir a la simplicidad en su proceso primario de descomposición, facilidad de obtención y de manipuleo, alta volatilidad y gran diversidad. Esto nos hizo dirigir la atención hacia los haluros de alquilo, y de entre estos, hacia los ioduros por la facilidad de ruptura de la unión C-I, como fuente de radicales libres en fase gaseosa.

1.2. Fotólisis de haluros de alquilo.-

Un resumen crítico de lo hecho en este campo hasta 1963 ha sido realizado por Majer y Simons ⁵¹. Posteriormente se han hecho otros trabajos ⁵²⁻⁵³⁻⁵⁴⁻⁵⁵⁻⁵⁶⁻⁵⁷. Por el tipo de fragmentos producidos nuestro interés reside fundamentalmente en el análisis de las reacciones que tienen lugar durante la fotólisis de los monohaluros de alquilo, y en particular de los ioduros, por ser lo mas fácilmente dissociables.

Se ha trabajado bastante en la fotólisis de los ioduros de alquilo, pero en general con el propósito de dilucidar la naturaleza del proceso primario ⁵⁸, pues se encontró que, debido a la presencia de átomos y moléculas de iodo, la única reacción de radicales libres es la reformación del ioduro de alquilo original. Así, se llegó a establecer que es probable que en ciertos casos, los productos primarios de la fotodisociación difieran, según sea la región del espectro que se utilice para la irradiación. Por ejemplo, se sugirieron dos procesos primarios para la fotólisis del ioduro de etilo ⁵⁹⁻⁶⁰



Walsh ⁵⁹, además, ha encontrado que el rendimiento cuántico de etileno durante la fotólisis de ioduro de etilo con $\lambda < 2.250\text{\AA}$ es mayor que a mayores longitudes de onda, sugiriendo una mayor contribución del proceso de descomposición molecular. También, en la fotólisis con flash, de ioduro de etilo, de n-propilo, y de isopropilo, Thrush ⁶⁰ ha observado fuertes bandas de absorción debidas al I H y sugiere que ello se debe a la verificación de la reacción (1.7), sugerencia muy probable

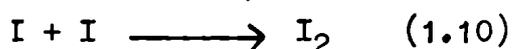
si se tiene en cuenta que en el proceso de fotólisis con flash hay involucradas longitudes de onda muy bajas. Donovan y Husain ⁵⁸, sin embargo, al fotolizar IC_2H_5 con radiación de 2062\AA no detectan IH , y se inclinan a desechar el proceso primario molecular de descomposición.

Aún cuando la presencia de H I podría atribuirse a reacciones del tipo (1.8),



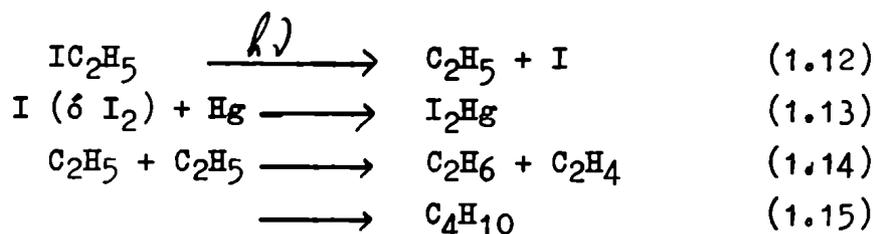
se ha observado ⁶¹ que en presencia de captores de radicales como O_2 o I_2 , no se anula totalmente la olefina ni el I H , lo cual sustenta la reacción (1.7), aun cuando la producción de propileno en presencia de oxígeno no puede relacionarse directamente con la velocidad de la mencionada reacción en ausencia de O_2 , pues su presencia puede alterar los rendimientos cuánticos de los procesos primarios. En definitiva, aun no está totalmente en claro el peso relativo de los diferentes procesos primarios de descomposición.

En cuanto a la reacción de recombinación, también hay controversias con respecto a su naturaleza, existiendo la duda entre la reacción (1.9) y la conjunción de las reacciones (1.10) y (1.11) .



Se ha encontrado ⁶²⁻⁵¹, que el rendimiento cuántico neto de la fotodescomposición de los haluros de alquilo en fase gaseosa, es muy bajo (aproximadamente 0.05). Esto se debe, como ya se ha dicho, a la reformación del compuesto original. Esta situación se modifica si se añade al sistema un captor de átomos o moléculas de iodo, como Hg ⁶³ u otro metal ⁶⁴ o un captor de radicales como oxígeno u óxido nítrico ⁶⁵⁻⁶⁶

El tipo de reacciones secundarias del radical libre que se forma durante la fotodescomposición en presencia de un captor de iodo no es claro aun. Durante la fotólisis con luz ultravioleta de IC_2H_5 en presencia de mercurio ⁵⁶⁻⁶¹ se encontraron como productos de reacción etano, etileno y butano, obteniéndose para Δ ($\text{C}_2\text{H}_5\text{-C}_2\text{H}_5$) un valor normal ⁶⁷ de 0.14., lo cual se explica si las reacciones fundamentales del mecanismo son:

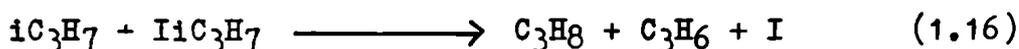


Siendo Δ ($\text{C}_2\text{H}_5\text{-C}_2\text{H}_5$) la relación de las constantes de velocidad de las reacciones (1.14) y (1.15).- Yungers y Yeddapanalli⁶⁸ investigaron la sensibilización de la polimerización del etileno por una serie de haluros de alquilo y encontraron un incremento en la efectividad de fotosensibilización en el orden: metilo-etilo- n-propilo e isopropilo. Esto es debido, presumiblemente, a un decremento en el mismo orden, de la eficiencia de la reacción (1.9),

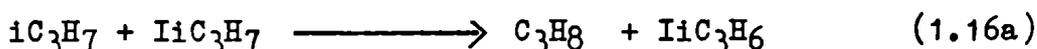


atribuible a efectos estéricos. Estos autores encuentran entre los productos de reacción el dímero proveniente de la recombinación de los radicales producidos. En cambio, durante la fotólisis de IiC_3H_7 con luz de 3.130\AA , en presencia de mercurio⁶³, aparecen como únicos productos propano y propileno, no detectándose 2-3 dimetilbutano.

El mecanismo propuesto por los autores para explicar sus resultados pone como reacción fundamental la (1.16)

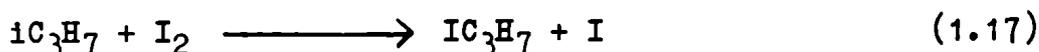


que transcurriría en 2 etapas sucesivas



y sugieren que ésta debe ser una reacción muy rápida, aun con radicales iC_3H_7 en equilibrio térmico con el medio (por ejemplo los producidos con radiación de 3130\AA).

Estos autores dan un valor de 520 a 35°C para $k_{1.16}/k_{1.17}$, donde $k_{1.17}$ corresponde a la reacción:



Las reacciones del tipo (1.17) se sabe que son muy rápidas⁶⁹. Así, si suponemos un valor de 10^{12} cc mol⁻¹ seg⁻¹ para $k_{1.17}$, se obtiene un valor de $k_{1.16} = 2 \cdot 10^9$ cc mol⁻¹ seg⁻¹. Este resultado es incompatible con resultados obtenidos en nuestro laboratorio, que se exponen y discuten luego, y con resultados previos⁷⁰ que encuentran que la reacción (1.16).

tiene una constante de velocidad de una reacción de abstracción normal.

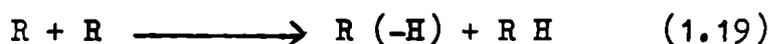
Queda por exponer, la discusión planteada acerca de la verificación de reacciones entre radicales con exceso de energía, durante las fotólisis de haluros de alquilo. Schindler y Wijnen⁶¹ llegaron a la conclusión, sobre la base de la comparación de la velocidad de producción de etano durante la fotólisis de ioduro de etilo con luz ultravioleta, en ausencia de I H y I₂, y en presencia de ellos, de que menos del 2% de los radicales C₂H₅ producidos en el proceso primario, reaccionan con exceso de energía. El resultado de los autores es consistente con un mecanismo de "complejo de transición", pues muchos grados de libertad en el complejo energizado (RIR)^x aumentarán su vida media con respecto a su descomposición unimolecular.



En consecuencia, esta descomposición unimolecular será muy susceptible a desactivación colisional y no contribuirá a la reacción. Esto hace descontar enteramente las reacciones de radicales con exceso de energía durante las fotólisis de haluros de alquilo mayores que IC₂H₅.

1.3. Reacciones de radicales alquilo.-

Cuando se tienen radicales alquilo en un sistema, estos intervienen en diferentes reacciones. Las reacciones entre radicales son de combinación (1.18) ó de disproporción (1.19)

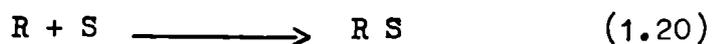


donde R₂ es un dímero, R H es una parafina y R(-H) una olefina. Las disproporciones, por ser reacciones que involucran la transferencia de un átomo de hidrógeno, son clasificables como metatéticas o de transferencia, pero tienen características especiales que hacen conveniente su tratamiento por separado, y vinculadas a las reacciones de combinación. Estas particularidades son:

- a) que involucran dos radicales.
- b) que el hidrógeno transferido está siempre ubicado sobre el átomo de carbono que está en posición α con respecto al final del radical.
- c) que generalmente no tienen energía de activación, al igual

que las reacciones de combinación.

Además, los radicales pueden actuar sobre la sustancia que les dió origen, o sobre otro reactivo presente adicionándose en el caso de haber dobles o triples ligaduras (1.20), o abstrayendo algún átomo (1.21)



donde S es el sustrato y X es cualquier tipo de átomo. De los cuatro tipos de reacciones mencionadas no nos interesa considerar las adiciones, dado que en este trabajo no se estudian.

1.3.1. Reacciones de combinación.-

Aun cuando se conocen muchas combinaciones de radicales, pocas velocidades de esas reacciones han sido evaluadas. En general puede decirse que son rápidas ($k(\text{mol}^{-1} \text{ cc seg}^{-1}) \approx 10^{13}$).

La dificultad que se presenta es la determinación de la concentración de los radicales que intervienen por ser ésta sumamente baja (10^{-10} a 10^{-12} moles cc^{-1}). Se ha recurrido entonces a medidas indirectas de esa concentración. El procedimiento al que se ha recurrido con mayor frecuencia y con el cual se han obtenido los mejores resultados ha sido el denominado de "Sector Rotante", cuya descripción detallada puede hallarse en un trabajo de Melville y Burnett ⁷¹. El método consiste esencialmente en determinar la vida media de los radicales producidos y la velocidad a la cual son generados. Esta última puede obtenerse en un sistema fotoquímico a partir de medidas de la intensidad de luz absorbida, y determinaciones independientes de rendimiento cuántico. En cuanto a la vida media de las especies reactivas, se encuentra comparando su velocidad de desaparición por reacción con su velocidad de formación por fotólisis de su molécula origen, con luz cuya intensidad varía con un período equivalente al de la vida media de los radicales. El método está sujeto a algunos prerequisites, a) el conocimiento del mecanismo de reacción; b) la remoción de los radicales por una reacción cuyo orden sea mayor que 1 con respecto a la concentración de radicales. Además se han aplicado otros métodos para medir las concentraciones de radicales y por lo tanto su velocidad de combinación, haciéndose el mayor número de experiencias sobre el sistema metilometilo, como por ejemplo la espectroscopía de masas ⁷², o la observación

directa de los cambios de presión en una mezcla gaseosa como resultado del cambio adiabático de temperatura causado por la reacción,⁷³ obteniéndose resultados coincidentes, dentro del error experimental, con los obtenidos por el procedimiento de "Sector Rotante". Este ha sido usado en varios trabajos sobre el sistema metilo-metilo⁷⁴⁻⁷⁵⁻⁷⁶⁻⁷⁷⁻⁷⁸⁻⁷⁹. El valor para la constante de combinación de estos radicales, generalmente aceptado es

$$\lg k_c (\text{cc mol}^{-1} \text{seg}^{-1}) = 13.33$$

Sin energía de activación, que es el obtenido por Shepp⁷⁹. En cuanto al sistema etilo-etilo también se han hecho varios estudios⁴⁻¹⁹ existiendo discrepancias entre los resultados. Por un lado⁴ se llegó a

$$\lg k_c (\text{cc mol}^{-1} \text{seg}^{-1}) = 13.2 - \frac{700 \text{ cal.mol}^{-1}}{2.3 \text{ RT}}$$

y por otro⁸⁰ a

$$\lg k_c (\text{cc mol}^{-1} \text{seg}^{-1}) = 14.48 - \frac{(2.000 \pm 1.000) \text{ cal.mol}^{-1}}{2.3 \text{ RT}}$$

La velocidad de combinación de los radicales $n\text{C}_3\text{H}_7$ ha sido el objeto de un trabajo⁸¹ en el que se da como resultado

$$\lg k_c (\text{cc mol}^{-1} \text{seg}^{-1}) = 15.78$$

anormalmente alto. Los mismos autores tienen dudas acerca de él. Complicaciones en el mecanismo de reacción pueden ser las responsables de la anomalía.

Metcalfé y Trotman-Dickenson⁴⁴ midieron el valor de la constante de recombinación de los radicales $i\text{C}_3\text{H}_7$ obteniendo

$$\lg k_c (\text{cc mol}^{-1} \text{seg}^{-1}) = 13.8$$

y Metcalfé⁸² observó para el sistema t-butilo-t-butilo

$$\lg k_c (\text{cc mol}^{-1} \text{seg}^{-1}) = 12.5$$

Sobre radicales mayores no se han hecho estudios en fase gaseosa. En lo que se refiere a la variación de la constante de velocidad con la temperatura, aun es tema de discusión. Generalmente se ha informado que no sufre alteraciones, de lo cual surge inmediatamente que la recombinación de radicales no tiene energía de activación, lo cual no es sorprendente pues es probable que el único trabajo que debe hacerse para unir dos radicales es el de deformación de los mismos y el de superación de las fuerzas rotacionales y de polarización que se oponen⁸³. Sin embargo, en algunos casos se han obtenido valores distintos

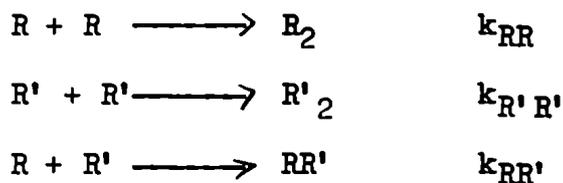
de cero para la energía de activación de la recombinación 80-84-85-86.

Como estas reacciones son muy exotérmicas (aproximadamente 80 Kcal/mol), se puede esperar que sus constantes de velocidad dependan marcadamente de la presión, debido a los efectos de tercer cuerpo. Esta variación debe observarse a menores presiones a medida que aumenta la complejidad de las especies que se combinan.

Se han hecho varios trabajos teóricos 87-88 sobre el problema de la recombinación de radicales y en ellos se discute la dependencia de la velocidad de recombinación con la presión, pero prácticamente los únicos trabajos experimentales sobre los que esas teorías podrían probarse son los de Kistiakowsky y Roberts⁷⁸, Dodd y Steacie⁸⁹ y Tobby y Weiss²⁷ sobre la recombinación de radicales metilo. Hay también un estudio sobre el sistema $\text{CH}_3\text{-C}_2\text{H}_5$, tendiente a evaluar la dependencia con la presión de la recombinación de metilos⁹⁰. Con el mismo objeto, pero sobre los radicales C_2H_5 se ha hecho un estudio⁹¹ en el cual se concluye que tanto la reacción de combinación como la de disproporcionación dependen de la presión. Esta conclusión está en contradicción con lo sostenido habitualmente: que la combinación de radicales depende de la presión, no siendo así su disproporcionación.

1.3.1.1 Combinación de radicales distintos.-

En un sistema que contiene dos radicales diferentes (R y R') pueden ocurrir tres reacciones de combinación



donde las k son las constantes de velocidad de cada una de las reacciones.

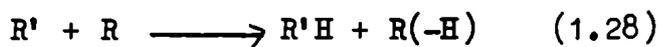
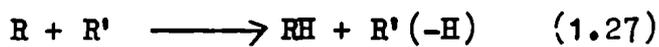
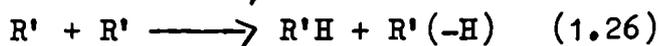
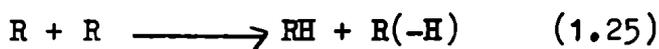
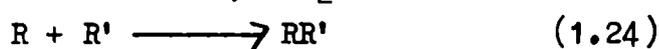
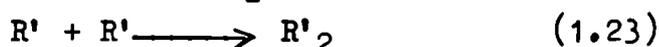
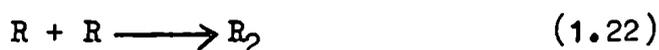
De acuerdo con la teoría de colisiones la relación

$$\frac{k_{\text{RR}'}}{(k_{\text{RR}} \cdot k_{\text{R}'\text{R}'})}^{1/2}$$

debe ser igual a 2 si las reacciones no tienen energía de activación. A esta relación se la denomina de "combinación cruzada" y experimentalmente se ha encontrado que efectivamente tiene ese valor⁶⁷. En particular para el sistema de radicales metilo e isopropilo se ha hallado el mencionado valor 2 46.

1.3.2. Reacciones de disproporcionación.-

Como ya se ha dicho, uno de los factores fundamentales que inducen a considerar las reacciones de transferencia de hidrógeno entre radicales separadamente de las reacciones metatéticas, es que, como consecuencia de la alta exotermicidad de las reacciones de disproporcionación, éstas tienen muy poca, o no tienen, energía de activación. Porejemplo, la disproporcionación entre radicales isopropilo tiene una exotermicidad de 54 Kcal, mientras que las reacciones metatéticas normales tienen entre 0 y 25 Kcal de exotermicidad. Cuando en un sistema hay dos radicales alquilo diferentes (R y R'), estos pueden combinarse o disproporcionar unos con otros; a las reacciones se las denomina de "combinación cruzada" y de "disproporcionación cruzada", en contraste con la "auto combinación" y la "auto disproporcionación" que se produce entre radicales de igual tipo. El conjunto total de reacciones que se producen entre los radicales, en un sistema con dos tipos de radicales es:



Del mecanismo se concluye que:

$$\frac{[RR']}{\Delta t} = k_{(1.24)} [R] \cdot [R'] = \nu_{RR'} \quad (1.29)$$

donde ν es la velocidad de formación del compuesto RR' , y las concentraciones se refieren, en el caso de los reactivos, a concentración estacionaria media, y en el caso del producto a concentración final. (Esta aclaración es válida para todas las expresiones que siguen, siempre que los reactivos sean especies inestables).

Además

$$\nu_{R'(-H)} \Big]_{total} = \nu_{R'(-H)} \Big]_{1.26} + \nu_{R'(-H)} \Big]_{1.27} \quad (1.30)$$

donde los subíndices indican: total, valor de formación total de $R'(-H)$, y (1.26) y (1.27), velocidad de formación de $R'(-H)$ por las reacciones (1.26) y (1.27) respectivamente.

Por otro lado:

$$\Delta (R,R') = \frac{k_{1.27}}{k_{1.24}}, \text{ que es la relación entre las cons-}$$

tantes de velocidad de disproporción y de combinación de los radicales R y R', será:

$$\frac{k_{1.27}}{k_{1.24}} = \frac{\mathcal{V}_{R'(-H)} \Big]_{27}}{\mathcal{V}_{RR'}} = \frac{\mathcal{V}_{R'(-H)} \Big]_{\text{total}} - \mathcal{V}_{R'(-H)} \Big]_{1.26}}{\mathcal{V}_{RR'}} \quad (1.31)$$

pero

$$\Delta (R'R') = \frac{\mathcal{V}_{R'(-H)} \Big]_{(1.26)}}{\mathcal{V}_{R'_2}} \quad (1.32)$$

por lo tanto

$$\mathcal{V}_{R'(-H)} \Big]_{(1.26)} = \mathcal{V}_{(R'R')} \times \mathcal{V}_{R'_2} \quad (1.33)$$

Finalmente:

$$\Delta (R,R') = \frac{\mathcal{V}_{R'(-H)} \Big]_{\text{total}} - \mathcal{V}_{R'_2} \times \Delta (R'R')}{\mathcal{V}_{R'R}} \quad (1.34)$$

La relación entre las constantes de velocidad de las reacciones de disproporción y combinación también podría seguirse midiendo la velocidad de formación de la correspondiente parafina que se produce durante la transferencia, pero como las parafinas también se producen por otras reacciones de transferencia como la abstracción, es mucho más conveniente utilizar la velocidad de formación de la olefina. De la ecuación (1.34) surge que es necesario conocer el valor de $\Delta (R',R')$ para obtener el de $\Delta (R,R')$. En general, esto es lo que se hace; sin embargo, si en la ecuación (1.34) se hacen algunas transformaciones matemáticas se puede obtener una ecuación de tipo lineal a partir de la cual, con los datos experimentales obtenidos de un sistema de dos radicales diferentes, pueden obtenerse los valores de $\Delta (R,R')$ y $\Delta (R',R')$.

Así, haciendo un pasaje de términos en la ecuación (1.34) se tiene

$$\Delta (R,R') - \mathcal{V}_{R'R} + \Delta (R'R') \times \mathcal{V}_{R'_2} = \mathcal{V}_{R'(-H)} \Big]_{\text{total}} \quad (1.35)$$

Si se dividen ambos miembros por $\mathcal{V}_{R'_2}$ se encuentra:

$$\Delta(R, R') \frac{V_{R'R}}{V_{R'_2}} + \Delta(R', R') = V_{R'(-H)} \Big]_{\text{total}} \quad (1.36)$$

Entonces, si se grafica la velocidad de formación de la olefina $R'(-H)$, total, en función de la relación de las velocidades de formación de $R'R$ y R'_2 , se podrán obtener, de la pendiente de la recta, el valor de $\Delta(R, R')$, y de su ordenada el de $\Delta(R', R')$.

Específicamente, con respecto a la autodisproporcionación de los radicales iC_3H_7 y la disproporcionación cruzada de los radicales CH_3 e iC_3H_7 , se han hecho varios trabajos cuyos resultados se resumen a continuación.

Relaciones de disproporcionación de radicales CH_3 e iC_3H_7 producidos por fuentes fotolíticas.-

<u>Radical y fuente</u>	<u>T(°C)</u>	<u>$\Delta(R, R')$</u>	<u>Referencia</u>
CH_3 ; o sea $\Delta(CH_3, iC_3H_7)$			
acetona + metil-isopropil cetona	F 80-150	0.22 ± 0.035	15
acetona + isopropil formiato	F.S. 94-181	0.195	46
iC_3H_7 , o sea $\Delta(iC_3H_7-iC_3H_7)$			
azoisopropano	F 30-121	0.5	34 nota I
diisopropilcetona	F 100-150	0.53 ± 0.05	19
isobutir-aldehído	F 20-261	0.65	40
propileno	H T.de los rad.	0.5 ± 0.05	23
azoisopropano	F 35-127	0.53 ± 0.05	35
acetona + i-prcpil formiato	F.S. 74-178	0.65	46
diisopropilcetona	F 42-123	0.58 ± 0.04	92

F: fotólisis del compuesto, origen de los radicales.

F.S.: fotólisis selectiva de uno de los componentes de la mezcla, en presencia del otro.

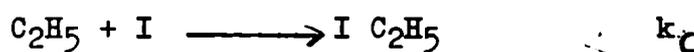
H: radicales producidos por adición fotosensitizada de hidrógeno a propileno.

I: encuentran que $\Delta(iC_3H_7, iC_3H_7)$, varía con la temperatura, observando los valores 0.54 a 30°C, 0.48 a 62°C, 0.43 a 81°C y 0.36 a 121°C.

Riem y Kutschke ³⁵, no han encontrado esa variación.

En lo que se refiere a la discusión del tipo de complejo activado que se forma para dar lugar a los compuestos de combinación, y del que se forma para los compuestos de disproporción, no se hará acá su reseña, que puede encontrarse en diversos trabajos ⁶⁷⁻⁸³⁻⁸⁸.

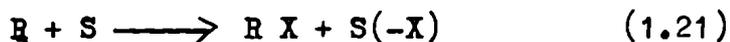
Una reacción de disproporción que, no siendo entre radicales alquilo, nos interesa sin embargo mencionar es la que se verifica entre átomos de iodo y radicales alquilo. En este sentido se ha estudiado ⁵⁴, el sistema de radicales etilo y átomos de iodo, midiéndose la relación entre las constantes de velocidad de las reacciones de disproporción y combinación.



encontrándose para $\frac{k_D}{k_C}$ el valor 0.33 ± 0.03 , cuya validez es discutida por nosotros en la subsección 4.1.5.

1.3.3. Reacciones de tranferencia.-

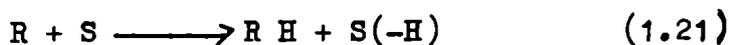
Ya se ha mencionado en la sección 1.3 que un radical puede abstraer un átomo y producirse entonces una reacción del tipo (1.21)



donde X es cualquier tipo de átomo y S un sustrato cualquiera. Analizaremos el caso en que X sea hidrógeno y luego el caso en que sea un átomo de halógeno.

1.3.3.1. Tranferencia de hidrógeno.-

El esquema básico de reacciones para la medida de las constantes de velocidad de la reacción de abstracción es :



En la práctica no es tan simple, pues la disproporción es siempre una fuente adicional de R H. Además, la fuente de radicales

(normalmente fotolítica), genera con frecuencia R H en el acto primario, aun cuando en proporciones pequeñas. La cantidad de R H proveniente de la reacción de disproporción es igual a la olefina producida en esa misma reacción y entonces, la cantidad de parafina proveniente del proceso de abstracción será

$$v_{RH}]_{\text{abstr.}} = v_{RH}]_{\text{total}} - v_{R(-H)}]_{\text{disprop.}} \quad (1.37)$$

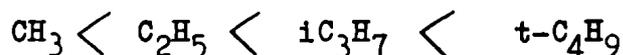
Cada operación de este tipo reduce la exactitud de la constante de velocidad, que finalmente se obtiene por la expresión:

$$k_{1.21} = \frac{v_{RH}]_{1.21} \times k_{22}^{1/2}}{(v_{R2})^{1/2}} \quad (1.38)$$

En varios trabajos, entre ellos los de Szwarc⁹³ y de Kerr y Trotman-Dickenson⁶⁷, puede verse tanto la información experimental, como la interpretación teórica de los estudios hechos sobre transferencia de hidrógeno.

En líneas generales se ha encontrado que estas reacciones tienen entre 5 y 15 Kcal por mol de energía de activación y que su velocidad sigue la siguiente secuencia: baja para una unión C-H primaria, mayor para una secundaria, y aún mayor para una terciaria, verificándose una estrecha relación entre la reactividad del sustrato y la energía de disociación de la unión que se rompe, aun cuando este factor no puede ser el único determinante de la secuencia de velocidades de reacción dado que en algunos otros casos⁹⁴, la relación no es tan estricta entre velocidad de reacción y energía de disociación de la unión.

Se puede esperar una relación entre la actividad del fragmento que abstrae y la energía de la unión R H que se forma. Se ha predicho⁹⁵ que, según sea metilo, etilo, isopropilo o terbutilo el radical (R) que abstrae, la secuencia en la energía de activación de la reacción será:



Esto ha sido comprobado en parte por los trabajos de James et al acerca de la abstracción de hidrógeno sobre ciclohexadieno 1-3, por radicales C_2H_5 y iC_3H_7 ⁹⁶.

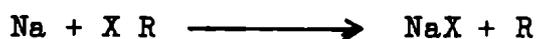
Interesa destacar que para la reacción de abstracción de hidrógeno del azoisopropano, por el radical iC_3H_7 , se ha obtenido³⁵ el valor

$$\lg k (\ell \text{ mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}) = 7.4 - 6.5 \pm 0.5 \text{ Kcal mol}^{-1} / 2.3 \text{ RT.}$$

No trataremos acá las reacciones de transferencia de hidrógeno que involucren radicales polares ó átomos libres.

1.3.3.2. Transferencia de halógeno .-

Las reacciones que están descritas por la ecuación.



donde X es un halógeno, fueron estudiadas exhaustivamente por Polanyi⁹⁷, siendo el primer intento de investigación sistemática acerca del efecto de la estructura del sustrato en la velocidad de abstracción de un átomo de halógeno. Los estudios de estos procesos, conocidos como reacciones en llama de sodio, han sido recopilados y discutidos extensamente en varios trabajos⁹⁸⁻⁹⁹⁻¹⁰⁰.

Evans y Szwarc¹⁰¹ estudiaron las reacciones de intercambio



donde X es un halógeno y R es CH₃, y luego Fox, Evans y Szwarc⁹⁵ investigaron el caso en que R es C₂H₅, iC₃H₇, tC₄H₉, PhCH₂, CH₂Cl, CHCl₂, CCl₃ y CF₃. Estos trabajos, cuyos resultados se resumen en las dos tablas que siguen, fueron llevados a cabo en solución de tolueno, pero no obstante ello, pueden proporcionar información muy útil acerca del tipo de procesos que ocurrirán en fase gaseosa, ya que, en el mencionado solvente, no se espera que se alteren las secuencias en las velocidades de reacción, con respecto a las que se observarían en fase gaseosa.

Resultados de la reacción de intercambio termoneutra.



(los resultados están referidos a 65°C)

X	k _{relativa}	D(C-X) Kcal/mol	ΔE (Kcal/mol.)
H	2.3 10 ⁻³	101-102	
Br	6. 10 ⁻³	67	0.5
I	45	54	5.8

La constante de velocidad es relativa a la de la reacción



Constantes relativas de velocidad a 65°C para la reacción



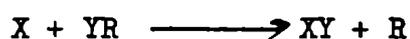
Expresadas como la relación k_2/k_1 donde k_1 se refiere a la reacción



R	X = I	Br	Cl	H ^x	
CH ₃	45	6.10 ⁻³	-	4.2 x 10 ⁻³	102
C ₂ H ₅	180	-	-	6 x 0.11	
iC ₃ H ₇	870	-	-	2 x 1.6	
tC ₄ H ₉	1.680	-	-	18.5	
PhCH ₂	7.560	6.5	-	3 x 0.33	
CH ₂ Cl	6.400	1.4	-	-	
CHCl ₂	-	131	-	-	
CCl ₃	-	7.400	4 x 1.1	-	
CF ₃	~ 20.000	-	-	4 x 10 ⁻²	104

x han sido extrapolados de los resultados recopilados por Steacie²¹
 k_1 se ha tomado de Price y Trotman-Dickenson¹⁰³.

Si la energía de activación E, del proceso

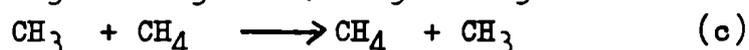
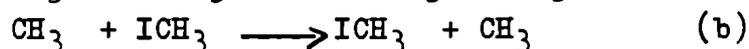
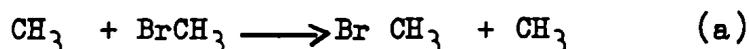


puede ser representada como el calor de la reacción que, partiendo del estado inicial, da lugar al complejo activado, entonces puede ser válida la ecuación

$$E = E_s + E_r$$

donde E_s es la energía necesaria para estirar la unión R-Y desde la longitud inicial hasta la que adquiere en el estado de transición, y E_r es la energía que es necesario superar para acercar el átomo X a la unión R-Y estirada. Esta energía será sustancialmente menor que la necesaria para acercar X a la unión R-Y sin estirar debido a la contribución de la formación de la unión X-Y.

En la serie de reacciones (a-b-c)

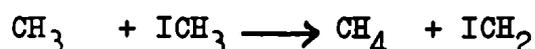


La energía de estiramiento E_s aumenta en el orden

$$b > a > c$$

Sin embargo E_T probablemente sea grande para Br o I, pero pequeña para H. Esto explicaría las anomalías aparentes de la primera tabla.

En cuanto a la segunda tabla, se observa que, en virtud de la gran polarizabilidad de la unión carbono-halógeno, el efecto sobre la velocidad de transferencia de halógeno de los sustituyentes electrofílicos, es mucho mayor que sobre la velocidad de transferencia de hidrógeno. Analizan además los autores la incidencia de la reacción



y muestran que no es importante en el sistema ICH_3 o BrCH_3

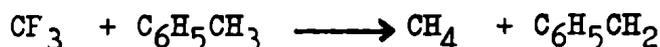
En el caso de la reacción



con R diferente de CH_3 , demuestran que su velocidad es considerable para sustratos como BrClCH_2 , ó BrCl_2H , pero despreciable para IC_2H_5 ó IiC_3H_7 . Con respecto a la variación de la velocidad de abstracción de halógeno con la temperatura, Szwarc y sus colaboradores⁹⁵ encontraron los resultados que se resumen en la siguiente tabla, y que sólo se refieren a unos pocos compuestos que fueron estudiados en un rango suficientemente amplio de temperaturas como para permitir generalizaciones.

reacción	$E_2 - E_1$ (Kcal/mol)	A_2 / A_1
$\text{CH}_3\text{I} + \text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{ICH}_3$	-1.8 ± 0.5	3.0
$\text{CH}_3 + \text{IC}_2\text{H}_5 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{ICH}_3$	-1.8 ± 0.5	14.7
$\text{iC}_3\text{H}_7\text{I} + \text{CH}_3 \longrightarrow \text{iC}_3\text{H}_7 + \text{ICH}_3$	-3.4 ± 1.0	5.4
$\text{CHCl}_2\text{Br} + \text{CH}_3 \longrightarrow \text{CHCl}_2 + \text{ICH}_3$	-2.6 ± 0.5	2.9

La denominación 1 corresponde a la reacción



Los autores, luego de algunos cálculos, llegan a la conclusión de que la energía de activación del proceso de abstracción de halógeno, en general puede representarse por una suma de los dos términos ya mencionados, la energía requerida para estirar la unión C-X a la longitud en el estado activado, y la energía que es necesario superar para llevar el radical que abstrae hasta la unión C-X estirada.

El primer término decrece a lo largo de la serie R-H, R-Cl, R-Br, R-I, como se espera sobre la base de la variación de la energía de disociación de la unión R-X a lo largo de esa serie, mientras que el segundo contiene una contribución de tipo repulsión coulombica entre el electron p del radical, y la capa completa del átomo de halógeno. Esta repulsión coulombica restringe algo la abstracción y los grupos sustituyentes de tipo electrofílico deben disminuir la repulsión y facilitar entonces la transferencia del halógeno.

Alcock y Whittle¹⁰⁵ estudiaron la abstracción de halógenos por radicales CF₃ en fase gaseosa encontrando la siguiente secuencia en las velocidades de transferencia:



Zavitsas y Eherenson¹⁰⁶ analizaron la abstracción competitiva de Cl del hipoclorito de t-alquilo y de Br del triclorobromometano, por los radicales C₂H₅, iC₃H₇, ciclohexilo y t-C₄H₉.

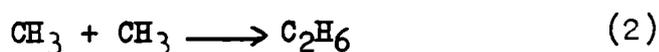
En general encontraron que las energías de activación favorecen el intercambio de Br, mientras que los factores preexponenciales tienden a favorecer el intercambio de Cl.

King y S.W. Swinbourne¹⁰⁷ investigaron la abstracción de cloro en fase gaseosa por radicales CH₃, del ClC₂H₅, cloruro de neopentilo y 1,2 dicloroetano y lo único que informan es la existencia de ClCH₃ entre los productos de reacción.

Tomkinson, Galvin y Pritchard¹⁰⁸ también analizaron la abstracción de Cl por radicales CH₃, pero de los sustratos Cl₄C, Cl₆C₂ y CCl₃-COCl₃ informando los siguientes resultados:

Reactivo	$E_1 - \frac{1}{2} E_2$ (kcal/mol)	$\log A_1$ (ml mol ⁻¹ seg ⁻¹)
Cl ₄ C	13,4 ± 0,3	13,2
C ₂ Cl ₆	10,2 ± 0,5	11,4
CCl ₃ COCl ₃	9,8 ± 0,4	12,3

Donde el subíndice 2 se refiere a la reacción



CAPITULO 2.-
EXPERIMENTAL

2.1. Aparato.-

Para todas las experiencias se utilizó un aparato convencional de alto vacío, para sistemas estáticos. En líneas generales, el aparato constaba de cinco partes fundamentales.-

2.1.1. Línea de alto vacío y manómetro.-

2.1.2. Zona de almacenamiento de reactivos.-

2.1.3. Celda de reacción y manómetro.-

2.1.4. Zona de medición de los productos de reacción no condensables en nitrógeno líquido.-

2.1.5. Zona de análisis cromatográfico y de calibración de los productos condensables en nitrógeno líquido.-

Además se hizo uso de una línea de vacío auxiliar (B.V.) con una presión de aproximadamente 1 cm. de Hg. obtenida con una bomba Speedivac de dos etapas.

Las partes 2.1.1., 2.1.2., 2.1.4., están diagramadas en la Fig. 1.

2.1.1. Línea de alto vacío y manómetro.-

Se trabajó con presiones de aire del orden de 10^{-6} Torr. que se medían con un manómetro de Mc.Leod (M.L.) calibrado para medir presiones de hasta ese orden (de sustancias con presiones de vapor mayores que 5 Torr., a temperatura ambiente). El vacío se obtenía por medio de una bomba difusora de mercurio que trabajaba con un prevacío obtenido con una bomba mecánica Speedivac de dos etapas.-

2.1.2.- Zona de almacenamiento de reactivos.-

Esta zona constaba de varios recipientes (R) donde se almacena-

ban los reactivos, y algunas trampas (T) para efectuar las destilaciones de purificación de las drogas. Dichos recipientes (R), estaban pintados de negro y permanentemente enfriados con nitrógeno líquido. La comunicación de esta parte del aparato con la parte 2.1.3. se realizaba a través de una válvula de mercurio de Stock (V.M.₁). Los reactivos, previa su carga, eran desgasados desde nitrógeno líquido, hasta la obtención de una presión de 10^{-6} Torr.

2.1.3. Celda de reacción y manómetro. (Fig. 2)

La celda de reacción (C) era un recipiente cilíndrico de 217cc. de vidrio Pyrex envuelto en una camisa, también de vidrio Pyrex, por la cual circulaba agua de temperatura constante a los efectos de termotización. El error en el control de la temperatura fue $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$. Todo este sistema se mantenía envuelto en papel de aluminio para evitar la entrada luz no controlada. La iluminación para la fotólisis se hacía por una de las bases del cilindro, no cubierta con ese papel. La celda estaba conectada, vía una llave sin grasa, por un lado, a la zona 2.1.1. como ya se ha dicho, y por otro a la zona analítica del aparato, también por intermedio de una válvula de mercurio de Stock. (V.M.₂).

Para medir la presión de reactivos dentro de la celda de reacción se le adosó a ésta un manómetro diferencial (M.D.) de ftalato de dinonilo sobre mercurio. Este manómetro diferencial (Figura 2), estaba conectado, por un lado, a la celda de reacción, y por el otro, a la línea de alto vacío. Su diseño, y el uso de ftalato de dinonilo, permitía medir presiones de hasta aproximadamente 60 Torr., con una precisión de 0.1 Torr. La fórmula que da la presión en mm. de Hg. en función de la diferencia de altura (h) leída en el manómetro es:

$$P \text{ (Torr.)} = \left(\frac{2r^2}{R^2} + \frac{\rho_{\text{DNF}}}{\rho_{\text{Hg}}} \right) h$$

donde r = radio del tubo pequeño = 1.77 mm.

R = radio del tubo grande = 21.4 mm.

ρ_{DNF} = densidad del ftalato de dinonilo = 0.97 g/cc.

ρ_{Hg} = densidad del mercurio = 13.6 g/cc.

2.1.4. Zona de medición de los productos de reacción no condensables en nitrógeno líquido.-

Al final de una experiencia, los productos de reacción, junto con los reactivos no fotolizados, eran pasados, desde la celda de reacción, a través de la válvula de Stock 2 (V.M.2) y de las trampas T₁ y T₂, hacia la zona de análisis. El tubo en forma de V (V₁), que servía como trampa de inyección para el análisis cromatográfico y estaba introducido en un termo con nitrógeno líquido retenía todas las sustancias condensables en él. Los productos no retenidos eran bombeados a una bureta de gases (B.G.₁) a través de una válvula flotante de mercurio, sin retorno, por medio de una bomba de Töpler (B.T.). Las secciones de la bureta de gases; como se muestran en la Fig. 1, tenían los volúmenes siguientes:

A = 0.264 cc.

B = 0.634 cc.

C = 1.251 cc.

D = 6.613 cc.

E = 16.585 cc.

Entonces, se acumulaban todos los productos no condensables en nitrógeno líquido, en una de esas secciones y se medía la diferencia de presión que se establecía en el capilar vecino. Luego, aplicando la ecuación de los gases ideales, se obtenía el número de moles.

2.1.5. Zona de análisis cromatográfico y calibración, de productos condensables en nitrógeno líquido.

En la Fig. 3 se muestra esquemáticamente el diagrama del sistema utilizado para el análisis por cromatografía gaseosa de los productos de reacción, y para la calibración de tales productos. El problema planteado, era separar cuantitativamente los siguientes productos de reacción: etano, propano, propileno, butano, 2-3 dimetilbutano, y ioduro de metilo, en presencia de azometano y ioduro de isopropilo utilizados como reactivos. Las dificultades fundamentales que fueron surgiendo en el transcurso de las experiencias previas fueron:

- 1ª) La gran similitud de las curvas de presiones de vapor vs. Temperatura del ICH_3 y del 2-3 $(\text{CH}_3)_2 \text{C}_4\text{H}_8$, lo cual eliminaba la posibilidad de usar, para la separación de estas 2 sustancias, columnas cromatográficas de absorción que separan por las diferencias de presiones de vapor a igual temperatura.
- 2ª) La necesidad de impedir a) que el azometano (en gran exceso con res-

pecto a las otras sustancias), llegara a la columna utilizada para separar los hidrocarburos, pues si ello ocurría se producía una modificación continua en la línea de base observada en el registrador de la señal electrónica, a la temperatura a la cual salía de tal columna, el 2-3 $(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_8$. b) el pasaje por la celda de conductividad térmica del IiC_3H_7 pues a la temperatura de trabajo de los filamentos de tungsteno que componen dicha celda, esta droga se descompone produciendo sustancias que por su diferente conductividad térmica producen una señal electrónica que se superpone a las señales útiles c) la introducción del ICH_3 y del IiC_3H_7 en la columna utilizada para separar los hidrocarburos pues tales sustancias se descomponen en esa columna y producen señales electrónicas, al pasar por la celda de conductividad térmica, que también se superponen a las señales útiles.

El sistema final al que se arribó es el esquematizado en la Fig. 3.

El gas utilizado como portador, fue H_2 . Este, antes de entrar al sistema cromatográfico, pasaba por un tubo en V relleno con sílica gel y sumergido en nitrógeno líquido, a los efectos de eliminar el agua y las demás impurezas que pudiera contener el hidrógeno comercial utilizado. El flujo de gas portador fue variado entre 20 cc y 60 cc/min. El flujo de hidrógeno purificado era regulado por una válvula de aguja (V.A.). El caudal de gas se mantenía en un valor prefijado por medio de una válvula reguladora de flujo tipo Moore (V.R.F.) y era medido con un caudalímetro, previamente calibrado, de ftalato de dioctilo, (ca_1). Luego el gas pasaba, o bien por el tubo en V que contenía las sustancias a analizar (V_1), y las arrastraba, o bien por el desvío lateral (D.L. $_1$). De allí el gas pasaba por una columna de partición (C_1) de 3 m. de longitud y 3 mm. de diámetro interno, enrollada en forma de espiral, rellena con Chromosorb P (mesh 60-80) más 20% de β - β' oxidipropionitrilo, luego por un tubo en V relleno de vidrio molido (V_2). De allí el gas pasaba a una de las ramas de la celda de conductividad térmica (D) marca GOW-MAC tipo 9.285, de filamentos simples de tungsteno. La alimentación de la celda se hacía con una fuente constante de 12 V marca Aerograph. El desequilibrio electrónico producido en esta celda de conductividad, (cuyo principio es el de un puente de Wheatstone) por el pasaje de sustancias de diferente conductividad térmica por una de las ramas, mientras por la otra pasaba sólo hidrógeno, era registrado en un Registrador Potenciométrico tipo Brown marca Renca, de rango 0-1 mV. Una resistencia variable de 10.000 ohms. fue puesta en paralelo con una de las

ramas del puente, para hacer el ajuste de cero del registrador. Además se colocó un conjunto de resistencias fijas en circuito potenciométrico con el registrador, a los efectos de variar su rango de detección. Los valores de los distintos rangos eran

- 1 : 0-1 mV.
- 2 : 0-1.77 mV.
- 3 : 0-3.68 mV.
- 4 : 0-7.91 mV.
- 5 : 0-14.16 mV.
- 6 : 0-25.91 mV.
- 7 : 0-53.63 mV.
- 8 : 0-105.65 mV.
- 9 : 0-211.3 mV.

El gas, al salir de la celda de conductividad, pasaba por un tubo en V (V_3) y luego, o bien pasaba por el segundo desvío lateral (D.L.₂), o bien por un último tubo en V relleno con celite (V_4) y por la segunda columna de separación (C_2). Esta columna era de adsorción, rellena de Alúmina (mesh 40-60) más 3% de esqualeno; era de 2 m. de longitud, 0.5 cm. de diámetro interno y estaba enrollada en forma de espiral. De allí el gas pasaba a la segunda rama de la celda de conductividad y luego a un nuevo caudalímetro (Ca_2) de ftalato de dioctilo.

2.1.5. a Descripción de un análisis cromatográfico típico.-

Se describirá el más complejo de los análisis realizados, el de las ocho sustancias mencionadas anteriormente. Se comenzaba el análisis con la columna 1 (C_1) sumergida en un baño a 0°C, la V_4 sumergida en un termo con nitrógeno líquido, y la C_2 a temperatura ambiente. Se cerraba el D.L.₁ y se abrían las llaves sin grasa 1 y 2 (L_1 y L_2) produciéndose de esta manera la inyección de las sustancias a analizar que estaban en V_1 . Al entrar el total de esas sustancias a la columna 1 se producía su separación en cinco partes. En la primera parte salían juntos etano-propano-propileno y butano. En el registrador se observaba una señal en forma de pico. Esas sustancias luego quedaban retenidas en V_4 . La segunda parte corresponde al 2-3 dimetilbutano que también era retenido en V_4 . Cuando terminaba de observarse en el registrador el pico correspondiente a esta sustancia, se colocaba un termo con nitrógeno líquido en V_3 .

Inmediatamente, comenzaba a observarse en el registrador el pico

correspondiente a la tercera fracción, que fue identificada como azometano. Esta droga quedaba retenida en V_3 . Cuando terminaba de salir, se sacaba la columna 1 del baño a 0°C y se la colocaba en otro a 40°C aproximadamente. Entonces se producía la salida de la cuarta fracción, el ioduro de metilo, que también condensaba en V_3 . Cuando en el registrador el pico correspondiente al ioduro de metilo terminaba de dibujarse, se colocaba un termo con nitrógeno líquido en V_2 , donde quedaba retenida la última fracción, el ioduro de isopropilo, de manera de no pasar por los filamentos calientes de tungsteno. El ioduro de isopropilo, no era, por lo tanto, detectado ni medido. Luego de todo este proceso, se invertía la polaridad de la señal detectada, pues ahora las sustancias a detectar debían pasar por la otra rama del puente de conductividad, y se sacaba el nitrógeno líquido de V_4 . De esta manera, los cinco hidrocarburos entraban a la columna 2, donde eran separados. Esta columna estaba colocada en un horno de tal manera de poder graduar su temperatura. El etano era analizado a temperatura ambiente, el propano a 60°C , el propileno y butano a 75°C y el hexano a $150-170^\circ\text{C}$. Una vez analizados los hidrocarburos, se giraban las llaves de tres vías 3 y 4 (L_3, L_4) y se sacaba el nitrógeno líquido de V_2 y V_3 , permitiéndose simplemente que las sustancias allí retenidas fueran arrastradas por la corriente de hidrógeno, pasando por DL_2 , y eliminadas del sistema, sin pasar por la columna 2.

En análisis de sistemas más simples se utilizaba el mismo esquema general, pero en forma simplificada. No se entrará en la descripción de esos análisis.

2.1.5. b Calibración.-

A los efectos de identificar las sustancias detectadas, por sus volúmenes de retención en las columnas cromatográficas usadas, y determinar la relación entre el área de los picos obtenidos en el registrador, y la masa de esas diferentes sustancias, debían inyectarse cantidades conocidas de las diferentes drogas. Estas se almacenaban en los recipientes destinados a tal efecto ($R_3-R_4-R_5-R_6$) y luego de desgasadas a la temperatura del nitrógeno líquido hasta la obtención de una presión de 10^{-6} Torr., eran medidas en una bureta de gases (BG_2) aplicando la ecuación de los gases ideales, e introducidas, a través de una llave sin grasa, en V_1 , a los efectos de ser inyectadas en el sistema de análisis. Las secciones de la bureta de gases, como se muestran en la Fig. 3. tenían los siguientes volúmenes:

A = 0.324 cc.
 B = 0.579 cc.
 C = 1.034 cc.
 D = 1.334 cc.
 E = 4.166 cc.

Las areas de los picos obtenidos en el registrador fueron medidas, tanto en las calibraciones como en las experiencias, con un planímetro de brazo fijo. El producto area obtenida por caudal de gas medido en el caudalímetro 2 en cc/minuto, fue graficado en cada caso, en función del número de moles de las sustancias inyectadas para la calibración. Se obtuvieron rectas dentro de un error de aproximadamente un 5%, y las distintas pendientes obtenidas fueron:

Para etano: $4.4 \cdot 10^{10}$ unidades de area/mol
 propano } $4.75 \cdot 10^{10}$ unidades de area/mol
 propileno }
 butano: $5.5 \cdot 10^{10}$ unidades de area/mol.
 hexano en columna 1: $4.5 \cdot 10^{10}$ unidades de area/mol.
 hexano en columna 2: $5.8 \cdot 10^{10}$ unidades de area/mol.
 ioduro de metilo : $2.4 \cdot 10^{10}$ unidades de area/mol.

2.2. Lámparas y filtros utilizados.-

Para efectuar las fotólisis se utilizaron dos lámparas:

Lámpara 1 : de filamento de tungsteno, de 500 Watts, cuyo espectro de emisión demostró que la relación de las intensidades de luz emitida de longitudes de onda 5.000 y 3.200Å fue de 100 a 4.2. Lámpara 2: de arco de mercurio, a la cual se le midió su espectro de emisión en un espectrómetro Cary ¹⁴. Las intensidades relativas emitidas (entre 4.000 y 2.700Å), tomando como 1 la radiación de longitud de onda 3.130Å fueron:

$$\lambda_{3.660\text{Å}} = 2.568; \quad \lambda_{3.350\text{Å}} = 0.192; \quad \lambda_{3.130\text{Å}} = 1; \quad \lambda_{3.032\text{Å}} = 0.375;$$

$$\lambda_{2.977\text{Å}} = 0.312; \quad \lambda_{2.934\text{Å}} = 0.032; \quad \lambda_{2.812\text{Å}} = 0.070;$$

$$\lambda_{2.761\text{Å}} = 0.053; \quad \lambda_{2.707\text{Å}} = 0.016.$$

Debe tenerse en cuenta que el vidrio Pyrex del cual estaba construida la celda de reacción, dejaba pasar radiación de longitud de onda mayor que 2.850\AA

Se utilizaron además dos tipos de filtro:

filtro 1: Una solución de $\text{ClO}_4\text{Ni} - \text{ClO}_4\text{Co}$ cuyo espectro de absorción, medido en un aparato Perkin-Elmer modelo, fue igual al de la solución $\text{SO}_4\text{Ni} - \text{SO}_4\text{Co}$ recomendada ¹⁰⁹, pero cuya estabilidad era mayor, pues se encontró que la solución de sulfatos precipitaba, por estacionamiento, una sal diferente a las inicialmente colocadas, que se presume era un complejo donde el SO_4^{2-} actúa como ligante.

El gráfico de la figura 4 muestra la absorción de la solución de percloratos en función de la longitud de onda.

filtro 2: un vidrio común que transmitía radiación de longitud de onda mayor que 3.200\AA como pudo observarse de su espectro obtenido en el mismo aparato que el filtro 1.

Se utilizaron, entonces, las siguientes combinaciones de las lámparas y filtros mencionados:

- a) lámpara 1.
- b) lámpara 1 más filtro 2.
- c) lámpara 2 más filtro 1.

Las intensidades relativas transmitidas, tomando como 1 la radiación de 3.130\AA fueron:

$$\begin{array}{lll} \lambda_{3.660\text{\AA}} = 0.241; & \lambda_{3.350\text{\AA}} = 0.211; & \lambda_{3.130\text{\AA}} = 1.000; \\ \lambda_{3.030\text{\AA}} = 0.110; & \lambda_{2.970\text{\AA}} = 0.040; & \lambda_{2.930\text{\AA}} = 0.002. \end{array}$$

- d) Lámpara 2 más filtro 1 más filtro 2.

Las intensidades relativas transmitidas tomando como 1 la radiación de 3.130\AA fueron $\lambda_{3.660\text{\AA}} = 1.095$; $\lambda_{3.350\text{\AA}} = 0.446$;

$$\lambda_{3.130\text{\AA}} = 1.000.$$

2.3. Reactivos utilizados y su purificación.-

2.3.1. Origen de los reactivos.-

Los azocompuestos (azoisopropano y azometano), fueron obtenidos de Merck, Sharp & Dohme (Canadá). El ICH_3 lo fue de B.D.H. El IiC_3H_7 usado tuvo dos orígenes:

B.D.H. y preparado en el laboratorio, siguiendo la técnica usual ¹¹⁰. La pureza del ioduro de isopropilo fue verificada midiendo su espectro de I.R. en un aparato Beckman IR 5, que coincidió con los datos bibliográficos ¹¹¹. Los hidrocarburos usados para realizar la calibración cromatográfica fueron productos Matheson "Instrumental Grade". El 2-3 dimetilbutano fue de Chem. Service.

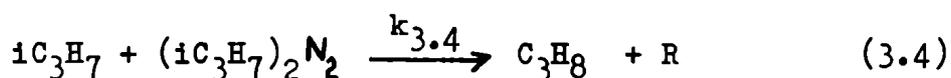
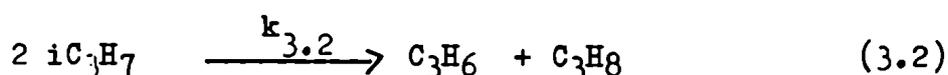
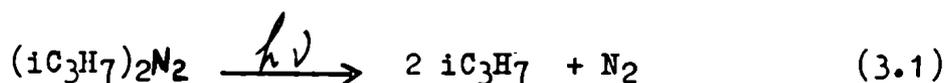
2.3.2. Purificación de los reactivos.-

Los azocompuestos y los ioduros fueron purificados por destilaciones trampa a trampa, desechándose la cabeza y la cola de tal destilación. La impureza principal del azoisopropano se verificó que era la acetona, que por medio del procedimiento recién mencionado, fue eliminada. En todos los casos, se verificó la pureza de los reactivos, luego de su destilación, por medio de la cromatografía gaseosa.

CAPITULO 3.-
RESULTADOS OBTENIDOS

3.1. Fotólisis del azoisopropano.-

A los efectos de verificar el sistema de trabajo, se hicieron 15 experiencias de fotólisis de azoisopropano, con las dos lámparas mencionadas. Se trabajó entre 295 y 339°K. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 1 y pueden explicarse por el siguiente conjunto de reacciones.



donde R es un radical que no da propileno bajo las condiciones de trabajo y las k son las velocidades, específicas de reacción respectivas.

Se midió el valor de la relación de las constantes de velocidad de las reacciones (3.2) y (3.3), $\Delta (iC_3H_7-iC_3H_7)$. El valor medio hallado, para esta relación disproporciónación-combinación de radicales isopropilo fue 0.59 ± 0.03 . En cada caso, la medida de $\Delta (iC_3H_7-iC_3H_7)$ da la relación $\frac{[C_3H_6]}{[C_6H_{14}]}$. Este valor resultó ser independiente de la temperatura y coincide con los datos bibliográficos previos³⁵⁻⁶⁷. Además, de la diferencia entre el propano total y aquel que proviene de la reacción (3.2), que es igual al propileno, puede obtenerse el propano que proviene de la reacción de abstracción (3.4). El valor aproximado encontrado para $\frac{k_{3.4}}{k_{3.3}^{1/2}}$ es $= 2 \cdot 10^{-1} \text{cc}^{1/2} \text{mol}^{-1/2} \text{seg}^{-1/2}$, de donde,

si se toma para $k_{3.3}$ el valor del que se informa en 1.3.1. de $k_{3.3} = 6.3 \cdot 10^{13} \text{mol}^{-1} \text{seg}^{-1} \text{cc}$; se obtiene para $k_{3.4}$ el valor: $1.6 \cdot 10^6 \text{cc} \text{seg}^{-1} \text{mol}^{-1}$ que es del orden, dentro del error experimental, del informado en trabajos anteriores³⁵.

Observando la variación de la diferencia mencionada con la temperatura, se puede determinar la energía de activación de la reacción

de abstracción. Esto ya se ha hecho previamente ³⁵ y por lo tanto no se realizaron las experiencias necesarias, que deberían cubrir un rango más amplio de temperaturas. Se observó también, que el valor de $\Delta(iC_3H_7-iC_3H_7)$, era independiente de la longitud de onda de la radiación dentro del rango utilizado.

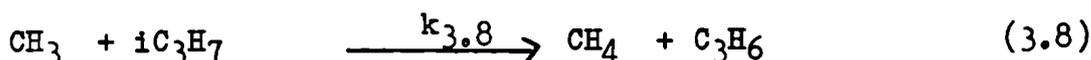
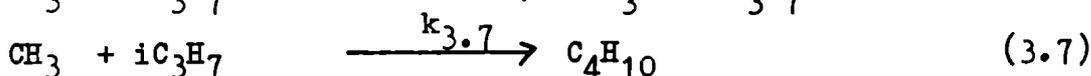
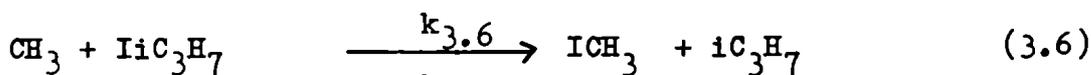
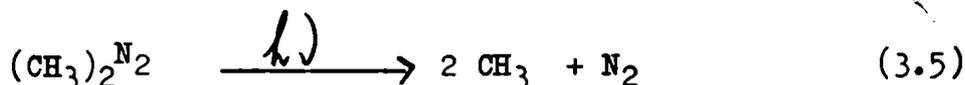
3.2. Azometano más ioduro de isopropilo.-

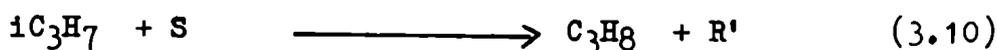
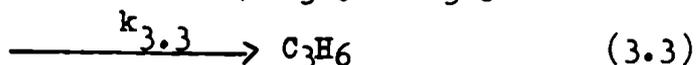
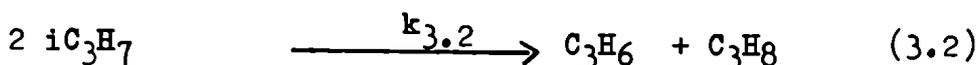
3.2.1. Parte General.-

Sobre la base de los espectros de absorción del azometano¹¹² y del ioduro de isopropilo ¹¹³ se pensó que trabajando con radiación de $\lambda > 3.200\text{\AA}$, la fracción de ioduro que podría fotolizar, sería despreciable comparada con la fotólisis del azometano. Por otra parte, se verificó experimentalmente, en esta etapa del trabajo, que el ioduro de isopropilo, sometido a la radiación emitida por la lámpara 1, no daba productos de reacción. Se fotolizaron entonces, con la lámpara 1, mezclas de azometano más ioduro de isopropilo. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 2. Las corridas, por razones que se discutirán luego, (subs.4.1.2.) están ordenadas cronológicamente. Los productos de reacción obtenidos, en todas estas experiencias, fueron etano, propano, propileno, butano, 2-3 dimetil butano, ioduro de metilo y productos no condensables en nitrógeno líquido. Estos últimos no se analizaron cromatográficamente, sólo se los midió, como se ha descrito en la sección 2.1.4. Hay en la tabla 2 corridas en que no aparecen algunos de los productos, ello se debe a que no fue posible evaluarlos cuantitativamente, por dificultades inherentes al sistema de análisis, que luego fueron superadas.

Se dejaron, además, durante varias horas mezclas de ioduro de isopropilo más azometano a oscuras, en la celda de reacción y no se observó ningún producto.

El mecanismo de reacción que explicaría los resultados hallados en las tres primeras experiencias de la tabla 2, es el siguiente:





Donde S, es un sustrato que puede ser cualquiera de los dos reactivos y R' es un radical pesado, que no da, por descomposición los productos de las otras reacciones.

Del mecanismo propuesto surge que la concentración total de radicales isopropilo producidos en el sistema, que viene dada por la sumatoria:

$$\frac{1}{2} [\text{C}_3\text{H}_8] + \frac{1}{2} [\text{C}_3\text{H}_6] + [2-3(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_8]$$

debe ser igual a la concentración total de ICH_3 , pues por cada radical iC_3H_7 , se produce una molécula de ICH_3 . Esto, como se observa en la tabla 2, es cierto para las primeras tres experiencias. En las restantes se ve que el mencionado balance de materia no se verifica. Cuando este hecho fue puesto fehacientemente en evidencia, se pensó que el sistema se estaban produciendo reacciones, en las cuales intervenían radicales con exceso de energía, que eran responsables de esa falta de balance de materia, o procesos de transferencia de energía que llevaban a la descomposición inducida del ioduro de isopropilo, en radicales I y radicales iC_3H_7 . Para confirmar o desechar estas hipótesis se planeó fotolizar mezclas de azoisopropano más ioduro de isopropilo con luz de diferente longitud de onda.

3.2.2. Combinación cruzada de radicales iC_3H_7 y CH_3 .

En nuestro sistema se verifica:

$$\frac{[\text{C}_4\text{H}_{10}]}{\Delta t} = k_{3.7} [\text{CH}_3] [\text{iC}_3\text{H}_7] \quad (3.12)$$

$$\frac{[C_6H_{14}]}{\Delta t} = k_{3.3} [iC_3H_7]^2 \quad (3.13)$$

$$\frac{[C_2H_6]}{\Delta t} = k_{3.9} [CH_3]^2 \quad (3.14)$$

Donde Δt es el tiempo de duración de la experiencia realizada y la concentración de C_2H_6 , C_6H_{14} y C_4H_{10} es la concentración final, mientras que la de CH_3 y iC_3H_7 es la concentración estacionaria. Esta aclaración es válida para todas las expresiones de este tipo.

De estas igualdades surge que:

$$\frac{k_{3.7}}{k_{3.3}^{1/2} k_{3.9}^{1/2}} = \frac{[C_4H_{10}]}{[C_6H_{14}]^{1/2} [C_2H_6]^{1/2}} \quad (3.15)$$

que es la relación de "combinación cruzada" (sección 1.3.1.1).

En nuestras experiencias, dentro del error experimental, los resultados obtenidos para esa "combinación cruzada" tienen el valor 2, constante como se muestra en la tabla 2 lo cual coincide con las informaciones previas ⁴⁶. Esto demostraría, que las únicas reacciones de producción de etano, butano, y 2-3 dimetilbutano, son las (3.9) (3.7) y (3.3), respectivamente.

3.2.3.- Abstracción de iodo del ioduro de isopropilo, por radicales metilo.-

Del análisis del conjunto de ecuaciones químicas postuladas para el sistema, surge que:

$$\frac{[ICH_3]}{\Delta t} = k_{3.6} [CH_3] [iC_3H_7] \quad (3.16)$$

$$\frac{[C_2H_6]}{\Delta t} = k_{3.9} [CH_3]^2 \quad (3.14)$$

En el caso de IiC_3H_7 la concentración estacionaria es prácticamente igual a la inicial, por ser muy bajo el porcentaje de abstracción.

$$\frac{[ICH_3]^2}{[IiC_3H_7]^2 \Delta t} = \frac{k_{3.6}^2}{k_{3.9}} [C_2H_6]$$

Si se grafica entonces $\frac{[ICH_3]^2}{[IiC_3H_7]^2 \Delta t}$ en función de $[C_2H_6]$ la pendiente de la recta obtenida, dará la relación $\frac{k_{3.6}^2}{k_{3.9}} \cdot k_{3.6}$ es la constante de velocidad de la abstracción de I del IiC_3H_7 , por parte de radicales CH_3 , y $k_{3.9}$ es la constante de velocidad de la reacción de combinación de radicales CH_3 cuyo logaritmo es:

$$\lg. k_{3.9} (\text{cc. mol}^{-1} \text{seg}^{-1}) = 13.33$$

sin energía de activación.

Haciendo la graficación (gráfico 1) para los datos a 300°K, se observa que $\frac{k_{3.6}^2}{k_{3.9}} = 2.7 \cdot 10^2 \text{ cc. seg.}^{-1}$ de donde $k_{3.6}$ resulta ser aproximadamente:

$$k_{3.6} = 7.42 \cdot 10^7 \text{ cc mol}^{-1} \text{seg}^{-1}$$

De lo dicho en la subsección 3.2.1. surge que el mismo valor debería obtenerse si en la ecuación (3.17), en lugar de ICH_3 , se utiliza $\frac{1}{2} \{ [C_3H_8] + [C_3H_6] \} + [C_6H_{14}]$. También se hizo notar que ambos valores coinciden para las tres primeras experiencias.

En la discusión de los resultados se explicará la razón de utilización en la ecuación (3.17) de $[ICH_3]$.

El propósito inicial del trabajo fue observar y medir la variación de $k_{3.6}$ con la temperatura, y obtener así la energía de activación de la reacción de abstracción de I. Se hicieron algunas experiencias en esta dirección, pero ante los sorprendentes problemas surgidos, se pasó, como se ha mencionado, al sistema azoisopropano más ioduro de isopropilo.

3.3. Azoisopropano más ioduro de isopropilo.-

3.3.1 Parte General.-

En la tabla 3 se muestran los resultados obtenidos en las fotólisis de mezclas de azoisopropano más ioduro de isopropilo. Se realizaron varios tipos de experiencias. Previamente se hicieron cargas de la mezcla, que fueron dejadas a oscuras durante varias horas, luego de lo cual no se observó ningún producto de reacción. Las primeras cinco experiencias fueron realizadas en condiciones tales que el único mercurio presente en la celda de reacción en el momento de la fotólisis, era el introducido en el proceso de carga de los reactivos y el que entrara por difusión del manómetro diferencial que estaba adosado a la celda de reacción. Los únicos productos observados al hacer el análisis cromatográfico fueron propano, propileno, 2-3 dimetilbutano y nitrógeno. Los valores hallados para $\Delta(iC_3H_7 - iC_3H_7)$ son erráticos, y además se observó que no había acuerdo entre el número de moles de nitrógeno, medido, y el número de moles de hidrocarburos obtenidos, no verificándose la igualdad:

$$[N_2] = \frac{1}{2} \left\{ [C_3H_8] + [C_3H_6] \right\} + [C_6H_{14}]$$

Nuevamente acá surgía un problema de falta de balance de materia que sugería fuentes adicionales de los hidrocarburos producidos, además de la combinación y disproporción de los radicales iC_3H_7 generados por fotólisis del azoisopropano.

En esta etapa del trabajo surgieron diversas hipótesis.

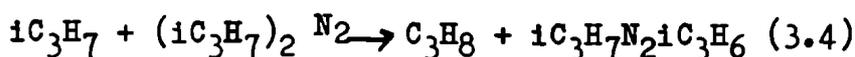
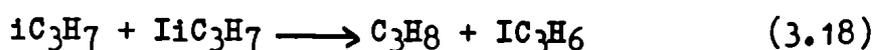
Todas ellas suponían que de alguna manera se producía la descomposición directa o inducida por un proceso de transferencia de energía, del ioduro de isopropilo. Lo que aparecía como necesario, en primera instancia, era la saturación con mercurio, de la celda de reacción, para producir la captura de todo radical I que se produjera eventualmente en el sistema, por esa descomposición, directa o inducida, del ioduro de isopropilo. Se agregó entonces a la celda de reacción, una gota de mercurio líquido. El mercurio ya previamente⁶³ había sido usado como captor de I en las fotólisis de ioduros con luz ultra violeta.

Luego se realizaron las fotólisis que siguen en la tabla 3. Puede observarse que el valor de $\Delta(iC_3H_7 - iC_3H_7)$ resultó normal en estas condiciones, dentro del error experimental, siendo su valor 0.630 ± 0.14 . Además fue independiente el resultado obtenido, de la longitud de onda utilizada, dentro de nuestro rango de trabajo.

Subsistía la falta de balance de materia. Se decidió verificar nuevamente si el ioduro de isopropilo, sometido a luz de diferente longitud de onda se descomponía, y se pasó entonces al sistema ioduro de isopropilo solo.

3.3.2. Transferencia de hidrógeno.-

En todas las corridas la producción de propano era mayor que la de propileno; ello se debe a reacciones de abstracción del iC_3H_7 sobre los sustratos, por ejemplo:



Aun con los grandes errores involucrados, se puede intentar evaluar $k_{3.18}$ y $k_{3.4}$ de la graficación de

$$\frac{[C_3H_8] - [C_3H_6]}{[C_6H_{14}]^{1/2} [IiC_3H_7] \Delta t^{1/2}} \text{ vs } \frac{[(iC_3H_7)_2 N_2]}{[IiC_3H_7]} \quad (3.19)$$

Esto surge de que

$$\frac{[C_3H_6] - [C_3H_8]}{\Delta t} = k_{3.18} [iC_3H_7] [IiC_3H_7] + k_{3.4} [iC_3H_7] [(iC_3H_7)_2 N_2] \quad (3.20)$$

(donde la concentración estacionaria de azoisopropano es prácticamente igual a la inicial, al igual que la de ioduro de isopropilo).

y de que

$$\frac{[C_6H_{14}]}{\Delta t} = k_{3.3} [iC_3H_7]^2 \quad (3.21)$$

Por lo tanto, de la pendiente del gráfico se podría obtener $\frac{k_{3.4}}{k_{3.3}^{1/2}}$

y de su ordenada al origen $\frac{k_{3.18}}{k_{3.3}^{1/2}}$. Conocida $k_{3.3}$ la constante de velocidad de la reacción de combinación de radicales iC_3H_7 cuyo logaritmo vale $\lg k_{3.3} (\text{cc mol}^{-1} \text{seg}^{-1}) = 13.8$ ⁴⁴, podrían obtenerse $k_{3.4}$ y $k_{3.18}$.

Cuando se realizó la graficación, se encontró que el valor de la

abstracción dependía de la lámpara usada, siendo mayor cuando se empleaba la lámpara 1. La importancia de este hecho aun no ha sido totalmente dilucidada y, se necesitarían más experiencias para aclarar el problema.-

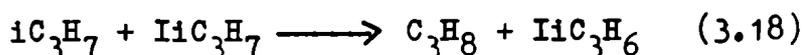
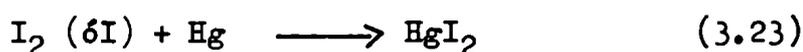
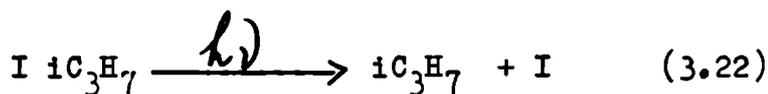
3.4. Ioduro de isopropilo.-

3.4.1. Parte General.-

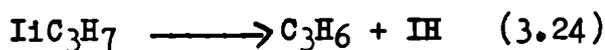
Los resultados que se muestran en la tabla 4 corresponden a las fotólisis de ioduro de isopropilo solo.

Los productos observados fueron propano, propileno y 2-3 dimetilbutano, no detectándose productos no condensables en nitrógeno líquido. Todas las experiencias se efectuaron a 315°K. Las tres primeras corridas fueron hechas sin el agregado intencional de mercurio en la celda de reacción. Luego se agregó mercurio. El valor promedio de $\Delta(iC_3H_7 - iC_3H_7)$, encontrado para las experiencias con saturación de mercurio fue normal ³⁵⁻⁶⁷: 0.576 ± 0.014 , no observándose modificaciones con la variación de la longitud de onda de la radiación empleada, por lo menos hasta $\lambda = 3100\text{\AA}$.

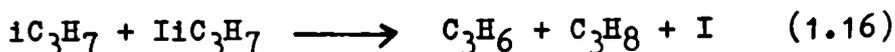
El mecanismo de reacción que se postula para este sistema, y que está de acuerdo con los resultados obtenidos es el siguiente:



Otras 2 posibles reacciones serían, la descomposición molecular



que se sabe es importante ⁶⁰⁻⁵⁹⁻⁵⁶⁻⁶¹ cuando se trabaja con bajas longitudes de onda o bien



que es la base de la interpretación de Mc Millan y Noyes⁶³ para la fotólisis de ioduros de alquilo mayores que IC_2H_5 .

Ambas reacciones, según se discutirá luego, se considera que si

ocurren, lo hacen en un porcentaje despreciable.

En el caso de las fotólisis de ioduro de isopropilo, con saturación de mercurio,

$$\frac{[C_3H_8] - [C_3H_6]}{\Delta t} = k_{3.18} [iC_3H_7] [IiC_3H_7] \quad (3.25)$$

De la combinación de esta ecuación con la (3.21) se deduce que:

$$\frac{[C_3H_8] - [C_3H_6]}{[C_6H_{14}]^{1/2} \Delta t^{1/2} [IiC_3H_7]} = \frac{k_{3.18}}{k_{3.3}^{1/2}} \quad (3.26)$$

Por lo tanto, puede determinarse el promedio para $\frac{k_{3.18}}{k_{3.3}^{1/2}}$ de

todas las experiencias realizadas. Este promedio fue:

$$\frac{k_{3.18}}{k_{3.3}^{1/2}} = 0.73 \cdot 10^{-1} \quad \text{cc}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2} \text{ seg}^{-1/2}$$

De donde resultó $k_{3.18}$ a 315°K

$$k_{3.18} = 0.6 \cdot 10^6 \text{ cc mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$$

Se comprobó entonces, que se producía fotólisis del ioduro de isopropilo con radiación de longitud de onda mayor que 3.200Å, contrariamente a lo esperado, pues de las curvas de absorción¹¹³ surgía que el ioduro de isopropilo dejaba de absorber a esa longitud de onda. Esto, junto al hecho de que al comienzo del trabajo se había comprobado que el ioduro de isopropilo efectivamente no fotolizaba con luz de 3.200Å., llamó poderosamente la atención. Todo esto indujo a analizar si existían procesos heterogéneos en el sistema, o envenenamientos de las paredes de la celda.

3.4.2. Envenenamiento de la celda de reacción.-

Los resultados obtenidos cuando se fotoliza ioduro de isopropilo en presencia de mercurio mostraron ser sensibles a la historia previa de la celda de reacción. Por ejemplo, se encontró para $\Delta(iC_3H_7 - iC_3H_7)$

un valor de 3 cuando se fotolizó el ioduro en una celda nueva de vidrio previamente tratada fotolizando en ella azometano durante dos horas. En este caso los únicos productos encontrados fueron propano, propileno y 2-3 dimetilbutano, lo cual desecha toda suposición de formación de compuestos entre los radicales y el mercurio y su posterior descomposición. Una vez que la celda estuvo envenenada, su comportamiento no fue afectado por la introducción de aire seco. La tabla 5 muestra los resultados obtenidos en una celda de reacción no tratada. Estas experiencias fueron llevadas a cabo en el orden presentado, en la misma celda de reacción. Se puede observar que en las 2 primeras corridas no aparece 2-3 dimetilbutano. Este recién es encontrado luego de 14 horas de fotólisis del ioduro. Este efecto, junto a problemas ocasionados por la no saturación con mercurio, podrían ser los responsables de la discrepancia entre los resultados obtenidos en este trabajo, y los informados previamente ⁶³. Además, el propileno que no proviene de la reacción (3.2) de disproporciónación de radicales, se ve que decrece bruscamente. Esta cantidad se obtiene como (propileno - $\Delta(iC_3H_7-iC_3H_7)$ * 2-3 dimetilbutano). Se ha tomado 0.6 para el valor de $\Delta(iC_3H_7-iC_3H_7)$.

Este decremento en la producción de olefina, con el envenenamiento de la celda de reacción, fue encontrado en otros sistemas ¹ y puede ser atribuido a un proceso de absorción del reactivo sobre las paredes de la nueva celda, como fue sugerido para la fotólisis de la acetona. ¹¹⁴

A los efectos de indagar en la naturaleza del proceso primario de descomposición del ioduro de isopropilo, se agregó oxígeno a la fotólisis y la velocidad de producción del único producto detectable, propileno, decreció considerablemente. La velocidad de producción de propileno en presencia de oxígeno no puede relacionarse directamente con la velocidad de la reacción (3.24) en ausencia de oxígeno, pues su presencia podría alterar los rendimientos cuánticos de los procesos primarios. Sin embargo, corridas exploratorias sugirieron que la velocidad de producción de propileno en presencia de oxígeno depende del envenenamiento de la celda de reacción. Es importante, por ejemplo, informar que al agregar 50 mm de O₂ a la fotólisis, la velocidad de producción de productos bajó 28 veces (dos últimas experiencias de la tabla 5.)

De cualquier manera, lo fundamental a destacar es que luego del total envenenamiento de la celda de reacción, ya sea por fotólisis de un azocompuesto o del propio ioduro, se obtienen valores de

$\Delta(iC_3H_7-iC_3H_7)$, cuando se fotoliza ioduro de isopropilo en presencia de exceso de mercurio, en acuerdo con los valores dados en la bi-

bliografía para otras fuentes de radicales iC_3H_7 .

Para la total dilucidación de la naturaleza del proceso primario, en ausencia de mercurio, y su comparación con los datos obtenidos en presencia de él, debería hacerse una serie de experiencias con una línea de vacío exenta totalmente de mercurio, trabajo que estaba iniciándose en el laboratorio en el cual se hizo esta tesis.

3.5. Problemas ocasionados por la presencia de ioduro de mercurio.-

Cuando se terminaron de analizar los procesos que ocurrían durante la fotólisis del ioduro de isopropilo en presencia de mercurio, con diferentes longitudes de onda, se llegó a la conclusión de que si, utilizando una celda envenenada (sección 3.4.2.), se volvía al sistema azometano más ioduro de isopropilo en presencia de mercurio, se podrían obtener perfectamente los valores de la constante de velocidad de la reacción de abstracción (3.6), y su variación con la temperatura, siempre que se tomara como medida de la abstracción el ioduro de metilo, aun cuando fotolizara el ioduro de isopropilo, pero que sería más cómodo el trabajo, si se lograba, por medio del uso de filtros adecuados, disminuir al mínimo dicha fotólisis. Fue así como se probó, teniendo en cuenta las curvas de absorción del ioduro de isopropilo, un filtro compuesto por la superposición de tres placas de vidrio común interpuestas entre la lámpara 2 y la celda de reacción, procedimiento que dejaba pasar radiación de $\lambda > 3800\text{\AA}$. Se encontró que el ioduro fotolizaba con un alto rendimiento, con respecto a experiencias en iguales condiciones, realizadas al comienzo del trabajo, dando propano, propileno, y 2-3 dimetilbutano. (primera corrida de la tabla 6). Repitiendo las condiciones se fotolizó azometano, y se encontró un rendimiento muy bajo comparado también con el que se obtenía en corridas similares realizadas inicialmente. Se trató de ir solucionando por separado estos problemas y, para aclarar lo ocurrido en el caso del ioduro de isopropilo, se pasó a la luz blanca (lámpara 1), con una placa de vidrio interpuesta entre ella y la celda de reacción, condiciones que reproducían exactamente las primeras experiencias. Se observó que el ioduro seguía fotolizando con alto rendimiento cuántico, comparado con el obtenido con azometano en iguales condiciones (experiencias 3ª y 4ª de la tabla 6). La celda, cilíndrica como ya se ha descrito, estaba colocada verticalmente, y era iluminada desde abajo. Esta disposición determinó que se formara sobre el fondo una capa de ioduro de mercurio polimerizado, color rojo, proveniente de la reacción (3.23), que fue vista en este mo-

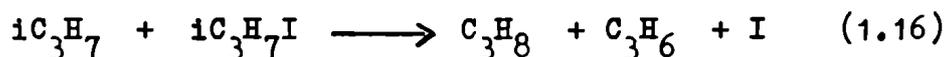
mento, luego de la experiencia 3 de la tabla 6. El que no se la haya visto antes fue posible, por estar toda la celda cubierta con papel de aluminio, salvo la parte inferior, por donde entraba la radiación. Ante los sorprendentes resultados recién mostrados, y presumiendo que estaba ocurriendo un proceso de fotólisis inducida, se destapó toda la celda y se observó el ioduro de mercurio. Entonces se decidió iluminar la celda desde arriba. En la tabla 6 las corridas 5 y 6 corresponden a experiencias hechas iluminando desde arriba la celda de reacción, con la lámpara 1 y una placa de vidrio común. Así, se encontró que el azometano fotolizaba normalmente pero el ioduro seguía produciendo una cantidad anormalmente alta de productos de reacción (siempre solamente propano, propileno, y 2-dimetilbutano). La deducción directa fue que el azometano, cuando la celda se iluminaba por abajo, fotolizaba poco pues el ioduro de mercurio actuaba como filtro, mientras que al iluminar desde arriba ello no ocurría. En cuanto al ioduro de isopropilo, la hipótesis tentativa que planteamos es que el ioduro de mercurio absorbe la radiación y luego se produce un proceso de transferencia de energía con el ioduro de isopropilo, que entonces se descompone en radicales I e iC_3H_7 . Es de hacer notar que aun en el caso de fotólisis exaltada, como son las experiencias 1, 3, y 6, de la tabla 6, los valores de $\Delta(iC_3H_7 - iC_3H_7)$ son normales³⁵⁻⁶⁷.

Además, puede afirmarse que no se produce una abstracción de iodo del I_2Hg formado, por parte de los radicales que se generan. Esto surge de que, por ejemplo, no se ha observado la aparición de ioduro de metilo cuando se fotolizó azometano en una celda con abundante acumulación de ioduro de mercurio en su interior.

CAPITULO 4.-
DISCUSION DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS

4.1. Fotólisis del ioduro de isopropilo solo y con azocompuestos, en presencia de mercurio.-

Tal como hemos expuesto en la sección 1.2 se han encontrado resultados contradictorios durante las fotólisis de haluros de alquilo en presencia de mercurio. Por un lado, Mc Millan y Noyes⁶³ han encontrado al fotolizar ioduro de isopropilo en presencia de mercurio, sólo propano y propileno entre los productos de reacción, estando la olefina en mayor proporción que la parafina. A los autores les llama la atención no encontrar 2-3 dimetilbutano y postulan, para explicar sus resultados, un mecanismo cuyo fundamento es la abstracción, por parte de los radicales iC_3H_7 de un hidrógeno de carbono primario (reacción 1.16)



Esta reacción sería mucho más rápida que las reacciones entre radicales que podrían dar lugar al producto de recombinación: el 2-3 dimetilbutano, y a los productos de disproporciónación: el propano y el propileno. Por otro lado, Schindler y Wijnen⁵⁶, fotolizando ioduro de etilo en presencia de mercurio, encontraron tanto los productos de disproporciónación de los radicales etilo producidos: el etano y el etileno, como el dímero producto de su combinación: el butano.

Con los resultados obtenidos de nuestras experiencias hemos superado la contradicción existente, habiendo encontrado una explicación satisfactoria para los fenómenos observados en los dos trabajos mencionados, dilucidando así el tipo de procesos que se verifican durante las fotólisis de los haluros de alquilo en fase gaseosa, en presencia de mercurio. Esto es de fundamental importancia ya que se demuestra que es posible utilizar los haluros de alquilo como fuente de radicales lo cual permitirá ampliar considerablemente el estudio de reacciones entre radicales libres.

4.1.1. Envenenamiento de la celda de reacción.-

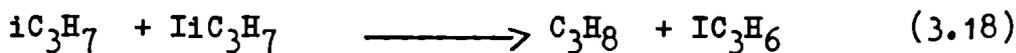
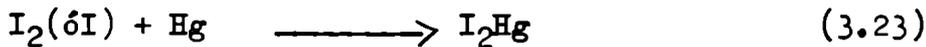
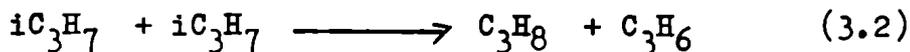
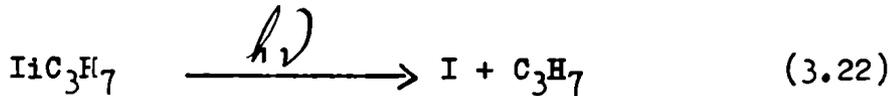
Como surge de lo expuesto en la tabla 5, los resultados que hemos obtenido durante la fotólisis de ioduro de isopropilo en presencia de mercurio, son sensibles a la historia previa del reactor. En la subsección 3.4.2 se sugiere que ello se debe a un proceso de absorción del reactivo sobre las paredes de la celda de reacción. Se puede ver, que el 2-3 dimetilbutano recién aparece luego de 14 horas de fotólisis del ioduro (lo cual significa una conversión de aproximadamente el 90%) y que, en las primeras corridas previas al envenenamiento, la diferencia entre el propileno y el propano producidos va decreciendo marcadamente. Estos datos se pueden relacionar muy bien con los informados por Noyes⁶³ si postulamos que los resultados de este investigador corresponden a la etapa de envenenamiento de la celda y que, si se hubieran seguido realizando experiencias en el mismo reactor, al cabo de un cierto número, se hubiera encontrado 2-3 dimetilbutano entre los productos de reacción.

El proceso de envenenamiento del reactor lo hemos producido ya sea por la fotólisis del mismo ioduro de isopropilo, o bien por fotólisis de azometano durante un cierto tiempo. En ambos casos se lograron obtener en las celdas tratadas, valores normales para $\Delta (iC_3H_7 - iC_3H_7)$, y buena reproducibilidad en los resultados, lo cual pone nuestros datos en acuerdo con los informados por Schindler y Wijnen⁵⁶ y abre la posibilidad, como lo explicaremos enseguida más extensamente de utilizar los ioduros de alquilo en presencia de vapor de mercurio, como fuente fotolítica, de radicales libres.

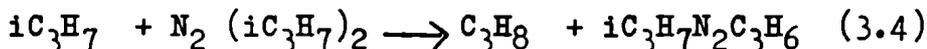
4.1.2. Los ioduros de alquilo como fuente de radicales libres.-

Los criterios que pueden adoptarse para verificar si una determinada fuente de radicales libres cumple con los requisitos que hemos expuesto en la sección 1.1., provienen fundamentalmente del análisis del comportamiento de los fragmentos por ella producidos. En este sentido, en el caso del ioduro de isopropilo, el criterio que hemos adoptado ha sido el de comparar a) los valores obtenidos para la relación de las constantes de velocidad de las reacciones de disproporcionación y combinación ($\Delta (iC_3H_7 - iC_3H_7)$) con el determinado por otros autores utilizando otra fuente de radicales iC_3H_7 y por nosotros utilizando azoisopropano. b) Los valores obtenidos para la velocidad de abstracción de hidrógeno del ioduro de isopropilo por parte de los radicales iC_3H_7 , con el hallado para la misma reacción de abstracción por parte del radical iC_3H_7 , pero del

azoisopropano c) los valores encontrados para la "combinación cruzada" de radicales CH_3 y $i\text{C}_3\text{H}_7$ cuando se irradian mezclas de azometano y ioduro de isopropilo, con los hallados para esa misma "combinación cruzada" cuando los radicales son obtenidos a partir de otras fuentes. En el caso (subs. 1.3.1.1.) de las experiencias con ioduro de isopropilo solo, el hecho de que se halla obtenido un valor promedio para $\Delta (i\text{C}_3\text{H}_7-i\text{C}_3\text{H}_7)$ en total acuerdo con los resultados informados en la literatura ³⁵⁻⁶⁷, y con los obtenidos por nosotros en las experiencias con azoisopropano solo, muestra que el comportamiento de los radicales es absolutamente normal, y es explicable por el mecanismo que ya hemos expuesto en 3.4.2 y que reproducimos acá:



En el caso de mezclas de azoisopropano más ioduro de isopropilo también los resultados hallados para $\Delta (i\text{C}_3\text{H}_7-i\text{C}_3\text{H}_7)$ son normales, el mecanismo será el mismo, salvo la abstracción que se produce sobre el azoizopropano (reacción(3.4))

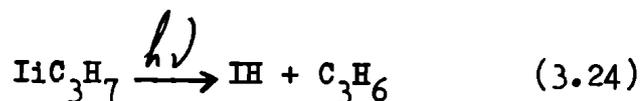


ya que la presencia de radicales $i\text{C}_3\text{H}_7$ provenientes de la fotólisis directa del azocompuesto no puede modificar el mecanismo de reacción.

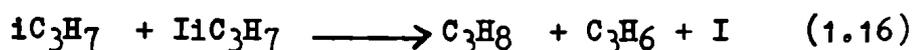
Además, está totalmente descartada la existencia de radicales con exceso de energía cuando el sistema ioduro de isopropilo o ioduro de isopropilo más azoisopropano es irradiado con longitudes de onda de hasta 3.100\AA , como puede deducirse de la no variación de los resultados obtenidos, con la variación de la longitud de onda de la radiación empleada (tablas 3 y 4).

Surge claramente, que si el C_3H_6 proviniera de otra reacción aparte de la (2), el valor de $\Delta (i\text{C}_3\text{H}_7-i\text{C}_3\text{H}_7)$ sería diferente del normal. Así, puede mostrarse que, si un 10% de las moléculas de $Ii\text{C}_3\text{H}_7$ excitadas produjeran C_3H_6 directamente a través de una descomposición mo-

lecular como la (3.24)

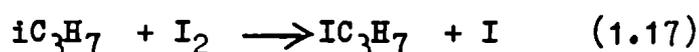


o a través de una reacción secundaria del tipo de la (1.16)



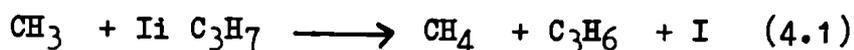
entonces el valor de la relación disproporción-combinación sería mayor que 0.95. Sobre esta base la ocurrencia de las reacciones (3.24) y (1.16) puede ser prácticamente descartada. Por otra parte, tal como hemos mencionado en 1.2, no hay evidencias de que la reacción (3.24) ocurra a $\lambda > 3.100\text{\AA}$. Los resultados de la tabla 4 muestra que su contribución, si existe, es menor que el 2%.

Acerca de la reacción (1.16) hay controversias y la discutiremos extensamente ya que constituye la reacción central del mecanismo propuesto por Noyes⁶³ para la fotólisis de los haluros de alquilo en fase gaseosa, en presencia de mercurio. Los autores sugieren que dicha reacción es muy rápida aun con radicales que están en equilibrio térmico con el medio, lo cual sería nuestro caso y, como exponemos en 1.2, informan un valor de 520 a 35°C para $\frac{k_{1.16}}{k_{1.17}}$ siendo $k_{1.17}$ la constante de velocidad que corresponde a la reacción (1.17)



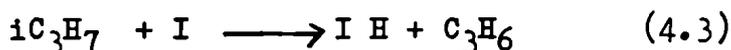
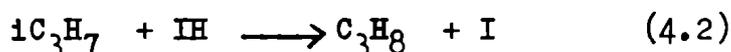
Es sabido que las reacciones del tipo de la (1.17) son muy rápidas,⁶⁹ y si suponemos para $k_{1.17}$ un valor de 10^{12} cc mol⁻¹seg⁻¹, se obtiene para $k_{1.16}$ un valor de $2 \cdot 10^9$ cc mol⁻¹seg⁻¹. Este resultado que, como ya hemos expresado, es incompatible con resultados previos⁷⁰ que encuentran que las reacciones del tipo de la (1.16) tienen una constante de velocidad de una reacción de abstracción normal (o sea de orden aproximado a 10^6 cc mol⁻¹seg⁻¹), además está en completo desacuerdo con las siguientes conclusiones extraídas de nuestro trabajo:

- a) si se supone que no más del 10% (como límite superior) del C₃H₆ proviene de la reacción (1.16), entonces se encuentra para $k_{1.16}$ un valor de $7 \cdot 10^5$ cc mol⁻¹seg⁻¹.
- b) si se analizan los resultados de la tabla 2 acerca de la fotólisis de azometano más ioduro de isopropilo, se observa que, aun en este caso, la cantidad total de C₃H₆ formada puede ser explicada por las reacciones de disproporción de radicales, y que la reacción (4.1).



no compite con las reacciones entre radicales aun cuando debería ser más rápida que la (1.16) por estar favorecida energéticamente ya que se forma una unión C-H primaria que tiene una energía de disociación mayor que la unión C-H secundaria que se forma en el caso de la abstracción por parte de un radical iC_3H_7 .

La diferencia entre el valor calculado por nosotros para $k_{1.16} = 7 \cdot 10^5 \text{ cc mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$ y el deducido a partir de los valores de Noyes⁶³ $k_{1.16} = 2 \cdot 10^9 \text{ cc mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$ puede ser explicada si hay, en las condiciones de trabajo de estos autores, alguna fuente adicional de propano y propileno que podrían ser las reacciones que ocurren durante el período de envenenamiento de la celda de reacción y que dan lugar a propano y propileno, este en mayor cantidad que aquél. Otra fuente de propano y propileno podrían ser reacciones que ocurren si hay defecto de mercurio, situación que los autores mencionan como posible. Estas reacciones serían la (4.2) y (4.3).



Esta última reacción ha sido ya propuesta para el caso átomos de iodo - radicales etilo⁵⁴.

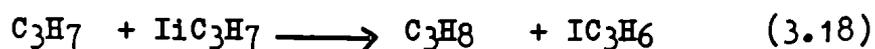
En todas nuestras experiencias realizadas en celdas envenenadas, la cantidad de propano es mayor que la de propileno. Las razones de esto podrían ser que, o bien

- a) el radical $\text{CH}_3\text{CHICH}_2$ que quedaría luego de la abstracción de un hidrógeno ubicado sobre un carbono primario no se descompone para dar propileno y iodo, o bien
- b) la abstracción de hidrógeno se produce sobre un átomo de carbono secundario.

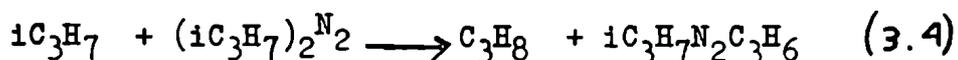
Los datos termodinámicos⁷⁰ muestran que el radical $\text{CH}_3\text{CHICH}_2$ es inestable en aproximadamente 6 Kcal con respecto a la formación de I más olefina., y por lo tanto apuntan hacia la segunda posibilidad. Esto nos hace descartar totalmente la ocurrencia de la abstracción sobre carbono primario.

El hecho de haber encontrado en las experiencias de fotólisis de IiC_3H_7 solo, el valor $k_{3.18} = 0.6 \cdot 10^6 \text{ cc mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$ para la constante

de velocidad de la reacción de abstracción (3.18)



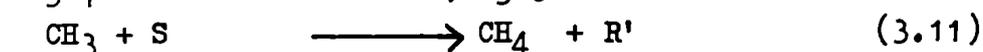
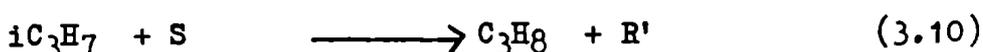
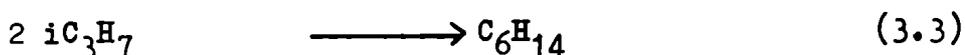
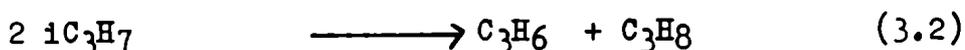
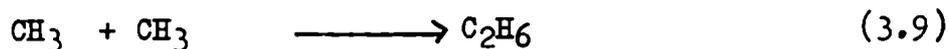
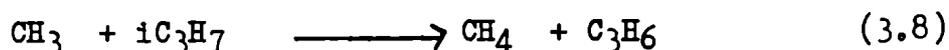
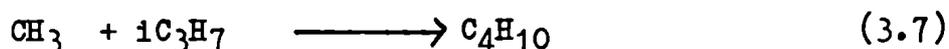
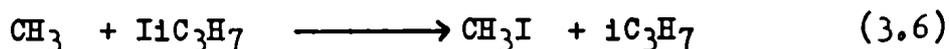
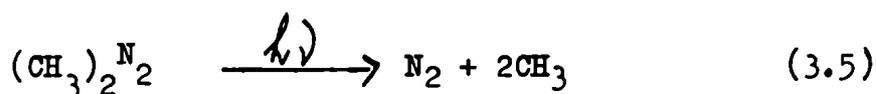
de igual orden que el encontrado para la reacción (3.4).



$$k_{3.4} = 1.6 \cdot 10^6 \text{ cc mol}^{-1}\text{seg}^{-1}$$

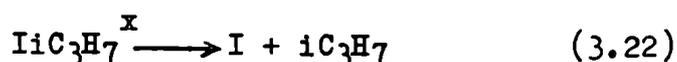
cuando se fotoliza azoisopropano solo es una contribución más a la afirmación de que los ioduros constituyen una excelente fuente fotolítica de radicales cuyo comportamiento es similar al de aquellos que provienen de otras fuentes. Además, esa constante de velocidad de la reacción de abstracción no es afectada por la variación de la longitud de onda, confirmando la aseveración de que hasta 3100\AA no se producen radicales con exceso de energía.

En cuanto a las mezclas de azometano más ioduro, de isopropilo, aun cuando no se profundizó mayormente, pues no fue ese el objeto del trabajo, se puede observar que los valores hallados para la "combinación cruzada" están de acuerdo con los informados por otros autores⁴⁶ lo cual constituye una prueba más de la afirmación de que los ioduros pueden ser utilizados exitosamente como fuente de radicales. El mecanismo que explica los resultados obtenidos durante las fotólisis de dichas mezclas, cuando aun no hay gran acumulación de ioduro de mercurio en el reactor (ver sección 4.1.4), cosa que ocurre en las tres primeras experiencias de la tabla 2., es el siguiente, ya propuesto en 3.2.1:

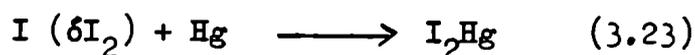


donde S es un sustrato que puede ser cualquiera de los reactivos y R' es un radical de peso molecular alto que no da por descomposición los productos de las otras reacciones.

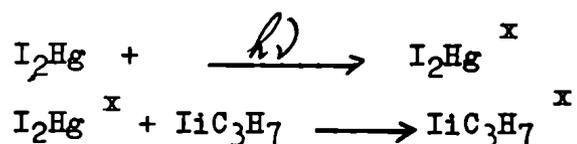
En el caso de haber un proceso de descomposición inducida del IiC_3H_7 , por el I_2Hg , como veremos mas adelante, habría que agregar a ese conjunto de reacciones la (3.22) de descomposición del IiC_3H_7 activado.



y la combinación posterior de los átomos o moléculas de iodo con el mercurio presente:



La activación del ioduro de isopropilo se producirá por el proceso siguiente:



Luego de esta discusión, estamos en condiciones de afirmar que el comportamiento de los radicales producidos por fotólisis del ioduro de isopropilo en presencia de mercurio, ya sea solo o mezclado con azo-compuestos, en una celda envenenada, es similar al de los radicales que provienen de otra fuente y que el mecanismo que proponemos es coherente con nuestros resultados y con los previamente informados en la literatura 35-67.

Es dable suponer que dicho comportamiento será similar cualquiera sea el ioduro orgánico que se utilice, como ya se ha comprobado en el caso del ioduro de etilo 56. Esto abre grandes perspectivas al estudio de las reacciones entre radicales producidos en fase gaseosa, dada la gran volatilidad, fácil manipuleo y enorme variedad de los ioduros orgánicos.

Quedan por discutir algunos aspectos de los datos experimentales obtenidos. Ellos son: la tranferencia de iodo del ioduro de isopropilo, los problemas ocasionados por la presencia de I_2Hg y los datos encontrados cuando las fotólisis fueron realizadas sin el agregado intencional de mercurio al reactor.

4.1.3. Presencia del ioduro de mercurio.-

Del análisis de las experiencias descritas en la subsección 3.5 surge que la acumulación del I_2Hg que se forma por reacción de los átomos o moléculas de iodo con el mercurio, produce una exaltación de la descomposición del ioduro de isopropilo, a través de un proceso de transferencia de energía. Para estudiar cuantitativamente este proceso, habría que depositar ioduro de mercurio sobre las ventanas de una celda con mercurio metálico, envenenada por fotólisis de un azocompuesto, y realizar allí una fotólisis de ioduro de isopropilo, comparándola con una fotólisis inmediata al envenenamiento, realizada sin el agregado de ioduro de mercurio. De cualquier modo, se puede afirmar que el gran rendimiento de las últimas fotólisis del ioduro de isopropilo realizadas con luz de $\lambda > 3.200\text{\AA}$ (tabla 4 y 6), comparado con su no descomposición bajo esta misma irradiación observada al principio del trabajo, es una consecuencia directa de la acumulación de ioduro de mercurio. Podría pensarse también que es esta misma acumulación la responsable de los procesos que hemos atribuido al envenenamiento de la celda. Sin embargo, el hecho de que pueda encontrarse un valor normal para

$\Delta (iC_3H_7 - iC_3H_7)$, fotolizando ioduro de isopropilo en presencia de mercurio en una celda envenenada por fotólisis de un azocompuesto, invalida totalmente esta teoría.

La falta de balance material de la que se habla en la subsección 3.3, o sea la diferencia entre la sumatoria total de radicales y el nitrógeno producido cuando se fotolizan mezclas de azoisopropano con ioduro de isopropilo en condiciones de iluminación que no hacían prever la fotólisis directa del ioduro, también debe atribuirse al proceso de transferencia de energía entre el ioduro de mercurio, y el ioduro de isopropilo, que hace que éste se descomponga bajo la acción de longitudes de onda mucho mayores que aquellas que absorbe. El mismo tipo de razonamiento es aplicable para las diferencias que se observan en la tabla 2, durante las fotólisis de azometano más ioduro de isopropilo (subsección 3,2.1.), entre el ioduro de metilo formado por abstracción del iodo del ioduro de isopropilo, por parte de los radicales CH_3 , y la sumatoria total de radicales producidos, cantidades que bajo las condiciones de trabajo, deberían ser iguales si el ioduro no se descompusiera y que efectivamente lo son en las tres primeras corridas de la tabla 2, que fueron realizadas al comienzo del trabajo cuando aun no se había producido en la celda de reacción una acumulación apreciable

de ioduro de mercurio.

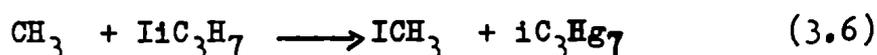
Debido al fenómeno de descomposición inducida, para medir la velocidad de abstracción del iodo, del ioduro de alquilo (IR) por radicales (R'), debe seguirse necesariamente la producción del IR' formado.

El mencionado proceso de descomposición inducida podría evitarse si se diseña el reactor de modo que la iluminación se produzca en forma lateral, así el ioduro de mercurio formado se depositará en el fondo de la celda de reacción y puede hacerse que este fondo no sea alcanzado por el haz de irradiación evitando así la absorción de energía por parte del ioduro de mercurio.

Debe, sin embargo, constatarse el hecho de que la exaltación de la descomposición del ioduro de isopropilo por parte del ioduro de mercurio no afecta el comportamiento de los radicales producidos tanto en lo que se refiere a los valores encontrados para la "combinación cruzada" en el caso de las mezclas de azometano más ioduro de isopropilo, como en lo relativo a los valores de $\Delta(iC_3H_7-iC_3H_7)$ hallados en las experiencias con ioduro de isopropilo solo o mezclado con azoisopropano. Con respecto a las dificultades que aparecen en los resultados hallados para la abstracción de hidrógeno en las experiencias realizadas fotolizando azoisopropano más ioduro de isopropilo, ya hemos indicado que nuestros datos son aun insuficientes como para permitir plantear alguna hipótesis explicatoria.

4.1.4 Tranferencia de halógeno.-

Como se menciona en 3.2.2., se ha encontrado, durante la fotólisis de ioduro de isopropilo más azometano, ioduro de metilo entre los productos de reacción. Este sólo puede provenir de la reacción (3.6)

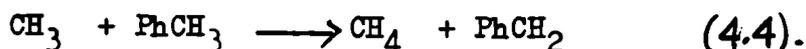


cuya constante de velocidad ya ha sido previamente ⁹⁵ medida en solución de tolueno a 338°K por Szwarc y colaboradores. El valor que nosotros hemos calculado en forma aproximada es

$$k_{3.6} = 7.42 \cdot 10^7 \text{ cc mol}^{-1} \text{ seg}^{-1} \text{ a } 300^\circ\text{K}$$

y, dado que nuestro interés fundamental era dilucidar el mecanismo que se verifica en los sistemas estudiados, no hemos calculado la variación de esa constante con la temperatura. Puede compararse el valor obtenido con el informado por Szwarc. El autor da el valor 870 a 338°K

para la relación de las constantes de velocidad de las reacciones (3.6) y (4.4).-



Si se toma para $k_{4.4}$ el dato obtenido por Steacie y Trotman-Dickenson¹¹⁵ en fase gaseosa,

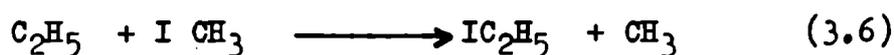
$$\lg k_{4.4} \text{ (cc mol}^{-1} \text{ seg}^{-1} \text{)} = 11.17 - \frac{8.3}{2.3RT} \text{ (Kcal/mol)}.$$

el valor $\frac{k_{3.6}}{k_{4.4}}$ a 330°K

deducido por nosotros resulta ser $\frac{k_{3.6}}{k_{4.4}} = 520$

Si se tiene en cuenta que ambas constantes de velocidad se han obtenido a temperaturas que difieren en 40 grados aproximadamente, se puede concluir que ambas son de igual orden, sin entrar a considerar los factores que hacen que las constantes determinadas en diferentes medios no tengan igual valor.

También es importante destacar, que el hecho de haber encontrado una apreciable cantidad de ioduro de metilo entre los productos de reacción está en abierta contradicción con la aseveración hecha por Guercione y Wijnen⁵⁴ de que la reacción (3.6), para el caso de radicales C_2H_5 y, ioduro de metilo no ocurre a temperatura ambiente por tener alta energía de activación. Los autores hacen uso de esa afirmación para deducir el valor de $\Delta(\text{I}, \text{C}_2\text{H}_5)$ despreciando entonces el $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ que se podría formar por la reacción (3.6).

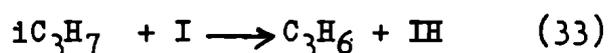


Debe anotarse que en un trabajo posterior⁵⁶ Wijnen reconoce que la reacción de abstracción de iodo de un ioduro de alquilo, por parte de radicales libres, ocurre a temperatura ambiente, pero a pesar de ello sigue haciendo uso del valor hallado para $\Delta(\text{I}, \text{C}_2\text{H}_5)$ determinado considerando que dicha abstracción no ocurre.

4.2. Fotólisis de ioduro de isopropilo sin exceso de mercurio en la celda de reacción.-

Quedan por discutir las experiencias realizadas sin el agregado intencional de Hg a la celda de reacción y que son las primeras cinco experiencias de la tabla 3 y las primeras tres de la tabla 4.

El único mercurio presente en estas corridas fue el que entraba en el proceso de carga de los reactivos, y por difusión del manómetro diferencial que estaba adosado al reactor. En este caso la concentración de mercurio va cambiando con la conversión y puede no ser suficiente para captar todos los átomos y moléculas de iodo que se producen. Esto puede explicar los resultados erráticos hallados en las mencionadas corridas. Estos resultados muestran un incremento en los valores de Δ ($iC_3H_7 - iC_3H_7$) cuyo promedio es 0.91 ± 0.15 . Esto puede ser vinculado con una fuente extra de propileno en condiciones en que el iodo no es totalmente removido. La fuente más probable sería la reacción (33)



similar a la que anteriormente se ha sugerido que ocurre entre átomos de iodo y radicales etilo 54. Noyes⁶³, en su trabajo, menciona la falta de mercurio como una probable fuente de error, y puede ser ésta, junto al problema del envenenamiento de la celda de reacción, la fuente de la no concordancia entre sus resultados y los hallados por nosotros.-

REFERENCIAS

- 1.- Un buen resumen general de lo hecho hasta 1963, se encuentra en Grotewold. Tesis, University of Wales (1963).
- 2.- Holroyd - Noyes (Jr.) J. Am. Chem. Soc. 76 1583 (1954)
- 3.- Rebbert - Ausloos J. Am. Chem. Soc. 85 3086 (1963)
- 4.- Ivin - Steacie Proc. Roy. Soc. (London) A208 25 (1951).-
- 5.- Caule - Steacie Can. J. Chem. 29 103 (1951)
- 6.- Moore - Wall J. Chem. Phys. 17 1325 (1949)
- 7.- Ausloos - Rebbert J. Am. Chem. Soc. 83 4897 (1961)
- 8.- Kraus - Calvert J. Am. Chem. Soc. 79 5921 (1957)
- 9.- Noyes - Porter - Jolly Chem. - Revs. 56 49 (1956)
- 10.- O'Neal - Benson J. Chem. Phys. 36 2196 (1962)
- 11.- Heicklen - Noyes J. Am. Chem. Soc. 81 3858 (1959)
- 12.- Darvent - Allard - Hartman - Lave J. Phys. Chem. 64 1847 (1960)
- 13.- Brinton J. Am. Chem. Soc. 83 154 (1961)
- 14.- Pritchard - Hsia - Miller J. Am. Chem. Soc. 85 1568 (1963)
- 15.- Kerr - A.F. Trotman-Dickenson J. Chem. Soc. 1609 (1960)
- 16.- Ausloos - Steacie Can. J. Chem. 32 593 (1954)
- 17.- Whiteway - Masson J. Chem. Phys. 25 233 (1956)
- 18.- Zahra - Noyes J. Phys. Chem. 69 943 (1965)
- 19.- Heller - Gordon J. Phys. Chem. 60 1315 (1956)
- 20.- Un tratamiento completo de este tipo de reacciones puede verse en Kondratier, Chemical Kinetics of Gas reactions. Addison Wesley. International Series. pág. 443 (1964).
- 21.- Steacie-Atomic and Free Radical Reactions. Reinhold Publications (1954).
- 22.- Boddy - Robb Proc. Roy. Soc. (London) A249 518 (1959)
- 23.- Heller - Gordon J. Chem. Phys. 42 1262 (1965)
- 24.- Jones - Steacie J. Chem. Phys. 21 1018 (1953)
- 25.- Tory J. Phys. Chem. 64 1575 (1960)
- 26.- Toby J. Am. Chem. Soc. 82 3822 (1960)
- 27.- Toby-Weiss J. Phys. Chem. 68 2492 (1964)
- 28.- Toby - Nimoy J. Phys. Chem. 70 867 (1966)
- 29.- Hutton - Steel J. Am. Chem. Soc. 86 745 (1964)

- 30.- Grotewold - Kerr J.Chem.Soc. 4337 (1963)
- 31.- Cerfontaine - Kutschke Can.J.Chem. 36 5208 (1958)
- 32.- Roquette - Futrell J.Chem.Phys 37 378 (1962)
- 33.- Stefani - Szwarc J.Am.Chem.Soc. 85 2551 (1963)
- 34.- Durham - Steacie Can. J.Chem. 31 377 (1953)
- 35.- Riem - Kutschke Can. J.Chem. 38 2332 (1960)
- 36.- Kerr - Calvert J.Am.Chem.Soc. 83 3391 (1961)
- 37.- Monganroth Diss-Abstr. 26 1369 (1965)
- 38.- Gruvert - Calvert J.Am.Chem.Soc. 78 (5208 (1956)
- 39.- Metcalfé - A.F. Trotman-Dickenson J.Chem.Soc. 5072 (1960)
- 40.- Kerr - A.F. Trotman - Dickenson Trans.Far.Soc. 55 572 (1959)
- 41.- Blacet - Calvert J.Am.Chem.Soc. 73 661 (1951)
- 42.- Calvert Chem.Revs. 59 569 (1959)
- 43.- Calvert - Sheppy J.Am.Chem.Soc. 81 1544 (1959)
- 44.- Metcalfe - A.F. Trotman-Dickenson J.Chem.Soc. 4620 (1962)
- 45.- Thynne - Trans Far.Soc. 58 1533 (1962)
- 46.- Thynne Trans.Far.Soc. 58 1394 (1962)
- 47.- Thynne Trans.Far.Soc. 58 676 (1962)
- 48.- Batt-Benson J.Chem.Phys 36 895 (1962)
- 49.- Blacke - Kutschke Can.J.Chem. 39 278 (1961)
- 50.- Bose - Hinshelwood Proc. Roy.Soc. (London) A 249
173 (1959)
- 51.- Majer - Simons Adv. in Phot. 2 137 (1964)
- 52.- Doepker - Ausloos J.Chem.Phys 41 1865 (1964)
- 53.- Roquette Wijnen J.Am.Chem.Soc. 85 2053 (1963)
- 54.- Guercione - Wijnen J.Chem.Phys 38 1 (1963)
- 55.- Barker - Macoll J.Chem.Soc. 2839 (1963)
- 56.- Schindler - Wijnen Z.Phys.Chem.(Frankfurt) 38 S285
(1963)
- 57.- Heicklen J.Phys.Chem. 70 618 (1966)
- 58.- Donovan - Husain Nature 209 609 (1966)
- 59.- Walsh J.Chem.Soc. 2321 (1953)
- 60.- Thrush Proc.Roy.Soc.(London) A243 555
(1958)
- 61.- Schindler - Wijnen Z.Phys.Chem.(Frankfurt) 34 109
(1962)
- 62.- West - Schlessinger J.Am.Chem.Soc. 60 961 (1938)

- 63.- Mc. Millan - Noyes J. Am. Chem. Soc. 80 2108 (1958)
- 64.- Schultz - Taylor J. Chem. Phys. 18 194 (1950)
- 65.- Christie Proc. Roy. Soc. (London) A244
411 (1958)
- 66.- Christie Proc. Roy. Soc. (London) A249
248 (1959)
- 67.- Kerr - Trotman-Dickenson Progress in Reaction Kinetics.
Pergamon-Press 1 105 (1961)
- 68.- Jungers - Yeddanapalli Trans. Far. Soc. 36 483 (1940)
- 69.- Fettis - Trotman-Dickenson J. Chem. Soc. 3037 (1961)
- 70.- Benson J. Chem. Phys. 38 1945 (1963)
- 71.- Melville - Burnett eu, Fries y Weissberger: Technique of Organic
Chemistry vol 8. p. 138. Intersciencie New York (1953).
- 72.- Ingold - Henderson - Lossing J. Chem. Phys. 21 2239 (1953)
- 73.- Noseley - Robb. Proc. Roy. Soc. (London) A243
119-130 (1957-1958)
- 74.- Haden - Rice J. Chem. Phys. 10 445 (1942)
- 75.- Dodd. Trans. Far. Soc. 47 56 (1951)
- 76.- Lucas - Rice J. Chem. Phys. 18 993 (1950)
- 77.- Gomer - Kistiakowsky J. Chem. Phys. 19 85 (1951)
- 78.- Kistiakowsky - Roberts J. Chem. Phys. 21 1637 (1953)
- 79.- Shepp J. Chem. Phys. 24 939 (1956)
- 80.- Shepp - Kutschke J. Chem. Phys. 26 1020 (1957)
- 81.- Whiteway - Masson J. Chem. Phys. 25 233 (1956)
- 82.- Metcalfé J. Chem. Phys. 3560 (1963)
- 83.- Trotman - Dickenson, Gas Kinetics, Butterworths Scientific Publica-
tions (London) (1955)
- 84.- Ingold - Lossing J. Chem. Phys 21 1135 (1953)
- 85.- Dixon - Stefani -Szwarc J. Am. Chem. Soc. 85 2551 (1963)
- 86.- Kerr-Troman-Dickenson J. Chem. Soc. 1602 (1960)
- 87.- En el tratado de Kondratiev²⁰ y en el de Trotman-Dickenson⁸³ pue-
den encontrarse discusiones extensas sobre estas teorías.
- 88.- Bibliografía actualizada puede verse en Benson y De More Ann-Rev.
Phys. Chem. 16 397 (1965)
- 89.- Dodd - Steacie Proc. Roy. Soc. (London) A223 203
(1954)
- 90.- Grotewold - Lissi - Neumann Chem. Com. 1 (1966)
- 91.- Brinton - Steacie Can. J. Chem. 33 1840 (1955)

- 92.- James Suart J. Am. Chem. Soc. 86 5424 (1964)
- 93.- Szwarc "The Transition State" Special Publication N^o 16. The Chemical Society (London) 91 (1962).
- 94.- Russell J. Am. Chem. Soc. 80 4997 (1958)
- 95.- Fox - Evans - Szwarc Trans. Far. Soc. 57 1915 (1961)
- 96.- James Suart J. Phys. Chem. 69 2362(1965);
Brown-James Can. J. Chem. 43
(1965) 660
- 97.- Evans - Polanyi Trans. Far. Soc. 35 12 (1937)
- 98.- Polanyi "Atomic Reactions" Williams Norgate (1932)
- 99.- Warhurst Quart. Revs. 5 44 (1951)
- 100.- Kerr - Lissi - Trotman-Dickenson J. Chem. Soc. 1673 (1964)
- 101.- Evans - Szwarc Trans. Far. Soc. 57 1905 (1961)
- 102.- Dainton - Ivin - Wilkinson Trans. Far. Soc. 55 929 (1959)
- 103.- Price - Trotman-Dickenson J. Chem. Soc. 4205 (1958)
- 104.- Pritchard et al Trans. Far. Soc. 52 849 (1956)
- 105.- Alcock - Whittle Trans. Far. Soc. 61 244 (1965)
- 106.- Zavitsas - Ehrenson J. Am. Chem. Soc. 87 2841 (1965)
- 107.- King - Swinbourne Austr. J. of Chem. 18 121 (1965)
- 108.- Tomkinson - Gabin - Pritchard J. Phys. Chem. 68 541 (1964)
- 109.- Kasha J. Am. Opt. Soc. 929 (1948)
- 110.- Vogel "A text Book of Practical Organic Chemistry" Longmans, Green and Co. (London) 283 (1948).
- 111.- Sheppard Trans. Far. Soc. 46 533 (1950)
- 112.- Ramsperger J. Am. Chem. Soc. 50 123 (1928)
- 113.- Kimura - Nagakura Spectrochim Acta 17 166 (1961)
- 114.- Ausloos - Steacie Can. J. Chem. 33 47 (1955)
- 115.- Steacie - Trotman-Dickenson J. Chem. Phys 19 329 (1951)

T A B L A N^o 1

Resultados obtenidos durante las fotólisis de azoisopropano.-

T °K	t seg. x 10 ³	[AIP] mol cc ⁻¹ x 10 ⁻⁷	ν^+ C ₃ H ₈	ν^+ C ₃ H ₆	ν^+ C ₆ H ₁₄	$\Delta(iC_3H_7 - iC_3H_7)$	Combinación de filtro y lámpara
			mol seg ⁻¹ cc ⁻¹ x 10 ⁻¹³				
295	12.60	3.39	3.14	2.48	4.01	0.610	a
295	5.36	4.08	3.72	3.31	5.61	0.590	a
295	7.72	5.21	5.63	4.97	8.43	0.590	a
295	4.80	5.46	5.42	4.56	8.31	0.555	a
302	6.18	4.75	5.04	4.55	8.28	0.550	a
302	6.48	6.33	5.72	5.35	8.10	0.660	a
302	5.94	6.47	6.30	5.62	9.22	0.610	a
304	4.62	4.77	8.90	7.94	12.70	0.627	c
306.5	6.00	5.20	9.36	9.35	18.10	0.517	c
307	8.22	5.90	4.04	3.36	5.45	0.620	a
311	7.26	4.06	2.74	2.54	4.21	0.603	a
315	3.60	3.96	18.90	11.55	19.8	0.614	c
315	5.04	5.07	23.80	20.40	35.6	0.572	c
331.5	5.82	2.27	2.61	2.20	3.64	0.605	a
339	7.92	3.77	3.22	2.48	4.15	0.600	a

+ velocidad de producción = $\frac{\text{concentración}}{\text{tiempo x volumen}}$

T A B L A N º 2

Resultados obtenidos durante las fotólisis de azometano más ioduro de isopropilo.-

T	°K	t	seg.	$\frac{[AM] [I_2C_3H_7]}{\text{moles cc}^{-1} \times 10^{-7}}$	$\frac{V_{C_2H_6}^+}{\text{moles seg}^{-1} \times 10^{-13}}$	$\frac{V_{C_3H_8}^+}{\text{moles seg}^{-1} \times 10^{-13}}$	$\frac{V_{C_3H_6}^+}{\text{moles seg}^{-1} \times 10^{-13}}$	$\frac{V_{C_4H_{10}}^+}{\text{moles seg}^{-1} \times 10^{-13}}$	$\frac{V_{C_6H_{14}}^+}{\text{moles seg}^{-1} \times 10^{-13}}$	$\frac{V_{ICH_3}^+}{\text{moles seg}^{-1} \times 10^{-13}}$	cc x
299		2.34		3.68		1.56	2.10	1.54	2.32	11.35	
299		6.85		2.04	0.03	1.58	1.39	0.58	1.71	6.70	2.35
301		6.00		4.33	0.69	1.89	1.73	2.34	2.01	15.65	2.00
281		6.18		4.74	0.61					8.05	
281		7.20		3.61	0.17					4.52	
280		8.15		5.81	0.72					7.57	
280		9.00		4.86						7.15	
301		6.90		5.54	1.76	1.60	1.50	2.86	1.53	10.80	1.90
300		7.26		7.49	1.55	7.22	5.30	5.75	5.20	20.70	
301		7.80		5.60	0.94	9.27	8.15	5.22	9.05	25.80	1.60
301		6.12		4.00	0.74	11.00	10.50	4.50	11.80	17.00	
301		9.42		10.55	1.52	14.40	7.10	7.63	7.62	25.60	2.24
301		7.38		10.31	3.26	10.60	10.75	9.36	9.50	13.60	1.70
323		7.08		9.67	0.22	17.10	3.82	1.75	3.30	18.15	2.05

Todas estas experiencias fueron realizadas con la combinación a de filtro y lámpara.-

+ velocidad de producción = $\frac{\text{concentración}}{\text{tiempo} \times \text{volumen}}$
x combinación cruzada

T A B L A N^o 3

Resultados obtenidos durante las fotólisis de azoisopropano más yoduro de isopropilo.-

T	t	$[IIC_3H_7]$	$\nu_{C_3H_8}$	$\nu_{C_3H_6}$	$\nu_{C_6H_{14}}$	ν_{N_2}	$\sum \text{rad. x } \Delta(IIC_3H_7 - IC_3H_7)$	comb. de filtro y lámpara.
°K	seg. x 10 ³	moles cc ⁻¹ x 10 ⁻¹¹	moles cc ⁻¹ seg ⁻¹ x 10 ⁻¹³					
315	8.27	15.74	3.20	2.32	3.17	4.4	5.93	a
315	7.55	14.36	2.38	1.80	2.86	3.8	4.95	a
315	8.03	12.89	2.88	2.20	3.37	2.6	5.91	a
315	5.64	5.98	1.36	1.57	1.71	1.8	3.17	a
315	8.10	6.63	4.53	3.25	2.87	-	6.76	a
315	6.72	6.61	1.93	44.09	72.34	1.82	121.33	a
315	6.72	8.81	2.20	38.59	56.35	3.61	99.28	a
315	3.24	14.32	6.24	38.54	50.77	3.54	93.36	a
315	3.18	8.58	6.29	54.77	83.17	5.66	144.75	a
315	5.94	10.94	6.75	80.70	124.90	-	211.2	a
315	2.01	5.74	15.92	52.05	84.59	-	142.25	a
315	6.00	14.55	5.57	8.53	13.98	-	23.50	a
315	5.88	9.02	7.23	5.42	8.87	1.70	14.51	c
315	4.26	12.24	7.92	10.82	12.53	3.61	29.21	c
315	2.82	9.21	8.01	17.81	29.25	1.34	48.06	c
315	7.20	7.64	8.61	13.31	25.92	1.01	39.93	c

Las corridas están ordenadas en forma cronológica.

Las primeras cinco experiencias fueron realizadas sin el agregado intencional de mercurio a la celda de reacción.-

x Por \sum rad. se expresa la cantidad : $\frac{1}{2} \left[\nu_{C_3H_8} + \nu_{C_3H_6} \right] + \nu_{C_6H_{14}}$
 + es la velocidad de producción del producto = $\frac{\text{concentración}}{\text{tiempo x volumen}}$

T A B L A N.º 4

Resultados obtenidos durante las fotólisis de yoduro de isopropilo.

T °K	t seg. x 10 ³	[I(C ₃ H ₇)] moles cc ⁻¹ x 10 ⁻⁷	$\frac{V_{C_3H_8}^+}{V_{C_6H_6}^+}$ moles cc ⁻¹ seg ⁻¹ x 10 ⁻¹³	$\frac{V_{C_6H_{14}}^+}{V_{C_6H_6}^+}$	$\Delta(I(C_3H_7)-I(C_3H_7))$	combinación de filtro y lámpara.--
315	7.07	8.24	1.15	0.601	0.658	a
315	9.25	12.50	3.27	2.92	0.645	a
315	15.60	15.60	0.76	0.499	0.559	b
315	9.30	12.50	1.83	1.59	0.674	a
315	17.00	13.00	2.45	2.54	0.471	a
315 ^x	1.80	15.00	36.90	33.79	0.614	c
315 ^x	6.41	15.60	5.84	4.64	0.522	c
315 ^x	12.00	16.35	7.41	6.26	0.625	c
315 ^x	14.40	17.55	6.46	5.59	0.577	c
315	3.90	17.80	55.70	50.32	0.538	c
315	4.50	20.40	29.70	28.98	0.616	c
315	4.50	15.15	39.90	34.61	0.567	d
315	3.60	15.60	36.60	33.13	0.577	d

Las tres primeras experiencias fueron realizadas sin el agregado intencional de mercurio a la célula de reacción.

x : intensidad de la lámpara reducida.

+ : velocidad de producción = $\frac{\text{concentración}}{\text{tiempo x volumen}}$.

T A B L A N º 5

Resultados obtenidos en las fotólisis realizadas en una celda de reacción no tratada.

$[I_{10}C_3H_7]$	$\underbrace{\nu_{C_3H_8}^+ \quad \nu_{C_3H_6}^+ \quad \nu_{C_6H_{14}}^+}_{\text{moles cc}^{-1} \text{ seg.}^{-1} \times 10^{-13}}$
moles cc^{-1} $\times 10^{-7}$	$\times 10^{-13}$
12.3	6.29 7.9 -
11.7	6.37 7.73 -
11.7 ^x	7.02 6.82 3.14
11.6	10.1 9.2 8.39
13.0 [#]	- 1.32 -

Todas estas corridas fueron realizadas a 315°K, con la combinación c de filtro y lámpara y están ordenadas en forma cronológica.

x : previamente se realizó una fotólisis de 14 horas.

: se adicionaron 50 mm. de oxígeno

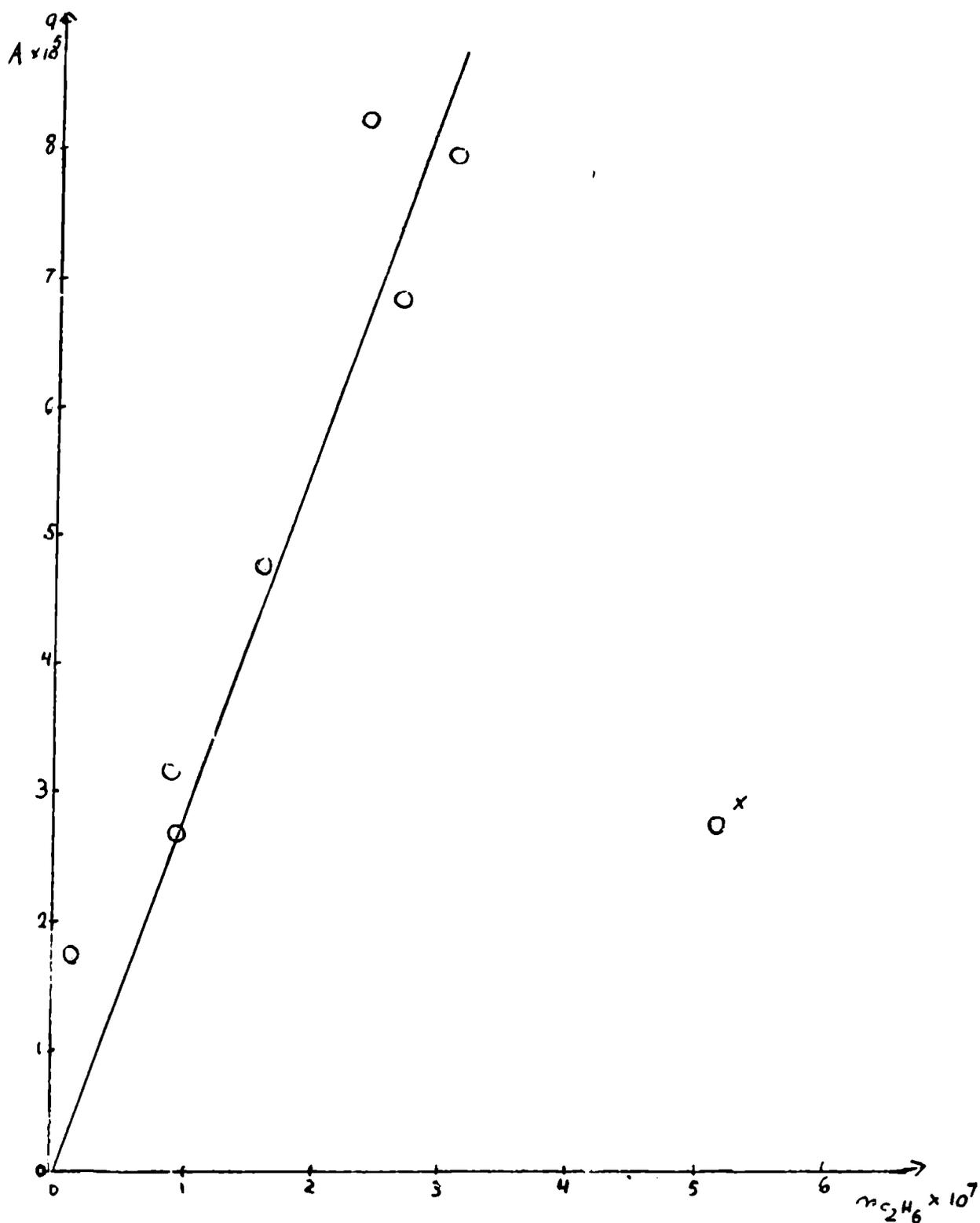
+ : velocidad de producción = $\frac{\text{concentración}}{\text{tiempo} \times \text{volumen}}$.

T A B L A N.º 6

Experiencias realizadas para determinar la influencia del I₂Hg.

T	t	$\frac{[I_2C_3H_7]}{[AM]}$	$\frac{v_{C_2H_6} + v_{C_3H_8} + v_{C_3H_6} + v_{C_6H_{14}}}{\text{moles cc}^{-1}\text{seg}^{-1}}$	$\Delta(I_2C_3H_7 - I_2C_3H_7)$ rad.	filtro	Observaciones					
°K	seg. x 10 ³	moles cc ⁻¹ x 10 ⁻⁷	moles cc ⁻¹ seg ⁻¹ x 10 ⁻¹³								
302	3.24	7.25	-	13.8	11.4	19.7	0.580	U.V. vidrio común	3placas	desde abajo	
315	3.30	-	10.55	2.92	-	-	-	U.V.	"	"	
315	7.20	8.75	-	29.5	24.3	42.7	0.570	visible vidrio común	1placa	"	
315	4.32	-	7.05	trazas	-	-	-	visible	"	"	
315	3.30	-	16.20	14.3	-	-	-	visible	"	desde arriba	
315	3.42	7.32	-	-	no se midió	109.0	194.2	0.562	visible	"	"

+ : velocidades de producción: $\frac{\text{concentración}}{\text{tiempo x volumen}}$



$$A = \frac{m_{I}^2 CH_3 V}{m_{I}^2 C_3H_7 \Delta t}$$

x no considerado para la pendiente

$$\text{pendiente: } \frac{k_{3.6}^2}{k_{3.9}^2} = 2.7 \times 10^2$$

Gráfico 1

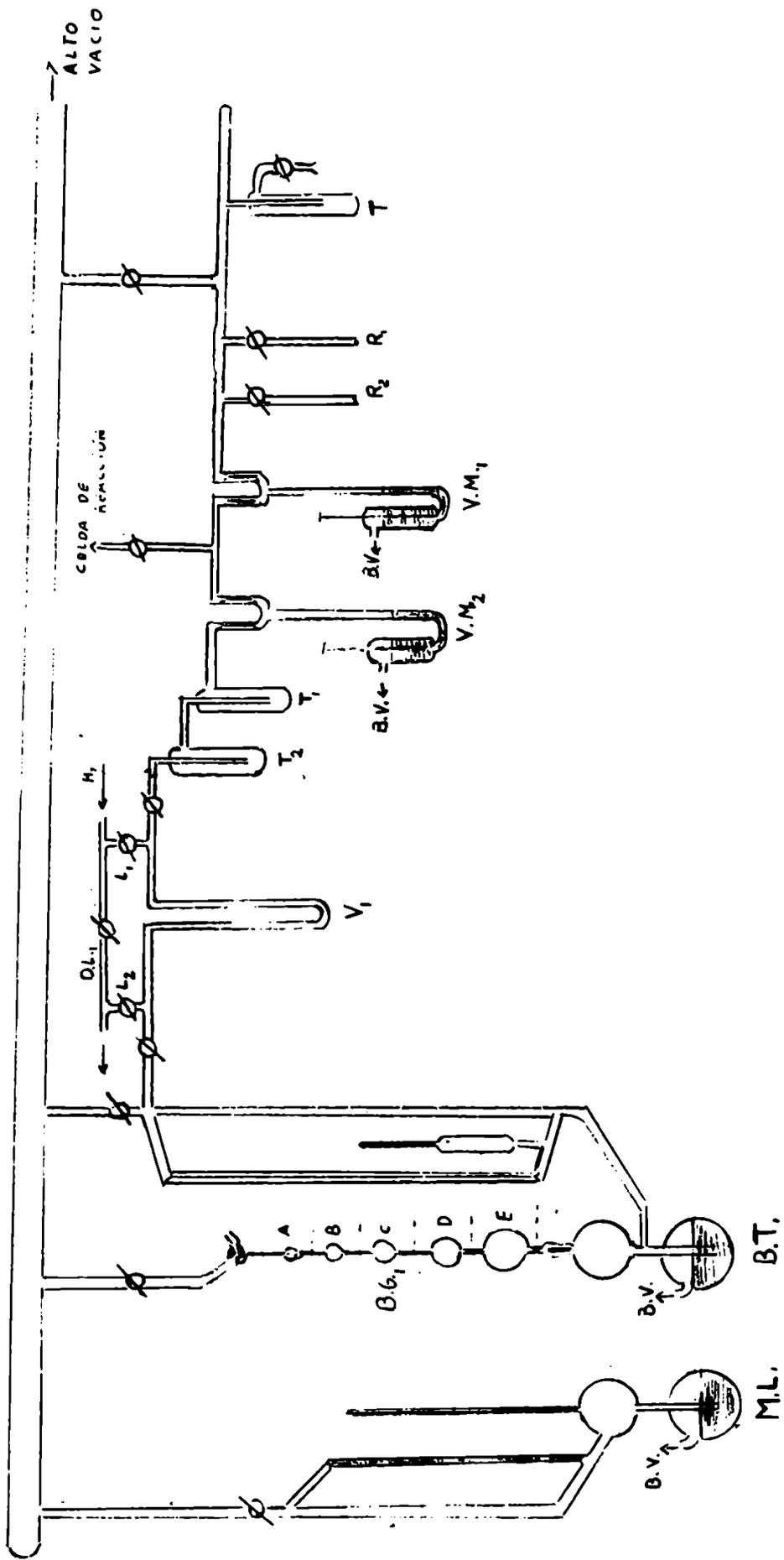


Figura 1

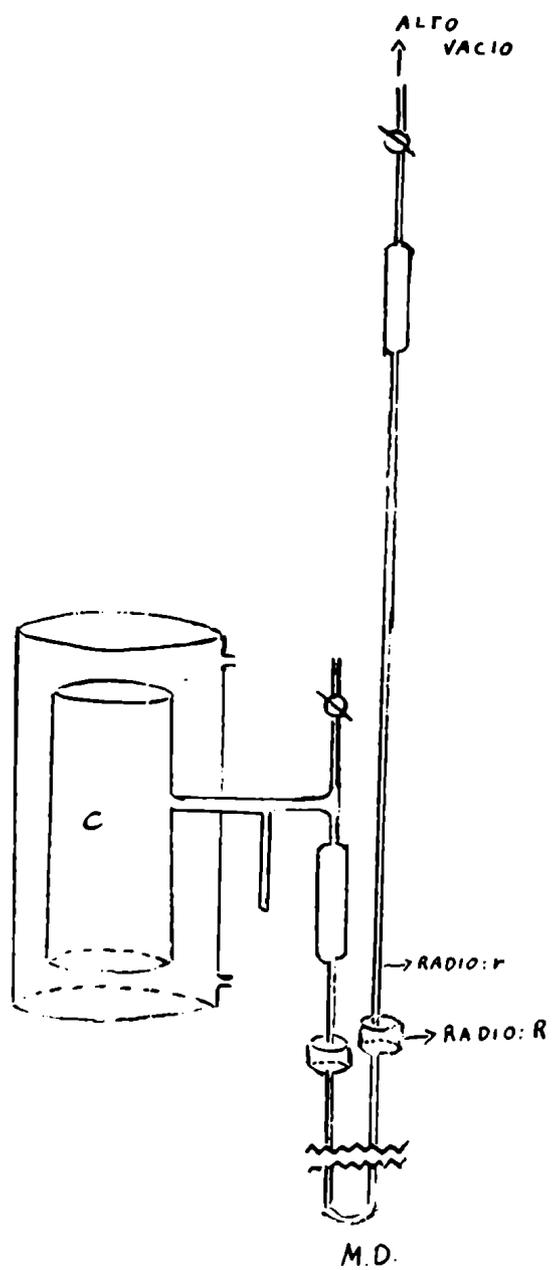


Figura 2

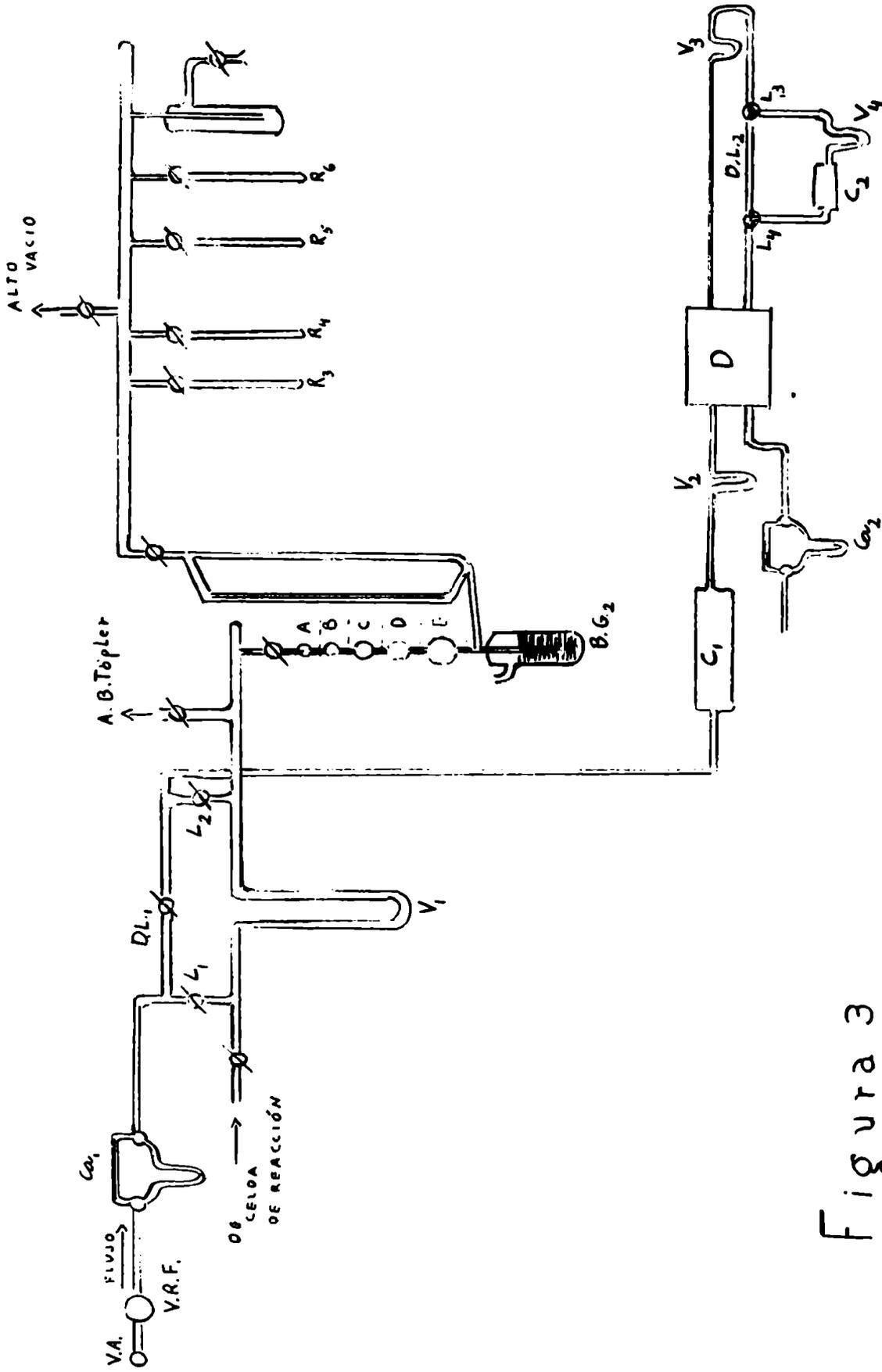


Figura 3

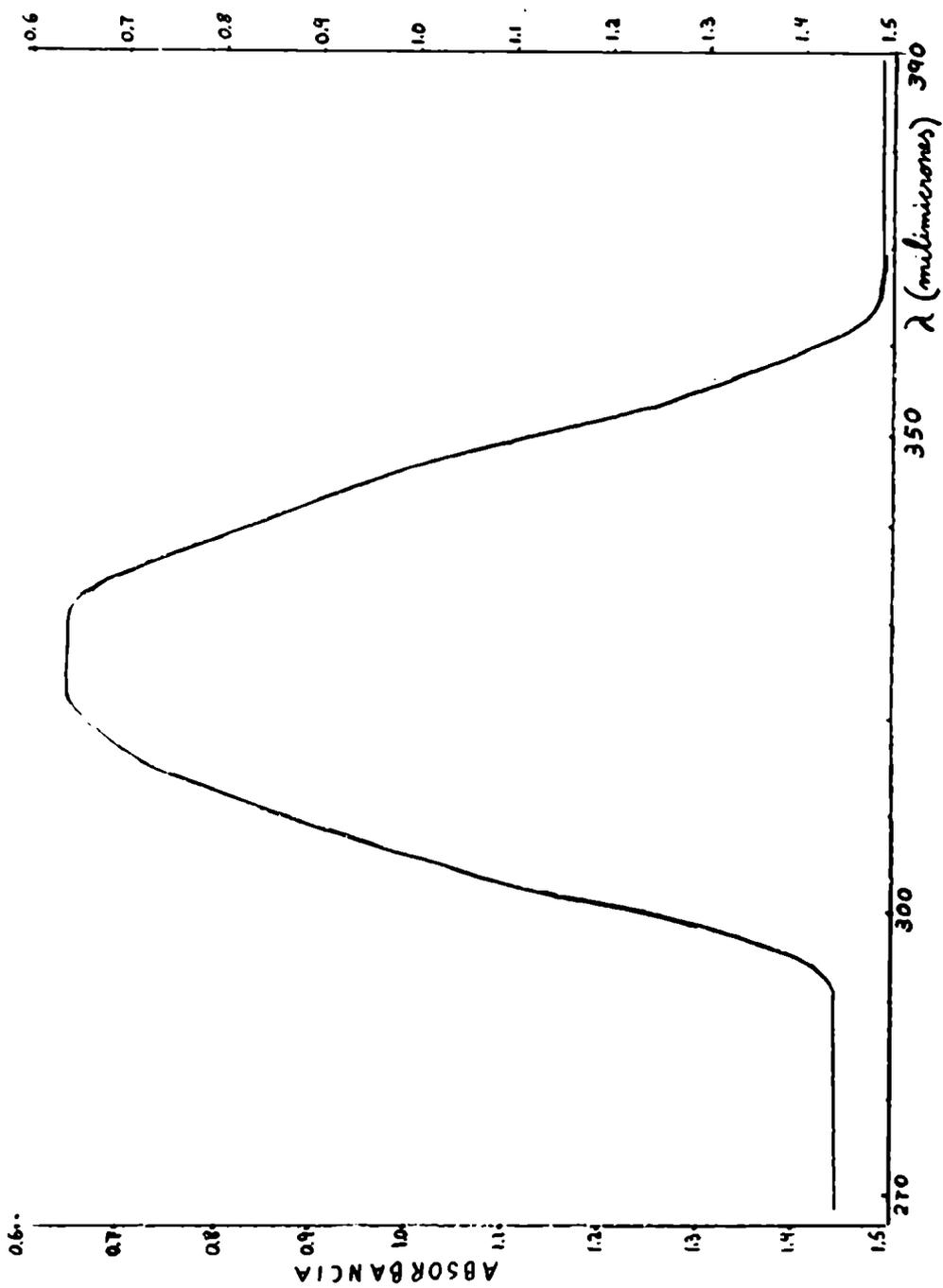


Figura 4