



**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA**

**Tesis Doctoral**

ESTUDIO CINÉTICO DE LAS REACCIONES DE FORMACIÓN DE N-CLORO COMPUESTOS DERIVADOS DE HETEROCICLOS DE CINCO MIEMBROS Y DE LAS REACCIONES DE LA N-CLORO-2-OXAZOLIDONA CON DIVERSOS IONES.

**Francisco Andrés  
Amoedo Cabaleiro**

**Septiembre 2005**



**D. JUAN MANUEL ANTELO CORTIZAS, CATEDRÁTICO DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA DE LA FACULTAD DE QUÍMICA DE LA UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE COMPOSTELA, Y DÑA. MERCEDES PARAJÓ MONTES, PROFESORA CONTRATADA INTERINA DEL DEPARTAMENTO;**

*Autorizan al licenciado en Ciencias Químicas **Don. Francisco Andrés Amoedo Cabaleiro** a presentar el trabajo titulado “Estudio cinético de las reacciones de formación de N-clorocompuestos derivados de heterociclos de cinco miembros y de las reacciones de la N-Cloro-2-Oxazolidona con diversos iones.” realizado en este Departamento bajo su dirección con el cual opta al grado de Doctor en Ciencias Químicas.*

Fdo. D. Juan Manuel Antelo Cortizas

Fdo. Dña. Mercedes Parajó Montes

Santiago de Compostela, 30 de Septiembre de 2005.



## Agradecimientos.

---

El estudio que se expone en la presente memoria se ha llevado a cabo en el Departamento de Química Física de la Universidad de Santiago de Compostela, bajo la dirección del Profesor Dr. D. Juan M. Antelo Cortizas y Dña. Mercedes Parajó Montes, a quienes quiero expresar mi agradecimiento por su constante dedicación y apoyo.

Deseo expresar mi gratitud a todos mis compañeros, tanto de Facultad como de Departamento por su desinteresado apoyo y amistad.

Por último y no menos importante, deseo agradecer a mi familia su constante e indispensable apoyo y financiación que ha hecho posible la realización de este trabajo.

Fco. Andrés (Moe).



Agracedimientos.

---

**A mis Padres.**

*Si te caes siete veces, levántate ocho.*

Proverbio chino





**Abreviaturas.**

<b>Oxa.</b>	2-oxazolidona.
<b>TCM.</b>	Tricloromelamina.
<b>TBH.</b>	terc-Butilhipoclorito. [Bu <sup>t</sup> OCl]
<b>NCS.</b>	N-Cloro-succinimida.
<b>diPA.</b>	diiso-Propilamina
<b>55DMDO.</b>	5,5-dimetiloxazolidina-2,4-diona.



---

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.	1
2. INFORME BIBLIOGRÁFICO.	11
2.1. EL CLORO EN DISOLUCIÓN ACUOSA.	13
2.2. N-CLORAMINAS.	20
2.3. SUCCINIMIDA Y N-CLOROSUCCINIMIDA.	28
2.4. TERC-BUTILHIPOCLORITO.	47
2.5. MELAMINA Y CLOROMELAMINA.	53
2.6. PIRROLIDINA Y PIRROLIDONA.	59
2.7. OXAZOLIDONAS	67
2.8. N-HALO-2-OXAZOLIDONAS.	76
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	81
3.1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.	81
3.1.1. PREPARACIÓN DE REACTIVOS.	83
3.1.2. INSTRUMENTAL UTILIZADO.	87
3.1.3. TRATAMIENTO DE DATOS.	89
3.2. REACCIONES DE CLORACIÓN DE COMPUESTOS NITROGENADOS CICLÍCOS CON HIPOCLORITO SÓDICO.	93
3.2.1. FORMACIÓN DE N-CLOROPIRROLIDINA.	93
3.2.2. FORMACIÓN DE N-CLOROPIRROLIDONA.	145
3.2.3. FORMACIÓN DE N-CLOROSUCCINIMIDA.	171
3.2.4. CLORACIÓN DE LA 2-OXAZOLIDONA.	223
3.2.5. CLORACIÓN DE LA 5,5-DIMETILOXAZOLIDINA -2,4-DIONA	241
3.3. CLORACIÓN DE LA 2-OXAZOLIDONA CON OTROS AGENTES CLORANTES.	275
3.3.1. CLORACIÓN CON LA N-CLOROSUCCINIMIDA.	275
3.3.2. CLORACIÓN CON TERC-BUTILHIPOCLORITO.	287
3.3.3. CLORACIÓN CON TRICLOROMELAMINA.	299
3.3.4. CLORACIÓN CON N-CLORODIISOPROPILAMINA.	310
3.4. REACTIVIDAD DE LA N-CI-2-OXAZOLIDONA CON DIVERSOS AGENTES NUCLEÓFILOS.	325
3.4.1. ION YODURO.	329
3.4.2. ION BROMURO.	349
3.4.3. ION TIONATO.	359
3.4.4. ION NITRITO.	365
4. CONCLUSIONES.	395



## **CAPÍTULO 1**

---

### **INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS**



## 1. INTRODUCCION Y OBJETIVOS.

### Introducción.

Desde hace más de 100 años, la cloración desempeña una función trascendental en la protección de los sistemas de abastecimiento de agua potable contra enfermedades infecciosas transmitidas por el agua. La filtración y la desinfección con cloro del agua potable han sido responsables de gran parte del 50% de aumento de la expectativa de vida en los países desarrollados durante el siglo XX.

Este hecho motivo a la revista *Live* a citar recientemente a la filtración y la cloración del agua potable como “probablemente el más significativo avance en salud pública del milenio”. En 1846, el doctor Ignaz Semmelweis introdujo uno de los primeros usos del cloro como desinfectante. Mientras trabajaba en un hospital de Viena, determinó que la fiebre de los niños y otras infecciones eran transmitidas de un paciente a otro por los médicos que no se lavaban las manos después de cada examen. Entonces, intuyó un procedimiento de desinfección que requería que los médicos se lavasen las manos con jabón y agua con cloro.

Uno de los primeros usos conocidos del cloro para la desinfección del agua se dio en 1854, cuando el doctor John Snow intentó desinfectar el sistema de abastecimiento bombeado de agua de la calle Broad en Londres después de un brote de cólera. En 1897, después de un brote de tifoidea, Sims Woodhead usó “disoluciones de lejía” como una medida temporal para esterilizar las tuberías de distribución de agua potable en Maidstone, Kent (Inglaterra).

La cloración de forma continua del agua potable empezó en los primeros años del siglo XX en Gran Bretaña, donde su aplicación redujo enormemente las muertes por tifoidea. Poco después ante el éxito de este tratamiento, la cloración empezó en EE.UU. en la ciudad de Jersey, Nueva Jersey en 1908. Pronto, la adopción por parte de otras ciudades y pueblos en los EE.UU. dio lugar a la virtual eliminación de las enfermedades transmitidas por el agua, tales como el cólera, la fiebre tifoidea, la disentería y la hepatitis A. Antes de la llegada de la cloración para el tratamiento de agua potable, aproximadamente 25 de cada 100.000 personas morían anualmente en los EE.UU. a causa de la fiebre tifoidea, una tasa de mortalidad que se aproxima a la actual tasa de accidentes de tráfico.

En 1881, el bacteriólogo alemán Robert Koch demostró, que en determinadas condiciones el hipoclorito podía destruir cultivos puros de bacterias. El grueso de la investigación sobre desinfección con cloro realizada desde los años cuarenta a los sesenta, con énfasis en las bacterias, proporcionó observaciones sobre

## Introducción y Objetivos.

---

la manera en que el cloro mata a estos microorganismos. Las observaciones que las células bacterianas tratadas con cloro liberan ácidos nucleicos, proteínas y las funciones de la membrana, tales como la respiración y el transporte activo, resultan más afectadas por el cloro que los procesos citoplasmáticos. La hipótesis generalizada es que el cloro interactuaba con la pared celular causándole alteraciones, de esta forma se destruye la barrera protectora de la célula, con lo que concluyen funciones vitales y se produce la muerte del microorganismo.

Los productos químicos basados en cloro han sido los desinfectantes preferidos para tratar el agua potable durante un siglo. De hecho, en los EE.UU. el 98% de todos los sistemas de abastecimiento que tratan el agua emplean desinfectantes basados en cloro. Estas instalaciones usan cloro porque ha resultado sumamente bueno, es seguro de usar cuando se maneja adecuadamente y muy eficaz en cuanto a costos.

Los atributos más importante del cloro son su acción germicida de amplio espectro y su persistencia en los sistemas de distribución de agua así como el hecho de ser un producto relativamente económico. Los compuestos basados en cloro son los únicos desinfectantes importantes que presentan propiedades residuales duraderas. La protección residual impide un nuevo crecimiento microbiano y previene la contaminación del agua hasta su uso por el destinatario.

Un estudio realizado por J.Carrell Morris, de la escuela de Medicina de la Universidad de Harvard, identifico muchos de los beneficios del cloro en el tratamiento del agua.

- Germicida potente. Se ha demostrado que el uso del cloro reduce el nivel de los microorganismos patógenos en el agua potable hasta niveles casi imposibles de medir.
- Cualidades residuales. El cloro produce una acción desinfectante residual sostenida que es “única entre los desinfectantes de agua a gran escala disponibles”. La superioridad del cloro como desinfectante residual sigue siendo válida hasta hoy. La presencia de un residuo sostenido mantiene la higiene del agua potable final desde la planta de tratamiento hasta el grifo del consumidor.
- Control del gusto y olores. La cloración del agua potable reduce los gustos y olores, el cloro oxida muchas sustancias que se presentan naturalmente, tales como las secreciones de algas malolientes y los olores de la vegetación en descomposición, lo que da como resultado agua potable inodora y con mejor sabor.



- Control del crecimiento biológico. La potente acción germicida del cloro elimina las bacterias, mohos y algas. El cloro controla estos organismos molestos que por lo general crecen en los reservorios, en las paredes de los troncales de transmisión de agua y en los tanques de almacenamiento.
- Control Químico. El cloro en el tratamiento del agua destruye el sulfuro de hidrógeno y elimina el amoníaco y otros compuestos nitrogenados que tienen sabores desagradables y obstaculizan la desinfección.

En los últimos años han surgido algunas controversias con respecto a la cloración en el agua potable, y la formación de trihalometanos (THM), y otras sustancias haloorgánicas, las cuales aparecen en el agua potable tras ser sometida a cloración en presencia de sustancias húmicas y otras sustancias orgánicas de origen fisiológico

La aplicación del cloro plantea nuevos y graves problemas: los efectos carcinogénicos-mutagenéticos de los derivados clorados y los efectos tóxicos sobre el ecosistema acuático.

Estudios realizados por el National Reconnaissance Survey del National Cancer Institute (NCI) de los Estados Unidos han establecido una correlación entre la mortalidad por cáncer, el agua desinfectada y la concentración de haloformos en el agua potable. Los trihalometanos (THMs) formados durante la cloración como productos secundarios presentan actividad carcinogénica. Los mismos efectos se pueden observar al generarse cloroformo y diferentes compuestos clorados (cetonas y derivados del ácido fenil acético) en la decoloración de ciertos productos alimenticios.

Otras investigaciones señalan la posibilidad de riesgos no solo carcinogénicos, sino también genéticos. En este sentido, se ha detectado actividad mutágena en agua tratada con cloro y en aguas residuales de plantas papeleras, donde utilizan el cloro como agente blanqueante del papel.

Presentan también importantes problemas los derivados clorados que se acumulan en el tejido adiposo del pescado, y que por lo tanto pueden ingerirse en cantidades considerables.

Esta información destaca la relevancia del cloro y de los derivados del cloro utilizados en la desinfección del agua.

En los últimos años se han realizado numerosos trabajos de investigación sobre diversos N-clorocompuestos, con la finalidad de comprobar su idoneidad

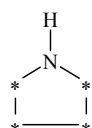
## Introducción y Objetivos.

---

como agentes desinfectantes. En este sentido algunos de los compuestos estudiados son toda una serie de heterociclos de cinco miembros.

En este trabajo se pretende aportar información sobre los procesos de formación de alguno de estos N-clorocompuestos, así como obtener información sobre su reactividad con diversos iones presentes en el agua.

Todos los heterocíclicos estudiados, tienen en común el ser un ciclo de cinco miembros con por lo menos un átomo de nitrógeno en el anillo.



Esquema de un heterociclo de cinco miembros donde uno de ellos es el grupo N-H, y el resto (\*) puede ser cualquier otro átomo igual o distinto del C.

Los heterociclos son compuestos orgánicos cíclicos donde uno de los átomos de carbono que lo compone es sustituido por otro átomo distinto.

Los compuestos carbocíclicos contienen anillos formados únicamente por átomos de carbono. Por lo contrario, los heterocíclicos son sus análogos en los que uno o más de los átomos de carbono del anillo han sido reemplazados por heteroátomos, como nitrógeno, oxígeno, azufre, fósforo, silicio, un metal...etc. Los sistemas heterocíclicos más comunes contienen nitrógeno, oxígeno o ambos.

Se ha estimado que más del 65% de los estudios químicos publicados tratan de una forma u otra, de compuestos heterocíclicos. Más de la mitad de los productos naturales son heterocíclicos, y un porcentaje muy elevado de drogas y medicamentos contienen heterociclos.

Al igual que ocurre en los carbociclos, los compuestos más estables y abundantes eran los de cinco y seis miembros, lo mismo ocurre en los heterociclos, son mayoritarios los de cinco y seis miembros y sus combinaciones.

### Objetivos.

Con el ánimo de contribuir al conocimiento de cómo se forman y reaccionan los derivados clorados, se plantea la realización de este estudio, cuyos objetivos se plantean a continuación:

1. Determinación y estudio de los factores determinantes en el proceso de formación de las distintas N-Cloraminas heterocíclicas propuestas en disolución acuosa.

2. Obtención de los correspondientes mecanismos que justifiquen los datos experimentales obtenidos para las N-Cloraminas heterocíclicas estudiadas..
3. Determinación y estudio de los factores determinantes en el proceso de formación de la N-Cl\_2-Oxazolidona con diversos agentes clorantes distintos al hipoclorito sódico.
4. Propuesta de los correspondientes mecanismos que justifiquen las reacciones de cloración con los distintos agentes clorantes.
5. Establecimiento y estudio de los factores que influyen sobre la reactividad de la N-Cl\_2-Oxazolidona con diversos nucleófilos.
6. Justificación por mecanismos de los datos experimentales obtenidos en las distintas reacciones de los iones inorgánicos con la N-Cl-2-Oxazolidona.







## **CAPÍTULO 2**

---

### **INFORME BIBLIOGRÁFICO**





## 2. INFORME BIBLIOGRÁFICO

### 2.1 EL CLORO EN DISOLUCIÓN ACUOSA

#### EL CLORO

##### Características generales del cloro.

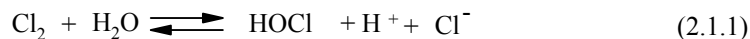
El cloro es a temperatura ordinaria un gas amarillo-verdoso, tóxico y de olor penetrante. Es más pesado que el aire y produce efectos nocivos sobre el organismo humano. No arde y por si mismo no es inflamable ni explosivo.

Debido a su elevada reactividad, en la naturaleza no aparece libre. Se combina con la mayor parte de los elementos (las excepciones más importantes son el oxígeno y el nitrógeno), produciéndose, en general, reacciones exotérmicas, llegando en algunos casos a ser explosivas.

Las principales reacciones a las que el cloro da lugar son la cloración y la oxidación, siendo la primera la reacción predominante en ausencia de agua, y la segunda la más frecuente en medio acuoso, produciéndose normalmente por medio del ácido hipocloroso. La reacción del cloro sobre los hidróxidos (en especial con los hidróxidos sódico, potásico y cálcico) conduce a productos oxidantes, los hipocloritos.

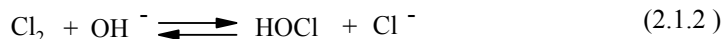
##### Propiedades en disolución acuosa del cloro.

El cloro es un agente químico muy activo. Cuando se disuelve en agua sufre hidrólisis según (2.1.1):



Este proceso ha sido investigado por diversos autores que han establecido unos valores para la constante de hidrólisis comprendidos entre  $1.5 \times 10^{-4} \text{ M}^2$  y  $6 \times 10^{-4} \text{ M}^2$ , tal y como se muestra en la Tabla 2.1.1.

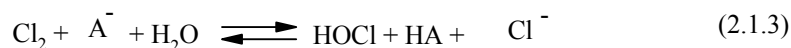
La reacción de hidrólisis en medio básico es rápida y transcurre a través de (2.32):



siendo su constante de velocidad<sup>1</sup>  $5 \times 10^{14} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

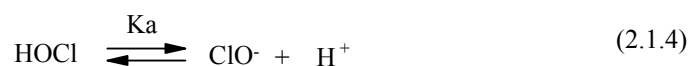
<b>K / M<sup>2</sup></b>	<b>T / °C</b>	<b>I / M</b>	<b>Ref.</b>
$1.5 \times 10^{-4}$	0	0.1	<sup>2</sup>
$4 \times 10^{-4}$	25	0.1	<sup>2</sup>
$6 \times 10^{-4}$	20	0.1	<sup>3</sup>
$3.35 \times 10^{-4}$	25	1.0	<sup>4</sup>
$3.27 \times 10^{-4}$	25	1.0	<sup>5</sup>

La hidrólisis del cloro está catalizada por reguladores según la ecuación (2.1.3):



Esta reacción es muy rápida y ha sido estudiada por el método de relajación de salto de temperatura<sup>3</sup>. Se propuso un mecanismo general mediante el cual la hidrólisis transcurre a través de un intermedio  $\text{Cl}_2\text{OH}^\cdot$ , obteniéndose un valor de  $11 \text{ s}^{-1}$  para la constante de velocidad del proceso directo a  $20^\circ\text{C}$  y  $I=0.1 \text{ M}$ .

Todo esto indica que en las disoluciones acuosas de cloro las especies predominantes son el ácido hipocloroso y el ion hipoclorito cuya relación, se expresa por la ecuación (2.1.4):



con una constante  $K_a$  que varía entre  $1.6 \times 10^{-8}$  y  $3.2 \times 10^{-8}$  para un intervalo de temperaturas de  $0^\circ\text{C}$  a  $25^\circ\text{C}$ <sup>6</sup>.

Morris<sup>7</sup> determinó la variación del  $\text{p}K_a$  del ácido hipocloroso con la temperatura (Tabla 2.1.2) y obtuvo la variación que se muestra en (2.1.5):

$$\text{p}K_a = \frac{3000.00}{T} - 10.0686 + 0.0253T \quad (2.1.5)$$

<sup>1</sup> Wang, T. X., Margerum, D. W., Inorg. Chem., 33, 1050 (1994).

<sup>2</sup> Conick R.E., Chia Y.T., J. Am. Chem. Soc., 81, 1288 (1959).

<sup>3</sup> Eigen, M., Kustin, K., J.A.C.S., 84, 1355 (1962).

<sup>4</sup> Zimmerman G., Strong F.C., J. Am. Chem. Soc. 79, 2063 (1957).

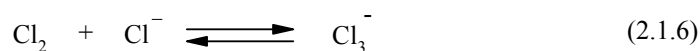
<sup>5</sup> Drogge L., Eldin L.I., Inorg. Chem., 24, 2292 (1985).

<sup>6</sup> Ingham, J. W., Morrison, J., J. Chem. Soc., 1200 (1933)

<sup>7</sup> Morris, J. C., J. Phys. Chem., 70, 3798 (1966)

T / °C	0	5	10	15	20	25
$10^8 K_a$	1.488	1.753	2.032	2.32	2.621	2.898

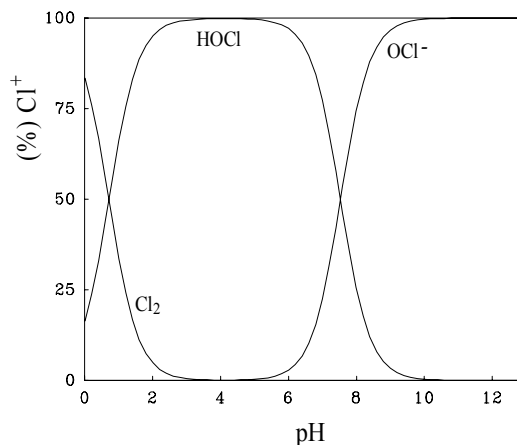
Otros procesos de equilibrio importantes se deben a la capacidad del cloro para formar policloruros en presencia de iones cloruro, como se muestra en (2.1.6)



El valor de esta constante de equilibrio es de  $0.191 \text{ M}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$

Teniendo en cuenta los equilibrios dados por las ecuaciones (2.1.1) y (2.1.4), se puede deducir que, a temperatura constante, existe una gran influencia del pH sobre la distribución de las especies resultantes de la hidrólisis del cloro.

En la Figura 2.1.1 podemos observar la distribución de dichas especies, comprobándose que a valores ácidos de pH las especies predominantes son el cloro y el ion tricloruro (que no se muestra en la Figura 2.1 porque aparece con un porcentaje de  $\text{Cl}^+$  muy pequeño), a valores de pH próximos a 4 predomina el ácido hipocloroso y a valores básicos de pH el hipoclorito sódico es la especie predominante.



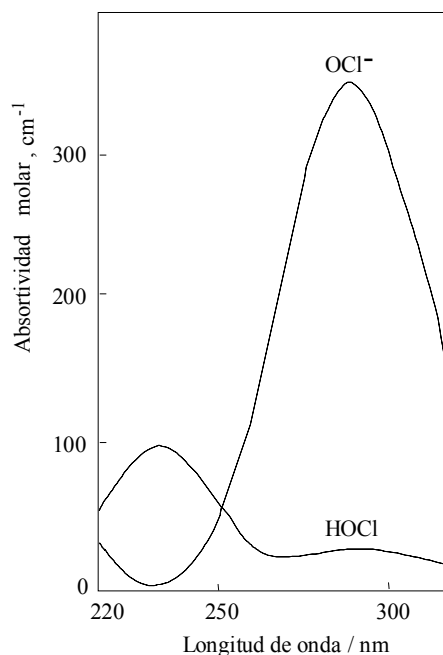
**Figura 2.1.1.** Especiación del cloro en disolución acuosa en función del pH.  $[\text{Cl}^-] = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$ .

Además del ácido hipocloroso, existen otras especies que se forman en disolución acuosa del cloro, como  $\text{H}_2\text{OCl}^+$  y  $\text{Cl}^+$ , siendo el  $\text{H}_2\text{OCl}^+$  la única especie que existe en concentraciones extremadamente bajas a valores de pH comprendidos entre 5 y 9 y es el responsable de muchas reacciones del ácido hipocloroso.

### Ácido hipocloroso.

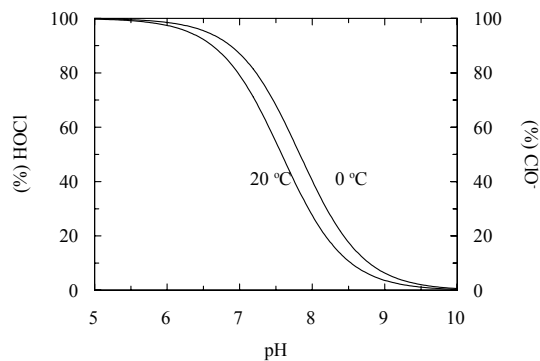
De todas las especies procedentes de la hidrólisis del cloro es el ácido hipocloroso, por su reactividad y su elevada fracción en disolución, el responsable de la mayoría de las reacciones de oxidación del cloro acuoso en disoluciones diluidas ( $<1 \times 10^{-3}$  M) para valores de pH comprendidos entre 5 y 9. En disolventes no acuosos la situación es diferente, puesto que la especie mayoritaria es el  $\text{Cl}_2$ .

En la Figura 2.7 se muestra el espectro de absorción del ácido hipocloroso y del ion hipoclorito a 25 °C. A pH ácido la especie mayoritaria es el ácido hipocloroso que presenta una banda con un máximo a 235 nm con un coeficiente de absorptividad molar<sup>7</sup> de  $100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , mientras que a pH básico la especie predominante es el ion hipoclorito que presenta una banda con un máximo a 292 nm con un coeficiente de absorptividad molar<sup>7</sup> de  $350 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

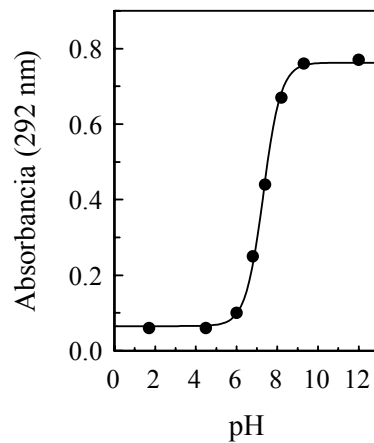


**Figura 2.1.2.** Espectro de absorción del ácido hipocloroso y del ion hipoclorito a la temperatura de 25 °C.

Como la constante de acidez del ácido hipocloroso se ve afectada por el pH del medio, también lo estará el porcentaje de ácido hipocloroso presente en el mismo, tal y como se muestra en la Figura 2.1.3 para dos temperaturas diferentes<sup>7</sup>. Se observa que a valores de pH comprendidos entre 5 y 6 prácticamente todo el cloro se encuentra en forma de ácido hipocloroso, mientras que a partir de pH 9 la única especie casi presente es el ion hipoclorito. A un valor del pH igual al  $pK_a = 7.54$  a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , ambas especies se encuentran en cantidades equimoleculares.



**Figura 2.1.3.** Variación del % de ácido hipocloroso e ion hipoclorito con el pH.



**Figura 2.1.4.** Absorbancia a 292.5 nm de una disolución  $2.13 \times 10^{-3}$  M de ácido hipocloroso en función del pH.

Como consecuencia del desplazamiento del equilibrio de ionización del ácido hipocloroso al modificarse la concentración de protones del medio, el valor de la absorbancia del máximo de la banda de hipoclorito varía con el mismo. La dependencia cuantitativa fue estudiada por Hussain et al.<sup>8</sup>, obteniéndose los resultados representados en la Figura 2.1.4<sup>9</sup>.

Otro factor que influye en la constante de ionización del ácido hipocloroso es la fuerza iónica (una mayor concentración de iones aumenta la ionización del ácido<sup>10</sup>). La relación entre fuerza iónica (I), pH y fracción de HOCl viene representada por la expresión (2.1.7):

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [ClO^-] \gamma_{H^+} \gamma_{ClO^-}}{[HOCl] \gamma_{HOCl}} \quad (2.1.7)$$

en donde un cálculo aproximado del porcentaje de HOCl en función del pH a diferentes fuerzas iónicas (I) podría realizarse utilizando la expresión de Debye-Hückel para los coeficientes de actividad ( $\gamma$ ), según (2.1.8):

$$\log \gamma = -Az^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + BI \right) \quad (2.1.8)$$

o en su forma simplificada:

$$\log \gamma = -Az^2 \sqrt{I} \quad (2.1.9)$$

donde  $z$  es la carga del ion correspondiente y  $A = 0.059$  para el caso en el que el disolvente es agua a 25 °C. A su vez la fuerza iónica viene dada por la expresión  $I = (1/2)\sum m z^2$ , donde  $m$  es la molalidad del ion correspondiente. Sin embargo, la ecuación 2.37 puede ser simplificada utilizando  $\gamma_{HOCl} = 1$  y  $\gamma_{H^+} = \gamma_{ClO^-}$ .

### Reactividad del ácido hipocloroso.

Tanto el átomo de oxígeno como el de cloro, pueden actuar como centros reactivos en la molécula de ácido hipocloroso, pero al ser el cloro el átomo más

---

<sup>8</sup> Hussain, A., Trudel, P., Repta, A. J. J. Pharm. Sci. 59, 1168 (1970).

<sup>9</sup> Martin, G., "Le problème de l'azote dans les eaux", pg. 233. (1969).

<sup>10</sup> White, G. C., Handbook of Chlorination, New York: Van Nostrand Reinhold Co. (1972).

electronegativo es en donde van a tener lugar los procesos electrofílicos. Los iones hipoclorito se encuentran entre los agentes oxidantes más fuertes y reaccionan con especies inorgánicas usualmente por transferencia neta de un átomo de oxígeno. Los estudios cinéticos realizados indican que el agente oxidante puede ser cualquiera de las dos especies, pero raramente los dos a la vez.

El comportamiento usual del ácido hipocloroso con el carbono y el nitrógeno del grupo amino, es el de un agente electrófilo, en el que el átomo de cloro se combina con un par de electrones del sustrato, mientras el ion hidróxido se separa simultáneamente ó posteriormente, asistido de manera frecuente por un protón del disolvente o de un centro reactivo de otra parte del sustrato. Este tipo de comportamiento es el que se presenta fundamentalmente en las reacciones de cloro acuoso con el nitrógeno del amoníaco, amidas, aminoácidos y péptidos, con compuestos fenólicos<sup>11</sup> y otros compuestos aromáticos<sup>11</sup> y de la formación de cloroforno a partir de sustratos orgánicos<sup>12,13</sup>. La transferencia de  $\text{Cl}^+$  se ve favorecida por la carga negativa, la basicidad y la nucleofilia del ácido receptor.

El  $\text{Cl}^+$  es claramente la especie electrófila más fuerte originada por el ácido hipocloroso, pero sólo se forma cuando el disolvente posee propiedades deshidratantes. Existe otro agente más fuertemente electrófilo que el ácido hipocloroso, el  $\text{H}_2\text{OCl}^+$ <sup>14,15</sup>, debido a su carga positiva y a que la facilidad para desprender una molécula de agua es mayor que para desprender el ion hidróxido. De ahí que su reactividad específica sea mucho mayor que la del ácido hipocloroso, aunque es una especie presente en cantidades muy pequeñas, a no ser a valores de pH muy bajos.

---

<sup>11</sup> Soper, F. G., Smith, G. F. J. Chem. Rev., 1582 (1926).

<sup>12</sup> Fuson, R. C., Bull. B. A. Chem. Rev., 15, 278 (1934)

<sup>13</sup> Rook, J.J., Proc Soc. Water treatemt and Examin., 23, 234 (1974)

<sup>14</sup> De la Mare, P. B. D., Harvey, J. T., Hassam, M., Varma, S. J. Chem. Soc., 2756 (1958)

<sup>15</sup> Swain, C.G., Crist, D. R. J.A.C.S., 71, 3195 (1972)

## 2.2 N-CLORAMINAS

### LAS CLORAMINAS.

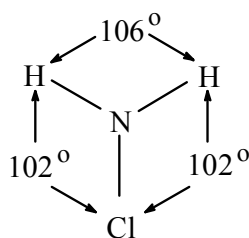
#### Características generales de las Cloraminas.

La monocloramina es la N-cloramina más estudiada en la bibliografía. Es un derivado del amoníaco en el cual un átomo de hidrógeno es reemplazado por un átomo de cloro. Aunque posee un carácter inestable, es explosiva tanto en forma líquida como sólida; se utiliza como intermedio en un gran número de procesos industriales, en donde se manipula en forma gaseosa o en disoluciones diluidas. El descubrimiento de un proceso para preparar la monocloramina por reacción en fase gaseosa del amoníaco y el cloro, lo ha hecho disponible para la síntesis química tanto en el laboratorio como en la industria.

La monocloramina fue aislada por Marckwald, W. et al<sup>16</sup> pasando los vapores de una disolución acuosa sobre carbonato potásico y condensando el producto a temperatura ambiente. La sustancia pura forma cristales incoloros fundiendo a  $-66\text{ }^{\circ}\text{C}$  y descomponiéndose a temperaturas ligeramente más altas.

La monocloramina es soluble en agua y en dietil éter y es un producto muy útil en el tratamiento de aguas para la destrucción de bacterias patogénicas.

Se ha investigado también el espectro IR de la monocloramina gaseosa en presencia de amoníaco gaseoso. La estructura propuesta es la que se muestra en la Figura 2.2.1



**Figura 2.2.1** Estructura de la monocloroamina

Es una molécula piramidal con una distancia de enlace de  $1.01\text{ \AA}$  para el enlace N-H y de  $1.76\text{ \AA}$  para la distancia de enlace N-Cl<sup>17</sup>, obtenidos en un estudio por difracción electrónica. Los ángulos de enlace son  $102^{\circ}$  para ClNH y  $106^{\circ}$  para HNH como se puede observar en la Figura 2.2.1

<sup>16</sup> Marckwald W., Wille M., Ber., 56, 1319 (1923).

<sup>17</sup> Stevenson D.P., Schomaker V., J. Am. Chem. Soc., 1913 (1940).



En cuanto a las características ácido-base de la monocloramina y sus derivados alquílicos, debe indicarse que la sustitución de un átomo de hidrógeno por uno de cloro origina un fuerte aumento en la acidez de la molécula.

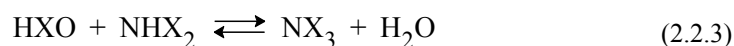
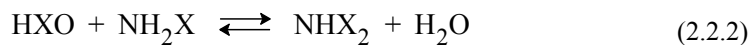
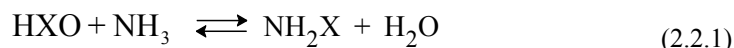
En cuanto a su análisis, suelen emplearse tres métodos comunes, como son yodometría, colorimetría y espectrofotometría. Los dos primeros se basan en el carácter oxidante de la monocloramina, mientras que el último depende de la constitución física de la molécula.

El primer método de análisis utiliza la reacción entre la monocloramina y el ion yoduro en disolución ácida para generar yodo, el cual es valorado con tiosulfato. El segundo método es el también llamado test de Palin<sup>18</sup>, en el cual se forma un color rojo instantáneo cuando la monocloramina se mezcla con el ion yoduro y p-aminodimetilanilina en un tampón de fosfato de pH 6.8. Si se utiliza o-tolidina<sup>19</sup>, aparece un color azul intenso en presencia de monocloramina después de añadir ion yoduro, valorando dicho color con sulfato ferroso amónico. En cuanto al tercer método para determinar monocloramina, se basa en la banda de absorción característica que presenta a 243 nm con un coeficiente de absortividad molar de  $458 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

Propiedades en disolución acuosa de las Cloraminas.

Hemos visto que los halógenos son ligeramente solubles en agua, produciéndose otras especies diferentes, tales como  $\text{X}_3^-$ ,  $\text{HXO}$  y  $\text{OX}^-$ , cuyas proporciones relativas dependen de la temperatura, valor de pH y concentración de haluro.

Las haloaminas se forman en presencia de amoníaco, de acuerdo con las ecuaciones:

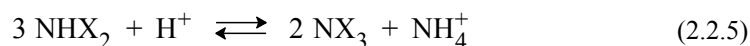
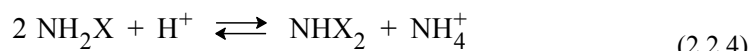


Por lo tanto, el tipo de haloamina formada depende de la concentración de halógeno en relación con la de amoníaco y del pH del medio.

<sup>18</sup> Palin A.T., Analyst, 70, 203 (1949).

<sup>19</sup> Palin A.T., J. Inst. Water Engineers, 3, 100 (1949).

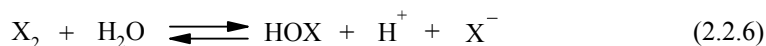
La monohaloamina,  $\text{NH}_2\text{X}$ , predomina en disolución alcalina y en medio neutro se obtienen mezclas de monohaloamina y dihaloamina, pero con mayor proporción de dihaloamina,  $\text{NHX}_2$ , mientras que la trihaloamina,  $\text{NX}_3$ , predomina en medio ácido. Esto se puede explicar mediante las siguientes reacciones:



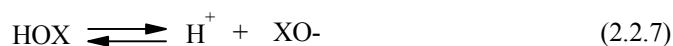
Las ecuaciones (2.2.1)-(2.2.5) constituyen un modelo para la interpretación de los resultados experimentales del sistema halógeno-amoniaco-agua. Sin embargo, este sistema ideal no cumple exactamente con los resultados observados, ya que se deben de tener en cuenta las velocidades de formación e interconversión de las distintas haloaminas por un lado y las reacciones de descomposición irreversible por otro. Las velocidades de formación de haloaminas dependen del pH y son, generalmente, más altas que las velocidades de descomposición.

Soulard et al<sup>20,21</sup> han realizado una serie de medidas espectrofotométricas de todas las formas halogenadas presentes en disolución acuosa en condiciones definidas de temperatura, pH y relación molar de halógeno inicial y amoniaco inicial,  $R=[\text{Hal}_i]/[\text{Am}_i]$ . Los dominios de existencia de halógenos y haloaminas pueden obtenerse a partir de un modelo que tenga en cuenta las reacciones de equilibrio entre las distintas especies. Los equilibrios que controlan la concentración de las distintas especies son los que se muestran en las ecuaciones (2.2.6)-(2.2.11).

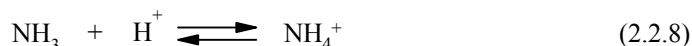
Hidrólisis del halógeno:



Disociación del ácido hipohaloso:



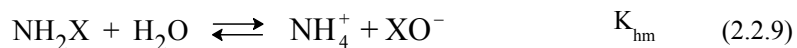
Basicidad del amoniaco:



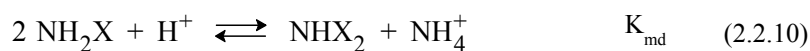
<sup>20</sup> Soulard M., Bloc F., Hatterer A., J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2300 (1981).

<sup>21</sup> Soulard M., Bloc F., Hatterer A., Rev. Fr. Sci. Eau., 3, 113 (1984).

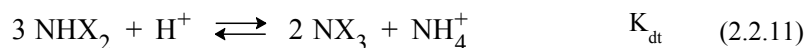
Hidrólisis de la monohaloamina:



Conversión de monohaloamina en dihaloamina:



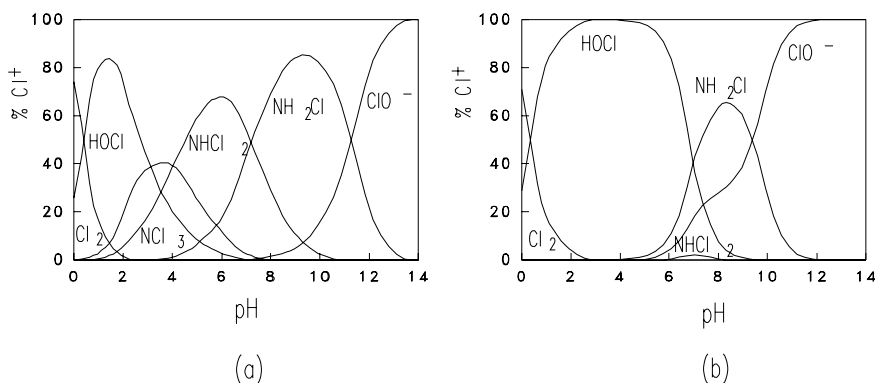
Conversión de dihaloamina en trihaloamina:



Aplicando estos equilibrios y la ley de la conservación de la masa para N y  $\text{X}^+$ , obtendremos un sistema no lineal de ocho ecuaciones con ocho incógnitas, que se resuelve por iteración. Los valores obtenidos experimentalmente para las constantes,  $K_{\text{hm}}$ ,  $K_{\text{md}}$  y  $K_{\text{dt}}$  se recogen en la Tabla 2.2.1.

<b>Tabla 2.2.1.</b> Constantes de equilibrio para la hidrólisis de la monohaloamina, desproporción de la monohaloamina y desproporción de la dihaloamina.	
Constante de equilibrio	Cl
$K_{\text{hm}}$	$4 \times 10^{-7} \text{ M}$
$K_{\text{md}}$	$5.2 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$
$K_{\text{dt}}$	$1.7 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$

A partir de los valores dados en la Tabla 2.2.1., se pueden construir las gráficas de %  $\text{X}^+$  frente al pH, que se muestran en la Figura 2.2.2, que nos proporciona la información necesaria sobre la existencia de las distintas haloaminas en función del pH.



**Figura 2.2.2.** Especiación de los compuestos de Cl<sup>+</sup> en disolución acuosa en función del pH. (a) [Cl]<sub>i</sub> = 1x10<sup>-4</sup> M, R=1, (b) [Cl]<sub>i</sub> = 1x10<sup>-7</sup> M, R=1.

**Cloraminas Reactividad.**

La reacción que se produce entre una cloramina y un compuesto nitrogenado, tal y como se muestra en (2.2.12), ha sido objeto de numerosos estudios.



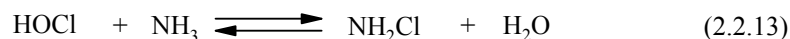
Snyder y Margerum<sup>22</sup> han realizado un estudio de la transferencia de cloro desde la N-cloramina a aminas, aminoácidos y péptidos, indicando que la reacción de la ecuación (2.2.12) es favorable, produciéndose un ataque nucleófilo de la amina no protonada sobre el cloro de la N-cloramina protonada. Los resultados obtenidos indican también que la N-cloramina protonada es un agente clorante muy reactivo.

Por otra parte, Higuchi et al<sup>23,24</sup> han estudiado este tipo de reacciones para varias N-cloramidas, N-clorosuccinimida y N-cloroquinuclidina con dialquilaminas en disolución ácida. En la oxidación de fenilalanina a fenilacetaldehído por N-clorocitosina, Patton et al<sup>25</sup> sugieren la transferencia directa del cloro para formar N-Cl-fenilalanina como intermedio antes del paso correspondiente a la oxidación.

<sup>22</sup> Snyder M. P., Margerum D. W., *Inorg. Chem.*, 21, 2545 (1982).  
<sup>23</sup> Higuchi T., Hasegawa J., *J. Phys. Chem.*, 69 796 (1965).  
<sup>24</sup> Higuchi T., Hussain A., Pitman I., *J. Chem. Soc. B*, 626 (1969)  
<sup>25</sup> Patton W., Bacon V., Duffield A. M., Halpern B., Hoyano Y., Periera W., Lederberg J., *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 48 (4), 880 (1972).

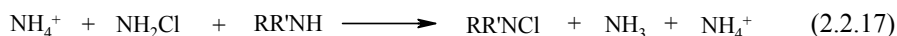
Delalu y Marchand<sup>26</sup> han realizado el estudio del efecto de la acidificación sobre la reactividad de la reacción cloramina-dimetilamina en función del pH (13-8) y de la temperatura. Los resultados cinéticos muestran la existencia de dos reacciones competitivas entre la cloramina y las formas iónica y neutra de la amina. Esto conduciría a la formación de dimetilhidrazina y dimetilcloramina, siguiendo un proceso de orden dos global.

Más recientemente, Yoon y Jensen<sup>27</sup> estudiaron la transferencia de cloro desde las cloraminas orgánicas al amoníaco, produciendo el sistema de reacción que se muestra a continuación:



Estos autores sugieren que la distribución de cloro en este sistema está controlado por seis reacciones, que pueden ser divididas en tres categorías. En la primera, el cloro reacciona con el amoníaco y el nitrógeno orgánico. En la segunda, las cloraminas pueden hidrolizarse para liberar cloro y la tercera el cloro puede ser transferido entre las cloraminas y los compuestos nitrogenados. Encuentran además que las velocidades de transferencia de cloro desde las cloraminas orgánicas al amoníaco y la hidrólisis de la cloramina decrecen al aumentar la basicidad de la cloramina.

Ferriol et al.<sup>28</sup> han realizado estudios sobre la transferencia de cloro desde las cloraminas a aminas en medio acuoso. Teniendo en cuenta las especies mayoritarias presentes en el rango de pH estudiado, estos autores proponen que la evolución de la constante con el pH se interpreta mediante las siguientes ecuaciones:



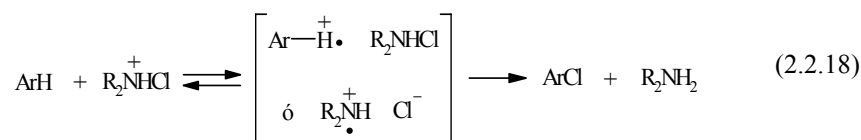
Las constantes de velocidad de esta reacción sufren una influencia competitiva del impedimento estérico y de la solvatación.

<sup>26</sup> H. Delalu, A. Marchand, *Journal of Chimie*, 86, No 9, 1941 (1989).

<sup>27</sup> Yoon J., Jensen J. N., *Environ. Sci. Technol.*, 27, 403 (1993). Ferriol M., *Gazet J., Sugier-Cohen Adad M. T., Int. J. Chem. Kinet.*, 23, 315-329 (1991).

<sup>28</sup> Ferriol M., *Gazet J., Saugier-Cohen Adad M. T., Int. J. Chem. Kinet.*, 23, 315 (1991).

La reacción entre una N-halogenoamina y compuestos aromáticos ha sido estudiada por Minisci, F. y colaboradores<sup>29</sup> quienes encuentran que la velocidad de la reacción es rápida, y aumenta con la reactividad del anillo aromático o de la N-halogenoamina. Además, la importancia de las características polares del sustrato aromático y de la N-cloramina determinan la alta selectividad de la reacción y sugieren una interacción entre el sustrato aromático y la N-cloramina para formar un complejo de transferencia de carga, tal y como se muestra en el esquema siguiente.



Para el caso del bromo, los estudios realizados sobre este tipo de reacciones son muy escasos y los resultados existentes son meramente cualitativos. El estudio de la reacción entre la monobromamina y la dimetilamina para formar N-Br-dimetilamina a pH=8 ha sido estudiada por Johannesson<sup>30</sup> que propone como probable la reacción dada por la ecuación:



Se han establecido mecanismos similares para las reacciones de transferencia de otros halógenos. Así, se han planteado mecanismos para las reacciones de oxidación de los iones yoduro<sup>31</sup>, bromuro<sup>32</sup>, nitrito<sup>33,34</sup> y sulfito<sup>35</sup>.

Para las reacciones con iones yoduro, se ha propuesto que la reacción transcurre a través de la transferencia del átomo de cloro al ion yoduro para formar ICl, el cual reacciona rápidamente con exceso de ion yoduro para dar triyoduro. La reacción posee las características de un proceso de catálisis ácido-base general.

<sup>29</sup> Minisci F., Vismara E., Fontana F., Platone E., Faraci G., J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 123 (1989).

<sup>30</sup> Johannesson J.R., J. Chem. Soc., 2998 (1959).

<sup>31</sup> Nagy J. C., Kumar K., Margerum D. W., Inorg. Chem., 27, 2773 (1988).

<sup>32</sup> Kumar K., Margerum D. W., Inorg. Chem., 26 2706 (1987).

<sup>33</sup> Cachaza J. M., Casado J., Castro A., Lopez Quintela M. A., Can. J. Chem., 54, 3401 (1976).

<sup>34</sup> Johnson D. W., Margerum D. W., Inorg. Chem., 30, 4845 (1991).

<sup>35</sup> Folgelman K. D., Walker D. M., Margerum D. W., Inorg. Chem., 28, 986 (1989).

La reacción con iones bromuro es de primer orden con respecto a la cloramina, ion bromuro y concentración de protones en el rango de pH entre 6.8 y 8.2.

En el estudio de la reacción entre cloramina e ion nitrito, se ha encontrado la existencia de un proceso de transferencia de  $\text{Cl}^+$ , catalizada por ácidos, desde la cloramina al ion nitrito para dar  $\text{NO}_2\text{Cl}$  como intermedio.

La reacción con sulfito se utiliza para reducir la cantidad de residuos clorados en aguas residuales. Se postula una transferencia de  $\text{Cl}^+$  formándose clorosulfato como producto inicial, que se hidroliza rápidamente. Se ha observado un efecto catalítico por tampones.

El hecho de que estas reacciones sean tan favorables se atribuye a la facilidad del cloro para expandir su capa de valencia. El resultado neto de estas reacciones es una transferencia de  $\text{Cl}^+$  a una especie nucleófila (A) para formar  $\text{Cl-A}$ . Las reacciones con bromo son mucho más rápidas, lo que se puede atribuir a la facilidad del bromo por expandir su capa de valencia, y al hecho de que el enlace O-Br sea más débil que el enlace O-Cl. El resultado neto de esta reacción es una transferencia de  $\text{Br}^+$ .

### 2.3 SUCCINIMIDA Y N-CLOROSUCCINIMIDA

#### Grupo imido.

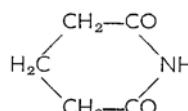
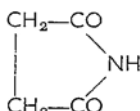
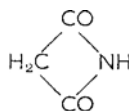
El grupo imido es un grupo amino flanqueado por dos grupos carbonilos<sup>36</sup>:



Este grupo funcional lo presentan distintos compuestos químicos en algunos casos compuestos de gran interés.

Los grupos  $\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$ , pueden ser iguales o diferentes.

El grupo imido esta también presente en anillos de 4, 5 y 6 miembros

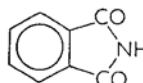
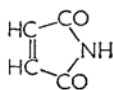


(3)- maloimida (2,4-azetidinedione)

(4)- succinimida (2,5-pyrrolodinedione)

(5)- glutarimida (2,2-pyrrolidinedione)

Se conocen también imidas cíclicas no saturadas, algunas de gran importancia,



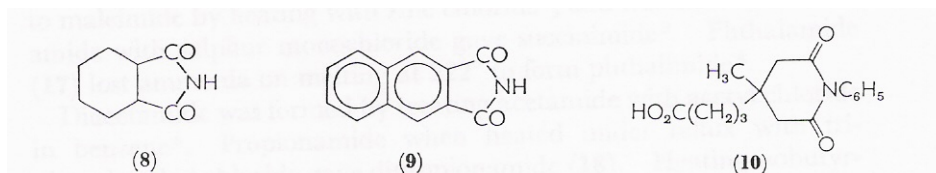
(6)- maleimida (2,5-pyrroledione)

(7)- phthalimida (1,1-isoindoleedione)

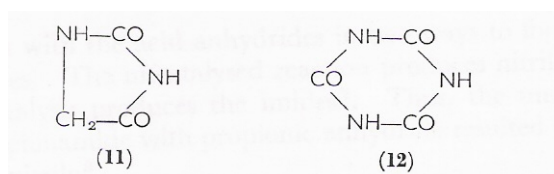
---

<sup>36</sup> O. H. Wheeler, O- Rosado, Chemistry of imidic compounds, Ed. Jacob Zabicky. Publisher: London, Englan. 7, 335-381, (1970)





La presencia de otros grupos funcionales pueden modificar las propiedades del grupo imido. En ese sentido la hidantoina y el ácido isocianurico son bastante diferentes a las imidas análogas.



(11)- Hidantoina

(12)- ácido isocianurico

### Propiedades de la succinimida y N-clorsuccinimida

#### **Succinimida. $C_4H_5NO_2$**

*Laminas incoloras*

*Presentación habitual: polvo blanco, finamente cristalizado*

*P. Fusión.: 126 °C,*

*P. Ebullición: no disponible*

*Punto de descomposición: >:287 °C*

*Densidad: 1.4 g/cm<sup>3</sup> (20 °C)*

*Masa molecular: 99.09 g/mol*

*Valor de pH: 4-6 (200 g/l)*

*Poco soluble en agua fría, mas en caliente, soluble en alcohol y eter*

*Solubilidad en agua a 20 °C: 330g/l*

*Se prepara por calefacción de succinato amonico.*

*Se descompone por acción del agua caliente para dar succinato amonico.*

*Reacciona como ácido y forma sales con metales; estos reemplazan el hidrógeno del grupo =NH*

*Forma una cloroimida utilizada en la desinfección de suministros de agua*

*Ácido succinamico:  $NH_2COCH_2CH_2COOH$*

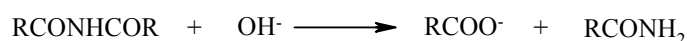
*Ácido succinico:  $HOOCCH_2CH_2COOH$*

**N-clorosuccinimida: C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>ClNO<sub>2</sub>**

Presentación habitual: Polvo finamente cristalizado  
Color: Blanco  
Olor: a Cloro  
P. Fusión.:148-151 °C,  
P. Ebullición: no disponible  
Punto de descomposición:  
Densidad: 1.65 g/cm<sup>3</sup> (20 °C)  
Masa molecular: 133.53 g/mol  
Valor de pH: no disponible  
Solubilidad en agua a 20 °C: 14 g/l

**Hidrólisis de succinimida**

Según los trabajos de J. T. Edward, K. A. Terry<sup>37</sup>, la velocidad de hidrólisis de la succinimida en medio alcalino es proporcional a la fracción de succinimida ionizada y es independiente de la concentración de NaOH. Estos resultados son explicados sobre la base de un mecanismo de reacción, en el cual la etapa determinante es la reacción entre OH<sup>-</sup> con una molécula de succinimida no ionizada.



$$v = k_2 [\text{AH}] [\text{OH}^-]$$

$$v = k_{\text{exp}} ([\text{A}^-] + [\text{AH}])$$

$$k_{\text{exp}} = k_2 \frac{K_w}{K_a} \frac{[\text{A}^-]}{([\text{A}^-] + [\text{AH}])} = k_2 \frac{K_w}{K_a} \alpha$$

La reacción se sigue espectrofotométricamente. Se prepararon disoluciones de succinimida con distintas cantidades de NaOH, siempre que se quiera estudiar la reacción en el intervalo de pH 11.5-14, para pH < 11.5 se utilizan disoluciones reguladoras de borato y fosfato. La concentración de succinimida se variaba en el intervalo 0.01M-0.001M y las medidas de absorbancia se realizaban a 235nm

---

<sup>37</sup> . T. Edward, K. A. Ferry, J. Chem. Soc, 3527-3530, (1957)

pH	9.11	10.24	11.90	13.00
$k_{\text{exp}}/10^{-4}\text{s}^{-1}$	0.31	0.81	1.02	0.95
$k_{\text{exp}}/\square 10^{-4}\text{s}^{-1}$	1.09	0.96	1.02	0.95
$k_{\text{exp}}/[\text{OH}^-]$	2.4	0.47	0.013	0.001

En el estudio de esta reacción de hidrólisis determinan simultáneamente la constante de ionización de la succinimida:

**Método:** Los valores de la absorbancia de las disoluciones de succinimida a distintos pH se determinan extrapolando a  $t=0$  los valores de la absorbancia medidos a distintos tiempos durante la reacción de hidrólisis alcalina. El valor del  $pK_a$  se determina haciendo uso de la ecuación:

$$pK_a = pH - \log \frac{\varepsilon - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 - \varepsilon}$$

en donde

$\varepsilon_1$ , = coeficiente de extinción de la succinimida ionizada

$\varepsilon_2$ , = coeficiente de extinción de la succinimida no ionizada

$\varepsilon$ , = coeficiente de extinción de mezcla de succinimida ionizada y no ionizada

Se obtiene, para la succinimida, un valor de:  $pK_a = 9.5$ , valor similar a otros valores bibliográficos

$pK_a$	Referencia
9.5	<i>T. Edward, K. A. Ferry, J. Chem. Soc, 3527-3530, (1957)</i>
9.560	<i>Simms, J. Phys. Chem., 32, 1121, (1928)</i>
9.656	<i>Schwarzenbach, Lutz, Helv. Chim. Acta, 23, 1162, (1940)</i>

### Hidrólisis de N-cloro-compuestos

La capacidad bactericida de los N-cloro-compuestos está relacionada con su capacidad para transferir cloro a otras moléculas.

El mecanismo de transferencia de cloro postulado por T. Higuchi y colaboradores<sup>38</sup> supone que se produce el paso directo del cloro desde el N-cloro-

<sup>38</sup>a) T. Higuchi, J. Hasegawa; J. Phys. Chem., 69, 796, (1965);

b) T. Higuchi et al; J. Chem. Soc B, 626, (1969);

c) H. D.awn, T. Higuchi, I. H Pitman; J. Pharm. Sci. 59, 955, (1970);

d) I. H. Pitman, h. Dawn, T. Higuchi, A. Hussain; J. Chem. Soc B, 1230, (1969)

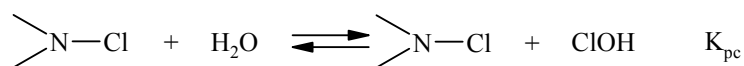
## Succinimida y N-Clorosuccinimida.

---

compuesto hasta la molécula del aceptor y no por medio de la hidrólisis del N-cloro-compuesto para dar ClOH y posterior transferencia del cloro desde el ClOH a la molécula de aceptor.

Cuando se determina la velocidad de hidrólisis de la NCS se pone de manifiesto que su velocidad es mucho menor que la velocidad de los proceso de cloración con NCS.

La NCS es un N-cloro-compuesto bastante estable en agua y su velocidad de hidrólisis no puede ser medida directamente. Sin embargo se asume que en la reacción:



el estado de transición es el mismo para la hidrólisis que para la reacción de formación de la CNS, por lo que la constante de velocidad de hidrólisis puede calcularse si se conoce la constante de equilibrio y la constante de velocidad del proceso formación.

Los valores de la constante de equilibrio fueron calculados por Higuchi y colaboradores y las constantes de velocidad de formación de NCS, se puede calcular fácilmente por medida del cambio de los espectros de absorción en disoluciones que contiene succinimida y ácido hipocloroso en medio ácido, utilizando para controlar el pH una disolución reguladora-A. acético-acetato sódico.

Compuesto	pK <sub>a</sub>	pK <sub>cp</sub>
N-clorosuccinimida	<0 <sup>a</sup>	1.95*10 <sup>-8</sup>
Succinimida	9.62	
ClOH	7.53	

<sup>a</sup> no se conoce , pero debe esperarse un valor muy bajo.

Los valores obtenidos para la velocidad de formación se resumen en la siguiente tabla<sup>39</sup>

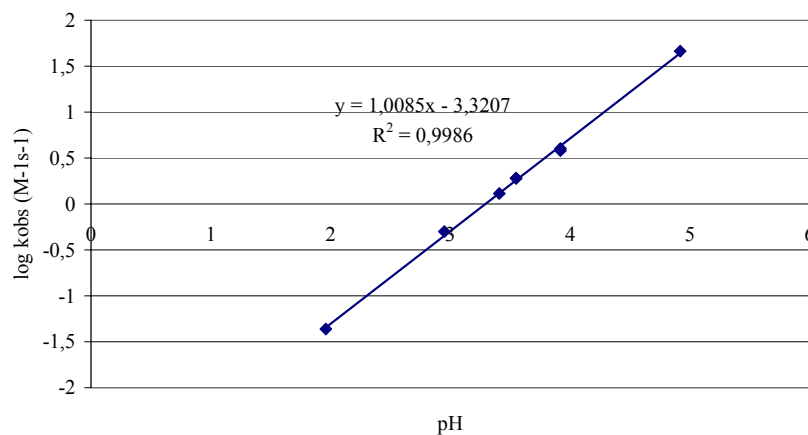
---

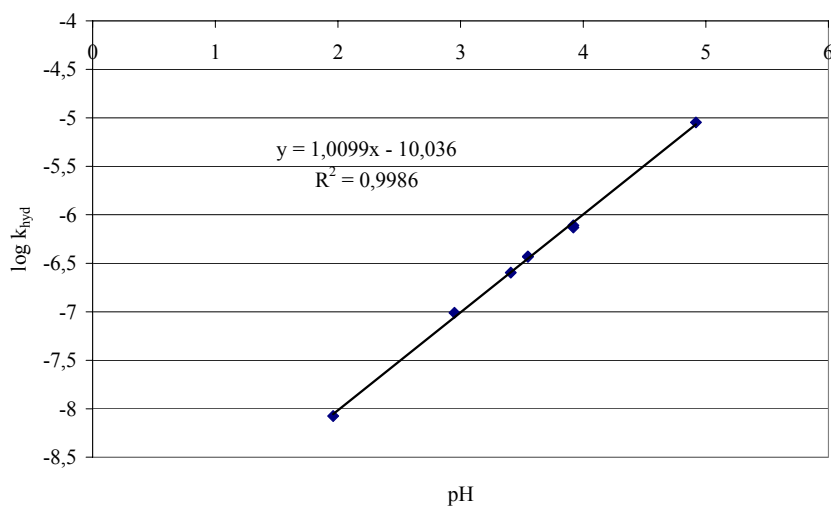
<sup>39</sup> A. Hussain, T. Higuchi, A. Hurwitz, I. H. Pitman; J. Pharm. Sci., 61, 371-374, (1972)

pH	[Su <sub>t</sub> ]/M	[ClOH <sub>t</sub> ]/M	k <sub>obs</sub> /s <sup>-1</sup>	k <sub>for</sub> /M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	k <sub>hid</sub> /10 <sup>-7</sup> M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
1.96	0.00827	0.00080	0.0036	0.43	0.084
2.95	0.01000	0.00125	0.0500	5.0	0.975
3.41	0.00500	0.00125	0.0650	13.0	2.53
3.55	0.00250	0.00050	0.0475	19.0	3.71
3.55	0.00250	0.00050	0.0475	19.0	3.71
3.92	0.01000	0.00250	0.380	38.0	7.40
3.92	0.00500	0.00125	0.200	40.0	7.80
4.92	0.00250	0.000635	1.150	460.0	8.97

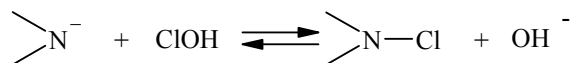
En las graficas siguientes se puede observar la relación lineal ente el logaritmod de las constantes de velocidad y el pH, aumentando la velocidad a medida que aumenta el pH.

T. Higuchi y col., J. Pharm. Sci., 61, 371, (1972)





Los autores suponen que la etapa determinante del proceso de reacción consiste en:



calculando para este mecanismo las siguientes constantes de velocidad:

**Formación de NCS:  $k_{\text{for}} = 2.14 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$**   
**Hidrólisis de NCS:  $k_{\text{hyd}} = 9.80 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$**

#### Síntesis de la N-clorosuccinimida

H. Zimmer y L. F. Audrieth<sup>40</sup>, sintetizan la N-clorosuccinimida utilizando terc-butil-hipoclorito (TBH) como agente clorante.

**Método:** 4.96 g de succinimida (0.05 moles), se disuelven en una mezcla constituida por, 17 ml de ácido acético y 15 ml de agua, a esta disolución se le añaden 5.6 g de terc-butil-hipoclorito (0.05 moles) y se mantiene durante una hora a T = 0 °C. El precipitado resultante se separa por filtración y se seca en un desecador

<sup>40</sup> H. Zimmer y L. F. Audrieth, J. Amer. Chem. Soc, 76, 3856-3857, (1954)

a vacío. Se obtienen 2.07 g que representa un rendimiento de 31.3%, punto de fusión 149-150 °C.

Estos autores realizan una investigación mas exhaustiva, con el fin de establecer las mejores condiciones para la obtención del NCS

	Temperatura (°C)	Tiempo de reacción (horas)	Relación moles (TBH:SU)	disolvente	Rendimiento
1	0	1	1.1	Ácido acético saturado con acetato sódico	Trazas
2	0	1	1.1	HC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	14.8
3	0	6.5	2.1	HC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	34
4	0	1	1.1	50 % HC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> en agua	31.3
5	25	1	1.1	50 % HC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> en agua	36.5
6	0	1	1.1	Tetrahidrofurano	No

#### Valoración de NCS

La concentración de una disolución de N-clorosuccinimida puede determinarse mediante una iodometria.

M. Z. Barakat, M. F. Abd El-Wahab<sup>41</sup>, desarrollan un método de micro determinación de N-clorosuccinimida por iodometria.

**Método:** A una disolución fría de 1 g de IK en 10 ml de ácido acético al 3% se le añade un volumen conocido de una disolución al 0.5% de N-clorosuccinimida. El yodo liberado es valorado con una disolución estándar de tiosulfato sódico, utilizando cerca del punto final, unas gotas de engrudo de almidón al 1% como indicador del punto final de la valoración.

En la tabla siguiente se muestran los resultados obtenidos:

<sup>41</sup> M. Z. Barakat, M. F. Abd El-Wahab. Analytical. Chem., 26, 1973-1974, (1954)

## Succinimida y N-Clorosuccinimida.

---

Se prepara una disolución al 0.5 % de NCS, cada ml contiene 5mg de NCS			
V (NCS)/ml	mg deNCS	Valor determinado /mg NCS	% Error
50	250	246.92	1.2
40	200	200.02	0.0
30	150	148.91	0.72
25	125	123.8	0.96
20	10	100.02	0.02
10	50	49.42	1.16

La NCS es un compuesto clorado que puede ser utilizado como desinfectante, su eficacia ha sido probada con distintos microorganismos ( *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, etc..). Resulta por tanto de interés disponer de métodos que permitan determinar fácilmente la concentración de NCS en disolución acuosa. Una variante del método yodométrico, fue puesto a punto por M. Z. Barakat et al<sup>42</sup>.

**Método:** La NCS en medio acético libera yodo al mezclarse con IK. El yodo liberado, se valora con una disolución estándar de ácido ascórbico. Se colocan en un erlenmeyer de 100ml, 5 ml de una disolución que contiene 0.134g NCS/100ml (1 mmol), se le añaden 5 ml de ácido acético diluido, 10 ml de IK al 10%. La mezcla es valorada con una disolución de ácido ascórbico. Cerca del punto de equivalencia se añaden unas gotas de engrudo de almidón que actúa como indicador del punto final de la valoración.

V <sub>NCS</sub> /ml	[NCS]/ mg	V <sub>ascobico</sub> 0.02N	[NCS]/ mg Encontrado	Error (%)
10	10	7.55	10.08	0.80
9	9	6.72	8.97	0.33
8	8	6.00	8.01	0.13
7	7	5.22	6.97	0.43
6	6	4.50	6.01	0.17
5	5	3.73	4.98	0.40
4	4	3.02	4.03	0.75
3	3	2.26	3.02	0.67
2	2	1.52	2.00	0
1	1	0.75	1.00	0

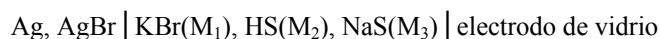
---

<sup>42</sup> M. Z. Barakat, A. S. Fayzalla, F. El-Enany; *Microchemical Journal*, 18, 324-331, (1973)



**Constante de disociación de la succinimida**

H. F. Walton y A. A. Schilt<sup>43</sup>, determinaron la constante de ionización de la succinimida, realizando medidas potenciométricas utilizando la siguiente célula:



en donde: HS es la succinimida y NaS es la sal sodica de la succinimida y M la concentración molar que están en la relación  $M_1:M_2:M_3$ , 10:2:1

La fuerza electromotriz de la célula viene dada por:

$$E = E^0 + (RT/F) \ln a_{\text{H}^+} + a_{\text{Br}^-} = E^0 + (RT/F) \ln K + (RT/F) \ln (a_{\text{SH}} a_{\text{Br}^-} / a_{\text{S}^-})$$

en donde K es la constante de ionización de la SH.

La representación de  $E'$  ( $E' = E - E^0 - (RT/F) \ln (M_{\text{SH}} M_{\text{Br}^-} / M_{\text{S}^-})$ ) frente a la fuerza iónica, permite calcular  $\ln K$  a fuerza iónica cero.

Se utiliza una succinimida comercial que al disolverla en una concentración 0.1 molal origina una disolución de  $\text{pH}=5.50$  a  $T=20^\circ\text{C}$ . La sal sodica de la succinimida la preparan en disolución por adición de NaOH.

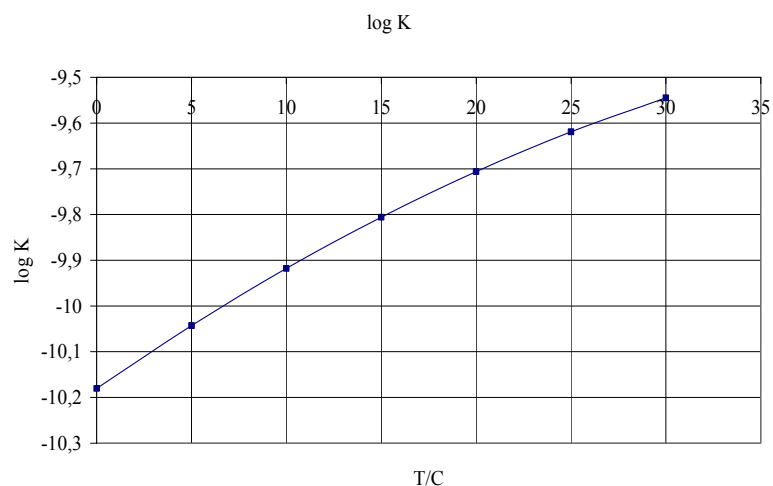
Los resultados obtenidos por estos autores, se resumen en una ecuación:

$$\log K = -39.92 + 0.167 T - 2.53 \cdot 10^{-4} T^2.$$

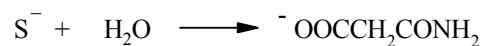
Obteniéndose a  $T=25^\circ\text{C}$  un valor de  $K=2,4 \cdot 10^{-10}$ ,  $\text{pKa}=-9,62$

T /C	T/K	log K	K
0	273,15	-10,1805134	6,59913E-11
5	278,15	-10,0429079	9,05925E-11
10	283,15	-9,91795239	1,20795E-10
15	288,15	-9,80564689	1,56442E-10
20	293,15	-9,70599139	1,96793E-10
25	298,15	-9,61898589	2,40444E-10
30	303,15	-9,54463039	2,85345E-10

<sup>43</sup> . F. Walton y A. A. Schilt, J. Chem. Soc, 74. 4995-4996, (1952)



Estudian también la velocidad de la reacción irreversible de hidrólisis en medio alcalino de la succinimida, asumiendo que la reacción que se produce es:



#### Capacidad como bactericida de la NCS

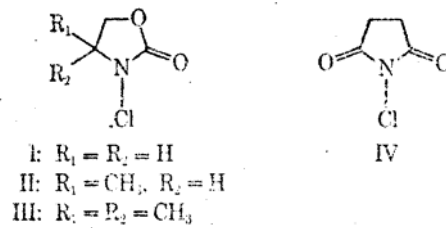
Uno de los usos de los N-clorocompuestos es su utilización como desinfectantes, por lo que resulta de interés estudiar su capacidad bactericida, con el fin de encontrar cuales son los mejores desinfectantes<sup>44</sup>.

A modo de ejemplo comentaremos los resultados de uno de los estudios encontrados en la bibliografía en el que se compara la capacidad bactericida de alguno N-clorocompuestos con la NCS.

---

<sup>44</sup> a) J. J. Kaminski, M. M. Huycke, S. K. Selk, N. Bodor, T. Higuchi, J. Pharm. Sci., 65, 1737-1742, (1976)

b) ) M. Kosugi, J. J. Kaminski, S. K. Selk, I.H. Pitman, N. Bodor, T. Higuchi, J. Pharm. Sci., 65, 1743-1746, (1976)



**Método:** Se preparan disoluciones que contienen cantidades conocidas de N-clorocompuestos en una disolución reguladora adecuada. Alícuotas de estas disoluciones se diluyen con cantidades iguales de agua y se obtienen así las disoluciones test que se van a utilizar como bactericidas. En algunos casos el pH se ajusta con una disolución 1M de ClH. Las disoluciones se dejan a temperatura ambiente 30 minutos antes de iniciarse las pruebas. 0.2 ml del cultivo del microorganismo adecuado se mezclan con 5 ml de la disolución test y se determina la cantidad de microorganismos presentes al cabo de distintos tiempos de contacto

Compuesto	I	III	IV <sup>a</sup>
Clor positivo/ppm	298	311	301
	tiempo de esterilización <sup>b</sup> /min		
Staph. epidermis	0.5	2	0.5
R. coli	0.5	0.5	0.5
K. pneumoniae	0.5	1	0.5
P. aeruginosa	0.5	0.5	0.5
Staph. aureus	1	2	0.05
B. bronchiseptica	0.5	0.5	0.5
	<sup>a</sup> ) pH=4.6 en acetato sódico 0.1 M		
	<sup>b</sup> ) los intervalos de tiempo estudiados son: 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 min.		

Se calculan también el potencial de cloro de estas especies:

Compuesto	pKcp	
I	7.01	A fuerza iónica 0.1M ajustado con ClO <sub>4</sub> K
II	7.41	
III	8.01	
IV	7.71	T. Higuchi et al; J. Chem. Soc., 626, (1969)

A partir de los resultados obtenidos se pueden establecer las siguientes conclusiones:

- 1) Compuestos con potencial de cloro comprendido entre 7 y 8.5 son agentes bactericidas efectivos frente a diversos microorganismos.
- 2) La velocidad con la que el cloro es transferido desde un N-clorocompuesto a un receptor que contiene nitrógeno debe ser tenido en cuenta junto con el potencial de cloro de las moléculas para estimar la capacidad bactericida de una molécula.
- 3) Los N-clorocompuestos que no contienen átomos de hidrogeno en el carbono adjunto al enlace N-Cl son los que presentan una mayor estabilidad en disolución acuosa, lo cual es importante para establecer su utilización como desinfectantes.

Se estudio también el mecanismo de acción celular de la NCS<sup>45</sup>. La NCS provoca una inhibición del crecimiento de las bacterias y ejerce una fuerte inhibición en la síntesis de proteínas a concentraciones de  $10^{-5}$ M.

Worley y colb<sup>46</sup>., realizaron diversos estudios comparativos de la capacidad desinfectante de diversos N-clorocompuestos, con la finalidad de establecer los que tendrían un mayor interés practico. La estabilidad de estos compuestos en disolución acuosa es un aspecto importante a considerar en su posible utilización como desinfectantes<sup>47</sup>.

#### Estudios cinéticos con NCS

La cloración de anilina<sup>48</sup> y otras anilinas sustituidas fue estudiada, utilizando un método iodométrico. La reacción es de orden uno con respecto a la concentración de NCS y de orden uno con respecto al sustrato

La cloración de fenoles<sup>49</sup>, fue seguida por el método iodométrico comprobándose que la reacción es de orden uno con respecto a la concentración de

---

<sup>45</sup> H. H. Kohl, W. B. Wheatley, S. D. Worley, N. Bodor, J. Pharm. Sci., 69, 1292-1295, (1980)

<sup>46</sup> S. D. Worley, W. B. Wheatley, H. H. Kohl, H. D. Burkett, J. A. Van Hoose, N. Bodor, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 22(4), 716-718, (1983)

<sup>47</sup> S. D. Worley, W. B. Wheatley, H. H. Kohl, J. A. Van Hoose, H. D. Burkett, N. Bodor, Water Resources Bulletin, 19(1), 97-100, (1983)

<sup>48</sup> P. S. Radhakrishnamurti, S. N. Sahu, Indian J. Chem., 898-900, (1976)

la NCS y de orden cero con respecto al sustrato. La reacción fue estudiada en media ácido fuerte expresando la acidez del medio en términos de la función de acidez

Anisol y p-nitroanisol<sup>50</sup> fueron clorados con NCS, en medio ácido acético-ácido perclórico y en medio agua-ácido acético-ácido perclórico. La reacción se seguía iodometricamente, encontrándose que es de orden uno con respecto a la concentración de NCS y de orden cero con respecto al sustrato. En el caso de p-nitroanisol la reacción en medio acuoso es de orden uno con respecto al sustrato.

Dimetil sulfoxido fue oxidado con NCS<sup>51</sup> en disolución acuosa de ácido acético y en mezclas de acético y perclórico. La reacción es de orden uno con respecto a cada uno de los reactivos, obteniéndose dimetilsulfona como producto de reacción con una constante de velocidad  $2.05 \text{ M}^{-1}\text{min}^{-1}$  en acético al 75% y  $1.089 \text{ M}^{-1}\text{min}^{-1}$  en acético al 100%.

El Se(IV) puede oxidarse con NCS, en medio ácido clorhídrico para dar Se(V), comprobándose que la reacción transcurre a través del cloro molecular<sup>52</sup>

Las reacciones NCS<sup>53</sup> con cresol, p-clorofenol, anisol y acatanilida fueron estudiadas en acético al 100% en presencia de CILi. La reacción es de primer orden con respecto a la NCS, el cloruro de litio y de orden cero con respecto al sustrato

La reacción entre peróxido de hidrógeno y NCS<sup>54</sup>, fue estudiada en el intervalo de pH 4.0-5.7, encontrándose que es de orden uno con respecto a la concentración de ambos reactivos y la velocidad es inversamente proporcional a la concentración de  $\text{H}^+$ .

Se ha estudiado también la cinética de la oxidación de diversas bencilaminas sustituidas por NCS<sup>55</sup>. Las reacciones fueron estudiadas en condiciones de pseudo primer orden, siendo la NCS el reactivo limitante, la reacción es de orden uno con respecto a las concentraciones de NCS y de los sustratos utilizados y es independiente de la fuerza iónica.

---

<sup>49</sup> P. S. Radhakrishnamurti, S. N. Sahu, Indian J. Chem., 81-82, (1978)

<sup>50</sup> P. S. Radhakrishnamurti, B. M. Sasmal, Indian J. Chem., 880-882, (1980)

<sup>51</sup> P. S. Radhakrishnamurti, S. N. Sahu, Indian J. Chem., 269-271, (1981)

<sup>52</sup> L. S. A. Diskshitulu, P. Vani, V. Kumar, Indian J. Chem., 22A, 58-59, (1983)

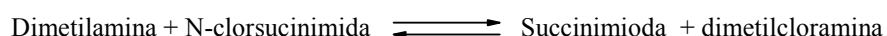
<sup>53</sup> S. D Farook, S. Sivakamasundari, S, Viswanathan, Indian J. chem., 23A, 239-240, (1984)

<sup>54</sup> D. F. Evans, M. W Upton, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1141-1145, (1985)

<sup>55</sup> K. J. Banerji, J. Chem. Soc, Trans. II, 1015-1019, (1988)

### Reacciones de intercambio de cloro

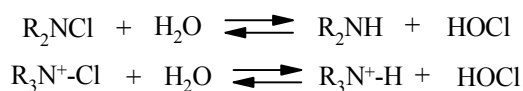
La reacción de intercambio de cloro entre dimetilcloramina y succinimida fue estudiada por T. Higuchi y J. Hasegawa<sup>56</sup>, en medio ácido y comprobaron la existencia de un equilibrio:



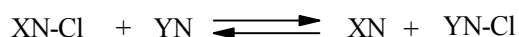
Las moléculas orgánicas que contienen nitrógeno pueden ser oxidadas para dar N-cloro derivados al reaccionar con una gran variedad de agentes clorantes. Estos N-cloro derivados se convierten a su vez en agentes clorantes, por lo que resulta de interés poder hacer una clasificación de la capacidad de cada uno de ellos como clorantes. Se puede establecer una escala definiendo el "Potencial cloro"  $pK_{cp}$  para cada compuesto<sup>57</sup>:

$$pK_{cp} = -\log K_{cp}$$

en donde:  $K_{cp}$  es la constante de hidrólisis del N-cloro-compuesto para dar ClOH



Esta constante de equilibrio, puede determinarse calcularse en algunos casos de equilibrio: En otros casos puede determinarse de forma indirecta, a partir del estudio de las reacciones de intercambio de cloro del tipo:



T. Higuchi, A. Hussain, I- H- Pitman, estudiaron diversas reacciones de intercambio de cloro entre NCS y aminas secundarias

---

<sup>56</sup> T. Higuchi y J. Hasegawa, *Journal Physical Chemistry*, 796-799, (1965)

<sup>57</sup> T. Higuchi, A. Hussain, I- H- Pitman, *J. Chem. Soc. (B)*, 626-631, (1969)

XN-Cl	YN	pKb (a)	$k_{directa}/M^{-1} s^{-1}$	$10k_{inversa}/M^{-1} s^{-1}$
NCS	Me <sub>2</sub> NH	3.28	2.41	8.8
NCS	Et <sub>2</sub> NH	3.02	1.15	3.7
NCS	Pr <sub>2</sub> NH	2.95	1.1	4.8
NCS	i-Pr <sub>2</sub> NH	2.95	0.2	23.0
NCS	Bu <sub>2</sub> NH	2.8	1.05	4.4
NCS	MeBuNH	3.10	1.55	6.8
NCS	Piperidina	2.72	1.83	1.4
NCS	Morfolina	5.55	12.8	2.0

#### Preparación de N-cloro compuestos con NCS

La preparación de N-cloro-diisopropilamina se realiza por mezcla de diisopropilamina y NCS en éter a 25°C<sup>58</sup>

Las N-clorobencilmetilaminas<sup>59</sup>, se prepararon por N-cloración cuantitativa mezclando las correspondientes bencilmetilaminas con NCS en pentano, seguida con una filtración para eliminar la succinimida.

La NCS es utilizada para la obtención in situ de diversos agentes clorantes. Por ejemplo se puede obtener ClBr por reacción de NCS con bromuro de litio en distintos disolventes<sup>60</sup>:

El paso de un compuesto volátil a través del NCS sólido es la base de un método síntesis de N-cloraminas, realizando esta síntesis en una línea de vacío, utilizando un montaje similar al que se muestra en la figura<sup>61</sup>

<sup>58</sup> D. A. Koenig, R. J. Maxwell, L. S. Silbert, J. Org. Chem., 44, 3594-3596, (1979)

<sup>59</sup> R. A. Bartsch, B. Rae Cho, J. Amer. Chem. Soc., 101, 3587-3591, (1979) CHO,

<sup>60</sup> a) D. S. Wilbur, K. W. Anderson, J. Org. Chem., 47, 358-359, (1982)

b) D. S. Wilbur, H. A. O'Brien, Jr, J. Org. Chem., 47, 358-362, (1982)

<sup>61</sup> C. Guillemin, J. M. Denis, Synthesis, 1131-1133, (1985)

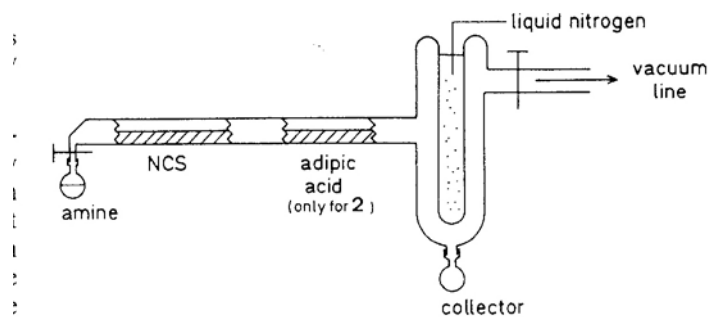


Figure. Apparatus for the Preparation of Volatile *N*-Chloramines

Se obtuvieron por este procedimiento diversas *N*-cloraminas derivadas de aminas alifáticas primarias y secundarias

Se prepararon diversos *N*-cloroazasteroides por reacción con NCS<sup>62</sup>

**Table I. Preparation of *N*-Chloroazasteroids**

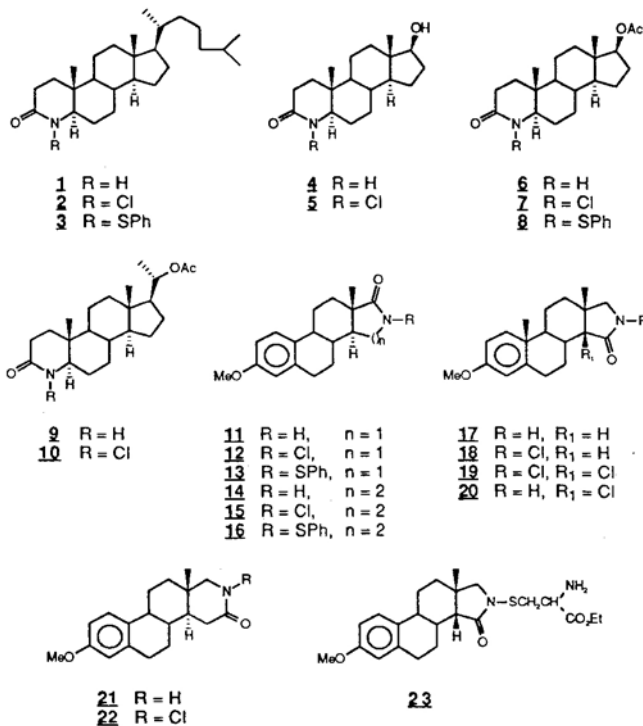
lactam	method <sup>a</sup>	<i>N</i> -chloroazasteroid	% yield <sup>b</sup>
1	A	2	86
4	B	5	90
6	A	7	83
9	A	10	80
11	B	12	85
14	B	15	75
17	C	18	73
21	B	22	70

<sup>a</sup>Method A: NCS, refluxing CHCl<sub>3</sub>. Method B: (1) KO-*t*-Bu, THF; (2) NCS, THF, room temperature. Method C: (1) KO-*t*-Bu, THF; (2) NCS, THF, slow addition, room temperature. <sup>b</sup>Isolated yields are reported.

<sup>62</sup> T. G. Back, K. Brunner, *J. Org. Chem.*, 54, 1904-1910, (1989)



Chart I



### Otras reacciones.

El tratamiento de diaril o dialquil seleniuros y dialquil o diaril telururos con NCS, seguida de hidrólisis alcalina con NaOH al 10%, saturado con CO<sub>3</sub>HNa, conduce a los correspondientes selenioxidos y teluroxidos<sup>63</sup>.

Se ha oxidado diversos alcoholes<sup>64</sup> para dar carbonilcompuesto, con un complejo formado por reacción entre dimetil seleniuro y CNS

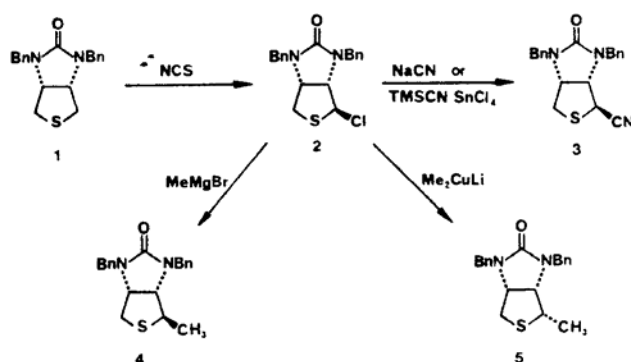
Mediante métodos fotoquímicos<sup>65</sup> se han podido compuestos por adición de olefinas con N-haloamidas. A título de ejemplo se puede comprobar la fácil reacción de adición de 1-metil-ciclohexano con NCS.

<sup>63</sup> M. R. Detty, J. Og. Chem., 45, 274-279, (1980)

<sup>64</sup> K. Takaki, M. Yasumura, K. Negoro, J. Org. Chem., 48; 54-57, (1983)

<sup>65</sup> J. Lessard, Y. Couture, M. Mondon, D. Touchard, Can. J. Chem., 62, 105-112, (1984)

La tioimidazolona (1) reacciona fácilmente con NCS para obtener en cantidad casi cuantitativa  $\alpha$ -cloro-tioeter (2) que posteriormente se puede utilizar como punto de partida para la obtención de otros productos<sup>66</sup>.



#### Utilizaciones analíticas d el NCS

Diversos autores, han estudiado la posibilidad de utilizar la capacidad oxinate de la NCS para utilizarlo como reactivo analítico.

La NCS en medio acético, se ha utilizado par al determinación de As(III), Sb(III), Fe(II), ferrocianuro, ioduro, sulfuro, ácido ascórbico, hidracina y sus derivados, anilina, fenol, ácido sulfanilico, , ácido p-aminopbenzoico, oxima y sus derivados metálicos, y ácido antranilico y sus derivados metálicos<sup>67</sup>.

**Metodo.** 6.6 gr de NCS se disuelven en ácido acético anhidro, y la disolución de concentración aproximada 0.1N, se valoraba por yodometria. Esta disolución se descompone por la luz y el calor, por lo que se guardaba en frascos ámbar , en nevera a 5°C. Se preparan disoluciones 0.1N de los reductores antes citados. Una alícuota de 3-7 ml de la disolución reductora se introducía en la célula de valoración, se le añaden 0.5 g de BrK y cantidades adecuadas de otros reactivos según el caso, y el punto final se determinaba potencimetricamente o de forma visual.

<sup>66</sup> H. A. Bates, S. B Rosenblum, J. Org. Chem., 51. 3447-3451, (1986)

<sup>67</sup> a) N. Jayasree, P. Indrasenan, Indian J. Chem., 25A, 852-854,(1986)

b) N. Jayasree, P. Indrasenan, J. Assoc. Off. Anal. Chem, 70(2), 762-763, (1987)

## 2.4 TERT-BUTILHIPOCLORITO (TBH).

### Características generales del tert-butilhipoclorito.

El TBH como agente N-clorante posee ciertas ventajas sobre el hipoclorito inorgánico:

Normalmente se puede preparar como sustancia pura y se puede almacenar durante meses sin sufrir apreciable deterioro.

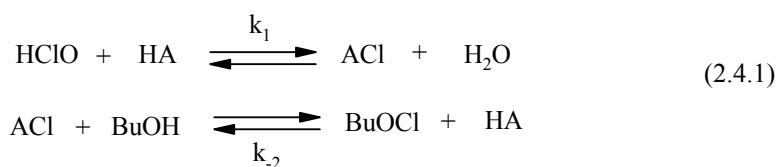
No se introducen agentes contaminantes en la disolución de síntesis, se puede usar grandes cantidades en pequeñas proporciones de disolvente, lo que simplificaría enormemente la preparación y aislamiento del producto deseado.

La reacción se lleva a cabo en disoluciones homogéneas.

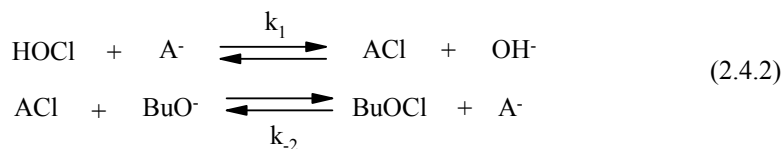
### Propiedades en disolución acuosa del TBH.

Los datos cinéticos e isotópicos encontrados en el estudio de la formación del TBH se interpretan a partir de un mecanismo como el que se muestra en (2.4.1) para medio ácido y en (2.4.2) para medio alcalino:

Región ácida:



Región alcalina:



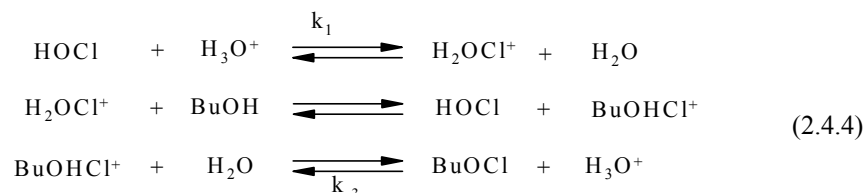
Este mecanismo se propuso asumiendo, una cinética de primer orden y que la concentración de ACl permanece en muy poca proporción, con lo que la constante de velocidad vendría expresada por una ecuación como la que se muestra en (2.4.3):

$$k' = \frac{k_{HA}[HA](k_1k_2[H_2O] + k_1k_2[ROH])}{(k_1[H_2O] + k_2[ROH])} \quad (2.4.3)$$

Un hecho esencial de este mecanismo es la participación de la especie intermedia ACl, derivada de la catálisis por HA, mediante un proceso que se puede entender como una sustitución nucleofílica del halógeno del ácido hipocloroso o del hipoclorito de alquilo ó como una cloración de un hidrógeno del catalizador. Si una sustancia HA es un catalizador efectivo en las reacciones de formación e hidrólisis de hipocloritos de alquilo, debe reaccionar con el ácido hipocloroso o el hipoclorito de alquilo para formar un compuesto intermedio, más reactivo con respecto a la cloración e hidrólisis que los compuestos de partida.

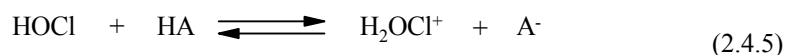
La catálisis no tiene que producirse necesariamente en medio ácido, aunque la mayoría de ejemplos de estas reacciones si lo sean, y, normalmente, el paso determinante de velocidad no es la transferencia del protón al ácido hipocloroso ó al TBH.

Un caso especial de este mecanismo general, se produce cuando el catalizador es el ion  $H_3O^+$ , tal y como se muestra en (2.13) siendo  $k_1$  y  $k_3$  los pasos que controlan la velocidad de la reacción. Los intermedios de reacción en este caso son los ácidos conjugados del ácido hipocloroso y del hipoclorito de alquilo. El mecanismo se ha presentado en tres pasos,



para mantener la simetría entre las reacciones de formación y las reacciones de hidrólisis. El paso determinante de velocidad es en este caso la transferencia protónica al HOCl y BuOCl.

Sólo en la región ácida, es posible formular un esquema de reacción general, ecuación (2.4.5), que implica sólo una transferencia protónica como paso determinante de velocidad.



Sin embargo, de acuerdo con ésto, sólo sería posible un intermedio activo,  $H_2OCl^+$ , lo que sería una limitación, particularmente en las reacciones en la región

alcalina, donde el paso determinante no se basa en la transferencia del protón, con lo que se asume la existencia de un intermedio  $\text{ACl}$ , que es en principio tan reactivo como la especie  $\text{H}_2\text{OCl}^+$ .

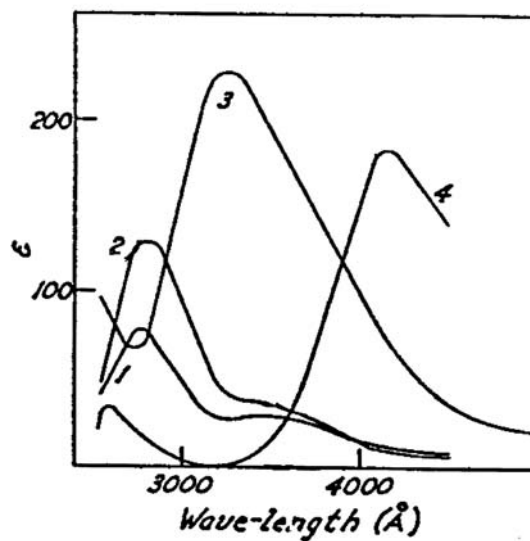
Otro caso especial es el mecanismo en la zona alcalina, en donde el único agente es el ion hidróxido. El esquema de la reacción se reduce a (2.4.6):



Sin embargo, no se ha podido medir la velocidad de la reacción en medio no tamponado.

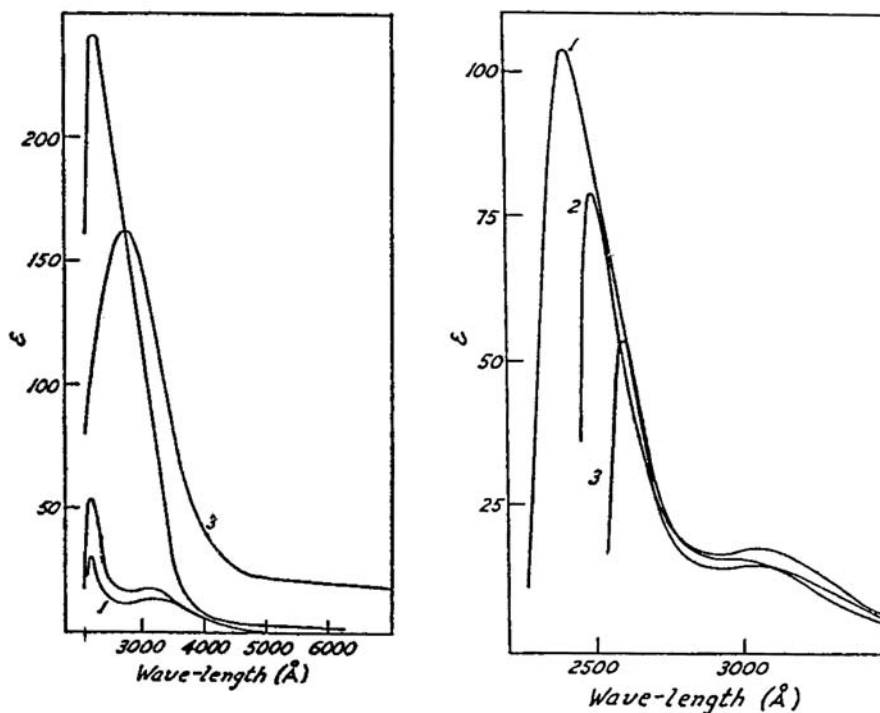
#### t-Butilhipoclorito. Reactividad.

En los estudios realizados sobre las reacciones con hipohalitos, se han obtenido los espectros de reacción correspondientes a hipohalitos orgánicos, ácidos hipohalosos y monóxidos de halógeno, en tetracloruro de carbono todos ellos, con excepción de los ácidos<sup>68</sup>. (Figura 2.4.1).



**Figura 2.4.1.** 1, etil hipobromito; 2, tert-butil hipobromito; 3, acetil hipobromito; 4, bromo en  $\text{Cl}_4\text{C}$  como disolvente.

<sup>68</sup> Ambar, M.; Dostrovsky, I. J. Chem. Soc., 1105-1108, (1954)



**Figura 2.4.2.** (Fig. izquierda) 1, Etil hipoclorito; 2, tert-butil hipoclorito; 3, 3:3:3-tricloro-1-metilpropil hipoclorito; 4, acetil hipoclorito. (Fig. derecha) tert-butil hipoclorito en: 1, n-hexano; 2, ácido acético 3, en tetracloruro de carbono.

Como se muestra en la Figura 2.4.2<sup>68</sup> (izquierda), la sustitución de un grupo atractor de electrones como el triclorometilo por uno de un grupo metilo del tertbutil produce un desplazamiento de la banda a 288 nm. En los hipocloritos de alquilo simples, se observa otro máximo más débil alrededor de 310 nm, sin embargo esta banda tiene una resolución muy pobre, y con compuestos que muestren una fuerte banda en la región cercana a los 260 nm, acabará fundiéndose en una gran banda.

El espectro correspondiente al acetil hipoclorito y al 3:3:3-tricloro-1-metilpropil hipoclorito muestran una única banda de absorción, Figura 2.4.2 (izquierda).

El espectro obtenido para los hipobromitos es similar al de los hipocloritos, pero el pico más alto que aparece para el tertbutilhipoclorito se encuentra desplazado a 280 nm, Figura 2.4.1 y el otro máximo se desplaza a 340 nm. El mismo máximo se

encuentra para el ácido hipobromoso, que muestra picos a 260 nm y a 320 nm en disolución acuosa.

En el tert-butilhipoclorito el fuerte máximo que aparece a longitudes de onda más bajas es muy sensible a los cambios de disolvente como puede verse en la Figura 2.4.2 (derecha), mientras que la banda a 310 nm sólo cambia ligeramente en intensidad ó posición.

### Reactividad del TBH.

Se ha encontrado que el t-butil hipoclorito (TBH) se puede utilizar sustituyendo a los hipocloritos inorgánicos en la síntesis de hidrazinas a partir de amoníaco ó ureas<sup>69,70</sup>. La investigación espectroscópica de las correspondientes mezclas de reacción, muestra que los N-clorocompuestos, esto es, la N-cloramina y la N-clorourea, se forman como productos intermedios, confirmando así que el TBH es un efectivo agente N-clorante. El uso general del TBH para este propósito se ha demostrado en la síntesis de un numeroso número de N-clorocompuestos como se indica en la Tabla 2.4.1.

El t-Butilhipoclorito también se puede usar para preparar N-dicloro derivados, tal y como se muestra en la ecuación (2.16).

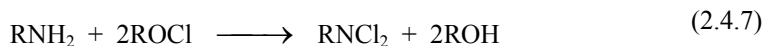


Tabla 2.4.1. Preparación de N-clorocompuestos usando TBH.		
Compuesto	Punto de ebullición	%
N-Clorophtalimida	181-183	74.6
N-Clorosuccinimida	150-151	35.2
N-Cloro-o-toluensulfonamida (Na sal .2H <sub>2</sub> O)	≈170 dec.	83.9
N-Dicloro-t-octilamina	98.5-100.5 a 18mm	74.8
N-Dicloro-t-butilamina	≈30 a 16mm	60.5

Respecto a la síntesis de la N-clorosuccinimida por la acción de TBH sobre succinimida, se ha realizado una extensiva investigación para determinar la influencia de variables tales como la temperatura y el disolvente.

<sup>69</sup> L.F. Audrieth, E. Colton and M. M. Jones, J. Chem. Soc., 76, 1428 (1954).

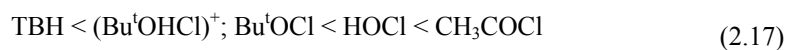
<sup>70</sup> E. Colton, M. M. Jones and L.F. Audrieth, J. Chem. Soc., 76, 2572 (1954).

### Tert-Butil hipoclorito. (TBH)

---

Es importante puntualizar que sólo se obtienen trazas del producto deseado cuando los componentes se tratan con una disolución de base fuerte. Cuando se utiliza ácido acético puro como disolvente, la proporción obtenida depende del tiempo de reacción y de la relación de TBH:SI. Ningun N-clorocompuesto se obtuvo cuando se utilizó tetrahidrofurano como disolvente.

La efectividad del agente intermediario  $ACl$  como agente clorante se puede correlacionar con el carácter electronegativo del grupo  $A$ , ya que cuanto más positivo se encuentre el átomo de cloro en un compuesto, más rápidamente será atacado por un centro nucleófilo. Aumentando la electronegatividad del grupo  $A$ , haremos que los intermedios sean más reactivos y como consecuencia, tendría que existir un paralelismo entre la actividad del intermedio y la fuerza del ácido del cual deriva. Atendiendo a estas consideraciones, se ordenan los siguientes compuestos en cuanto a su actividad como agente halogenantes.





## 2.5 MELAMINAS Y CLOROMELAMINAS

### Características generales de la melamina.

La melamina fue sintetizada en 1834 por Liebig<sup>71</sup>, a partir de tiocianato potásico con dos veces su peso de cloruro amónico. El producto de la reacción fue denominado “melam” por Liebig y realmente era en su mayor parte tiocianato de melamina con algo de melamina libre, alguna ammelina y otros productos. El compuesto libre se obtuvo por tratamiento cáustico<sup>71,72</sup> ó por extracción con agua caliente del producto de reacción<sup>73</sup>. Así mismo, aunque Liebig había considerado que el largo tratamiento del proceso causaba la degradación de la melamina, realmente la melamina se presenta como una sal de tiocianato<sup>72</sup>.

Desde 1940 la melamina se ha convertido en un importante comodín químico, principalmente por su utilidad en preparación de resinas.

La melamina, también denominada 2,4,6-triamino-1,3,5-triazina, es una sustancia que posee una solubilidad en agua de 3.2 g/l a 20 °C y un punto de fusión de 354 °C. Su estructura es la que se muestra en la Figura 2.5.1

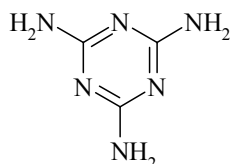


Figura 2.5.1. Estructura de la Melamina.

### Propiedades físicas y Síntesis.

#### Propiedades.

La melamina es un sólido con un alto punto de fusión, poco coloreado, que se puede obtener como cristales monoclinicos de agua<sup>74</sup>. Sublima a 300 °C a baja presión y funde con descomposición a 350 °C. La densidad del sólido es 1.573<sup>75</sup>. La

<sup>71</sup> Liebig J., Ann., 10, 17 (1834).

<sup>72</sup> Klason P., J. Prakt. Chem., (2), 33, 290 (1886).

<sup>73</sup> Volhard J., J. Prakt. Chem., (2), 9, 29 (1874).

<sup>74</sup> Hughes E., J. Am. Chem. Soc., 63, 1737 (1940).

<sup>75</sup> Knaggs I., Lonsdale K., Wood R. and Willians G., Proc. Roy. Soc. London, A 177, 140 (1940).

solubilidad de la melamina en agua es del 0.5% a 25 °C y del 5% a 90 °C<sup>76</sup>. La melamina es ligeramente soluble en alcohol e insoluble en el resto de los disolventes orgánicos. La melamina es una base débil de constante de disociación<sup>77</sup> de  $1.1 \times 10^{-9}$ .

El espectro UV de la melamina en disoluciones neutras muestra sólo una absorción de baja intensidad en la región de 280 a 340 nm.

#### Síntesis.

Preparación en el laboratorio. La síntesis a pequeña escala se puede dividir en dos categorías principales, la primera que engloba los métodos de formación de intermedios de cianamidas o dicianamidas, y el segundo que implica el reemplazo de sustituyentes sobre el anillo de s-triazina con amonio.

Preparación en la industria. También hay dos principales procesos comerciales para obtener la melamina, uno de ellos empieza la síntesis con diciandiamidas y el otro con urea.

#### Melamina. Reactividad.

La mayoría de las reacciones de la melamina se centran en el grupo  $-NH_2$ , grupo que funciona químicamente como un grupo amido más que como amino. Bajo condiciones drásticas, la alta estabilidad del anillo s-triazina de la melamina puede romperse, formándose guanidina, cianamidas, cianatos, y otros productos de degradación. Se ha demostrado que la melamina puede tautomerizar y sufrir reacciones en los átomos de nitrógeno del anillo dando isomelaminas como productos sustituidos.

#### Hidrólisis

Los grupos amino del anillo s-triazina pueden ser atacados por álcalis y ácidos bajo condiciones rigurosas. Sometida a ebullición en ácido nítrico diluido se hidroliza el grupo amino de la melamina en una serie de pasos consecutivos<sup>78</sup> produciendo simultáneamente ammelina, ammelida y ácido cianúrico. También se puede usar el ácido clorhídrico<sup>71</sup>, pero si utilizamos ácido nítrico concentrado ó sulfúrico a una temperatura de 150°C, el producto principal de hidrólisis es la ammelida<sup>79</sup>. El hidróxido sódico acuoso a 80-100° causa una hidrólisis lenta de la melamina a ammelina y ammelida; pero la hidrólisis se puede inhibir llevando a cabo la reacción bajo una pequeña presión de amoníaco.

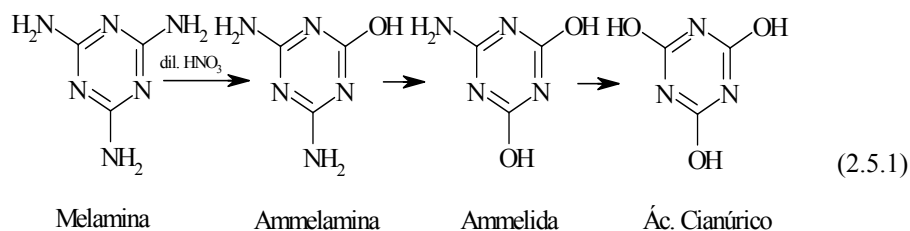
---

<sup>76</sup> Chapman R., Averell P. and Harris R., Ind. Eng. Chem., 35, 137 (1943).

<sup>77</sup> Dixon J., Woodberry N. and Costa G., J. Am. Chem. Soc., 69, 599 (1947).

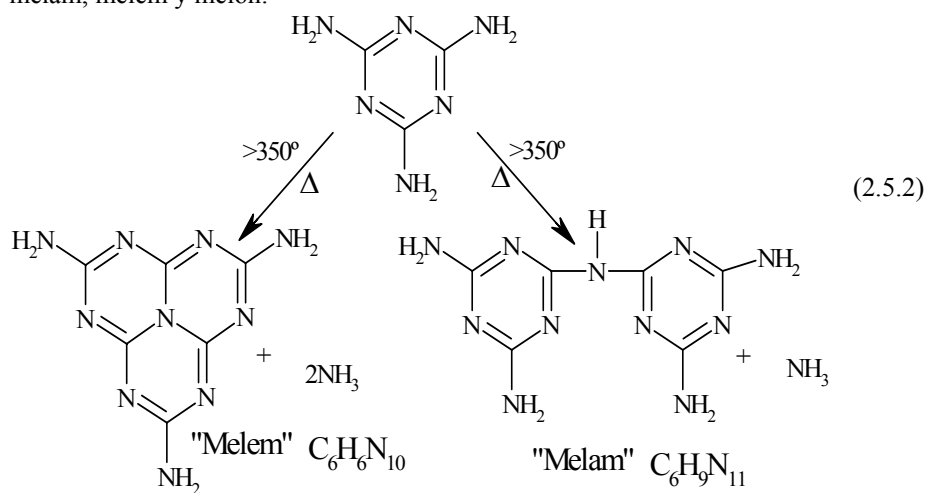
<sup>78</sup> Knapp F., Ann., 21, 239 (1837).

<sup>79</sup> Chenicek A., U.S. 2,299,069 a Pittsburg Plate Glass. (1942)



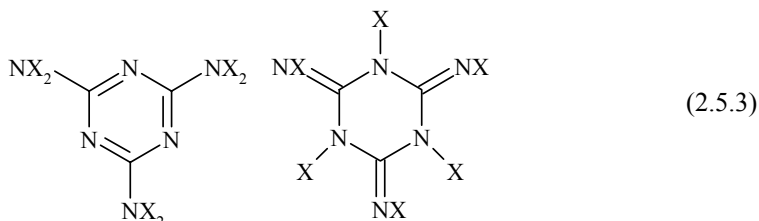
### Pirólisis

La melamina funde a 354°C. Si se calienta en ausencia de amoníaco se inhibe la reacción, ocurre una pérdida de amoníaco y se obtienen los productos melam, melem y melon.

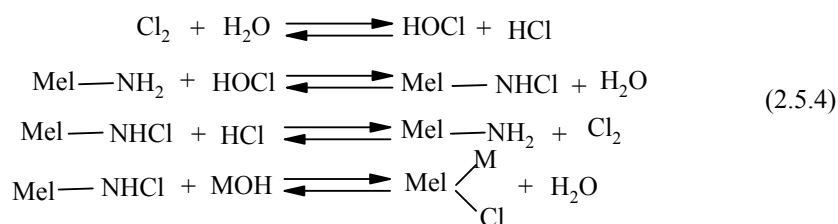


### Halogenación.

La halogenación de la melamina se puede llevar a cabo normalmente bajo una gran variedad de condiciones produciéndose productos que contienen de uno a seis átomos de halógeno cuya estructura puede ser tanto la dihaloamino, -NX<sub>2</sub>, o haloimino-haloamino, -NHX ↔ =NX, o incluso una mezcla de ambas estructuras. Las estructuras se muestran en la Figura (2.5.3).



Normalmente se expresa el grado de halogenación de los productos obtenidos de la melamina en términos de tanto por ciento de halógeno activo. Durante la cloración de la melamina en disolución acuosa, se producen las siguientes reacciones<sup>80</sup> donde Mel-NH<sub>2</sub> = melamina y M = álcali metálico:



En disolución acuosa se produce el producto halogenado incompleto, aunqu existan bases fuertes en el medio o no<sup>80, 81, 82</sup>. El ácido hipocloroso se libera en la primera reacción de (2.5.4) y reacciona con una porción de melamina, formando un hidrocioruro resistente a la halogenación. Si tenemos exceso de ácido clorhídrico, puede obtenerse el compuesto completamente halogenado, y según la tercera reacción de (2.5.4) pasaría se destruiría el producto halogenado. La presencia de una base fuerte para neutralizar el producto ácido formado produce la formación de sales, tal y como se muestra en la cuarta reacción de (2.5.4). Así el tratamiento de la melamina en medio acuoso con cloro<sup>81</sup> gas a 0-10° durante cuatro horas, ó a 25° durante<sup>80</sup> dos horas, da un sólido blanco que contiene sobre un 73% de cloro activo teórico (dicloromelamina), que es estable en agua durante algunos meses y soluble en disoluciones alcalinas, acetnilacetona y acetato de etilo. Con carbonato sódico o hidróxido cálcico, el producto presenta un color amarillo-naranja, conteniendo sólo un 88.5% de cloro activo. Se obtuvieron resultados similares con el bromo o yodo<sup>82</sup>. Para la cloración, se utiliza el hipoclorito sódico con exceso de ácido acético, o acetato sódico y cloro. Algunos de los compuestos halogenados típicos de la melamina sintetizados se muestran en la Tabla 2.5.1 junto al porcentaje de halógeno activo .

<sup>80</sup> Muscat I. and Chenicek A., U.S.2, 184, 883 to Pittsburgh Plate Glass Co. (1939)

<sup>81</sup> Muuscat I. and Chenicek A., U.S. 2, 184, 886 to Pittsburgh Plate Glass Co. (1939)

<sup>82</sup> Muuscat I. and Chenicek A., U.S. 2, 184, 888 to Pittsburgh Plate Glass Co. (1939)

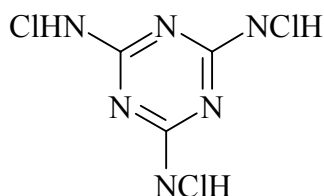
Tabla 2.5.1 Melaminas Halogenadas	
Melaminas halogenadas	% Halog. Activo
Cloromelamina	44.2 <sup>83</sup>
Dicloromelamina	72.8 <sup>83,80,81</sup>
Tricloromelamina	93 <sup>83,80,81</sup>
Hexacloromelamina	128 <sup>79</sup>

### Tricloromelamina.

#### Propiedades y Estabilidad de la Tricloromelamina.

La tricloromelamina ( $N^2, N^4, N^6$ -tricloruro-2,4,6-triamino-1,3,5-triazina o TCM) es un efectivo agente clorante, usado en medicina y en la industria del caucho. Sin embargo, comparándolo con otros agentes clorantes tales como CAT, BAT, NBS, NCS etc. no ha sido muy utilizado en estudios cinéticos y mecanicistas de cloración de aminas aromáticas.

La tricloromelamina es un sólido de punto de fusión mayor de 300 °C y cuya estructura es la que se muestra en la Figura 2.5.2



**Figura 2.5.2.** Estructura de la tricloromelamina.

En los trabajos realizados por Radhakrishnamurti y Panigrahi<sup>84</sup> se estudia la cinética de la cloración de anilina por la TCM en disolución de ácido acético acuoso en un rango de temperaturas de 30°C-45°C y composición del disolvente entre un 1% y un 100% de ácido acético. Los órdenes de reacción en concentración de sustrato, concentración de oxidante y concentración de ácido y el efecto de sales como el KCl y la melamina se evaluaron en ácido acético al 50%, 90% y 100%. Los resultados muestran una notable dependencia del agente clorante sobre la naturaleza del disolvente.

<sup>83</sup> Arsem W., U. S., 2,472,361 (1949).

<sup>84</sup> P. S. Radhakrishnamurti and J. C. Panigrahi., Ind. J. Chem. 28<sup>a</sup>, pp 124-128. (1989).

En ácido acético al 50% en presencia de ácido perclórico la desaparición de TCM se siguió durante al menos un 60 a 75% de la reacción. En este medio la reacción siguió una cinética de pseudo-segundo orden, lo cual puede deberse a la existencia de algunos equilibrios de competencia. La reacción fue independiente de la concentración de protones.

En ácido acético al 90% en presencia de  $\text{HClO}_4$ , la desaparición de TCM se siguió hasta un 75%; en este medio la reacción sigue una cinética de pseudo-primer orden.

En ácido acético 100% y en presencia de  $\text{HClO}_4$ , la constante de velocidad de pseudo-primer orden decrece con el incremento de la concentración de TCM inicial.

En los trabajos de Kondo y Ohira<sup>85</sup> se estudia la oxidación de alcoholes con la TCM estudiando el uso de esta molécula como un agente clorante. Sin embargo, existe muy poca información sobre el uso de la TCM en la síntesis orgánica. Estos autores estudian la oxidación de alcoholes a los correspondientes compuestos carbonílicos y la lactonización oxidativa de dioles con TCM.

---

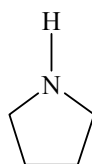
<sup>85</sup> Shuji Kondo, Mari Oshira, Shinya kawasoe, Hideo Kunisada, and Yasuo Yuki. J. Org. Chem., 58, 5003. (1993)

## 2.6 PIRROLIDINA Y PIRROLIDONA.

### PIRROLIDINA.

La pirrolidina (azaciclopentano) es un heterociclo de cinco miembros de fórmula química  $C_4H_9N$  peso molecular 71.12gr/mol.

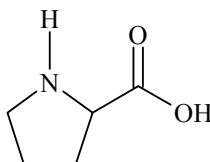
La pirrolidina es un líquido fumante incoloro aunque en ocasiones presenta cierto tono amarillo pálido, de olor fuerte y desagradable similar a otras aminas alifáticas, es fácilmente inflamable y nocivo por inhalación y por ingestión. Es una base fuerte soluble en agua con las propiedades habituales de una amina secundaria. Punto de ebullición de 87-88 °C y punto de fusión de -60 °C.



La pirrolidina se suele sintetizar básicamente a partir de la hidrogenación catalítica del pirrol y se suelen utilizar en la fabricación de medicamentos<sup>86</sup>, pesticidas, acelerantes de la vulcanización, resinas epoxy, tintes textiles<sup>87</sup> y condimentos del tabaco.

Scully et al<sup>88</sup>. Midieron y cuantificaron la presencia de la pirrolidina junto con otras aminas volátiles que son componentes habituales de las aguas residuales (isobutilamina, 2-metilbutilamina, isoamilamina, piperidina y pirrolidina). Estas aminas pueden originarse por descarboxilación bioquímica de aminoácidos esenciales catalizada por la coenzima piridoxamina 5'-fosfato, originándose la pirrolidina a partir de la prolina por descarboxilación de esta.

Prolina, su nombre completo es el “ácido (S)-Pirrolidina-2-carboxílico” su fórmula química es  $C_5H_9NO_2$ , y su estructura es similar:



<sup>86</sup> B. B. Brown; J. Swidinsky. Patent No. 3691197 US (1972)

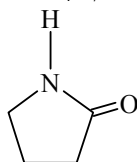
<sup>87</sup> Dahlen, Miles A. Patent No. 2021911 US (1935)

<sup>88</sup> F. E. Scully, G. D. Howell, H. H. Penn, Environ. Sci. Technol., 22, 1186, (1988)

La L-Prolina es uno de los veinte aminoácidos (antiguamente, a la prolina se le llamaba engañosamente imino ácidos) se usa por los organismos vivos como constructor de estructuras de proteínas (llamándose con el sobre nombre de amino ácidos proteínogénicos).

### PIRROLIDONA.

La 2-pirrolidona es una sustancia orgánica, concretamente una amida cíclica o lactama, de fórmula molecular  $C_4H_7NO$  y estructura:



En condiciones normales, es un líquido de color amarillo claro, de densidad  $1,115 \text{ g/cm}^3$  a  $25^\circ\text{C}$ . Su punto de fusión es  $23\text{-}24^\circ\text{C}$ <sup>89</sup>, y el de ebullición es  $245^\circ\text{C}$ <sup>90</sup> a una presión de 760 atm.

Es un líquido soluble tanto en disolventes orgánicos como inorgánicos, como pueden ser: agua, etanol, éter, cloroformo, benceno, acetato de etilo y sulfuro de carbono.

Es un compuesto que se hidroliza fácilmente a ácido 4-aminobutanoico. El mecanismo de hidrólisis ha sido exhaustivamente estudiado mediante el método cinético de exceso de acidez y otros<sup>91</sup>.

Su principal aplicación consiste en la obtención de N-vinilpirrolidona por reacción con etino, aunque también se utiliza como plastificante y agente de coalescencia para látex acrílicos en pulimentos para pisos. Es también un disolvente para polímeros, insecticidas, alcoholes polihidroxílicos, azúcar, yodo y tintas especiales.

El espectro de la 2-pirrolidona es bastante sencillo. Presenta un máximo a 190 nm en agua. Este máximo se desplaza ligeramente si el disolvente utilizado se cambia por ciclohexano a 185 nm<sup>92</sup>.

---

<sup>89</sup> N. Khoukhi, Tetrahedron, 43/8, 1811 (1987).

<sup>90</sup> Calculado usando ACD (advanced chemistry development) Software Solaris V4.67.

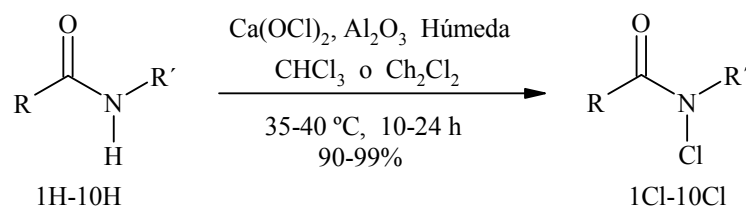
<sup>91</sup> Robin A. Cox, Can. J. Chem., 76, 649 (1998).

<sup>92</sup> Eigil B. Nielsen, John A. Schellman: The Journal of Physical Chem., 71, 2297 (1967).



Se han realizado asimismo algunos estudios encaminados al uso de la 2-pirrolidona como disolvente. Así, se han caracterizado sus propiedades ácido-base como disolvente, comparándola con otros dos disolventes más conocidos como el agua y la N-metilpirrolidona<sup>93</sup>. Se determinó el pK<sub>a</sub> de algunos ácidos y bases comunes en los tres disolventes, llegando a un comportamiento más o menos similar en los tres, aunque los valores de pK<sub>a</sub> obtenidos para la pirrolidona como disolvente eran mayores que los correspondientes en agua.

Larionov, kozhushkov y de Meijeire<sup>94</sup>, describen en su trabajo una forma de sintetizar N-cloraciones de amidas y carbamatos y lactamas con hipoclorito cálcico sobre alúmina húmeda.



Este es el esquema de la reacción donde se puede observar la cloración producida en 10 compuestos numerados del 1 al 10 donde entre ellos se encuentra pirrolidina.

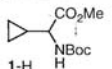
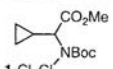
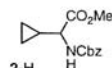
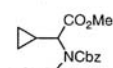
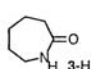
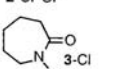
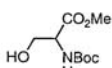
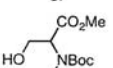
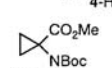
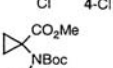
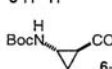
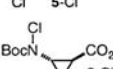
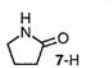
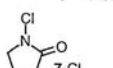
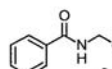
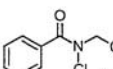
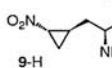
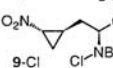
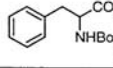
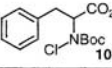
La síntesis de la cloro pirrolidina (1-Cloro-pirrolidin-2-ona, 7Cl), se realiza agitando en un baño a 40 °C, una disolución de 35,25 mmol de la pirrolidina, 30 g de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ligeramente humedecida, en un balón con diclorometano. Cuando esta disolución está termostatazada (10-15 min.) se añaden 70.50 mmol de hipoclorito calcico, se agito la disolución de 10-24 h hasta que transcurriera la reacción..

El sólido (alúmina) se eliminó por filtración y lo filtrado se seco en un rotavapor hasta obtener la deseada N-Cloro-pirrolidona, en un porcentaje de pureza de 98%.

<sup>93</sup> J. L. Mouton, C. Sinicki: *Electrochemical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 48, 285 (1973).

<sup>94</sup> O. V. Larionov, S.I. Kozhushkov, A. de Meijere. *Practical synthesis procedures*, 12, 1916-1919 (2003)

**Table 1** N-Chlorination of Amides, Carbamates, and Lactams with Calcium Hypochlorite on Moist Alumina

Entry	Starting Material	Product	Reaction Time (h)	Yield (%)
1	 1-H	 1-Cl	14	99
2	 2-H	 2-Cl	12	96
3	 3-H	 3-Cl	10	95
4	 4-H	 4-Cl	20	93
5	 5-H	 5-Cl	24	90
6	 6-H	 6-Cl	10	97
7	 7-H	 7-Cl	12	98
8	 8-H	 8-Cl	18	98
9	 9-H	 9-Cl	18	97
10*	 10-H	 10-Cl	22	99

\* The reaction was carried out in dichloromethane at 35 °C.

## Halogenación

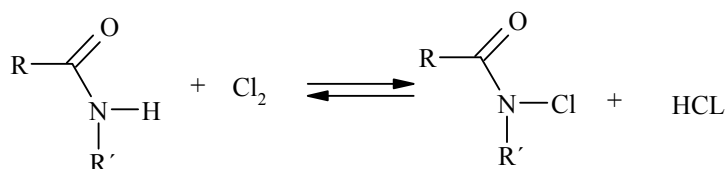
Tanto los halógenos moleculares (excepto flúor) como los hipohalitos se comportan como agentes halogenantes iónicos de amidas primarias y secundarias<sup>95</sup>. El producto usual es la N-haloamida, aunque en unos pocos casos se obtienen los derivados sustituidos en el carbono. Esto puede estar asociado con la inestabilidad de las N-haloamidas y su descomposición en disoluciones ácidas dando el halógeno “positivo”, que puede después atacar otras partes de la molécula. Por supuesto, las N-haloamidas también se descomponen rápidamente en disoluciones básicas. Con los derivados de amidas primarias ocurre la degradación obteniendo la amina con un

<sup>95</sup> Brian C. Challis, Judith A. Challis: “The Chemistry of Amides”, editado por J. Zabicky, Interscience, 1970.

carbono menos (degradación de Hofmann), y con las amidas secundarias, la hidrólisis directa regenera la amida.

El flúor molecular también reacciona con las amidas, pero es un proceso a través de radicales libres en el que se obtiene una mezcla de especies C- y N-sustituidas.

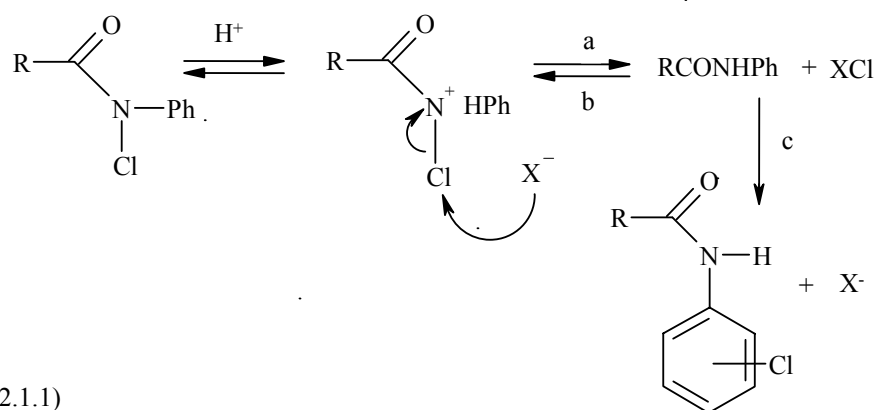
Las amidas primarias y secundarias reaccionan con  $I_2$ ,  $Br_2$  y  $Cl_2$  para dar N-haloamidas. Las condiciones de reacción no son críticas, pero, como ya se mencionó, ácidos y bases fuertes provocan la descomposición. La reacción global, de hecho, es reversible y la posición del equilibrio depende del disolvente: disolventes altamente polares (ejemplo: agua) favorecen la formación de la N-haloamida.



(R = H, alquil, aril, etc.)

El mecanismo no ha sido aún investigado, aunque algunas investigaciones (pero no todas) apuntan a una sustitución inicial del átomo de O seguido de una adaptación del O al N como los reactivos acilantes orgánicos. Se sabe a partir de medidas de espectroscopia IR, por ejemplo, que las amidas terciarias forman un complejo por el O con el  $I_2$ .

La reacción inversa, la hidrólisis de N-haloamidas, ha sido estudiada cinéticamente en conexión con el reajuste de Orton de las N-cloroacetanilidas, la cual está catalizada por ácidos HX con constantes de velocidad proporcionales a  $[\text{HX}]^2$ . Esto, junto con otras observaciones, ha sido interpretado como evidencia de un proceso controlado por el ataque nucleófilo del anión haluro ( $X^-$ ) en el sustrato N-protonado (paso a) seguido de una rápida halogenación intermolecular (paso c) del núcleo aromático (2.6.1).

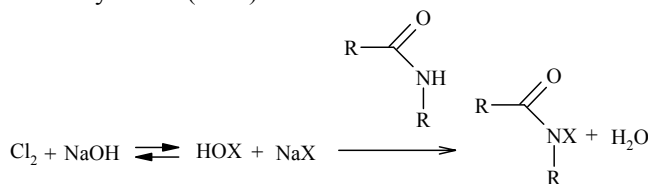


El punto importante que nos interesa es que, según el principio de reversibilidad microscópica, la halogenación molecular de acetanilidas (paso B) tiene entonces que transcurrir vía directa por la sustitución del átomo de N (por XCl). Esto es, por supuesto, opuesto a las conclusiones previas y requiere por tanto explicación.

Primero, es posible que los halógenos moleculares sean suficientemente reactivos para atacar al átomo de N directamente. Segundo, el reajuste de Orton transcurriría a través del intermedio O-protonado más que por el ácido conjugado N-protonado, con lo cual los argumentos anteriores se invalidan.

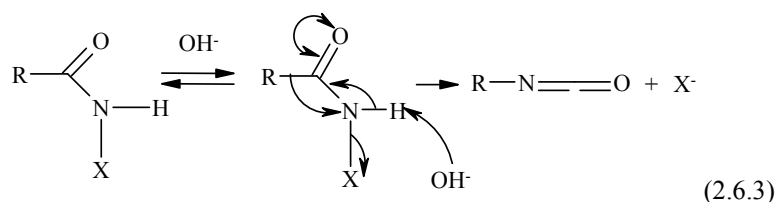
La C-halogenación compite con la formación de N-haloamidas particularmente cuando hay sustituyentes aromáticos, tal como se puede ver en el reajuste de Orton discutido arriba.

Son preferibles a los halógenos moleculares para preparar N-haloamidas ya que así la C-halogenación ya no es un problema. Los ácidos hipohalosos se forman generalmente “in situ” añadiendo una cantidad equimolar de NaOH a una mezcla de halógeno molecular y amida (2.6.2).

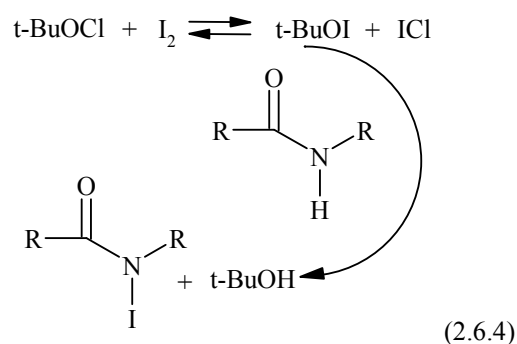


(2.1.2)

El tratamiento de amidas primarias halogenadas (RCONHX) con más álcali conduce a la eliminación conocida como degradación de Hofmann ecuación (2.6.3).



Los ésteres de ácidos hipohalosos (por ejemplo, *t*-BuOX) también sirven para la N-halogenación de amidas primarias y secundarias. La mezcla generalmente consiste en *t*-butilhipoclorito y halógeno molecular con la amida en  $\text{CCl}_4$ . Como el monocloruro de halógeno (ICl, BrCl) es inerte en estas condiciones, se ha sugerido, y probado, que el reactivo es el *t*-butilhipohalito formado “in situ” ecuación (2.6.4).



Existen unos cuantos estudios acerca de la síntesis de la N-cloro-2-pirrolidona, haciendo uso de dos de los métodos mencionados anteriormente: con el halógeno molecular y con el éster del ácido hipocloroso (*t*-BuOCl)

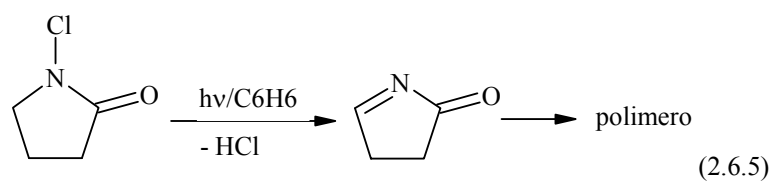
En la síntesis de la N-cloro-2-pirrolidona mediante el uso del halógeno molecular<sup>96</sup>, el rendimiento de la reacción es del 100% (aunque no se indica ninguna referencia del procedimiento utilizado en la preparación). En cuanto al uso del éster *t*-BuOCl, existen más referencias<sup>97, 98</sup> donde se indica el método a seguir en la síntesis: básicamente, se sigue el esquema indicado en la ecuación (2.6.4).

<sup>96</sup> J. Lessard, Y. Couture, M. Mondon, D. Touchard, *Canadian Journal of Chemistry*, 62, 105 (1984).

<sup>97</sup> X. T. Phan, P. J. Shannon, *Journal of Organic Chemistry*, 48, 5164 (1983).

<sup>98</sup> D. H. R. Barton, A. L. J. Beckwith, A. Goosen, *Journal of the Chemical Society*, vol. I, 181 (1965).

Una reacción curiosa de los derivados halogenados de las pirrolidonas es la deshidrohalogénción fofolítica<sup>99</sup>, así el derivado clorado de la pirrolidina reacciona con radiación lumínica para dar un polímero esquema (2.6.5). Estos productos se creen que son el resultado de la polimerización de intermediarios de acil iminas derivados de la deshidrocloración de N-cloro amidas<sup>100</sup>.



---

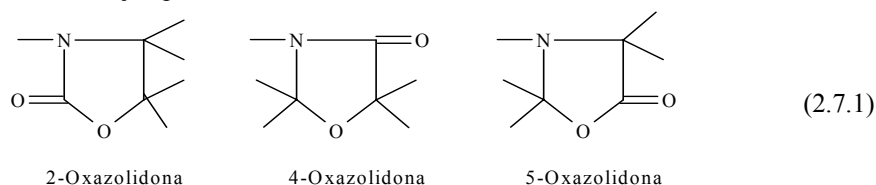
<sup>99</sup> X.T. Phan, P.J. Shnnon; *J. Org. Chem.*, 48, 5164-5170, (1983).

<sup>100</sup> R.S. Neale, N.L. Marcus and R.G. Schepers, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 3051 (1966).

## 2.7 OXAZOLIDONAS

### Oxazolidonas.

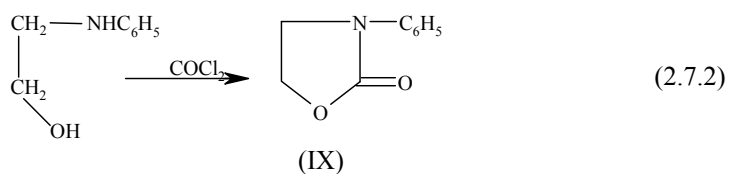
Existen tres posibles tipos de oxazolidonas, tal y como se muestra en 2.7.1, y se conocen ejemplos de todos ellos.



### 2-Oxazolidonas.

#### Síntesis.

A partir de derivados de  $\beta$ -aminoalcoholes y ácidos carboxílicos. La reacción de  $\beta$ -anilinoetanol con fosgeno genera 3-fenil-2-oxazolidona (IX)<sup>101</sup>. La 2-Oxazolidona así mismo se puede obtener a partir de etanolamina y fosgeno in cloroformo, utilizando carbonato de plomo como agente neutralizante<sup>102</sup>. El tiosfosgeno genera la 2-oxazolidinona<sup>103</sup>.



Una técnica alternativa sería la utilización de dialquil carbonatos en presencia de un catalizador básico<sup>104</sup>. El disulfuro de carbono en alcohol convierte la difeniletanolamina en 2-oxazolidinona (X)<sup>105</sup>.

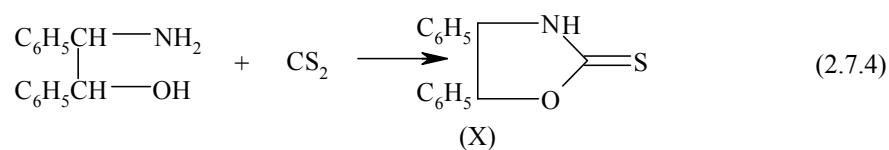
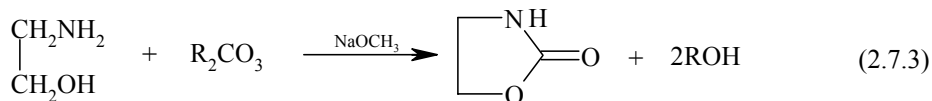
<sup>101</sup> Otto, J. prakt. Chem. [2] 44, 17 (1890); ver Newman and Kutner, J. Am. Chem. Soc., 73, 4199 (1951), para una evaluación crítica de este método.

<sup>102</sup> Frankel and Cornelius, Ber., 51, 1662 (1918).

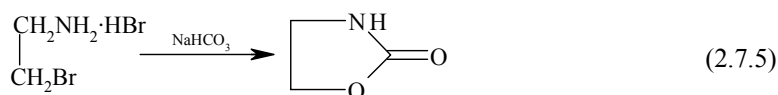
<sup>103</sup> Sergeev and Ivanova, J. Gen. Chem. (U.S.S.R.) 7, 1390 (1937) [C.A., 32, 2534 (1938)].

<sup>104</sup> U.S. pat. 2,399,188 (1946).

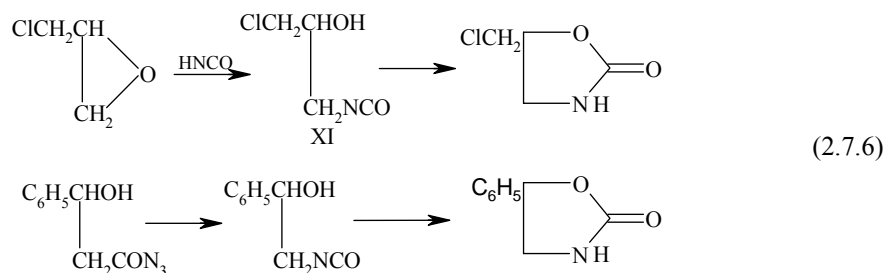
<sup>105</sup> Söderbaum, Ber., 28, 1212 (1895).



A partir de  $\beta$ -Bromoetilamina. La 2-oxazolidona fue inicialmente preparada por la acción de carbonato de plata, o incluso mejor bicarbonato sódico<sup>106, 107</sup>, sobre el hidrobromuro de la  $\beta$ -bromoetilamina.



A partir de  $\beta$ -Hidroxietil Isocionatos. La preparación de 5-clorometil-2-oxazolidona a partir de epíclorohidrinas y cianato potásico<sup>108</sup> es el primer método conocido para la síntesis de oxazolidonas. El proceso transcurre probablemente a través del isocianato (XI) y se puede correlacionar con la preparación de 2-oxazolidonas a través de la degradación de Curtius de  $\beta$ -hidroxiamidas, que implica un intermedio similar<sup>109, 110</sup>.



<sup>106</sup> Gabriel and Eschenbach, Ber., 24, 3218 (1891).

<sup>107</sup> Gabriel, Ber., 38, 2410 (1905).

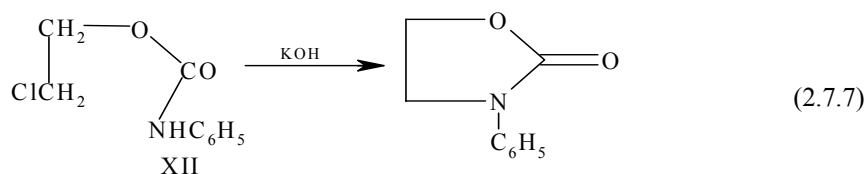
<sup>108</sup> Thomsem, Ber., 11, 2136 (1878).

<sup>109</sup> Ger. Pat. 220, 852 (1908).

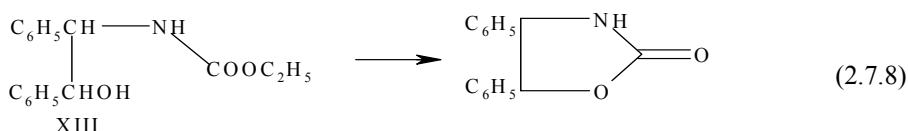
<sup>110</sup> Baltzly and Buck, J. Am. Chem. Soc., 62, 161 (1940); Newman and Kutner, ibid., 73, 4199 (1951).



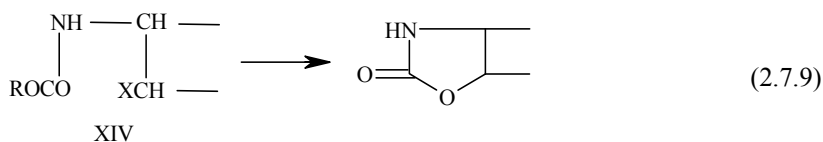
A partir de  $\beta$ -halogenoalquil carbamatos. Nemirowsky<sup>111</sup> obtuvo 3-fenil-2-oxazolidona a partir de  $\beta$ -cloroetilfenilcarbamato (XII) por calentamiento con una disolución de hidróxido potásico. Una serie de 2-oxazolidonas se han sintetizado de esta forma<sup>112</sup>. Una disolución de hidróxido sódico (5-15%) produce la ciclación.



Por pirólisis de  $\beta$ -hidroxialquiluretanos y Ureas. Los uretanos (XIII) al calentarlos alrededor de los 275 °C producen 4,5-difenil-2-oxazolidona.



La 2-Oxazolidona se puede preparar por destilación de etil  $\beta$ -hidroxiethylcarbamato<sup>113</sup>. La  $\beta$ -Hidroxiethylurea también da 2-oxazolidona por destilación a 21 mm<sup>113</sup>. Los derivados N-carbalcoxi de aminas  $\beta$ -halogenadas (XIV) también producen oxazolidonas por pirólisis<sup>114</sup>.



*Síntesis Miscelánea.* El ácido 4-fenil-2-oxazolidona-4-carboxílico amida (XV) se obtiene a partir de  $\omega$ -acetoxiacetofenona, cianuro potásico y carbonato amónico<sup>115</sup>.

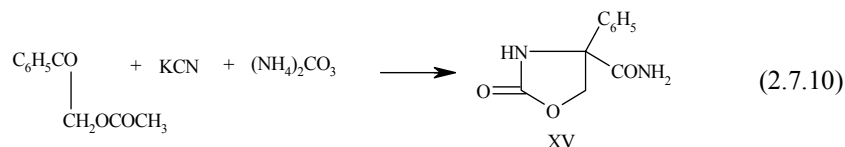
<sup>111</sup> Nemirowsky, J. prakt. Chem., [2] 31, 175 (1885); McKay and Braum, J. Org. Chem., 16, 1829 (1951)

<sup>112</sup> Adams and Segur, J. Am. Chem. Soc., 45, 785 (1923).

<sup>113</sup> Franchimount and Lublin, Rec. trav. chim., 21, 47 (1902).

<sup>114</sup> Katchalski and ben Ishai, J. Org. Chem., 15, 1067 (1950).

<sup>115</sup> Craig and Henze, J. Org. Chem., 10, 2 (1945).

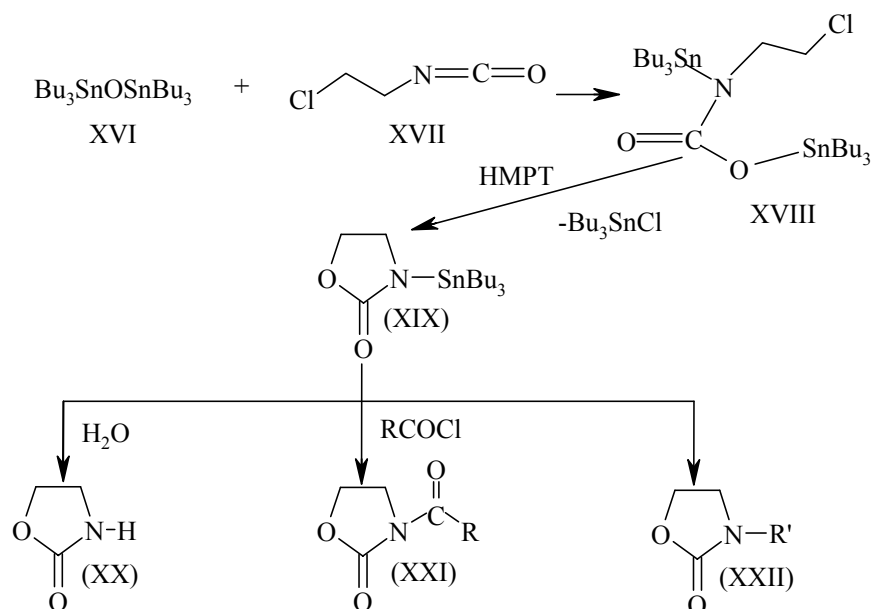


Se produce también la formación de 3-acil-2-oxazolidonas a partir del correspondiente 2-amino compuesto por medio de una hidrólisis ácida suave.

La reacción que ocurre entre  $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$  (XVI) y 2-cloroetil isocianato (XVII) en presencia de triamida hexametilfosfórico (HMPT) produce N-tributilestanil-2-oxazolidona (XIX)<sup>116</sup>. La aparición de una banda a  $1770 \text{ cm}^{-1}$  en el espectro IR confirma la formación de este compuesto. El compuesto (XIX) es tan reactivo, que se hidroliza rápidamente, produciéndose cuantitativamente la 2-oxazolidona (XX), que muestra una banda en el IR a  $1720 \text{ cm}^{-1}$  debida al enlace  $\text{C}=\text{O}$ . Si se consigue hacer reaccionar (XIX) con cantidades equimoleculares de cloruros de acilo, la reacción se completará a temperatura ambiente y en aproximadamente unos 10 minutos, formándose los correspondientes N-acil-2-oxazolidonas, (XXI) y (XXII), en altos rendimientos (86-100%). Los productos obtenidos se pueden aislar por cromatografía.

El uso de HMPT es esencial, puesto que sino la ciclación no se produciría fácilmente, obteniéndose rendimientos del 5%. El rol importante del HMPT se puede explicar por su coordinación con el Sn en (XVIII), lo que aumenta la basicidad del átomo de oxígeno adyacente al Sn y acelera la alquilación intramolecular.

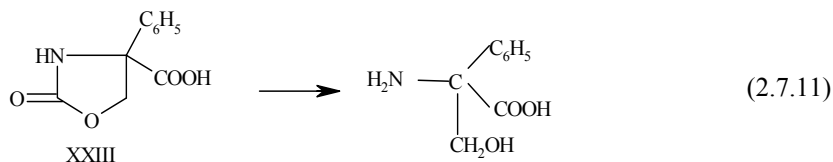
<sup>116</sup> Shibata, I., Baba, A., Matsuda, H., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1703 (1986).



### Propiedades y reacciones.

La mayoría de las 2-oxazolidonas son sólidos de puntos de fusión relativamente bajos. La 2-oxazolidona hierve a unos 200 °C a 21mm<sup>117</sup>. Bajo condiciones normales, las 2-oxazolidonas no forman sales ni con ácidos ni bases. La 5-clorometil-2-oxazolidona calentada a 180 °C con anhídrido acético produce el N-acetil derivado<sup>108</sup>.

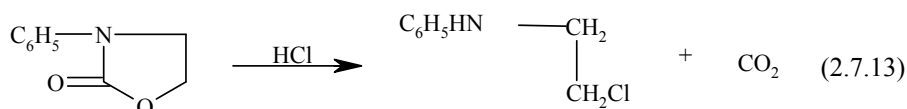
Las 2-oxazolidonas son uretanos cíclicos, bastante estables a la hidrólisis ácida ó alcalina. La 5-Clorometil-2-oxazolidona no se ve afectada por agua a 150 °C. El aminoácido 4-fenil-2-oxazolidona-4-carboxílico amida (XV) se hidroliza en ácido clorhídrico caliente 6 N al ácido oxazolidonacarboxílico (XXIII); calentamientos más largos producen la  $\alpha$ -fenilserina<sup>115</sup>.



<sup>117</sup> Knorr and Rössler, Ber., 36, 1281 (1903).

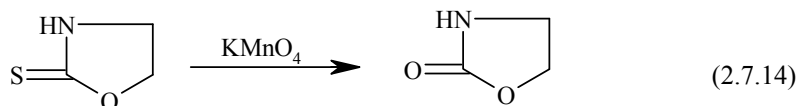
## Oxazolidonas

La 3-fenil-2-oxazolidona con ácido clorhídrico a 170 °C produce dióxido de carbono e hidroccloruro de β-cloroetilánilina<sup>111</sup>.

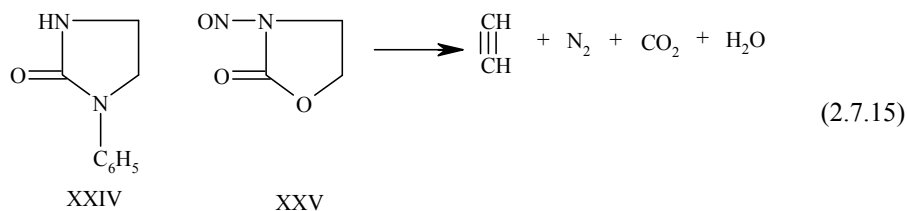


Algunas 3-aryl-2-oxazolidonas se han hidrolizado por calentamiento con hidróxido sódico al 20%, para dar anilinoetanolés, ArNHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH<sup>112</sup>.

La preparación de la 2-oxazolidona a partir de la 2-tiona por oxidación con permanganato refleja la estabilidad del anillo a este reactivo<sup>102</sup>. El ácido carboxílico (XXIII) puede ser reconvertido a amida por sucesivos tratamientos con cloruro de tionilo y amoníaco<sup>115</sup>.



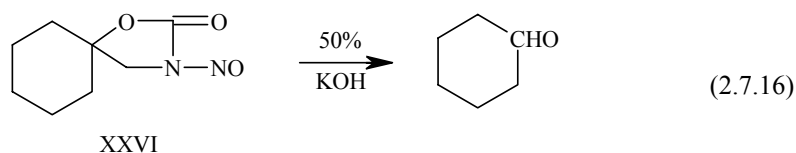
La 2-oxazolidona calentada con anilina da una imidazolidona (XXIV)<sup>106</sup>. Con ácido nítrico se obtiene un N-nitroso compuesto (XXV) el cual arde cuando se trata con un álcali fuerte y se descompone con hidróxido sódico diluido a acetileno, nítrógeno, dióxido de carbono, y agua<sup>107</sup>.



Con el espirano (XXVI), donde la formación de un acetileno no es posible, el producto es el hexahidrobenzaldehído<sup>118</sup>. La reacción compleja entre 3-nitroso-2-oxazolidona y benzilamina ha sido muy estudiada<sup>119</sup>.

<sup>118</sup> Newman, J. Am. Chem. Soc., 71, 378 (1949).

<sup>119</sup> Cockburn and McKay, J. Org. Chem., 18, 316 (1953).



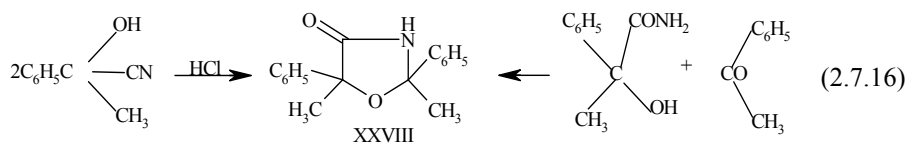
Las 2-oxazolidonas y 2-oxazolidinaciones son sustancias potencialmente tautoméricas: podemos indicar como dato interesante que el espectro infrarrojo de la 2-oxazolidinación indica que la forma tior (XXVII)<sup>120</sup> no está presente.



En un trabajo reciente<sup>121</sup> sobre la síntesis de N-(2-hidroximetil) succinimida, se utiliza la 2-oxazolidona como reactivo junto con el anhídrido succínico, obteniéndose un 80% de rendimiento.

#### 4-Oxazolidonas.

Staudinger y Ruzicka<sup>122</sup> condensaron la amida del ácido hidratópico, con acetofenona por medio de ácido clorhídrico concentrado frío, obteniéndose un producto que formulan como 2,5-difenil-2,5-dimetil-4-oxazolidona (XXVIII). El mismo producto se forma a partir de las acetofenocianohidrinias y ácido clorhídrico concentrado.



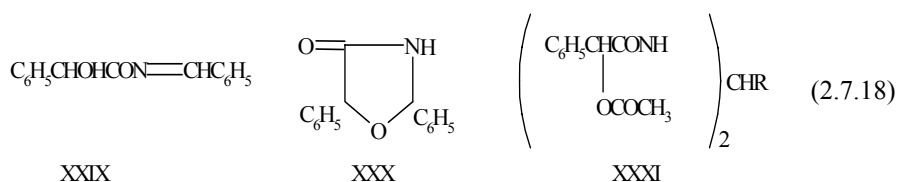
Una sustancia de naturaleza similar se ha obtenido previamente a partir de mandelonitrilo con ácido clorhídrico concentrado o por calentamiento de

<sup>120</sup> Ettlíngler, J. Am.Chem. Soc., 72, 4699 (1950).

<sup>121</sup> Pitkänen, M., Pitkänen, I., Erikson, H-E. and Autio, I., Tetrahedron, 44, No 1, 261 (1988).

<sup>122</sup> Staudinger y Ruzicka, Ann., 380, 282 (1911).

mandelamida con benzaldehído<sup>123</sup>; la misma sustancia y otras análogas se han obtenido como productos secundarios en la síntesis de oxazoles de Fisher. Michael y Jeanpretre<sup>123</sup> formularon esta sustancia como benzalmandelamida (XXIX), rechazando la fórmula de la oxazolidona (XXX) porque el producto proporciona un derivado acetilo y no se podría convertir en un N-nitroso compuesto. Ninguna de estas indicaciones tienen mucho peso. En favor de la fórmula de la oxazolidona, preferida por Staudinger y Ruzicka, está el hecho de que la sustancia es soluble sin descomposición en álcali, y el hecho de que solamente las  $\alpha$ -hidroxiamidas, de entre las amidas en general, aparece para dar productos de condensación 1:1 con aldehídos. Si, por ejemplo, el grupo hidroxilo es acetilado, el producto (XXXI) resulta de dos moléculas de la amida y una de aldehído.



Parece que, en general, los productos de condensación de  $\alpha$ -hidroxiamidas y compuestos carbonílicos son 4-oxazolidonas, aunque no se debe excluir el tautomerismo de cadena-anillo de esta clase de compuestos. La condensación requiere normalmente un catalizador ácido. Las 4-oxazolidonas son sólidos cristalinos que tienden a ser poco solubles. Se pueden hidrolizar en ácido diluido caliente<sup>124</sup> ó, a veces, en agua bajo presión<sup>125</sup> a una  $\alpha$ -hidroxiamida y a un compuesto carbonílico. Se pueden también acetilar, aunque no se conoce la estructura de los acetil derivados.

### 5-Oxazolidonas.

La acción de cloruros de acilo bajo condiciones anhidras sobre sales de N-bencilidenglicina<sup>126, 127</sup> produce compuestos considerados por Bergmann como 3-acil-2-fenil-5-oxazolidonas (XXXII). Estos compuestos se hidrolizan rápidamente en agua a acilglicinas y benzaldehído. Una formulación alternativa como anhídrido (XXXIII) apenas se consideró. Un compuesto similar se obtuvo a partir de  $\alpha$ -etoxietilidenaminoacetato potásico y cloruro de acetilo. Esto produjo acetato de etilo y acetilglicina (sin glicina libre) por hidrólisis en medio ácido o débilmente alcalino

<sup>123</sup> Michael and Jeanpretre, Ber., 25, 1682 (1892).

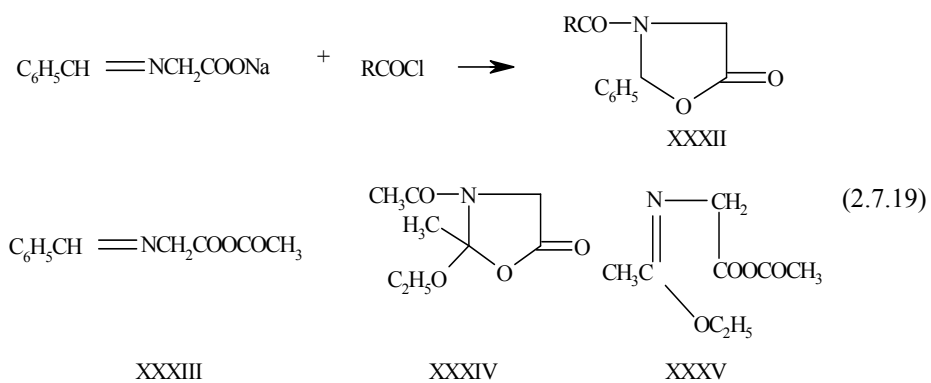
<sup>124</sup> Fischer, Dangschat, and Stettiner, Ber., 65, 1032 (1932).

<sup>125</sup> Fisher, Ver., 29, 205 (1896).

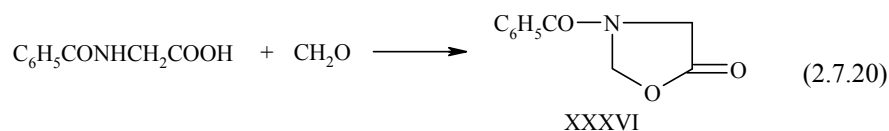
<sup>126</sup> Scheibler and Baumgarten, Ber., 55, 1372 (1922).

<sup>127</sup> Bergmann, Enzlin, and Zervas, Ber., 58, 1034 (1925).

y además acetilglicina por calentamiento con etanol. La estructura de anhídrido (XXXV) es de este modo improbable, y se confirma la estructura de la oxazolidona (XXXIV).



La 5-oxazolidona es un sólido cristalino, bastante estable al calor<sup>128</sup>. Excepto su hidrólisis y alcoholisis, sus características químicas todavía no están muy estudiadas. Otro miembro de la familia, el 3-benzoil-5-oxazolidona (XXXVI), se puede preparar a partir de ácido hipúrico y paraformaldehído en ácido sulfúrico concentrado<sup>129</sup>.



<sup>128</sup> Frankel and Cornelius, Ber., 51, 1662 (1918).

<sup>129</sup> Ger. Pat. 148, 669 (1903).

## 2.8 N-HALO-2-OXAZOLIDONAS

### Introducción.

El desinfectante comercial más ampliamente utilizado para la desinfección de aguas es el cloro gas, aunque sufre algunas importantes limitaciones ya que siendo un gas extremadamente tóxico, es el responsable de la corrosión de tubos y cubas de almacenaje en plantas depuradoras. Se ha demostrado la toxicidad de algunos organoclorados en aguas resultantes del empleo de cloro gas en su desinfección. De todas formas el agua clorada permanece desinfectada durante sólo unas horas debido a la rápida pérdida del cloro total por medio de la vaporización del agua y su reactividad, porque el cloro no es un agente muy estable en agua. Otros agentes gaseosos empleados en la desinfección de agua como el ozono y el dióxido de cloro, se están utilizando en algunas plantas potabilizadoras, pero son también gases tóxicos y tienen limitaciones similares a las del cloro.

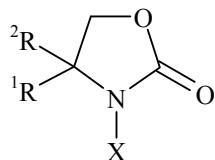
Lógicamente, sería deseable desarrollar un nuevo agente desinfectante de aguas que tuviese baja volatilidad (por ejemplo un sólido), estable en agua, que se almacenase en seco y no reaccionase con impurezas orgánicas. Se están usando varios agentes para la desinfección de pequeños suministros de agua, que cumplen algunas de estas especificaciones. Entre ellos se incluye la lejía casera (5% de NaOCl), hipoclorito cálcico, ácido tricloroisocianúrico y derivados de la hidantoína. Aunque estos agentes son desinfectantes adecuados, ninguno de ellos es estable en agua o tiene almacenaje en seco. De hecho, el almacenaje de agentes secos puede ser peligroso. Así el hipoclorito cálcico almacenado puede arder espontáneamente y los blanqueantes deben de protegerse de la luz y de las altas temperaturas.

Se ha demostrado que las N-cloraminas no reaccionan apreciablemente con materia orgánica para producir trihalometanos tóxicos, aunque se ha sugerido que son de reactividad más baja como bactericidas que el cloro gas. Sin embargo, se han realizado estudios con determinadas N-cloraminas que indican su gran poder desinfectante. Una de estas cloraminas es la 3-cloro-4,4-dimetil-2-oxazolidona. Experimentos recientes han demostrado que este agente es excepcionalmente estable en agua y en almacenaje en seco y que aparentemente no es tóxico.

### Síntesis.

Las N-halo-oxazolidonas se sintetizan burbujeando una corriente de cloro a través de una disolución de la oxazolidona correspondiente.





I:  $^{1,2}\text{R}=\text{H}$

II:  $^1\text{R}=\text{H}$ ,  $^2\text{R}=\text{Me}$  o viceversa

III:  $^{1,2}\text{R}=\text{Me}$

La 3-cloro-2-oxazolidona (I): Se obtiene pasando una corriente de cloro por una disolución de 2-oxazolidona, precipitando un sólido blanco que se extrae con diclorometano, que se seca con sulfato sódico anhidro, se filtra y se evapora a sequedad. La 3-cloro-4,4-dimetil-2-oxazolidona (III) se obtiene básicamente por el mismo método. De igual forma se procede con la 3-cloro-4-metil-2-oxazolidona (II) obteniéndose para este caso un líquido.

### **3-cloro-4,4-dimetil-2-oxazolidona.**

Los tres compuestos anteriores son buenos agentes bactericidas, pero de ellos el más estudiado es el 3-cloro-4,4-dimetil-2-oxazolidona, debido a su estabilidad, resultando por tanto más eficaz.

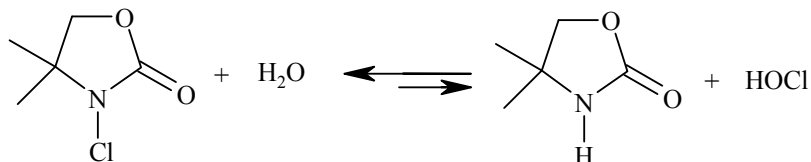
En los trabajos de Worley et al.<sup>130</sup> se ha demostrado que este compuesto es un efectivo agente bactericida en laboratorios de tratamientos de aguas, es muy estable en agua y es un polvo blanco fácil de almacenar. Se ha usado con éxito en la desinfección de aguas de una granja de gallinas.

La acción de este agente desinfectante en agua muestra el siguiente equilibrio:

<sup>130</sup> a) Worley, S.D.; Wheatley, W.B.; Kohl, H.H.; Burkett, H.D.; Faison, J.H.; Van Hoose, J.A.; Bodor, N. In "Water Chlorination Environmental Impact and Health effects"; Jolley, R.L., Ed.; Ann. Arbor Science: Ann Arbor, M 1983a; Vol. 4, P1105.

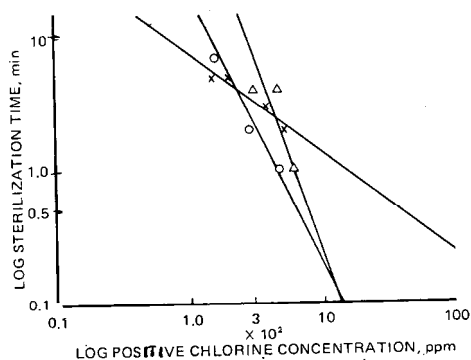
b) Worley, S.D.; Wheatley, W.B.; Kohl, H.H.; Burkett, H.D.; Faison, J.H.; Van Hoose, J.A.; Bodor, N. Water Res. Bull. 1983b, 19, (1997).

## N-Halo-2-Oxazolidona.



Mediante estudios de cromatografía líquida se ha demostrado que en el equilibrio no se produce más disociación del 1%, estando desplazado hacia la izquierda. Esta gran estabilidad de este agente clorante es debido a su estructura química. La presencia de los dos grupos metilo donadores de  $e^-$  en la posición 4 del anillo de la 2-oxazolidona deben estabilizar el centro aniónico que se forma en el átomo de nitrógeno cuando se pierde el catión  $\text{Cl}^+$  para formar ácido hipocloroso. Así mismo es esta gran estabilidad del enlace N-Cl lo que causa la lenta transferencia del  $\text{Cl}^+$ . Como el HOCl se utiliza como bactericida, en el sistema este equilibrio se mantendrá por una lenta generación de ác. hipocloroso (HOCl) que ayuda a mantener el nivel de HOCl necesario para que el agua esté libre de bacterias; es aquí donde destaca la 3-cloro-4,4-dimetil-2-oxazolidona sobre otros agentes que liberan el  $\text{Cl}^+$  más rápidamente y por tanto el efecto bactericida es más corto y menos efectivo.

Su uso es aplicable a todo tipo de aguas y su uso no es total o absoluto sino parcial, es decir debe ser complementario a otro tratamiento general.



**Figura 2.8.1.** Gráficos de tiempo de esterilización para una suspensión de *Staph aureus* frente a concentraciones de I (o), II (Δ) y III (\*) expresada en partes por millón de cloro positivo. Las disoluciones fueron tamponadas a pH 7.00 con hidrógeno fosfato potásico.





## **CAPÍTULO 3**

---

### **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**



### 3. RESULTADOS Y DISCUSION

#### 3.1 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

##### 3.1.1 PREPARACIÓN DE REACTIVOS

La disolución de hipoclorito sódico se obtiene haciendo pasar una corriente de cloro a través de una disolución 0.5M de hidróxido sódico, obteniéndose el hipoclorito según la reacción (3.1.1):

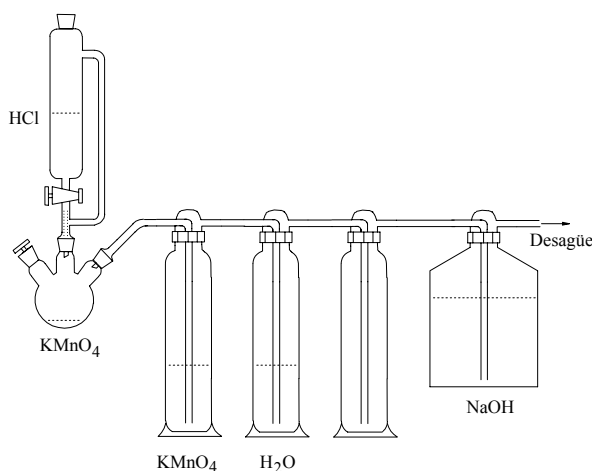
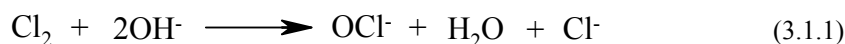
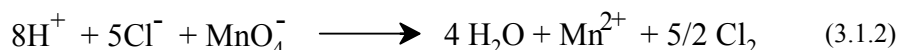


Figura 3.1.1. Esquema de la obtención del hipoclorito sódico.

La corriente de cloro se genera goteando ácido clorhídrico desde el embudo de presión compensada sobre permanganato potásico que se encuentra en el balón de tres bocas donde ocurre la siguiente reacción (3.1.2):



El gas cloro resultante junto con restos de cloruro de hidrógeno se lava haciéndolo pasar, en primer lugar, por una disolución de permanganato potásico donde los restos del cloruro de hidrógeno reaccionarían con la disolución de permanganato produciendo más cloro y a continuación se pasa por agua destilada para lavarlo, como se muestra en la Figura 3.1.1.

La disolución debe guardarse a baja temperatura en un frasco oscuro y a  $\text{pH} > 11$ , para evitar su descomposición y su concentración se determina espectrofotométricamente. Para ello se prepara una disolución diluida a partir del hipoclorito obtenido. Dado que el coeficiente de absortividad molar,  $\epsilon$ , a 292 nm es conocido y tiene un valor de  $350 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , se mide la absorbancia a dicha longitud de

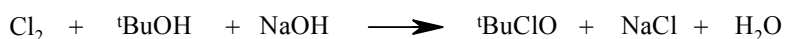
## Procedimiento Experimental.

---

onda para, una vez aplicada la ley de Lambert-Beer, se puede calcular la concentración de la disolución.

$$A = \varepsilon(\lambda).l.C \quad (3.1.3)$$

El tert-butilhipoclorito se prepara de forma similar al hipoclorito sódico, se hace pasar el cloro gas a través de una disolución homogénea de NaOH, tert-butanol y agua destilada, como se muestra en la siguiente reacción.

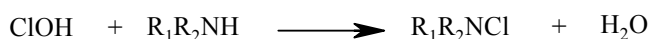


El tert-butilhipoclorito que se genera<sup>131</sup>, se separa de la fase acuosa más densa, se extrae y se seca para aislarla de toda humedad, guardándose en un frasco de color topacio para evitar la descomposición por acción de la luz.

La disolución de NCS se prepara directamente a partir del producto suministrado por los laboratorios Aldrich y ha se cristaliza previamente a su utilización<sup>132</sup>. Una disolución stock de concentración 0.01M se preparaba todos los días antes de su utilización. A partir de esta disolución se preparan las disoluciones diluidas.

Las disoluciones de TCM se preparan a partir del producto comercial, suministrado por Aldrich, se utiliza como disolvente ácido acético comercial, preparando las demás disoluciones a partir de ésta.

La N-Cl-diisopropilamina se obtiene por reacción de la diisopropilamina con hipoclorito sódico en proporción equimolar.



La disolución de perclorato sódico 3M utilizada se prepara por pesada directa del producto comercial, Merck p.a.

Se han preparado distintas disoluciones reguladoras para controlar el pH del medio de reacción. Cada una de las distintas disoluciones se preparó por pesada de los productos comerciales.

Cuando queremos trabajar a valores de pH básicos utilizamos disoluciones reguladoras, de  $\text{NaHCO}_3 / \text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $\text{pK}_a=9.80$ ) que se han preparado mezclando distintos volúmenes de NaOH (1 M) y  $\text{NaHCO}_3$  (1 M) siendo el equilibrio del tampón:

---

<sup>131</sup> Teeter H. M., Bell E. W., *Org. Org. Synth.*, coll. 4 125, (1963).

<sup>132</sup> Paquette Leo. A., *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*. 2. 1205 (1995).





y de  $\text{H}_3\text{BO}_3 / \text{H}_2\text{BO}_3^-$  ( $\text{pK}_a = 8.87$ ) que se preparan mezclando diferentes volúmenes de  $\text{NaOH}$  (0.5 M) y  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (0.5 M), presentándose el equilibrio:



Para el rango de valores de pH próximos a 7, se utiliza una disolución de  $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$  ( $\text{pK}_a = 6.80$ ). Para ello se mezclan diferentes cantidades de disolución de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (0.5 M) y  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (1M).

El equilibrio del tampón es:



En cada caso el valor del pH obtenido en las disoluciones es el dado por la siguiente ecuación (3.1.7):

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \quad (3.1.7)$$

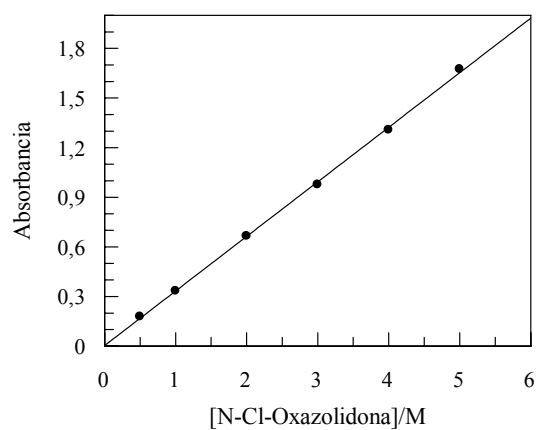
Siendo  $\text{A}^-$  la forma no protonada de la disolución reguladora y  $\text{AH}$  la forma protonada del mismo.

#### Coefficiente de adsorividad molar de la N-Cl-2-oxazolidona.

Se determina el coeficiente de absorividad molar ( $\epsilon$ ) para la N-Cl-2-oxazolidona realizando medidas de absorbancia a la longitud de onda de 248nm, máximo al que aparece el N-clorocompuesto. Los resultados se muestran en la Tabla 3.1.1. En la Figura 3.1.1 se puede observar el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer para la misma.

<b>Tabla 3.1.1.</b> Datos de absorbancia concentración de la N-Cl-2-oxazolidona.	
<b>[N-Cl-2-oxa.]/M</b>	<b>Abs.</b>
$0.5 \times 10^{-3}$	0.178
$1.0 \times 10^{-3}$	0.334
$2.0 \times 10^{-3}$	0.665
$3.0 \times 10^{-3}$	0.976
$3.5 \times 10^{-3}$	1.307
$5.0 \times 10^{-3}$	1.675

<b>Tabla 3.1.2.</b> Resultados del ajuste lineal de la representación de la Ley de Beer.	
<b>O. Origen</b>	(0.003±0.01)
<b>Pendiente</b>	(0.330±0.004)
<b>r</b>	0.9997

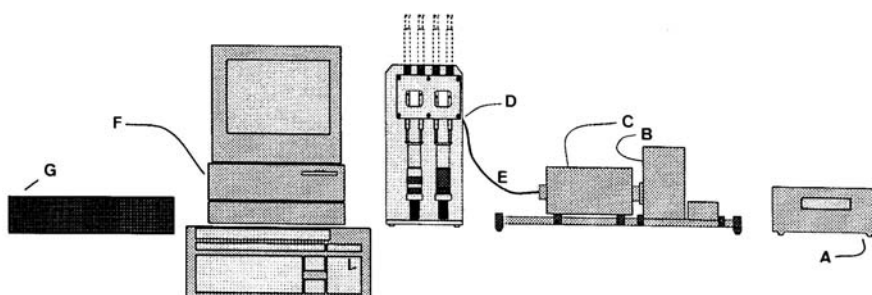


**Figura 3.1. 1.** Comprobación de la ley de Beer para la N-Cl-2-oxazolidona.

En la Tabla 3.1.1 se recogen los resultados del ajuste lineal realizado. A partir de dicho ajuste se ha obtenido un coeficiente de absortividad molar,  $\epsilon_{248}$ , de  $330 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  a esa longitud de onda.

### 3.1.2 INSTRUMENTAL UTILIZADO

Para el seguimiento de las reacciones muy rápidas se realizan medidas de absorbancia empleando un espectrofotómetro de flujo detenido secuencial modelo DX.17MV.



El espectrofotómetro se compone básicamente de las siguientes partes:

- A) Fuente de energía y de ignición de la lámpara.
- B) Una lámpara de arco de xenón de 150W.
- C) Un monocromador.
- D) Una unidad de inyección de muestras. En esta unidad hay dos jeringas para introducir las disoluciones en un baño termostatizado sin que se mezclen entre sí. En una se introduce el agente clorante y en la otra los demás reactivos. El aparato inyecta volúmenes iguales de las dos disoluciones en la célula donde se produce la reacción. Las concentraciones que resultan en la mezcla reaccionante resultan ser la mitad de las concentraciones inyectadas. Esto debe tenerse en cuenta al preparar las disoluciones que se colocan en las jeringas, para así obtener las concentraciones deseadas en la mezcla reaccionante. Una vez que las disoluciones han alcanzado la temperatura adecuada (después de 10 minutos de su introducción) son empujadas a una celda donde se produce el mezclado rápidamente y a donde llega la radiación transportada a través de la fibra óptica. Para mover los émbolos de las disoluciones se emplea aire comprimido procedente de una bala de aire. El termostato empleado, Selecta Frigiterm S-382, garantiza una constancia en la temperatura de  $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ .
- E) Una unión de fibra óptica que transporta la radiación que sale del monocromador hasta la unidad de inyección de muestras.
- F) Una estación de trabajo, compuesta por dos tubos fotomultiplicadores que detectan la radiación que atraviesa la mezcla de reacción y transforman esta señal óptica en una señal eléctrica analógica. Aquí es filtrada la señal

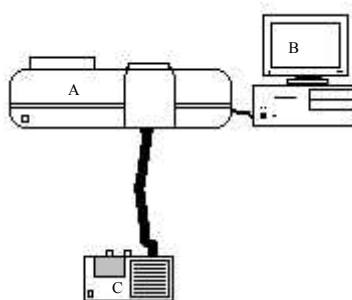
## Procedimiento Experimental.

---

procedente de los tubos fotomultiplicadores e introducida en un ordenador mediante un convertidor analógico-digital. El ordenador está provisto de un programa que permite analizar los datos obtenidos. Además, el funcionamiento de todo el sistema se controla también mediante el ordenador.

### G) Impresora.

Para el seguimiento de las reacciones lentas y para la obtención de los distintos espectros de las especies reaccionantes y de los productos, se utilizaron espectrofotómetros UV-Vis de doble haz KONTRON UVIKON 930 y VARIAN CARY 1Bio, provistos de un sistema de termostatación de cubetas por flujo de agua.



Estos se componen principalmente de:

- A) Espectrofotómetro.
- B) Ordenador (este puede estar integrado o no)
- C) Sistema de termostatación.

Las cubetas utilizadas en todos los casos fueron de cuarzo con 1 cm. de paso de luz y una capacidad de 3cm<sup>3</sup>. Durante la realización de los espectros, las cubetas se mantuvieron cerradas para evitar la posible evaporación de reactivos.

Las medidas de pH se realizaron con un pHmetro PHM 82 STANDARD, de la casa Radiometer Compenhagen, provisto de un electrodo combinado GK2401C, termostatizado a 25°C. El pHmetro se calibra usando disoluciones reguladoras comerciales de pH 4.00 y 7.02 (Crison), y de pH 10.02 (Beckman).

### 3.1.3 TRATAMIENTO DE DATOS

#### Ecuación integrada.

El estudio de todas las cinéticas se ha realizado bajo condiciones de aislamiento utilizando como reactivo en exceso la N-Cl-2-oxazolidona. Los datos de absorbancia-tiempo obtenidos se ajustaron a la ecuación integrada de orden uno, que expresada en función de las absorbancias presenta la forma:

$$\ln (A_t - A_\infty) = \ln (A_0 - A_t) - k_{\text{obs}} t \quad (3.1.8)$$

Donde  $k_{\text{obs}}$  es la constante de velocidad y  $A_t$ ,  $A_\infty$  y  $A_0$  son las absorbancias medidas a tiempo  $t$ , tiempo infinito y tiempo cero, respectivamente.

Los promedios de las constantes de velocidad observadas, de al menos ocho cinéticas, y las desviaciones estándar se calculan empleando la hoja de cálculo Microsoft Excel 2000, obteniéndose unos errores menores al 3%.  
Regresión lineal.

Partimos de dos variables  $(x, y)$  determinadas experimentalmente, que se relacionan por una función del tipo:

$$f(x, y) = \alpha + \beta g(x, y) \quad (3.1.9)$$

Si se aplica a estas variables el método de mínimos cuadrados, se consiguen los valores óptimos de los parámetros  $\alpha$  y  $\beta$  que mejor ajusten la función a un conjunto de datos experimentales para los cuales esperamos la dependencia que se expresa en la ecuación anterior. El criterio utilizado consiste en minimizar la suma de los cuadrados de las desviaciones.

De esta forma, el criterio implica la minimización de  $Q$ , estando este parámetro definido como:

$$Q = \sum_{i=1}^n w_i [f(x_i, y_i) - \alpha - \beta g(x_i, y_i)]^2 \quad (3.1.10)$$

donde  $w_i$  es un factor inversamente proporcional a la varianza del dato  $i$ ésimo. Por lo tanto el problema se reduce a calcular los valores  $\alpha$  y  $\beta$  tales que:

$$\frac{\partial Q}{\partial \alpha} = \frac{\partial Q}{\partial \beta} = 0 \quad (3.1.11)$$

Resolviendo el correspondiente sistema de ecuaciones.

### Tratamiento estadístico de datos.

Todo dato numérico obtenido a partir de medidas experimentales debe ir acompañado de su incertidumbre o error.<sup>133</sup>

Cuando se mide una magnitud varias veces no se obtiene siempre el mismo valor, debido a la incertidumbre inherente a todo experimento. El valor que se acepta para la magnitud es el valor medio de todos los resultados obtenidos, que responde a la siguiente expresión:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (3.1.12)$$

donde  $\bar{x}$  es el valor medio,  $x_i$  es el valor obtenido en la medida  $i$  y  $n$  es el número de medidas realizadas.

La dispersión de los resultados experimentales, es decir, el grado en el que se desvían del valor medio, se puede expresar de varias maneras. La más corriente es la desviación estándar,  $\sigma$ , que en los casos en el que el número de medidas no es grande responde a la siguiente expresión:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (3.1.13)$$

Se dice entonces que la magnitud  $x$  vale:

$$x = \bar{x} \pm \sigma \quad (3.1.14)$$

Esto significa que el verdadero valor de  $x$  tiene una probabilidad del 63.8% de encontrarse entre  $(\bar{x} + \sigma)$  y  $(\bar{x} - \sigma)$  y se dice que  $\sigma$  es el límite de error.

Otra forma de determinar la dispersión de resultados es empleando la desviación media  $a$ , que viene dado por:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n |(x_i - \bar{x})|}{n} \quad (3.1.15)$$

---

<sup>133</sup> Finlay A., *Practical Physical Chemistry*, Revised and Edited J. A. Kitchener, 8<sup>a</sup> ed, Longman (1960).

Si el número de medidas no es muy grande no existe diferencia apreciable entre  $\sigma$  y  $a$ , por lo que pueden emplearse indistintamente para expresar los límites de error. En este trabajo, los límites de error en las constantes de velocidad se expresan mediante  $\sigma$ .

Cuando el resultado final se obtiene tras un cálculo en el que intervienen varias magnitudes, interesa saber en qué medida afectan los límites de error de esas magnitudes al resultado final. Este problema se conoce como “propagación de los índices de dispersión” o “combinación de errores”. Las expresiones que se emplean para abordar este problema derivan de la teoría estadística<sup>134</sup>.

Sea  $\pm\Delta U$  el error asociado a una magnitud  $U$  tal que  $U = f(X, Y, \dots)$  siendo  $\pm\Delta X$  y  $\pm\Delta Y$  los errores de las magnitudes  $X$  e  $Y$  respectivamente. Entonces la expresión general que nos da el valor de  $\pm\Delta U$  es la siguiente:

$$\Delta U = \sqrt{\left[\left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)^2 (\Delta X)^2 + \left(\frac{\partial U}{\partial Y}\right)^2 (\Delta Y)^2 + \dots\right]} \quad (3.1.16)$$

A partir de esta expresión general se obtienen las expresiones particulares, de las que destacamos a continuación las empleadas en este trabajo.

*Sumas y diferencias:*

Sea  $C$  el resultado de sumar o restar dos cantidades  $A$  y  $B$  de errores  $\pm a$  y  $\pm b$  respectivamente. Entonces el error de  $C$  es  $\pm c$  y viene dado por:

$$c = \sqrt{a^2 + b^2} \quad (3.1.17)$$

*Productos y cocientes:*

Sea  $C$  el resultado de multiplicar o dividir dos cantidades  $A$  y  $B$  de errores  $\pm a$  y  $\pm b$  respectivamente. Entonces el error de  $C$  es  $\pm c$  y viene dado por:

$$c = C \sqrt{\left[\left(\frac{a}{A}\right)^2 + \left(\frac{b}{B}\right)^2\right]} \quad (3.1.18)$$

*Logaritmos neperianos:*

Sea  $A = \ln B$  donde  $B$  tiene un error  $\pm b$ . Entonces el error de  $A$  es  $\pm a$  y viene dado por la expresión:

<sup>134</sup> Andraos J., *J. Chem. Ed.*, **73**, 150 (1996).

Procedimiento Experimental.

---

$$a = \frac{b}{B} \quad (3.1.19)$$

*Logaritmos decimales:*

Sea  $A = \log B$  donde  $B$  tiene un error  $\pm b$ . Entonces el error de  $A$  es  $\pm a$  y viene dado por la expresión:

$$a = 0.4343 \frac{b}{B} \quad (3.1.20)$$

*Exponenciales:*

Sea  $B$  una magnitud dada por  $B = a^D$  donde el error de  $D$  es  $\pm d$ . El error de  $B$  es  $\pm b$  y viene dado por la expresión:

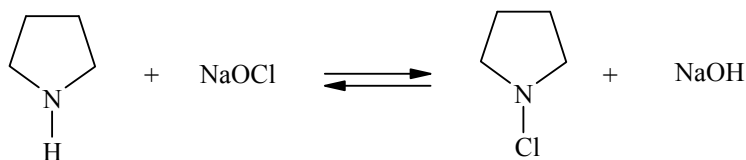
$$b = d (\ln a) a^D \quad (3.1.21)$$



## 3.2 REACCIONES DE CLORACIÓN DE COMPUESTOS NITROGENADOS CÍCLICOS CON HIPOCLORITO SÓDICO

### 3.2.1 FORMACIÓN DE N-Cl-PIRROLIDINA

Se pretende estudiar la reacción del hipoclorito sódico con una amina secundaria cíclica, la pirrolidina:



Los objetivos de este estudio son:

- Estudiar la influencia que las condiciones experimentales tienen sobre la velocidad de la reacción
- Obtener la ecuación de velocidad experimental, y
- Proponer un mecanismo de reacción compatible con los resultados experimentales

La pirrolidina es un líquido incoloro que presenta un olor similar a otras aminas alifáticas, es fácilmente inflamable y nocivo por inhalación y por ingestión. Es una base fuerte soluble en agua con las propiedades habituales de una amina secundaria.

Scully et al<sup>135</sup>. Midieron y cuantificaron la presencia de la pirrolidina junto con otras aminas volátiles que son componentes habituales de las aguas residuales (isobutilamina, 2-metilbutilamina, isoamilamina, piperidina y pirrolidina). Estas aminas pueden originarse por descarboxilación bioquímica de aminoácidos esenciales catalizada por la coenzima piridoxamina 5'-fosfato, originándose la pirrolidina a partir de la prolina.

#### Reactivos.

**Hipoclorito sódico:** se prepara haciendo pasar una corriente de gas cloro a través de una disolución de hidróxido sódico, la disolución resultante se valora por iodometría. Para evitar la descomposición de esta disolución se guarda en nevera en un frasco tapado y a un pH mayor de 11. A partir de una disolución madre se prepara disoluciones diluidas, que se utilizan en las experiencias cinéticas y su

<sup>135</sup> F. E. Scully, G. D. Howell, H. H. Penn, Environ. Sci. Techn., 22, 1186, (1988)

## Formación de la N-Cl-Pirrolidina.

---

concentración se comprueba diariamente mediante espectrofotometría UV, midiendo la absorbancia a 292 nm que es la longitud del onda del máximo de absorción del hipoclorito ( $\lambda = 350 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

**Disolución de pirrolidina 0.1 M:** se prepara por pesada directa a partir de un producto comercial Merck. Todos los residuos que contiene pirrolidina, se almacenan, para su posterior gestión como residuos peligrosos

**Disolución de perclorato sódico:** se prepara por pesada directa de un producto comercial Merck, y se utiliza para mantener constante la fuerza iónica

**Disoluciones reguladoras:** para obtener el pH deseado se emplean disoluciones reguladoras de acetato, borato o fosfatos. Se preparan por pesada de las cantidades adecuadas de  $\text{BO}_3\text{H}_3$  o  $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$  a las que se le añade la cantidad necesaria de disolución de hidróxido sódico para así obtener una disolución tampón del pH deseado. El tampón de acetato se prepara por mezcla de disoluciones de ácido acético y acetato sódico. Todos los productos utilizados fueron Merck de calidad P.A.

### Instrumental.

**Espectrofotómetro de flujo detenido,** DX.17MV de la casa Applied Photophysics, se utiliza para el seguimiento de la reacción de hipoclorito con la pirrolidina.

**Termostato,** Selecta Frighiterm S-382, se utiliza para mantener constante la temperatura del sistema de reacción, garantizando una constancia de  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ .

**PHmetro,** PHM82 de la casa Radiometer Copenhagen, equipado con un electrodo Radiometer modelo GK2401C, y que se ajustaba con disoluciones estándar suministrada por la casa Crison de pH 2.00, 4.01, 7.00, y 9.21 a  $25^\circ\text{C}$

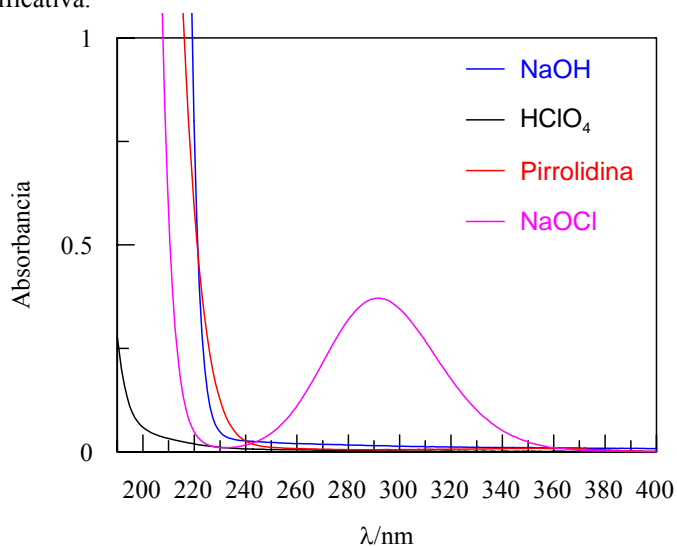
**Espectrofotómetro V-UV,** Varian Cary 1Bio, provisto de un porta cubetas múltiple termostatado por flujo de agua procedente de un termostato; se utiliza para realizar los estudios previos y las comprobaciones de la concentración de las disoluciones de hipoclorito.

### Estudios previos.

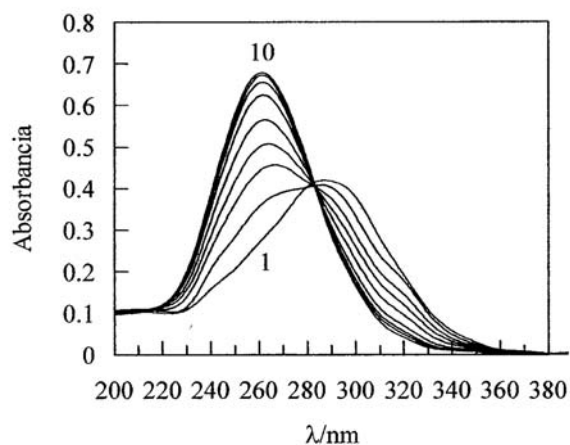
Con el fin de poner a punto el método de seguimiento de la reacción, se realizó un estudio espectrofotométrico previos de los reactivos y sistema de reacción en las mismas condiciones que luego se utilizan en los estudios cinéticos.

En la figura 3.2.1-1 se muestran los espectros UV-V de las disoluciones de reactivos utilizados en las experiencias cinéticas. Puede observarse, por una parte que el máximo de absorción del hipoclorito esta situado, alrededor de 292 nm y por otra parte las disoluciones de pirrolidina, hidróxido sódico y ácido perclórico, no muestran absorción significativa a longitudes de onda mayores de 240 nm. Se

realizaron también los espectros de las disoluciones reguladoras y del perclorato sódico comprobándose que en el intervalo de 250 y 400 nm no presentan una absorción significativa.



**Figura 3.2.1-1.-** Espectro de absorción V-UV de algunos reactivo:  $[\text{ClONa}] = 0.001\text{M}$ ,  $[\text{NaOH}] = 0.30\text{ M}$ ,  $[\text{ClO}_4\text{Na}] = 0.20\text{ M}$ ,  $[\text{pirrolidina}] = 0.01\text{ M}$ ,  $T=25^\circ\text{C}$



**Figura 3.2.1-2.-** Espectro de absorción V-UV de una mezcla de reacción:  $[\text{ClONa}] = 0.002\text{M}$ ,  $[\text{NaOH}] = 0.10\text{M}$ ,  $[\text{pirrolidina}] = 0.02\text{M}$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $I=1\text{M}$ ,  $\Delta t=0.01\text{s}$

### Formación de la N-Cl-Pirrolidina.

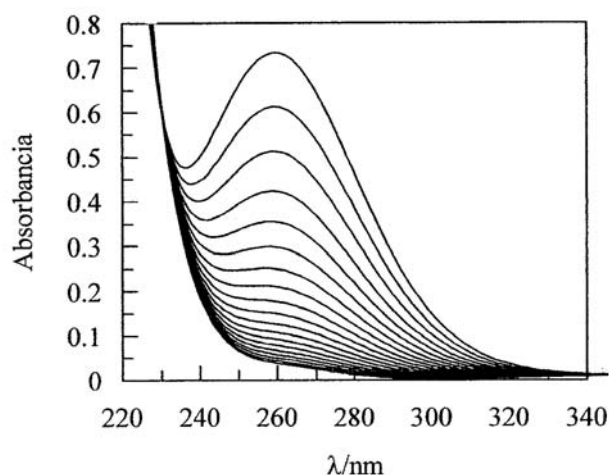
---

En la figura 3.2.1-2 se muestra el espectro de una mezcla de hipoclorito con pirrolidina en medio básico, comprobándose que con el paso del tiempo disminuye la banda de absorción del hipoclorito  $\lambda = 292$  nm., y aparece una banda que va aumentando con el tiempo a una longitud de onda alrededor de 260 nm., que es característica de las N-cloraminas y que se atribuye a la formación en el medio de reacción de la N-cloro-pirrolidina.

El seguimiento cinético de la reacción puede realizarse: a) estudiando la desaparición del hipoclorito a 292 nm o, b) estudiando la formación de la N-cloro-pirrolidina a 260 nm; en este estudio se eligió el procedimiento b) porque permite estudiar la reacción en un intervalo de pH mucho mas amplio que el procedimiento a) dado que a pH menor de pH=8, la banda de absorción del hipoclorito a 292 nm prácticamente desaparece al desplazarse el equilibrio ácido base hacia la formación de ácido hipocloroso, que presenta un máximo de absorción a una longitud menor que el hipoclorito.

En la figura 3.2.1-2, puede observarse que en medio alcalino la reacción transcurre en menos de 1 segundo, por lo que el seguimiento de la reacción tiene que realizarse con la utilización de un espectrofotómetro de flujo detenido.

En la figura 3.2.1-3, se muestra el comportamiento de la mezcla de reacción cuando se realizan espectros durante varias horas, comprobándose que la banda de absorción a 260 nm correspondiente a la N-cloro-pirrolidina, disminuye con el paso del tiempo, lo que nos indica que una vez formada la N-cloro-pirrolidina en un proceso de reacción muy rápido, tiene lugar una posterior reacción lenta de descomposición de la N-cloro-pirrolidina. La bibliografía señala que la velocidad de descomposición depende del pH del medio, siendo de cierta importancia la descomposición en medio alcalino y aumentando la estabilidad de la N-cloropirrolidina al disminuir el pH del medio, por lo que en el intervalo de pH de interés ambiental (pH entre 6-8), este compuesto en disolución acuosa es bastante estable.



**Figura 3.2.1-3.-** Espectro de absorción V-UV de una mezcla de reacción durante varias horas:  $[\text{ClONa}] = 0.002\text{M}$ ,  $[\text{NaOH}] = 0.10\text{M}$ ,  $[\text{ClO}_4\text{Na}] = 0.9\text{M}$ ,  $[\text{pirrolidina}] = 0.02\text{M}$ ,  $I = 1\text{M}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $t_0 = 5\text{s}$ ,  $\Delta t = 40\text{min}$

#### Preparación de las mezclas de reacción.

El espectrofotómetro de flujo detenido consta de dos jeringuillas que permiten introducir las disoluciones en un baño termostatzado sin que se mezclen entre sí. Una jeringuilla contiene el agente clorante, en este caso la disolución de hipoclorito. En ambas jeringuillas se añade la misma concentración de electrolito de fondo y la misma cantidad de disolución reguladora. Mediante un dispositivo de aire comprimido se accionan ambas jeringuillas y se introduce en la cubeta de reacción volúmenes iguales de las disoluciones de las dos jeringuillas; de esta forma se consigue que en la mezcla de reacción las concentraciones de ambos reactivos sea la mitad de las concentraciones de partida y las concentraciones de electrolito de fondo y de disolución reguladora sea las mismas que las existentes en las jeringuillas.

El estudio de la reacción de formación de N-cloro-pirrolidina se realizó bajo condiciones de aislamiento, manteniendo la concentración de amina, por lo menos diez veces en exceso con respecto a la concentración de hipoclorito sódico, de esta forma resulta una buena aproximación que la concentración de pirrolidina se mantiene prácticamente constante durante el transcurso de la reacción.

### Ecuación de velocidad.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos para otras aminas secundarias, la ecuación de velocidad puede escribirse de la forma:

$$v = -d[\text{hipoclorito}]/dt = d[\text{N-cloropirrolidina}]/dt = \\ = k [\text{hipoclorito}]^n [\text{pirrolidina}]^m [\text{H}^+]^p =$$

Tal como se indico anteriormente la reacción se lleva a cabo en exceso de pirrolidina, por lo que la concentración de amina puede considerarse constante e incluirla en la constante de velocidad, por otra parte, en la preparación de las mezclas de reacción se utilizan disoluciones reguladoras, por lo que durante la reacción la concentración de  $\text{H}^+$  permanece constante, por lo que el termino  $[\text{H}^+]^p$  puede incluirse en la constante de velocidad. De acuerdo con la anterior la ecuación de velocidad puede escribirse de la forma:

Condición de aislamiento:  $[\text{pirrolidina}] > [\text{hipoclorito}]$ ,

$$[\text{pirrolidina}]^m = \text{constante}$$

Utilización de tampones:  $[\text{H}^+]^p = \text{constante}$

$$v = k_{\text{exp}} [\text{hipoclorito}]^n$$

$$k_{\text{exp}} = k [\text{pirrolidina}]^m [\text{H}^+]^p$$

### Orden de reacción con respecto al hipoclorito.

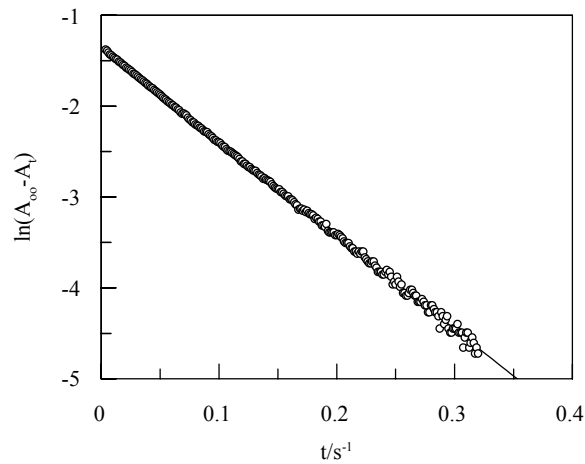
La información previa sobre proceso de cloración de aminas secundarias con hipoclorito indica que la reacción es de orden uno con respecto a la concentración de agente clorante. La comprobación de este comportamiento se realiza ajustando los datos concentración-tiempo a la ecuación integrado de pseudoorden uno.

Por otra parte teniendo en cuenta la relación entre la concentración y la absorbancia a través de la ley de Lambert-Beer, y expresando las concentraciones en función de la absorbancia, la ecuación integrada de orden uno queda de la forma:

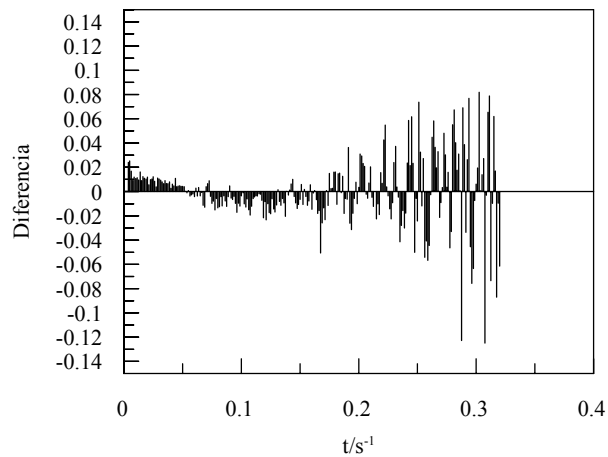
$$\ln (A_{\infty} - A_t) = \ln (A_{\infty} - A_0) - k_{\text{exp}} t$$

en donde.  $A_0$  es la absorbancia inicial,  $A_t$  es la absorbancia a un tiempo  $t$ , y  $A_{\infty}$  es la absorbancia cuando se completa la reacción.

La representación de  $\ln(A_{\infty} - A_t)$  frente al tiempo  $t$ , permite comprobar que efectivamente la reacción es de orden uno con respecto a la concentración de hipoclorito, dado que se obtiene una línea recta, a partir de cuya pendiente se calcula la constante experimental de velocidad  $k_{\text{exp}}$ .



**Figura 3.2.1-4.-** Ejemplo del ajuste de los datos a la ecuación cinética de orden uno:  $[\text{ClONa}] = 0.001\text{M}$ ,  $[\text{pirrolidina}] = 0.01\text{ M}$ , disolución reguladora de fosfato al 50%  $0.33\text{M}$ ,  $I = 0.5\text{M}$ ,  $T = 25^{\circ}\text{C}$

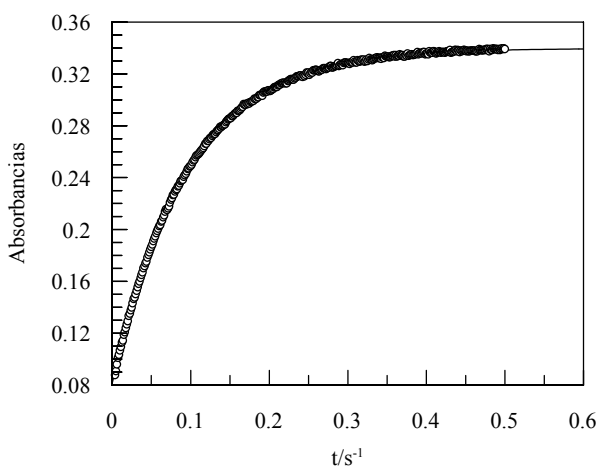


**Figura 3.2.1-5-** Ejemplo de las diferencias entre el valor del ajuste logarítmico y el valor experimental, (datos de la figura 3.2.1-4)

La determinación del valor de la absorbancia a tiempo infinito en algunos casos resulta difícil de evaluar y como además el software incluido en los programas de control de datos del espectrofotómetro de flujo detenido, ajusta los datos absorbancia-tiempo a la ecuación integrada de orden uno escrita de forma exponencial:

$$A_t = A_\infty - (A_\infty - A_0) \cdot e^{-k_{\text{exp}} t}$$

determinándose el valor de  $k_{\text{exp}}$ , por ajuste de los datos experimentales a esta ecuación.



**Figura 3.2.1-6.-** Ejemplo del ajuste de los datos a la ecuación cinética integrada de orden uno escrita en forma exponencial: [ClONa]=0.001M, [pirrolidina]=0.01 M, disolución reguladora de fosfato al 50% 0.33M, I=0.5M, T=25 °C

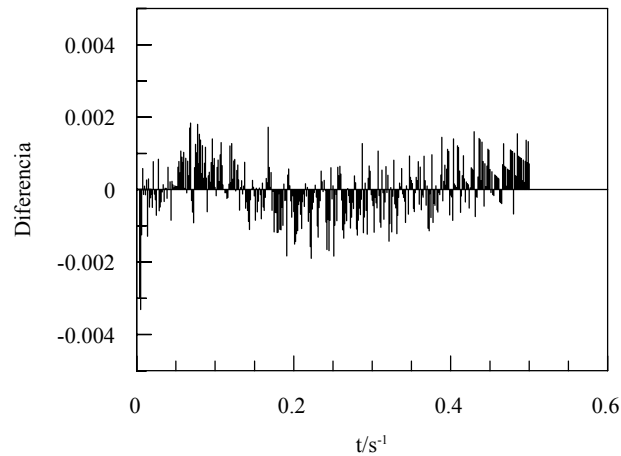
En la Tabla 3.2.1-1 se comparan los resultados obtenidos en los dos tipos de ajuste de datos, comprobándose que las diferencias entre las  $k_{\text{exp}}$  calculadas son menores del 1.5%,

El método utilizado en este trabajo para el cálculo de las constantes cinéticas será el ajuste de los datos absorbancia/tiempo a la ecuación integrada de orden uno en su forma exponencial, procurando en todos los casos que los datos experimentales cubran por lo menos cinco tiempos de vida media (porcentaje de reacción estudiado < 96.9%).



**Tabla 3.2.1-1.-** Comparación de los resultados obtenidos por ajuste a la ecuación logarítmica y exponencial

<b>Ajuste logarítmico</b>		<b>Ajuste exponencial</b>	
$A_{\infty}$	0.34	$A_{\infty}$	$0.3386 \pm 0.0001$
% ajustado	$5 * t_{1/2}$	% ajustado	$5 * t_{1/2}$
$k_{\text{exp}}/s^{-1}$	$10.30 \pm 0.02$	$k_{\text{exp}}/s^{-1}$	$10.48 \pm 0.02$
Ordenada = $\ln(A_{\infty} - A_0)$	$-1.363 \pm 0.004$	$A_{\infty} - A_0$	$0.2554 \pm 0.0002$
r	0.9996	r	



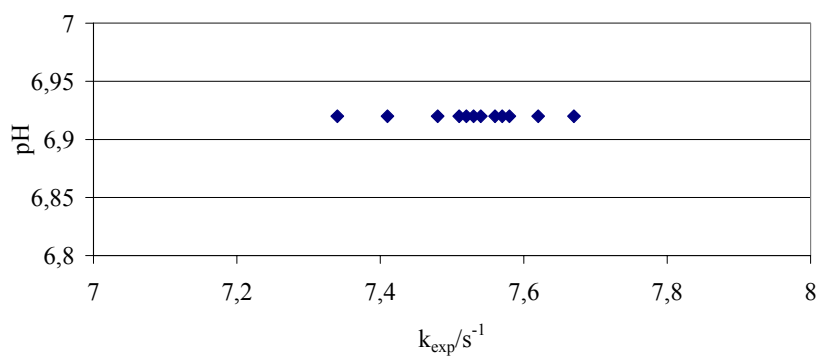
**Figura 3.2.1-7-** Ejemplo de las diferencias entre el valor del ajuste exponencial y el valor experimental, (datos de la figura 3.2.1-6)

Todos los experimentos se repetían entre ocho y doce veces y los valores de  $k_{\text{exp}}$  incluidos en las tablas siguientes, son la media aritmética de los ocho o doce valores determinados. Las desviaciones obtenidas dentro de cada experimento son menores del 3%.

**Tabla 3.2.1-2.- Reproducibilidad de los resultados cinéticos**

Exp. n°	pH=6.52		pH=6.44		pH=5.77	
	k/s <sup>-1</sup>	%	k/s <sup>-1</sup>	%	k/s <sup>-1</sup>	%
1	7.74	2.5	5.14	0.1	1.439	0.8
2	7.67	1.9	5.10	0.7	1.437	0.7
3	7.51	0.2	5.14	0.1	1.428	0.0
4	7.52	0.1	5.11	0.5	1.422	0.4
5	7.62	1.2	5.10	0.7	1.416	0.7
6	7.58	0.7	5.16	0.5	1.428	0.0
7	7.56	0.4	5.12	0.3	1.424	0.2
8	7.48	0.6	5.20	1.3	1.424	0.2
9	7.41	1.6				
10	7.57	0.6				
11	7.53	0.0				
12	7.54	0.2				
Media	7.53		5.13		1.428	
D. S	0.09		0.03		0.007	

% =  $\left| \frac{\text{media}-x}{\text{media}} \right| \cdot 100$



**Figura 3.2.1-8.-** Distribución de los resultados obtenido al repetir una experiencia 12 veces (datos de la Tabla 3.2.1-2)

### Influencia de la concentración de hipoclorito.

Los datos experimentales permiten comprobar que la reacción es de orden uno con respecto al hipoclorito.

Para determinar si la pseudos-constante de orden uno variaba con la concentración de hipoclorito se realizó una serie de experiencias en las cuales se mantenía constante las concentración de pirrolidina e hidróxido sódico y se variaba de unas experiencias a otras la concentración de hipoclorito, manteniéndola siempre en defecto con respecto a la de la pirrolidina, para que se cumpla la condición de aislamiento. En la Tabla 3.2.1-3 se resumen los resultados obtenidos, que permiten comprobar que el valor de  $k_{exp}$  es independiente de la concentración de hipoclorito.

<b>Tabla 3.2.1-3.-</b> Influencia de la concentración de hipoclorito sobre la velocidad de formación de N-cloro-pirrolidina			
[ClONa]/M	$k_{exp}/s^{-1}$	[ClONa]/M	$k_{exp}/s^{-1}$
0.0002	$6.23 \pm 0.04$	0.00086	$19.90 \pm 0.03$
0.0003	$6.27 \pm 0.02$	0.00114	$16.61 \pm 0.02$
0.0004	$6.18 \pm 0.02$	0.00143	$16.76 \pm 0.03$
0.0005	$5.98 \pm 0.02$	0.00173	$16.59 \pm 0.03$
0.0006	$6.13 \pm 0.01$	0.00195	$17.11 \pm 0.04$
0.0008	$6.07 \pm 0.01$	0.00228	$17.19 \pm 0.04$
0.0009	$6.03 \pm 0.01$		
0.0010	$6.00 \pm 0.01$		
[pirrolidina] = 0.01M [NaOH]=0.3 M T=25 °C ClO <sub>4</sub> Na, I= 0.5M		[pirrolidina] = 0.02M [NaOH]=0.186 M T=25 °C	

### Orden de reacción con respecto al pirrolidina.

Se realizaron una serie de experimentos en los que se mantenía constante la concentración de hipoclorito y el pH del medio y se variaba la de un experimento a otro la concentración de pirrolidina, manteniéndola siempre en exceso con respecto al hipoclorito. Los valores medios obtenidos para cada concentración de pirrolidina se resumen en la tabla 3.2.1-4.

**Tabla 3.2.1-4.-** Influencia de la concentración de pirrolidina sobre la velocidad de formación de N-cloro-pirrolidina

[pirrolidina]/M	$k_{exp}/s^{-1}$	[pirrolidina]/M	$k_{exp}/s^{-1}$
0.01	$5.95 \pm 0.01$	0.020	$18.89 \pm 0.03$
0.02	$12.53 \pm 0.03$	0.025	$23.67 \pm 0.04$
0.03	$18.44 \pm 0.04$	0.030	$29.22 \pm 0.06$
0.04	$24.75 \pm 0.05$	0.035	$34.27 \pm 0.06$
0.05	$31.69 \pm 0.06$	0.040	$39.64 \pm 0.07$
0.07	$44.2 \pm 0.10$	0.045	$43.83 \pm 0.07$
0.09	$59.3 \pm 0.1$		
0.10	$63.9 \pm 0.5$		
ClONa] = 0.001 M [NaOH] = 0.3 M T = 25.0 °C ClO <sub>4</sub> Na, I = 0.3 M		ClONa] = 0.002 M [NaOH] = 0.1 M T = 25.0 °C	

De acuerdo con la ecuación de velocidad:

$$k_{exp} = k [\text{pirrolidina}]^m [\text{H}^+]^p$$

si pH = constante

$$k_{exp} = k' [\text{pirrolidina}]^m$$

$$k' = k [\text{H}^+]^p$$

$$\ln k_{exp} = \ln k' + m \ln [\text{pirrolidina}]$$

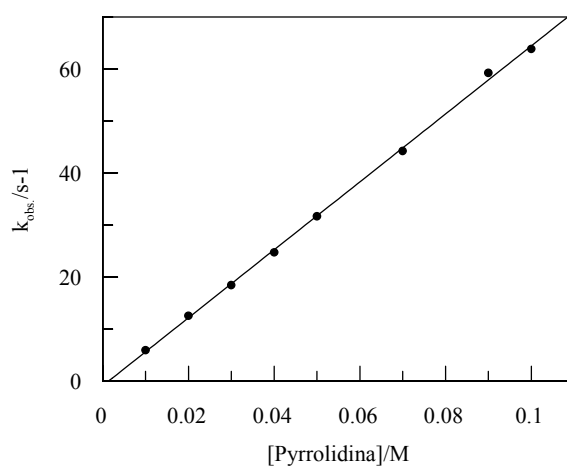
La figura 3.2.1-9, permite comprobar la relación lineal existente entre  $k_{exp}$  y la concentración de pirrolidina, lo que nos indica que el orden con respecto a la concentración de la amina es  $m=1$ . El ajuste por mínimos cuadrados permite determinar el valor de :

[NaOH] = 0.3M:

$$k' = (653 \pm 8) \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}, \text{ ordenada} = -0.89 \pm 0.4$$

[NaOH] = 0.1M:

$$k' = (1.02 \pm 0.02) \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}, \text{ ordenada} = -1.4 \pm 0.6$$



**Figura 3.2.1-9.-** Variación de  $k_{exp}$  con la concentración de pirrolidina:  $[ClONa] = 0.001$  M,  $[NaOH] = 0.3$  M,  $T = 25.0$  °C,  $I = 0.5$  M

#### Influencia de la fuerza iónica.

Con la finalidad de comprobar si la variación de la fuerza iónica modificaba la velocidad de la reacción, se realizó una serie de experimentos en los que se mantenían constantes todas las condiciones experimentales y se variaba de un experimento a otro la fuerza iónica añadiendo distintas concentraciones de ClK y  $ClO_4Na$ . Los resultados incluidos en la Tabla 3.2.1-5, indican que no se produce una influencia apreciable de la fuerza iónica.

**Tabla 3.2.1-5.-** Influencia de la concentración de fuerza iónica sobre la velocidad de formación de N-cloro-pirrolidina

$[ClO_4K]/M$	$I/M$	$k_{exp}/s^{-1}$	$[ClK]/M$	$I/M$	$k_{exp}/s^{-1}$
0.015	0.325	$5.60 \pm 0.01$	0.17	0.27	$18.22 \pm 0.03$
0.09	0.40	$5.73 \pm 0.01$	0.29	0.39	$18.41 \pm 0.03$
0.19	0.50	$5.86 \pm 0.01$	0.40	0.50	$18.71 \pm 0.03$
0.29	0.60	$5.77 \pm 0.01$	0.416	0.56	$18.79 \pm 0.03$
0.39	0.70	$6.07 \pm 0.01$	0.51	0.61	$18.74 \pm 0.03$
0.49	0.80	$6.10 \pm 0.01$	0.63	0.73	$18.75 \pm 0.03$
0.59	0.90	$6.24 \pm 0.01$			
0.69	1.0	$6.24 \pm 0.01$			
[pirrolidina]=0.01M, [ClONa] = 0.001 M, [NaOH] =0.30 M T=25.0°C			[pirrolidina] = 0.02 M, [ClONa] = 0.002 M, [NaOH] =0.10 M T=25.0°C		

### **Influencia del pH.**

El último termino que falta por determinar en la ecuación de velocidad es la influencia de la concentración de  $H^+$ .

La información bibliográfica previa para procesos de cloración de aminas secundarias pone de manifiesto la existencia de un relación compleja entre la constante de velocidad y el pH del medio, debido a que al modificarse el pH se modifican las concentraciones de las distintas especies presentes en el medio de reacción y algunas de estas especies, que están sujetas a equilibrios ácido base, son las que intervienen en las etapas limitantes de la velocidad de reacción. Por esta razón resulta importante realizar un estudio detallado de la influencia del pH, dado que nos va a permitir, por una parte obtener la ecuación de velocidad experimental y por otra parte aportar pruebas sobre el mecanismo de la reacción.

Se ha estudiado la influencia de la concentración de  $H^+$ , en el intervalo de pH comprendido entre 3 y 12.

Los experimentos se realizaban manteniendo constante las concentraciones de hipoclorito, pirrolidina, fuerza iónica y temperatura y se variaba de un experimento a otro el pH del medio utilizando distintas disoluciones reguladoras. Se realizaron dos series de experiencias, cambiando las concentraciones de los reactivos y la fuerza iónica del medio así como el electrolito inerte utilizado

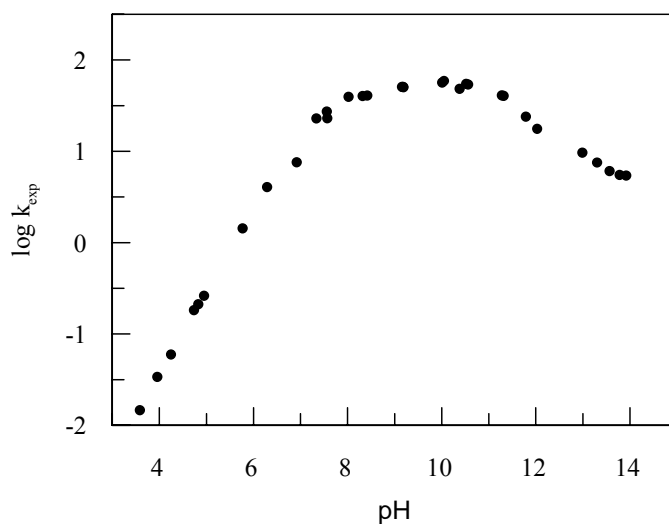
A cada valor de pH se realizaban entre 8 y 12 experiencias y en la Tabla 3.2.1-6 se resumen los valores medios obtenidos para cada uno de los pH estudiados.

En la figura 3.2.1-10 se representa la variación del logaritmo de la constante de velocidad  $k_{exp}$  con el pH comprobándose, la existencia de dos zona lineales, que representan dos comportamientos cinéticos diferentes que serán posteriormente interpretadas al discutir el mecanismo de la reacción.

Con el objetivo de ampliar la curva anterior, se realizaron experimentos en medios fuertemente alcalinos. En estas condiciones la escala de pH no es aplicable y surge así la necesidad de utilizar otro tipo de escalas que permita definir la acidez de las disoluciones concentradas de ácidos y bases fuertes.

**Tabla 3.2.1-6.** Influencia de la concentración de H<sup>+</sup>, sobre la velocidad de formación de N-cloro-pirrolidina:

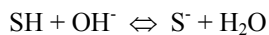
pH	k <sub>exp</sub> /s <sup>-1</sup>	pH	k <sub>exp</sub> /s <sup>-1</sup>
3.59	0.01463 ± 0.00005	3.37	0.01570 ± 0.00005
3.78	0.02727 ± 0.00005	4.06	0.0810 ± 0.00001
3.96	0.03379 ± 0.00005	4.47	0.1935 ± 0.0003
4.25	0.05953 ± 0.00009	4.55	0.3165 ± 0.0004
4.29	0.07901 ± 0.0001	4.78	0.4331 ± 0.0006
4.69	0.1914 ± 0.0003	5.52	2.348 ± 0.004
4.74	0.1823 ± 0.0003	6.28	9.93 ± 0.02
4.83	0.2115 ± 0.0004	6.43	12.73 ± 0.04
4.95	0.2622 ± 0.0003	6.57	18.11 ± 0.03
5.57	1.244 ± 0.002	7.16	42.40 ± 0.08
5.77	1.428 ± 0.003	7.58	62.3 ± 0.2
6.29	4.058 ± 0.007	8.05	76.2 ± 0.2
6.92	7.56 ± 0.016	8.95	86.5 ± 0.2
7.34	22.81 ± 0.05	9.27	89.6 ± 0.3
7.56	27.13 ± 0.05	9.71	88.6 ± 0.3
7.57	22.94 ± 0.04	10.19	85.7 ± 0.2
8.02	39.24 ± 0.08	10.26	84.0 ± 0.2
8.32	40.19 ± 0.12	10.85	76.0 ± 0.2
8.42	40.7 ± 0.10	11.15	74.3 ± 0.2
9.16	50.675 ± 0.14	11.20	71.4 ± 0.2
9.18	50.7 ± 0.12	11.22	66.7 ± 0.2
9.19	50.17 ± 0.11	11.82	42.60 ± 0.07
10.01	56.514 ± 0.15		
10.05	58.72 ± 0.16		
10.4	48.28 ± 0.12		
10.52	54.5 ± 0.13		
10.56	53.76 ± 0.12		
11.28	40.76 ± 0.09		
11.32	40.335 ± 0.09		
11.79	23.903 ± 0.05		
[pirrolidina]=0.01 M, [ClONa]=0.001 M, I=0.5M, =25.0°C		[pirrolidina]=0.02 M, [ClONa]=0.002 M, I=1M, 25.0°C	



**Figura 3.2.1-10.-** Variación de log k<sub>exp</sub> con el pH: [ClONa] = 0.001 M, [pirrolidina]=0.01 M, T=25.0°C, I= 0.5 M

Hammett y Deyrup<sup>136</sup>, desarrollaron el concepto de función de acidez H<sub>0</sub> que permite establecer la acidez de una disolución de un ácido fuerte, a partir de mediciones espectrofotométricas que determinan la extensión de la protonación usando determinadas sustancias químicas débilmente básicas en medios ácidos, que se utilizan como indicadores de la acidez.

Para medios fuertemente básicos se utiliza con frecuencia la función de acidez H<sub>-</sub>, que nos mide la capacidad de la disolución de la base fuerte para extraer un protón a un indicador débilmente básico o neutro, de acuerdo con el siguiente equilibrio de ionización:



La función de acidez utilizada en este trabajo fue desarrollada por Yagil, utilizando como indicadores una serie de indoles.

---

<sup>136</sup> C. H. Rochester, *Acidity Functions*, Academic Press, London and New York, (1970)



En la tabla 3.2.1-7 se resumen los valores de  $k_{exp}$ , obtenidos para diferentes concentraciones de NaOH, junto con el valor de la función de acidez H, obtenidas por el método desarrollado por Yagil.

**Tabla 3.2.1-7.** Influencia de la concentración de NaOH, sobre la velocidad de formación de N-cloro-pirrolidina:

[NaOH]/M	H <sub>a</sub> (a T=25°C)	$k_{exp}/s^{-1}$	$k_{exp}/s^{-1}$
0.05	12.80	9.630 ± 0.004	
0.10	12.99	7.523 ± 0.004	19.15 ± 0.04
0.20	13.30	6.083 ± 0.004	16.12 ± 0.03
0.30	13.46	5.516 ± 0.004	
0.40	13.59	5.423 ± 0.004	14.50 ± 0.03
0.60	13.78		13.79 ± 0.03
0.80	13.92		13.38 ± 0.03
1.00	14.02		13.17 ± 0.03
		[pirrolidina] = 0.01 M [ClONa] = 0.001 M ClO <sub>4</sub> Na K, I=0.5 M T=25.0°C	[pirrolidina] = 0.02 M [ClONa] = 0.002 M ClK, I=1 M T=25.0°C

En la figura 3.2.1-10 se representan los valores de las Tablas 3.2.1-6 y 3.2.1-7 y puede observarse que si partimos de medios ácidos, la constante de velocidad  $k_{exp}$ , aumenta al aumentar el pH, hasta que se alcanza un valor de aproximadamente pH=7.5, en el intervalo de pH 7-11 la constante varía muy poco con la acidez del medio y a pH mayor de 11 la constante de velocidad disminuye suavemente hasta alcanzar un valor prácticamente constante en medios fuertemente básicos.

Este comportamiento complejo de la velocidad frente a la acidez será la base para la discusión del mecanismo de reacción.

### Influencia de la Temperatura.

En la tabla 3.2.1-8 se muestran los resultados obtenidos en experimentos en los que se mantenía constantes las concentraciones de reactivos y de un experimento a otro se variaba la temperatura de la reacción

En la figura 3.2.1-11 puede comprobarse el buen ajuste de los resultados experimentales a la ecuación de Arrhenius. El ajuste por mínimos cuadrados permite calcular la energía de activación, obteniéndose un valor de:

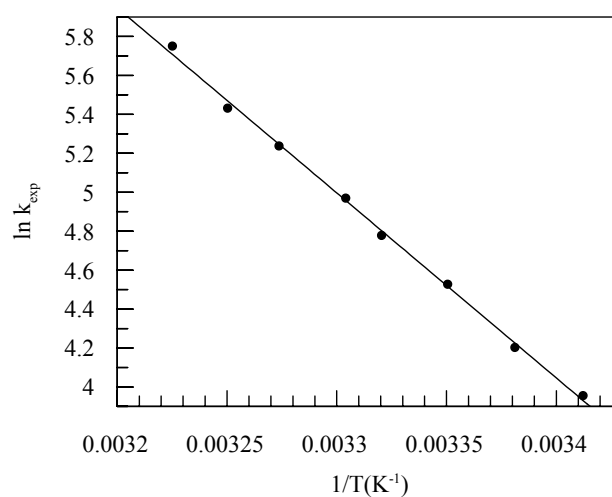
## Formación de la N-Cl-Pirrolidina.

---

E. Activación de Arrhenius,  $E_a = 79 \pm 2$  KJ/mol

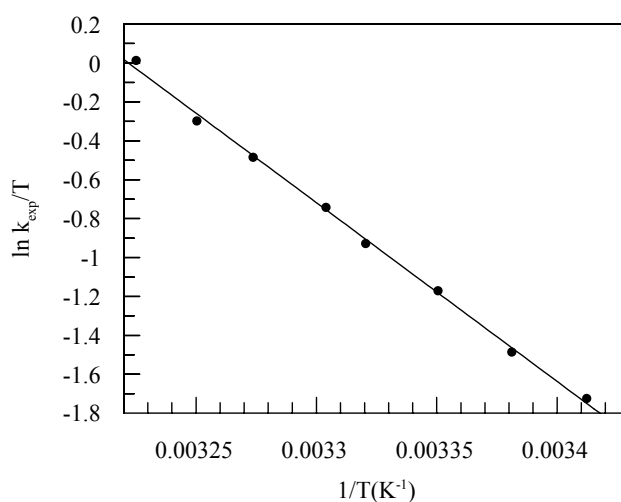
Factor exponencial,  $A = 6.05 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$

<b>Tabla 3.2.1-8.-</b> Influencia de la temperatura sobre la velocidad de formación de N-cloro-pirrolidina:	
<b>T/°C)</b>	<b><math>k_{\text{exp}}/\text{s}^{-1}</math></b>
19.9	$52.23 \pm 0.09$
22.6	$66.9 \pm 0.1$
25.3	$92.5 \pm 0.2$
28.0	$118.9 \pm 0.3$
29.5	$144.0 \pm 0.3$
32.3	$188.1 \pm 0.4$
34.5	$228.4 \pm 0.6$
36.9	$314.2 \pm 0.6$
[pirrolidina] = 0.02 M [ClONa] = 0.002 M pH=9.25, I=1.0M	



**Figura 3.2.1-11.-** Influencia de la temperatura, [ClONa] = 0.002 M, [pirrolidina]=0.02 M, pH=9.25, I= 1.0 M

En la figura 3.2.1-12 puede comprobarse el buen ajuste de los resultados experimentales a la ecuación de derivada de la teoría del complejo activado. El ajuste por mínimos cuadrados permite calcular los parámetros de activación.



**Figura 3.2.1-12.-** Influencia de la temperatura, [ClONa] = 0.002 M, [pirrolidina]=0.02 M, pH=9.25, I= 1.0 M

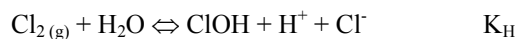
Entalpía de activación,  $\Delta H^\ddagger = 77 \pm 2$  KJ/mol

Entropía de activación,  $\Delta S^\ddagger = 48.8$  J /K mol

### Mecanismo de reacción

#### Hipoclorito en disolución acuosa

Cuando el cloro gas se disuelve en agua, se hidroliza rápidamente de acuerdo con la reacción:

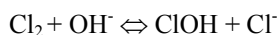


La constante de hidrólisis varía con la temperatura, tomando valores en el rango de  $1.5 \cdot 10^{-4}$  y  $4.0 \cdot 10^{-4}$  M<sup>2</sup>, en el rango de temperaturas de 0 a 25°C<sup>137</sup>.

<sup>137</sup> R. E. Connick, Y. Chia, "The hydrolysis of Chlorine and Its Variation with Temperature", J. Am. Chem. Soc, 81, 1280, (1959)

$K_H/M^2$	T/°C	I/M	Referencia
$1.5 \cdot 10^{-4}$	0	0.1	R.E. Connick et al.
$4.0 \cdot 10^{-4}$	25	0.1	R.E. Connick et al.
$6.0 \cdot 10^{-4}$	20	0.1	M. Eigen et al. <sup>138</sup>
$3.35 \cdot 10^{-4}$	25	1.0	G.Zimmerman et al. <sup>139</sup>
$3.27 \cdot 10^{-4}$	25	1.0	L. Drougge et al. <sup>140</sup>

La velocidad de esta reacción ha sido estudiada por varios investigadores, encontrándose que a 0°C la reacción transcurre en pocos segundos y a 18°C en décimas de segundo<sup>141</sup>. Esta rápida velocidad de reacción ( $k=5 \cdot 10^{14} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ), se explica sobre la base de un mecanismo en el cual la etapa que controla la velocidad, es la reacción entre la molécula de cloro y el ion hidroxilo:



El cloro molecular solo existe en disolución acuosa en cantidades apreciables en medios ácidos, desplazándose el equilibrio de hidrólisis hacia la izquierda al disminuir el pH y al aumentar la concentración de cloruros en disolución

pH	[Cl]= 500 mg/l		[Cl]=3500mg/l	
	%Cl <sub>2</sub>	%ClOH	%Cl <sub>2</sub>	%ClOH
1	54.30	45.65	78.91	20.89
2	17.66	82.31	49.70	49.97
3	2.48	97.51	13.57	86.28
4	0.26	99.72	1.76	98.17
5	0.026	99.74	0.181	99.58
6	0.000	97.68	0.018	97.66

<sup>138</sup> M. Eigen, K. Kustin, J. Am. Chem. Soc., 84, 1355, (1962)

<sup>139</sup> G.Zimmerman, F. C. Strong, J. Am. Chem. Soc., 79, 2063, (1957)

<sup>140</sup> L. Drougge, L. I. Eldin, Inorg. Chem., 24, 2292, (1985)

<sup>141</sup> E. A. Shilov, S. N. Soludushenkov, "Hydrolysis of Chlorine", Comptes Rendus Acad. Sci l'URSS, 3(1), 17, (1936)

En medios ácidos tiene también importancia el equilibrio de formación de tricloruro:



El valor de la constante para este equilibrio es  $K_T = 0.091 \text{ M}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$ <sup>142</sup>. La concentración de tricloruro suele ser muy pequeña y solo toma valores significativos en medios fuertemente ácidos y en presencia de concentraciones altas de cloruros.

El ácido hipocloroso es un ácido débil, que se disocia para formar el ion hipoclorito y un protón:



La constante de disociación para este equilibrio aparece referenciada en la bibliografía en diversos trabajos; algunos de los valores bibliográficos del  $\text{p}K_a$  del ácido hipocloroso, se resumen en la Tabla 3.2.1-11.

Tabla 3.2.1-11.- $\text{p}K_a$ del ácido hipocloroso			
$\text{p}K_{\text{ClOH}}$	T/ $^\circ\text{C}$	I/M	Referencia
7.537			J. C. Morris <sup>143</sup>
7.53			R. Caramazza <sup>144</sup>
7.53			H. Hagsawa <sup>145</sup>

La constante de ionización varía con la temperatura, de acuerdo con la siguiente ecuación determinada por J. C. Morris (1966):

$$\text{p}K_a = 3000.00/T - 10.0686 + 0.0253T$$

en donde T es la temperatura en  $^\circ\text{K}$

Los resultados obtenidos por J. C. Morris son los más rigurosos y son los que utilizaremos en este trabajo:

<sup>142</sup> M. Eigen, K. Kustin, J. Am. Chem. Soc., 84, 1355, (1962)

<sup>143</sup> J. C. Morris, "The acid ionization Constant of ClOH from 5 to 35 $^\circ\text{C}$ " J. Phys. Chem., 70, 3798, (1966)

<sup>144</sup> R. Caramazza, Gazz. Chim. Ital., 87, 1507, (1957)

<sup>145</sup> H. Hagsawa, Bull. Inst. Phys. Chem. Res., 19, 1220, (1940)

Tabla 3.2.1-12.- $pK_a$ del ácido hipocloroso a distintas temperaturas							
T/°C	0	5	10	15	20	25	30
$K_{ClOH}/10^{-8} M$	1.448	1.753	2.032	2.320	2.621	2.898	3.175
$pK_{ClOH}$	7.839	7.756	7.692	7.634	7.581	7.537	7.498

En disolución acuosa y en intervalo de pH 6.5-8.5, coexisten en cantidades apreciables las dos especies ClOH y ClO<sup>-</sup>; sin embargo por debajo de pH =6 la especie predominante es el ClOH y por encima de pH=9 la especie predominante es el hipoclorito ClO<sup>-</sup>.

En la figura 3.2.1-13, se muestra la distribución de las especies ClOH y ClO<sup>-</sup>, en una disolución 0.002 M a T=25°C usando el valor de  $pK_a=7.537$

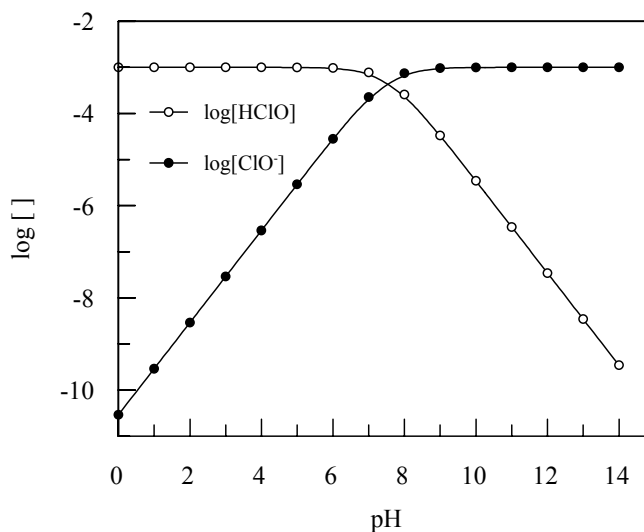
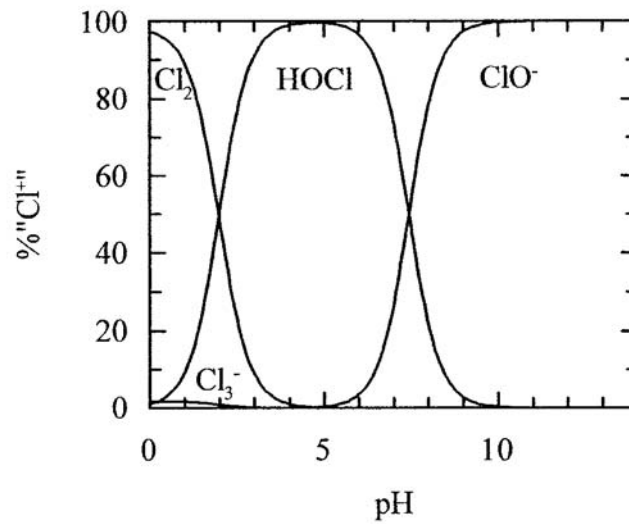


Figura 3.2.1-13.- Distribución de las especies ClOH y ClO<sup>-</sup>, en una disolución 0.001 M, y a T=25°C

Si además del equilibrio de ionización se tienen en cuenta, los equilibrios de hidrólisis y de formación de tricloruro las curvas de distribución de dichas especies se muestran en la figura 3.2.1-14. Estas curvas permiten establecer las siguientes consideraciones:

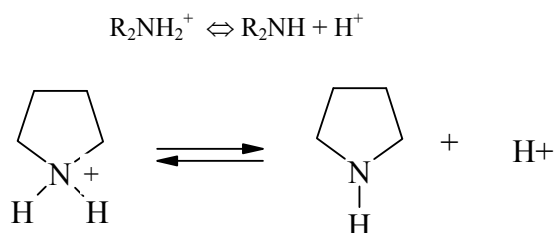
- El cloro molecular solo existe en porcentajes mayores del 0.1% a pH menores de 5.
- El ion tricloruro, solo es significativo a pH menor de 3, pero el % de tricloruro para las concentraciones de hipoclorito y cloruro utilizadas en este trabajo es siempre menor del 0.002%.
- Para valores de pH mayores de pH=5, las únicas especies que deben tenerse en cuenta son el HOCl y el ClO<sup>-</sup>.



**Figura 3.2.1-14.-** Especiación del cloro en disolución acuosa en función del pH, concentración total de especies cloradas 0.002M, T=25°C

**Disolución de pirrolidina**

La pirrolidina es una base débil. En la tabla 3.2.1-13 se resumen algunos de los valores bibliográficos citados para la constante de ionización de esta amina secundaria:



<b>Tabla 3.2.1-13.-</b> Constante de hidrólisis del cloro molecular				
<b>pK<sub>a</sub></b>	<b>T/°C</b>	<b>I/M</b>	<b>Método</b>	<b>Referencia</b>
11.11			H <sub>2</sub> , unión líquida	L. C Craig et al. <sup>146</sup>
11.27		0	E. vidrio, unión líquida	S. Searles et al. <sup>147</sup>
11.305		0	H <sub>2</sub> , BrAg	H. B. Hetzer et al. <sup>148</sup>
11.4		02	E. vidrio, unión líquida	J. A. Broomhead et al. <sup>149</sup>

A la vista de las ligeras discrepancias en el valor bibliográfico de la constante de ionización, se procedió a la determinación del pK de la pirrolidina en las condiciones concentración, temperatura y fuerza iónica que se utilizan en los experimentos cinéticos.

Se valora una disolución de pirrolidina 0.01 M con ClH de concentración 0.1 M en el intervalo de fuerza iónica comprendido entre 0.1 M y 1.0 M. En todos los experimentos se introdujeron 50 ml de pirrolidina en una célula de valoración termostada, ajustándose la fuerza iónica con NO<sub>3</sub>K. Los experimentos se realizaron a T=25°C El ajuste de los datos experimentales mediante el modelo de

<sup>146</sup> L. C Craig, R. M. Hixon, J. Am. Chem. Soc., 53, 4367, (1931)

<sup>147</sup> S. Searles, M. Taures, F. Blñock, L. A. Quatreman, J. Am. Chem. Soc., 78, 4917, (1956)

<sup>148</sup> H. B. Hetzer, R. G. Bates, R. A. Robinson

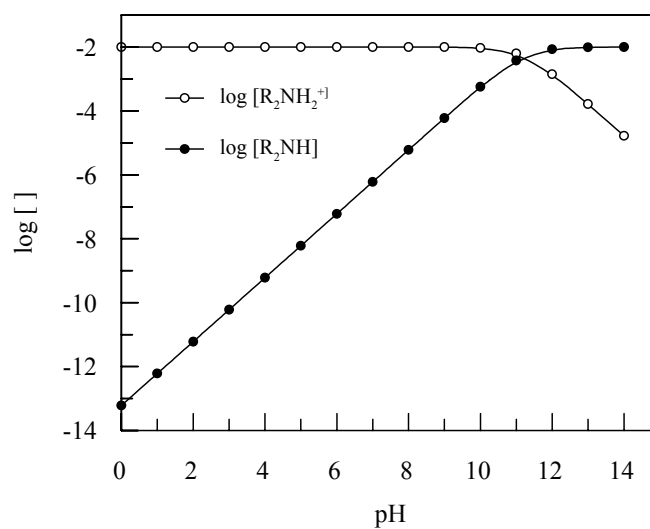
<sup>149</sup> J. A. Broomhead, H. A. Mackencie, D. P. Mellor, Australian J. Chem., 14, 649, (1961)



Sammartano<sup>150</sup>, permite la extrapolación a fuerza iónica cero, obteniéndose un valor para el pK de la pirrolidina de:

$$pK_{\text{pirrolidina}} = 11.22 \pm 0.02$$

En la figura 3.2.1-15 se muestra la distribución de las especies, pirrolidina protonada y pirrolidina sin protonar en función del pH para una disolución de amina 0.01 M.



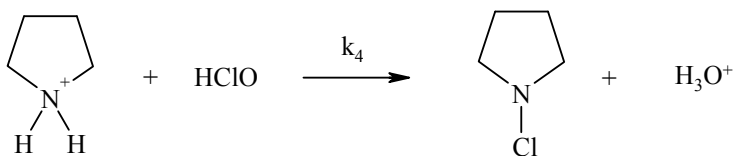
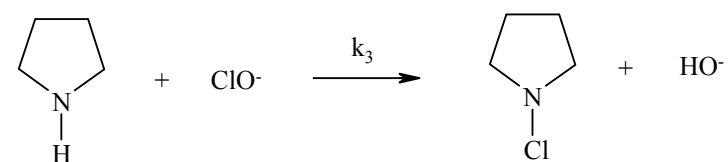
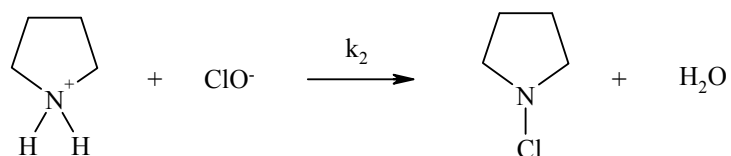
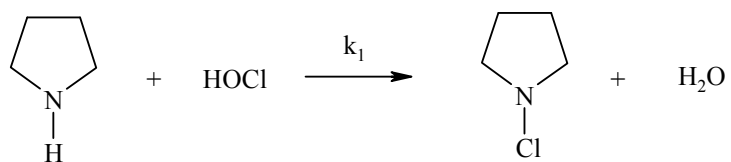
**Figura 3.2.1-15.-** Distribución de las especies pirrolidina protonada y pirrolidina sin protonar, en una disolución 0.01 M, y a T=25°C

En disolución acuosa y en intervalo de pH 10.5-12.0, coexisten en cantidades apreciables las dos especies: pirrolidina protonada y sin protonar; sin embargo por debajo de pH =10 la especie predominante es la pirrolidina protonada, mientras que a pH mayores de 12 predomina la pirrolidina libre.

<sup>150</sup> P. G. Daniele, C. Rigano, S. Sammartano, Anal. Chem. 57, 2956, (1985)

**Posibles etapas determinantes de la velocidad de reacción.**

Teniendo en cuenta los equilibrios ácido-base anteriormente descritos, pueden formularse cuatro procesos como posibles etapas determinantes de la cinética de la reacción:



La ecuación de velocidad para cada uno de estos procesos será:

$$v_1 = -\frac{d[R_2NCl]}{dt} = k_1 * [R_2NH] * [ClOH]$$

$$v_2 = -\frac{d[R_2NCl]}{dt} = k_2 * [R_2NH_2^+] * [ClO^-]$$

$$v_3 = -\frac{d[R_2NCl]}{dt} = k_3 * [R_2NH] * [ClO^-]$$

$$v_4 = -\frac{d[R_2NCl]}{dt} = k_4 * [R_2NH_2^+] * [ClOH]$$

Realizando un balance de material y expresando la concentración de las especies reactivas en función de la concentración total de cloro ( $Cl_T$ ) y de amina ( $Am_T$ ), se obtiene:

$$[Cl_T] = [ClOH] + [ClO^-]$$

$$[Am_T] = [R_2NH] + [R_2NH_2^+]$$

$$v_1 = -\frac{d[R_2NCl]}{dt} = k_1 * [Cl_T] * [Am_T] * \left( \frac{[H^+]}{K_1 + [H^+]} \right) * \left( \frac{K_2}{K_2 + [H^+]} \right)$$

$$v_2 = -\frac{d[R_2NCl]}{dt} = k_2 * [Cl_T] * [Am_T] * \left( \frac{K_1}{K_1 + [H^+]} \right) * \left( \frac{[H^+]}{K_2 + [H^+]} \right)$$

$$v_3 = -\frac{d[R_2NCl]}{dt} = k_3 * [Cl_T] * [Am_T] * \left( \frac{K_1}{K_1 + [H^+]} \right) * \left( \frac{K_2}{K_2 + [H^+]} \right)$$

$$v_4 = -\frac{d[R_2NCl]}{dt} = k_4 * [Cl_T] * [Am_T] * \left( \frac{[H^+]}{K_1 + [H^+]} \right) * \left( \frac{[H^+]}{K_2 + [H^+]} \right)$$

Cuando las experiencias se realizan en condiciones de aislamiento y a pH constante, las ecuaciones de velocidad pueden escribirse de la forma:

$$v_1 = -\frac{d[R_2NCl]}{dt} = k_{\text{exp1}} * [Cl_T]$$

$$v_2 = -\frac{d[R_2NCl]}{dt} = k_{\text{exp2}} * [Cl_T]$$

$$v_3 = -\frac{d[R_2NCl]}{dt} = k_{\text{exp3}} * [Cl_T]$$

$$v_4 = -\frac{d[R_2NCl]}{dt} = k_{\text{exp4}} * [Cl_T]$$

Las constantes  $k_{\text{exp}}$  de cada posible etapa de reacción son función de la concentración de pirrolidina y de  $[H^+]$ :

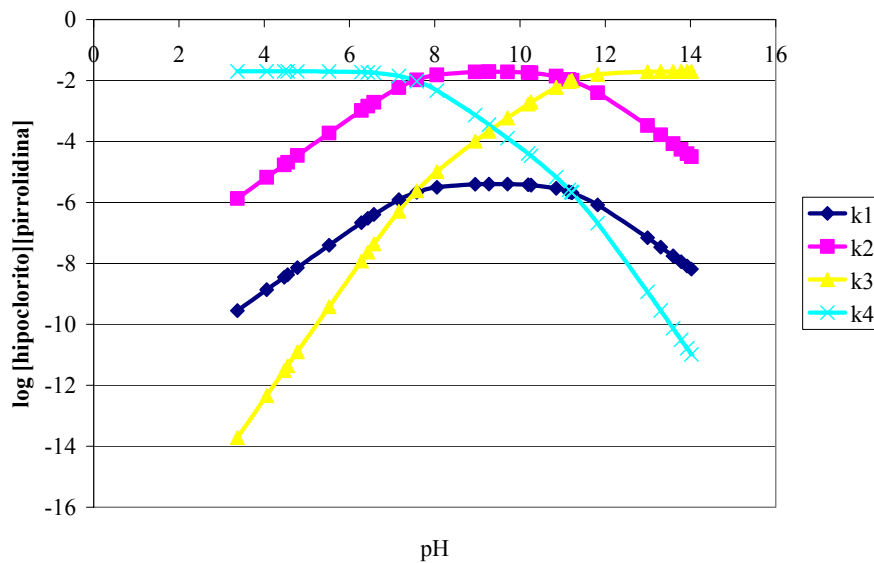
$$k_{\text{exp1}} = k_1 * [Am_T] * \left( \frac{[H^+]}{K_1 + [H^+]} \right) * \left( \frac{K_2}{K_2 + [H^+]} \right)$$

$$k_{\text{exp2}} = k_2 * [Am_T] * \left( \frac{K_1}{K_1 + [H^+]} \right) * \left( \frac{[H^+]}{K_2 + [H^+]} \right)$$

$$k_{\text{exp3}} = k_3 * [Am_T] * \left( \frac{K_1}{K_1 + [H^+]} \right) * \left( \frac{K_2}{K_2 + [H^+]} \right)$$

$$k_{\text{exp4}} = k_4 * [Am_T] * \left( \frac{[H^+]}{K_1 + [H^+]} \right) * \left( \frac{[H^+]}{K_2 + [H^+]} \right)$$

En la figura 3.2.1-16, se muestra cual seria la variación del log k<sub>exp</sub> frente al pH, para las cuatro etapas de velocidad propuestas (el log k<sub>exp</sub>, se calcula utilizando las ecuaciones anteriores para cada pH, sin incluir en el calculo los valores de k<sub>1</sub>, k<sub>2</sub>, k<sub>3</sub> o k<sub>4</sub>, dado que a priori no se conocen).



**Figura 3.2.1-16.-** Variación teórica de la constante de velocidad frente al pH

El análisis de la figura 3.2.1-16, permite deducir una serie de conclusiones

- 1) Las etapas  $k_1$  y  $k_2$ , son indistinguibles cinéticamente, dado que el perfil de la curva es el mismo para ambas etapas.
- 2) Las etapas  $k_1$  y  $k_2$  conducen a curvas que tienen el mismo perfil que la curva experimental obtenida en el intervalo de pH 3-12, por lo que una de estas etapas será la que justifica la mayor parte del comportamiento cinético.
- 3) La etapa  $k_3$  va a ser importante para justificar el comportamiento en medio alcalino fuerte y permite prever que al aumentar la concentración de  $\text{OH}^-$ , la velocidad de la reacción tiende a un valor constante.
- 4) La etapa  $k_4$  no debe tener ninguna influencia en el intervalo de pH estudiado, dado que prevé un valor constante en medio ácido y en el intervalo de pH estudiado en este trabajo, esto no sucede.

#### **Ecuación de velocidad global de la reacción.**

La velocidad de la reacción puede definirse como la suma de las velocidades de las cuatro etapas propuestas, obteniéndose así las siguientes ecuaciones:

$$v = v_1 + v_2 + v_3 + v_4$$

$$v = k_{\text{exp1}} * [Cl_T] + k_{\text{exp2}} * [Cl_T] + k_{\text{exp3}} * [Cl_T] + k_{\text{exp4}} * [Cl_T]$$

$$v = \left( k_{\text{exp1}} + k_{\text{exp2}} + k_{\text{exp3}} + k_{\text{exp4}} \right) * [Cl_T] = k_r * [Cl_T]$$

$$k_r = k_{\text{exp1}} + k_{\text{exp2}} + k_{\text{exp3}} + k_{\text{exp4}}$$

$$k_r = \frac{[Am_T]}{\left(K_1 + [H^+]\right)\left(K_2 + [H^+]\right)} \left( \left(k_1 [H^+] K_2\right) + \left(k_2 [H^+] K_1\right) + \left(k_3 K_1 K_2\right) + \left(k_4 [H^+]^2\right) \right)$$

Se obtiene así, a partir del mecanismo de reacción, una ecuación bastante compleja para la constante de velocidad:

- esta ecuación justifica los ordenes cinéticos obtenidos con respecto a las concentraciones de los reactivos,
- muestra la importancia de los equilibrios de ionización de la pirrolidina y del ácido hipocloroso, a través de las constantes de ionización que aparecen en la ecuación y que condicionan las concentraciones de las especies presentes en el medio de reacción según cual sea el pH al cual se lleva a cabo cada reacción,
- la constante de velocidad es también función de la concentración de  $H^+$ . Esta dependencia, es muy difícil de analizar en su conjunto, por lo que se puede recurrir a analizarla en distintos intervalos de pH en donde se pueda realizar simplificaciones en alguno de los sumandos de dicha ecuación.

### Aproximaciones

En la ecuación de la constante de velocidad derivada del mecanismo, aparece en el denominador el término:

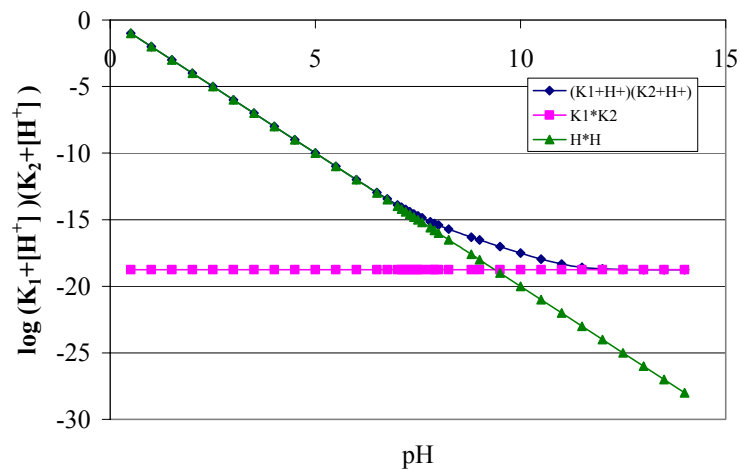
$$(K_1 + [H^+])(K_2 + [H^+])$$

este termino puede simplificarse en algunas situaciones limite cuando uno de los sumandos es mayor que el otro.

En la figura 3.2.1-17, se muestra el valor verdadero de este término y los valores aproximados en las dos situaciones limites más drásticas, lo que da origen a

tres tramos de pH en los que es necesario hacer un tratamiento de los datos diferente:

- que  $[H^+]$  sea mayor que las constantes de ionización. Medio ácido, ( $pH < 6.5$ )
- valores de  $[H^+]$  del orden de magnitud de  $K_1$  o  $K_2$ . Medio básico ( $6.5 < pH < 12.5$ )
- que  $[H^+]$  sea menor que las constantes de ionización. Medio fuertemente alcalino ( $pH > 12.5$ )



**Figura 3.2.1-17.** Comprobación de la validez de las aproximaciones

**a) Medio ácido.  $[H^+]$  mayor que las constantes de ionización**

De acuerdo con la figura 3.2.1-17, esta situación se produce a  $pH < 6.5$

$$pH < 6.5$$

$$K_1 < [H^+] \quad K_2 < [H^+]$$



$$(K_1 + [H^+])^*(K_2 + [H^+]) \sim [H^+]^2$$

y en estas condiciones la ecuación de la  $k_r$  deducida del mecanismo se reduce a:

$$k_r = \frac{[Am_T]}{[H^+]^2} \left( (k_1 [H^+] K_2) + (k_2 [H^+] K_1) + (k_3 K_1 K_2) + (k_4 [H^+]^2) \right)$$

$$k_r = [Am_T] * \left( \left( \frac{k_1 K_2 + k_2 K_1}{[H^+]} \right) + \left( \frac{k_3 K_1 K_2}{[H^+]^2} \right) + k_4 \right)$$

Las etapas  $k_1$ , mecanismo molecular y  $k_2$ , mecanismo iónico, son indistinguibles cinéticamente (figura 3.2.1-16) y pueden producirse tres situaciones: a) que predomine el mecanismo molecular, b) que predomine el mecanismo iónico o c) que ambos mecanismos ocurran simultáneamente.

La información bibliográfica aporta pruebas a favor del mecanismo molecular (opción a) y esta opción será la que nosotros aceptaremos en este trabajo.

Por otra parte la figura 3.2.1-16, nos indica también, que en medio ácido la etapa  $k_3$  no debe tener ningún peso en la velocidad global.

De acuerdo con lo indicado en los últimos párrafos, la ecuación teórica de la constante de velocidad se reduce a:

$$k_r = [Am_T] * \left( \left( \frac{k_1 K_2}{[H^+]} \right) + k_4 \right)$$

En la suma del segundo término de la ecuación pueden producirse dos situaciones:

- 1) Que la etapa  $k_4$  no contribuya al mecanismo de reacción
- 2) Que sea necesario considerar la contribución de  $k_4$

1)  $k_4$  no contribuye:  $\left( \frac{k_1 K_2}{[H^+]} \right) > k_4$

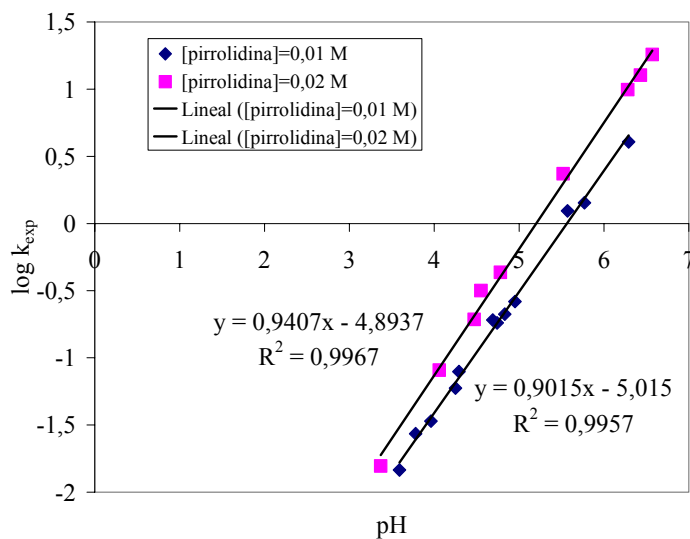
$$k_r = [Am_T] * \left( \frac{k_1 K_2}{[H^+]} \right)$$

Tomando logaritmos:

$$\log k_r = \log \left( [Am_T] * k_1 * K_2 \right) + pH$$

Se deduce así una ecuación que prevé que el log  $k_{exp}$  debe ser lineal con el pH con una pendiente unidad

En la figura 3.2.1-18 se representan las dos series de resultados experimentales resumidos en la tabla 3.2.1-6, comprobándose el buen ajuste lineal de los resultados, con una pendiente ligeramente inferior a la unidad.



**Figura 3.2.1-18.-** Variación del logaritmo de la constante de velocidad frente al pH, para pH<7, (datos de la tabla 3.2.1-6)

La ordenada en el origen permite calcular el valor de  $k_1$ , sin embargo esta forma de calcular la constante  $k_1$  conduce a valores poco fiables, dado que hay que realizar la extrapolación a una zona muy lejana de los resultados experimentales utilizando una recta con pendiente menor de la unidad, lo que provoca un gran error en los valores así calculados.

Una forma de mejorar el resultado es invertir los ejes de la representación, porque en estas condiciones el cálculo de la ordenada se realiza por interpolación. En la figura 3.2.1-19, se muestra esta nueva representación de los datos a partir de los cuales se obtiene los siguientes valores para  $k_1$ :

Pirrolidina 0.01 M

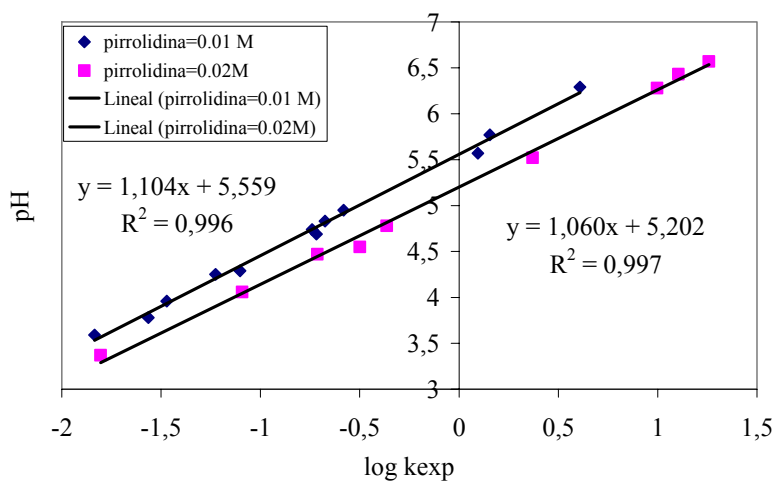
$$\text{ordenada} = -\log\left([Am_T] * k_1 * K_2\right) = 5.559$$

$$k_1 = 4.58 * 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Pirrolidina 0.02 M

$$\text{ordenada} = -\log\left([Am_T] * k_1 * K_2\right) = 5.202$$

$$k_1 = 5.2 * 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



**Figura 3.2.1-19.-** Representación del pH frente al logaritmo de la constante de velocidad, para pH<7, (datos de la tabla 3.2.1-6)

La constante  $k_1$  también puede calcularse para cada pH dado se dispone de la información necesaria para realizar el cálculo mediante la ecuación:

$$k_1 = \frac{k_{\text{exp}} * [H^+]}{[Am_T] * K_2}$$

En la figura 3.2.1-20 se muestran los resultados obtenidos para los distintos pH, obteniéndose a partir de ellos los siguientes valores medios:

Serie de experiencias a fuerza iónica 0.5 M

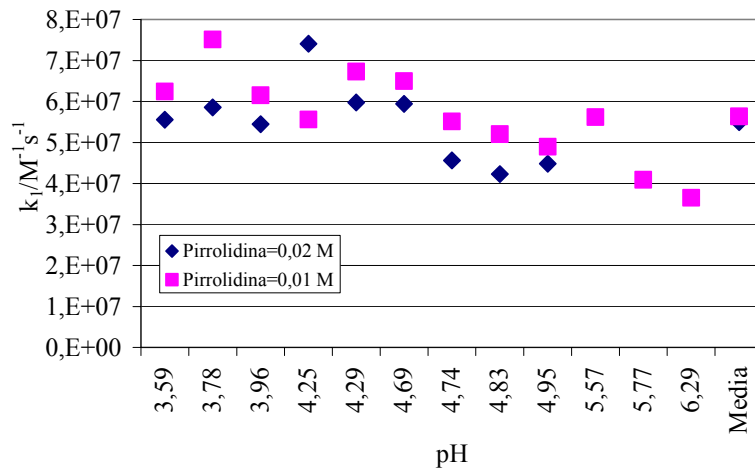
$$k_1 = 5.6 * 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{Desviación estándar} = 1.1 * 10^7$$

Serie de experiencias a fuerza iónica 1.0 M

$$k_1 = 5.4 * 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{Desviación estándar} = 1.1 * 10^7$$



**Figura 3.2.1-20.-** Representación de los valores calculados de  $k_1$  con los datos de las experiencias realizadas a  $\text{pH} < 7$ , (datos de la tabla 3.2.1-6)

2)  $k_4$  contribuye al mecanismo: 
$$\left( \frac{k_1 K_2}{[H^+]} \right) \approx k_4$$

$$k_r = [Am_T] * \left( \left( \frac{k_1 K_2}{[H^+]} \right) + k_4 \right)$$

La representación de  $k_{\text{exp}}$  frente a  $1/[H^+]$  conduce a una relación lineal, a partir de cuya ordenada en el origen se calcula la constante  $k_4$ . La figura 3.2.1-21, muestra que los resultados experimentales se ajusta a la ecuación deducida del mecanismo. La ordenada en el origen tiene un valor muy pequeño casi indistinguible de cero, pero realizando una media de los valores obtenidos en las dos series de experiencias se puede calcular para la etapa  $k_4$  un valor de :

$$k_4 \sim 0.1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

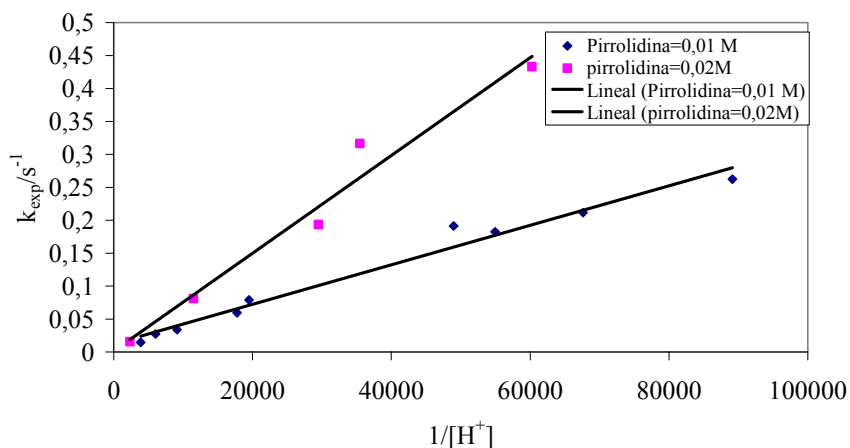


Figura 3.2.1-21.- Ajuste de  $k_{\text{exp}}$  frente a  $[H^+]$  (datos tabla 3.2.1-6)

**b) Medio básico. Valores de  $[H^+]$  del orden de magnitud de  $K_1$  o  $K_2$**

En estas condiciones de pH la etapa  $k_4$  no contribuye apreciablemente a la velocidad de reacción, por lo que la ecuación de la constante de velocidad se reduce a:

$$k_r = \frac{[Am_T]}{(K_1 + [H^+])(K_2 + [H^+])} \left( (k_1 [H^+] K_2) + (k_3 K_1 K_2) \right)$$

**b-1) 6.5 < pH < 8.5**

$$K_1 \sim [H^+]$$

$$K_2 < [H^+]$$

La contribución de  $k_3$  es despreciable frente a la de  $k_1$

$$k_r = \frac{[Am_T] k_1 K_2}{(K_1 + [H^+])}$$

$$k_1 = \frac{(K_1 + [H^+])}{[Am_T]K_2} * k_{\text{exp}}$$

La utilización de esta última ecuación en el intervalo de pH 6.5-8.5, permite obtener los siguientes valores de  $k_1$  para las dos series de experiencias incluidas en la tabla 3.2.1-6:

Fuerza iónica 0.5M  
 $k_1 = 2.3 * 10^7 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$   
 desviación estándar =  $3.2 * 10^6$

Fuerza iónica 1.0M  
 $k_1 = 2.7 * 10^7 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$   
 desviación estándar =  $5.3 * 10^6$

#### b-2) $8.5 < \text{pH} < 10.2$

$$K_1 > [H^+]$$

$$K_2 < [H^+]$$

$$k_r = \frac{[Am_T]}{K_1[H^+]} \left( (k_1[H^+]K_2) + (k_3K_1K_2) \right)$$

$$k_r = \frac{[Am_T]}{K_1} * \left( (k_1K_2) + \frac{(k_3K_1K_2)}{[H^+]} \right)$$

En este intervalo de pH, el segundo término de la suma de la ecuación anterior es menor que el primer término por lo que se puede realizar una nueva simplificación eliminando este segundo término y la constante  $k_1$  se puede calcular mediante la expresión:

### Formación de la N-Cl-Pirrolidina.

---

$$k_1 = \frac{K_1}{[Am_T]K_2} * k_{\text{exp}}$$

Si se cumplen las aproximaciones establecidas, la constante de velocidad, en el intervalo de pH 8.5-10.2, es independiente del pH, alcanzándose la máxima velocidad de reacción, cuando  $\text{pH} = (\text{p}K_1 + \text{p}K_2)/2 = 9.38$

#### **b-3) 10.2 < pH < 12.2**

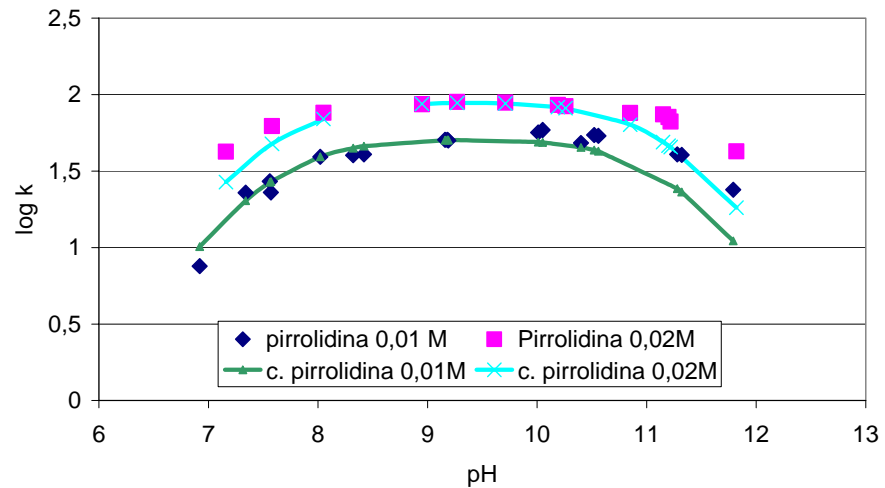
$$\begin{aligned} K_1 &> [H^+] \\ K_2 &\sim [H^+] \end{aligned}$$

$$k_r = \frac{[Am_T]}{K_1(K_2 + [H^+])} \left( (k_1[H^+]K_2) + (k_3K_1K_2) \right)$$

A  $\text{pH} > 11$  ya no puede eliminarse en la ecuación de la constante de velocidad, la contribución de la etapa  $k_3$ .

En la figura 3.2.1-22 se muestran los resultados obtenidos en el intervalo de pH 7-12, junto con una posible curva de ajuste, calculada usando la ecuación de la constante deducida del mecanismo, suponiendo que en este intervalo de pH solo tiene importancia la etapa  $k_1$ . Se utilizan los valores antes indicados de  $K_1$  y  $K_2$ , la concentración utilizada de pirrolidina y un valor para la constante  $k_1$  ( $k_1 = 2.3 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  calculado como valor medio de para el intervalo de pH 7-12).





**Figura 3.2.1-22.-** Resultados experimentales, en el intervalo de pH 7-12 (tabla 3.2.1-6) y curva teórica deducida del mecanismo

Los resultados experimentales se desvían un poco de la curva teórica, pero en general puede indicarse que son coherentes con el mecanismo de reacción propuesto, por lo que dicho mecanismo parece válido para justificar los resultados obtenidos. Las mayores discrepancias se producen a  $\text{pH} > 11$ , lo que confirma que en estas condiciones es necesario tener en cuenta la contribución de la etapa  $k_3$ .

### c) Medio fuertemente alcalino, $\text{pH} > 12$

$$K_1 > [\text{H}^+]$$

$$K_2 > [\text{H}^+]$$

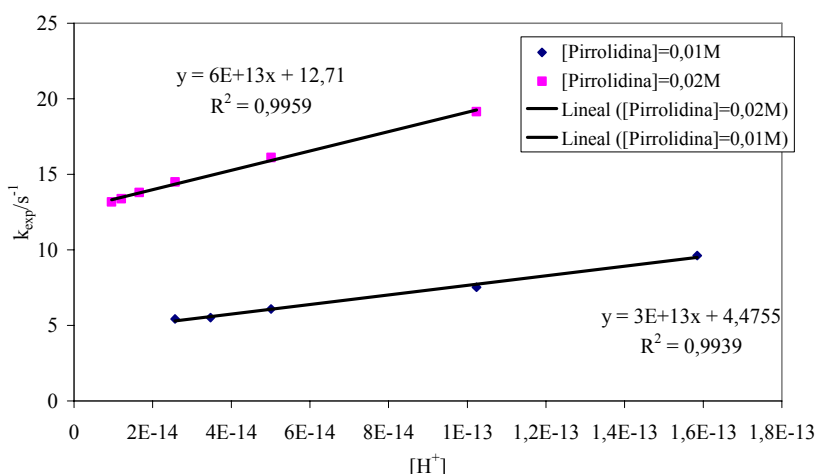
$$k_r = [Am_T] \left( \frac{k_1 [\text{H}^+]}{K_1} + k_3 \right)$$

A  $\text{pH} > 12$  la ecuación de la constante de velocidad muestra que debe existir una relación lineal entre la constante de velocidad  $k_{\text{exp}}$  y la concentración de  $[\text{H}^+]$

Formación de la N-Cl-Pirrolidina.

Dado que en medios tan fuertemente alcalinos el pH no es una buena forma de expresar la acidez del medio, se recurre a utilizar la función de acidez. H. A partir de los valores bibliográficos de la función de acidez para cada concentración de NaOH, se calculan las concentraciones de H<sup>+</sup>, utilizadas para la representación grafica derivada de la ecuación anterior.

En la figura 3.2.1-23 se muestra el buen ajuste de los datos experimentales a la ecuación deducida del mecanismo.



**Figura 3.2.1-23.-** Resultados experimentales, en medio fuertemente alcalino [NaOH]>0.5 (tabla 3.2.1-7)

Los datos experimentales permiten calcular los siguientes valores para las constantes k<sub>1</sub> y k<sub>2</sub>:

Fuerza iónica 0.5M  
 $k_1=8.6 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$   
 $k_3=448 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Fuerza iónica 1.0M  
 $k_1=8.6 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$   
 $k_3=636 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Los valores obtenidos para k<sub>1</sub> son mayores que los obtenidos en los otros intervalos de pH y los valores de k<sub>3</sub> obtenidos para las dos fuerzas iónicas estudiadas son bastante diferentes, pero permiten obtener información sobre la magnitud aproximada del valor de esta constante.

### Importancia de las etapas $k_1$ , $k_3$ y $k_4$ sobre la velocidad de la reacción

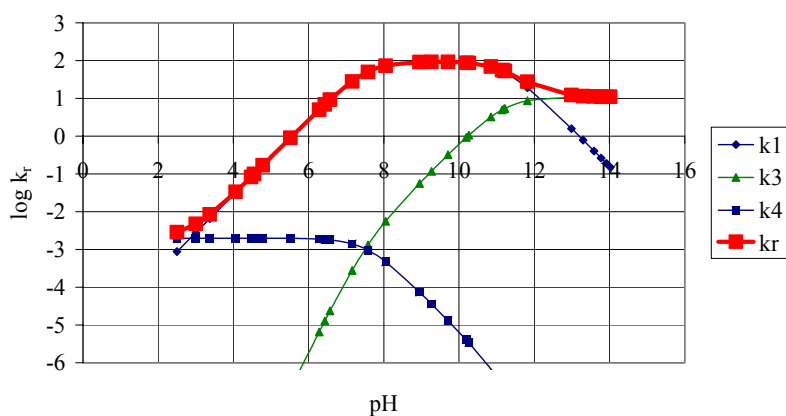
El análisis de los resultados realizado en las páginas anteriores, permite discutir el peso de las distintas etapas en la velocidad global.

En la figura 3.2.1.-24, se representa las contribuciones de las etapas, 1, 3 y 4, junto con la constante global  $k_r$ , utilizando para el cálculo de estas contribuciones los valores que a continuación se indican:

$$k_1 = 2.3 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_3 = 542 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_4 = 0.1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



**Figura 3.2.1.-24.-** Contribución de las distintas etapas a la velocidad global

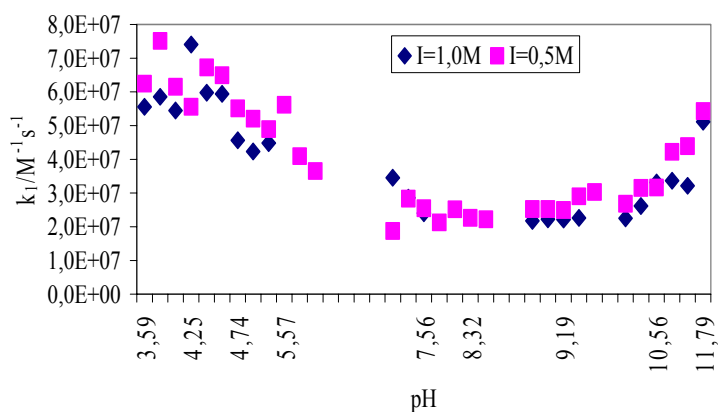
Se pueden establecer así algunas conclusiones de carácter general:

- 1) La figura 3.2.1.-24, demuestra claramente la validez de todas las aproximaciones establecidas en los párrafos anteriores.
- 2) En el intervalo de pH, 3-11, la única etapa que debe ser considerada, es la etapa 1, que se corresponde con la reacción entre el ácido hipocloroso y la pirrolidina no protonada
- 3) Resulta difícil establecer la influencia de la etapa 4, pero si se puede hacer dos consideraciones:

2-1) El ajuste de los datos mostrado en la figura 3.2.1.-21, permite calcular una ordenada en el origen, a partir de la cual, se determina un valor de  $k_4 = 0.1 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ , valor poco fiable, dado que se obtiene por extrapolación, lo que conlleva un mayor error que los cálculos realizados sobre la pendiente.

2.2) Los resultados indican de forma clara que la etapa 4, no contribuye de forma apreciable a la velocidad de la reacción cuando el proceso se lleva a cabo a  $\text{pH} > 3$ . El estudio realizado no permite deducir lo que sucede a  $\text{pH} < 3$ , y el valor de  $k_4 = 0.1 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ , debe tomarse como una orientación del valor máximo posible para la magnitud de esta constante.

- 4) La etapa 3, es importante para justificar los resultados en medio alcalino fuerte, dado que es la contribución de la constante  $k_3$ , la que justifica los resultados obtenidos a  $\text{pH} > 11$  y que prevé que a altas concentraciones de NaOH, la velocidad de reacción tiende a un valor constante.
- 5) La representación gráfica de los valores de  $k_1$  calculados para cada pH estudiado, indican que se produce una disminución del valor de la constante a medida que aumenta el pH, alcanzando un valor mínimo estable en el intervalo de pH 7-10. No hay de momento una explicación convincente de este comportamiento.



**Figura 3.2.1.-25** .valores de la  $k_1$  calculada suponiendo que solo contribuye la etapa 1

- 6) Las dos series de valores obtenidos con fuerza iónica 0.5 M y 1.0 M, conduce a resultados prácticamente idénticos
- 7) los datos de la tabla 3.2.1-5 permiten concluir que la etapa determinante de la velocidad de reacción, no es una reacción entre especies iónicas dado que la fuerza iónica no influye de forma apreciable sobre las constantes cinéticas determinadas
- 8) La fuerza iónica sin embargo tiene un efecto importante sobre los procesos de ionización por lo que en todas las ecuaciones anteriores los valores de las constantes  $K_1$  y  $K_2$  serán los que correspondan a las condiciones de Temperatura y fuerza iónica utilizada en cada caso.

#### Optimización de las constantes de velocidad calculadas y los coeficientes de actividad

El análisis de los datos realizados en las páginas anteriores pone de manifiesto que las consideraciones realizadas no son suficientes para que el modelo teórico reproduzca los valores experimentales.

Con el fin de mejorar los resultados del modelo se va a introducir en el mismo la influencia de la fuerza iónica sobre las constantes de ionización del ácido hipocloroso y de la pirrolidina, por lo que :

$$K_1 = \frac{[ClO^-]}{[ClOH]} * \frac{\gamma_{ClO^-}}{\gamma_{ClOH}} * a_{H^+}$$

$$K_2 = \frac{[R_2NH]}{[R_2NH_2^+]} * \frac{\gamma_{R_2NH}}{\gamma_{R_2NH_2^+}} * a_{H^+}$$

$$K_1 \frac{\gamma_{ClOH}}{\gamma_{ClO^-}} = \frac{[ClO^-]}{[ClOH]} * a_{H^+} = K_1 * K_{\gamma 1}$$

$$K_2 * \frac{\gamma_{R_2NH_2^+}}{\gamma_{R_2NH}} = \frac{[R_2NH]}{[R_2NH_2^+]} * a_{H^+} = K_2 * K_{\gamma 2}$$

Realizando el balance de materia y considerando que solo tienen importancia las etapas 1 y 3 del mecanismo propuesto, se obtiene la siguiente ecuación para la constante de velocidad  $k_r$ :

$$k_r = \frac{[Am_T]}{\left(K_1 K_{\gamma 1} + a_{H^+}\right) \left(K_2 K_{\gamma 2} + a_{H^+}\right)} \left( \left(k_1 a_{H^+} + K_2 K_{\gamma 2}\right) + \left(k_3 K_1 K_{\gamma 1} K_2 K_{\gamma 2}\right) \right)$$

En esta ecuación:

- la actividad de protones  $a_{H^+}$ , se determina a partir del pH, dado que:  $pH = -\log a_{H^+}$
- el término  $K_{\square 1}$ , es función de los coeficientes de actividad de ácido hipocloroso y del ion hipoclorito
- el término  $K_{\square 2}$ , es función de los coeficientes de actividad de las especies, pirrolidina y pirrolidina protonada

Los datos experimentales fueron obtenidos utilizando dos fuerzas iónicas diferentes: 0.5 M y 1.0 M. En estas condiciones los valores calculados para los coeficientes de actividad de las especies iónicas utilizando las ecuaciones deducidas del modelo de Debye-Huckel, son solo una grosera aproximación, por esta razón los valores de  $k_r$  se calculan utilizando un programa de optimización que permite calcular los valores de  $k_1$ ,  $k_3$ ,  $K_{\square 1}$  y  $K_{\square 2}$ ,

Como punto de partida, para el cálculo se utilizan los valores aproximados obtenidos para  $k_1$  y  $k_3$  y los valores de  $K_{\square 1}$  y  $K_{\square 2}$ , obtenidos a partir de la ecuación de Debye-Huckel

El proceso de optimización se realiza utilizando la herramienta SOLVER de Microsoft Excel. Mediante esta herramienta se determinan los valores de  $k_1$ ,  $k_3$ ,  $K_{\square 1}$  y  $K_{\square 2}$ , que minimizan la suma de los cuadrados de las diferencias entre el valor calculado de  $k_r$  y el valor experimental.

En la tabla 3.2.1-14, se resumen los resultados obtenidos.

Tabla 3.2.1-14.- Resultado del proceso de optimización				
	I=0.5 M		I=1.0 M	
	Valores de partida	Valores optimizados	Valores de partida	Valores optimizados
$K_1$	$2.90 \cdot 10^{-8} \text{ M}$		$2.90 \cdot 10^{-8} \text{ M}$	
$K_2$	$6.03 \cdot 10^{-12} \text{ M}$		$6.03 \cdot 10^{-12} \text{ M}$	
$\square_{\text{ClOH}}$	1.0		1.0	
$\square_{\text{ClO}^-}$	0.51		0.41	
$\square_{\text{R}_2\text{NH}}$	1.0		1.0	
$\square_{\text{r}_2\text{nh}_2^+}$	0.51		0.41	
$K_{\square 1}$	1.96	<b>2.19</b>	2.42	<b>2.21</b>
$K_{\square 2}$	0.51	<b>0.40</b>	0.41	<b>0.36</b>
$k_1$	$2.3 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	<b><math>1.31 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}</math></b>	$2.3 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	<b><math>1.31 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}</math></b>
$k_3$	$542 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	<b><math>683.6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}</math></b>	$542 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	<b><math>683.6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}</math></b>

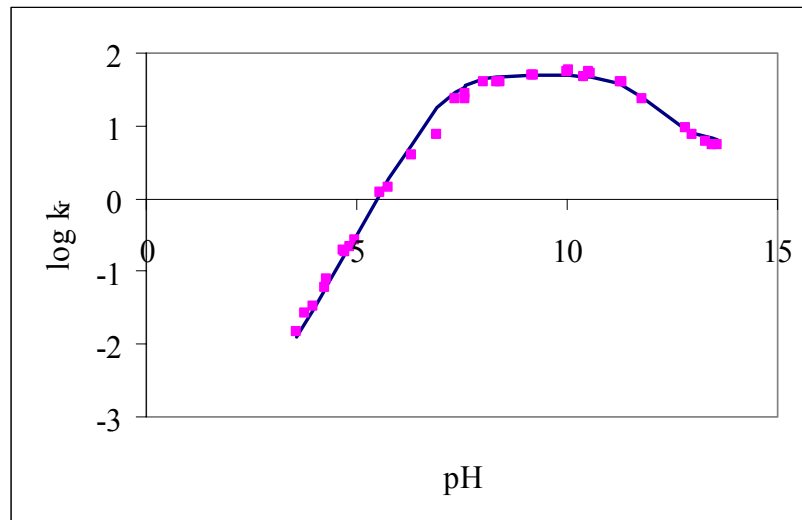
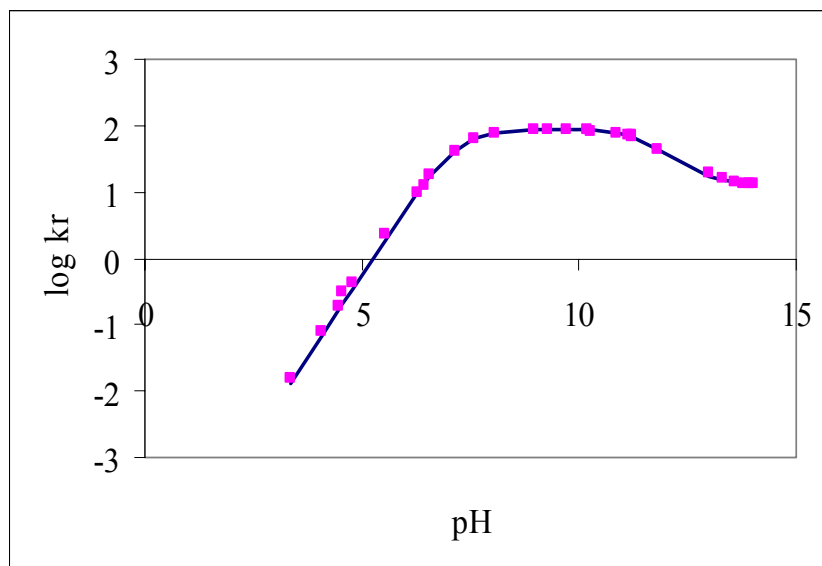


Figura 3.2.1-26.- Comparación de la curva teórica optimizada y los valores experimentales para fuerza iónica 0.5M



**Figura 3.2.1-27.-** Comparación de la curva teórica optimizada y los valores experimentales para fuerza iónica 1.0 M

En las figuras 3.2.126 y 3.2.1-27 se representan junto con los valores experimentales de  $k_{exp}$ , las curvas teóricas obtenidas por optimización y puede observarse que la curva deducida del mecanismo propuesto reproduce fielmente los valores experimentales. Se confirma así la necesidad de tener en cuenta la fuerza iónica en las ecuación de ionización, aunque la fuerza iónica no influya apreciablemente en los procesos cinéticos.

El proceso de optimización realizado permite determinar los valores de las constantes cinéticas de las etapas determinantes de la velocidad de reacción, obteniéndose:

$$k_1=1.31 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$k_3=683.6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Los valores obtenidos para los coeficientes de actividad de las especies iónicas son concordantes con los que previsiblemente deberían obtenerse.

**¿Mecanismo iónico o mecanismo molecular?**



Con los resultados cinéticos obtenidos en esta investigación resulta muy difícil contestar a la pregunta de si el mecanismo es iónico o molecular.

Lo que sí podría calcularse sería el valor de  $k_2$  si el mecanismo fuera iónico, para ello se puede repetir el proceso de optimización, o calcularlo a partir de  $k_1$  dado que debe cumplirse que:

$$k_1 * K_2 * k_{\gamma_2} = k_2 * K_1 * K_{\gamma_1}$$

haciendo uso de los resultados de la tabla 3.2.1-14, se obtiene el siguiente valor para la constante cinética de la etapa iónica:

$$k_2 = 1.49 * 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

En el caso de que coexistan los procesos iónicos y moleculares, se obtendría la siguiente relación:

$$(k_1 * K_2 * k_{\gamma_2}) + (k_2 * K_1 * K_{\gamma_1}) = 1.73 * 10^{-3}$$

pero esta ecuación por sí sola no puede resolverse porque hay dos incógnitas y no disponemos de información suficiente para realizar el cálculo simultáneo de  $k_1$  y  $k_2$ .

En la bibliografía algunos investigadores sostienen que la reacción tiene lugar entre especies iónicas: En este caso como la amina protonada no dispone de un par electrónico libre para producir un ataque nucleofilo, la reacción tendría lugar a través de la formación de un estado de transición del tipo concertado.

Armesto y col.<sup>151</sup>, propusieron otra posibilidad para la reacción entre especies iónicas, considerando que una vez alcanzado el par de encuentro, se producía una transferencia protónica rápida desde la amina protonada hasta el anión hipoclorito, con un posterior ataque nucleofilo de la amina sobre el átomo de cloro. En cualquier caso, este mecanismo supondría estrictamente que la etapa lenta y por tanto controlante de la etapa de reacción sería la reacción entre especies moleculares.

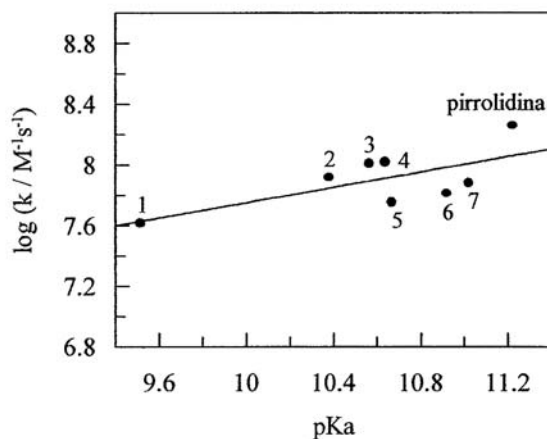
Weil y Morris<sup>152</sup>, que estudiaron diversas reacciones de cloración de aminas con ácido hipocloroso, sugirieron que la reacción se produciría a través de un complejo activado que se formaría rápidamente a partir de las especies moleculares mediante el par electrónico libre del átomo de nitrógeno de la amina. De esta forma

<sup>151</sup> X. L. Armesto, M. Canle, J. A. Santaballa, Tetrahedron, 49, 1275 (1993)

<sup>152</sup> I. Weil, C. Morris, J. Amer. Chem. Soc., 71, 1664, (1949)

la reacción sería similar a un desplazamiento nucleófilo y la velocidad varía con la basicidad de la amina.

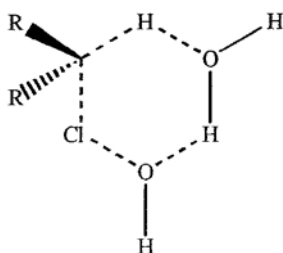
A partir de datos bibliográficos, para las constantes de velocidad para reacciones de ácido hipocloroso con diferentes compuestos de nitrógeno, puede hacerse una representación para poner de manifiesto la relación entre el  $\log k_r$  y el  $pK_a$  de las aminas



**Figura 3.2.1-28.-** Relación entre la constante de velocidad y el  $pK_a$  de varias aminas: 1) 2-amino-1-butanol, 2) 4-amino-1-butanol, 3) propilamina, 4) etilamina, 5) isopropil amina, 6) etilmetilamina, 7) dietilamina

La representación de los datos mostrados en la figura 3.2.1-28, parecen indicar que cuanto más nucleófila es la amina, mayor va a ser la velocidad de la reacción, resultados que están de acuerdo con un mecanismo molecular.

Como no parece probable que el nitrógeno de las distintas especies pueda desplazar el grupo hidroxilo del ClOH, Weil y Morris propusieron que la reacción entre especies moleculares debería transcurrir a través de un estado de transición cíclico concertado con la participación de una molécula de agua, tal como se muestra en la figura siguiente:



**Figura 3.2.1-29.-** Complejo activado propuesto desde los trabajos de Weil y Morris para las reacciones de ácido hipocloroso con aminas.

### ¿Control por difusión?

Teniendo en cuenta el valor obtenido por la constante de velocidad  $k_1$ , tiene interés contestar a esta pregunta

Matte y colb<sup>153</sup>, en su estudio cinético de reacciones de cloración de dimetilamina y dietilamina, hicieron un cálculo teórico de las constantes de ataque de la dietilamina a partir de la ecuación de Smoluchowski, obteniendo un valor para la reacción con cloro molecular que coincidía aceptablemente con el valor experimental:

Reacción con cloro molecular

Ecuación de Smoluchowski,  $k = 2.1 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$

Valor experimental,  $k = 9.4 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$

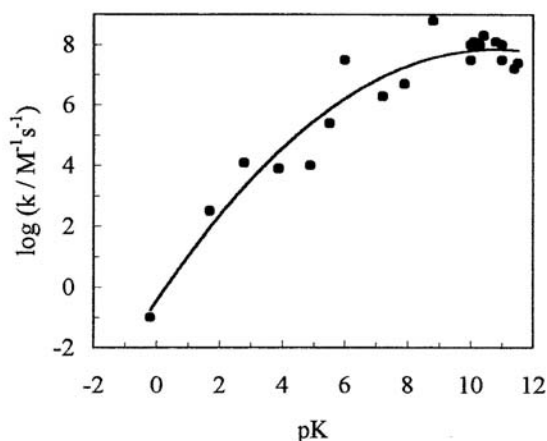
Por otra parte para la cloración con ácido hipocloroso, el valor teórico de control por difusión es bastante mayor que el obtenido experimentalmente. Probablemente la intervención de una molécula de agua propuesto por Weil y Morris, parece explicar el hecho de que las constantes de velocidad determinadas fueran menores que las aceptadas para el control por difusión.

Armento y colb., descartan el proceso controlado por difusión a favor del proceso controlado químicamente.

En la figura 3.2.1-30, la representación de las constantes de velocidad de cloración de aminas aminoácidos, péptidos y amidas, frente al  $\text{pK}_a$ , con el objetivo

<sup>153</sup> D. Matte, B. Solastiouk, A. Merlin, Can. J. Chem, 67, 786, (1989)

de mostrar la relación entre la basicidad de estos compuesto su reactividad con el agente clorante. Cuando el  $pK_a$  es mayor de 9 no se observa un cambio notable en el valor de las constantes de velocidad con la variación del  $pK_a$ , hecho que podría indicar que la reacción alcanzo el limite para el control por difusión



**Figura 3.2.1-30.** Relación entre el  $\log k_r$  y el  $pK_a$  para un conjunto de aminas , aminoácidos, péptidos y amidas (Armesto y colb.)

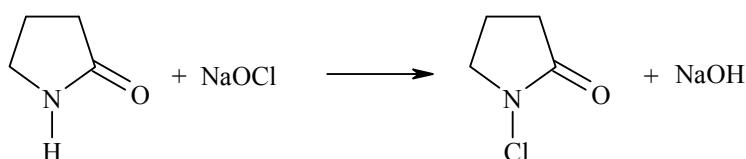
A pesar de este hecho Armesto y colb, sugieren el control químico del proceso en base a:

- las constante de velocidad experimentales son menores que las comúnmente aceptadas para un control por difusión,
- Se encuentra que dentro una familia de compuestos similares la velocidad de la reacción disminuye a medida que el impedimento estérico aumenta, comportamiento que solo estaría de acuerdo con un proceso controlado químicamente.

Como conclusión final puede establecerse que en el intervalo de pH 3-11 la reacción transcurre a través de un mecanismo molecular y el proceso aunque es muy rápido no alcanza la velocidad limite establecida para procesos controlados por difusión por lo que la reacción de formación de N-cloropirrolidina esta controlada químicamente, ambas conclusiones están avaladas por los resultados experimentales obtenidos así como por la información existente en la bibliografía para este tipo de reacciones.

### 3.2.2 FORMACIÓN DE N-Cl-PIRROLIDONA

La segunda molécula objeto de estudio es la pirrolidona, presentándose aquí los resultados obtenidos en el estudio cinético de su reacción con hipoclorito:



La pirrolidona es una amida secundaria cíclica y su comportamiento en el proceso de cloración con hipoclorito es totalmente diferente al comportamiento de las aminas secundarias del tipo de la pirrolidina estudiado en el apartado anterior.

Los objetivos del estudio cinético realizado son:

Estudiar la influencia que las condiciones experimentales tienen sobre la velocidad de la reacción

Obtener la ecuación de velocidad experimental

Proponer un mecanismo de reacción compatible con los resultados experimentales

La pirrolidona es un líquido de color amarillo claro, de densidad 1.115 g/cm<sup>3</sup> a 25°C, fácilmente soluble tanto en agua como en diversos disolventes orgánicos e inorgánicos. Se obtiene a partir de butirrolactona y amoníaco. Se hidroliza fácilmente a ácido 4-aminobutanoico<sup>154</sup>. Se utiliza como plastificante y como disolvente de pesticidas, alcoholes polihidroxílicos, azúcar, yodo y tintas especiales.

Su principal aplicación es la obtención de N-vinilpirrolidona por reacción con etino. En presencia de una base, y el producto así obtenido sirve de punto de partida para la obtención de poli(vinilpirrolidona) en presencia de iniciadores de radicales libres, se obtienen así diversos tipos de polímeros, que por sus propiedades son utilizados en: adhesivos, detergentes, productos farmacéuticos y de cosmética, así como en la industria textil para el tratamiento de fibras.

<sup>154</sup> R. A. Cox, Can J. Chem., 76, 649, (1998)

### Reactivos

**Hipoclorito sódico:** se prepara haciendo pasar una corriente de gas cloro a través de una disolución de hidróxido sódico, la disolución resultante se valora por iodometría. Para evitar la descomposición de esta disolución se guarda en nevera en un frasco topacio y a un pH mayor de 11. A partir de una disolución madre se prepara disoluciones diluidas, que se utilizan en las experiencias cinéticas y su concentración se comprueba diariamente mediante espectrofotometría UV, midiendo la absorbancia a 292 nm que es la longitud de onda del máximo de absorción del hipoclorito ( $\epsilon = 350 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

**Disolución de pirrolidona 0.1 M:** se prepara por pesada directa a partir de un producto comercial Merck.

**Disolución de cloruro potásico:** se prepara por pesada directa de un producto comercial Merck, y se utiliza para estudiar la influencia de la fuerza iónica.

**Disoluciones reguladoras:** para obtener el pH deseado se emplean disoluciones reguladoras de borato o fosfatos. Se preparan por pesada de las cantidades adecuadas de  $\text{BO}_3\text{H}_3$  o  $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$  a las que se le añade la cantidad necesaria de disolución de hidróxido sódico para así obtener una disolución tampón del pH deseado. Todos los productos utilizados fueron Merck de calidad P.A

### Instrumental

Espectrofotómetro V-UV, Varian Cary 1Bio, provisto de un portacubetas múltiple termostataado por flujo de agua procedente de un termostato Cary Varian. Se utiliza para realizar los estudios previos, los estudios cinéticos y las comprobaciones de la concentración de las disoluciones de hipoclorito

PHmetro, PHM82 de la casa Radiometer Copenhagen, equipado con un electrodo Radiometer modelo GK2401C, y que se ajustaba con disoluciones estándar suministrada por la casa Crison de pH 2.00, 4.01, 7.00, y 9.21 a 25°C

### Selección de la longitud de onda de trabajo

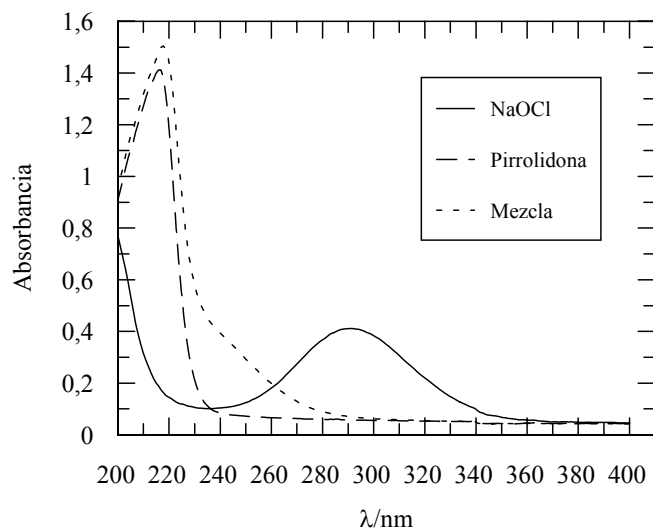
Para elegir la longitud de onda de trabajo más adecuada se realizaron espectros de los reactivos y de la mezcla de reacción, haciendo barridos entre las longitudes de onda de 200 nm, y 400 nm, a distintos tiempos de reacción.

En la figura 3.2.2-1 se muestra las curvas espectrofotométricas de los reactivos y de una mezcla de reacción y puede observarse que durante la reacción se produce la desaparición de la banda presente inicialmente a 292 nm y que se corresponde a la banda de absorción del hipoclorito. De acuerdo con este resultado, se pueden elegir dos longitudes de onda para el seguimiento de la reacción:

1) a 292 nm se observa la disminución de la banda de absorción debida al hipoclorito,

2) a 250 nm se observa formación de una banda debida a la formación del la N-cloropirrolidona.

Ambas longitudes de onda pueden ser utilizadas para el seguimiento de la reacción.



**Figura 3.2.2-1.** Espectros de reactivos y de la mezcla de reacción: [NaClO] = 0,001 M; [pirrolidona] = 0,01 M; [NaOH] = 0,1 M  
mezcla de reacción: [NaClO] = 0,001 M, [pirrolidona] = 0,01 M, [NaOH] = 0,1 M.

## Formación de la N-Cl-Pirrolidona.

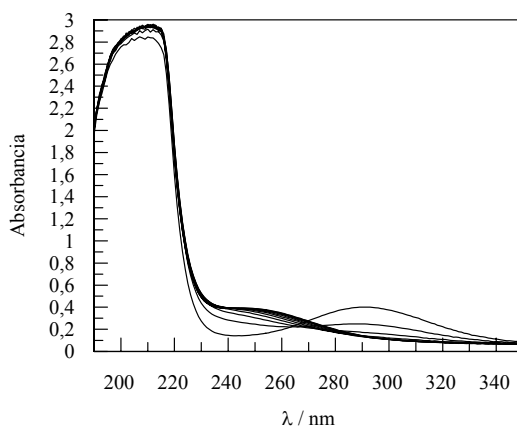
---

Para confirmar cual sería la longitud de onda más idónea para el seguimiento de reacción, se registró la evolución de los espectros de tres mezclas de reacción a distintos valores de pH, confirmando lo que previamente observado: la banda correspondiente al hipoclorito desaparecía con el tiempo y simultáneamente, a 250 nm se produce un aumento de la absorbancia.

Las condiciones de registro de los espectros fueron: un espectro cada cuatro minutos, durante una hora de reacción (figuras 3.2.2-2, 3.2.2-4 y 3.2.2-5)

Las medidas se realizaron en tres disoluciones en las que se mantenían constantes las concentraciones de hipoclorito (0,001 M) y pirrolidona (0,01 M), y se variaba el pH del medio. Para conseguir un pH muy básico, se trabajó con una concentración de NaOH de 0,1 M; para zonas inferiores de pH, se prepararon disoluciones reguladoras de ácido bórico y de dihidrogenofosfato de potasio, de pH = 8 y pH = 6,6, respectivamente.

Se observa en el espectro obtenido a partir de la disolución básica (figura 3.2.2-2) que el punto isobéptico no es tan claro como en los otros dos. De hecho, si se amplía la zona (figura 3.2.2-3), se puede ver claramente que este punto no existe. Este comportamiento podría deberse a una descomposición del producto obtenido, o tratarse de una reacción secundaria que tenga lugar en el medio en la que intervengan nuestros reactivos y/o productos. Este fenómeno se observó posteriormente en todas las medidas realizadas a una concentración de NaOH elevada.



**Figura 3.2.2-2.** Evolución del espectro de una disolución 0,1 M en NaOH; [NaClO] = 0,001M; [Pirrolidona] = 0,01 M,  $\Delta t=4$  minutos.



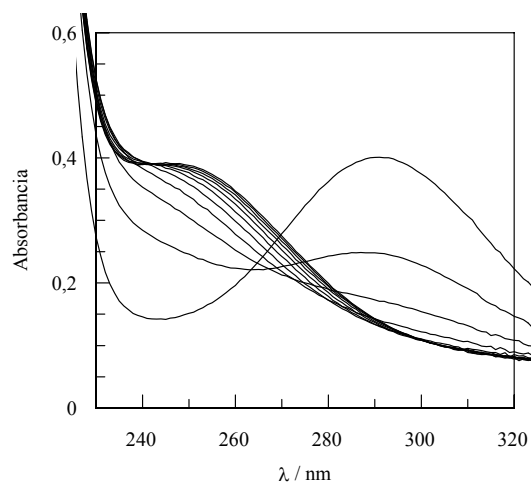
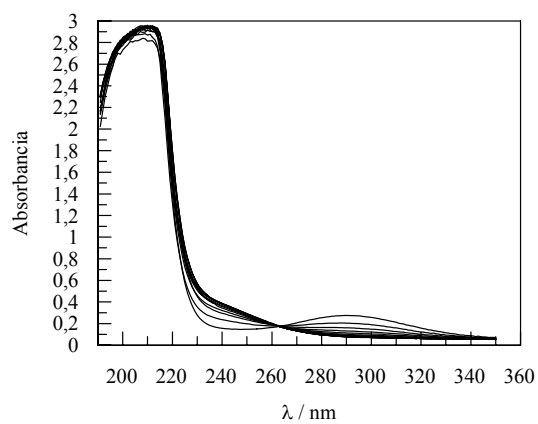
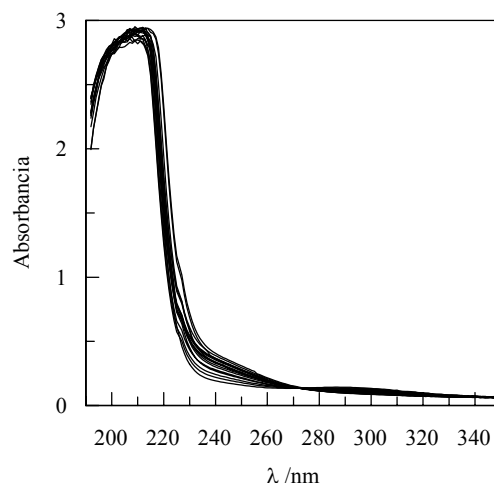


Figura 3.2.2-3. Ampliación de la zona entre 240 y 320 nm de la gráfica anterior.



**Figura 3.2.2-4.** Evolución del espectro de una disolución tamponada con un tampón de pH = 8; [NaClO] = 0,001 M; [Pirrolidona] = 0,01 M,  $\Delta t=4$  minutos.



**Figura 3.2.2-5.** Evolución del espectro de una disolución tamponada con un tampón de pH = 6,6; [NaClO] = 0,001 M; [Pirrolidona] = 0,01 M.

#### Orden de reacción con respecto al hipoclorito.

La mezcla de reacción se preparaba mezclando directamente los distintos reactivos en la cubeta de cuarzo del espectrofotómetro. Una vez alcanzado la temperatura a la que se va a realizar la reacción, se añadía el hipoclorito sódico como último reactivo poniendo en ese momento en marcha el cronómetro para la medida del tiempo de reacción.

La reacción se ha llevado a cabo bajo condiciones de aislamiento, de manera que la concentración de pirrolidona estaba al menos diez veces en exceso con respecto a la concentración de hipoclorito sódico. En estas condiciones la reacción se supone que es de pseudoorden uno con respecto a la concentración de hipoclorito

El buen ajuste de los datos absorbancia -tiempo a la ecuación integrada de orden uno:

$$\ln (A_t - A_{\infty}) = \ln (A_0 - A_{\infty}) - k_{\text{obs}} t$$

permite confirmar el orden con respecto al concentración del hipoclorito y calcular la pseudoconstante de primer orden,  $k_{\text{obs}}$ .

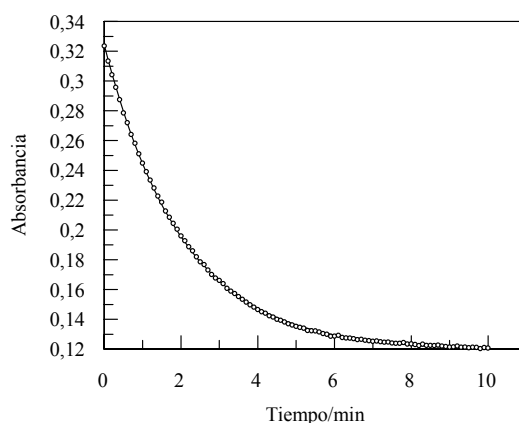
Para evitar la dificultad de determinar experimentalmente la absorbancia a tiempo infinito ( $A_{\infty}$ ), las constantes cinéticas se determinaron ajustando los datos experimentales a la ecuación integrada de orden uno, escrita de forma exponencial:

$$A_t = A_{\infty} + (A_0 - A_{\infty}) e^{-k_{\text{obs}} \cdot t}$$

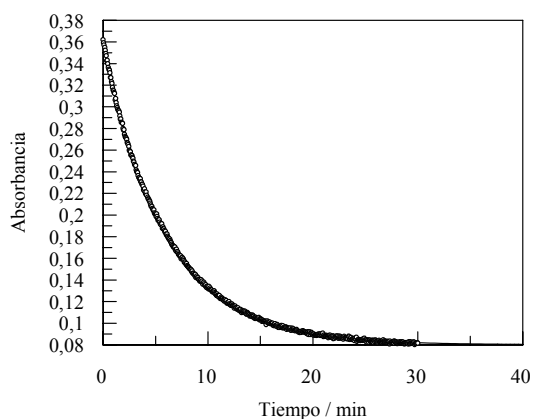
El ajuste de los datos obtenidos para la absorbancia a distintos tiempos se realizó con ayuda del programa informático Grafit 3.0. Este programa utiliza un método iterativo para ajustar los datos experimentales a la ecuación correspondiente. Se utilizan como punto de partida unos valores aproximados para ( $A_{\infty}$ ) y ( $A_0 - A_{\infty}$ ), que se obtienen a partir de los datos experimentales y el programa de cálculo, optimiza los mejores valores de ( $A_{\infty}$ ), ( $A_0 - A_{\infty}$ ) y  $k_{\text{obs}}$ , y permite realizar el estudio de la tendencia de los errores para poder confirmar el buen ajuste de los datos a una ecuación determinada.

El ajuste de los datos absorbancia/tiempo a esta ecuación exponencial, permite comprobar que la reacción es de orden uno con respecto a la concentración de hipoclorito y calcular los valores de la constante de velocidad  $k_{\text{obs}}$ .

Cundo el pH del medio de reacción era mayor de pH=8 la reacción se seguía midiendo la disminución de absorbancia a la longitud de onda de 292 nm que corresponde a la desaparición de la banda de absorción de hipoclorito. En las figuras 3.2.2-6 y 3.2.2-7, se muestran dos ejemplos de cómo los valores absorbancia – tiempo se ajustan a la ecuación cinética de orden uno escrita en forma exponencial indicada en los párrafos anteriores.

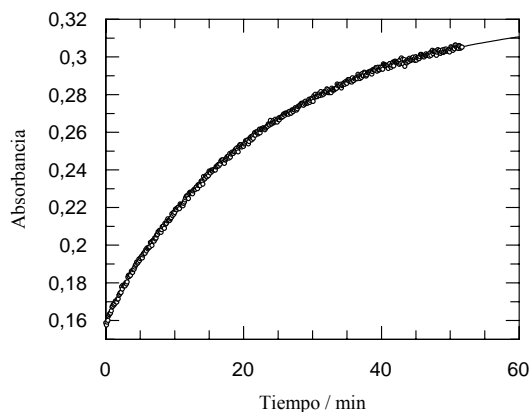


**Figura 3.2.2-6.-** Ajuste de los datos a la ecuación cinética de orden uno.  $[\text{NaClO}] = 0,001 \text{ M}$ ,  $[\text{Pirrolidona}] = 0,01 \text{ M}$ ,  $[\text{NaOH}] = 1,3 \text{ M}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$



**Figura 3.2.2-7.-** Ajuste de los datos a la ecuación cinética de orden uno.  $[\text{NaClO}] = 0,001 \text{ M}$ ,  $[\text{Pirrolidona}] = 0,01 \text{ M}$ ,  $\text{pH}=9.79$ ,  $T=25^\circ\text{C}$

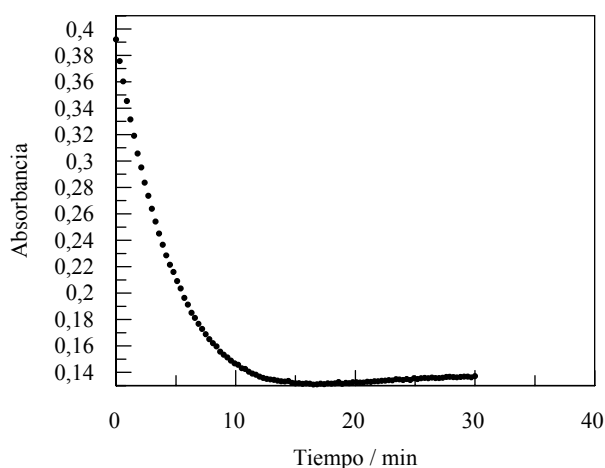
Cuando la reacción se lleva a cabo a un  $\text{pH}<8$  la banda de absorción del hipoclorito es mucho menor porque el equilibrio de disociación del ácido hipocloroso está desplazado hacia el  $\text{ClOH}$  y en ese caso la reacción se sigue a 250 nm dado que a esa longitud de onda se produce un mayor margen de variación de la absorbancia durante la reacción. En la figura 3.2.2-8, se muestra un ejemplo de ajuste de los datos absorbancia-tiempo a la ecuación de pseudo primer orden uno.



**Figura 3.2.2-8.-** Ajuste de los datos a la ecuación cinética de orden uno.  $[\text{NaClO}] = 0,001 \text{ M}$ ,  $[\text{Pirrolidona}] = 0,01 \text{ M}$ ,  $\text{pH}=7.16$ ,  $T=25^\circ\text{C}$

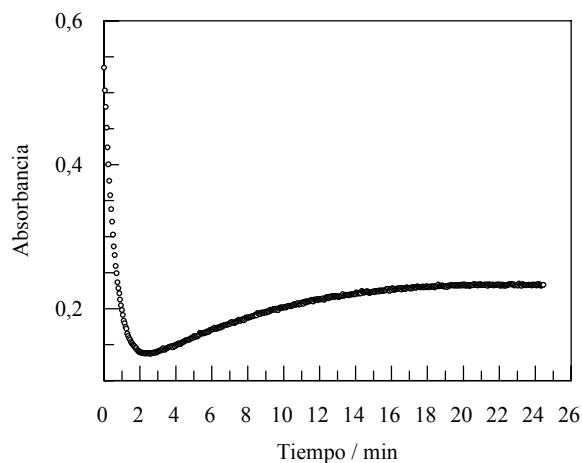
Cuando la reacción se lleva a cabo en medio alcalino fuerte y se deja transcurrir la reacción mas allá del tiempo necesario para obtener el 100% de N-cloropirrolidona, se observa que se produce un aumento de la absorbancia lo que nos indica la existencia de un segundo proceso de reacción que probablemente sea el proceso de descomposición de la N-cloropirrolidona. En estos casos a la hora de calcular la constante de velocidad solo se tienen en cuenta los datos de absorbancia correspondientes a la desaparición del la banda del hipoclorito.

En la figura 3.2.2-9, se puede ver un ejemplo de este comportamiento. Con el fin de poner de manifiesto de forma mas clara este comportamiento en la figura 3.2.2-10, se muestra una experiencia en la cual queda patente la existencia de los dos procesos de reacción: formación y descomposición de N-cloropirrolidona.



**Figura 3.2.2-9.-** Variación de la absorbancia 292nm [NaClO] = 0,001 M, [Pirrolidona] = 0,01 M, [NaOH]=0.1M, [KCl]=0.4M, T=25°C

Se observa como la absorbancia empieza a aumentar aproximadamente a los 15min.



**Figura 3.2.2-10.-** Variación de la absorbanza 292nm  
[NaClO] = 0,00272 M, [Pirrolidona] = 0,1 M, [NaOH]=0.1M,  
T=25°C

Con el fin de conocer la exactitud de nuestras medidas, realizamos cinco experiencias con idénticas concentraciones obteniéndose cinco valores para la constante de velocidad, a partir de los cuales se puede hacer un estudio estadístico del comportamiento de los resultados experimentales. Se ha comprobado en todas las experiencias los datos absorbanza-tiempo se ajustaban a la ecuación cinética de primer orden, obteniendo coeficientes de correlación mayores de 0.990. En cada experiencia el porcentaje de reacción estudiado era mayor del 90%. Los valores individuales obtenidos se desvían en menos de un 5% del valor medio obtenido para la serie de cinco experiencias.

Una vez establecido el orden para la reacción con respecto a la concentración de hipoclorito se procedió al estudio de la influencia que sobre la velocidad de reacción tienen, la concentración de los reactivos y de otros parámetros, como temperatura, fuerza iónica y pH.

#### **Influencia de la concentración de hipoclorito sódico.**

Se han llevado a cabo una primera serie de experiencias manteniendo constantes las concentraciones de pirrolidona, de disolución de NaOH o de disoluciones reguladoras, variando la concentración de hipoclorito sódico y manteniéndola siempre en defecto con respecto a la concentración de pirrolidona.

**Tabla 3.2.2-1.** Efecto de la concentración de hipoclorito en medio básico

[Pirrolidona] / M	[NaOH] / M	[NaClO]*10 <sup>3</sup> / M	k / min <sup>-1</sup>
0,1	0,1	1,00	1,61 ± 0,02
0,1	0,1	1,36	1,73 ± 0,01
0,1	0,1	1,81	1,61 ± 0,02
0,1	0,1	2,26	1,82 ± 0,02
0,1	0,1	2,72	1,70 ± 0,02
0,1	0,1	2,99	1,68 ± 0,02

**Tabla 3.2.2-2.** Efecto de la concentración de hipoclorito con tampón de ácido bórico

[Pirrolidona] / M	[NaClO]*10 <sup>3</sup> / M	pH	k / min <sup>-1</sup>
0,1	1,00	8,30	1,59 ± 0,01
0,1	1,36	8,36	1,63 ± 0,01
0,1	1,81	8,44	1,694 ± 0,005
0,1	2,26	8,50	1,746 ± 0,004
0,1	2,72	8,55	1,651 ± 0,003
0,1	2,99	8,58	1,694 ± 0,004

**Tabla 3.2.2-3.** Efecto de la concentración de hipoclorito con tampón de fosfato

[Pirrolidona] / M	[NaClO]*10 <sup>3</sup> / M	pH	k / min <sup>-1</sup>
0,1	1,00	7,25	0,715 ± 0,002
0,1	1,36	7,29	0,724 ± 0,002
0,1	1,81	7,32	0,706 ± 0,003
0,1	2,26	7,35	0,773 ± 0,002
0,1	2,72	7,40	0,776 ± 0,002
0,1	2,99	7,42	0,811 ± 0,002

A partir de estos resultados se puede establecer que la concentración de hipoclorito sódico no influye sobre la constante de velocidad de la reacción de pseudo orden uno. Las variaciones que se observan pueden ser debidas a la variación de pH que tiene lugar de unas experiencias a otras. A pesar de que se trabajó en un medio tamponado o con una concentración elevada de NaOH, la adición de distintas cantidades de hipoclorito que está en medio muy básico y modifica el pH del medio.

**Influencia de la concentración de pirrolidona.**

La influencia de la concentración inicial de pirrolidona sobre la constante de velocidad observada se ha determinado variando la concentración inicial de pirrolidona, manteniendo constantes las concentraciones iniciales de hipoclorito sódico y el pH del medio. Las concentraciones de pirrolidona se han mantenido siempre en exceso con respecto a la del hipoclorito para que en todos los casos se pueda aplicar la condición de aislamiento.

Se ha comprobado que para el rango de concentraciones utilizadas, los datos absorbancia/tiempo se ajustan a la ecuación cinética de primer orden y los resultados obtenidos, que se resumen en las Tablas 3.2.2-4, 3.2.2-5 y 3.2.2-6, muestran que la constante de velocidad ( $k_{obs}$ ), aumenta a medida que crece la concentración de pirrolidona.

Los resultados experimentales deberían seguir una ecuación del tipo:

$$k_{obs} = k_2 [\text{pirrolidona}]^m$$

por lo que el ajuste de los datos a esta ecuación permite determinar ( $m$ ), que es el orden de la reacción con respecto a la concentración de pirrolidona.

**Tabla 3.2.2-4.- Efecto de la pirrolidona en medio básico, T=25°C**

[NaClO] / M	[NaOH] / M	[Pirrolidona] / M	k / min <sup>-1</sup>
0,01	0,1	0,010	0,200 ± 0,002
0,01	0,1	0,020	0,391 ± 0,003
0,01	0,1	0,030	0,585 ± 0,007
0,01	0,1	0,040	0,753 ± 0,008
0,01	0,1	0,050	0,90 ± 0,02
0,01	0,1	0,060	1,20 ± 0,03
0,01	0,1	0,070	1,49 ± 0,03
0,01	0,1	0,080	1,64 ± 0,02
0,01	0,1	0,090	1,65 ± 0,02
0,01	0,1	0,100	1,76 ± 0,01



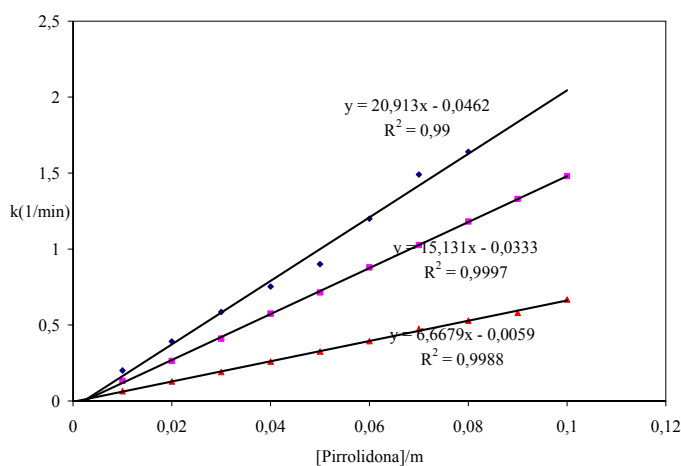
**Tabla 3.2.2-5.-** Efecto de la pirrolidona en disoluciones de tampón de ácido bórico; T=25°C.

[NaClO] / M	[Pirrolidona] / M	pH	k / min <sup>-1</sup>
0,001	0,01	8,23	0,1324 ± 0,0003
0,001	0,02	8,24	0,2631 ± 0,0005
0,001	0,03	8,22	0,410 ± 0,001
0,001	0,04	8,24	0,574 ± 0,002
0,001	0,05	8,25	0,714 ± 0,002
0,001	0,06	8,24	0,879 ± 0,004
0,001	0,07	8,25	1,026 ± 0,005
0,001	0,08	8,25	1,181 ± 0,008
0,001	0,09	8,26	1,329 ± 0,009
0,001	0,10	8,25	1,48 ± 0,01

**Tabla 3.2.2-6.-** Efecto de la pirrolidona en disoluciones de tampón fosfato, T=25°C

[NaClO] / M	[Pirrolidona] / M	pH	k / min <sup>-1</sup>
0,001	0,01	7,20	0,0638 ± 0,0002
0,001	0,02	7,19	0,1285 ± 0,0003
0,001	0,03	7,20	0,1897 ± 0,0004
0,001	0,04	7,20	0,2585 ± 0,0009
0,001	0,05	7,19	0,325 ± 0,001
0,001	0,06	7,18	0,394 ± 0,001
0,001	0,07	7,21	0,473 ± 0,002
0,001	0,08	7,20	0,528 ± 0,002
0,001	0,09	7,20	0,580 ± 0,002
0,001	0,10	7,20	0,668 ± 0,002

Al representar en la Figura 3.2.2-11, los valores de  $k_{obs}$  frente a la concentración de pirrolidona, puede observarse un aumento lineal de la constante de velocidad con la concentración lo que nos indica que la reacción es de orden uno con respecto a la concentración de pirrolidona.



**Figura 3.2.2-11.**-Se observa que la reacción es de orden uno con respecto a la concentración de pirrolidona (Datos de las tablas a 3.2.2-4, 3.2.2-5, 3.2.2-6)

**Influencia de la fuerza iónica.**

Se ha realizado un estudio de la influencia de la fuerza iónica sobre la constante de velocidad, utilizando KCl como electrolito inerte. Como puede observarse en las Tablas 3.2.2-7, 3.2.2-8 y 3.2.2-9, no existe una influencia apreciable de dicho electrolito sobre la velocidad de reacción

[NaClO] / M	[Pirrolidona] / M	[NaOH] / M	[KCl] / M	k / min <sup>-1</sup>
0,001	0,01	0,1	0	0,233 ± 0,003
0,001	0,01	0,1	0,1	0,229 ± 0,003
0,001	0,01	0,1	0,2	0,232 ± 0,003
0,001	0,01	0,1	0,3	0,238 ± 0,002
0,001	0,01	0,1	0,4	0,224 ± 0,003
0,001	0,01	0,1	0,5	0,230 ± 0,003

**Tabla 3.2.2-8.-** Efecto de la fuerza iónica en un medio tamponado con tampón borato, T=25°C

[NaClO] / M	[Pirrolidona] / M	[KCl] / M	pH medido	k / min <sup>-1</sup>
0,001	0,01	0	8,23	0,1373 ± 0,0003
0,001	0,01	0,1	8,23	0,1375 ± 0,0003
0,001	0,01	0,2	8,17	0,1357 ± 0,0002
0,001	0,01	0,3	8,19	0,1367 ± 0,0003
0,001	0,01	0,4	8,17	0,1335 ± 0,0003
0,001	0,01	0,5	8,13	0,1359 ± 0,0003

**Tabla 3.2.2-9.-** Efecto de la fuerza iónica en un medio tamponado con tampón fosfato; T=25°C

[NaClO] / M	[Pirrolidona] / M	[KCl] / M	pH medido	k / min <sup>-1</sup>
0,001	0,01	0	7,21	0,0631 ± 0,0002
0,001	0,01	0,1	7,10	0,0569 ± 0,0003
0,001	0,01	0,2	7,03	0,0553 ± 0,0005
0,001	0,01	0,3	6,96	0,0569 ± 0,0008
0,001	0,01	0,4	6,95	0,0562 ± 0,0008
0,001	0,01	0,5	6,92	0,0595 ± 0,0008

### Influencia de la concentración de disolución reguladora

Es interesante conocer si los tampones interfieren en la velocidad, bien disminuyendo o bien aumentando la velocidad de la reacción, es decir, si ejercen algún efecto catalítico sobre el proceso.

Para ello, se estudió la variación de la constante de velocidad al variar el volumen de tampón añadido y, por tanto, su concentración. Se realizaron experiencias manteniendo constante la concentración de los reactivos, en los valores establecidos en apartados anteriores (0,001 M en hipoclorito y 0,01 M en pirrolidona), y se variaba el volumen de tampón añadido.

El efecto catalítico se estudió en los dos tampones utilizados: el de ácido bórico y el de dihidrogenofosfato.

Los resultados obtenidos, recogidos en las tablas, 3.2.2-10 y 3.2.2-11, permiten concluir que no se observa efecto catalítico en la reacción estudiada. La variación de pH experimental observada se debe seguramente a la variación de volumen del tampón: a mayor volumen del tampón, más se ajusta el pH experimental al teórico marcado por el tampón. Asimismo, la variación que se puede

## Formación de la N-Cl-Pirrolidona.

---

ver en la constante de velocidad se debe a esa variación del pH: al disminuir el pH del medio, la constante de velocidad disminuye, tal como se vera en el apartado siguiente.

**Tabla 3.2.2-10**.- Estudio del efecto catalítico del tampón de ácido bórico, T=25°C

[NaClO]/M	[Pirrolidona]/M	V(tampón)/ml	pH experimental	k / min <sup>-1</sup>
0,001	0,01	4,00	8,27	0,1376 ± 0,0005
0,001	0,01	5,00	8,22	0,1251 ± 0,0004
0,001	0,01	6,00	8,19	0,1200 ± 0,0004
0,001	0,01	7,00	8,17	0,1141 ± 0,0003
0,001	0,01	8,00	8,13	0,1233 ± 0,0004

**Tabla 3.2.2-11**.- Estudio del efecto catalítico del tampón de dihidrogenofosfato de potasio, T=25°C

[NaClO]/M	[Pirrolidona]/M	V(tampón)/ml	pH experimental	k / min <sup>-1</sup>
0,001	0,01	4,00	7,22	0,0612 ± 0,0002
0,001	0,01	5,00	7,19	0,0597 ± 0,0001
0,001	0,01	6,00	7,18	0,0572 ± 0,0002
0,001	0,01	7,00	7,15	0,0566 ± 0,0002
0,001	0,01	8,00	7,13	0,0582 ± 0,0002

### Influencia del pH

Para el control del pH se utilizaron diferentes sistemas. Para valores de pH elevados, se trabajó a diferentes concentraciones de NaOH. Como la medida de pH en el rango de concentraciones de NaOH empleado no es fiable, se utiliza en su lugar el valor de la función de acidez obtenido de la bibliografía para cada valor de concentración de NaOH. Los valores de la función de acidez correspondiente<sup>155</sup>, aparece reflejado en la tabla de resultados.

Para el rango de pH comprendido entre 10 y 8, se empleó un tampón de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> y NaOH. En el rango de pH entre 8 y 6, se utilizó un tampón de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> y NaOH. Se prepararon los tampones siguiendo las indicaciones de la bibliografía<sup>156</sup>. Se medía el pH de la mezcla una vez acabada la reacción y estos son los valores que se incluyen en las tablas de resultados.

---

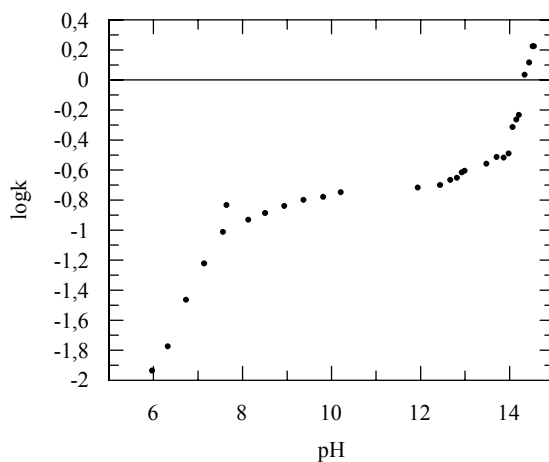
<sup>155</sup> Colin H. Rochester, *Acidity Functions*, Academic Press, Londres, 1970.

<sup>156</sup> *International Critical Tables*, vol. I, Ed. Mc. Graw-Hill, 1926.

Se preparaban las disoluciones, manteniendo siempre constantes la concentración de NaClO y la concentración de pirrolidona (0,001 M y 0,01 M, respectivamente), y variando bien la concentración de NaOH o bien volumen del tampón utilizado. Se añadía el NaClO en último lugar, justo antes de realizar las medidas cinéticas.

Conviene recordar que la longitud de onda de trabajo es distinta según la zona de pH. Cuando se utilizan disoluciones de NaOH o con el tampón de ácido bórico, la longitud de onda utilizada para seguir el proceso es 292 nm, viendo como desaparece el hipoclorito del medio. Sin embargo, cuando se utiliza el tampón de dihidrogenofosfato, la longitud de onda empleada es 250 nm, siguiendo la aparición del producto de la reacción.

En la figura 3.2.2-12 se representa el log k frente al pH o la función de acidez, según sea el caso y pueden observarse tres zonas perfectamente diferenciadas, en las que la variación de la velocidad con el pH del medio sigue un comportamiento diferente.



**Figura 3.2.2-12.-** Representación gráfica de log k frente al pH. Se pueden observar tres zonas perfectamente diferenciadas.

La velocidad de la reacción aumenta con el pH hasta alcanzar un valor de  $\text{pH}=7.5$ ; en el intervalo comprendido entre  $\text{pH}=7.5$  y función de acidez  $H=13$ , la velocidad aumenta muy poco, manteniéndose prácticamente constante; para concentraciones de NaOH mayores de 0.5 ( $H=13.71$ ) la velocidad de la reacción aumenta rápidamente con la concentración de NaOH.

**Tabla 3.2.2-12.-** Efecto del pH del medio en la constante de velocidad de la reacción.  $[\text{NaClO}] = 0,001 \text{ M}$ ,  $[\text{pirrolidona}] = 0,01 \text{ M}$ ,  $T=25^\circ\text{C}$

$[\text{NaOH}] / \text{M}$	H	$k / \text{min}^{-1}$
3,16	14,55	$1,68 \pm 0,02$
3,00	14,52	$1,68 \pm 0,02$
2,50	14,44	$1,30 \pm 0,01$
2,00	14,34	$1,084 \pm 0,008$
1,50	14,21	$0,584 \pm 0,001$
1,30	14,15	$0,544 \pm 0,001$
1,10	14,07	$0,486 \pm 0,003$
0,90	13,98	$0,323 \pm 0,002$
0,70	13,87	$0,304 \pm 0,001$
0,50	13,71	$0,306 \pm 0,001$
0,30	13,48	$0,2764 \pm 0,0001$
0,10	12,99	$0,248 \pm 0,002$
0,09	12,93	$0,242 \pm 0,002$
0,07	12,82	$0,223 \pm 0,002$
0,05	12,67	$0,216 \pm 0,002$
0,03	12,44	$0,199 \pm 0,001$
0,01	11,94	$0,1917 \pm 0,0003$
Tampón	pH	$k / \text{min}^{-1}$
$\text{H}_3\text{BO}_3$	10,21	$0,1785 \pm 0,0003$
$\text{H}_3\text{BO}_3$	9,81	$0,1663 \pm 0,0003$
$\text{H}_3\text{BO}_3$	9,37	$0,1589 \pm 0,0003$
$\text{H}_3\text{BO}_3$	8,94	$0,1446 \pm 0,0004$
$\text{H}_3\text{BO}_3$	8,51	$0,1299 \pm 0,0004$
$\text{H}_3\text{BO}_3$	8,13	$0,1173 \pm 0,0003$
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	7,64	$0,1469 \pm 0,0004$
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	7,56	$0,0973 \pm 0,0003$
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	7,14	$0,0599 \pm 0,0003$
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	6,73	$0,0343 \pm 0,0005$
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	6,32	$0,0168 \pm 0,0004$
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	5,97	$0,0116 \pm 0,0001$

**Influencia de la temperatura.**

Con el fin de calcular los parámetros de activación de la reacción, se ha estudiado la influencia de la temperatura sobre la constante de velocidad. En las tablas 3.2.2-13, 3.2.2-14 y 3.2.2-15 se resumen los resultados obtenidos en experiencias realizadas a tres valores de pH diferentes y en el intervalo de temperaturas 22-40°C.

<b>Tabla 3.2.2-13.- Efecto de la temperatura en medio básico</b>				
[NaClO] / M	[pirrolidona] / M	[NaOH] / M	T / K	k / min <sup>-1</sup>
0,001	0,01	0,1	295,15	0,200 ± 0,001
0,001	0,01	0,1	298,15	0,243 ± 0,001
0,001	0,01	0,1	303,15	0,310 ± 0,005
0,001	0,01	0,1	308,15	0,372 ± 0,007
0,001	0,01	0,1	313,15	0,441 ± 0,008

<b>Tabla 3.2.2-14.- Efecto de la temperatura en medio bórico</b>				
[NaClO] / M	[pirrolidona] / M	T / K	pH	k / min <sup>-1</sup>
0,001	0,01	295,15	8,11	0,1015 ± 0,0003
0,001	0,01	298,15	8,13	0,1158 ± 0,0003
0,001	0,01	303,15	8,09	0,1763 ± 0,0009
0,001	0,01	308,15	8,09	0,236 ± 0,002
0,001	0,01	313,15	8,10	0,311 ± 0,003

<b>Tabla 3.2.2-15.- Efecto de la temperatura en medio fosfato.</b>				
[NaClO] / M	[pirrolidona] / M	T / K	pH	k / min <sup>-1</sup>
0,001	0,01	295,15	7,16	0,0487 ± 0,0003
0,001	0,01	298,15	7,16	0,0599 ± 0,0003
0,001	0,01	303,15	7,14	0,0843 ± 0,0003
0,001	0,01	308,15	7,13	0,1148 ± 0,0009
0,001	0,01	313,15	7,16	0,163 ± 0,002

Los valores de las constantes de velocidad cumplen la ecuación de Arrhenius y la ecuación derivada de la teoría de velocidades absolutas, calculándose por ajuste de los datos a estas ecuaciones, los valores de los parámetros de activación que se resumen en la tabla 3.2.2-16.

**Tabla 3.2.2-16.-** Parámetros de activación

	Arrhenius		Complejo activado	
	A x 10 <sup>-3</sup> / min <sup>-1</sup>	E <sub>a</sub> / Jmol <sup>-1</sup>	ΔH <sup>#</sup> / Jmol <sup>-1</sup>	ΔS <sup>#</sup> / Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
[NaOH] = 0,1 M	159,2	33243,1	30716,5	-187,8
pH = 8.10	53575,4	49329,1	46802,4	-139,5
pH = 7.16	55323,0	51173,9	48397,8	-139,2

### Establecimiento de la ecuación de velocidad

Teniendo en cuenta los resultados experimentales, que muestran que la reacción entre hipoclorito y pirrolidona, es de orden uno con respecto a la concentración de hipoclorito, orden uno con respecto a la concentración de pirrolidona y una dependencia compleja de con respecto a la concentración de H<sup>+</sup>, la velocidad de la reacción, puede expresarse mediante la ecuación:

$$v = k_{\text{obs}} [\text{NaOCl}] = k_r [\text{pirrolidona}] [\text{H}^+]^n [\text{NaOCl}]$$

en donde  $k_{\text{obs}}$ , es la pseudo constante de orden uno obtenida cuando se realizan experiencias en condiciones de aislamiento, siendo el hipoclorito el reactivo limitante

El orden uno supuesto para la concentración de pirrolidona, puede comprobarse estudiando la variación de la  $k_{\text{obs}}$  con la concentración de pirrolidona, dado que:

$$k_{\text{obs}} = k_r [\text{pirrolidona}] [\text{H}^+]^n$$

y por tanto la representación de  $k_{\text{obs}}$  frente a la [pirrolidona] debe ser una línea recta tal como se comprueba en la figura 3.2.2-11.

Este resultado puede comprobarse también representando  $\lg k_{\text{obs}}$  frente a  $\lg[\text{pirrolidona}]$  ya que la pendiente de esta representación sería el orden con respecto a la concentración de pirrolidona.

$$\lg k_{\text{obs}} = \lg k_r + \lg [\text{pirrolidona}] + n \lg [\text{H}^+]$$

Teniendo en cuenta que la concentración de H<sup>+</sup> puede expresarse en función del pH del medio, la ecuación anterior se transforma en:

$$\lg k_{\text{obs}} = \lg k_r + \lg [\text{pirrolidona}] - n \text{pH}$$



La representación del  $\lg k_{\text{obs}}$  frente al pH, figura 3.2.2-12, permite comprobar la existencia de una dependencia compleja entre la velocidad y el pH.

### Mecanismo de reacción.

#### a) Halogenación de amidas

De acuerdo con la bibliografía, tanto los halógenos con los hipohalitos se comportan como agentes halogenantes de amidas primarias y secundarias<sup>157</sup>. El producto usual de estas reacciones es una N-haloamida. Estas N-haloamidas son inestables y en disolución acuosa se descomponen tanto en medios ácidos como básicos. Las N-haloamidas derivadas de amidas secundarias, se hidrolizan regenerando la amida.

La N-cloro-pirrolidona (N-cloro-2-pirrolidona) se ha obtenido por diversos procedimientos:

Se ha obtenido con un rendimiento del 100% utilizando  $\text{Cl}_2$  como agente clorante<sup>158</sup>. Síntesis utilizando como clorante terc-butilhipoclorito<sup>159</sup>.

Soper y colb<sup>160</sup>., llevaron a cabo el estudio de la cloración de N-metilacetamida con hipoclorito, en un amplio intervalo de condiciones experimentales y establecieron que la especie clorante era el ion hipoclorito, y en medios tamponados con ácido acético el agente clorante sería la especie acetil-hipoclorito.

Wayman y colb<sup>161</sup>., reinvestigan la cloración de metil-acetamida con hipoclorito en medios tamponados con acetato en el intervalo de pH 3-5 y amplían la investigación a nueve amidas secundarias, estableciendo que la constante de velocidad observada es suma de tres términos:

$$k_{\text{obs}} = k_1 + k_2[\text{H}^+][\text{Cl}^-] + k_3[\text{CH}_3\text{COOH}]$$

<sup>157</sup> B. C. Challis, J. A. Challis, "The Chemistry of Amides", editado por J. Zabicky, Interscience, (1970)

<sup>158</sup> J. Lessard, Y. Couture, M. Mondon, D. Touchard, Can. J. Chem., 62, 105, (1984)

<sup>159</sup> a) X.T. Phan, P. J. Shannon, J. Org. Chem., 48, 5164, (1983)

b) H. H. R. Barton, A. L. J. Beckwith, A. Goosen, J. Chem. Soc., 181, (1965)

<sup>160</sup> a) R. P. Mauger, F. G. Soper, J. Chem. Soc., 71 (1946)

b) C. R. Edmond, F. G. Soper, J. Chem. Soc., 2942, (1949)

<sup>161</sup> a) M. Wayman, W. C. W. Thomm, Can. J. Chem., 47, 2561, (1969)

b) E. W. C. W. Thomm, M. Wayman, Can. J. Chem., 47, 3289, (1969)

## Formación de la N-Cl-Pirrolidona.

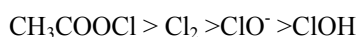
---

el tercer termino es la cloración con acetyl-hipoclorito  
el segundo termino se corresponde con una cloración con cloro molecular  
el primer termino seria la cloración a través de ClOH y ClO<sup>-</sup>.

En ausencia de cloruros y ácido acético, la velocidad de cloración es muy pequeña, en comparación con las otras dos contribuciones

Amida. Metilacetamida  
pH=5  
 $k_{\text{ClOH}}=5.0 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$   
 $k_{\text{Cl}_2}=1.05 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$   
 $k_{\text{acetylhipoclorito}}=1.03 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$

Estos estudios permiten establecer, que las constantes de velocidad para estos agentes clorantes siguen al secuencia:



### b) Cloración de pirrolidona

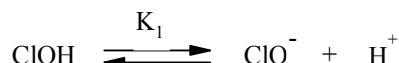
La reacción se ha llevado a cabo clorando la pirrolidona con hipoclorito.  
El pH del medio se mantenía con disoluciones reguladoras de fosfato, bórico o NaOH  
El pH del medio de reacción es siempre mayor de 6  
En las condiciones de pH estudiadas, la variación de la concentración de cloruros no modifica la velocidad de la reacción

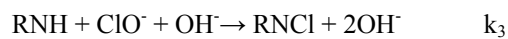
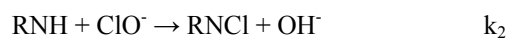
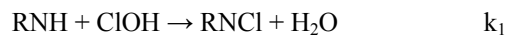
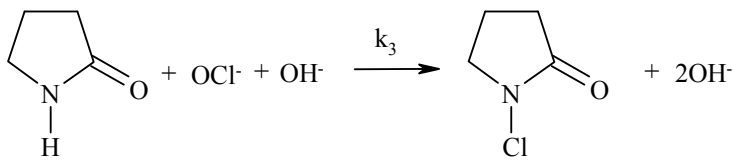
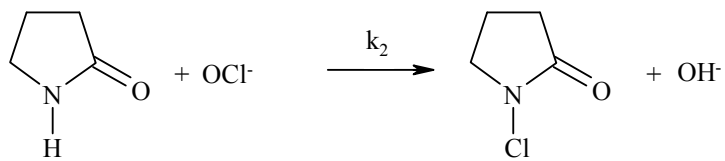
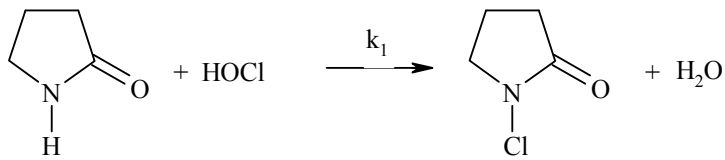
Teniendo en cuenta la información existente para los procesos de cloración de amidas, resumida en los párrafos anteriores y los resultados obtenidos, podemos establecer que al mezclar los reactivos: hipoclorito sódico y pirrolidona, en un medio cuyo pH se mantiene constante utilizando disoluciones reguladoras de fosfato, borato o exceso de NaOH, deben producirse los siguientes procesos:

un proceso de protonación del hipoclorito mas o menos desplazado hacia la formación del ácido hipocloroso, según cual sea el pH del medio

la reacción de cloración de pirrolidona, con ácido hipocloroso.

La reacción de cloración de la pirrolidona con ion hipoclorito





La velocidad de formación de la N-cloro-pirrolidona, vendrá dado por la ecuación:

$$v = -\frac{d[\text{RNCl}]}{dt} = k_1[\text{RNH}] * [\text{ClOH}] + k_2[\text{RNH}] * [\text{ClO}^-] + k_3[\text{RNH}] * [\text{ClO}^-] * [\text{OH}^-]$$

teniendo en cuenta el proceso de disociación del ácido hipocloroso y realizando un balance de materia, se puede obtener una expresión para las concentraciones de las especies ClOH y ClO<sup>-</sup> en función de la concentración total de cloro (Cl<sub>total</sub>) y del pH del medio:

$$[Cl_{total}] = [ClO^-] + [ClOH]$$

$$K_1 = \frac{[ClO^-]}{[ClOH]} * \frac{\gamma_{ClO^-}}{\gamma_{ClOH}} * a_{H^+}$$

$$K_1 \frac{\gamma_{ClOH}}{\gamma_{ClO^-}} = \frac{[ClO^-]}{[ClOH]} * a_{H^+} = K_1 * K_{\gamma 1}$$

$$[ClOH] = [Cl_{total}] \frac{a_{H^+}}{a_{H^+} + K_1 * K_{\gamma 1}}$$

$$[ClO^-] = [Cl_{total}] \frac{K_1 * K_{\gamma 1}}{a_{H^+} + K_1 * K_{\gamma 1}}$$

sustituyendo las concentraciones de ClOH y ClO<sup>-</sup> en la ecuación de velocidad, se obtiene

$$v = -\frac{d[RNCl]}{dt} = \frac{[Cl_{total}] * [RNH]}{(a_{H^+} + K_1 * K_{\gamma 1})} * (k_1 a_{H^+} + k_2 * K_1 * K_{\gamma 1} + k_3 * K_1 * K_{\gamma 1} * [OH^-])$$

$$v = -\frac{d[RNCl]}{dt} = k_{obs} * [Cl_{total}]$$

$$k_{obs} = \frac{[RNH]}{(a_{H^+} + K_1 * K_{\gamma 1})} * (k_1 * a_{H^+} + k_2 * K_1 * K_{\gamma 1} + k_3 * K_1 * K_{\gamma 1} * [OH^-])$$

En esta ecuación:

la actividad de protones a<sub>H<sup>+</sup></sub>, se determina a partir del pH, dado que: pH = -log a<sub>H<sup>+</sup></sub>

el término  $K_{\gamma 1}$ , es función de los coeficientes de actividad de ácido hipocloroso y del ion hipoclorito

Los datos experimentales fueron obtenidos utilizando fuerza iónica 0.5 M, excepto a en medio básico fuerte en donde no se controlaba la fuerza iónica. En estas condiciones los valores calculados para los coeficientes de actividad de las especies iónicas utilizando las ecuaciones deducidas del modelo de Debye-Huckel, son solo una grosera aproximación, por esta razón los valores de  $k_r$  se calculan utilizando un programa de optimización que permite calcular los valores de  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ , y  $K_{\gamma 1}$ ,

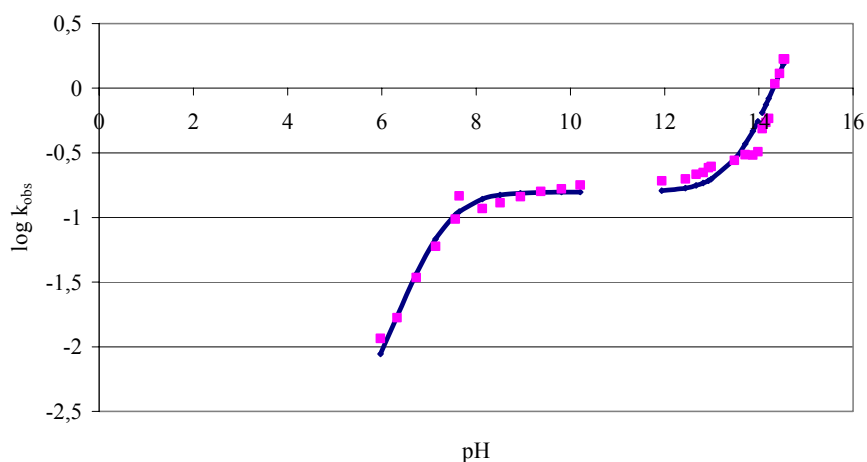
Como punto de partida, para el cálculo se utilizan valores aproximados para  $k_1$ ,  $k_2$  y  $k_3$  y el valor de  $K_{\gamma 1}$  obtenidos a partir de la ecuación de Debye-Huckel

El proceso de optimización se realiza utilizando la herramienta SOLVER de Microsoft Excel. Mediante esta herramienta se determinan los valores de  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ , y  $K_{\gamma 1}$ , que minimizan la suma de los cuadrados de las diferencias entre el valor calculado de  $k_r$  y el valor experimental.

En la tabla 3.2.2-17, se resumen los resultados obtenidos.

Tabla 3.2.2-17.- Resultado del proceso de optimización I=0.5 M		
	Valores de partida	Valores optimizados
$K_1$	$2.90 \cdot 10^{-8} \text{ M}$	
$\gamma_{\text{ClOH}}$	1.0	
$\gamma_{\text{ClO}^-}$	0.51	
$K_{\square 1}$	1.96	1.88
$k_1$	$0.1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$0.13 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$k_2$	$10 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$15.7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$k_3$	$50 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$41.6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

En la figura 3.2.13 se representan junto con los valores experimentales de  $k_{\text{obs}}$ , las curvas teóricas obtenidas por optimización y puede observarse que la curva deducida del mecanismo propuesto reproduce de forma aproximada los valores experimentales.



**Figura 3.2.2-13.-** Comparación de la curva teórica optimizada y los valores experimentales

El proceso de optimización realizado permite determinar los valores de las constantes cinéticas de las etapas determinantes de la velocidad de reacción, obteniéndose:

$$k_1 = 0.13 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$k_2 = 15.7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$k_3 = 41.6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Los valores de las constantes de velocidad de las etapas determinantes de la velocidad incluidas en el mecanismo de reacción propuesto, son del orden de magnitud de las obtenidas para otras amidas secundarias. Y de forma similar se obtiene que:

$$k_{\text{ClO}^-} > k_{\text{ClOH}}$$

Los valores obtenidos para los coeficientes de actividad de las especies iónicas son concordantes con los que previsiblemente deberían obtenerse.

### 3.2.3 FORMACIÓN DE N-Cl-SUCCINIMIDA

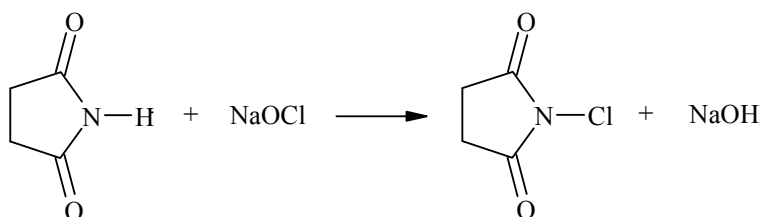
La N-clorosuccinimida es un potente agente clorante que es utilizado con frecuencia como reactivo en etapas intermedias en procesos de síntesis de productos farmacéuticos, especialmente antibióticos del tipo de la tetraciclina (clorotetraciclina, oxitetraciclina, tetraciclina...). Los dobles enlaces C=C adicionan fácilmente cloro o bromo por reacción con N-clorosuccinimida o N-bromosuccinimida en reacciones rápidas que pueden ocurrir tanto en fase gas como en disolución

En muchos casos en estas reacciones se utiliza directamente la N-clorosuccinimida dado que se trata de un producto químico fácilmente sintetizable y que se obtiene como sólido cristalino estable con punto de fusión de 148°C.

En otros casos la N-clorosuccinimida se genera en disolución acuosa por mezcla de succinimida e hipoclorito sódico.

Esta es la reacción objeto de nuestro estudio y lo que se pretende es obtener información que permita establecer las condiciones óptimas para la obtención de N-clorosuccinimida en disolución acuosa.

La reacción objeto de estudio es la siguiente:



Para estudiar la cinética de esta reacción se planificaron distintos grupos de experimentos con el objetivo de calcular los órdenes de reacción con respecto a los dos reactivos y estudiar con detalle la influencia del pH sobre la velocidad de la reacción para así poder proponer un mecanismo de reacción que interprete toda la información cinética disponible.

### Preparación de los reactivos

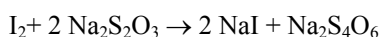
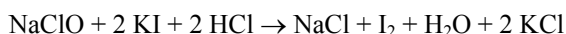
**Disolución de succinimida 0.1M.** La disolución de succinimida se preparaba por pesada de un producto comercial Merck. A partir de esta disolución se preparaban las mezclas de reacción. Para estudiar la influencia de la succinimida sobre la velocidad de reacción fue necesario preparar una disolución 1M a partir de la cual se obtenían las distintas mezclas de reacción.

**Disolución de hipoclorito de concentración aproximada 0.01M.** El hipoclorito se sintetizó en el laboratorio haciendo pasar a través de una disolución de hidróxido sódico una corriente de cloro obtenida por reacción entre permanganato potásico y ácido clorhídrico



La disolución de NaClO se guarda en un frasco opaco y a pH>11 para evitar su descomposición.

Una vez obtenido el hipoclorito sódico, se valora utilizando un procedimiento yodométrico, que consiste en la obtención de yodo por reacción entre el hipoclorito con yoduro en medio ácido y valorar el yodo liberado con una disolución de concentración conocida de tiosulfato sódico utilizando almidón como indicador



A partir de una disolución madre se preparan las disoluciones diluidas, que se utilizan en las experiencias cinéticas y su concentración se comprueba diariamente mediante espectrofotometría UV, midiendo la absorbancia a 292 nm que es la longitud del onda del máximo de absorción del hipoclorito ( $\epsilon = 350 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

**Disolución de perclorato sódico:** se prepara por pesada directa de un producto comercial Merck, y se utiliza para mantener constante la fuerza iónica

**Disoluciones reguladoras:** para obtener el pH deseado se emplean disoluciones reguladoras de acetato, borato o fosfatos. Se preparan por pesada de las cantidades adecuadas de  $\text{BO}_3\text{H}_3$  o  $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$  a las que se le añade la cantidad necesaria de disolución de hidróxido sódico para así obtener una disolución tampón del pH deseado. El tampón de acetato se prepara por mezcla de disoluciones de ácido



acético y acetato sódico. Todos los productos utilizados fueron Merck de calidad P.A

**Disolución de hidróxido sódico 1 M.** Se preparaba por pesada de un producto comercial Aldrich.

**Disolución de hidróxido sódico 0.1 M.** Se preparaba por dilución a partir de la disolución de NaOH 1M y se valoraba utilizando como patrón primario ftalato ácido de potasio ( $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ ).

**Reactivos:**

- a) Reactivos Merck: succinimida, permanganato de potasio, ácido bórico, dihidrógeno fosfato potásico, perclorato sódico, ftalato ácido de potasio
- b) Reactivos Panreac: ácido clorhídrico y el tiosulfato de sodio pentahidratado.
- c) Reactivos Aldrich: hidróxido de sodio.
- d) Reactivos Prolabo: yoduro de potasio.
- e) Reactivos Probus: yodato de potasio.

**Instrumental**

Dado que al variar el pH del medio la velocidad de la reacción variaba en un intervalo muy amplio, fue necesario estudiar la reacción con técnicas experimentales diferentes:

- a) Utilizando, la técnica de flujo detenido para estudiar la reacción rápida que se produce en el intervalo de pH entre 5 y 12, mientras que
- b) a pH menores de 5 o mayores de 12 se utiliza una técnica espectrofotométrica normal

**a) Método de flujo detenido**

Se utiliza un espectrofotómetro de flujo detenido, DX.17MV de la casa Applied Photophysics. Este equipo se utiliza para el seguimiento de la reacción cuando esta se lleva a cabo a un pH comprendido entre 5-12 y siempre que el tiempo de vida media sea menor de 1 minuto

El sistema de mezcla y la cubeta de reacción se mantenía a temperatura constante utilizando el flujo de agua procedente de un Termostato, Selecta Frighiterm S-382, que permite mantener constante la temperatura del sistema de reacción, garantizando una constancia de  $\pm 0.1^\circ\text{C}$

**b) Método espectrofotométrico**

#### Formación de la N-Cl-Succinimida.

---

Cuando la reacción se seguía espectrofotométricamente, se utilizaron indistintamente alguno de los siguientes equipos

- 1) Espectrofotómetro de doble haz KONTRON UVIKON 930, provisto de un portacubetas múltiple termostatado con agua procedente de un termostato Kontron Thermocontroller 900,
- 2) Espectrofotómetro de doble haz CARY VARIAN equipado con un portacubetas múltiple (de 12 cubetas) y termostatado por el flujo de agua procedente de un termostato Cary Varian.

Se utilizaron cubetas de cuarzo para poder medir la absorbancia en la zona UV; con una capacidad de aproximadamente 3,5 cm<sup>3</sup> y 1 cm. de paso de luz, y se tapaban para prevenir la evaporación de reactivos y de productos.

**Medida del pH.** Las medidas de pH se realizaron con un pHmetro Crison micropH 2001. La referencia del electrodo que incorpora es Crison n° 52-02. El pHmetro se calibraba con disoluciones reguladoras (Crison) de pH = 7,02 y pH = 4,0 antes de realizar las medidas.

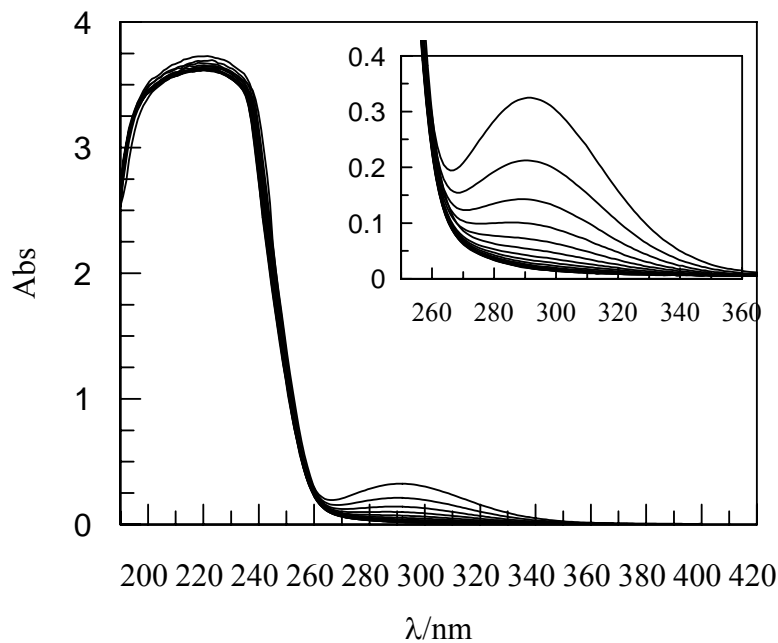
### 3.2.3.-1.- Reacción en medio alcalino

Se inicio el estudio cinético de esta reacción, realizando experiencias con distintas concentraciones de reactivos, utilizando una disolución NaOH para alcanzar en el medio de reacción un pH mayor de 12.

#### Selección de la longitud de onda de trabajo

Para elegir la longitud de onda de trabajo más adecuada se realizaron espectros de los reactivos y de la mezcla de reacción, haciendo barridos entre las longitudes de onda de 200 nm, y 400 nm, a distintos tiempos de reacción.

En la figura 3.2.3-1 se muestra el resultado obtenido en una experiencia realizada con NaOH 0.3 M y puede observarse que durante la reacción se produce la desaparición de la banda presente inicialmente a 292 nm y que se corresponde a la banda de absorción del hipoclorito. De acuerdo con este resultado, se elige la longitud de onda de 292 nm como la idónea para el seguimiento de la reacción



**Figura 3.2.3-1.-** Espectro de la mezcla de reacción de [Succinimida]=0.01 M [NaOCl]=0.001 M y [NaOH]=0.3 M, T=25°C, t<sub>1</sub>=1min, □t= 2m

### Establecimiento de la ecuación de velocidad

Teniendo en cuenta la información existente para otros procesos de cloración de compuestos orgánicos nitrogenados, es de esperar que la reacción entre hipoclorito y succinimida, presente una dependencia de orden uno con respecto a la concentración de hipoclorito, orden uno con respecto a la concentración de succinimida y una dependencia compleja con respecto a la concentración de  $\text{OH}^-$ .

La velocidad de la reacción, en medio fuertemente alcalino, puede expresarse mediante la ecuación:

$$v = -d[\text{NaOCl}]/dt = k_r[\text{NaOCl}]^n [\text{succinimida}]^m [\text{NaOH}]^p$$

Para poder calcular la constante de velocidad  $k_r$  y los ordenes de reacción  $n$ ,  $m$  y  $p$ , se planificaron grupos de experimentos con la finalidad de estudiar de forma independiente, la influencia de las concentraciones de los distintos reactivos que figuran en la ecuación de velocidad y determinar así las cuatro variables antes indicadas.

En todos los experimentos la reacción se lleva a cabo en exceso de succinimida, manteniendo su concentración por lo menos diez veces mayor que la de hipoclorito, por lo que la concentración de succinimida puede considerarse prácticamente constante durante la reacción e incluirla en la constante de velocidad.

Por otra parte en la preparación de las mezclas de reacción se utiliza un exceso de disoluciones de NaOH, por lo que durante la reacción la concentración de NaOH permanece constante y el término  $[\text{NaOH}]^p$ , puede incluirse en la constante de velocidad. De acuerdo con lo anterior la ecuación de velocidad puede escribirse de la forma:

Condición de aislamiento:  $[\text{succinimida}] \gg [\text{NaOCl}]$

Utilización de reguladores:  $[\text{NaOH}]^p = \text{constante}$

$$k_{\text{obs}} = k_r [\text{succinimida}]^m [\text{NaOH}]^p$$

$$v = k_{\text{obs}} [\text{NaOCl}]^n$$

en donde  $k_{\text{obs}}$ , es la pseudo constante de velocidad, obtenida cuando se realizan experiencias en condiciones de aislamiento, siendo el hipoclorito el reactivo limitante

### Orden de reacción con respecto al hipoclorito.

La reacción entre succinimida e hipoclorito se ha llevado a cabo bajo condiciones de aislamiento, de manera que la concentración de succinimida estaba al menos diez veces en exceso con respecto a la concentración de hipoclorito sódico. En estas condiciones la reacción se supone que es de pseudoorden uno con respecto a la concentración de hipoclorito ( $n=1$ )

Para comprobar si la reacción es realmente de orden uno con respecto a la concentración del hipoclorito los datos absorbancia – tiempo obtenidos a partir de las experiencias cinéticas se intentan ajustar a la ecuación integrada de orden uno.

Suponiendo orden uno con respecto al hipoclorito:  $n=1$

$$\ln [\text{NaOCl}]_t = \ln [\text{NaOCl}]_0 - k_{\text{obs}} t$$

en donde :  $[\text{NaOCl}]_t$  es la concentración de hipoclorito a tiempo  $t$  y  $[\text{NaOCl}]_0$  concentración de hipoclorito a  $t=0$ .

Si se tiene en cuenta la relación entre las concentraciones y la absorbancia, la ecuación de velocidad toma la forma:

$$\ln (A_t - A_{\infty}) = \ln (A_0 - A_{\infty}) - k_{\text{obs}} t$$

en donde:  $A_0$  es la absorbancia a tiempo  $t=0$ .  $A_t$  es la absorbancia a un tiempo  $t$ , y  $A_{\infty}$  es la absorbancia a tiempo infinito

En la figura 3.2.3-2, se muestra un ejemplo del buen ajuste de los datos absorbancia -tiempo a esta ecuación, lo que permite confirmar el orden,  $n=1$ , con respecto al concentración del hipoclorito y calcular la pseudoconstante de primer orden,  $k_{\text{obs}}$ , a partir de la pendiente de la ecuación ajustada por el método de mínimos cuadrados. Los resultados obtenidos para estas tres experiencias se muestran en la Tabla 3.2.3-1.

Una de las mayores dificultades para poder aplicar el método anterior estriba en la determinación del valor de la absorbancia a tiempo infinito, debido a que procesos secundarios de reacción o procesos de descomposición de los productos de reacción pueden provocar alteraciones del valor de  $A_{\infty}$ .

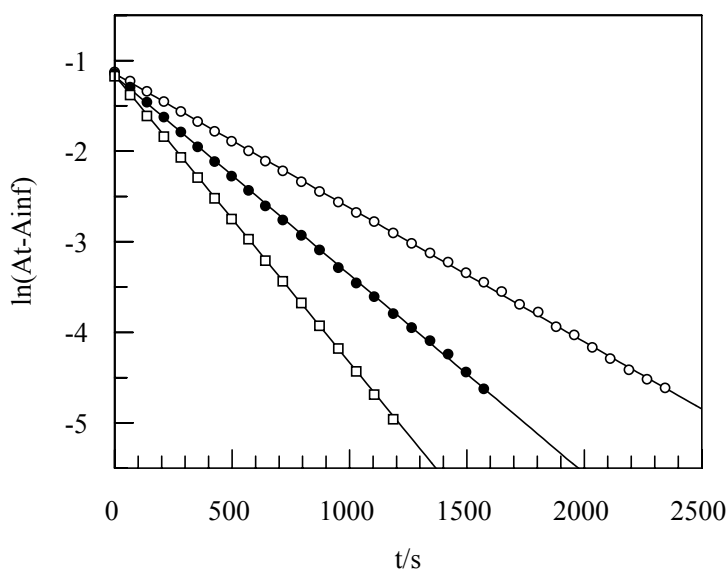
Para evitar la dificultad de determinar experimentalmente la absorbancia a tiempo infinito ( $A_{\infty}$ ), las constantes cinéticas se determinaron ajustando los datos experimentales a la ecuación integrada de orden uno escrita en forma exponencial:

$$A_t = A_{\infty} + (A_0 - A_{\infty}) e^{-k_{\text{obs}} t}$$

## Formación de la N-Cl-Succinimida.

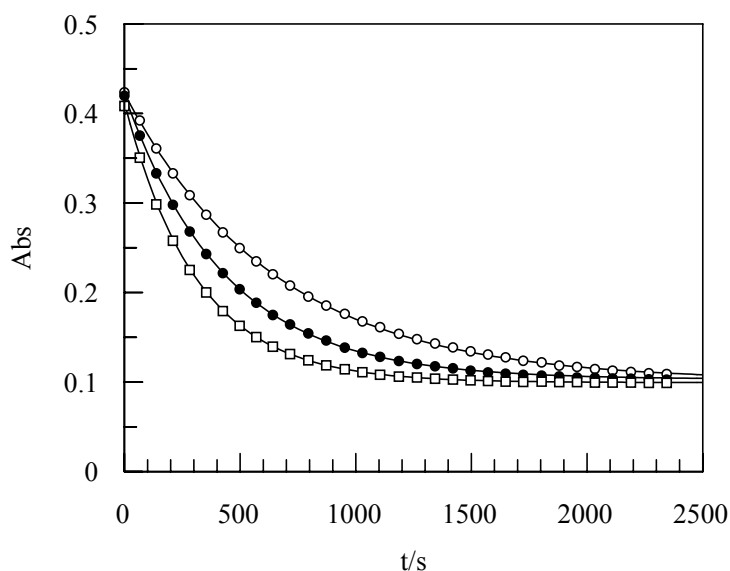
---

El ajuste de los datos obtenidos para la absorbancia a distintos tiempos se realiza con ayuda del programa informático Grafit 3.0. Este programa utiliza un método iterativo para ajustar los datos experimentales a la ecuación correspondiente. Se utilizan como punto de partida unos valores aproximados para  $(A_{\infty})$  y  $(A_0 - A_{\infty})$ , que se obtienen a partir de los datos experimentales. El programa de cálculo optimiza el mejor valor de  $(A_{\infty})$ ,  $(A_0 - A_{\infty})$  y  $k_{obs}$ , y permite realizar el estudio de la tendencia de los errores para poder confirmar el buen ajuste de los datos a una ecuación determinada.



**Figura 3.2.3-2.-** Ajuste de los datos a la ecuación integrada de orden uno:  $[NaOCl]=0.001$  M,  $[NaOH]=0.5$  M,  $T=25^{\circ}C$ , Exp.1  $[Succinimida]=0.01$  M  
Exp.2  $[Succinimida]=0.015$  M, Exp. 3  $[Succinimida]=0.02$  M

En la figura 3.2.3-3, los datos experimentales de tres experiencias y superpuestos en línea continua la curva del ajuste obtenida con el Grafit 3.0, En la Tabla 3.2.3-1 se resumen los resultados obtenidos en el cálculo iterativo.

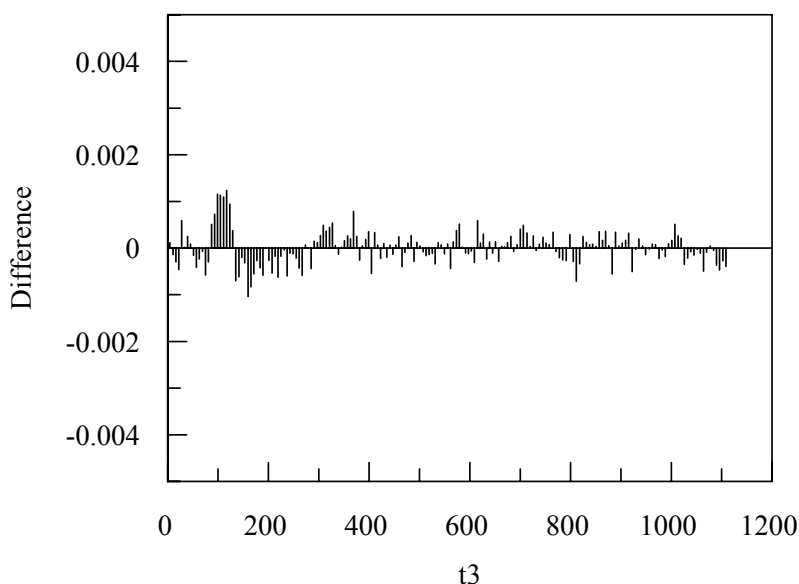


**Figura 3.2.3-3.-** Ajuste de los datos a la ecuación exponencial. NaOCl]=0.001 M, [NaOH]=0.5 M, T=25°C, Exp.1 [Succinimida]=0.01 M Exp.2 [Succinimida]=0.015 M, Exp. 3 [Succinimida]=0.02 M

<b>Tabla 3.2.3-1.-</b> Cálculo de las constantes de velocidad $k_{obs}$				
Resultado del ajuste de las experiencias de la figura 3.2.3-2				
Exp	[Succinimida]/M	Ordenada	r	$k_{obs}/10^{-3}s^{-1}$
1	0.010	-1.143±0.006	0.9999	1.481±0.004
2	0.015	-1.168±0.008	0.9998	2.195±0.09
3	0.020	-1.160±0.005	0.99999	3.173±0.007
Resultado del ajuste de las experiencias de la figura 3.2.3-3				
Exp	[Succinimida]/M	$A_{\infty}$	$(A_0 - A_{\infty})$	$k_{obs}/s^{-1}r$
1	0.010	0.0994±0.0004	0.3221±0.0006	1.512±0.007
2	0.015	0.1017±0.0002	0.3186±0.0004	2.273±0.006
3	0.020	0.09910±00.00005	0.3129±0.0002	3.175±0.003
Exp	$\Delta k_{obs}$	%	$\Delta k_{obs}=k_{obs}(\text{ajuste lineal})-k_{obs}(\text{ajuste exponencial})$	
1	$-3.1 \cdot 10^{-5}$	2.09	$\% =  \Delta k_{obs}  \cdot 100/k_{obs}(\text{ajuste lineal})$	
2	$-7.8 \cdot 10^{-5}$	3.55		
3	$-0.2 \cdot 10^{-5}$	0.06		

Los valores obtenidos para  $(A_{\infty})$  y  $(A_0 - A_{\infty})$  son totalmente concordantes con los datos experimentales. El valor de  $k_{obs}$  calculado es similar al obtenido por el ajuste lineal, con diferencias menores del 4%, por lo que el ajuste a la ecuación exponencial será el método utilizado en el cálculo de las constantes de velocidad.

En la figura 3.2.3-4 se muestra que las diferencias entre los valores experimentales y los valores de la curva del ajuste exponencial son pequeñas y su distribución es totalmente aleatoria, lo que confirma la validez del método de ajuste utilizado.



**Figura 3.2.3-4.-** Representación de los residuos, ejemplo de las experiencias 1

El ajuste de los datos absorbancia/tiempo esta ecuación exponencial, permite comprobar que la reacción es de orden uno con respecto a la concentración de hipoclorito y calcular los valores de la constante de velocidad  $k_{obs}$ .

Con el fin de conocer la exactitud de nuestras medidas, un determinado número de experimentos se realizaron por sextuplicado. Se realizaban seis experiencias con idénticas concentraciones, obteniéndose seis valores para la constante de velocidad, a partir de los cuales se puede hacer un estudio estadístico del comportamiento de los resultados experimentales. En cada experiencia el porcentaje de reacción estudiado era mayor del 90% (cinco vidas medias). En la



tabla 3.2.3-2 se muestra un ejemplo típico del comportamiento encontrado, comprobándose que los valores individuales obtenidos se desvían en menos de un 5% del valor medio obtenido para la serie de seis experiencias.

<b>Tabla 3.2.3-2.-</b> Valores de una serie de seis experimentos [NaOCl]=0.001M; [Succinimida]=0.01M, [NaOH]=1.0M, T=25°C				
<b>N° Exp</b>	$\Delta A = A_0 - A_\infty$	$A_\infty$	$k_{obs}/10^{-3} \text{ min}^{-1}$	<b>% desv.</b>
1	0.318	0.109	0.840	2.9
2	0.321	0.116	0.821	0.6
3	0.315	0.117	0.821	0.6
4	0.320	0.119	0.797	2.4
6	0.324	0.113	0.812	0.6
	0.326	0.116	0.808	1.0
Media = 0.000817 s <sup>-1</sup>				
Mediana = 0.000817 s <sup>-1</sup>				

Una vez establecido el orden para la reacción con respecto a la concentración de hipoclorito se procedió al estudio de la influencia que sobre la velocidad de reacción tienen, la concentración de los reactivos y de otros parámetros, como temperatura, fuerza iónica y pH.

**Influencia de la concentración de hipoclorito sódico.**

Se han llevado a cabo una primera serie de experiencias manteniendo constantes las concentraciones de succinimida y de disolución de NaOH, variando la concentración de hipoclorito sódico y manteniéndola siempre en defecto con respecto a la concentración de succinimida.

<b>Tabla 3.2.3-3.</b> Influencia de la concentración de hipoclorito sobre la constante de velocidad. [Succinimida]=0.03, [NaOH]=0.4M, T=25°C			
<b>[NaOCl]/10<sup>-3</sup>M</b>	<b>k/10<sup>-3</sup>s<sup>-1</sup></b>	<b>[NaOCl]/10<sup>-3</sup>M</b>	<b>k/10<sup>-3</sup>s<sup>-1</sup></b>
0,50	7.6 ± 0.4	2.00	5.56 ± 0.02
1.00	6.58 ± 0.07	2.50	5.44 ± 0.02
1,50	6.12 ± 0.04	3,00	5.43 ± 0.02

A partir de estos resultados se puede establecer que la concentración de hipoclorito sódico no influye sobre la constante de velocidad de la reacción de pseudo orden uno. La pequeña disminución de la constante  $k_{obs}$  con el aumento de la concentración de hipoclorito puede justificarse con la variación en la basicidad del medio que se produce al aumentar la concentración del hipoclorito, como veremos en un apartado posterior.

**Influencia de la concentración de succinimida.**

La influencia de la concentración inicial de succinimida sobre la constante de velocidad observada se ha determinado variando la concentración inicial de succinimida, manteniendo constantes las concentraciones iniciales de hipoclorito sódico y el pH del medio. Las concentraciones de succinimida se han mantenido siempre en exceso con respecto a la del hipoclorito para que en todos los casos se pueda aplicar la aproximación de aislamiento.

Se ha comprobado que para el rango de concentraciones utilizadas, los datos absorbancia/tiempo se ajustan a la ecuación cinética de primer orden y los resultados obtenidos, que se resumen en la Tabla 3.2.3-4, muestran que la constante de velocidad ( $k_{obs}$ ), aumenta a medida que crece la concentración de succinimida.

Los resultados experimentales deberían seguir una ecuación del tipo:

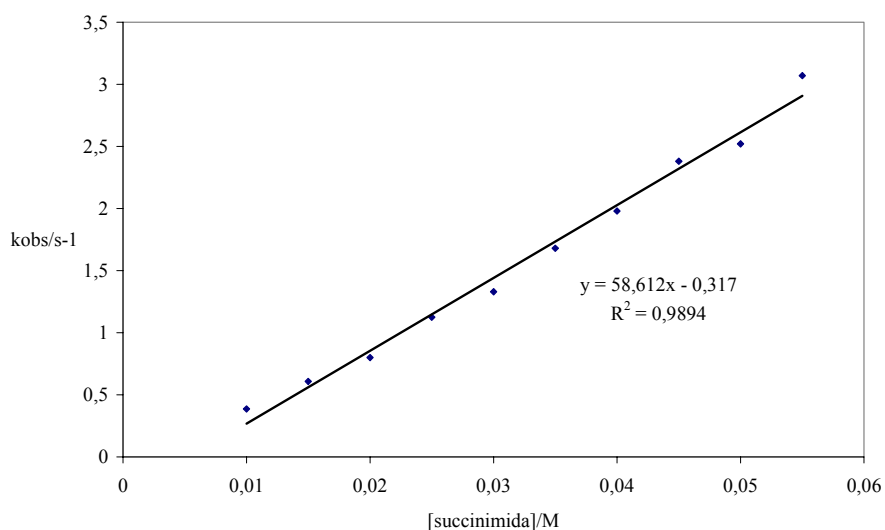
$$k_{obs} = k_2 [\text{succinimida}]^m$$

por lo que el ajuste de los datos a esta ecuación permite determinar ( $m$ ), que es el orden de la reacción con respecto a la concentración de succinimida.

<b>Tabla 3.2.3-4.-</b> Influencia de la concentración de succinimida [NaOCl]=0.001M, [NaOH]=0.10 M, T=25°C					
[Succinimida]/M	$k/10^{-2}s^{-1}$	pH	[Succinimida]/M	$k/10^{-2}s^{-1}$	pH
0.010	0.386	12.86	0.035	1.68	12.96
0.015	0.608	12.82	0.040	1.98	12.77
0.020	0.800	12.83	0.045	2.38	12.87
0.025	1.125	13.06	0.050	2.52	12.99
0.030	1.33	12.84	0.055	3.07	12.76

Al representar en la Figura 3.2.3-5, los valores de  $k_{obs}$  frente a la concentración de succinimida, puede observarse un aumento lineal de la constante de velocidad con la concentración lo que nos indica que la reacción es de orden uno con respecto a la concentración de succinimida.

### Formación de la N-Cl-Succinimida.



**Figura 3.2.3-5.**-Influencia de la concentración de succinimida sobre la velocidad de reacción.

### Influencia de la fuerza iónica.

Se ha realizado un estudio de la influencia de la fuerza iónica sobre la constante de velocidad, utilizando KCl como electrolito inerte. Como puede observarse en la Tabla 3.2.3-5 no existe una influencia apreciable de dicho electrolito sobre la velocidad de reacción

**Tabla 3.2.3-8.**- Influencia de la fuerza iónica sobre la constante de velocidad  
[Succinimida]=0.01M, [NaOCl]=0.001M, [NaOH]=0.2M, T=25°C

[KCl]/M	k/10 <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>	[KCl]/M	k/10 <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>
0.1	3.84 ± 0.03	0.4	3.34 ± 0.02
0.2	3.73 ± 0.02	0.5	3.28 ± 0.02
0.3	3.51 ± 0.02	0.6	3.54 ± 0.02

### Influencia de la concentración de NaOH

Para valores de pH elevados, el control del pH se alcanzaba utilizando diferentes concentraciones de NaOH. Como la medida de pH en el rango de concentraciones de NaOH empleado no es fiable, se utiliza en su lugar el valor de la función de acidez obtenido de la bibliografía para cada valor de concentración de NaOH. Los valores de la función de acidez correspondiente, aparece reflejado en la tabla de resultados.

En un primer grupo de experimentos se realizó el estudio de la influencia de la concentración de NaOH sobre la velocidad de reacción. Se ha comprobado, que en todo este intervalo de concentraciones de NaOH, estudiado, la reacción es de orden uno con respecto a la concentración de hipoclorito. En la Tabla 3.2.3-6., se resumen los resultados obtenidos.

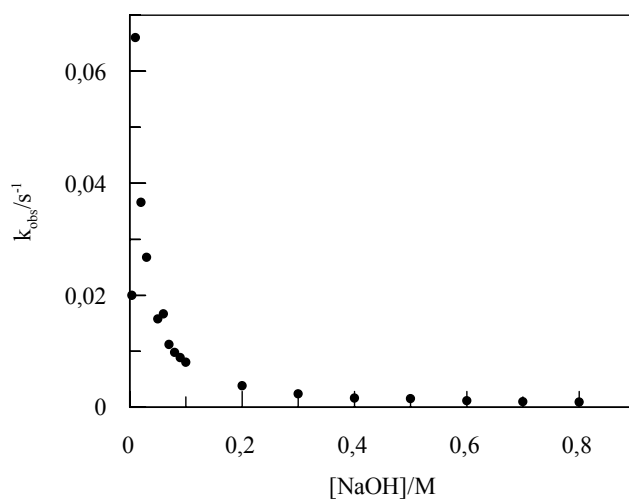
<b>Tabla 3.2.3-6.-</b> Influencia de la concentración de NaOH a T=25°C [Succinimida]=0.01M, [NaOCl]=0.001M			
[NaOH/M]	pH	(1/[NaOH])M <sup>-1</sup>	k <sub>obs</sub> /10 <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>
0.01	11.98	100.00	6.6±0.1
0.02	12.19	50.00	3.66±0.05
0.03	12.37	33.33	2.678±0.005
0.04	12.41	25.00	2.00±0.03
0.05	12.51	20.00	1.58±0.02
0.06	12.58	16.67	1.67±0.04
0.07	12.59	14.29	1.12±0.01
0.08	12.60	12.50	0.981±0.008
0.09	12.59	11.11	0.889±0.007
0.1	12.99 <sup>a</sup>	10.00	0.805±0.009
0.2	13.17 <sup>a</sup>	5.00	0.383±0.002
0.3	13.35 <sup>a</sup>	3.33	0.242±0.002
0.4	13.53 <sup>a</sup>	2.50	0.165±0.001
0.5	13.71 <sup>a</sup>	2.00	0.156±0.001
0.6	13.78 <sup>a</sup>	1.67	0.12±0.05
0.7	13.85 <sup>a</sup>	1.43	0.0994±0.0007
0.8	13.92 <sup>a</sup>	1.25	0.0951±0.0005
1.0		1.00	0.0817±0.0005

<sup>a</sup>) Valores de la función de acidez (Colin H. Rochester, *Acidity Functions*, Academic Press, Londres, 1970 )

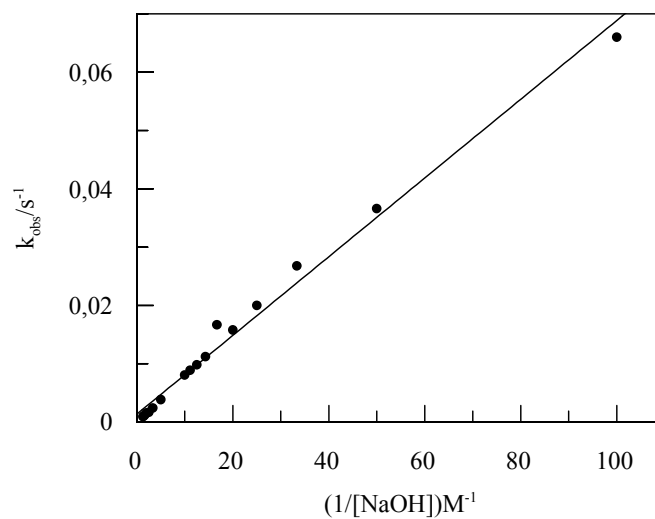
### Formación de la N-Cl-Succinimida.

---

En la figura 3.2.3-6, se representan los valores de  $k_{obs}$  frente a la concentración de NaOH la curva obtenida es de tipo exponencial, por lo que en una segunda grafica se representan los valores de  $k_{obs}$  frente  $1/[NaOH]$ .



**Figura 3.2.3-6.-**Variación de,  $k_{obs}$  con  $[NaOH]$ .(Datos de la tabla 3.2.3-6)



**Figura.3.2.3-7.-**Variación de  $k_{obs}$ , vs  $1/ [NaOH]$ . (Datos de la tabla 3.2.3-6)

El ajuste por mínimos cuadrados de los datos experimentales, muestra que la ordenada en el origen es indistinguible de cero, obteniéndose una ecuación :

$$k_{obs} = 0.00076 * (1/[NaOH]) + 0.0002 \quad r=0.9989$$

El comportamiento lineal observado en la figura 3.2.3-7, indica que la reacción es de orden  $p=-1$  con respecto a la concentración de NaOH.

#### Ecuación de velocidad. Cálculo de $k_r$ .

Teniendo en cuenta los resultados experimentales, reseñados en los apartados anteriores, que muestran que la reacción entre hipoclorito y succinimida, es de orden uno con respecto a las concentraciones de ambos reactivos y orden  $p=-1$  con respecto a la concentración de NaOH, la velocidad de la reacción, puede expresarse mediante la ecuación:

Ordenes de reacción:  $n=1$ ,  $m=1$  y  $p=-1$

$$v = -\frac{d[NaOCl]}{dt} = k_r \frac{[NaOCl][succinimida]}{[NaOH]} = k_{obs}[NaOCl]$$

$$k_{obs} = k_r \frac{[succinimida]}{[NaOH]}$$

El valor de  $k_r$  se puede calcularse haciendo uso de la ecuación anterior; así por ejemplo en la serie de experiencias realizadas con distintas concentraciones de NaOH, se obtiene:

$$k_{obs} = 0.00076 / [NaOH]$$

$$[succinimida]=0.01 \text{ M}$$

$$k_r = 0.076 \text{ s}^{-1}$$

Calculados los valores individuales de  $k_r$  para cada concentración de NaOH, se obtiene:

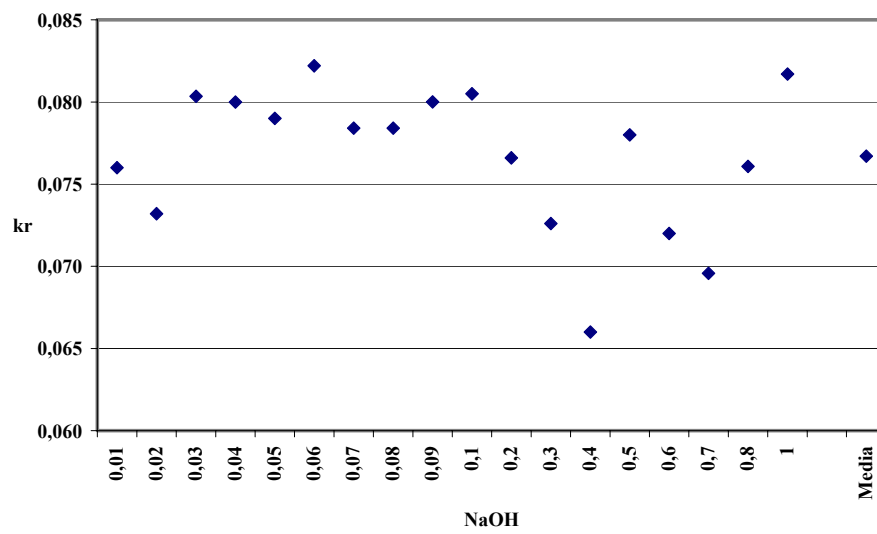
$$\text{Valor medio de } k_r = 0.077 \text{ s}^{-1}$$

$$\text{Desviación estándar desv. Est.} = 0.004$$

Formación de la N-Cl-Succinimida.

---

En la figura 3.2.3-8 se muestran todos los valores calculados de  $k_r$  a las distintas concentraciones de NaOH y puede observarse que a concentraciones altas las desviaciones con respecto al valor medio son bastante grandes y en algunos casos supera o el 10%.



**Figura 3.2.3-8.-** Representación de los valores de  $k_r$  a distintas concentraciones de NaOH

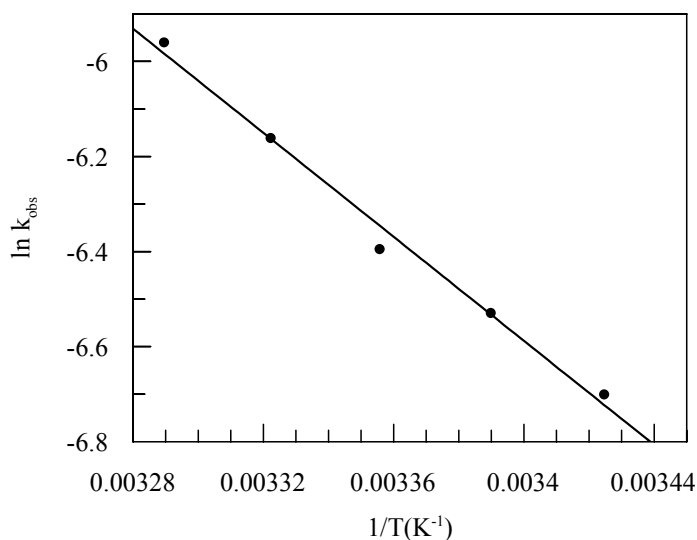


**Influencia de la temperatura.**

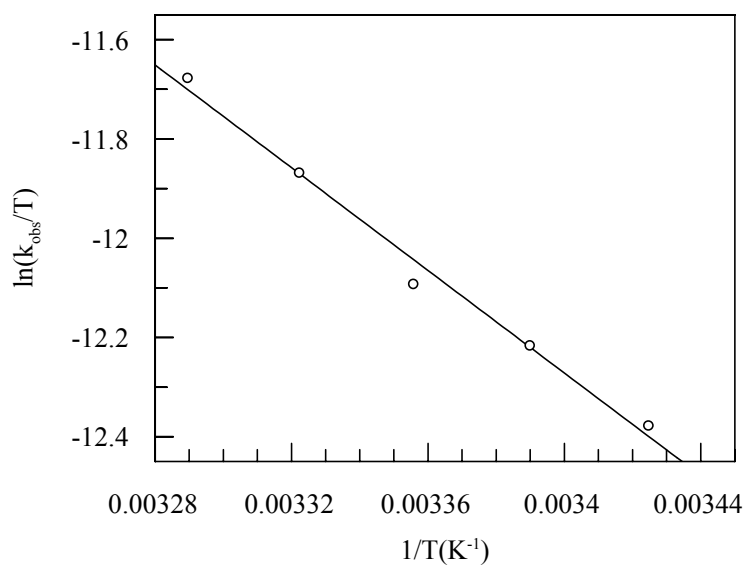
Con el fin de calcular los parámetros de activación de la reacción, se ha estudiado la influencia de la temperatura sobre la constante de velocidad. En la tabla 3.2.3-7 se resumen los resultados obtenidos en experiencias realizadas a un pH próximo a 12.70 y en el intervalo de temperaturas 19-31°C.

<b>Tabla 3.2.3-7.-</b> Influencia de la temperatura [succinimida]=0.01 M, [NaOH]= 0.4 M, [NaOCl]= 0.001 M		
pH $\pm$ 0.01	$k_{\text{obs}}/10^{-3} \text{ s}^{-1}$	T ( $\pm$ 0.1)K
12.70	1.23 $\pm$ 0.01	292
12.71	1.46 $\pm$ 0.01	295
12.72	1.67 $\pm$ 0.01	298
12.75	2.11 $\pm$ 0.01	301
12.86	2.58 $\pm$ 0.01	304

Los valores de las constantes de velocidad cumplen la ecuación de Arrhenius como se puede observar en la Figura 3.2.3-9, calculándose por ajuste de los datos a estas ecuaciones, los valores de los parámetros de activación.



**Figura 3.2.3-9.-** Ajuste de los datos a la ecuación de Arrhenius



**Figura 3.2.3-10.-** Ajuste de los datos a la ecuación derivada de la teoría del complejo activado

Se obtuvieron los siguientes valores:

$$E_a = 45.20 \pm 0.03 \text{ kJ/mol}$$

$$A = 162755 \pm 1$$

$$\Delta S = -153 \text{ J/mol K}$$

$$\Delta H = 43.2 \text{ kJ/mol}$$

### 3.2.3-2.- Estudio cinético de la reacción a pH menor de pH=12

Cuando la reacción se lleva a cabo a  $\text{pH} < 12$ , se producen dos hechos que obligan a modificar la forma de estudiar la cinética de la reacción:

Por una parte el tiempo de vida medio es menor de 10 segundos, por lo que para el seguimiento de la reacción es necesario recurrir a la utilización de técnicas espectrofotométricas especiales adaptadas para el estudio de reacciones rápidas, en este caso el estudio cinético de las reacciones se va a realizar utilizando un espectrofotómetro de flujo detenido

Por otra parte, se ha comprobado que la velocidad de la reacción varía con el pH del medio de reacción por lo que el pH será una variable que es necesario controlar durante el desarrollo de las reacciones, y el control del pH se va a lograr utilizando tres tipos de disoluciones reguladoras

Disolución reguladora de borato

Disolución reguladora de fosfato.

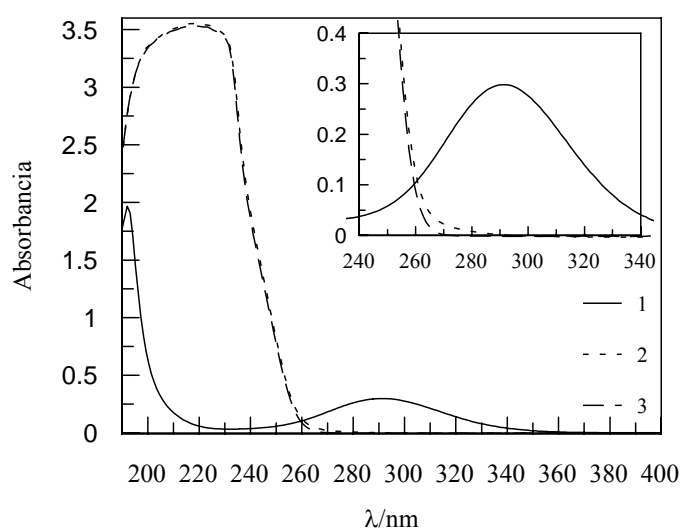
Disolución reguladora de acetato.

#### Selección de la longitud de onda de trabajo

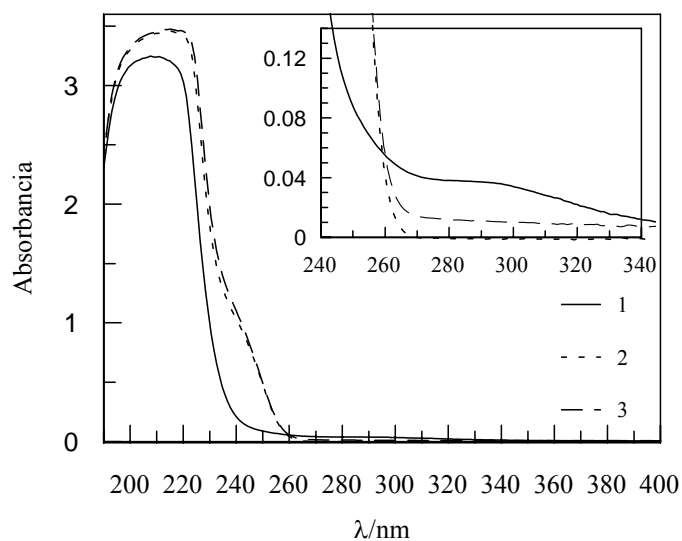
Para elegir la longitud de onda de trabajo más adecuada se realizaron espectros de los reactivos y de la mezcla de reacción, haciendo barridos entre las longitudes de onda de 200 nm, y 400 nm.

En la figura 3.2.3-11 se muestra el resultado obtenido utilizando una disolución reguladora de borato y puede observarse que en el espectro de la mezcla de reacción, realizado en el primer minuto de reacción, se produce la desaparición de la banda presente inicialmente a 292 nm y que se corresponde a la banda de absorción del hipoclorito. De acuerdo con este resultado, se elige la longitud de onda de 292 nm como la idónea para el seguimiento de la reacción. Este comportamiento es característico para el sistema de reacción a pH mayor de 7.5 (pH mayor que el  $\text{pK}_a$  del ácido hipocloroso).

Formación de la N-Cl-Succinimida.



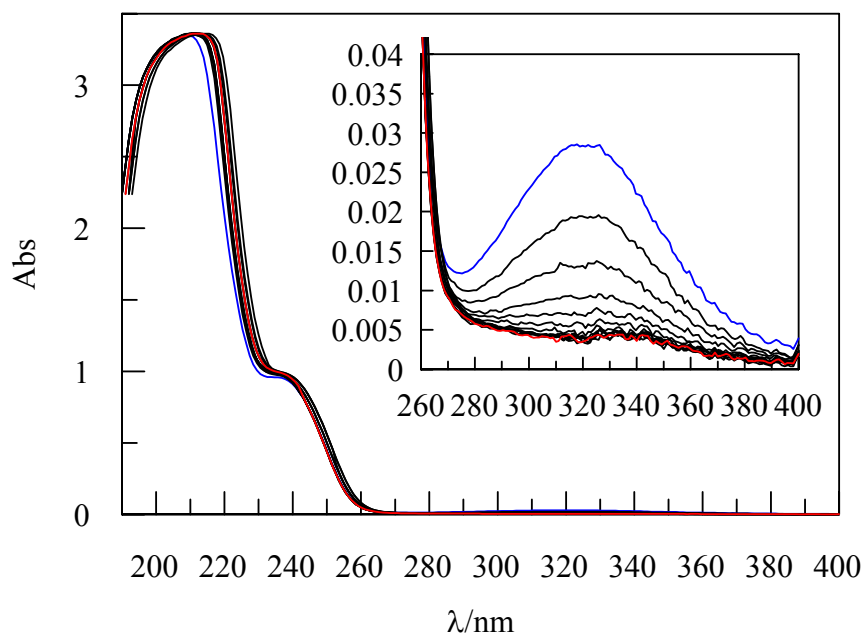
**Figura 3.2.3-11.-** Espectro de reactivos y mezcla de reacción a pH=9.43. 1) tampón bórico 0.33M con hipoclorito 0.001M, 2).tampón bórico 0.33M con NCS 0.001 M, 3).tampón bórico 0.33M con succinimida 0.01M; T=25°C,



**Figura 3.2.3-12.-** Espectro de los reactivos y mezcla de reacción a pH=5.05. 1).espectro tampón acético 0.33M con hipoclorito 0.001M, 2).tampón acético 0.33M con succinimida 0.01M, 3.)-tampón acético 0.33M con hipoclorito 0.001M y succinimida 0.01M (NCS 0.001M ); T=25°C.

A pH menor de 7.5 la especie predominante en las disoluciones de hipoclorito sódico es el ácido hipocloroso, por lo que la intensidad de la banda de absorción a 292 nm disminuye drásticamente dado que el coeficiente de absorción de ClOH es mucho menor que el del ClO<sup>-</sup>. A pesar de este hecho en la figura 3.2.3-12, puede comprobarse que a la longitud de onda de 292 nm, durante la reacción se produce una variación en la absorbancia, que aun siendo pequeña, es suficiente para el seguimiento cinético de la reacción.

En la figura 3.2.3-13 se muestra los resultados obtenidos en medios fuertemente ácidos y puede comprobarse como va evolucionando con el tiempo los espectros del medio de reacción.



**Figura 3.2.3-13.-** Espectro de la mezcla de reacción en [HClO<sub>4</sub>]=1.0M. [Sucinimida]=0.01 M [NaOCl]=0.001 M, ;, □t=0.5 min

### Establecimiento de la ecuación de velocidad

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en medio fuertemente básico, podemos suponer como punto de partida, que a  $\text{pH} < 12$ , la ecuación de velocidad será análoga a la del medio básico:

$$v = -d[\text{NaOCl}]/dt = k_r[\text{NaOCl}]^n [\text{succinimida}]^m [\text{NaOH}]^p$$

En estas condiciones de pH, el control de la acidez se logra con la utilización de disoluciones reguladoras, por lo que ecuación de velocidad es preferible expresarla en función de la concentración de  $\text{H}^+$ , y la ecuación de velocidad quedara de la forma:

$$v = -d[\text{NaOCl}]/dt = k_v[\text{NaOCl}]^n [\text{succinimida}]^m [\text{H}^+]^q$$

Para calcular la constante de velocidad  $k_v$  y los ordenes de reacción  $n$ ,  $m$  y  $q$ , se planificaron grupos de experimentos con la finalidad de estudiar de forma independiente, la influencia de las concentraciones de los distintos reactivos que figuran en al ecuación de velocidad y determinar así las cuatro variables que aparecen en la ecuación de velocidad propuesta.

En todos los experimentos la reacción se lleva a cabo en exceso de succinimida, manteniendo su concentración por lo menos diez veces mayor que la de hipoclorito, por lo que la concentración succinimida puede considerarse prácticamente constante durante la reacción e incluirla en la constante de velocidad.

Por otra parte en la preparación de las mezclas de reacción se utiliza disoluciones reguladoras, por lo que durante la reacción la concentración de  $\text{H}^+$  permanece constante y el termino  $[\text{H}^+]^q$ , puede incluirse en la constante de velocidad. De acuerdo con lo anterior la ecuación de velocidad puede escribirse de la forma:

Condición de aislamiento:  $[\text{succinimida}] \gg [\text{NaOCl}]$

Utilización de reguladores:  $[\text{H}^+]^q = \text{constante}$

$$k_{\text{obs}} = k_v [\text{succinimida}]^m [\text{H}^+]^q$$

$$v = k_{\text{obs}} [\text{NaOCl}]^n$$

en donde  $k_{\text{obs}}$ , es la pseudo constante de velocidad, obtenida cuando se realizan experiencias en condiciones de aislamiento, siendo el hipoclorito el reactivo limitante

### Orden de reacción con respecto al hipoclorito.

La reacción entre succinimida e hipoclorito se ha llevado a cabo bajo condiciones de aislamiento, de manera que la concentración de succinimida estaba al menos diez veces en exceso con respecto a la concentración de hipoclorito sódico. En estas condiciones la reacción se supone que es de pseudoorden uno con respecto a la concentración de hipoclorito ( $n=1$ )

Para comprobar si la reacción es realmente de orden uno con respecto a la concentración del hipoclorito los datos absorbancia – tiempo obtenidos a partir de las experiencias cinéticas se intentan ajustar a la ecuación integrada de orden uno.

El programa de tratamiento de datos del espectrofotómetro de flujo detenido permite ajustar los datos Absorbancia/tiempo a la ecuación integrada de orden uno escrita de forma exponencial:

$$A_t = A_{\infty} + (A_0 - A_{\infty}) e^{-k_{\text{obs}} t}$$

Cada experiencia se repetía entre 5 y 10 veces y en las tablas de resultados se presenta el valor medio de este conjunto de experiencias.

En la Tabla 3.2.3-8, muestra a título de ejemplo los resultados obtenidos a cuatro pH diferentes y puede observarse que los valores de las constantes individuales se desvían de la media en menos del 5%

<b>Tabla 3.2.3-8.-</b> Precisión de los datos cinéticos [Succinimida]=0.01M, [NaOCl]=0.001M, T=25°C				
	pH=11.23	pH=8.39	pH=7.42	pH=5.72
Exp.	$k_v/s^{-1}$	$k_v/s^{-1}$	$k_v/s^{-1}$	$k_v/s^{-1}$
1	91.56	990.0	771.0	38.41
2	93.90	920.0	767.0	41.31
3	93.87	999.7	751.7	39.82
4	89.47	987.0	730.9	39.73
5	89.91	981.0	807.1	
6	89.08			
Media	91.3	975.5	765.5	39.8

La información cinética obtenida, permite confirmar que:

- la reacción es de orden uno con respecto a la concentración de hipoclorito,
- de orden uno con respecto a la concentración de succinimida

Formación de la N-Cl-Succinimida.

- c) la constante de velocidad es independiente de la fuerza iónica
- d) hay una dependencia compleja de la constante de velocidad con el pH.

En las tablas 3.2.3-9 y 3.2.3-10, se resumen algunos de los resultados obtenidos con distintas disoluciones reguladoras

**Tabla 3.2.3-9.-** Influencia de la concentración de la succinimida y de la fuerza iónica sobre la constante de velocidad en medio tamponado con fosfato

[Succinimida]/M	[NaOCl]/M	pH	[NaOCl]/M	$k_{obs}/s^{-1}$
0,01	0.001	6,73		391,3
0,02	0.001	6,72		650,3
0,03	0.001	6,72		888,5
0,04	0.001	6,73		1231
0,05	0.001	6,74		2030
0.01	0.001	6,72	0,353	389,9
0.01	0.001	6,53	0,889	311,9
0.01	0.001	6,42	1,369	279,8
0.01	0.001	6,33	1,849	343,6
0.01	0.001	6,26	2,329	368,7

**Tabla 3.2.3-10.-** Influencia de la concentración de la succinimida y de la fuerza iónica sobre la constante de velocidad en medio tamponado con acetato

[Succinimida]/M	[NaOCl]/M	pH	[NaOCl]/M	$k_{obs}/s^{-1}$
0.01	0.001	5,11		8,94
0.02	0.001	5,11		20,55
0.03	0.001	5,11		29,66
0.0499	0.001	5,12		56,41
0.0625	0.001	5,12		73,83
0.08638	0.001	5,12		114,31
0.104	0.001	5,12		144,11
0.01	0.001	5,02	0,889	8,01
0.01	0.001	5,01	1,370	7,78
0.01	0.001	5,02	1,850	7,95
0.01	0.001	5,04	2,330	8,44
0.01	0,00050	5,07		8,49
0.01	0,00060	5,08		8,93
0.01	0,00075	5,08		9,11
0.01	0,00085	5,08		9,46
0.01	0,00100	5,09		9,32



**Influencia del pH sobre la velocidad de la reacción.**

Dado que el pH es una variable que influye de forma importante, sobre la velocidad de la reacción y que además el conocimiento de la variación de la velocidad con el pH aporta mucha información sobre el mecanismo de la reacción, se llevo a cabo un estudio cinético en un amplio intervalo de pH.

En la Tabla 3.2.3-11 se resumen los resultados obtenidos y puede observarse que en medio ácido, la constante de velocidad aumenta al aumentar el pH, se alcanza un valor máximo en el intervalo de pH 8 y 9 y para valores mayores de pH>10 la constante de velocidad disminuye al aumentar el pH del medio de reacción.

**Tabla 3.2.3-11.-** Influencia del pH sobre la constante de velocidad

pH	k/s <sup>-1</sup>	pH	k/s <sup>-1</sup>
11.23	91.3±0.5	7.77	885±9
10.9	98.6±0.4	7.77	926±11
10.79	100.4±0.6	7.42	767±10
10.65	125.8±0.7	6.74	373±2
10.31	259±2	6.72	374±3
10.27	254±2	6.57	368±3
10.18	342±2	6.17	133±2
10.03	394	6.06	54.3±0.7
9.81	593±5	5.72	39.8±0.3
9.77	697±6	5.17	12.19±0.09
9.6	772±6	5.13	9.474±0.08
9.5	894±5	4.13	0.9967±0.007
9.22	937±9	3.8	0.523±0.004
9.01	1030±12	3.06	0.0196±0.0002
8.93	1050±12	2.71	0.0562±0.0005
8.68	1020±12	2.57	0.03331±0.0005
8.39	981±13	2.42	0.028510.0002
8.15	979±11	1.61	0.0142±0.00012
7.84	822±12		

### Orden de reacción con respecto a la concentración de $H^+$ .

El orden de reacción con respecto a la concentración de  $H^+$  puede calcularse haciendo uso de la ecuación de  $k_{obs}$  obtenida a partir de la ecuación de velocidad:

$$k_{obs} = k_v [\text{succinimida}]^m [H^+]^q$$

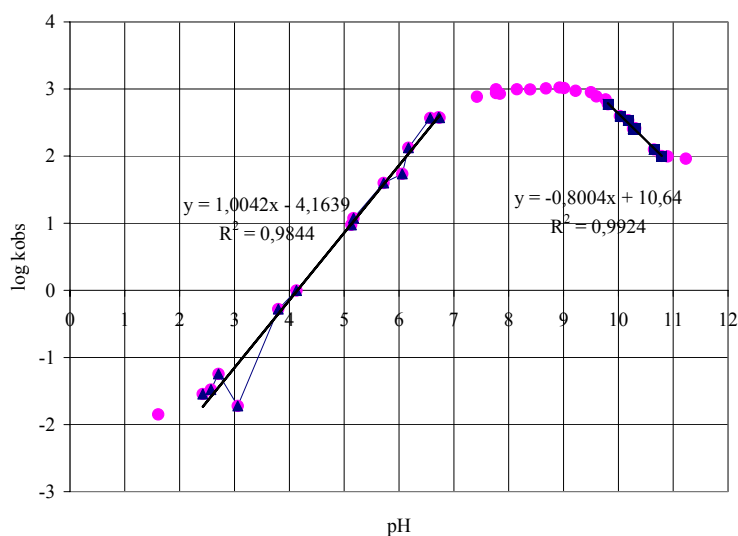
si expresamos esta ecuación en forma logarítmica:

$$\log k_{obs} = \log (k_v [\text{succinimida}]^m) + q \log [H^+]$$

teniendo en cuenta que:  $m=1$ , y  $\log [H^+] = -\text{pH}$

$$\log k_{obs} = \log (k_v [\text{succinimida}]) - q \text{pH}$$

En la figura 3.2.3-14 se muestran la representación de los valores de  $\log(k_{obs})$  de los datos de la Tabla 3.2.3-11 frente al pH.



**Figura 3.2.3-14.-** Variación del  $\log(k_{obs})$  frente al pH. [Succinimida]=0.01 M, [NaOCl]=0.001 M, T=25°C

La representación gráfica permite definir tres zonas de pH con una dependencia entre la velocidad y el pH, diferente según cual sea la concentración de  $H^+$  en el medio de reacción:

- a) zona ácida.,  $\text{pH} < 7$ . el logaritmo de la constante de velocidad varia linealmente con el pH con una pendiente  $-q=1.0$ , lo que permite establecer que en esta zona de pH el orden de la reacción con respecto a la concentración de  $\text{H}^+$  será  $q=-1$
- b) **zona neutra y ligeramente alcalina,  $7 > \text{pH} < 10$** , La constante de velocidad es prácticamente independiente del pH, el orden de reacción sería,  $q=0$
- c) **zona básica,  $\text{pH} > 10$** . El logaritmo de la constante de velocidad disminuye con el pH con una pendiente  $-q= -0.8$ , por lo que el orden de reacción con respecto a la concentración de  $\text{H}^+$ , debe ser  $q=1$ .

### 3.2.3-3.- Mecanismo de reacción.

#### Hipoclorito en disolución acuosa

El ácido hipocloroso es un ácido débil, que se disocia para formar el ion hipoclorito y un protón:



La constante de disociación para este equilibrio aparece referenciada en la bibliografía en diversos trabajos; algunos de los valores bibliográficos del  $\text{pK}_a$  del ácido hipocloroso, se resumen en la Tabla 3.2.3-12.

$\text{pK}_{\text{ClOH}}$	Referencia
7.537	<sup>1</sup> J. C. Morris, "The acid ionization Constant of ClOH from 5 to 35°C" J. Phys. Chem., 70, 3798, (1966)
7.53	<sup>1</sup> R. Caramazza, Gazz. Chim. Ital., 87, 1507, (1957)
7.53	<sup>1</sup> H. Hagsawa, Bull. Inst. Phys. Chem. Res., 19, 1220, (1940)

La constante de ionización varía con la temperatura, de acuerdo con la siguiente ecuación determinada por J. C. Morris (1966):

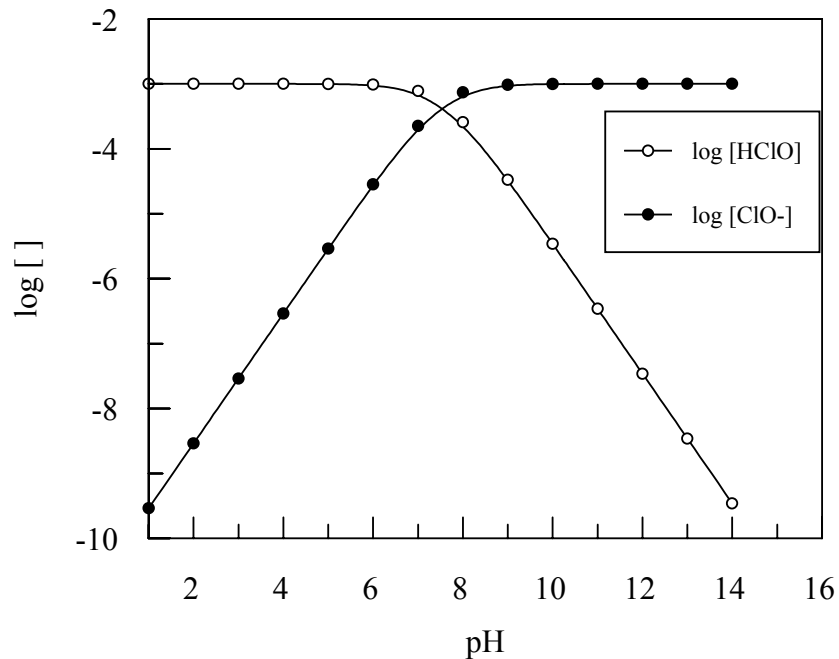
$$\text{pK}_a = 3000.00/T - 10.0686 + 0.0253T$$

en donde T es la temperatura en °K

Los resultados obtenidos por J. C. Morris son los más rigurosos y son los que utilizaremos en este trabajo:

De acuerdo con el valor del  $\text{pK}_a$ , en disolución acuosa y en intervalo de pH 6.5-8.5, coexisten en cantidades apreciables las dos especies ClOH y ClO<sup>-</sup>; sin embargo por debajo de pH =6 la especie predominante es el ClOH y por encima de pH=9 la especie predominante es el hipoclorito ClO<sup>-</sup>.

En la figura 3.2.3-15, se muestra la distribución de las especies ClOH y ClO<sup>-</sup>, en una disolución 0.002 M a  $T=25^\circ\text{C}$  usando el valor de  $\text{pK}_a=7.537$



**Figura 3.2.3-15.-** Distribución de las especies ClOH y ClO<sup>-</sup>, en una disolución 0.001 M, y a T=25°C

Si además del equilibrio de ionización se tiene en cuenta, los equilibrios de hidrólisis y de formación de tricloruro las curvas de distribución anteriores se modifican ligeramente.

De acuerdo con lo anterior, pueden establecer las siguientes consideraciones:

- en medio ácido puede existir cloro molecular, sin embargo, el cloro molecular solo existe en porcentajes mayores del 0.1% a pH menores de 5.
- En medio ácido puede existir el ion tricloruro, sin embargo el ion tricloruro, solo es significativo a pH menor de 3, pero el % de tricloruro para las concentraciones de hipoclorito y cloruro utilizadas en este trabajo es siempre menor del 0.002%.
- Para valores de pH mayores de pH=5, las únicas especies que deben tenerse en cuenta son el ClOH y el ClO<sup>-</sup>.

## Formación de la N-Cl-Succinimida.

---

### Disolución de succinimida

La succinimida es un ácido débil. En la tabla 3.2.3-13 se resumen algunos de los valores bibliográficos citados para la constante de ionización de esta imida:

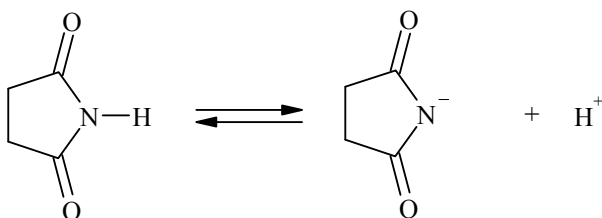
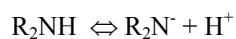
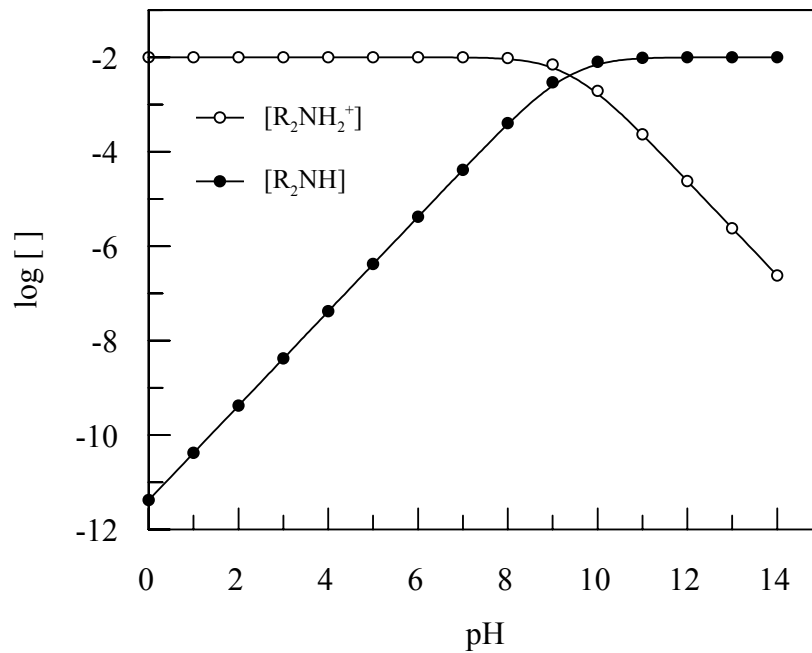


Tabla 3.2.3-13.- pK <sub>a</sub> de la succinimida protonada			
pK <sub>a</sub>	T/°C	I/M	Referencia
9.5			T. Edward, K. A. Ferry, J. Chem. Soc, 3527-3530, (1957)
9.560			Simms, J. Phys. Chem., 32, 1121, (1928)
9.656			Schwarzenbach, Lutz, Helv. Chim. Acta, 23, 1162, (1940)

En la figura 3.2.3-16 se muestra la distribución de las especies, succinimida y succinimida ionizada en función del pH para un disolución de succinimida 0.01 M a T=25°C usando el valor de pK<sub>a</sub>= 9.38

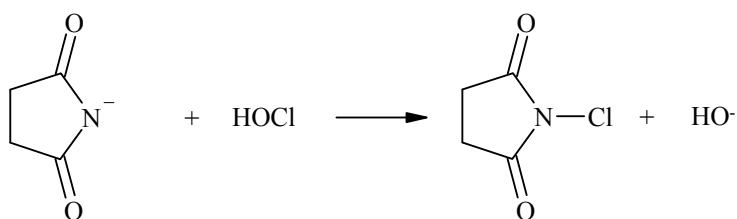
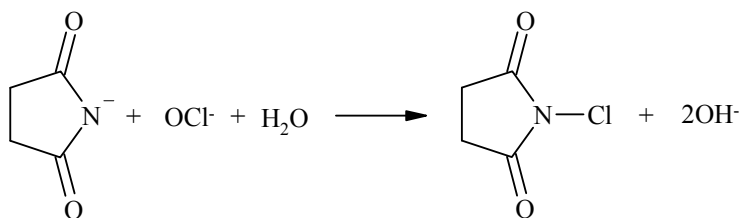
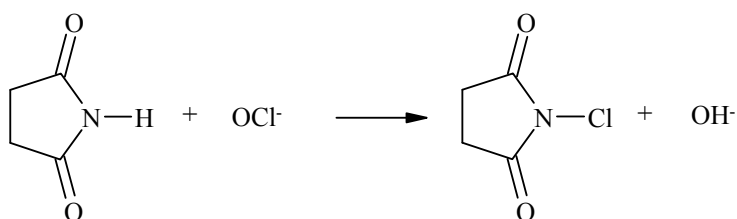
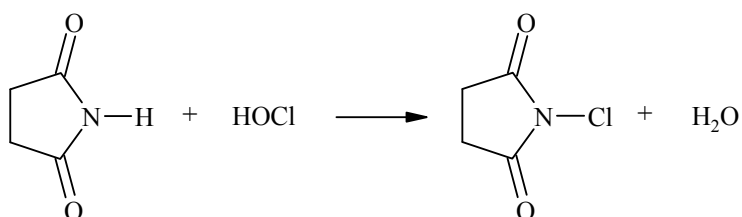


**Figura 3.2.3-16.-** Distribución de las especies succinimida y succinimida ionizada, en una disolución 0.01 M; pK<sub>a</sub>=9.38 y T=25°C

En disolución acuosa y en intervalo de pH 8.5-10.5, coexisten en cantidades apreciables las dos especies: succinimida y succinimida ionizada; sin embargo por debajo de pH =8. la especie predominante es la succinimida, mientras que a pH mayores de 11 predomina la succinimida ionizada.

**Especies reactivas presentes en la mezcla de reacción.**

Teniendo en cuenta los equilibrios ácido base anteriormente descritos, pueden formularse cuatro procesos como posibles etapas determinantes de la cinética de la reacción:



La ecuación de velocidad de formación de N-clorosuccinimida para cada uno de estos procesos será:



$$v_1 = \frac{d[R_2NCl]}{dt} = k_1 * [R_2NH] * [ClOH]$$

$$v_2 = \frac{d[R_2NCl]}{dt} = k_2 * [R_2NH] * [ClO^-]$$

$$v_3 = \frac{d[R_2NCl]}{dt} = k_3 * [R_2N^-] * [ClO^-]$$

$$v_4 = \frac{d[R_2NCl]}{dt} = k_4 * [R_2N^-] * [ClOH]$$

Realizando un balance de materia y expresando la concentración de las especies reactivas en función de la concentración total de cloro ( $Cl_T$ ) y de amina ( $Am_T$ ), se obtiene:

$$[Cl_T] = [ClOH] + [ClO^-]$$

$$[Am_T] = [R_2NH] + [R_2N^-]$$

$$v_1 = \frac{d[R_2NCl]}{dt} = k_1 * [Cl_T] * [Am_T] * \left( \frac{[H^+]}{K_1 + [H^+]} \right) * \left( \frac{[H^+]}{K_2 + [H^+]} \right)$$

$$v_2 = \frac{d[R_2NCl]}{dt} = k_2 * [Cl_T] * [Am_T] * \left( \frac{K_1}{K_1 + [H^+]} \right) * \left( \frac{[H^+]}{K_2 + [H^+]} \right)$$

$$v_3 = \frac{d[R_2NCl]}{dt} = k_3 * [Cl_T] * [Am_T] * \left( \frac{K_1}{K_1 + [H^+]} \right) * \left( \frac{K_2}{K_2 + [H^+]} \right)$$

$$v_4 = \frac{d[R_2NCl]}{dt} = k_4 * [Cl_T] * [Am_T] * \left( \frac{[H^+]}{K_1 + [H^+]} \right) * \left( \frac{K_2}{K_2 + [H^+]} \right)$$

Cuando las experiencias se realizan en condiciones de aislamiento y a pH constante, las ecuaciones de velocidad pueden escribirse de la forma:

$$v_1 = \frac{d[R_2NCl]}{dt} = k_{obs1} * [Cl_T]$$

$$v_2 = \frac{d[R_2NCl]}{dt} = k_{obs2} * [Cl_T]$$

$$v_3 = \frac{d[R_2NCl]}{dt} = k_{obs3} * [Cl_T]$$

$$v_4 = \frac{d[R_2NCl]}{dt} = k_{obs4} * [Cl_T]$$

Las constantes  $k_{obs}$  de cada posible etapa de reacción son función de la concentración de succinimida y de  $[H^+]$ :

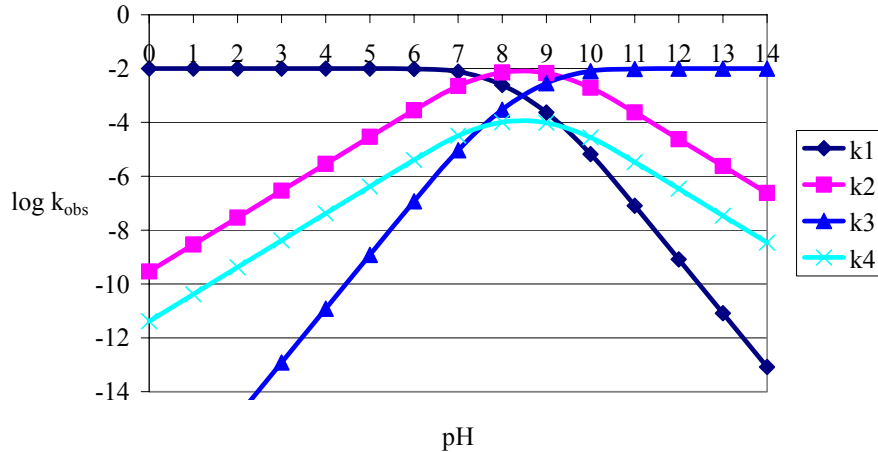
$$k_{obs1} = k_1 * [Am_T] * \left( \frac{[H^+]}{K_1 + [H^+]} \right) * \left( \frac{[H^+]}{K_2 + [H^+]} \right)$$

$$k_{obs2} = k_2 * [Am_T] * \left( \frac{K_1}{K_1 + [H^+]} \right) * \left( \frac{[H^+]}{K_2 + [H^+]} \right)$$

$$k_{obs3} = k_3 * [Am_T] * \left( \frac{K_1}{K_1 + [H^+]} \right) * \left( \frac{K_2}{K_2 + [H^+]} \right)$$

$$k_{obs4} = k_4 * [Am_T] * \left( \frac{[H^+]}{K_1 + [H^+]} \right) * \left( \frac{K_2}{K_2 + [H^+]} \right)$$

En la figura 3.2.3-17, se muestra cual seria la variación del log  $k_{obs}$  frente al pH, para las cuatro etapas de velocidad propuestas (el log  $k_{obs}$ , se calcula utilizando las ecuaciones anteriores para cada pH, sin incluir en el calculo los valores de  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  o  $k_4$ , dado que a priori no se conocen).



**Figura 3.2.3-17.-** Variación de las distintas constantes de velocidad deducidas del mecanismo frente al pH

El análisis de la figura 3.2.3-17, permite deducir una serie de conclusiones

- 5) Las etapas  $k_2$  y  $k_4$ , son indistinguibles cinéticamente, dado que el perfil de la curva es el mismo para ambas etapas.

- 6) Las etapas  $k_2$  y  $k_4$  conducen a curvas que tienen el mismo perfil que la curva experimental obtenida en el intervalo de pH 3-11, por lo que una de estas etapas será la que justifica la mayor parte del comportamiento cinético.
- 7) La etapa  $k_3$ , no debe tener importancia en el intervalo de pH estudiado, dado que prevé un valor constante en medio básico y en el intervalo de pH estudiado en este trabajo, esto no sucede.
- 8) La etapa  $k_1$  no debe tener ninguna influencia en el intervalo de pH estudiado, dado que prevé un valor constante en medio ácido y en el intervalo de pH estudiado en este trabajo, esto no sucede.

#### Ecuación de velocidad global de la reacción.

La velocidad de la reacción puede definirse como la suma de las velocidades de las cuatro etapas propuestas, obteniéndose así las siguientes ecuaciones:

$$v = v_1 + v_2 + v_3 + v_4$$

$$v = k_{obs1} * [Cl_T] + k_{obs2} * [Cl_T] + k_{obs3} * [Cl_T] + k_{obs4} * [Cl_T]$$

$$v = (k_{obs1} + k_{obs2} + k_{obs3} + k_{obs4}) * [Cl_T] = k_r * [Cl_T]$$

$$k_r = k_{obs1} + k_{obs2} + k_{obs3} + k_{obs4}$$

$$k_r = \frac{[Am_T]}{\left( K_1 + [H^+] \right) \left( K_2 + [H^+] \right)} \left( \left( k_1 [H^+]^2 \right) + \left( k_2 [H^+] K_1 \right) + \left( k_3 K_1 K_2 \right) + \left( k_4 [H^+] K_2 \right) \right)$$

Se obtiene así, a partir del mecanismo de reacción, una ecuación bastante compleja para la constante de velocidad:

- d) esta ecuación justifica los ordenes cinéticos obtenidos con respecto a las concentraciones de los reactivos,
- e) muestra la importancia de los equilibrios de ionización de la succinimida y del ácido hipocloroso, a través de las constantes de ionización que aparecen en la ecuación y que condicionan las concentraciones de las especies presentes en el medio de reacción según cual sea el pH al cual se lleva a cabo cada reacción,
- f) la constante de velocidad es también función de la concentración de  $H^+$ . Esta dependencia, es muy difícil de analizar en su conjunto, por lo que se puede recurrir a analizarla en distintos intervalos de pH en donde se pueda realizar simplificaciones en alguno de los sumandos de dicha ecuación.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, en la ecuación de velocidad se puede suprimir el término debido a la etapa  $k_1$  y la ecuación se reduce a:

$$k_r = \frac{[Am_T]}{\left(K_1 + [H^+]\right)\left(K_2 + [H^+]\right)} \left( (k_2[H^+]K_1) + (k_3K_1K_2) + (k_4[H^+]K_2) \right)$$

Por otra parte, es necesario tener en cuenta la influencia de la fuerza iónica sobre las constantes de ionización del ácido hipocloroso y de la succinimida, por lo que:

$$K_1 = \frac{[ClO^-]}{[ClOH]} * \frac{\gamma_{ClO^-}}{\gamma_{ClOH}} * a_{H^+}$$

$$K_2 = \frac{[R_2N^-]}{[R_2NH]} * \frac{\gamma_{R_2N^-}}{\gamma_{R_2NH}} * a_{H^+}$$

$$K_1 \frac{\gamma_{ClOH}}{\gamma_{ClO^-}} = \frac{[ClO^-]}{[ClOH]} * a_{H^+} = K_1 * K_{\gamma 1}$$

Formación de la N-Cl-Succinimida.

---

$$K_2 \frac{\gamma_{R_2NH}}{\gamma_{R_2N^-}} = \frac{[R_2N^-]}{[R_2NH]} * a_{H^+} = K_2 * K_{\gamma 2}$$

Realizando el balance de materia y considerando que solo tienen importancia las etapas 2, 3 y 4 del mecanismo propuesto, se obtiene la siguiente ecuación para la constante de velocidad  $k_r$ ,

$$k_r = \frac{[Am_T]}{\left( K_1 K_{\gamma 1} + a_{H^+} \right) \left( K_2 K_{\gamma 2} + a_{H^+} \right)} \left( \left( k_2 K_1 K_{\gamma 1} a_{H^+} \right) + \left( k_3 K_1 K_{\gamma 1} K_2 K_{\gamma 2} \right) + \left( k_4 K_2 K_{\gamma 2} a_{H^+} \right) \right)$$

Si definimos una constante cinética  $k_g$  que englobe las contribuciones de las etapas 2 y 4, se obtiene:

$$k_g = \left( k_2 K_1 K_{\gamma 1} \right) + \left( k_4 K_2 K_{\gamma 2} \right)$$

$$k_r = \frac{[Am_T]}{\left( K_1 K_{\gamma 1} + a_{H^+} \right) \left( K_2 K_{\gamma 2} + a_{H^+} \right)} \left( \left( k_g a_{H^+} \right) + \left( k_3 K_1 K_{\gamma 1} K_2 K_{\gamma 2} \right) \right)$$

**Calculo aproximado de  $k_g$ .**

En la ecuación de la constante de velocidad derivada del mecanismo, aparece en el denominador el término:

$$(K_1 * K_{\gamma 1} + a_{H^+}) (K_2 * K_{\gamma 2} + a_{H^+})$$

este término puede simplificarse en algunas situaciones límite cuando uno de los sumandos es mayor que el otro, por lo que se pueden producir tres situaciones

diferentes, lo que da origen a tres tramos de pH en los que es necesario hacer un tratamiento de los datos diferente:

- d) que  $[H^+]$  sea mayor que las constantes de ionización. Medio ácido, (pH<6.5)
- e) valores de  $[H^+]$  del orden de magnitud de  $K_1$  o  $K_2$ ... Medio básico (6.5<pH<10.5)
- f) que  $[H^+]$  sea menor que las constantes de ionización. Medio fuertemente alcalino (pH>10.5)

**a) Medio ácido. Concentración de  $H^+$  mayor que las constantes de ionización**

De acuerdo con la figura 3.2.3-14, esta situación se produce a pH < 6.5

$$pH < 6.5$$

$$K_1 K_{\gamma 1} < a_{H^+} \quad K_2 K_{\gamma 2} < a_{H^+}$$

$$(K_1 * K_{\gamma 1} + a_{H^+}) (K_2 * K_{\gamma 2} + a_{H^+}) \sim (a_{H^+})^2$$

y como además en estas condiciones de pH la etapa 3, no contribuye de forma apreciable a la velocidad de reacción, la ecuación para la constante de velocidad deducida del mecanismo se reduce

$$k_r = \frac{[Am_T]^* k_g}{(a_{H^+})}$$

tomando logaritmos:

$$\log k_r = \log ([Am_T]^* k_g) + pH$$

Los resultados experimentales resumidos en la figura 3.2.3-14, obedecen a esta ecuación, obteniéndose una línea recta de pendiente uno, y el ajuste de los datos por mínimos cuadrados permite calcular para la constante  $k_g$ , el siguiente valor:

$$k_g = 6.86 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

**b) cálculos en el intervalo  $1 < \text{pH} < 11$**

En este intervalo de pH todavía no debe ser importante la etapa 3, por lo que la ecuación de la constante de velocidad deducida del mecanismo se reduce a:

$$k_r = \frac{[AmT]^* k_g a_{H^+}}{\left( K_1 K_{\gamma 1} + a_{H^+} \right) \left( K_2 K_{\gamma 2} + a_{H^+} \right)}$$

En esta ecuación:

- d) la actividad de protones  $a_{H^+}$ , se determina a partir del pH, dado que:  $\text{pH} = -\log a_{H^+}$
- e) el termino  $K_{\gamma 1}$ , es función de los coeficientes de actividad de ácido hipocloroso y del ion hipoclorito
- f) el termino  $K_{\gamma 2}$ , es función de los coeficientes de actividad de las especies, succinimida y succinimida ionizada.

Los datos experimentales fueron obtenidos a fuerza iónica 0.5 M. En estas condiciones los valores calculados para los coeficientes de actividad de los especies iónicas utilizando las ecuaciones deducidas del modelo de Debye-Huckel, son solo una grosera aproximación, por esta razón los valores de  $k_r$  se calculan utilizando un programa de optimización que permite calcular los valores de  $k_g$ ,  $K_{\gamma 1}$  y  $K_{\gamma 2}$ ,

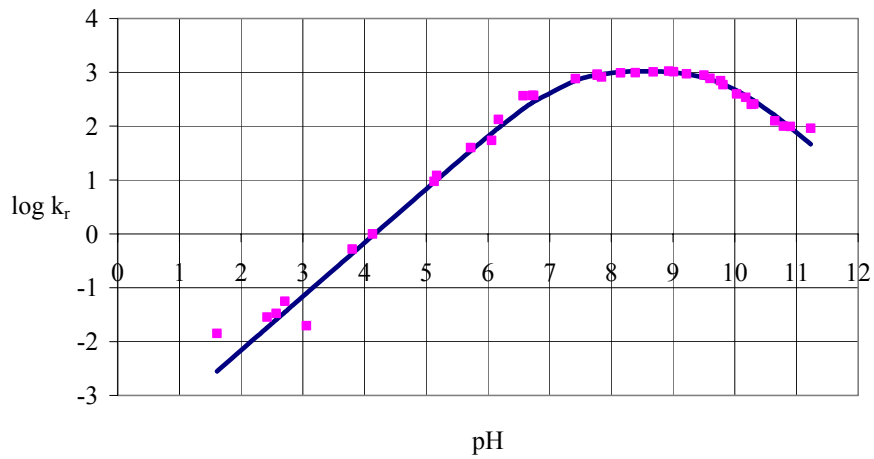
Como punto de partida, para el cálculo se utilizan los valores aproximados obtenidos para  $k_g$  y los valores de  $K_{\gamma 1}$  y  $K_{\gamma 2}$ , obtenidos a partir de la ecuación de Debye-Huckel

El proceso de optimización se realiza utilizando la herramienta SOLVER de Microsoft Excel. Mediante esta herramienta se determinan los valores de  $k_g$ ,  $K_{\gamma 1}$  y  $K_{\gamma 2}$ , que minimizan la suma de los cuadrados de las diferencias entre el valor calculado de  $k_r$  y el valor experimental.



En la tabla 3.2.3-14, se resumen los resultados obtenidos.

<b>Tabla 3.2.3-14.- Resultado del proceso de optimización</b>		
<b>I=0.5 M</b>		
	Valores de partida	Valores optimizados
$K_1$	$2.90 \cdot 10^{-8} \text{ M}$	
$K_2$	$4.17 \cdot 10^{-10} \text{ M}$	
$\gamma_{\text{ClOH}}$	1.0	
$\gamma_{\text{ClO}^-}$	0.51	
$\gamma_{\text{R}_2\text{NH}}$	1.0	
$\gamma_{\text{R}_2\text{NH}_2^+}$	0.51	
$K_{\gamma 1}$	1.96	<b>2.04</b>
$K_{\gamma 2}$	1.96	<b>0.34</b>
$K_g$	$0.00686 \text{ s}^{-1}$	<b><math>0.00686 \text{ s}^{-1}</math></b>



**Figura 3.2.3-18.-** Comparación de la curva teórica optimizada y los valores experimentales para fuerza iónica 0.5M

## Formación de la N-Cl-Succinimida.

---

En la figura 3.2.3-18 se representan junto con los valores experimentales de  $k_{obs}$ , la curva teórica obtenida por optimización y puede observarse que la curva deducida del mecanismo propuesto reproduce fielmente los valores experimentales. Se confirma así la necesidad de tener en cuenta la fuerza iónica en las ecuación de ionización, aunque la fuerza iónica no influya apreciablemente en los procesos cinéticos.

### Valores máximos de $k_2$ y $k_4$ .

Las etapas 2 y 4 son indistinguibles cinéticamente, pero a partir de  $k_g$ , se puede realizar el cálculo del valor máximo de  $k_2$  y  $k_4$ .

$$k_g = ((k_2 K_1 K_{\gamma 1}) + (k_4 K_2 K_{\gamma 2}))$$

$k_2$  es máximo cuando  $k_4=0$

$$k_g = ((k_2 K_1 K_{\gamma 1})) = 0.00686 = k_2 * 2.90 * 10^{-8} * 2.04$$

$$k_2 = 1.16 * 10^5 M^{-1} s^{-1}$$

$k_4$  es máximo cuando  $k_2=0$

$$k_g = ((k_4 K_2 K_{\gamma 2})) = 0.00686 = k_4 * 2.17 * 10^{-10} * 0.34$$

$$k_4 = 9.3 * 10^7 M^{-1} s^{-1}$$

Tal como se realizaron los cálculos las constantes obtenidas son validas para fuera ionica 0.5 M, pero los cálculos pueden realizarse también , para medios en los que los coeficientes de actividad sean la unidad

### Constante máximas independientes de la fuerza iónica:

$$k_2 = 2.4 * 10^4 M^{-1} s^{-1}$$

$$k_4 = 3.2 * 10^7 M^{-1} s^{-1}$$

### Reacción en medio básico fuerte pH>11

Cuando la reacción se lleva a cabo en medio básico, en el intervalo de pH 9.5-12 se produce un comportamiento experimental que pone de manifiesto la existencia de dos procesos de reacción, dos procesos distintos de desaparición del ion hipoclorito que se producen con velocidades de reacción muy diferentes:

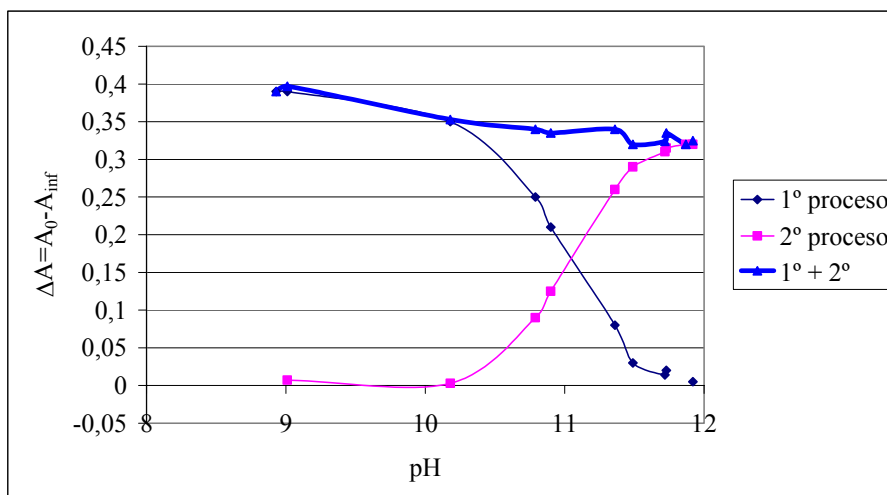
- Un 1° proceso, el mas rápido, que sigue las pautas puesta de manifiesto y discutidas en todos los apartados anteriores, y
- un 2° proceso mas lento, que va teniendo mas importancia a medida que aumenta el pH del medio y que a pH mayor de 12 es el único que se observa experimentalmente

En la tabla 3.2.3-15, se resumen los resultados obtenidos y que ponen de manifiesto la existencia de los dos procesos de reacción y puede verse el orden de magnitud de las constantes calculadas para los dos procesos de reacción.

Tabla 3.2.3-15.- Resultados en el intervalo de pH 9.5-12						
pH	1° proceso			2° proceso		
	t/ms	$\Delta A$	$k_{ob}e/s^{-1}$	t/s	$\Delta A$	$k_{ob}e/s^{-1}$
8,93	10	0,39	1058			
9,01	10	0,39	1025	500	0,007	0,002
10,18	20	0,35	342	500	0,003	0,043
10,79	20	0,25	1004	100	0,09	0,2
10,9	50	0,21	98	20	0,125	0,23
11,36	50	0,08	86	50	0,26	0,28
11,49	50	0,03	106	50	0,29	0,19
11,72		0,014	356	100	0,31	0,09
11,73	50	0,02	140	50	0,315	0,12
11,87				200	0,32	0,05
11,92	50	0,005	62	100	0,32	0,074

t= tiempo de estudio de 1 proceso  
 $\Delta A=A_0-A_{inf}$

En la figura 3.2.3-19, se pone de manifiesto la variación de absorbancia que se produce durante cada uno de los procesos



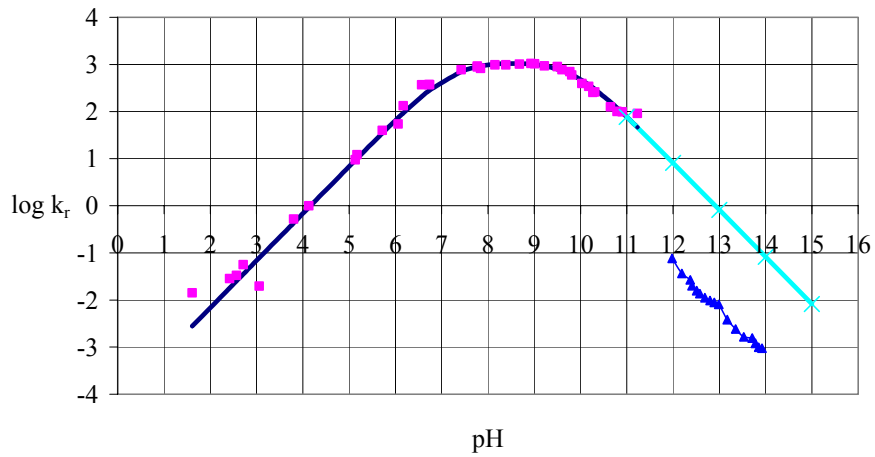
**Figura 3.2.3-19.-** Variación de la absorbancia durante la reacción

Tanto la figura 3.2.3-19, como la tabla 3.2.3-15, ponen de manifiesto que a pH menor de 10 predomina el 1º proceso, mientras que a pH mayor de 12 solo tiene importancia el 2º proceso.

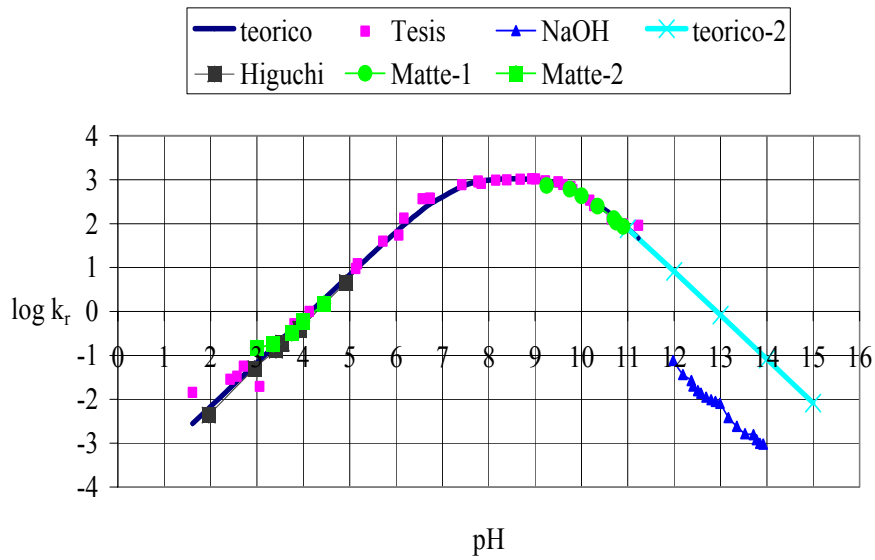
Desde el punto de vista cinético el comportamiento de la reacción es el mismo a pH mayores de 12 y a pH menores de 9:

- Reacción de orden uno con respecto al hipoclorito
- Reacción de orden uno con respecto a la succinimida
- Independencia con respecto a la fuerza iónica

Sin embargo a  $pH > 12$ , la dependencia de la constante de velocidad con respecto al pH pone de manifiesto que los valores de las constantes son menores que las deducidas por las ecuaciones obtenidas a partir del mecanismo de reacción propuesto en los apartados anteriores, tal como queda reflejado en la figura 3.2.3-20.



**Figura 3.2.3-20.-** Representación de los valores experimentales, junto con la curva teórica obtenida del mecanismo de reacción.



**Figura 3.2.3-21.-** Representación de los valores experimentales, junto con la curva teórica obtenida del mecanismo de reacción y los resultados bibliográficos

A la vista de estas representaciones pueden realizarse varios comentarios.

- 1) En el intervalo de pH 3-11, los datos experimentales se ajustan relativamente bien a la curva teórica deducida del mecanismo de reacción propuesto.
- 2) Los valores bibliográficos, son totalmente reproducibles por el mecanismo propuesto<sup>162</sup>

**T. Higuchi:**  $k_4=2.14 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$

**D. Matte:**  $k_4=2.2 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$

**Esta tesis:**  $k_4=3.2 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$

- 3) El máximo de velocidad se produce en el intervalo de pH 8-9.
- 4) La figura 3.2.3-20 pone de manifiesto que a pH>11 la reacción se hace mas lenta que lo previsto por el mecanismo propuesto, lo que nos indica que en medio alcalino fuerte la reacción transcurre por un mecanismo diferente.

---

<sup>162</sup> a) D. Matte. B. Solastiouk, A. Merlin, X. Deglise, Can. J. Chem., 70, 89, (1992)  
b) T. Higuchi, J. Hasegawa, J. Phys. Chem., 69(3), 796, (1965)

**Mecanismo en medio básico fuerte, pH>11**

Los resultados obtenidos al variar la concentración de NaOH, ponen de manifiesto que la succinimida está implicada en un proceso no incluido en el mecanismo propuesto anteriormente, y a través de este proceso desaparece la succinimida ionizada, para originar otra especie que reacciona con el ácido hipocloroso a una velocidad menor y esta transformación tiene lugar en un intervalo de pH 11-12:

A pH mayor de 12 toda la succinimida se ha transformado en esta nueva especie reactiva que representamos por S, y la etapa controlante de reacción se puede escribir de la forma:



$$v_5 = -\frac{d[ClOH]}{dt} = k_5 * [S] * [ClOH]$$

$$v_5 = -\frac{d[ClOH]}{dt} = k_5 * [Cl_T] * [Am_T] * \left( \frac{[H^+]}{K_1 + [H^+]} \right)$$

$$v_5 = -\frac{d[ClOH]}{dt} = k_{obs5} * [Cl_T]$$

$$k_{obs5} = k_5 * [Am_T] * \left( \frac{[H^+]}{K_1 + [H^+]} \right)$$

En medios fuertemente básicos:  $K_1 > [H^+]$

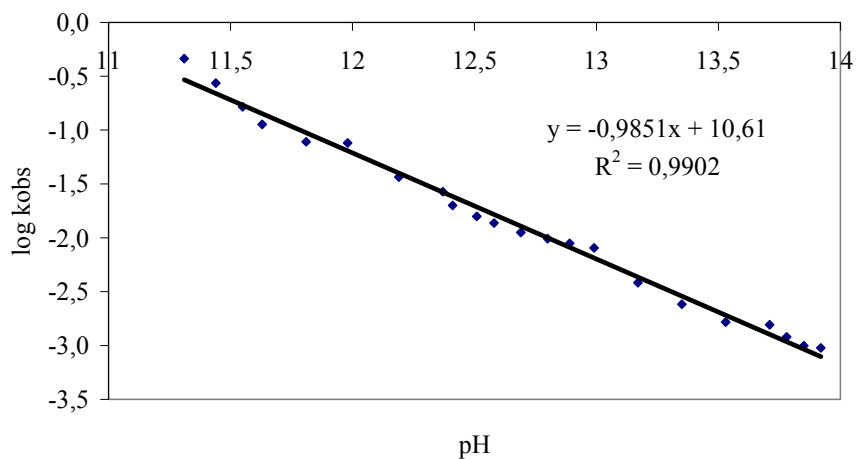
### Formación de la N-Cl-Succinimida.

---

$$k_{obs} = \frac{[Am_T] * [H^+]}{K_1} * k_5$$

$$\log k_{obs} = \log \frac{[Am_T]}{K_1} * k_5 - pH$$

Se llega a una ecuación que justifica los resultados experimentales dado que la representación de  $\log k_{obs}$  frente al pH permite comprobar que se ajustan a una línea recta de pendiente -1; tal como se observa en la figura 3.2.3-22, en donde se representan los datos de las tablas 3.2.3-6 y 3.2.3-15.



**Figura 3.2.3-22.-** Variación de la constante de velocidad con el pH en medio alcalino fuerte.

A partir de los datos de las tablas 3.2.3-6 y 3.2.3-15, se obtiene:

$$k_5 = 1,8 * 10^5 M^{-1} s^{-1}$$

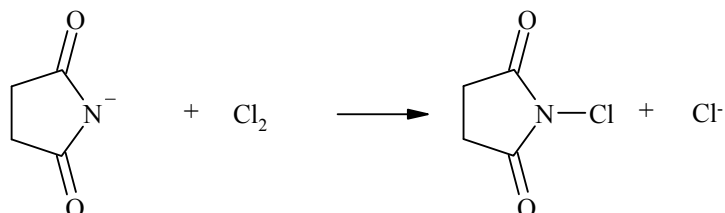
$$D - S. = 0,3 * 10^5$$



**Comentario final**

El estudio cinético no permite establecer si la etapa determinante de velocidad es la etapa 2 o la etapa 4. Sin embargo la información bibliográfica, permite establecer que lo más probable es que la reacción transcurra a través de un ataque nucleofilo de la succinimida ionizada sobre el ClOH, en un mecanismo semejante al que se puede establecer para la reacción de succinimida con cloro en medio ácido

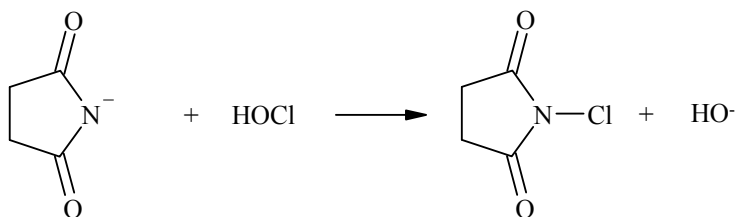
El mecanismo demostrado en la bibliografía para la reacción de cloro con succinimida en medio ácido establece la siguiente etapa limitante de velocidad:



calculándose para esta etapa el siguiente valor para la constante de velocidad

$$k_{\text{Cl}_2} = 2.2 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Dada la similitud de ambos procesos, la etapa controlante de velocidad propuesta para la reacción de succinimida con hipoclorito en disolución acuosa a pH menor de 11, es la siguiente:



obteniéndose para la constante de velocidad un valor de

$$k_{\text{ClOH}} = 3.2 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

El factor mayor de 50 existente entre los valores  $k_{\text{Cl}_2}/k_{\text{ClOH}}$ , hace pensar que la cinética de cloración por ClOH no puede estar totalmente limitada por difusión.

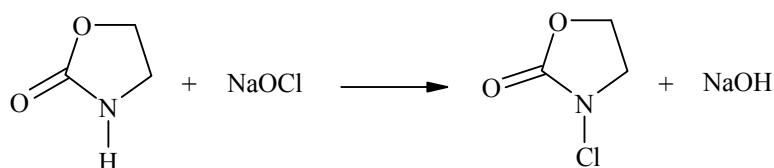
### Formación de la N-Cl-Succinimida.

---

Los valores de los coeficientes de difusión de  $\text{Cl}_2$  y  $\text{ClOH}$  en agua son respectivamente  $D_{\text{Cl}_2}=1.83 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  y  $D_{\text{ClOH}}=1.28 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$  estos valores relativamente próximos no permiten explicar la diferencia entre las constantes de velocidad si estas están únicamente limitadas por difusión.

### 3.2.4 CLORACIÓN DE LA 2-OXAZOLIDONA

Otro de los procesos cinéticos estudiados, es la formación de la N-cloro-2-oxazolidona, que se obtiene por reacción entre la 2-oxazolidona y el hipoclorito:



La 2-oxazolidona es un heterociclo nitrogenado de cinco miembros con un comportamiento, se trata de un sólido de color blanco con punto de fusión 83-87°C y punto de ebullición 220°C a 48 mmHg. El proceso de cloración con hipoclorito es similar al de la pirrolidona, pero muy diferente al comportamiento de otros heterociclos estudiados en los apartados anteriores.

La 2-oxazolidona se prepara por reacción del adecuado amino alcohol con dietilcarbamato y su derivado clorado se prepara por reacción con cloro u otro agente clorante, para así obtener la correspondiente N-cloro-2-oxazolidona.

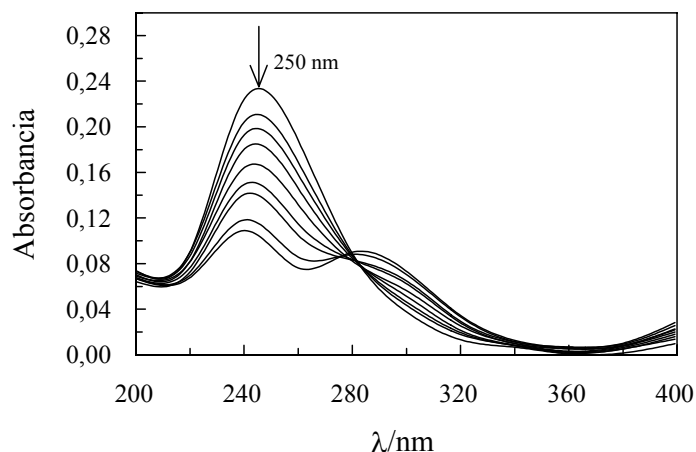
Los objetivos del estudio cinético realizado son:

- Estudiar la influencia que las condiciones experimentales tienen sobre la velocidad de la reacción
- Obtener la ecuación de velocidad experimental
- Proponer un mecanismo de reacción compatible con los resultados experimentales

#### Selección de la longitud de onda de trabajo.

Para elegir la longitud de onda de trabajo más adecuada se realizó un espectro de la mezcla de reacción, haciendo un barrido entre las longitudes de onda de 200 nm y 400 nm a distintos tiempos. El espectro de la mezcla de reacción se realizó utilizando 0.01M de 2-oxazolidona, 0.001M de hipoclorito a pH=6.3.

Como se puede ver en la Figura 3.2.4.1 se produce la desaparición de una banda a 292 nm., correspondiente al hipoclorito sódico, al mismo tiempo que se produce la aparición de otra banda a 250 nm correspondiente a la N-Cloro-2-oxazolidona.



**Figura 3.2.4-1.** Espectro de la mezcla de reacción. 0.01M de 2-oxazolidona, 0.001M de hipoclorito sódico a pH=6.3 y T=25°C.

Para el estudio de estas reacciones se ha utilizado una técnica espectrofotométrica dinámica, registrando los valores de absorbancia a la longitud de onda correspondiente al máximo de absorción del N-clorocompuesto formado.

#### Orden de reacción.

Una vez elegida la longitud de onda de trabajo, se procedió a evaluar el orden de la reacción. En todo el trabajo realizado, se aplicó el método de aislamiento, manteniendo la 2-oxazolidona como reactivo en exceso y el hipoclorito sódico como reactivo en defecto.

En los estudios que aparecen en la bibliografía sobre este tipo de reacciones, se establece que la reacción es de orden uno con respecto al hipoclorito sódico. Por ello se procedió al ajuste de los datos Absorbancia-tiempo a la ecuación integrada de orden uno:

$$\ln ( A_t - A_\infty ) = \ln ( A_0 - A_t ) - k_{\text{obs}} t$$

que se puede escribir de forma exponencial:

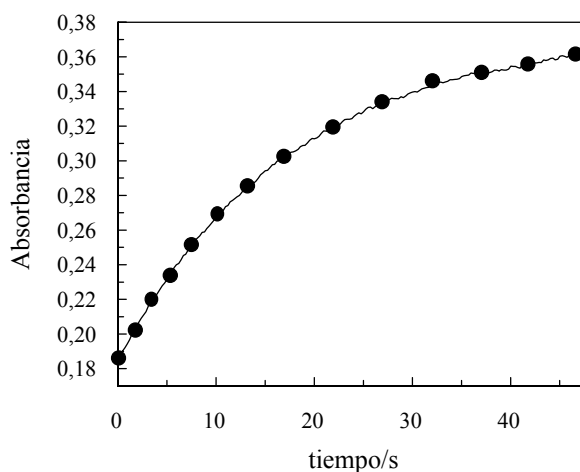
$$A_t = A_0 + (A_0 - A_\infty) e^{-k t}$$

El buen ajuste de los datos a esta ecuación queda reflejado en la Figura 3.2.4-2 y confirma así el orden de reacción supuesto para el proceso.

Una vez establecido el orden de la reacción, se procedió a evaluar la influencia que sobre la velocidad de reacción tienen las concentraciones de los demás reactivos y otros parámetros tales como la temperatura, fuerza iónica y la naturaleza y concentración del regulador. A continuación se exponen los resultados obtenidos a partir de dicho estudio.

Se ha comprobado que no existe influencia, al menos apreciable, de la concentración de hipoclorito sódico sobre la constante de velocidad de la reacción, como era de esperar, dado que es el reactivo en defecto.

Se ha comprobado además que no existe influencia ni de la concentración ni de la naturaleza de la disolución reguladora utilizada, por lo que se puede descartar el fenómeno de catálisis por reguladores.



**Figura 3.2.4-2.-** Ajuste de los datos cinéticos experimentales a la ecuación de orden uno. Concentración de hipoclorito sódico de 0.001M, concentración de 2-oxazolidona de 0.01M, pH=6.30, T=25°C.

#### **Influencia de la concentración de 2-oxazolidona.**

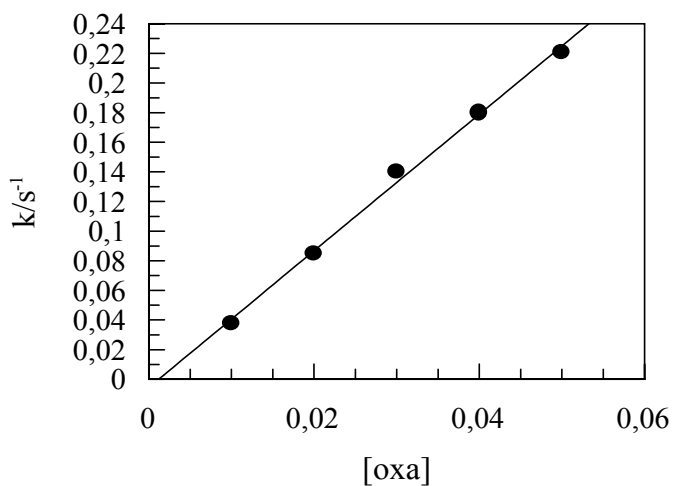
Se ha estudiado el efecto de la concentración de 2-oxazolidona sobre la constante de velocidad observada variando su concentración entre 0.01M y 0.05M, manteniendo constantes los demás parámetros, T=25°C, la concentración de

hipoclorito sódico igual a 0.001M en un medio regulado a pH igual a 6.30. Los resultados experimentales obtenidos se resumen en la tabla 3.2.4-1, en donde se puede apreciar el incremento de la constante de velocidad con el aumento de la concentración de reactivo.

En la Figura 3.2.4-3 se muestra el ajuste realizado, obteniéndose un valor de la ordenada en el origen compatible con cero ( $-5.5 \pm 5.4 \times 10^{-3}$ ) y un valor de la pendiente igual a  $(4,6 \pm 0,2)$  ( $r=0.998$ )

**Tabla 3.2.4-1.**-Influencia de la concentración de 2-oxazolidona sobre la constante de velocidad experimental. [NaOCl] igual a 0.001M y pH igual a 6.30, T=25 °C.

[Oxazolidona]/M	k/s <sup>-1</sup>
0.01	0.038±0.002
0.02	0.085±0.001
0.03	0.140±0.003
0.04	0.180±0.001
0.05	0.221±0.004



**Figura 3.2.4-3.**-Variación de la constante de velocidad observada con la concentración de 2-oxazolidona. Concentración de hipoclorito sódico igual a 0.001M, a pH igual a 6.30 y T=25°C.

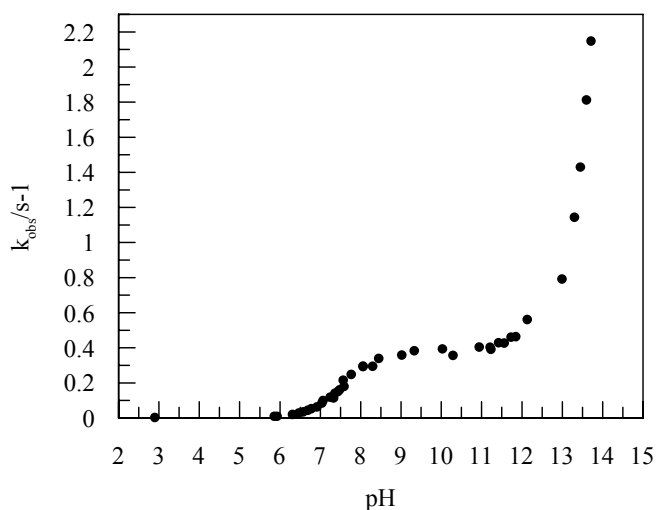
**Influencia del pH.**

Se ha estudiado la influencia del pH sobre la constante de velocidad observada en un intervalo de pH comprendido entre 5.87 y 9.35. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.2.4-2.

**Tabla 3.2.4-2.-**Valores de la constante de velocidad experimental obtenidos a diferentes valores de pH. Concentración de 0.01M de 2-oxazolidona, 0.001M de hipoclorito sódico, T=25°C.

pH	k/s <sup>-1</sup>	pH	k/s <sup>-1</sup>
2.9	(1.90±0.01).10 <sup>-3</sup>	8.06	0.2952±0.0006
5.86	(9.90±0.03).10 <sup>-3</sup>	8.30	0.2937±0.0008
5.93	(9.25±0.03).10 <sup>-3</sup>	8.45	0.3394±0.0007
6.31	(2.03±0.03).10 <sup>-2</sup>	9.02	0.3584±0.0007
6.47	(2.78±0.02).10 <sup>-2</sup>	9.33	0.3830±0.0007
6.58	(3.45±0.02).10 <sup>-2</sup>	10.03	0.3930±0.0009
6.69	(4.42±0.02).10 <sup>-2</sup>	10.29	0.3565±0.0007
6.78	(5.34±0.02).10 <sup>-2</sup>	10.94	0.4044±0.0008
6.92	(6.28±0.03).10 <sup>-2</sup>	11.21	0.4034±0.0009
7.04	(8.45±0.03).10 <sup>-2</sup>	11.23	0.392±0.001
7.07	(9.93±0.03).10 <sup>-2</sup>	11.42	0.4283±0.0008
7.25	0.1185±0.0002	11.56	0.427±0.001
7.33	0.1136±0.0002	11.73	0.460±0.001
7.36	0.1407±0.0003	11.85	0.464±0.001
7.44	0.1503±0.0004	12.13	0.562±0.001
7.48	0.1611±0.0004	12.99	0.791±0.002
7.57	0.2154±0.0006	13.30	1.144±0.004
7.59	0.1792±0.0005	13.45	1.429±0.007
7.77	0.2477±0.0006	13.60	1.81±0.01
8.06	0.2935±0.0006	13.71	2.15±0.02

En la figura 3.2.4-4 se muestran los resultados en donde se puede observar que se produce una variación compleja de la constante de velocidad con el pH del medio.



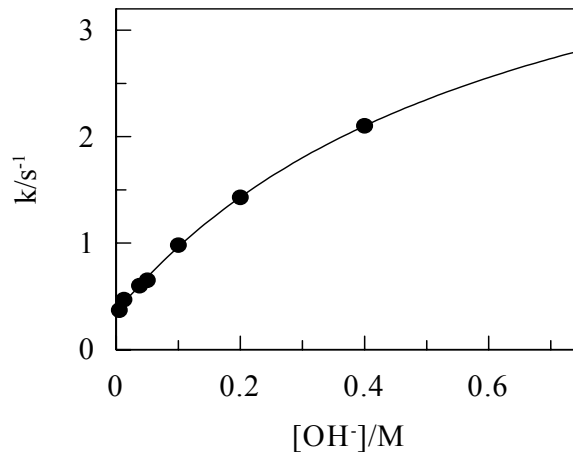
**Figura 3.2.4-4.**-Variación de la constante de velocidad observada con el pH del medio. Concentración de 0.001M de hipoclorito sódico, 0.01M de 2-oxazolidona, T=25°C.

#### Influencia de la concentración de ion hidróxido

Para completar el estudio se ha realizado la influencia de la concentración de ion hidróxido, sobre la constante de velocidad en un rango de concentraciones de 0.005 M a 0.4 M. Los datos obtenidos se recogen en la Tabla 3.2.4-3 y la figura 3.2.4-5 muestra el ajuste realizado.

<b>Tabla 3.2.4-3.</b> Valores de la constante de velocidad observada obtenidos a diferentes concentraciones de ion hidróxido.	
<b>[OH]/M</b>	<b>k/s<sup>-1</sup></b>
0.005	0.37±0.02
0.013	0.47±0.03
0.038	0.60±0.01
0.050	0.65±0.02
0.100	0.98±0.02
0.200	1.43±0.02
0.400	2.10±0.03





**Figura 3.2.4-5.** Representación de  $k_{\text{obs}}$  a diferentes concentraciones de ion hidróxido. Concentración de 0.001 M de hipoclorito sódico, 0.01 M de 2-oxazolidona,  $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

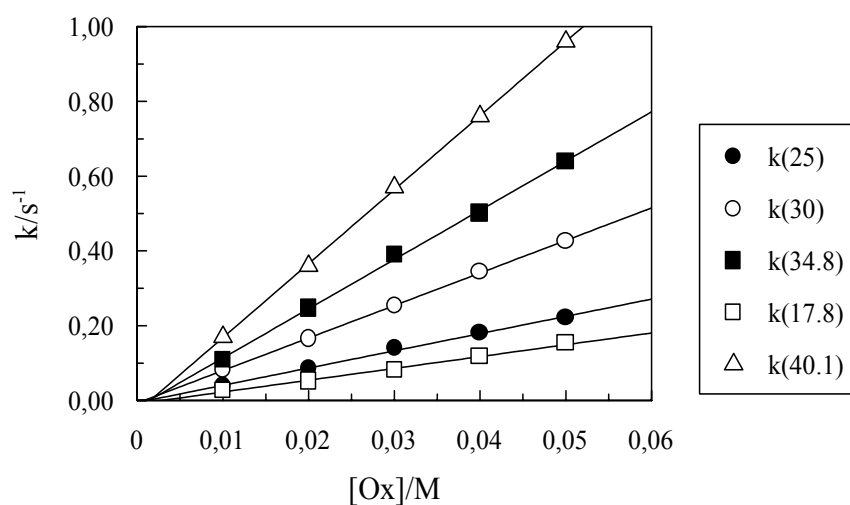
#### **Influencia de la temperatura.**

Se ha realizado un estudio de la influencia de la temperatura sobre la constante de velocidad, estudiando la influencia de la concentración de 2-oxazolidona a cinco valores de temperatura: 17.8, 25, 30, 34.8 y 40.4°C, manteniendo constantes las concentraciones de regulador, hipoclorito sódico y la fuerza iónica a valor de 0.75M. Los resultados experimentales obtenidos para la reacción se resumen en la Tabla 3.2.4-4 y el ajuste de los datos de constantes de velocidad frente a la concentración de 2-oxazolidona se muestra en la figura 3.2.4-6.

En la tabla 3.2.4-5, se muestran los valores de ordenada en el origen, pendiente y coeficientes de correlación obtenidos a partir de las regresiones lineales anteriores.

**Tabla 3.2.4-4.** Valores obtenidos de  $k_{obs}$  a concentraciones de 2-oxazolidona a diferentes temperaturas.

[Oxazolidona]/M	$k_{obs}/s^{-1}$ 17.8°C	$k_{obs}/s^{-1}$ 25°C	$k_{obs}/s^{-1}$ 30°C	$k_{obs}/s^{-1}$ 34.8°C	$k_{obs}/s^{-1}$ 40.1°C
0.01	0.027 $\pm 0.005$	0.038 $\pm 0.002$	0.081 $\pm 0.001$	0.108 $\pm 0.003$	0.170 $\pm 0.002$
0.02	0.051 $\pm 0.002$	0.084 $\pm 0.001$	0.165 $\pm 0.002$	0.247 $\pm 0.002$	0.358 $\pm 0.006$
0.03	0.081 $\pm 0.004$	0.141 $\pm 0.003$	0.249 $\pm 0.001$	0.390 $\pm 0.010$	0.568 $\pm 0.010$
0.04	0.115 $\pm 0.001$	0.178 $\pm 0.001$	0.343 $\pm 0.002$	0.501 $\pm 0.008$	0.762 $\pm 0.002$
0.05	0.153 $\pm 0.004$	0.2244 $\pm 0.0004$	0.427 $\pm 0.001$	0.640 $\pm 0.001$	0.988 $\pm 0.001$



**Figura 3.2.4-6.** Variación de la constante de velocidad observada con la concentración de 2-oxazolidona a diferentes temperaturas. Concentración de 0.001 M de hipoclorito sódico a pH= 6.30.

<b>Tabla 3.2.4-5.</b> Ajustes obtenidos para las representaciones de la constante de velocidad frente a la concentración de la 2-oxazolidona a distintas temperaturas					
<b>Tem.</b>	17.8°C	25°C	30°C	34.8°C	40.1°C
<b>Pend.</b>	3.2±0.1	4.6±0.2	8.7±0.1	13.2±0.3	19.8±0.2
<b>O.O./x10<sup>-3</sup></b>	-9±4	-5±5	-7±1	-2±1	-3±5
<b>r</b>	0.9968	0.9982	0.9999	0.9992	0.9999

A partir de estos valores, podemos calcular los valores de los parámetros de activación de la reacción

#### Parámetros de activación.

Con el fin de calcular los parámetros de activación de la reacción, se ha realizado el estudio de la influencia de la temperatura sobre la velocidad de reacción. La ley de Arrhenius viene dada por la ecuación (3.2.4.1).

$$k_{obs} = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (3.2.4.1)$$

Donde A es una constante, conocida como factor de frecuencia, factor preexponencial o factor Arrhenius. Si la ecuación de Arrhenius se cumple, un ajuste de  $\ln k$  frente a  $1/T$  debería dar una línea recta con una pendiente negativa e igual a  $E_a/R$  y una ordenada en el origen igual a  $\ln A$ . Un ajuste lineal a dicha ecuación no indica necesariamente una reacción elemental.

Aplicando la regla de Van't Hoff, esto es, que la velocidad doble o triplique para un aumento de la temperatura de 10°C, deberíamos obtener valores para la energía de activación entre 50 y 80 kJ/mol, valores entre los que se encuentran los calculados experimentalmente para las reacciones en estudio, como veremos más adelante. Sin embargo, se podrán obtener valores para la  $E_a$  extremadamente bajos en el caso de que existiese un rápido pre-equilibrio exotérmico. Los procesos controlados por difusión se caracterizan también por bajas energías de activación. En contraste, se obtienen valores muy altos si apareciesen intermedios muy reactivos, tales como radicales, en el proceso determinante de velocidad.

Aplicando la ecuación de la teoría del estado de transición podemos calcular los valores para entalpías y entropías de los diferentes procesos. La variación de la constante de velocidad de la reacción con la temperatura viene dada por la ecuación (3.2.4.2).

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \quad (3.2.4.2)$$

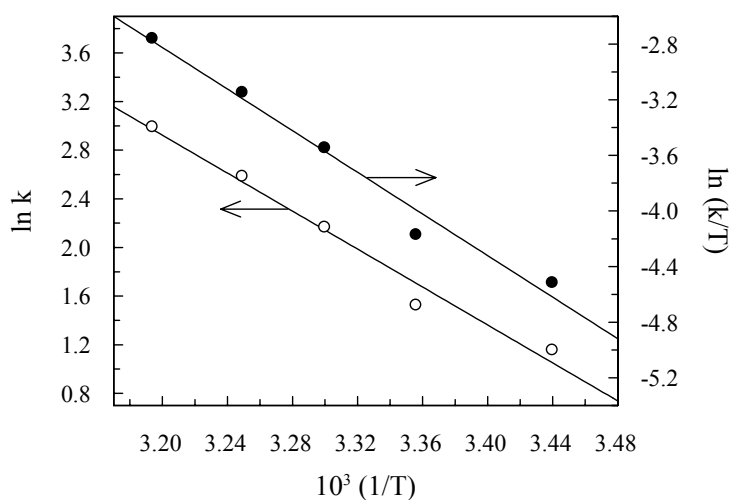
Donde  $k$  es la constante de velocidad de la reacción,  $k_B$  la constante de Boltzman,  $h$  la constante de Plank,  $T$  la temperatura absoluta,  $R$  la constante de los gases ideales y  $\Delta H^\ddagger$  y  $\Delta S^\ddagger$ , la entalpía y entropía de la reacción, respectivamente. Reordenando la ecuación y tomando logaritmos neperianos, se llega a la expresión (3.2.4.3).

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{R} \frac{1}{T} \quad (3.2.4.3)$$

Esta expresión nos indica que el ajuste de  $\ln(k/T)$  frente a  $(1/T)$  debe ser una línea recta, a partir de cuya pendiente se obtiene  $\Delta H^\ddagger/R$  y a partir de cuya ordenada en el origen,  $\ln(k_B/h) + (\Delta S^\ddagger/R)$ , calculándose así los valores correspondientes a la entalpía y entropía de la reacción.

En la Figura 3.2.4-7 se muestra el ajuste de los resultados experimentales a la ecuación de Arrhenius y a la ecuación derivada de la teoría del estado de transición. A partir de dichos ajustes se pueden calcular los valores para los parámetros de activación que se muestran a continuación:

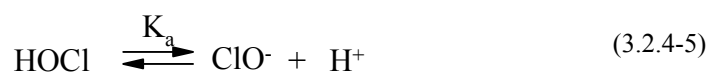
$$\begin{array}{ll} E_a = 64.9 \text{ kJ/mol} & \Delta H^\ddagger = 62.2 \text{ kJ/mol} \\ A = 1.3 \times 10^{12} \text{ s}^{-1} & \Delta S^\ddagger = -41 \text{ J/mol K} \end{array}$$



**Figura 3.2.4.7.**-Ajuste de los datos experimentales a la ecuación de Arrhenius y a la ecuación derivada de la teoría del estado de transición para la reacción con NaOCl.

### Mecanismo de reacción.

A partir de los estudios bibliográficos se puede deducir que las especies predominantes en las disoluciones acuosas de cloro, son el ácido hipocloroso y el hipoclorito, cuya relación se expresa según el equilibrio mostrado en la ecuación (3.2.4-5).



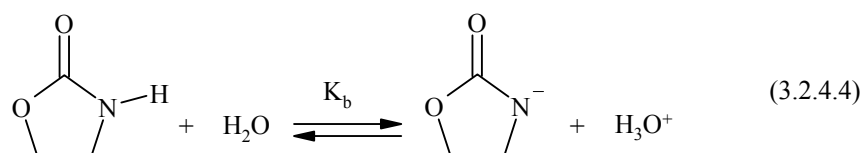
Con una constante  $K_a$  que varía de  $1.6 \cdot 10^{-8}$  a  $3.2 \cdot 10^{-8}$  entre  $0^\circ\text{C}$  y  $25^\circ\text{C}$ .

El hipoclorito se encuentra en equilibrio con el ácido hipocloroso y aunque éste podría encontrarse en equilibrio con el cloro, en las condiciones de trabajo este equilibrio no se presenta de forma apreciable.

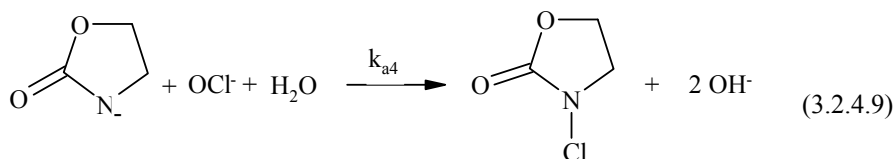
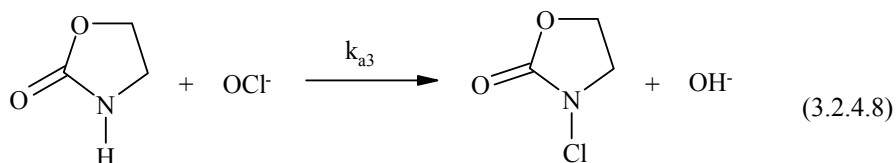
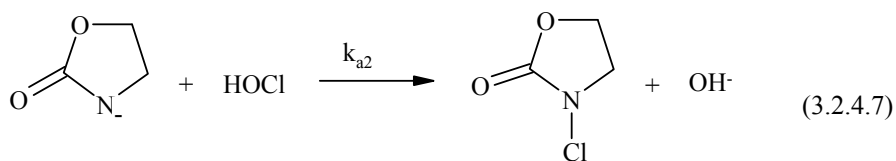
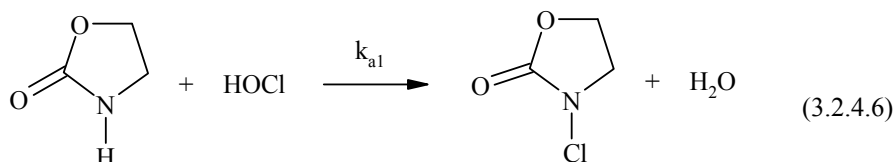
Para la 2-oxazolidona, se puede plantear un equilibrio ácido-base como el que se muestra en la ecuación (3.2.4.4).

### Cloración de la 2-Oxazolidona.

---



Al mezclar las disoluciones de 2-oxazolidona e hipoclorito tiene lugar la rápida formación de la N-cloro-2-oxazolidona, y pueden plantearse cuatro etapas de reacción, combinación de las dos posibles formas de cloro positivo y las dos posibles formas de compuesto nitrogenado, de acuerdo con las ecuaciones (3.2.4.6)-(3.2.4.9):



Se puede producir también otro equilibrio, el de protonación de la N-cloro-2-oxazolidona, pero este equilibrio solo tiene importancia en medios fuertemente ácidos.

Suponemos que los equilibrios dados por las ecuaciones (3.2.4.4) y(3.2.4.5) son rápidos en comparación con las reacciones de formación de las N-cloraminas, que serán las etapas determinantes de la velocidad de la reacción.

La ecuación de velocidad para cada una de las cuatro etapas planteadas se puede expresar mediante las ecuaciones (3.2.4.10)-(3.2.4.13):

$$v_1 = \frac{d[R_1R_2NCl]}{dt} = k_{a1}[R_1R_2NH]^*[ClOH] \quad (3.2.4.10)$$

$$v_2 = \frac{d[R_1R_2NCl]}{dt} = k_{a2}[R_1R_2N^-]^*[ClOH] \quad (3.2.4.11)$$

$$v_3 = \frac{d[R_1R_2NCl]}{dt} = k_{a3}[R_1R_2NH]^*[ClO^-] \quad (3.2.4.12)$$

$$v_4 = \frac{d[R_1R_2NCl]}{dt} = k_{a4}[R_1R_2N^-]^*[ClO^-] \quad (3.2.4.13)$$

Expresando las concentraciones de 2-oxazolidona e hipoclorito sódico en función de las concentraciones totales,  $Ox_T$  y  $Cl_T$ , en donde:

$$Ox_T = [R_1R_2NH] + [R_1R_2N^-]$$

$$[Cl]_T = [HOCl] + [ClO^-]$$

Podemos establecer una ecuación de velocidad global para la reacción de formación de N-cloro.compuestos, que se puede expresar mediante la ecuación (3.2.4.14).

$$v = -\frac{d[Cl]_T}{dt} = \frac{d[R_1R_2NCl]}{dt} = k_{obs}[Cl]_T \quad (3.2.4.14)$$

en donde la expresión para la constante de velocidad observada vendrá dada por la ecuación (3.2.4.15).

$$k_{obs} = \frac{\left( k_{a1} [H^+]^2 + (k_{a2} K_b + k_{a3} K_a) [H^+] + k_{a4} K_a K_b \right)}{\left( K_a + [H^+] \right) \left( K_b + [H^+] \right)} [Ox]_T \quad (3.2.4.15)$$

- a) La etapa 1 solo tiene importancia en medios fuertemente ácidos y en las condiciones estudiados de  $pH > 5$ , la contribución de la etapa 1 puede considerarse despreciable.
- b) Las etapas 2 y 3 son cinéticamente indistinguibles, por lo que si definimos una constante cinética  $k_g$  que englobe las contribuciones de las etapas 2 y 3:

$$k_g = ((k_2 K_b) + (k_3 K_a))$$

Teniendo en cuenta las dos consideraciones anteriores la ecuación de la constante de velocidad puede escribirse de la forma:

$$k_{obs} = \frac{(k_g * [H^+] + k_{a4} K_a K_b)}{(K_a + [H^+]) * (K_b + [H^+])} [Ox]_T \quad (3.2.4.16)$$

Por otra parte, es necesario tener en cuenta la influencia de la fuerza iónica sobre las constantes de ionización del ácido hipocloroso y de la succinimida, por lo que:

$$K_a = \frac{[ClO^-]}{[ClOH]} * \frac{\gamma_{ClO^-}}{\gamma_{ClOH}} * a_{H^+}$$

$$K_b = \frac{[R_2N^-]}{[R_2NH]} * \frac{\gamma_{R_2N^-}}{\gamma_{R_2NH}} * a_{H^+}$$

$$K_a \frac{\gamma_{ClOH}}{\gamma_{ClO^-}} = \frac{[ClO^-]}{[ClOH]} * a_{H^+} = K_a * K_{\gamma 1}$$

$$K_b * \frac{\gamma_{R_2NH}}{\gamma_{R_2N^-}} = \frac{[R_2N^-]}{[R_2NH]} * a_{H^+} = K_b * K_{\gamma 2}$$



Realizando el balance de materia y teniendo en cuenta las condiciones a) y b) establecidas anteriormente la ecuación 3.2.4.16, toma la forma:

$$k_{obs} = \frac{(k_g * a_{H^+} + k_{a4} K_a K_{\gamma 1} K_b K_{\gamma 2})}{(K_a K_{\gamma 1} + a_{H^+}) * (K_b K_{\gamma 2} + a_{H^+})} [Ox]_T \quad (3.2.4.17)$$

### Cálculo aproximado de las constantes de velocidad

El cálculo de las constantes de velocidad se realiza ajustando los datos experimentales resumidos en la tabla 3.2.4-2 a la ecuación 3.2.4.17. El proceso de optimización se realiza utilizando la herramienta SOLVER de Microsoft Excel. Mediante esta herramienta se determinan los valores de  $k_g$ ,  $k_{a4}$ ,  $K_{\gamma 1}$ ,  $K_b$  y  $K_{\gamma 2}$ , que minimizan la suma de los cuadrados de las diferencias entre el valor calculado de  $k_{obs}$  y el valor experimental

En esta ecuación:

- g) la actividad de protones  $a_{H^+}$ , se determina a partir del pH, dado que:  
 $pH = -\log a_{H^+}$
- h) el término  $K_{\gamma 1}$ , es función de los coeficientes de actividad de ácido hipocloroso y del ion hipoclorito
- i) el término  $K_{\gamma 2}$ , es función de los coeficientes de actividad de las especies, succinimida y succinimida ionizada.

En la siguiente tabla se resumen los valores obtenidos después del proceso de optimización realizado; los valores de partidas utilizados se calcularon aproximadamente a partir de simplificaciones de la ecuación de velocidad en determinadas situaciones límites de pH.

Tabla 3.2.4-14.- Resultado del proceso de optimización		
	Valores de partida	Valores optimizados
$K_a$	$2.88 \cdot 10^{-8} \text{ M}$	
$K_b, K_{\gamma 2}$	$1 \cdot 10^{-14} \text{ M}$	$1.5 \cdot 10^{-14} \text{ M}$
$K_{\gamma 1}$	1	<b>0.84</b>
$k_g$	$1 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$	$9.45 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$
$k_{a4}$	460	<b>412</b>

En la figura 3.2.4-8 se representan los valores experimentales del  $\log k_{\text{obs}}$ , junto con la curva teórica obtenida con las constantes optimizadas que se resumen en la tabla 3.2.4-14, comprobándose que la curva deducida del mecanismo de reacción propuesto reproduce fielmente los resultados experimentales en todo el intervalo de pH estudiado.

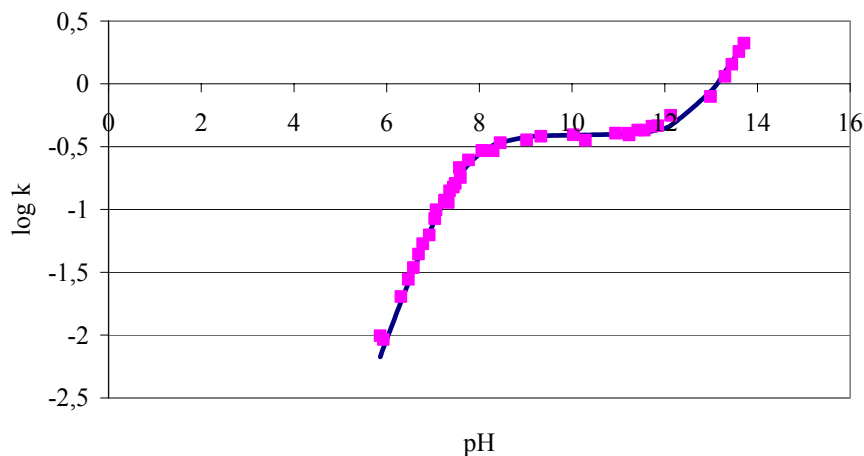


Figura 3.2.4-8.- Comparación de la curva teórica optimizada

#### Valores máximos de $k_{a2}$ y $k_{a3}$ .

Las etapas 2 y 3 son indistinguibles cinéticamente, pero a partir de  $k_g$ , se puede realizar el cálculo del valor máximo de  $k_{a2}$  y  $k_{a3}$ .

$$k_g = ((k_{a2}K_bK_{\gamma 2}) + (k_{a4}K_aK_{\gamma 1}))$$

**$k_{a2}$  es máximo** cuando  $k_{a3}=0$

$$k_g = ((k_{a2}K_bK_{\gamma 2})) = 9.45 * 10^{-7} = k_{a2} * 1.5 * 10^{-14}$$

$$k_{a2} = 6.3 * 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

**$k_{a3}$  es máximo** cuando  $k_{a2}=0$

$$k_g = ((k_{a3}K_aK_{\gamma 1})) = 9.45 * 10^{-7} = k_{a3} * 2.88 * 10^{-8} * 0.84$$

$$k_{a3} = 39.1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

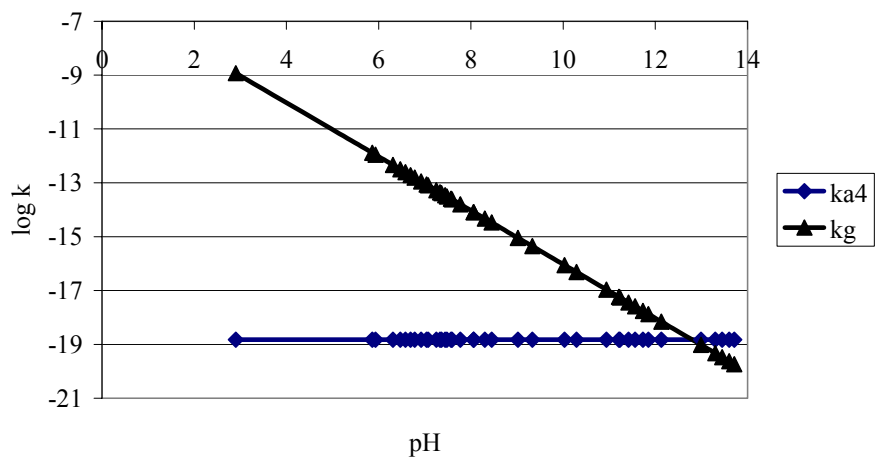
Tal como se realizaron los cálculos las constantes obtenidas son validas para fuera ionica en la que fueron realizadas las experiencias, pero los cálculos pueden realizarse también, para medios en los que los coeficientes de actividad sean la unidad

#### Constante máximas independientes de la fuerza iónica:

$$k_2 = 5.3 * 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{a3} = 32.8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

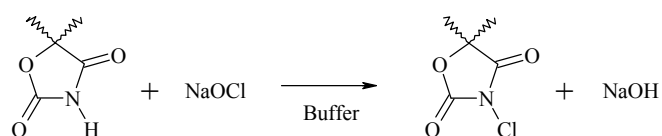
Utilizando los valores optimizados de las constantes de velocidad puede calcularse la contribución de cada etapa a la velocidad global. En la figura 3.2.4-9 puede observarse que en el intervalo de pH 6-11, la constante de velocidad vendrá condicionada por las etapas 2 y 3, ambas indistinguibles cinéticamente, mientras que a pH > 11 en el calculo de la constate de velocidad tendremos que tener en cuenta también la etapa 4. La etapa 1 no tiene importancia en el intervalo de pH estudiado en este trabajo, pero es probable que sea necesario tenerla en cuenta en medios fuertemente ácidos.



**Figura 3.2.4-9.-** Contribución de las distintas etapas al valor de la constante de velocidad

### 3.2.5 CLORACIÓN DE LA 5,5-DIMETILOXAZOLIDINA-2,4-DIONA

Se pretende estudiar la reacción de hipoclorito sódico con 5,5-dimetil-2,4-oxazolidinediona



Los objetivos de este estudio son:

- Estudiar la influencia que las condiciones experimentales tienen sobre la velocidad de reacción
- Obtener la ecuación de velocidad experimental, y
- Proponer un mecanismo de reacción compatible con los resultados experimentales

El interés de obtener información sobre este tipo de reacciones se debe a que durante el proceso reactivo se obtiene una cloramina y es un hecho conocido la capacidad bactericida que tienen las cloraminas derivadas de distintos compuestos orgánicos nitrogenados.

La posible utilización práctica de una cloramina se basa en la facilidad de obtención, estabilidad en medio acuoso y capacidad bactericida cuando se enfrenta con distintos microorganismos. En este trabajo se pretende aportar información sobre los primeros aspectos mencionados, facilidad de formación y estabilidad en medio acuoso

#### Preparación de los reactivos

##### Disolución de hipoclorito sódico

Se utiliza como punto de partida una disolución 0.245 M de hipoclorito sódico, obtenida y valorada tal como se describe en alguno de los apartados anteriores. Esta disolución se guarda en una botella ámbar a una temperatura de aproximadamente unos 4°C, comprobando con frecuencia su concentración y manteniendo su pH por encima de pH=11.0. A partir de esta disolución se prepara una más diluida de concentración 0.01M, que es la que se utiliza para preparar las mezclas de reacción. Esta disolución diluida se conserva de la misma forma que la

disolución concentrada y su concentración se comprueba frecuentemente utilizando un método espectrofotométrico (medida de la absorbancia a  $\lambda=292\text{nm}$ ).

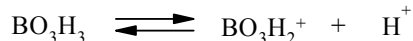
#### Disolución de 5,5-dimetil-2,4-oxazolidinediona (55DMDO)

La disolución de 5,5-dimetil-2,4-oxazolidinediona se prepara a partir del producto comercial (Aldrich), pesando unos 0.6456g y disolviendo en 5 ml. de agua, esta disolución se trasvasa a un matraz aforado de 25 ml junto con las aguas de lavado, y una vez enrasado con agua se obtienen 25 ml de una disolución de 0.2 M, que se guarda en una botella ámbar a una temperatura de aproximadamente unos 4°C.

#### Disoluciones reguladoras

##### a) Disolución de Tampón Borato

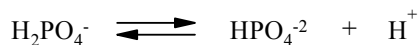
Para elaborar esta disolución reguladora se tuvo en cuenta que el de ácido bórico, cuyo  $pK_a$  es de 9.27, se disocia en disolución acuosa de acuerdo con el equilibrio:



La disolución se prepara disolviendo 6,183 gr. de ácido bórico, junto con 2 gr de hidróxido sódico, llevando la disolución a un volumen final de 100 ml. La disolución así obtenida sería inicialmente 1 M en  $\text{BO}_3\text{H}_3$  y 0,5 M en NaOH, sin embargo en la mezcla se va a producir la neutralización parcial del ácido bórico, por lo que la disolución resultante será:  $[\text{BO}_3\text{H}_3] \approx 0.5 \text{ M}$ , y  $[\text{BO}_3\text{H}_2^+] \approx 0.5 \text{ M}$  y el pH de la disolución reguladora  $\text{pH} \approx 9.27$ .

##### b) Disolución de tampón fosfato.

Para elaborar esta disolución reguladora se tuvo en cuenta que el equilibrio correspondiente al sistema regulador es el siguiente:



cuyo valor de  $pK_a$  es de 7.21. Los otros dos equilibrios correspondientes a las otras dos ionizaciones del ácido fosfórico se consideran despreciables a los valores de pH de trabajo.

La disolución se prepara disolviendo 7.040 g de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  y 7.098 g de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  y se llevan a 100ml de disolución.

### **Disolución de ácido perclórico**

Se prepara una disolución de trabajo de 2.18 M, que fue valorada con una disolución de NaOH previamente preparada y valorada.

### **Disolución de hidróxido sódico**

Se preparan por pesada de un producto comercial Aldrich, dos disoluciones de concentración aproximada 2 M y 5 M, a partir de las cuales se preparan todas las demás disoluciones de hidróxido sódico utilizadas en este trabajo. Estas disoluciones se valoran utilizando hidrógenoftalato potásico como patrón primario y fenolftaleína como indicador.

### **Reactivos para las valoraciones yodo métricas**

- a) Disolución de Almidón: Calentar a ebullición 100ml de agua destilada y añadirle 1gr de almidón soluble Panreac, y agitar durante unos 5 minutos, mientras continúa la ebullición.
- b) Disolución de ácido clorhídrico (1:10): Se mezclan 25 ml de ácido clorhídrico Merck de calidad para análisis y 250ml de agua
- c) Disolución 0.1M de ioduro potásico (KI). Se prepara por pesada directa del reactivo Merck, pesando 0.830gr y disolviéndolo con agua bidestilada hasta un volumen de 50ml.
- d) Disolución 0.1M de tiosulfato sódico ( $S_2O_3Na_2$ ): se prepara por pesada directa de 12.409gr de  $S_2O_3Na_2$  y disolviéndolo con agua bidestilada hasta un volumen de 500ml. La disolución así obtenida se valora utilizando yodato potásico ( $KIO_3$ ) como patrón primario.
- e) Valoración de la disolución de tiosulfato sódico. Se pone en un pesasustancias aproximadamente 1g de yodato potásico y se introduce en una estufa a secar a 120°C durante dos horas. Una vez seco se pesan 0.15g de  $KIO_3$ , que se disuelven con unos 75 ml de agua en un erlenmeyer de 250ml se añaden 3g de KI sólido y 10 ml de HCl(1:10) y el yodo liberado se valora con la disolución de tiosulfato, añadiendo 2ml de la disolución de almidón cuando el color amarillo de la disolución se haya debilitado, y dando por terminada la valoración cuando el color azul desaparezca. Esta operación se realiza por triplicado, siendo la concentración del tiosulfato la media de las tres determinaciones.

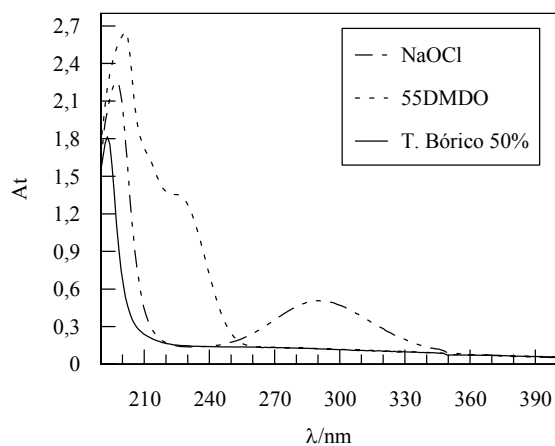
### 3.2.5-1.- Reacción a pH $\approx$ 9.30

Se inicio el estudio cinético de esta reacción, realizando experiencias con distintas concentraciones de reactivos, utilizando una disolución reguladora de bórico, para alcanzar un pH de aproximadamente 9.30.

#### Selección de la longitud de onda de trabajo

Para elegir la longitud de onda de trabajo más adecuada se realizaron espectros de los reactivos y de la mezcla de reacción, haciendo barridos entre las longitudes de onda de 200 nm, y 400 nm, a distintos tiempos de reacción.

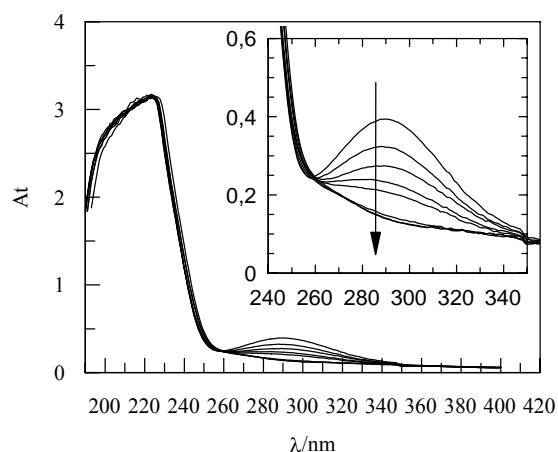
En la figura 3.2.5-1 se muestran, las curvas espectrofotometricas obtenidas para cada uno de los reactivos y para la disolución reguladora utilizada para fijar el pH, en condiciones de concertación y temperatura similares a las que posteriormente se van a utilizar al realizar los estudios cinéticos de la reacción



**Figura 3.2.5-1.-** Espectro de las distintas especies implicadas en la reacción.  $[55DMDO]=0.01$  M  $[NaOCl]=0.001$  M,  $[Tampón\ Bórico]=0.33$  M,  $([BO_3H_3]+[BO_3H_2^-])=0.33$ M),  $T=25^\circ C$ ,  $pH=9.30$

En la figura 3.2.5-2 se muestra el resultado obtenido en una experiencia realizada a pH = 9.30 y puede observarse que durante la reacción se produce la desaparición de la banda presente inicialmente a 292 nm y que se corresponde a la banda de absorción del hipoclorito. De acuerdo con este resultado, se elige la longitud de onda de 292 nm como la idónea para el seguimiento de la reacción





**Figura 3.2.5-2.-** Espectro de la mezcla de reacción de  $[55\text{DMDO}]=0.01\text{ M}$   $[\text{NaOCl}]=0.001\text{ M}$  y  $[\text{Tampón Bórico}]=0.33\text{ M}$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=9.30$ ;  $t_1=1\text{min}$ ,  $t_2=20\text{min}$ ,  $t_3=40\text{min}$ ,  $t_4=60\text{min}$ ,  $t_5=80\text{min}$ ,  $t_6=180\text{min}$ ,  $t_7=380\text{min}$ ,  $t_8=680\text{min}$

#### Orden de reacción con respecto al hipoclorito.

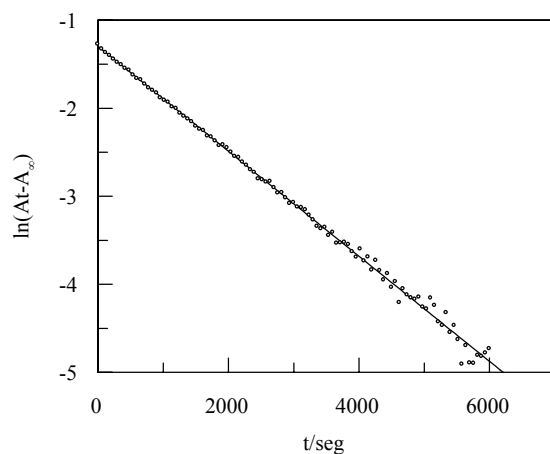
La reacción entre 5,5-dimetil-2,4-oxazolidinedione (55DMDO) e hipoclorito se ha llevado a cabo bajo condiciones de aislamiento, de manera que la concentración de 5,5-dimetil-2,4-oxazolidinedione estaba al menos diez veces en exceso con respecto a la concentración de hipoclorito sódico. En estas condiciones la reacción se supone que es de pseudoorden uno con respecto a la concentración de hipoclorito

El buen ajuste de los datos absorbancia-tiempo a la ecuación integrada de orden uno:

$$\ln (A_t - A_\infty) = \ln (A_0 - A_\infty) - k_{\text{obs}} t$$

permite confirmar el orden con respecto al concentración del hipoclorito y calcular la pseudoconstante de primer orden,  $k_{\text{obs}}$ .

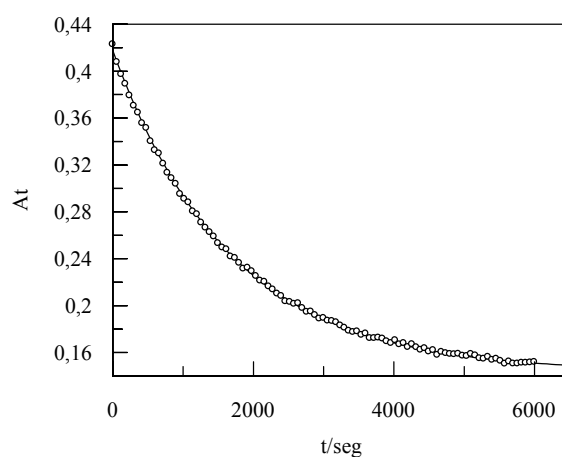
En la Figura 3.2.5-3 se puede observar el ajuste de los datos absorbancia-tiempo experimentales a la ecuación integrada de orden uno y se confirma así el orden de reacción supuesto para el proceso.



**Figura 3.2.5-3.** Ajuste de los datos absorbancia-tiempo a la ecuación integrada de orden uno. pH= 9.30, [55DMDO]=0.01 M, [NaOCl]=0.001 M,  $\lambda=252$  nm.,  $T^a=25^\circ\text{C}$

Para evitar la dificultad de determinar experimentalmente la absorbancia a tiempo infinito ( $A_\infty$ ), las constantes cinéticas se determinaron ajustando los datos experimentales a la ecuación exponencial de orden uno:

$$A_t = A_\infty + (A_0 - A_\infty) e^{-k_{\text{obs}} t}$$



**Figura 3.2.5-4.** Ajuste de los datos absorbancia-tiempo a la ecuación exponencial de orden uno. pH= 9.30, [55DMDO]= 0.01 M, [NaOCl]= 0.001 M,  $\lambda=252$  nm.,  $T^a=25^\circ\text{C}$

El ajuste de los datos absorbancia/tiempo esta ecuación exponencial, permite comprobar que la reacción es de orden uno con respecto a la concentración de hipoclorito y calcular los valores de la constante de velocidad  $k_{obs}$ .

Con el fin de conocer la exactitud de nuestras medidas, realizamos doce experiencias con idénticas concentraciones obteniéndose doce valores para la constante de velocidad, valores que se resumen en la Tabla 3.2.5-1, a partir de los cuales se puede hacer un estudio estadístico del comportamiento de los resultados experimentales. Se ha comprobado en todas las experiencias los datos absorbancia-tiempo se ajustaban a la ecuación cinética de primer orden, obteniendo coeficientes de correlación mayores de 0.990. En cada experiencia el porcentaje de reacción estudiado era mayor del 90%. Los valores individuales obtenidos se desvían en menos de un 5% del valor medio obtenido para la serie de doce experiencias.

<b>Tabla 3.2.5-1.- Reproducibilidad de los datos cinéticos</b>		
<b><math>k/10^{-4}s^{-1}</math></b>	<b>pH</b>	<b>r</b>
2.62 ± 0.02	9.19	0.9982
2.58 ± 0.02	9.19	0.9977
2.51 ± 0.01	9.20	0.9987
2.50 ± 0.01	9.21	0.9986
2.46 ± 0.01	9.21	0.9989
2.53 ± 0.02	9.19	0.9977
2.63 ± 0.02	9.18	0.9976
2.54 ± 0.02	9.18	0.9983
2.51 ± 0.01	9.19	0.9985
2.58 ± 0.01	9.19	0.9985
2.59 ± 0.02	9.19	0.9984
2.53 ± 0.01	9.19	0.9986
Rango = $1.75 \cdot 10^{-5}$ Valor medio = 0.000255 Valor de la mediana 0.000254 Desviación Standard (n-1) = $2.8 \cdot 10^{-11}$ Varianza (n-1) = $5.3 \cdot 10^{-6}$		

Una vez establecido el orden para la reacción con respecto a la concentración de hipoclorito se procedió al estudio de la influencia que sobre la velocidad de reacción tienen, la concentración de los reactivos y de otros parámetros, como temperatura, fuerza iónica y pH.

**Influencia de la concentración de hipoclorito sódico.**

Se han llevado a cabo una primera serie de experiencias manteniendo constantes las concentraciones de 5,5-dimetil-2,4-oxazolidinedione y de disolución de reguladora, variando la concentración de hipoclorito sódico y manteniéndola siempre en defecto con respecto a la concentración de 5,5-dimetil-2,4-oxazolidinedione.

**Tabla 3.2.5-2.** Influencia de la concentración de hipoclorito sobre la constante de velocidad.  
 [55DMDO]=0.01, [Tampón Bórico]=0.33M, T=25°C

[NaOCl]/10 <sup>-3</sup> M	k/10 <sup>-4</sup> s <sup>-1</sup>	pH
0,40	3,35±0.03	9.37
0,70	3,23±0.02	9.39
1,10	3,17±0.02	9.39
1,40	3,16±0.02	9.39
1,70	3,22±0.02	9.40
2,00	3,24±0.02	9.40

A partir de estos resultados se puede establecer que la concentración de hipoclorito sódico no influye sobre la constante de velocidad de la reacción de pseudo orden uno.

**Influencia de la concentración de 5,5-dimetil-2,4-oxazolidinedione.**

La influencia de la concentración inicial de 5,5-dimetil-2,4-oxazolidinedione sobre la constante de velocidad observada se ha determinado variando la concentración inicial de 5,5-dimetil-2,4-oxazolidinedione, manteniendo constantes la concentración inicial de hipoclorito sódico y el pH del medio. Las concentraciones de 55DMDO se han mantenido siempre en exceso con respecto a la del hipoclorito para que en todos los casos se pueda aplicar la aproximación de aislamiento

Se ha comprobado que para el rango de concentraciones utilizadas, los datos absorbancia/tiempo se ajustan a la ecuación cinética de primer orden y los resultados obtenidos, que se resumen en la Tabla 3.2.5-3, muestran que la constante de velocidad (k<sub>obs</sub>), aumenta a media que crece la concentración de 55DMDO.

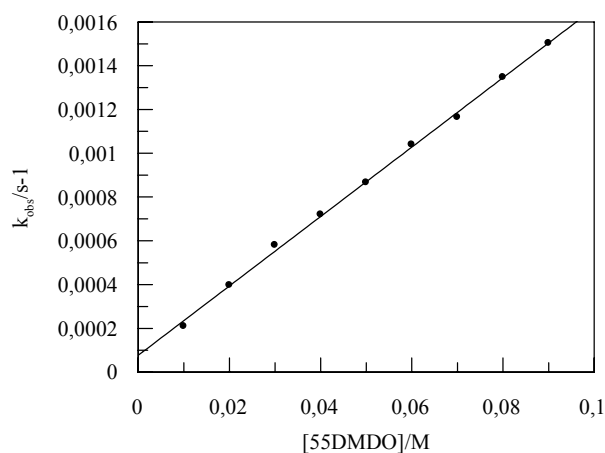
Los resultados experimentales deberían seguir una ecuación del tipo:

$$k_{obs} = k_r [55DMDO]^m$$

por lo que el ajuste los datos a esta ecuación permite determinar (m), que es el orden de la reacción con respecto a la concentración de 55DMDO.

<b>Tabla 3.2.5-3.-</b> Influencia de la concentración de 55DMDO [NaOCl]=0.001M, [Tampón Bórico]=0.33M, T=25°C		
<b>[55DMDO]/10<sup>-2</sup>M</b>	<b>k/10<sup>-4</sup>s<sup>-1</sup></b>	<b>pH</b>
1,0	2,10±0.02	9.33
2,0	3,97±0.02	9.31
3,0	5,80±0.02	9.33
4,0	7,20±0.02	9.33
5,0	8,66±0.03	9.35
6,0	10,39±0.04	9.35
7,0	11,65±0.06	9.35
8,0	13,47±0.06	9.34
9,0	15,03±0.07	9.37

Al representar en la Figura 3.2.5-5, los valores de  $k_{obs}$  frente a la concentración de 55DMDO, puede observarse un aumento lineal de la constante de velocidad con la concentración lo que nos indica que la reacción es de orden uno con respecto a la concentración de 5,5-dimetil-2,4-oxazolidinedione.



**Figura 3.2.5-5.-**Se observa que la reacción es de orden uno con respecto a la concentración de 55DMDO.

### Influencia de la fuerza iónica.

Se ha realizado un estudio de la influencia de la fuerza iónica sobre la constante de velocidad, utilizando  $\text{ClO}_4\text{Na}$  como electrolito inerte. Como puede observarse en la Tabla 3.2.5-4 no existe una influencia apreciable de dicho electrolito sobre la velocidad de reacción

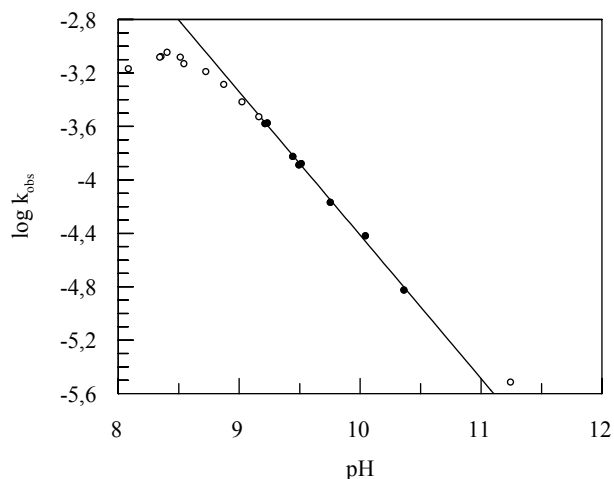
Tabla 3.2.5-4.- Influencia de la fuerza iónica sobre la constante de velocidad [NaOCl]=0.001M, [Tampón Bórico]=0.33M, T=25°C				
$\text{ClO}_4\text{Na}/\text{M}$	$k/10^{-4}\text{s}^{-1}$	$\log k$	$I^{1/2}$	pH
0.0	2,27±0.02	-3,645	0,578	9.23
0.2	2,27±0.02	-3,645	0,742	9.11
0.4	2,27±0.02	-3,645	0,876	9.03
0.6	2,28±0.02	-3,641	0,992	8.97
0.8	2,30±0.02	-3,638	1,096	8.91
1.0	2,28±0.02	-3,641	1,191	8.86

### 3.2.5-2.- Influencia del pH

Se ha realizado un estudio de la influencia del pH sobre la constante de velocidad de la reacción utilizando distintas disoluciones reguladoras ácido bórico/hidróxido sódico para alcanzar el pH deseado. Al modificar la composición de la disolución reguladora se variaba el pH del medio de reacción pudiendo así, con distintas mezclas, estudiar la reacción en el intervalo de pH 8,0-11,3

Se ha comprobado, que en todo este intervalo de pH, la reacción es de orden uno con respecto a la concentración de hipoclorito. En la Tabla 3.2.5-5, se resumen los resultados obtenidos y tal como se observa en la Figura 3.2.5-6 la constante de velocidad disminuye a medida que aumenta el pH del medio

<b>Tabla 3.5.5.- Influencia del pH</b>		
[55DMDO]=0.01M, [NaOCl]=0.001M, [T. Bórico]=0.33M, más cantidades pequeñas de NaOH 0.1M o ClH 0.1 M, añadido al tampón para alcanzar el pH deseado en el medio de reacción		
<b>pH</b>	<b>k/s<sup>-1</sup></b>	<b>log k</b>
11,25	0,0000030	-5,520
10,37	0,0000148	-4,831
10,05	0,0000376	-4,425
9,76	0,0000668	-4,175
9,52	0,0001306	-3,884
9,50	0,0001273	-3,895
9,45	0,0001475	-3,831
9,24	0,0002626	-3,581
9,22	0,0002599	-3,585
9,17	0,0002933	-3,533
9,03	0,0003777	-3,423
8,88	0,0005110	-3,292
8,73	0,0006366	-3,196
8,55	0,0007308	-3,136
8,52	0,0008176	-3,087
8,41	0,0008887	-3,051
8,36	0,0008269	-3,083
8,35	0,0008188	-3,087
8,09	0,0006694	-3,174



**Figura 3.2.5-6.-** Influencia del pH sobre la velocidad de la reacción a T=25°C,

### 3.2.5-3.- Establecimiento de la ecuación de velocidad

Teniendo en cuenta los resultados experimentales, que muestran que la reacción entre hipoclorito y 5,5-dimetil-2,4-oxazolidinedione, es de orden uno con respecto a la concentración de hipoclorito, orden uno con respecto a la concentración de 5,5-dimetil-2,4-oxazolidinedione y orden uno con respecto a la concentración de H<sup>+</sup>, la velocidad de la reacción, puede expresarse mediante la ecuación:

$$v = k_{\text{obs}} [\text{NaOCl}] = k_r [55\text{DMDO}] [\text{H}^+] [\text{NaOCl}]$$

en donde  $k_{\text{obs}}$ , es la pseudo constante de orden uno obtenida cuando se realizan experiencias en condiciones de aislamiento, siendo el hipoclorito el reactivo limitante

El orden uno supuesto para la concentración de 5,5-dimetil-2,4-oxazolidinedione, puede comprobarse estudiando la variación de la  $k_{\text{obs}}$  con la concentración de 55DMDO, dado que:

$$k_{\text{obs}} = k_r [55\text{DMDO}] [\text{H}^+]$$

y por tanto la representación de  $k_{\text{obs}}$  frente a la [DMDO] de ser una línea recta tal como se comprueba en la figura 3.2.5-5.



Este resultado puede comprobarse también representando  $\lg k_{\text{obs}}$  frente a  $\lg[55\text{DMDO}]$  ya que la pendiente de esta representación sería el orden con respecto a la concentración de 5,5-dimetil-2,4-oxazolidinedione.

$$\lg k_{\text{obs}} = \lg k_r + \lg [55\text{DMDO}] + \lg [\text{H}^+]$$

Teniendo en cuenta que la concentración de  $\text{H}^+$  puede expresarse en función del pH del medio, la ecuación anterior se transforma en:

$$\lg k_{\text{obs}} = \lg k_r + \lg [55\text{DMDO}] - \text{pH}$$

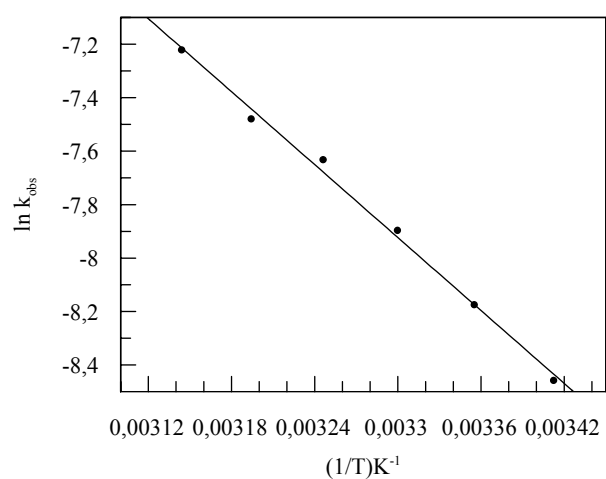
La representación del  $\lg k_{\text{obs}}$  frente al pH debe ser una línea recta dependiente -1. La figura 3.2.5-6 permite comprobar que en el intervalo pH 9 -11 los resultados experimentales se ajustan muy bien a esta ecuación. A pH menor de pH=9 se producen desviaciones al comportamiento lineal.

#### Influencia de la temperatura.

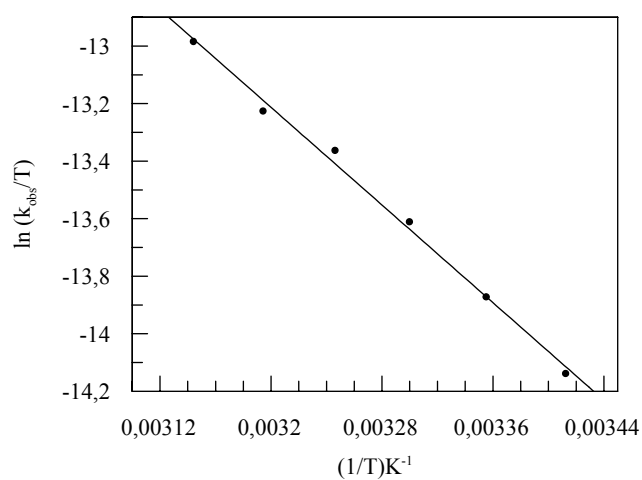
Con el fin de calcular los parámetros de activación de la reacción, se ha estudiado la influencia de la temperatura sobre la constante de velocidad. En la tabla 3.2.5-6 se resumen los resultados obtenidos en experiencias realizadas a un pH próximo a 9.30 y en el intervalo de temperaturas 20-45°C.

<b>Tabla 3.2.5-6.-</b> Influencia de la temperatura, [55DMDO]=0.01M, [NaOCl]=0.001M, [T. Bórico]=0.33M		
<b><math>k/10^{-4}\text{s}^{-1}</math></b>	<b>T/°C</b>	<b>pH</b>
2,115	20.0	9.29
2,809	25.0	9.30
3,708	30.0	9.29
4,832	35.0	9.30
5,629	40.0	9.31
7,285	45.0	9.31

Los valores de las constantes de velocidad cumplen la ecuación de Arrhenius como se puede observar en la Figura 3.2.5-7 y la ecuación derivada de la teoría de velocidades absolutas, Figura 3.2.5-8, calculándose por ajuste de los datos a estas ecuaciones, los valores de los parámetros de activación.



**Figura 3.2.5-7.-** Ajuste de los datos a la ecuación de Arrhenius



**Figura 3.2.5-8.-** Ajuste de los datos a la ecuación derivada de la teoría del complejo activado

Se obtuvieron los siguientes valores:  $E_a=37.83$  kJ/mol;  $A=1,20 \cdot 10^{-3}$ ;  $\Delta S^\ddagger=-194.47$  J/mol K;  $\Delta H^\ddagger=35.29$  kJ/mol

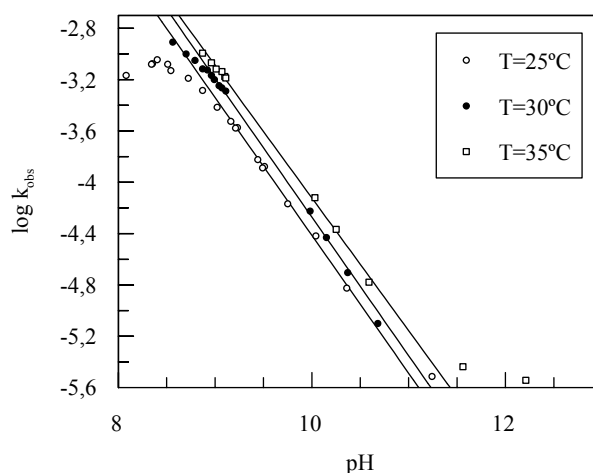
Para comprobar si en el intervalo de pH 8 - 11, los parámetros de activación se mantienen constantes, se estudio la reacción a 30 y 35°C, manteniendo constantes

las concentraciones de reactivos y variando el pH del medio. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 3.2.5-7, observándose un comportamiento similar al obtenido a T=25°C

La representación gráfica de estos resultados, permite comprobar la existencia de una relación lineal entre el  $\lg k_{\text{obs}}$  y el pH del medio con una pendiente próxima a la unidad a las tres temperaturas estudiadas, lo que nos indica la existencia de una dependencia de orden uno, con respecto a la concentración de OH<sup>-</sup>. Los resultados obtenidos en este ajuste se resumen en la Tabla 3.2.5-8.

**Tabla 3.5.7.-** Influencia del pH a 30 y 35°C  
55DMDO]=0.01M, [NaOCl]=0.001M, [T. Bórico]=0.33M, más cantidades pequeñas de NaOH 0.1M o ClH 0.1M, añadido al tampón para alcanzar el pH deseado en el medio de reacción

30°C		35°C	
pH	k/s <sup>-1</sup>	pH	k/s <sup>-1</sup>
9,12	5,07.10 <sup>-4</sup>	10,04	7,47.10 <sup>-5</sup>
9,08	5,34.10 <sup>-4</sup>	10,26	4,22.10 <sup>-5</sup>
9,05	5,58.10 <sup>-4</sup>	10,60	1,64.10 <sup>-5</sup>
9,00	6,21.10 <sup>-4</sup>	11,57	3,60.10 <sup>-6</sup>
8,97	6,70.10 <sup>-4</sup>	12,22	2,83.10 <sup>-6</sup>
9,99	5,89.10 <sup>-5</sup>	9,11	6,57.10 <sup>-4</sup>
10,16	3,65.10 <sup>-5</sup>	9,12	6,39.10 <sup>-4</sup>
10,38	1,94.10 <sup>-5</sup>	9,08	7,17.10 <sup>-4</sup>
10,69	7,81.10 <sup>-6</sup>	9,02	7,51.10 <sup>-4</sup>
8,93	7,37.10 <sup>-4</sup>	8,97	8,42.10 <sup>-4</sup>
8,88	7,55.10 <sup>-4</sup>	8,88	9,97.10 <sup>-4</sup>
8,80	8,76.10 <sup>-4</sup>		
8,71	9,85.10 <sup>-4</sup>		
8,57	1,219.10 <sup>-3</sup>		



**Figura 3.2.5-9** - Influencia del pH sobre la velocidad de reacción a 25, 30 y 35 °C.

Temperatura/°C	25	30	35
<b>Coefficiente correlación</b>	0.9986	0.9995	0.9991
<b>Ordenada Origen</b>	6.3	6.5	6.2
<b>Pendiente</b>	-1.007	-1.07	-1.03

### 3.2.5-4.- Etapa limitante de la velocidad de reacción

De acuerdo con la información previa que hay para este tipo de procesos, la reacción entre 5,5-dimetil-2,4-oxazolidinediona hipoclorito debe transcurrir a través de dos etapas: 1) formación de una N-cloramina y 2) descomposición de la N-cloramina, tal como se visualiza en el esquema siguiente:



El método experimental utilizado para el seguimiento de la reacción: medida de la absorbancia a 292 nm que se corresponde a la banda de absorción del hipoclorito permite calcular una constante de velocidad  $k_{obs}$

A partir de esta pseudo constante de velocidad puede calcularse  $k_r$  mediante la ecuación establecida anteriormente:

$$k_{\text{obs}} = k_r [\text{55DMDO}] [\text{H}^+]$$

los resultados experimentales muestran que la reacción es de orden una con respecto a la concentración de 55DMDO por lo que  $k_r$  solo puede identificarse con  $k_1$  dado que esta debe ser una constante de orden uno con respecto a la concentración de hipoclorito y de orden uno con respecto a la concentración de 55DMDO, mientras que la constante  $k_2$  es de orden uno con respecto a la concentración de hipoclorito, pero es independiente de la concentración de 55DMDO.

De acuerdo con lo anterior el proceso que se sigue cuando se estudia la desaparición de la banda del hipoclorito en el intervalo de pH 9-11 es el proceso de formación de la N-cloramina.

Sin embargo el estudio detallado del espectro de la mezcla de reacción mostrada en la Figura 3.2.5-2, no presenta la típica banda de absorción característica de las N-cloraminas que suele presentarse a una longitud de onda de  $\lambda = 250$  nm, lo cual lleva a pensar que la velocidad de descomposición  $k_2$  es mucho mayor que la velocidad de formación de N-cloramina  $k_1$  y por esa razón en el espectro de la mezcla de reacción no se ve la banda correspondiente a la N-cloramina.

Con el fin de comprobar esta hipótesis se planteó modificar el procedimiento estudio cinético, para lo cual se puso a punto un procedimiento yodometrico que permitía determinar en todo momento la concentración de cloro positivo presente en el medio de reacción.

### **Método yodometrico para el seguimiento de la reacción**

Con el fin de poder estudiar la reacción mediante valoraciones yodometricas del cloro positivo, se preparaban 50 ml de la mezcla de reacción, para lo cual se pipeteaban las cantidades adecuadas de las disoluciones de partida de los reactivos para lograr que las concentraciones en la mezcla de reacción fueran:  $[\text{55DMDO}] = 0.01$  M,  $[\text{ClONa}] = 0.001$  M,  $[\text{Tampón bórico}] = 0.33$  M

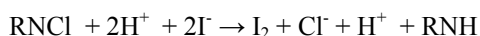
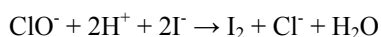
El erlenmeyer con tampón esmerilado en el cual se va a llevar a cabo la reacción se introduce en un baño termostático a 25°, con toda mezcla de reacción menos el hipoclorito sódico, transcurrido un cierto tiempo y una vez alcanzado el equilibrio térmico, se añade la disolución de hipoclorito y se pone en marcha el cronometro. Una vez iniciada la reacción, cada cierto tiempo se extraen alícuotas de 5ml, a las que se le añade, 5ml de disolución de 10% de ácido clorhídrico (Merck de calidad p.a.), 1 ml de yoduro potásico 0.12M y unas gotas de disolución de almidón. Esta alícuota se valoraba con una disolución de tiosulfato potásico 0.001 M, que se

## Cloración de la 5,5-dimetiloxazolidina-2,4-diona

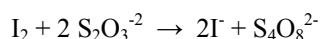
---

prepara a partir de una disolución de tiosulfato 0.0998M, previamente valorada con yodato potásico.

En medio ácido las reacciones que tienen lugar son:



El cloro positivo del hipoclorito y de la N-cloramina reacciona con el yoduro en medio ácido para dar yodo y la concentración de yodo liberado en estas reacciones de determinaba valorándolo con una disolución de tiosulfato de concentración conocida.



Si a distintos tiempos de reacción se extraen alícuotas del sistema de reacción y se determina la cantidad de cloro positivo presente, pueden producirse dos situaciones deferentes:

- que la concentración de cloro activo sea constante y no varíe con el tiempo, en cuyo caso lo que sucede en el medio de reacción es que desaparece el hipoclorito por que reacciona para dar la N-cloramina y esta es estable y no se descompone, siendo la constante de formación de N-cloramina  $k_1$  mucho mayor que la constante de descomposición  $k_2$  ( $k_1 \gg k_2$ ).
- que la concentración de cloro activo disminuya con el tiempo. esto nos indica que a medida que se va formando la N-cloramina se esta produciendo también la etapa de descomposición de la misma, ( $k_1 \leq k_2$ ).

Cuando la reacción se sigue mediante el procedimiento yodometrico, los datos experimentales son,  $V_t$ , volumen de tiosulfato gastado cuando ha transcurrido un tiempo  $t$  de reacción, y la ecuación integrada de orden uno puede expresarse de la siguiente forma:

$$\ln(V_t - V_\infty) = \ln(V_0 - V_\infty) - k_{\text{val}} t$$

en donde  $V_0$  y  $V_\infty$ , son respectivamente, los volúmenes de tiosulfato consumidos a  $t=0$ ,  $t=\text{infinito}$  y  $k_{\text{val}}$  la constante cinética de pseudo orden uno obtenida mediante el procedimiento yodometrico.

Cuando la N-cloramina formada se descompone, el volumen infinito debe ser  $V_{\infty}=0$ , dado que en el medio de reacción no queda ninguna especie química con cloro positivo, en estas condiciones la ecuación de velocidad se reduce a:

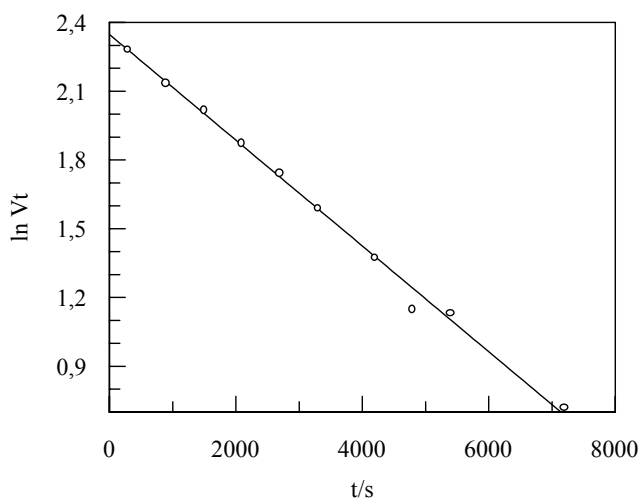
$$\ln V_t = \ln V_0 - k_{\text{val}} t$$

y si los datos experimentales siguen una cinética de orden uno, la representación de  $\ln V_t$  frente al tiempo debe ser una línea recta a partir de cuya pendiente se calcula la constante cinética  $k_{\text{val}}$ .

En la Tabla 3.2.5-9, se reseñan los resultados obtenidos en dos experiencias en las cuales la misma reacción se estudiaba usando las dos técnicas experimentales indicadas anteriormente, yodometría y espectrofotometría.

<b>Tabla 3.2.5-9.- Comparación de los resultados obtenidos por yodometría y espectrofotometría</b> [55DMDO]=0.01M, [NaOCl]=0.001M, [T. Bórico50%]=0.33M, a pH= 9.28		
<b>t/seg</b>	<b>Vt/ml</b>	<b>At</b>
300	9.80	0.380
900	8.45	0.348
1500	7.50	0.321
2100	6.50	0.292
2700	5.70	0.265
3300	4.90	0.249
4200	3.95	0.224
4800	3.15	0.209
5400	3.10	0.200
7200	2.05	0.172
<b>Método espectrofotométrico: <math>k_{\text{obs}}=2.62 \cdot 10^{-4} \text{s}^{-1}</math></b>		
<b>Método yodométrico: <math>k_{\text{val}}=2.27 \cdot 10^{-4} \text{s}^{-1}</math></b>		

En la Figura 3.2.5-10 se muestra los resultados obtenidos en una de las experiencias yodométricas realizadas (la resumida en la tabla 3.2.5-9) y puede comprobarse el buen ajuste de los resultados a la ecuación integrada de orden uno.



**Figura 3.2.5-10.-** Ajuste de los resultados de una yodometría a la ecuación integrada de orden uno.

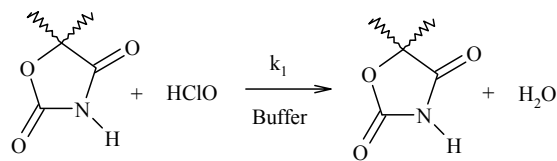
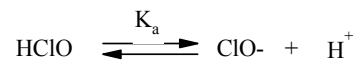
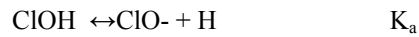
Los resultados resumidos en la Tabla 3.2.5-9, muestran que las constantes  $k_{obs}$  y  $k_{val}$  son prácticamente idénticas, es decir que la velocidad global de desaparición del cloro positivo es prácticamente idéntica que la velocidad de desaparición del hipoclorito, lo cual quiere decir, que el proceso lento y por tanto limitante de la velocidad de reacción es la etapa de formación de N-cloramina, mientras que la N-cloramina se descompone inmediatamente después de formarse.

### 3.2.5-5.- Mecanismo de formación de la N-Cloramina

Teniendo en cuenta la información existente para los proceso de cloración de compuestos nitrogenados con hipoclorito, es de aceptación general el hecho de que la especie clorante debe ser el ácido hipocloroso; por lo que, al mezclar los reactivos: hipoclorito sódico y 5,5-dimetil-2,4-oxazolidinediona, en un medio tamponado por una disolución de ácido bórico/hidróxido sódico, deben producirse los siguientes dos procesos:

- a) un proceso de protonación del hipoclorito mas o menos desplazado hacia la formación del ácido hipocloroso, según cual sea el pH del medio
- b) la reacción de cloración de 5,5-dimetil-2,4-oxazolidinediona, con ácido hipocloroso.





velocidad de desaparición del ClOH, vendrá dado por la ecuación:

$$v_1 = -\frac{d[\text{ClOH}]}{dt} = k_1 * [\text{RNH}] * [\text{ClOH}]$$

teniendo en cuenta el proceso de disociación del ácido hipocloroso y realizando un balance de materia, se puede obtener una expresión para la concentración de la especie ClOH en función de la concentración total de cloro y del pH del medio:

$$[\text{Cl}_{\text{total}}] = [\text{ClO}^-] + [\text{ClOH}]$$

$$K_1 = \frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{ClOH}]} * \frac{\gamma_{\text{ClO}^-}}{\gamma_{\text{ClOH}}} * a_{\text{H}^+}$$

$$K_1 \frac{\gamma_{\text{ClOH}}}{\gamma_{\text{ClO}^-}} = \frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{ClOH}]} * a_{\text{H}^+} = K_1 * K_{\gamma 1}$$

$$[\text{ClOH}] = \frac{[\text{Cl}_T] * a_{\text{H}^+}}{\left( K_1 K_{\gamma 1} + a_{\text{H}^+} \right)}$$

sustituyendo la concentración de ClOH en la ecuación de velocidad, se obtiene

$$v_1 = -\frac{d[\text{ClOH}]}{dt} = k_1 * [\text{Cl}_T] * [\text{RNH}] * \left( \frac{a_{\text{H}^+}}{K_1 K_{\gamma 1} + a_{\text{H}^+}} \right)$$

$$v_1 = -\frac{d[\text{ClOH}]}{dt} = k_{obs} * [\text{Cl}_T]$$

$$k_{obs} = k_1 * [\text{RNH}] * \left( \frac{a_{\text{H}^+}}{K_1 K_{\gamma 1} + a_{\text{H}^+}} \right)$$

El valor de la constante de disociación del ácido hipocloroso, dado por la bibliografía es de:

$$K_a = 2.95 * 10^{-8} \quad pK_a = 7,53$$

teniendo en cuenta este valor, en el intervalo de pH 9-11, se cumple que :

$$[\text{H}^+] < K_a$$

por lo que:

$$k_{obs} = k_1 * [\text{RNH}] * \left( \frac{a_{\text{H}^+}}{K_1 K_{\gamma 1}} \right)$$

$$\log k_{obs} = \log k_1 + \log [\text{RNH}] + \log a_{\text{H}^+} - \log K_1 K_{\gamma 1}$$

$$\log k_{obs} = \log k_1 + \log [\text{RNH}] - \text{pH} - \log K_1 K_{\gamma 1}$$

El mecanismo de reacción propuesto conduce a una ecuación de velocidad que justifica el orden uno obtenido con respecto a la concentración de 55DMDO y justifica también la dependencia lineal entre el log  $k_{obs}$  y el pH, , con pendiente  $p=-1$  que se deduce de la ecuación anterior.

El ajuste de los datos experimentales a esta ecuación permite calcular el valor de la constante de velocidad  $k_1$  que es la constante de velocidad de la reacción entre una molécula de 55DMDO y otra de ClOH,

Si se utilizan los resultados experimentales obtenidos a  $\text{pH} > 9.2$  se puede calcular el siguiente valor para la constante  $k_1$ :

$$k_1 = 1.26 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Desviación estandar=0.14

En la figura 3.2.5-11 se representan los resultados experimentales obtenidos en este trabajo, junto con los valores calculados a partir de la ecuación deducida para el mecanismo utilizando para  $k_1$  el valor anteriormente calculado.

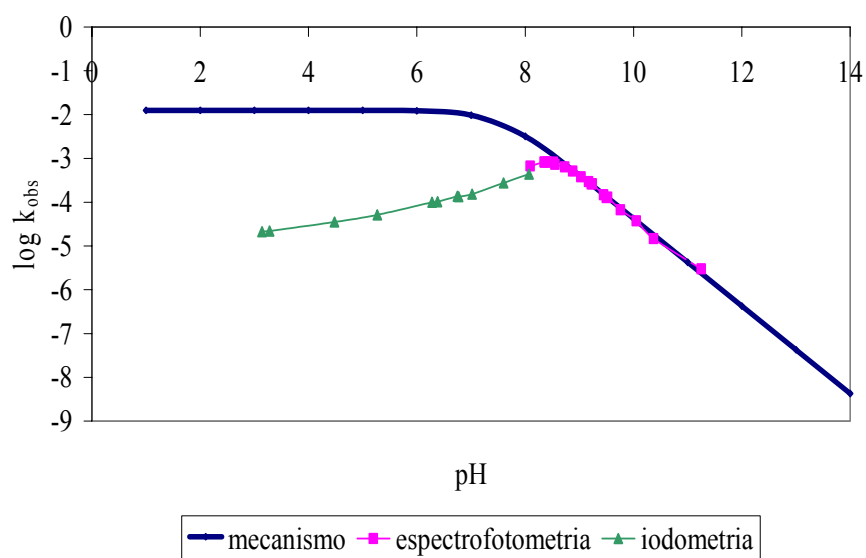
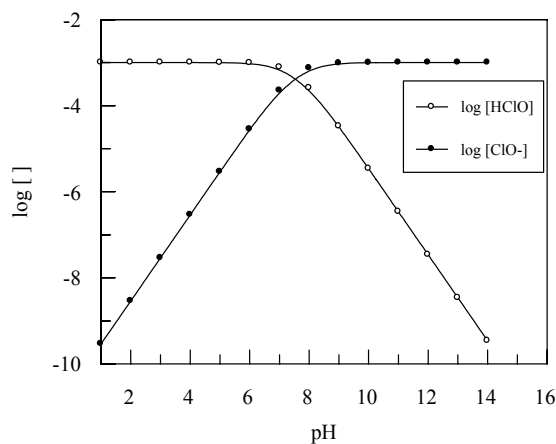


Figura 3.2.5-11 Variación de la constante de velocidad con el pH

### 3.2.5-6.- Estudio cinético de la reacción a pH menor de pH=9

Cuando se estudia la reacción a pH <9, se observan dos hechos diferentes:

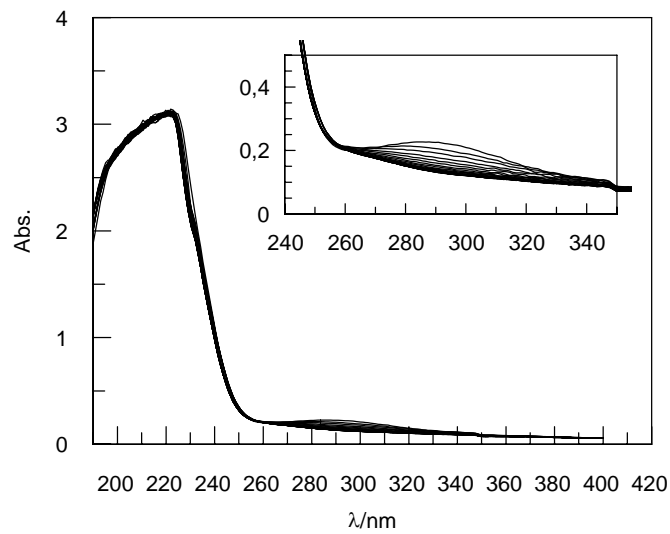
- 1) por una parte en la Figura 3.2.5-6, puede comprobarse que para pH<9, se produce una desviación de la linealidad, la constante de velocidad obtenida es menor que la que previsiblemente debería obtenerse si se cumple el mecanismo propuesto, dado que de la Figura 3.2.5-12, se deduce que el  $\lg[\text{ClOH}]$  aumenta linealmente hasta un pH próximo a 8, para valores menores de pH=8 el  $\lg[\text{ClOH}]$  sigue aumentando al disminuir el pH pero se produce una desviación a la linealidad y para pH menores de pH=6.5, el  $\lg[\text{ClOH}]$  se mantiene constante hasta que empieza a tener importancia el equilibrio de formación del  $\text{Cl}_2$ .
- 2) por otra parte se observa que el intervalo de variación de la absorbancia durante la reacción a pH<9 es menor que la variación que tiene a pH>9; esta variación es prácticamente constante en el intervalo de pH 9-11. Estos resultados experimentales están en contradicción con lo que se deduce del valor de la constante de disociación del ácido hipocloroso, ya que la disminución de la absorbancia debida al hipoclorito, empezara ser importante a pH< 8, por que en estas condiciones el equilibrio se desplaza hacia la formación de  $\text{ClOH}$ , el cual presenta un coeficiente de absorptividad molar menor que el de la especie  $\text{ClO}^-$ .



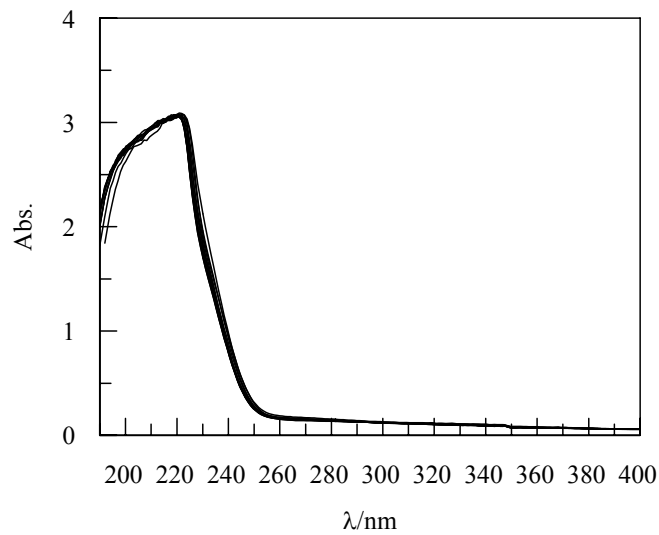
**Figura 3.2.5-12.** Variación de  $\lg [\text{ClOH}]$  frente al pH para una disolución de hipoclorito sódico 0.001M a T=25°C.

La disminución del intervalo de absorbancia durante el proceso de reacción que se indica en el párrafo 2), es tan marcada a pH<7 que el seguimiento de la

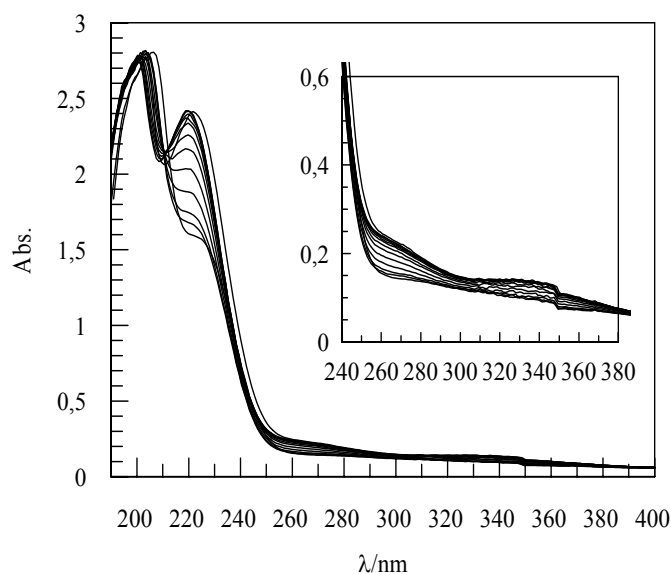
reacción mediante medidas de la absorbancia a la longitud de onda de 292 nm, no resulta viable, por esta razón para poder estudiar el proceso de reacción a  $\text{pH} < 7$  se utilizo el método yodometrico que fue descrito en uno de los apartados anteriores.



**Figura 3.2.5-13.**-Espectro de la mezcla de reacción de  $[\text{55DMDO}] = 0.01 \text{ M}$   $[\text{NaOCl}] = 0.001 \text{ M}$  y  $[\text{Tampón Bórico}] = 0.33 \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 8.35$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $t = 5 \text{ min}$



**Figura 3.2.5-14.**-Espectro de la mezcla de reacción de [55DMDO]=0.01 M [NaOCl]=0.001 M y [Tampón Bórico]=0.33 M, pH=6.7, T=25°C, ΔT=20 min.



**Figura 3.2.5-15.**-Espectro de la mezcla de reacción de [55DMDO]=0.01 M [NaOCl]=0.001 M y [Tampón Bórico]=0.33 M, pH=2.53, T=25°C, Δt=20 min.

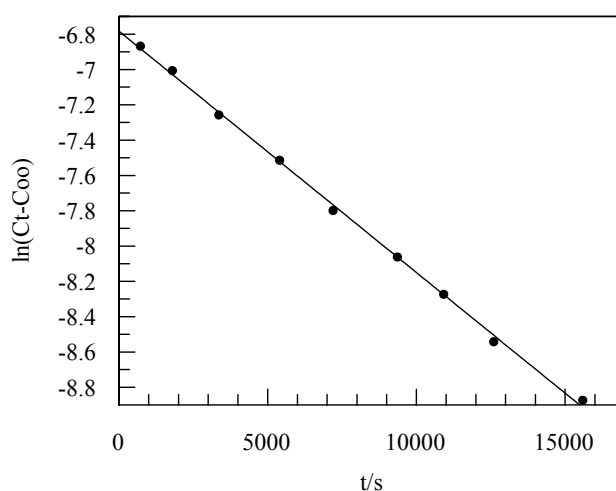
#### Calculo de la contante de velocidad ( $k_{val}$ ) a pH <8

La utilización del método yodometrico para el seguimiento de la reacción permite calcular el valor de  $k_{val}$ , por ajuste de los datos experimentales a la ecuación integrada de orden uno:

$$\ln V_t = \ln V_0 - k_{val} t$$

y dado que la yodometria mide todo el cloro positivo presente en el medio de reacción la constante de velocidad,  $k_{val}$ , engloba los etapas de reacción: formación y descomposición de la N-cloramina.

En la Figura 3.5.16, se muestra el buen ajuste de los datos yodometrico a la ecuación integrada de orden uno y a partir del la pendiente de estas representaciones se calcula la constante de velocidad experimental  $k_{val}$



**Figura 3.2.5-16.-** Ajuste de los resultados yodometricos a la ecuación integrada de orden uno pH=6.75 T.Fosfato 0.33M; 0.001M NaOCl; 0.01M DMDO.

#### **Influencia de la concentración de 5,5-dimetil-2,4-oxazolidinedione (pH≈6.7)**

La influencia de la concentración inicial de 5,5-dimetil-2,4-oxazolidinedione sobre la constante de velocidad observada se ha determinado variando la concentración inicial de 5,5-dimetil-2,4-oxazolidinedione, manteniendo constantes la concentración iniciales de hipoclorito sódico y el pH del medio. Las concentraciones de 55DMDO se han mantenido siempre en exceso con respecto a la del hipoclorito para que en todos los casos se pueda aplicar la aproximación de aislamiento

Se ha comprobado que para el rango de concentraciones utilizadas, los datos volumen de tiosulfato/tiempo se ajustan a la ecuación cinética de primer orden y los resultados obtenidos, que se resumen en la Tabla 3.2.5-10, muestran que la constante de velocidad ( $k_{val}$ ), se mantiene prácticamente constante aunque se varíe la concentración de 55DMDO.

Los resultados experimentales deberían seguir una ecuación del tipo:

$$k_{val} = k_r [55DMDO]^m$$

por lo que el ajuste los datos a esta ecuación permite determinar que  $m=0$ , por lo que la reacción es de orden cero con la concentración de 55DMDO.

**Tabla 3.2.5-10-** Influencia de la concentración de 55DMDO  
 $[\text{NaOCl}]=0.001\text{M}$ ,  $[\text{Tampón fosfato}]=0.33\text{M}$ ,  $T=25^\circ\text{C}$

$[\text{55DMDO}]/\text{M}$	$k_{\text{obs}}/10^{-4}\text{s}^{-1}$	pH
0.010	1,340	6.77
0.014	1,345	6.74
0.020	1,292	6.73
0.026	1,321	6.71
0.030	1,283	6.71

Este resultado permite establecer que las pseudo constantes experimentales de orden uno,  $k_{\text{val}}$ , que se determinan por valoración al estudiar la reacción a  $\text{pH}<8$  se corresponden con la constante cinética de descomposición de la N-Cloramina dado que según el esquema de reacción planteado, este proceso es independiente de la concentración inicial de 55DMDO y solo depende de la concentración de N-cloramina que será igual a la concentración inicial de hipoclorito, por lo que:

$$k_{\text{val}} = k_r = k_2$$

#### Influencia de la fuerza iónica ( $\text{pH}\approx 6.7$ ).

Se ha realizado un estudio de la influencia de la fuerza ionica sobre la conatante de velocidad, utilizando  $\text{ClO}_4\text{Na}$  como electrolito inerte. Como puede observarse en la Tabla 3.2.5-11 no existe una influencia apreciable de dicho electrolito sobre la velocidad de reacción

**Tabla 3.2.5-11.-** Influencia de la fuerza ionica sobre la constante de velocidad  $[\text{NaOCl}]=0.001\text{M}$ ,  $[\text{Tampón Fosfato}]=0.33\text{M}$ ,  $T=25^\circ\text{C}$

$k_{\text{obs}}10^{-4}\text{s}^{-1}$	$\log k_{\text{obs}}$	$I^{1/2}$	pH
1,3397	-3,873	0.8246	7.01
1,349	-3,870	0.9592	6.77
1,1588	-3,936	1,1313	6.77
1,4997	-3,824	1,2329	7.25
1,3032	-3,885	1,3711	7.25
1,5311	-3,815	0.8246	6.7

#### Influencia del pH sobre la velocidad de descomposición de N-cloramina ( $3.0 < \text{pH} < 8.0$ )

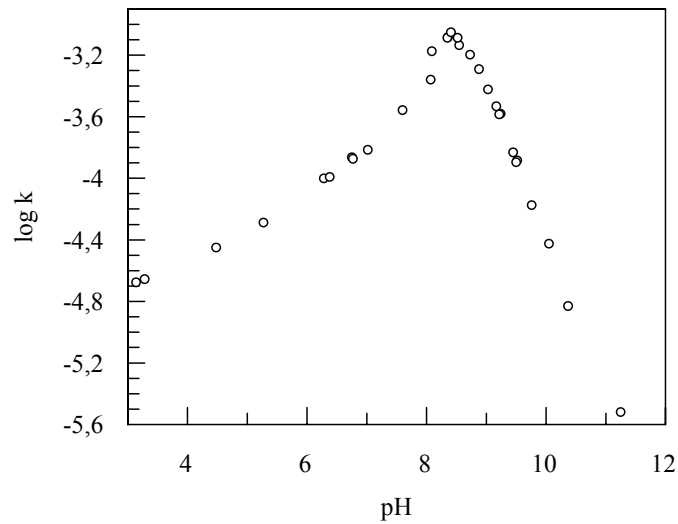


Se ha realizado un estudio de la influencia del pH sobre la constante de velocidad de la reacción utilizando distintas disoluciones reguladoras de fosfato ( $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$ ) para alcanzar el pH deseado. Al modificar la composición de la disolución reguladora se variaba el pH del medio de reacción pudiendo así, con distintas mezclas, estudiar la reacción en el intervalo de pH 3.0 - 8,0.

Se ha comprobado, que en todo este intervalo de pH, la reacción es de orden uno con respecto a la concentración de N-cloramina. En la Tabla 3.2.5-12 se resumen los resultados obtenidos y tal como se observa en la Figura 3.2.5-17 la constante de velocidad disminuye a medida que disminuye el pH del medio

**Tabla 3.2.5-12.-** Influencia del pH,  $[\text{55DMDO}] = 0.01$  M,  $[\text{NaOCl}] = 0.001$  M,  $[\text{Tampón. fosfato}] = 0.33$  M, más cantidades pequeñas de NaOH 0.1M o ClH 0.1 M, añadido al tampón para alcanzar el pH deseado en el medio de reacción

pH	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$	log $k_{\text{obs}}$
8,07	0,0004380	-3,359
7,60	0,0002772	-3,557
7,02	0,0001530	-3,815
6,77	0,0001340	-3,873
6,75	0,0001368	-3,864
6,38	0,0001021	-3,991
6,28	0,0000998	-4,001
5,27	0,0000516	-4,288
4,48	0,0000354	-4,451
3,28	0,0000221	-4,656
3,14	0,0000211	-4,676



**Figura 3.2.5-17.-** Variación de la pseudo contante experimental de orden uno con el pH

**Influencia de la temperatura sobre la velocidad de descomposición de N-cloramina.**

Con el fin de calcular los parámetros de activación de la reacción, se ha estudiado la influencia de la temperatura sobre la constante de velocidad. En la tabla 3.2.5-13 se resumen los resultados obtenidos en experiencias realizadas a un pH próximo a 6.7 y en el intervalo de temperaturas 20-40°C.

**Tabla 3.2.5-13.-** Influencia de la temperatura  
 [55DMDO]=0.01M, [NaOCl]=0.001M, [Tampón. fosfato]=0.33M

$k/10^{-4}s^{-1}$	T/°C	pH
1.532	20	6.67
2.579	25	6.72
4.221	30	6.65
6.438	35	6.73
10.23	40	6.72

Los valores de las constantes de velocidad cumplen la ecuación de Arrhenius como se puede observar en la Figura 3.2.5-18 y la ecuación derivada de la teoría de velocidades absolutas, Figura 3.2.5-19, calculándose por ajuste de los datos a estas ecuaciones, los valores de los parámetros de activación.

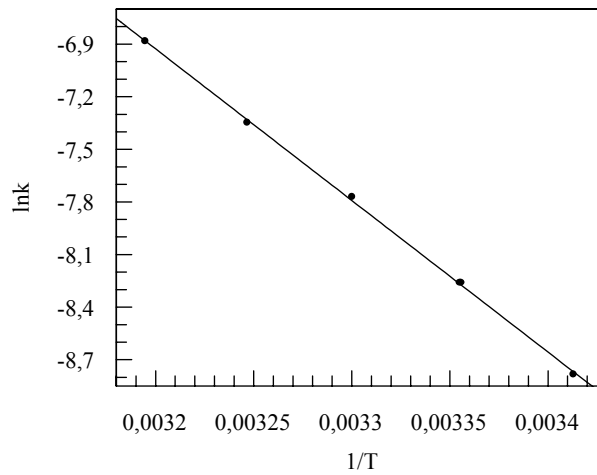


Figura 3.2.5-18.- Ajuste de los datos a la ecuación de Arrhenius

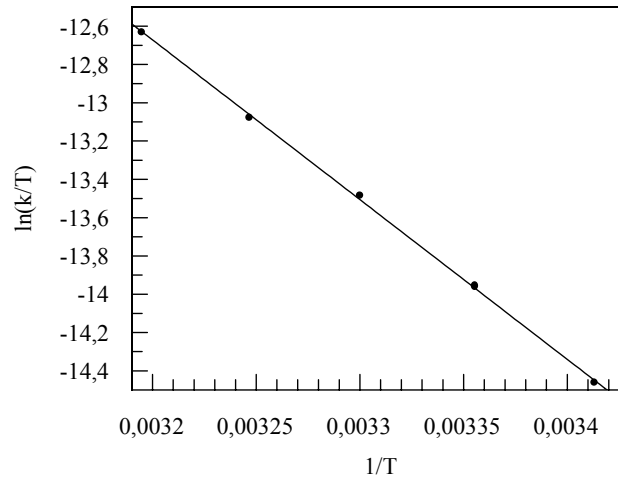


Figura 3.2.5-19.- Ajuste de los datos a la ecuación derivada de la teoría del complejo activado

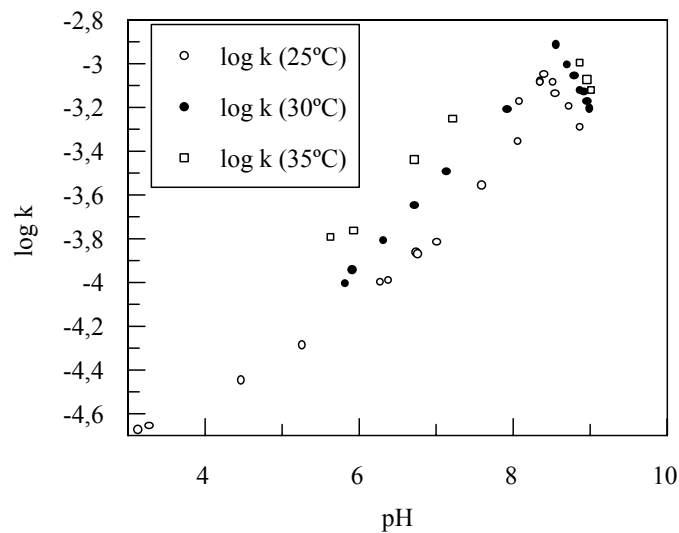
Cloración de la 5,5-dimetiloxazolidina-2,4-diona

Se obtuvieron los siguientes valores:  $E_a=71.9\text{kJ/mol K}$ ;  $A=7.96$ ;  $\Delta S^\ddagger=-80.91\text{ J/mol K}$ ;  $\Delta H^\ddagger=69.37\text{ kJ/mol K}$

Para comprobar si en el intervalo de pH 3 - 9, los parámetros de activación se mantienen constantes, se estudio la reacción a 30 y 35°C, manteniendo constantes las concentraciones de reactivos y variando el pH del medio. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 3.2.5-14, observándose un comportamiento similar al obtenido a  $T=25^\circ\text{C}$ , tal como se puede observar en la figura 3.2.5-20.

**Tabla 3.2.5-14.-** Influencia del pH a 25, 30 y 35°C  $55\text{DMDO}] = 0.01\text{ M}$ ,  $[\text{NaOCl}] = 0.001\text{ M}$ ,  $[\text{Tampón fosfato}] = 0.33\text{M}$ , más pequeñas cantidades de  $\text{NaOH } 0.1\text{ M}$  o  $\text{ClH } 0.1\text{ M}$ , añadido al tampón para alcanzar el pH deseado en el medio de reacción

k(25°)		k(30°)		k(35°)	
pH	k/s-1(25°C)	pH	k/s-1 (30°C)	pH	k/s-1(35°C)
8,88	0,0005110	6,73	0,0002234	6,73	0,0003618
8,73	0,0006366	7,93	0,0006161	7,22	0,0005540
8,55	0,0007308	7,14	0,0003175	5,94	0,0001712
8,36	0,0008269	6,32	0,0001557	5,64	0,0001603
8,52	0,0008176	5,83	0,0000988	9,02	0,0007515
8,09	0,0006694	5,92	0,0001133	8,97	0,0008417
8,35	0,0008188	9,00	0,0006211	8,88	0,0009973
6,75	0,0001368	8,97	0,0006697		
7,02	0,0001530	8,93	0,0007372		
5,27	0,0000516	8,88	0,0007546		
6,28	0,0000998	8,80	0,0008758		
6,38	0,0001021	8,71	0,0009854		
7,60	0,0002772	8,57	0,0012194		
8,07	0,0004380				
3,14	0,0000211				
6,77	0,0001340				
4,48	0,0000354				
3,28	0,0000221				
8,41	0,0008887				



**Figura 3.2.5-20.-** Influencia del pH sobre la velocidad de reacción a 25, 30 y 35°C

#### Comentario final.

Se ha realizado el estudio cinético de la reacción de 5,5-dimetil-2,4-oxazolidinediona, con hipoclorito, utilizando un método espectrofotométrico convencional.

El estudio pone de manifiesto la existencia de dos procesos consecutivos de reacción, un proceso de formación de una N-cloramina y su posterior descomposición:



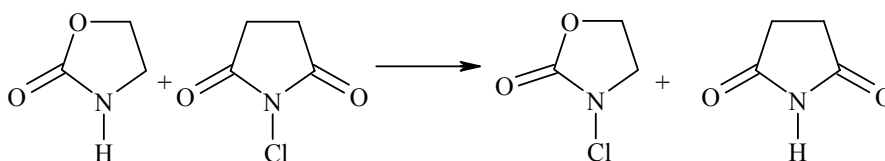
A pH mayor de 8 el método experimental permite estudiar el proceso de formación de la N-cloramina, mientras que a pH menores 8 el método experimental utilizado para el estudio del proceso de reacción solo permite estudiar el proceso de descomposición de la N-cloramina.

De acuerdo con la información bibliográfica se propone como etapa determinante del proceso de formación de la N-cloramina, la reacción entre la 5,5-dimetil-2,4-oxazolidinediona, y el ácido hipocloroso

---

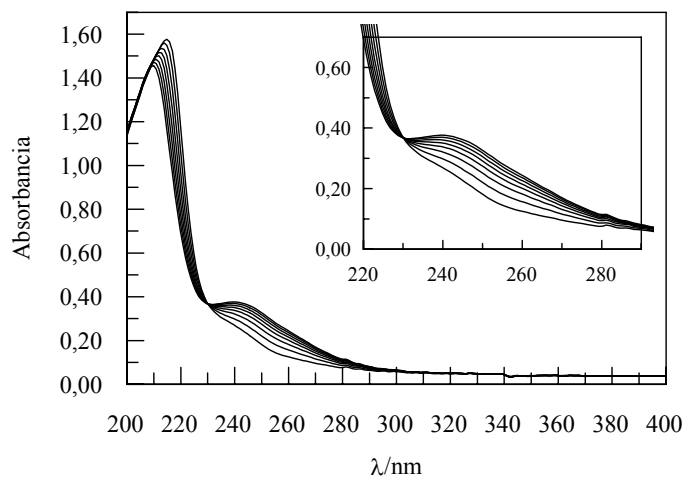
### 3.3 CLORACIÓN DE LA 2-OXAZOLIDONA CON OTROS AGENTES CLORANTES.

#### 3.3.1 CLORACIÓN CON N-Cl-SUCCINIMIDA



#### Selección de la longitud de onda de trabajo.

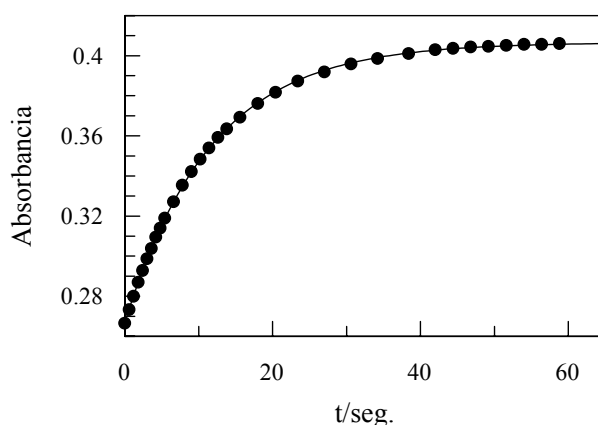
La longitud de onda de trabajo adecuada se elige realizando un espectro de la mezcla de reacción. Como se puede observar en el espectro de la Figura 3.3.1.1, aparece una banda a 250 nm, correspondiente a la N-Cl-Oxazolidona, comprobándose que los demás reactivos no absorben apreciablemente a esa longitud de onda, por lo que ésta será adecuada para el seguimiento de la reacción.



**Figura 3.2.4.7.** Espectro de la mezcla de la reacción con NCS. Concentración de  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  de NCS,  $2 \times 10^{-2} \text{M}$  de 2-oxazolidona, a  $\text{pH}=6.30$  y  $T=25^\circ\text{C}$ .

### Orden de reacción.

Se encuentra un buen ajuste a la ecuación integrada de orden uno, tal y como se observa en la Figura 3.3.1.2.



**Figura 3.3.1.2.** Ajuste de los datos experimentales a la ecuación integrada de orden uno. Concentraciones de  $2 \times 10^{-2} \text{M}$  de 2-oxazolidona,  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  de NCS, pH igual a 6.30 y  $T=25^\circ\text{C}$ .

Una vez que se establece el orden de la reacción, se procede a evaluar la influencia que sobre la velocidad de reacción tienen las concentraciones de los demás reactivos y otros parámetros tales como la temperatura, fuerza iónica y la naturaleza y concentración del regulador. A continuación se exponen los resultados obtenidos a partir de dicho estudio.

Se ha comprobado que no existe influencia, al menos apreciable, de la concentración de NCS sobre la constante de velocidad de la reacción, como era de esperar, dado que es el reactivo en defecto.

Se comprueba además que no existe influencia ni de la concentración ni de la naturaleza de la disolución reguladora utilizada, por lo que se puede descartar el fenómeno de catálisis por reguladores.

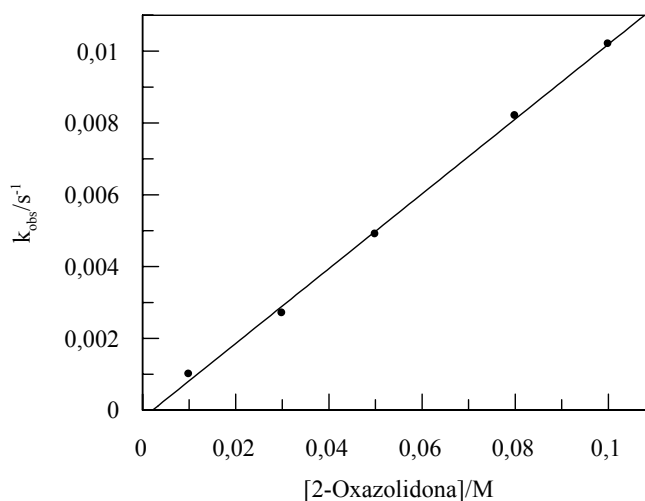
### Influencia de la concentración de 2-oxazolidona.

Se estudia el efecto de la concentración de 2-oxazolidona sobre la constante de velocidad observada variando la concentración de 2-oxazolidona entre 0,01 M y 0,05 M. La temperatura se mantiene constante en todos los casos a  $25^\circ\text{C}$ , la concentración de NCS igual a  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  en un medio regulado a  $\text{pH}= 6.30$ .



**Tabla 3.3.1.1.** Valores de las constantes de velocidad obtenidas para las distintas concentraciones de 2-oxazolidona. Concentración de  $1.10^{-3}$  M de NCS, pH igual a 6.30 y  $T=25$  °C.

[2-Oxazolidona] /M	$10^3 k/s^{-1}$
0.01	$1.0 \pm 0.2$
0.03	$2.7 \pm 0.2$
0.05	$4.9 \pm 0.1$
0.08	$8.2 \pm 0.1$
0.10	$10.2 \pm 0.3$



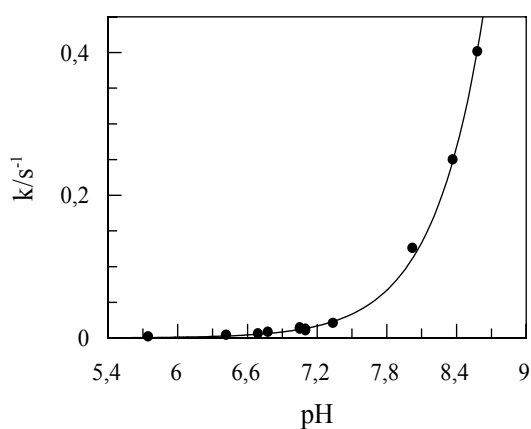
**Figura 3.3.1.3.** Influencia de la concentración de 2-oxazolidona sobre la constante de velocidad observada. Concentración de  $1.10^{-3}$  M de NCS, a pH= 6.30 y  $T= 25$  °C.

Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 3.3.1.1, apreciándose el aumento de la constante de velocidad con el aumento de la concentración de 2-oxazolidona.

En la Figura 3.3.1.3 se muestra el ajuste realizado, obteniéndose un valor de la ordenada en el origen compatible con cero  $(-2.2 \pm 1.7) \times 10^{-4}$  y un valor de la pendiente igual a  $(0.104 \pm 0.003)$  ( $r=0.999$ ).

### Influencia del pH.

Se ha estudiado la influencia del pH sobre la constante de velocidad observada en un intervalo de pH comprendido entre 5.75 y 8.58. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3.3.1.4, donde se puede observar que se produce un aumento de la constante de velocidad al aumentar el pH del medio.



**Figura 3.3.1.4.** Variación de la constante de velocidad experimental con el pH el medio. Concentración de  $2 \times 10^{-2} \text{M}$  de 2-oxazolidona,  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  de NCS,  $T=25^\circ\text{C}$ .

Los datos representados en la figura 3.3.1.4, se muestran en la tabla 3.3.1.2

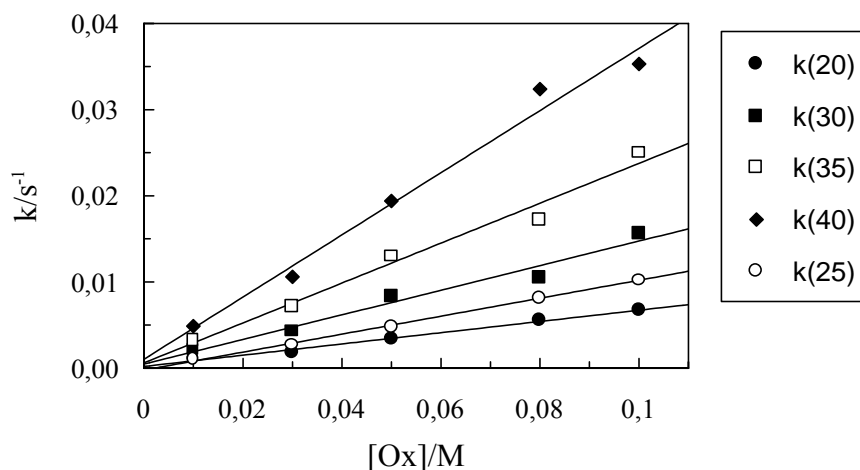
<b>Tabla 3.3.1.2.</b> Valores de la constante de velocidad a diferentes valores de pH. Concentración de $2 \times 10^{-2} \text{M}$ de 2-oxazolidona, $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de NCS, $T=25^\circ\text{C}$ .	
$10^2 k/s^{-1}$	pH
0.12±0.02	5.75
0.29±0.07	6.42
0.5±0.1	6.69
0.83±0.05	6.78
1.28±0.02	7.06
1.1±0.3	7.10
2.0±0.4	7.34
12.5±0.9	8.03
25.0±0.1	8.37
40.0±0.3	8.58

### Influencia de la temperatura

Se ha realizado un estudio de la influencia de la temperatura sobre la constante de velocidad para la reacción con NCS. Con este propósito se estudia la influencia de la concentración de 2-oxazolidona a cinco valores de temperatura: 15, 20, 25, 30, 35 y 40°C manteniendo constantes las concentraciones de regulador, NCS y fuerza iónica. Los valores obtenidos se resumen en la Tabla 3.3.1.3 y el ajuste de los datos experimentales obtenidos de constante de velocidad frente a la concentración de 2-oxazolidona a las diferentes temperaturas estudiadas se puede observar en la Figura 3.3.1.5.

**Tabla 3.3.1.3.** Valores de la constante de velocidad observada a distintas concentraciones de 2-oxazolidona y diferentes temperaturas.

[Oxa] /M	$10^3 k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$ (20°C)	$10^3 k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$ (25°C)	$10^3 k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$ (30°C)	$10^3 k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$ (35°C)	$10^3 k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$ (40°C)
0.01	1.1±0.3	1.0±0.2	2.2±0.3	3.2±0.3	4.9±0.2
0.03	1.8±0.3	2.7±0.2	4.3±0.5	7.2±0.4	10.6±0.1
0.05	3.4±0.1	4.9±0.1	8.4±0.7	13.0±0.1	19.4±0.3
0.08	5.6±0.2	8.2±0.1	10.5±0.1	17.2±0.2	32.4±0.3
0.10	6.72±0.02	10.2±0.3	15.6±0.1	25.0±0.2	35.3±0.2



**Figura 3.3.1.5** Variación de la constante de velocidad observada con la concentración de 2-oxazolidona a diferentes temperaturas. Concentración de  $1 \times 10^{-3}$  M de NCS, a pH igual a 6.30.

En la Tabla 3.3.1.4 se muestran los valores de la pendiente, ordenada en el origen y coeficientes de correlación obtenidos a partir de las regresiones lineales anteriores.

Temp.	20° C	25° C	30° C	35° C	40° C
Pend.	0.65±0.3	0.104±0.003	0.142±0.02	0.231±0.02	0.36±0.03
O. O./10 <sup>-2</sup>	20.3±0.2	22.4±0.2	48.0±0.1	62.0±0.1	103.0±0.2
r	0.9953	0.999	0.984	0.9894	0.9919

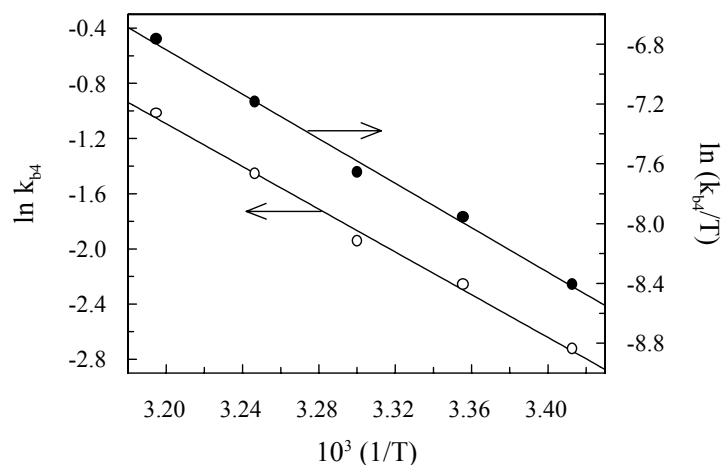
A partir de estos valores, podemos realizar el ajuste de los datos a la ecuación de Arrhenius y a la ecuación derivada de la teoría del estado de transición, calculándose así los parámetros de activación de la reacción en estudio, obteniéndose los siguientes parámetros de activación:

$$E_a = 64.3 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^\ddagger = 61.8 \text{ kJ/mol}$$

$$A = 1.9 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$$

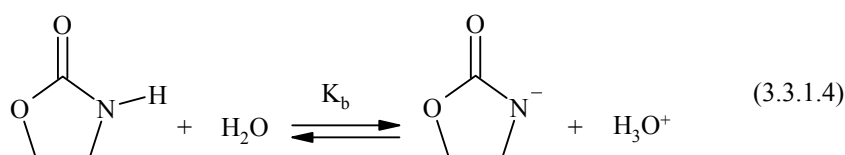
$$\Delta S^\ddagger = -56 \text{ J/mol K}$$



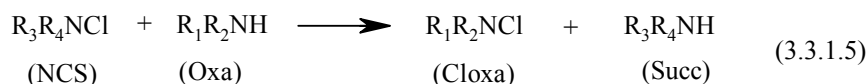
**Figura 3.3.1.6.** Ajuste de los datos experimentales a la ecuación de Arrhenius y a la ecuación derivada de la teoría del estado de transición para la reacción con NCS.

**Mecanismo de reacción.**

En las disoluciones de la 2-oxazolidona se establece un equilibrio ácido-base como el que se muestra en la ecuación (3.3.1.4).



Al mezclar las disoluciones de NCS y 2-oxazolidona, tiene lugar rápidamente la reacción objeto de estudio, que se puede representar mediante la ecuación (3.3.1.5).



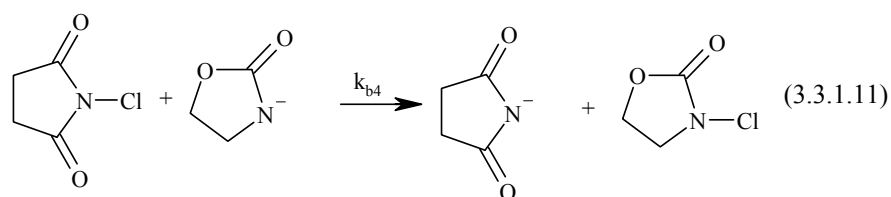
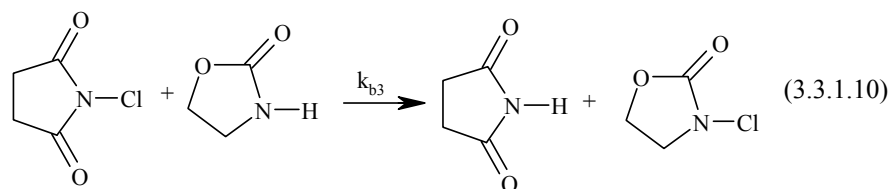
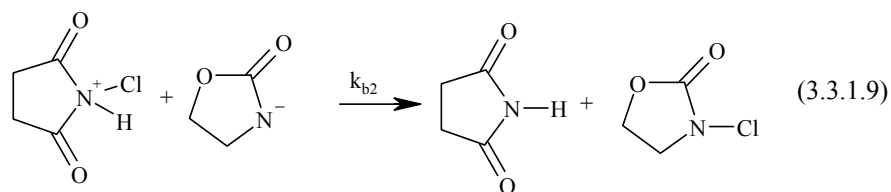
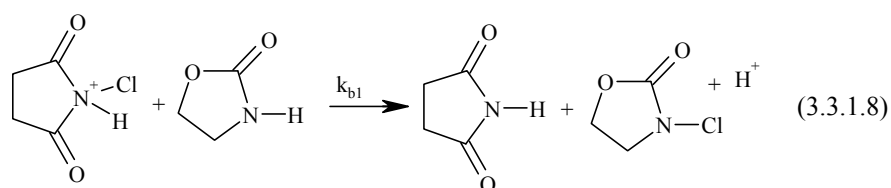
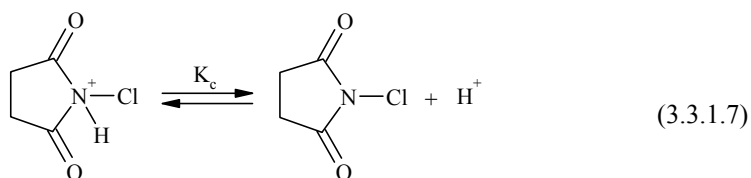
Se ha comprobado, experimentalmente que la reacción es de primer orden con respecto a las concentraciones de NCS y 2-oxazolidona, ecuación (3.3.1.6):

$$v = -\frac{d[\text{R}_3\text{R}_4\text{NCl}]}{dt} = \frac{d[\text{R}_1\text{R}_2\text{NCl}]}{dt} = k_r [\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}] \times [\text{R}_3\text{R}_4\text{NCl}] \quad (3.3.1.6)$$

Los resultados experimentales nos muestran que la reacción es de orden uno respecto a la concentración de 2-oxazolidona, que la constante de velocidad observada aumenta con el pH del medio, y que la velocidad de reacción no se ve afectada por la concentración de NCS. Además, se ha comprobado que la constante de velocidad no varía con la concentración ni con la naturaleza de la disolución reguladora.

Experimentalmente se ha observado que no existe una influencia, al menos apreciable, de la concentración de succinimida, por lo que se puede descartar la reversibilidad de las etapas lentas que son las que controlan la reacción.

Teniendo en cuenta todos estos resultados, así como la información bibliográfica disponible para este tipo de procesos, se puede plantear un mecanismo de reacción, tal y como se muestra en las ecuaciones (3.3.1.7-8):



A partir del mecanismo propuesto, se obtiene la siguiente ecuación de velocidad, medida como aparición de la N-cloro-2-oxazolidona ecuación (3.3.1.12)

$$\begin{aligned} v = & k_{b1} [R_1 R_2 NH_2^+] [R_3 R_4 NClH^+] + k_{b2} [R_1 R_2 NH] [R_3 R_4 NClH^+] + \\ & + k_{b3} [R_1 R_2 NH_2^+] [R_3 R_4 NCl] + k_{b4} [R_1 R_2 NH] [R_3 R_4 NCl] \end{aligned} \quad (3.3.1.12)$$

A partir de la ecuación (3.3.1.7) podemos relacionar  $R_3R_4NCIH^+$  y  $R_3R_4NCl$ , con la concentración de NCS total, que es la suma de las concentraciones de ambas especies. Teniendo en cuenta además que la concentración de 2-oxazolidona total,  $[Ox.]_T$ , es la suma de las concentraciones de  $R_1R_2NH$  y  $R_1R_2N^-$ , obtendremos una expresión para la constante de velocidad observada, tal y como se muestra en la ecuación (3.3.1.13).

$$k_{obs.} = \frac{\left( k_{b1} [H^+]^2 + (k_{b2} K_b + k_{b3} K_c) [H^+] + k_{b4} K_c K_b \right) [Ox.]_T}{\left( K_3 + [H^+] \right) + \left( K_b + [H^+] \right)} \quad (3.3.1.13)$$

En nuestras condiciones de trabajo,  $K_b$  es mucho menor que la concentración de protones y  $K_c$  mucho mayor (se estiman valores de  $pK_c \ll 0$ ), por lo que la constante de velocidad observada quedaría tal y como se muestra en la ecuación (3.3.1.14).

$$k_{obs.} = \left( \frac{k_{b1}}{K_c} [H^+] + \frac{k_{b2} K_b}{K_c} + k_{b3} + \frac{k_{b4} K_b}{[H^+]} \right) [Ox.]_T \quad (3.3.1.14)$$

En las condiciones experimentales estudiadas, la etapa  $b_1$  debe contribuir muy poco a la velocidad de la reacción ya que esta solo tendría importancia en medios fuertemente ácidos. Por tanto en la ecuación (3.3.1.14) se puede suprimir el primer término reduciéndose a la forma siguiente:

$$k_{obs.} = \left( \frac{k_{b2} K_b}{K_c} + k_{b3} + \frac{k_{b4} K_b}{[H^+]} \right) [Ox.]_T \quad (3.3.1.15)$$

En la Figura 3.3.1.7, se comprueba el buen ajuste de los valores de  $k_{obs}$  frente al inverso de la concentración de protones, obteniéndose la siguiente ecuación a partir del ajuste:

$$k_{obs} = 8.64 \times 10^{-4} + \frac{1.06 \times 10^{-9}}{[H^+]} \quad \text{con un valor de } r = 0.999$$

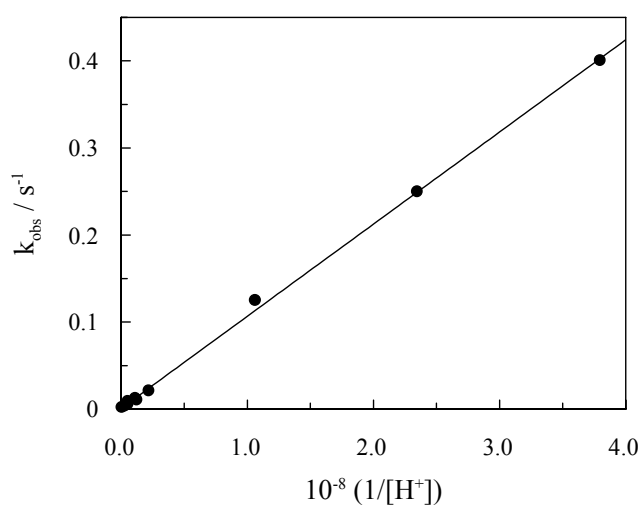
lo que permite calcular los siguientes valores para las constantes de velocidad:

$$\left( \frac{k_{b2} K_b}{K_c} + k_{b3} \right) \times [Ox.]_T = k_g \times [Ox.]_T = 8.64 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$(k_{b4}K_b) \times [Ox]_T = 1.06 \times 10^{-9} M^{-1} s^{-1}$$

$$k_g = 8.64 \times 10^{-2} M^{-1} s^{-1}$$

$$k_{b4} = 7.07 \times 10^6 M^{-1} s^{-1}$$



**Figura 3.3.1.7.** Ajuste de los datos experimentales de  $k_{obs}$  frente a la inversa de la concentración de protones.

La herramienta “SOLVER” de EXCEL permite realizar el ajuste de los datos experimentales de la ecuación (3.3.1.14) sin necesidad de eliminar ninguno de los términos de la ecuación, pero englobando en la constante  $k_g$  el segundo y tercer término de dicha ecuación tal como se ha definido anteriormente.

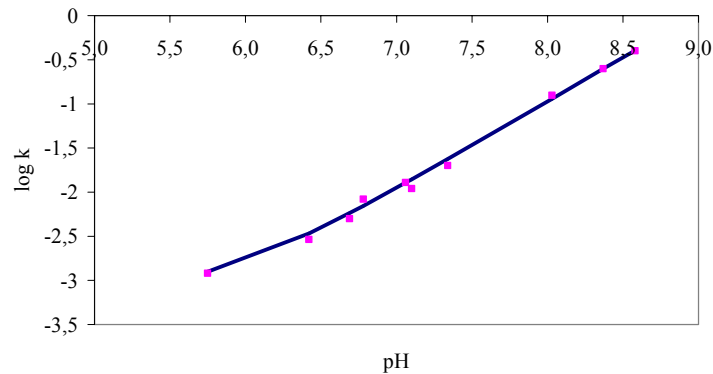
En la figura 3.3.1.8 se comprueba el buen ajuste de los datos experimentales a la ecuación (3.3.1.14) y a partir de dicho ajuste se ha determinado los siguientes valores para las constantes de velocidad:

$$\frac{k_{b1}}{K_c} = 2.4 \times 10^3 s^{-1}$$

$$k_g = 0.061 M^{-1} s^{-1}$$

$$k_{b4} = 7.08 \times 10^6 M^{-1} s^{-1}$$

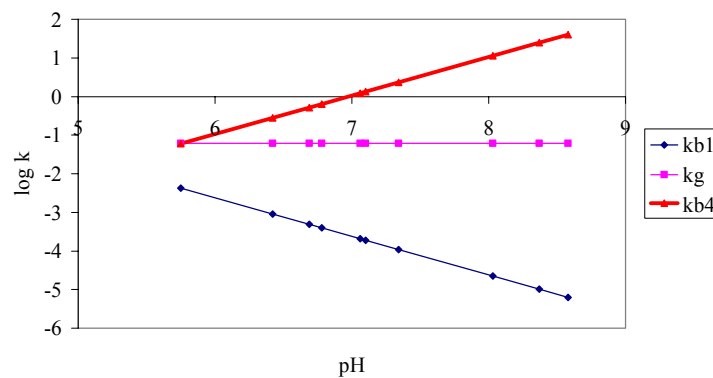




**Figura 3.3.1.8.** Ajuste de los datos experimentales de  $k_{\text{obs}}$  frente a la inversa de la concentración de protones, según la ecuación. (3.3.1.14)

En la figura 3.3.1.9, se representan las contribuciones de los distintos términos que aparecen en la ecuación 3.3.1.14, comprobándose que:

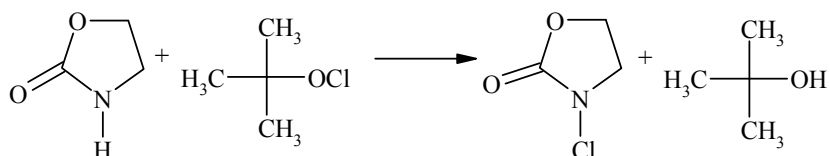
- La etapa b1 no contribuye de forma apreciable a la velocidad total en el intervalo de pH estudiado.
- El segundo y tercer término de la ecuación engloba las contribuciones de las etapas b2 y b3, ambas etapas indistinguibles cinéticamente. Como se observa en la figura, estas etapas solo influyen de forma apreciable en la velocidad total a pH menor de 6.
- A pH mayores de 6 la reacción está controlada prácticamente por la etapa b4.



**Figura 3.3.1.9.** Contribución de las distintas etapas del mecanismo a la velocidad de reacción.

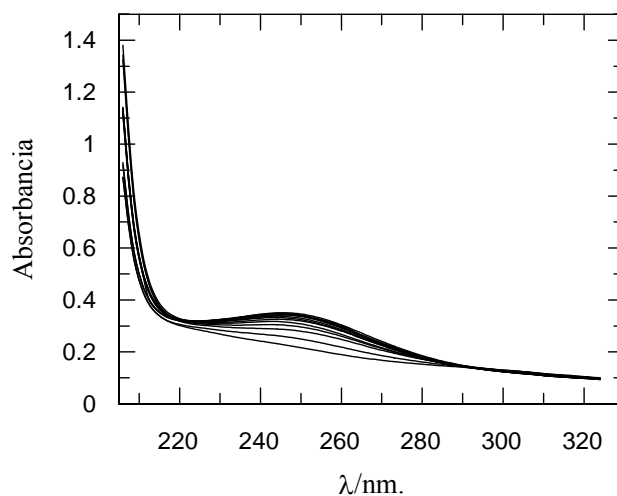


### 3.3.2 CLORACIÓN CON TERTBUTILHIPOCLORITO



#### Selección de la longitud de onda de trabajo.

Para elegir la longitud de onda de trabajo adecuada se realiza un espectro de la mezcla de reacción, haciendo un barrido entre las longitudes de 200 nm y 400 nm a distintos tiempos tal y como se muestra en la Figura 3.3.2.1. Para realizar el espectro de reacción se utiliza la siguiente mezcla de reactivos:  $1 \times 10^{-2}$  M de 2-oxazolidona,  $1 \times 10^{-3}$  M de tert-butilhipoclorito, a pH=6.30 y a 25°C de temperatura.

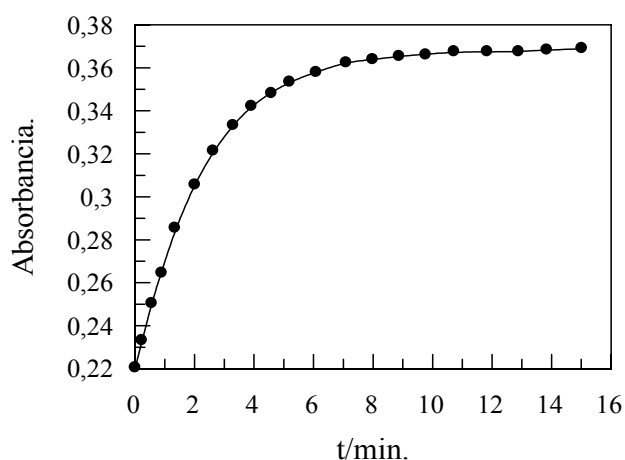


**Figura 3.3.2.1.** Espectro de la mezcla de reacción. Concentración de  $2 \times 10^{-2}$  M de 2-oxazolidona,  $1 \times 10^{-3}$  M de tert-butilhipoclorito, a pH igual a 6.30 y  $T=25^\circ$  C.

Como se puede observar en la Figura 3.3.2.1 se produce la aparición de una banda a 250 nm correspondiente a la formación de la N-Cl-2-oxazolidona. Esa longitud de onda es adecuada para el seguimiento de la reacción, pues no absorben aparentemente el resto de los reactivos de la mezcla de reacción.

### Orden de reacción.

Se procede al ajuste de los datos Absorbancia-tiempo, a la ecuación integrada de orden uno, tal y como se indicó anteriormente, en el Apartado 3.1.3 de Tratamiento de Datos ecuación (3.2.4.8)



**Figura 3.3.2.2.** Ajuste de los datos experimentales a la ecuación de orden uno. Concentración de  $2 \times 10^{-2} \text{M}$  de 2-oxazolidona,  $1,10^{-3} \text{M}$  de tert-butilhipoclorito, a  $\text{pH} = 6,30$  y  $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

El buen ajuste de los datos experimentales a dicha ecuación queda reflejado en la Figura 3.3.2.2 y confirma así el orden de reacción supuesto para el proceso.

Una vez establecido el orden de la reacción, se procedió a evaluar la influencia que sobre la velocidad de reacción tienen las concentraciones de los demás reactivos y otros parámetros tales como la temperatura, fuerza iónica y la naturaleza y concentración del regulador. A continuación se exponen los resultados obtenidos a partir de dicho estudio.

Se ha comprobado que no existe influencia, al menos apreciable, de la concentración de TBH sobre la constante de velocidad de la reacción, como era de esperar, dado que es el reactivo en defecto.

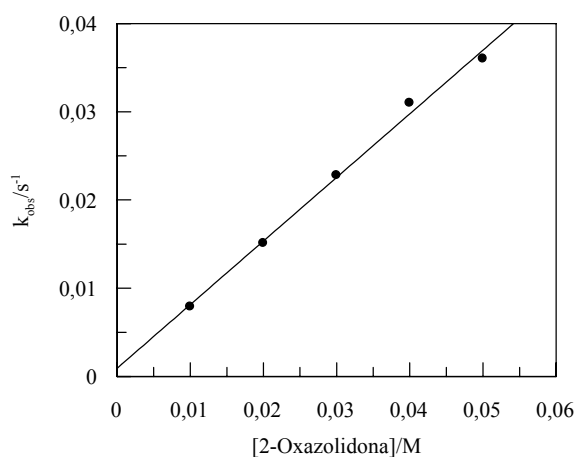
Se ha comprobado además, que no existe influencia ni de la concentración ni de la naturaleza de la disolución reguladora utilizada, por lo que se puede descartar el fenómeno de catálisis por reguladores.

### Influencia de la concentración de 2-oxazolidona.

Se ha estudiado el efecto de la concentración de la 2-oxazolidona sobre la constante de velocidad observada, variando su concentración entre 0.01 M y 0.05 M. La temperatura se ha mantenido constante en todos los casos a 25° C, la concentración de tert-butilhipoclorito es de  $1 \times 10^{-3}$  M en un medio regulado a pH igual a 6.30. Los resultados experimentales se resumen en la Tabla 3.3.2.1, apreciándose el aumento de la constante de velocidad con el aumento de la concentración de sustrato. El ajuste obtenido se muestra en la Figura 3.3.2.3.

**Tabla 3.3.2.1.** Valores de la constante de velocidad experimental obtenidos en la variación de la concentración de 2-oxazolidona.

[Ox]/M	$10^3 \text{ k/s}^{-1}$
$1.0 \times 10^{-2}$	$7.9 \pm 0.1$
$2.0 \times 10^{-2}$	$15.1 \pm 0.3$
$3.0 \times 10^{-2}$	$22.8 \pm 0.2$
$4.0 \times 10^{-2}$	$31 \pm 1$
$5.0 \times 10^{-2}$	$36 \pm 1$



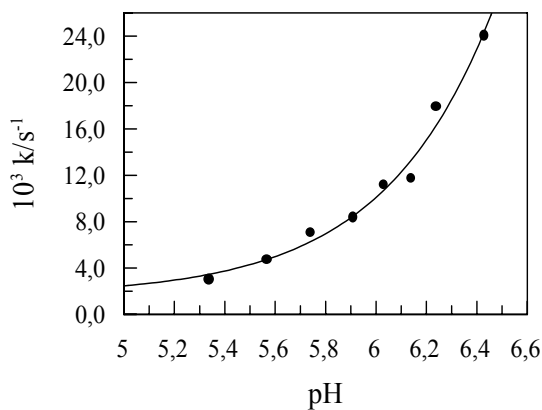
**Figura 3.3.2.4.** Influencia de la concentración de 2-oxazolidona sobre la constante de velocidad observada. Concentración de  $1 \times 10^{-3}$  M de TBH, a pH igual a 6.30 y  $T=25^\circ\text{C}$ .

<b>Tabla 3.3.2.2.</b> Resultados obtenidos a partir del ajuste de la Figura 3.3.2.4.	
<b>Pendiente</b>	0.72±0.03
<b>O. Origen.</b>	(9±10)×10 <sup>-4</sup>
<b>r.</b>	0.9975

### Influencia del pH.

Se estudia la influencia del pH sobre la constante de velocidad observada en un intervalo de pH comprendido entre 5.30 y 6.5. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.12, donde se puede observar que se produce un aumento de la constante con el aumento del pH, tal y como se puede ver en la Figura 3.3.2.5

<b>Tabla 3.3.2.3.</b> Valores de la constante de velocidad observada a diferentes valores de pH. Concentración de 1×10 <sup>-3</sup> M de TBH, 1×10 <sup>-2</sup> M de 2-oxazolidona T=25°C.			
<b>pH</b>	<b>10<sup>3</sup>k/s<sup>-1</sup></b>	<b>pH</b>	<b>10<sup>2</sup>k/s<sup>-1</sup></b>
5.34	3±0.6	6.03	1.12±0.03
5.57	4.6±0.2	6.14	1.2±0.2
5.74	7.0±0.8	6.24	1.8±0.2
5.91	8.3±0.3	6.43	2.40±0.06



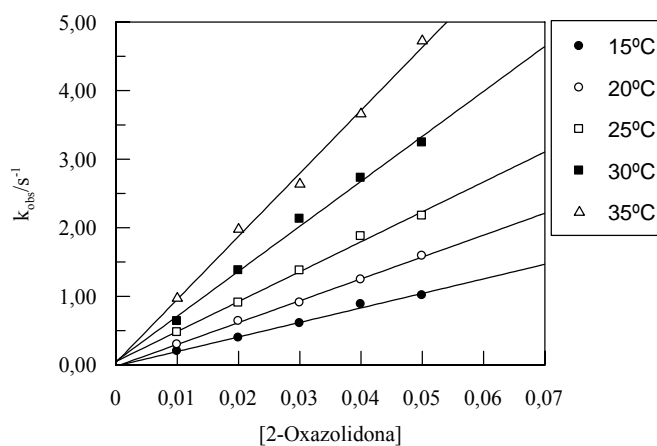
**Figura 3.3.2.5.** Influencia del pH sobre la constante de velocidad de la reacción. Concentración de 1×10<sup>-3</sup>M de TBH, 1×10<sup>-2</sup>M de 2-oxazolidona T=25°C.

### Influencia de la temperatura.

Se realiza un estudio de la influencia de la temperatura sobre la constante de velocidad para la reacción con tert-butilhipoclorito. Con este propósito se estudia la influencia de 2-oxazolidona a cinco valores de temperatura: 15, 20, 25, 30, 35°C manteniendo constantes las concentraciones de regulador, tert-butilhipoclorito, y fuerza iónica.

**Tabla 3.3.2.4.** Valores de la constante de velocidad obtenidos para distintas concentraciones de 2-oxazolidona a diferentes temperaturas. Concentración de  $1 \times 10^{-3}$  M de TBH y pH igual a 6.30

[Oxa] /M	$10^3 k_{obs.}$ (15°C)	$10^3 k_{obs.}$ (20°C)	$10^3 k_{obs.}$ (25°C)	$10^3 k_{obs.}$ (30°C)	$10^3 k_{obs.}$ (35°C)
0.01	3.3±0.1	4.9±0.1	7.9±0.1	10±1	16.2±0.3
0.02	6.6±0.2	10.6±0.4	15.1±0.3	22.9±0.2	32±2
0.03	10.5±0.3	15.1±0.4	22.8±0.2	35±2	43±3
0.04	14.7±0.9	20.6±0.2	31±1	45.4±0.8	61.0±0.8
0.05	16.9±0.5	26.5±0.3	36±1	53±1	78±2



**Figura 3.3.2.6.** Variación de las constantes de velocidad observada con la concentración de 2-oxazolidona a diferentes temperaturas. Concentración de  $1 \times 10^{-3}$  M de TBH y pH igual a 6.30.

Los resultados obtenidos para la reacción se resumen en la Tabla 3.3.2.4 y el ajuste de los datos de constantes de velocidad frente a la concentración de 2-oxazolidona se muestra en la Figura 3.3.2.6.

En la Tabla 3.3.2.5. se muestran los valores de ordenada en el origen, pendiente y coeficientes de correlación obtenidos a partir de las regresiones lineales anteriores.

**Tabla 3.3.2.5.** Ajustes obtenidos para las representaciones de la variación de la constante de velocidad observada con la concentración de 2-oxazolidona a distintas temperaturas

Temp.	15°C	20°C	25°C	30°C	35°C
O. O./10 <sup>-4</sup>	(-2.8±6.4)	(-3.8±4.2)	(8 ±10)	(9±17)	(6±21)
Pend.	0.35±0.02	0.53±0.01	0.73±0.03	1.09±0.05	1.53±0.06
r	0.9956	0.9991	0.9974	0.9966	0.9972

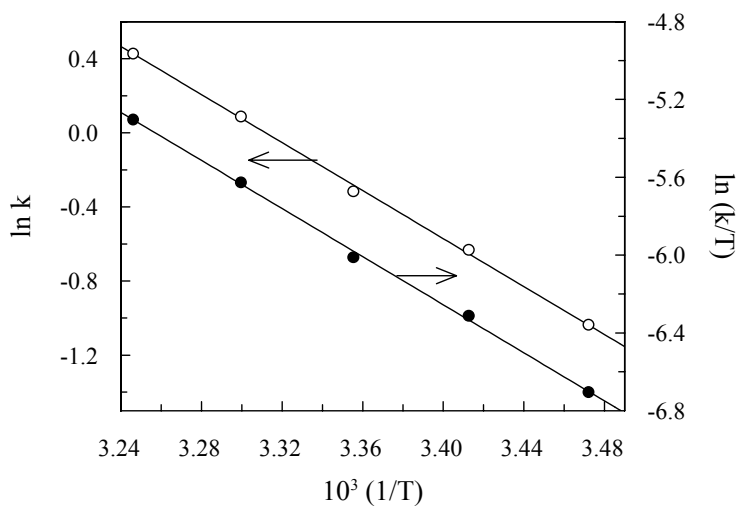
A partir de estos valores, podemos realizar el ajuste de los datos a la ecuación de Arrhenius y a la ecuación derivada de la teoría del estado de transición, calculándose así los parámetros de activación de la reacción en estudio, obteniéndose los siguientes parámetros de activación:

$$E_a = 53.9 \text{ kJ/mol}$$

$$A = 2.1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$$

$$\Delta H^\ddagger = 51.4 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^\ddagger = -75 \text{ J/mol K}$$

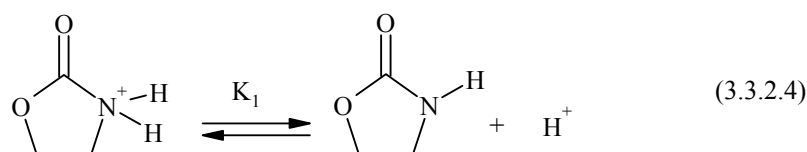


**Figura 3.3.2.7.** Ajuste de los datos experimentales a la ecuación de Arrhenius y a la ecuación derivada de la teoría del estado de transición para la reacción con TBH.



**Mecanismo de reacción.**

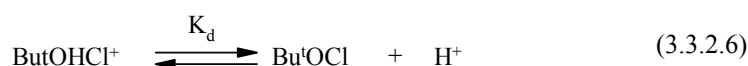
La 2-oxazolidona en medio acuoso, presenta el siguiente equilibrio ácido-base que se muestra en la ecuación (3.3.2.4) y cuya constante de equilibrio definimos como  $K_b$ .



Como se ha visto en el apartado de resultados experimentales, la dependencia de la velocidad de reacción medida como aparición de la N-cloro-2-oxazolidona con el tiempo, es de pseudoprimer orden, con respecto a la concentración de terc-butilhipoclorito, de acuerdo con la ecuación (3.3.2.5).

$$v = \frac{-d[Bu^tOCl]}{dt} = \frac{d[R_1R_2NCl]}{dt} = k_{obs} [Bu^tOCl] \quad (3.3.2.5)$$

Teniendo en cuenta los equilibrios que se establecen en disolución acuosa al disolver los reactivos, las posibles especies presentes en el medio de reacción en las condiciones iniciales, vienen dadas por las ecuaciones (3.3.2.4) y (3.3.2.6).

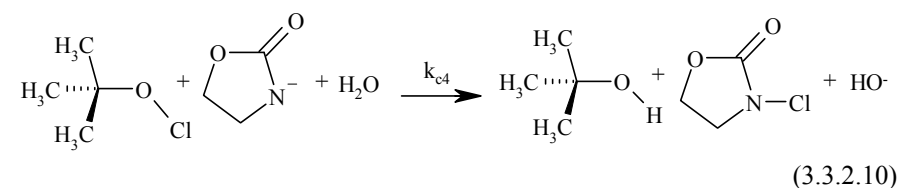
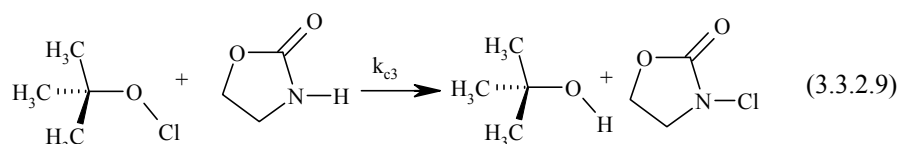
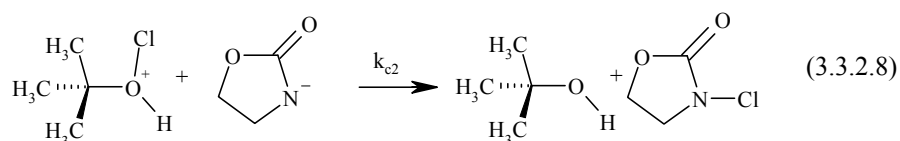
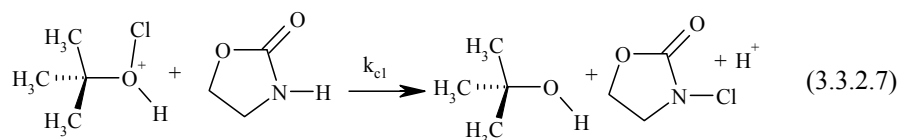


Al mezclar las disoluciones de  $\text{Bu}^t\text{OCl}$  y 2-oxazolidona, tiene lugar la reacción objeto de estudio, suponiendo que los equilibrios dados por las ecuaciones (3.3.2.4) y (3.3.2.6), son rápidos en comparación con la etapa ó etapas determinantes de la velocidad de reacción.

Los resultados experimentales encontrados muestran que la reacción es de orden uno con respecto a la concentración de 2-oxazolidona y a la concentración de TBH, observándose que la constante de velocidad aumenta al aumentar el pH del medio.

Teniendo en cuenta las especies presentes en el medio de reacción, se propone el mecanismo de reacción que se muestra en las ecuaciones (3.3.2.7) y (3.3.2.10).

Cloración con tert-butilhipoclorito.



A partir del mecanismo propuesto se obtiene la ecuación de velocidad en función de la aparición de la N-cloro-2-oxazolidona, que se muestra en la ecuación (3.3.2.11).

$$v = k_{c1} [\text{Bu}'\text{OHCl}^+] [\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}] + k_{c2} [\text{Bu}'\text{OHCl}^+] [\text{R}_1\text{R}_2\text{N}^-] + k_{c3} [\text{Bu}'\text{OCl}] [\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}] + k_{c4} [\text{Bu}'\text{OCl}] [\text{R}_1\text{R}_2\text{N}^-] \quad (3.3.2.11)$$

Realizando un balance de materia para la 2-oxazolidona y para el t-butilhipoclorito, tenemos que:

$$[\text{Ox}]_T = [\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}] + [\text{R}_1\text{R}_2\text{N}^-] \quad (3.3.2.12)$$

$$[\text{TBH}]_T = [\text{Bu}'\text{OHCl}^+] + [\text{Bu}'\text{OCl}] \quad (3.3.2.13)$$

La constante de velocidad observada en función de la concentración de 2-oxazolidona total,  $[Ox]_T$ , y de la concentración de t-butilhipoclorito total,  $[TBH]_T$ , tendrá la forma que se muestra en la ecuación (3.3.2.14).

$$k_{obs} = \frac{\left( k_{c1} [H^+]^2 + (k_{c2} K_b + k_{c3} K_d) [H^+] + k_{c4} K_b K_d \right)}{\left( K_d + [H^+] \right) \left( K_b + [H^+] \right)} [Ox]_T \quad (3.3.2.14)$$

En las condiciones de trabajo utilizadas,  $K_b$  es mucho menor que la concentración de protones y  $K_d$  mucho mayor, por lo que se simplifica la ecuación (3.3.2.14) de tal forma que nos quede tal y como se muestra en la ecuación (3.3.2.15).

$$k_{obs.} = \left[ \frac{k_{c1}}{K_d} [H^+] + \left( \frac{k_{c2} K_b}{K_d} + k_{c3} \right) + k_{c4} K_b \frac{1}{[H^+]} \right] [Ox]_T \quad (3.3.2.15)$$

En las condiciones experimentales estudiadas, la etapa  $c_1$  no debe contribuir de forma apreciable a la velocidad de la reacción ya que esta etapa solo tendría importancia en medios fuertemente ácidos. Por otra parte las etapas  $c_2$  y  $c_3$  son indistinguibles cinéticamente y su contribución se engloba en una única constante que definimos como  $k_g$ . Por tanto en la ecuación (3.3.2.15) se simplifica reduciéndose a la forma siguiente:

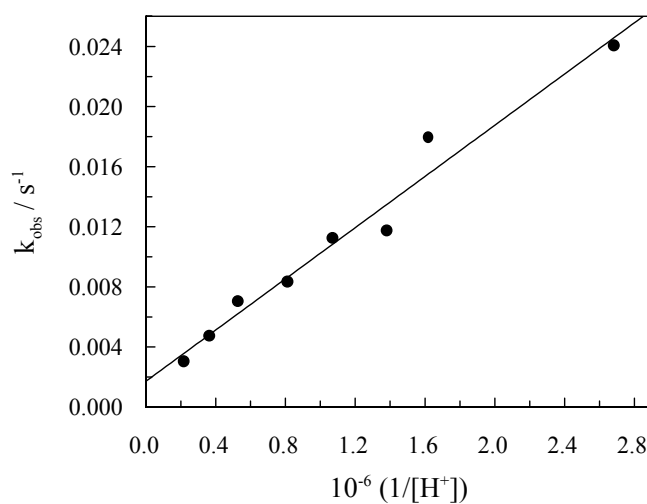
$$k_{obs.} = \left[ k_g + k_{c4} K_b \frac{1}{[H^+]} \right] [Ox]_T \quad (3.3.2.16)$$

En la Figura 3.3.2.8, se comprueba el ajuste de los resultados experimentales a la ecuación 3.3.2.16, obteniéndose el siguiente resultado:

$$k_{obs} = 0.0016 + \frac{8.5 \times 10^{-9}}{[H^+]} \quad \text{con un valor de } r = 0.992$$

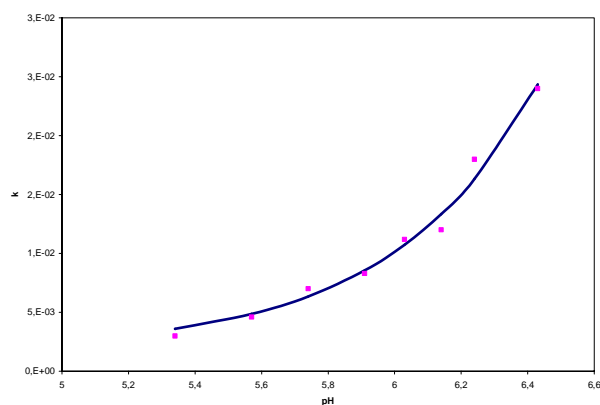
$$k_g = 0.16 \text{ s}^{-1}$$

$$k_{c4} = 5.7 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



**Figura 3.3.2.8.** Ajuste de los datos experimentales de  $k_{obs}$  frente a la inversa de la concentración de protones.

La herramienta “SOLVER” de EXCEL permite realizar el ajuste de los datos experimentales de la ecuación (3.3.2.15) sin necesidad de eliminar ninguno de los términos de la ecuación. En la figura 3.3.2.9 se comprueba el buen ajuste de los datos experimentales a la ecuación (3.3.2.15) y a partir de dicho ajuste se ha determinado los siguientes valores para las constantes de velocidad:

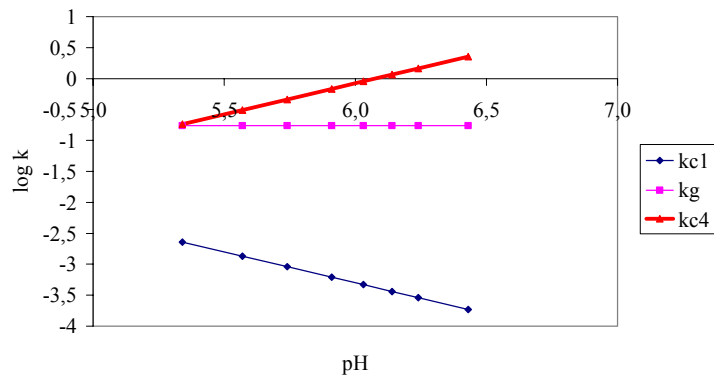


**Figura 3.3.2.9.** Ajuste de los datos experimentales de  $k_{obs}$  frente a la inversa de la concentración de protones, según la ecuación. (3.3.2.15)

$$\begin{aligned} \frac{k_{c1}}{K_d} &= 500 \text{ s}^{-1} \\ k_g &= 0.17 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \\ k_{c4} &= 5.6 \times 10^{-7} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \end{aligned}$$

En la figura 3.3.2.10, se representan las contribuciones de los distintos terminos que aparecen en la ecuación 3.3.2.15, comprobándose que:

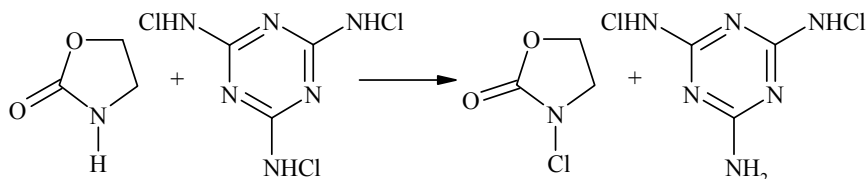
- d) La etapa c1 no contribuye de forma apreciable a la velocidad total en el intervalo de pH estudiado.
- e) El segundo y tercer término de la ecuación engloba las contribuciones de las etapas c2 y c3, ambas etapas indistinguibles cinéticamente. Como se observa en la figura, estas etapas solo influyen de forma apreciable en la velocidad total a pH menor de 6.
- f) A pH mayores de 6 la reacción está controlada prácticamente por la etapa c4.



**Figura 3.3.2.10.** Contribución de las distintas etapas del mecanismo a la velocidad de reacción.

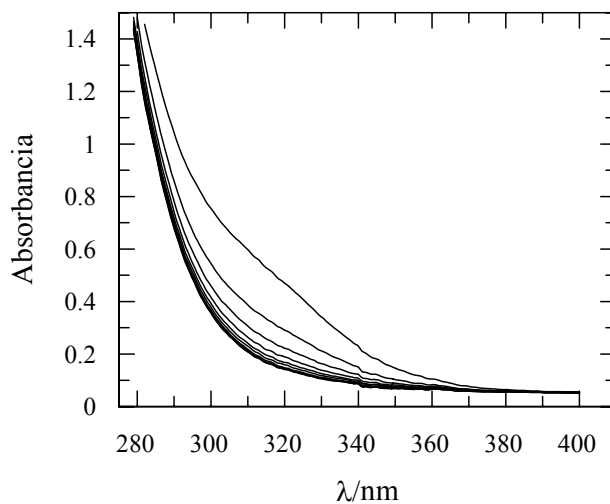
---

### 3.3.3 CLORACIÓN CON TRICLOROMELAMINA



#### Selección de la longitud de onda de trabajo.

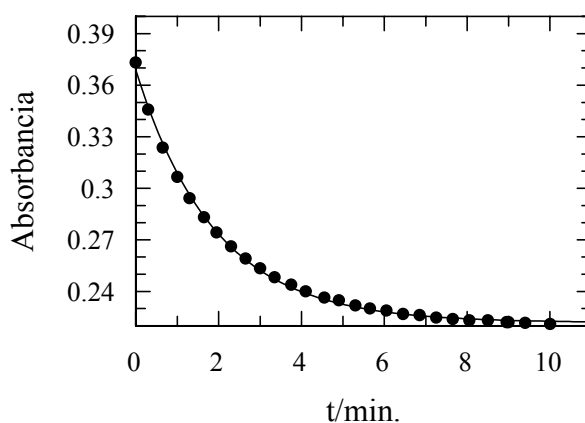
Para elegir la longitud de onda de trabajo adecuada se realizó un espectro de la mezcla de reacción, tal y como se muestra en la Figura 3.3.3.1, haciendo un barrido entre las longitudes de onda de 200 nm y 400 nm a distintos tiempos. Para realizar el espectro de reacción se utilizó la siguiente mezcla de reactivos: 0.2 M de 2-oxazolidona,  $1 \times 10^{-3}$  M de TCM, en medio ácido. Se puede observar una banda a la longitud de onda de 300 nm correspondiente a la desaparición de la TCM. Como a esa longitud no absorben apreciablemente ninguna otra especie del medio, será adecuada para el seguimiento de la reacción.



**Figura 3.3.3.1.** Espectro de la mezcla de reacción con TCM. Concentraciones de  $1 \times 10^{-3}$  M de TCM, 0.1 M de 2-oxazolidona, a pH igual a 2.10 y  $T=25^{\circ}\text{C}$ .

### Orden de reacción.

Se procedió al ajuste de los datos Absorbancia-tiempo a la ecuación integrada de orden uno, Figura 3.3.3.2, tal y como se indicó anteriormente. El buen ajuste encontrado nos demuestra que el orden supuesto para la reacción es correcto.



**Figura 3.3.3.2.** Ajuste de los datos experimentales a la ecuación integrada de orden uno. Concentración de 0.2 M de 2-oxazolidona,  $5 \times 10^{-3}$  M de TCM, a pH igual a 2.6 y  $T=25^{\circ}\text{C}$ .

Una vez establecido el orden de la reacción, se procedió a evaluar la influencia que sobre la velocidad de reacción tienen las concentraciones de los reactivos y otros parámetros tales como la temperatura, regulador y pH.

Se ha comprobado que no existe influencia, al menos apreciable, de la concentración de TCM sobre la constante de velocidad de la reacción, como era de esperar, dado que es el reactivo en defecto.

### Influencia de la concentración de 2-oxazolidona.

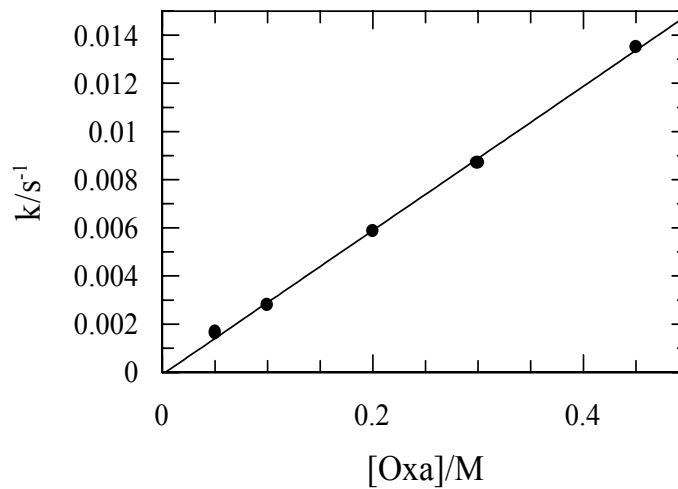
Se ha estudiado el efecto de la concentración de 2-oxazolidona sobre la constante de velocidad observada variando su concentración entre 0.05 M y 0.45 M, la temperatura se ha mantenido constante en todos los casos a  $25^{\circ}$ , la concentración de TCM se mantuvo a  $5 \times 10^{-3}$  M en un medio de pH=2.6. Los resultados experimentales se resumen en la Tabla 3.3.3.1, apreciándose el aumento de la constante de velocidad con el aumento de la concentración de 2-oxazolidona.



**Tabla 3.3.3.1.** Valores correspondientes a la variación de la  $k_{\text{obs}}$  con la concentración de la 2-Oxazolidona.

[2-Oxazolidona]/M	$10^3 k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$
0.05	$1.6 \pm 0.2$
0.10	$2.8 \pm 0.2$
0.20	$5.8 \pm 0.2$
0.30	$8.7 \pm 0.1$
0.45	$13.5 \pm 0.2$

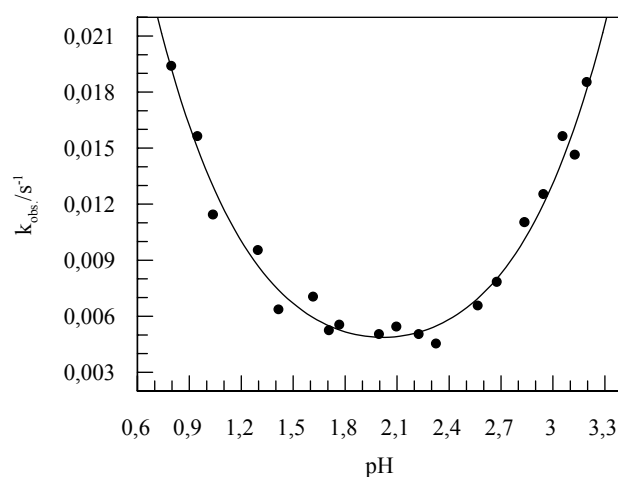
A continuación se muestra el ajuste realizado con los datos experimentales, obteniéndose un valor de la ordenada en el origen compatible con cero  $(-9 \pm 17) \times 10^{-5}$  y un valor de la pendiente igual a  $(2.99 \pm 0.06) \times 10^{-2}$  ( $r=0.9993$ ).



**Figura 3.3.3.3.** Variación de la constante de la velocidad observada con la concentración de 2-oxazolidona. Concentración de  $5 \times 10^{-3}$  M de TCM, a  $\text{pH}=2.60$  y  $T=25^\circ\text{C}$ .

#### Influencia del pH.

Se ha estudiado la influencia del pH sobre la constante de velocidad observada en un intervalo de  $-\log[\text{H}^+]$  comprendido entre 0.8 y 3.2



**Figura 3.3.3.4.** Variación de la constante de velocidad observada con el pH. Concentración de 0.2 M de 2-oxazolidona,  $5 \times 10^{-3}$  M de TCM y  $T=25^{\circ}\text{C}$ .

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.3.3.2, donde se puede observar que existe una dependencia compleja de la variación de la constante de velocidad experimental con el pH.

<b>Tabla 3.3.3.2</b> Valores de la $k_{obs}$ para los diferentes valores de pH estudiados. Concentración de 0.2 M de 2-oxazolidona, $5 \times 10^{-3}$ M de TCM y $T=25^{\circ}\text{C}$ .			
<b>pH</b>	<b><math>10^2 k/s^{-1}</math></b>	<b>pH</b>	<b><math>10^2/s^{-1}</math></b>
0,80	$1,93 \pm 0,03$	2,10	$0,54 \pm 0,02$
0,95	$1,56 \pm 0,03$	2,33	$0,45 \pm 0,02$
1,04	$1,14 \pm 0,02$	2,57	$0,65 \pm 0,01$
1,30	$0,95 \pm 0,01$	2,68	$0,78 \pm 0,01$
1,42	$0,63 \pm 0,01$	2,84	$1,10 \pm 0,02$
1,62	$0,70 \pm 0,01$	2,95	$1,25 \pm 0,02$
1,71	$0,52 \pm 0,02$	3,06	$1,56 \pm 0,02$
1,77	$0,55 \pm 0,01$	3,13	$1,46 \pm 0,03$
2,00	$0,50 \pm 0,02$	3,20	$1,85 \pm 0,03$
2,23	$0,50 \pm 0,02$		

**Influencia de la temperatura.**

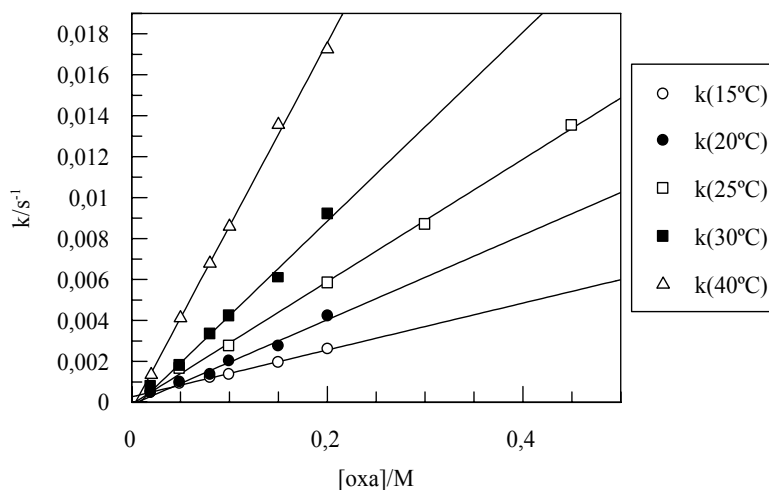
Se ha realizado un estudio de la influencia de la temperatura sobre la constante de velocidad para la reacción con TCM. Con este propósito se estudia la influencia de la concentración de 2-oxazolidona sobre la constante de velocidad observada a cinco valores de la temperatura: 15, 20, 25, 30, y 40°C manteniendo constantes la concentración de [TCM]

**Tabla 3.3.3.3.** Valores de la influencia de la temperatura sobre la constante de velocidad. Concentraciones de  $5 \times 10^{-3} \text{M}$  de TCM, pH igual a 2.60 y  $T=25^\circ\text{C}$ .

[Oxa] /M	$10^4 \text{k/s}^{-1}$ (15°C)	$10^4 \text{k/s}^{-1}$ (20°C)	$10^4 \text{k/s}^{-1}$ (25°C)	$10^4 \text{k/s}^{-1}$ (30°C)	$10^4 \text{k/s}^{-1}$ (40°C)
0.02	4.9±0.1	4.4±0.6		7.7±0.2	14±1
0.05	8.9±0.4	9.6±0.4	16±2	1.8±0.1	41.2±0.1
0.08	11.9±0.1	13±2		33.2±0.1	68±1
0.10	13.7±0.4	20±1	28±2	42.3±0.1	86±1
0.15	19.7±0.1	28±2		61±5	13.6±0.4
0.20	25.8±0.2	42±2	58.3	92±1	17.3±0.3
0.30			87±1		
0.45			13.5±0.2		

Los resultados experimentales obtenidos se muestran en la Tabla 3.3.3.3 y los ajustes a los mismos se recogen en la Figura 3.3.3.5.

En la Tabla 3.3.3.4 se muestran los valores de la ordenada en el origen, pendiente y coeficientes de correlación obtenidos a partir de las regresiones lineales anteriores.



**Figura 3.3.3.5.** Variación de la constante de velocidad con la concentración de 2-oxazolidona a diferentes temperaturas. Concentración de  $5 \times 10^{-3} M$  de TCM, pH igual a 2.6.

<b>Tabla 3.3.3.4.</b> Resultados obtenidos para las representaciones de la constante de velocidad frente a la concentración de 2-oxazolidona a distintas temperaturas.					
Temp.	15°C	20°C	25°C	30°C	40°C
<b>O. Or./10<sup>-4</sup></b>	2.7±0.3	1.1±1.6	-0.9±1.7	3.81±2.5	3.54±2.3
<b>Pend./10<sup>-2</sup></b>	1.15±0.02	2.1±0.1	3.0±0.6	4.6±0.2	8.9±0.2
<b>r</b>	0.9991	0.9915	0.9993	0.9957	0.999

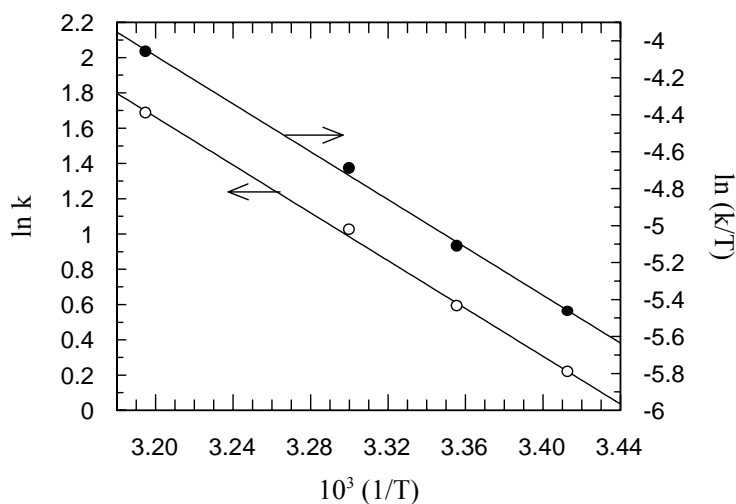
A partir de estos valores, podemos realizar el ajuste de los datos a la ecuación de Arrhenius y a la ecuación derivada de la teoría del estado de transición, calculándose así los parámetros de activación de la reacción en estudio, obteniéndose los siguientes parámetros de activación:

$$E_a = 56.2 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^\ddagger = 53.7 \text{ kJ/mol}$$

$$A = 2.2 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$$

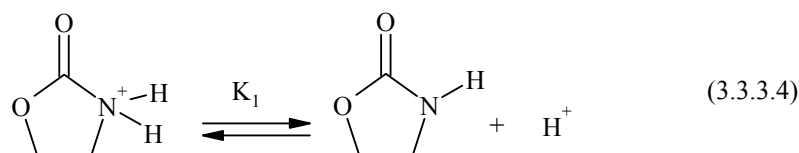
$$\Delta S^\ddagger = -93 \text{ J/mol K}$$



**Figura 3.3.3.6.** Ajuste de los datos experimentales a la ecuación de Arrhenius y a la ecuación derivada de la teoría del estado de transición para la reacción con TCM.

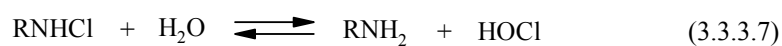
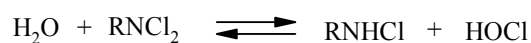
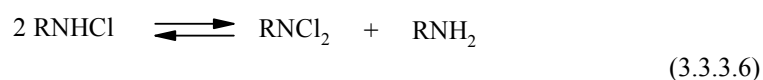
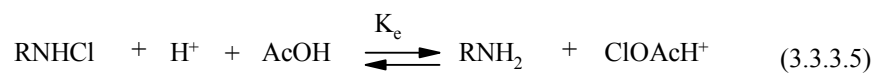
#### Mecanismo de reacción.

En medio ácido fuerte la 2-oxazolidona, puede sufrir un proceso de protonación que podemos representarlo mediante la ecuación (3.3.3.4).

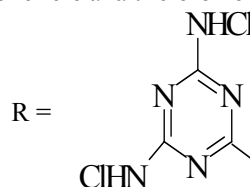


Los resultados experimentales muestran que la reacción es de orden uno respecto a la concentración de 2-oxazolidona total,  $[\text{Ox}]_T$ , y orden complejo en concentración de protones, de manera que la constante de velocidad disminuye al aumentar el pH, hasta llegar a un pH en torno a 2 donde se alcanza un valor mínimo para la constante, para luego seguir aumentando a medida que lo hace el pH.

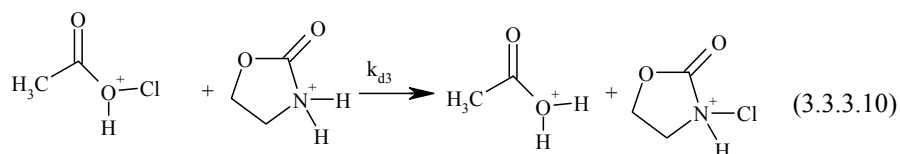
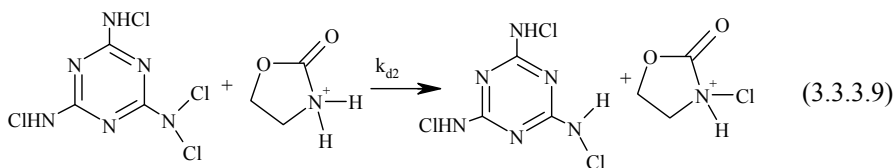
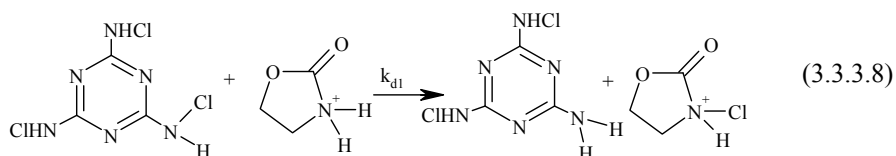
En disolución acuosa y en presencia de ácido acético la Tricloromelamina interviene en una serie de procesos de equilibrio tal como se muestra en las ecuaciones (3.3.3.5-7):

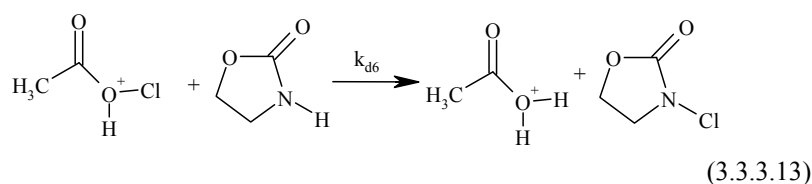
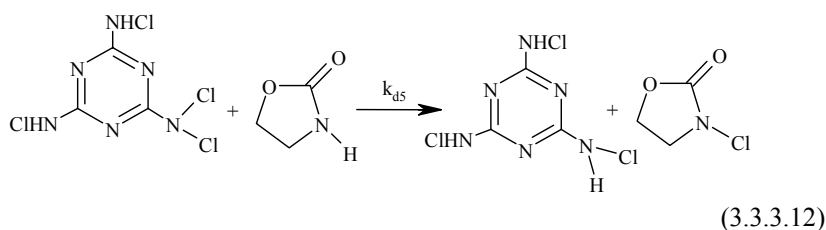
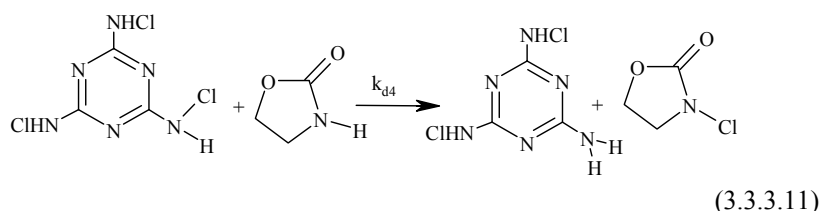


El término RNHCl se refiere a la tricloromelamina, en donde R es



Teniendo en cuenta que la 2-oxazolidona en este medio ácido se puede encontrar en la forma  $\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}_2^+$ , o  $\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}$ , se podría plantear un mecanismo de reacción como el que se muestra a continuación:





La ecuación de velocidad para la formación de la N-Cloro-2-oxazolidona viene dada por la ecuación (3.3.3.14):

$$\begin{aligned} v = & k_{d1} [R_1 R_2 NH_2^+] [RNHCl] + k_{d2} [R_1 R_2 NH_2^+] [RNCl_2] + \\ & + k_{d3} [R_1 R_2 NH_2^+] [ClOAcH^+] + k_{d4} [R_1 R_2 NH] [RNHCl] + \\ & + k_{d5} [R_1 R_2 NH] [RNCl_2] + k_{d6} [R_1 R_2 NH] [ClOAcH^+] \end{aligned} \quad (3.3.3.14)$$

Expresando las concentraciones de  $RNCl_2$  y  $ClOAcH^+$ , en función de la concentración de  $RNHCl$ , se encuentra un término en  $[RNHCl]^2$ , lo que querría decir que deberíamos de obtener mezcla de orden uno y dos en el análisis cinético. Como se ha obtenido un buen ajuste de orden uno, se pueden despreciar los dos términos en los que aparece la concentración de  $RNCl_2$ , que es el responsable de la dichos términos cuadráticos.

Expresando dicha ecuación en función de la concentración de 2-oxazolidona total,  $[Ox]_T$ , y teniendo en cuenta el equilibrio de la ecuación (3.3.3.5) para el cálculo de la concentración de  $ClOAcH^+$  en función de la concentración de

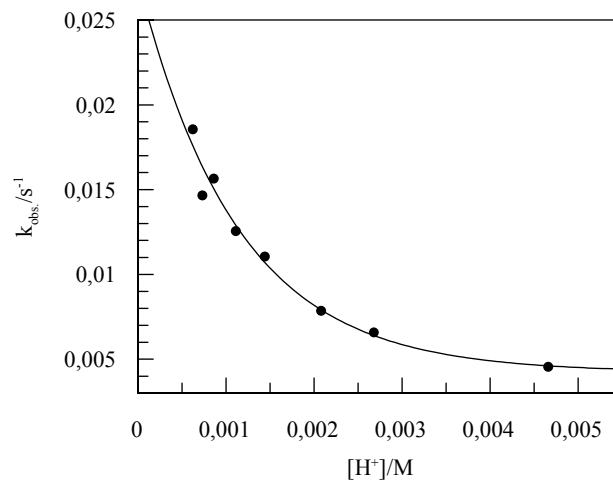
RNHCl, obtenemos la expresión para la ecuación de velocidad que se muestra en la ecuación (3.3.3.15).

$$v = -\frac{[TCM]}{dt} = [R_1R_2NH_2^+](k_{d1}[RNHCl] + k_{d3}[ClOAcH^+]) + [R_1R_2NH](k_{d4}[RNHCl] + k_{d6}[ClOAcH^+]) \quad (3.3.3.15)$$

Para  $pH > 2.5$ , la especie predominante va a ser RNHCl, por lo que  $k_{obs}$  vendrá dada por la ecuación (3.3.3.16)

$$k_{obs} = \left\{ \frac{k_{d1}[H^+] + k_{d4}K_1}{(K_1 + [H^+])} \right\} [Ox]_T \quad (3.3.3.16)$$

Realizando el ajuste de los datos experimentales, obtenemos que el término  $k_1$  no influye en la ecuación de velocidad. Además, se calcula un valor para  $K_1 = 6.05 \cdot 10^{-4} M^{-1}$ , mientras que para el término correspondiente a la cloración  $k_{d4}$  se obtiene un valor de  $k_{d4} = 0.18 M^{-1}s^{-1}$ .



**Figura 3.3.3.7.** Ajuste de las constantes de velocidad a valores de  $pH > 2.5$ . Concentración de 0.2 M de 2-oxazolidona,  $5 \times 10^{-3} M$  de TCM y  $T = 25^\circ C$ .



Para pH fuertemente ácido ( $\text{pH} < 2.5$ ), la especie predominante va a ser  $\text{ClAcOH}^+$ , por lo que la  $k_{\text{obs}}$  vendrá dado por:

$$k_{\text{obs}} = \left\{ \frac{k_{d3}[\text{H}^+] \times [\text{Ox}]_T + k_{d6}K_1[\text{Ox}]_T}{(K_1 + [\text{H}^+])} \right\} \frac{K_e[\text{H}^+] \times [\text{AcOH}]}{[\text{RNH}_2]} \quad (3.3.3.17)$$

Tomando el valor de  $K_1$  calculado anteriormente, podemos decir que  $K_1 \ll [\text{H}^+]$ , por lo que la ecuación de velocidad quedaría de la forma:

$$k_{\text{obs}} = \left\{ k_{d3}[\text{H}^+] \times [\text{Ox}]_T + k_{d6}K_1[\text{Ox}]_T \right\} \frac{K_e[\text{AcOH}]}{[\text{RNH}_2]} \quad (3.3.3.18)$$

Realizando el ajuste de los resultados experimentales, figura 3.3.3.8, se comprueba que los resultados experimentales pueden ser interpretados con las ecuaciones deducidas del mecanismo, a partir de las cuales podemos calcular  $k_{d3}$  y  $k_{d6}$ . Aunque no conocemos el valor de  $K_e$ , si aceptamos como válido el valor de  $K_e$  para  $\text{HOCl}^{163}$ , los valores obtenidos son:

$$k_{d3} = 197 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \quad k_{d6} = 1.22 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

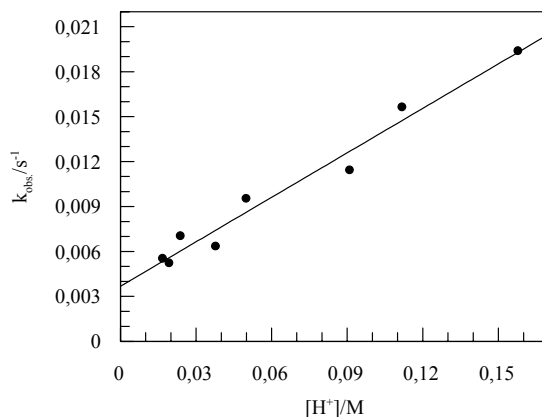
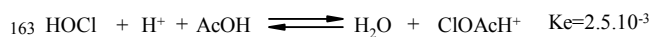
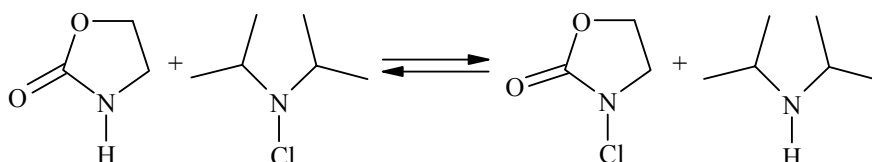


Figura 3.3.3.8. Ajuste de los valores de la constante de velocidad de  $\text{pH} < 2.5$ , Concentración de 0.2 M de 2-oxazolidona,  $5 \times 10^{-3}$  M de TCM y  $T = 25^\circ\text{C}$ .

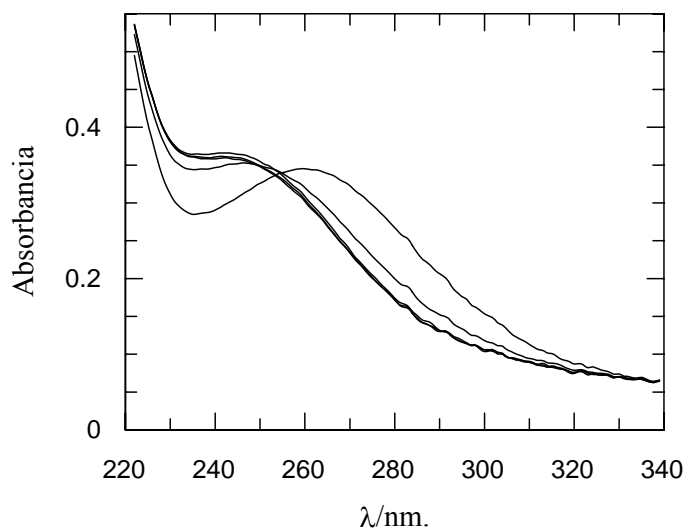


### 3.3.4 CLORACIÓN CON N-Cl-DIISOPROPILAMINA



#### Selección de la longitud de onda de trabajo.

Para elegir la longitud de onda de trabajo adecuada se realizó un espectro de la mezcla de reacción, haciendo un barrido entre las longitudes de onda de 200 nm y 400 nm a distintos tiempos. Para realizar el espectro de la mezcla de reacción se utilizó la siguiente mezcla de reactivos: 0.2 M de 2-oxazolidona,  $1 \times 10^{-3}$  M de NaOCl,  $1 \times 10^{-3}$  M de Diisopropilamina con regulador fosfato de pH igual a 6.30.



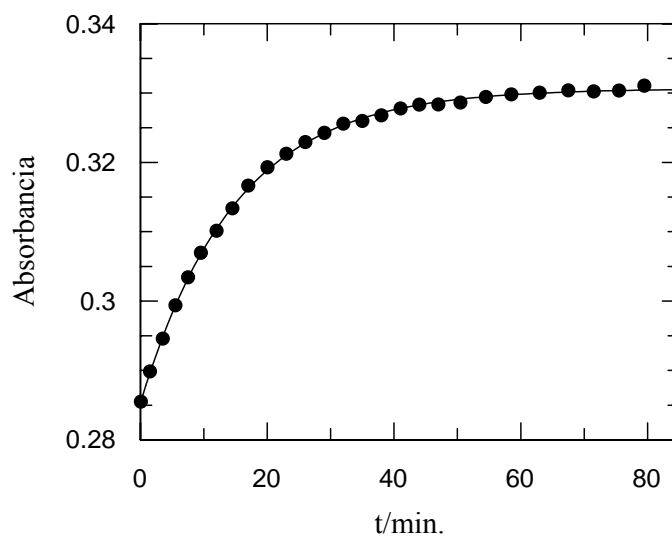
**Figura 3.3.4.1.** Espectro de la mezcla de reacción.  $1 \times 10^{-3}$  M de N-Cl-diPA, 0.2M de 2-oxazolidona en regulador fosfato a pH=6.3, T=25°C

Como se puede observar en la Figura 3.3.4.1, se produce la desaparición de una banda a 260 nm, correspondiente a la desaparición de la N-Cl-diPA, a medida que se produce la aparición de una banda a 245 nm. Correspondiente a la N-Cl-2-oxazolidona. Por lo tanto, cualquiera de las dos longitudes de onda es adecuada para

el seguimiento de la reacción, pues no se observa absorbancia de las otras especies presentes en el medio de reacción a esas longitudes de onda.

### Orden de reacción.

En los datos que aparecen en la bibliografía sobre este tipo de reacciones, se establece que la reacción es de orden uno con respecto a la N-Cl-diisopropilamina. Por ello se procedió al ajuste de los datos Absorbancia-tiempo a la ecuación integrada de orden uno, tal y como se indicó anteriormente en el Apartado 4.5 del Método Experimental. En la Figura 3.3.4.2 se muestra el buen ajuste a dicha ecuación, lo que confirma el orden supuesto para el proceso.



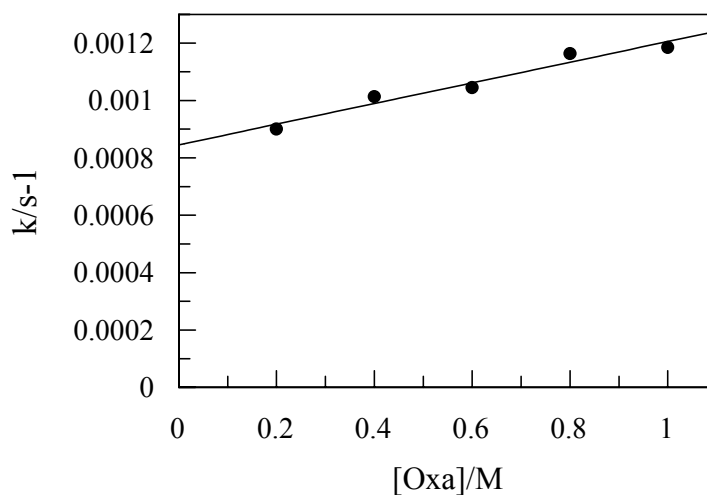
**Figura 3.3.4.2.** Ajuste de los datos experimentales a la ecuación integrada de orden uno. 0.8 M de 2-oxazolidona,  $1 \cdot 10^{-3}$  M de NaOCl,  $1 \cdot 10^{-3}$  M de diisopropilamina, a pH igual a 6.17 y  $T=25^{\circ}\text{C}$ .

### Influencia de la concentración de 2-oxazolidona.

Se ha estudiado el efecto de la concentración de 2-oxazolidona sobre la constante de velocidad entre 0.2 M y 1.2 M. La temperatura se ha mantenido constante en todos los casos a  $25^{\circ}\text{C}$ , la concentración de N-Cl-diisopropilamina de  $1 \cdot 10^{-3}$  M en medio regulado a pH 6.30.

**Tabla 3.3.4.1.** Influencia de la concentración de 2-oxazolidona sobre la constante de velocidad observada, concentración de  $1 \times 10^{-3}$  M de N-Cl-diPA, a pH igual a 6.3 y  $T=25^{\circ}\text{C}$ .

[Oxa]/M	$10^4 k/s^{-1}$
0.2	$4.5 \pm 0.2$
0.4	$5.5 \pm 0.1$
0.6	$6.5 \pm 0.1$
0.8	$7.0 \pm 0.3$
1.0	$7.6 \pm 0.1$
1.2	$8.4 \pm 0.2$

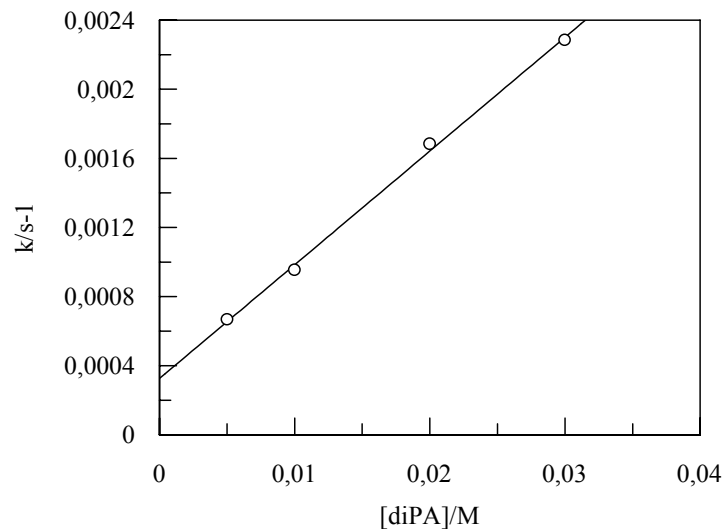


**Figura 3.3.4.3.** Influencia de la concentración de 2-oxazolidona  $1 \times 10^{-3}$  M de N-Cl-diPA, a pH igual a 6.30 y  $T=25^{\circ}\text{C}$ .

Los resultados experimentales se resumen en la Tabla 3.3.4.1, en ella se puede apreciar el incremento de la constante con el incremento de la concentración de 2-oxazolidona con una ordenada en el origen apreciable e igual a  $(8.5 \pm 0.3) \times 10^{-4}$  una pendiente igual a  $(3.6 \pm 0.5) \cdot 10^{-4}$  y un coeficiente de correlación de 0.9917

### Influencia de la concentración de diisopropilamina.

Se ha estudiado el efecto de la concentración de la diisopropilamina sobre la constante de velocidad observada entre  $5 \times 10^{-3} \text{M}$  y  $3 \times 10^{-2} \text{M}$ . La temperatura se ha mantenido constante en todos los casos a  $25^\circ\text{C}$ , la concentración de 2-oxazolidona  $0.2 \text{M}$ , en un medio regulado a  $\text{pH } 6.30$ . Los resultados experimentales se resumen en la Tabla 3.3.4.2 apreciándose el aumento de la constante de velocidad con el aumento de la concentración de diisopropilamina con una ordenada en el origen apreciable, igual a  $(32 \pm 3) \times 10^{-5}$ , una pendiente igual a  $(65 \pm 2) \times 10^{-3}$  con un coeficiente de correlación de 0.999.



**Figura 3.3.4.4.** Influencia de la concentración de diisopropilamina sobre la constante de velocidad observada a  $\text{pH}=6.3$  y  $T=25^\circ\text{C}$

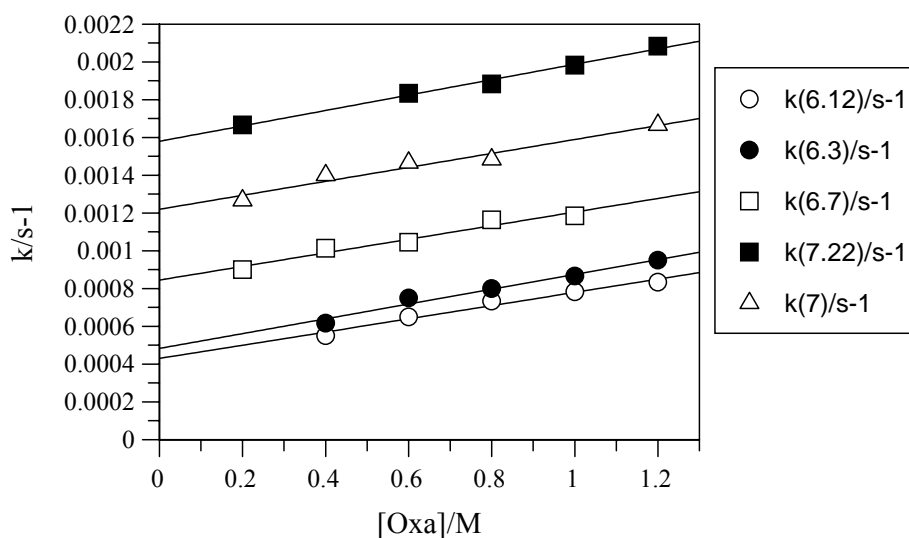
[diPA]/M	k/s <sup>-1</sup>
0.005	0.0007
0.010	0.0009
0.020	0.0017
0.030	0.0023

### Influencia del pH.

Se ha estudiado la influencia del pH sobre la constante de velocidad observada en un intervalo de pH comprendido entre 6 y 7. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.3.4.3, donde se puede observar que se produce un aumento de la constante de velocidad al aumentar el pH del medio.

**Tabla 3.3.4.3.** Valores de la constante de velocidad, obtenidas en el estudio de la influencia de pH.

pH	6.12	6.30	6.70	7.00	7.22
[Oxa]/M	$10^4 \text{k/s}^{-1}$	$10^4 \text{k/s}^{-1}$	$10^3 \text{k/s}^{-1}$	$10^3 \text{k/s}^{-1}$	$10^3 \text{k/s}^{-1}$
0.2				$1.27 \pm 0.02$	$1.7 \pm 0.01$
0.4	$5.5 \pm 0.2$	$6.2 \pm 0.2$	$0.9 \pm 0.02$	$1.40 \pm 0.03$	
0.6	$6.5 \pm 0.1$	$7.5 \pm 0.3$	$1.01 \pm 0.01$	$1.47 \pm 0.03$	$1.8 \pm 0.03$
0.8	$7.3 \pm 0.2$	$8.0 \pm 0.1$	$1.05 \pm 0.01$	$1.48 \pm 0.03$	$1.9 \pm 0.02$
1.0	$7.8 \pm 0.1$	$8.7 \pm 0.1$	$1.16 \pm 0.03$		$2.0 \pm 0.02$
1.2	$8.3 \pm 0.2$	$9.5 \pm 0.1$	$1.19 \pm 0.02$	$1.67 \pm 0.01$	$2.1 \pm 0.02$



**Figura 3.3.4.5.** Influencia de la concentración de 2-oxazolidona sobre la constante de velocidad a diferentes valores de pH. Concentración de  $1 \times 10^{-3} M$  de N-Cl-diPA  $T=25^{\circ}C$ .

En la Tabla 3.3.4.4 se muestran los valores de la ordenada en el origen, pendiente y coeficiente de correlación obtenidos a partir de las regresiones lineales anteriores.

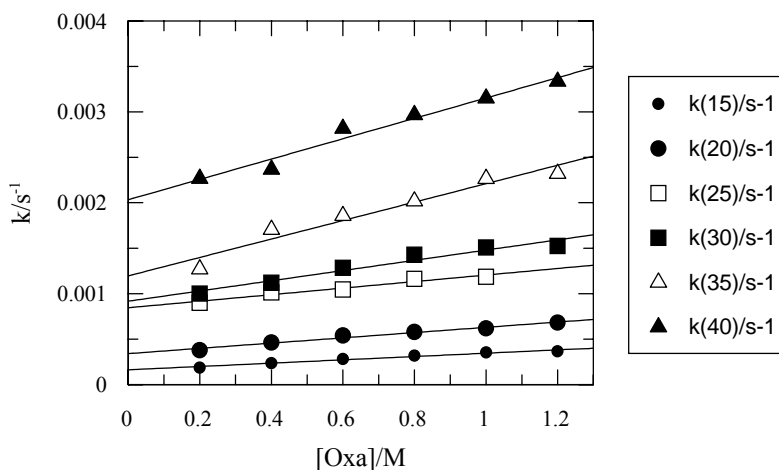
<b>pH</b>	6.12	6.30	6.70	7.00	7.22
<b>O. Or./10<sup>-4</sup></b>	(4.3±0.2)	(4.8±0.3)	(8.5±0.3)	(12.2±0.3)	(15.8±0.2)
<b>Pend./10<sup>-4</sup></b>	(3.5±0.3)	(3.9±0.3)	(3.6±0.4)	(3.7±0.4)	(4.1±0.2)
<b>r</b>	0.9867	0.9869	0.9771	0.9793	0.9958

#### **Influencia de la temperatura.**

Se realizó un estudio de la influencia de la temperatura sobre la constante de velocidad para la N-Cl-diisopropilamina. Con este propósito se estudia la influencia de la concentración de 2-oxazolidona sobre la constante de velocidad observada a seis valores de temperatura; 15, 20, 25, 30, 35 y 40°C manteniendo constantes las concentraciones de regulador, diisopropilamina y N-Cl-diisopropilamina.

<b>[Oxazo] /M</b>	<b>10<sup>5</sup>k/s<sup>-1</sup> 15°C</b>	<b>10<sup>4</sup>/s<sup>-1</sup> 20°C</b>	<b>10<sup>4</sup>k/s<sup>-1</sup> 25°C</b>	<b>10<sup>4</sup>k/s<sup>-1</sup> 30°C</b>	<b>10<sup>4</sup>k/s<sup>-1</sup> 35°C</b>	<b>10<sup>4</sup>k/s<sup>-1</sup> 40°C</b>
0.2	18.7±0.2	3.8±0.2	9.0±0.2	10.0±0.3	13±0.1	22.7±0.2
0.4	23.7±0.2	4.6±0.1	10.1±0.1	11.2±0.2	17±0.1	24±0.1
0.6	28±1	5.4±0.1	10.5±0.1	12.8±0.3	18.6±0.5	28±1
0.8	32±1	5.8±0.1	11.6±0.3	14.3±0.7	20.2±0.2	29.7±0.4
1.0	35±1	6.2±0.3	11.9±0.1	15.1±0.3	22.7±0.6	31.5±0.2
1.2	37±2	6.8±0.5		15.3±0.7	23±1	33.3±0.4

Los resultados obtenidos para la reacción se resumen en la Tabla 3.3.4.5 y el ajuste de los datos de constantes de velocidad frente a la concentración de 2-oxazolidona, a distintas temperaturas, se muestran en la Figura 3.3.4.6



**Figura 3.3.4.6.** Variación de la constante de velocidad observada frente a la concentración de 2-oxazolidona a diferentes temperaturas en regulador fosfato a pH=6.3 y a una concentración de  $1 \times 10^{-3}$  M de N-Cl-diisopropilamina.

En la Tabla 3.3.4.6 se muestran los valores de ordenada en el origen, pendiente y coeficiente de correlación obtenidos a partir de las regresiones lineales anteriores

<b>Tabla 3.3.4.6.</b> Datos de los ajustes lineales a las distintas temperaturas.						
<b>Temp.</b>	15°C	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C
<b>O. Or./<math>10^{-4}</math></b>	1.6±0.1	3.4±0.2	8.5±0.3	9.2±0.5	11.9±0.9	20.3±0.7
<b>Pend./ <math>10^{-4}</math></b>	1.8±0.1	2.9±0.2	3.6±0.4	5.6±0.6	10.1±0.1	11.2±0.1
<b>R</b>	0.9856	0.989	0.9774	0.9755	0.9724	0.9839

A partir de estos valores, podemos calcular los parámetros de activación para el proceso de cloración de la 2-oxazolidona con la N-Cl-diisopropilamina:

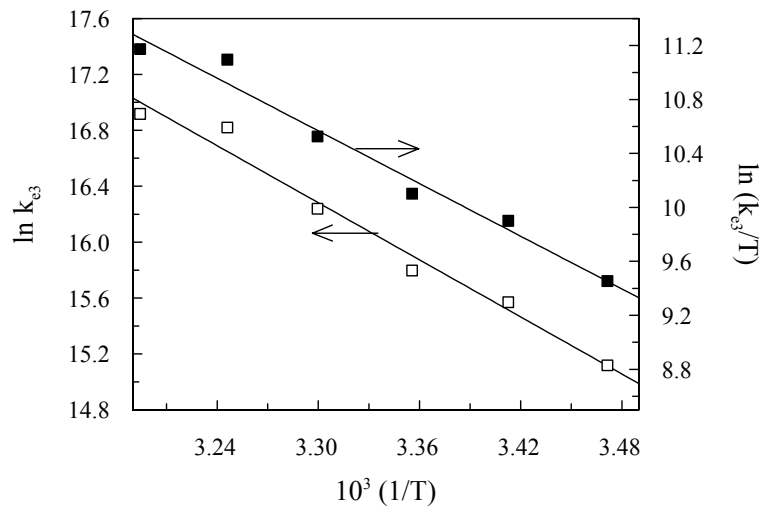
$$E_a = 56.6 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^\ddagger = 54.1 \text{ kJ/mol}$$

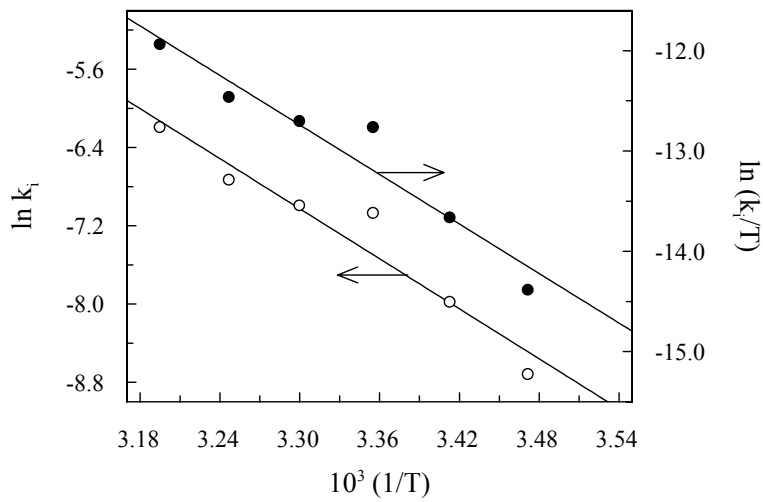
$$A = 3.4 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -128 \text{ J/mol K}$$





**Figura 3.3.4.7.** Ajuste de los datos experimentales a la ecuación de Arrhenius y a la ecuación derivada de la teoría del estado de transición para el proceso directo en la reacción con CldiPA.



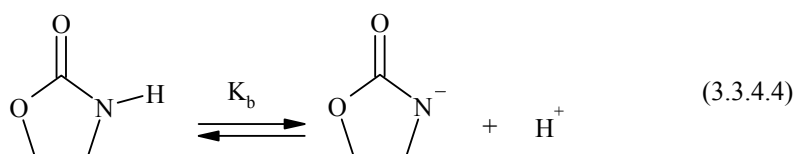
**Figura 3.3.4.8.** Ajuste de los datos experimentales a la ecuación de Arrhenius y a la ecuación derivada de la teoría del estado de transición para el proceso inverso en la reacción con CldiPA.

A partir de las ordenadas en el origen, sólo podemos calcular los valores de dichos parámetros para el proceso inverso global, pero no para cada uno de ellos por separado. Para poder calcularlos separadamente deberíamos de realizar un estudio de la variación de dichas ordenadas con el pH a diferentes temperaturas. El ajuste de los resultados experimentales a la ecuación de Arrhenius y a la ecuación derivada de la teoría del estado de transición se muestra en la Figura 3.3.4.8, calculándose los valores que se muestran a continuación para los parámetros de activación:

$$\begin{array}{ll}
 E_a = 70.8 \text{ kJ/mol} & \Delta H^\ddagger = 68.4 \text{ kJ/mol} \\
 A = 1.5 \times 10^9 \text{ s}^{-1} & \Delta S^\ddagger = -78 \text{ J/mol K}
 \end{array}$$

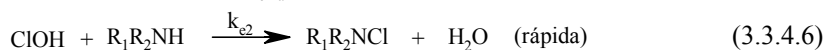
### Mecanismo de reacción.

La 2-oxazolidona en medio acuoso, presenta el siguiente equilibrio ácido-base que se muestra en la ecuación (3.3.4.4) y cuya constante de equilibrio definimos como  $K_b$ .



La información bibliográfica existente referente a mecanismos de reacción de este tipo de procesos, nos indica la posible existencia de dos vías diferentes por la que puede transcurrir la reacción.

Una primera vía sería la hidrólisis de la N-clordiisopropilamina y cloración de la 2-oxazolidona con el HOCl formado, tal y como se muestra en el esquema de la reacción planteado en las ecuaciones (3.3.4.5) y (3.3.4.6.)



En la presencia de exceso de amina (diPA), HOCl sería una especie en estado estacionario y la expresión para la ecuación de velocidad vendría dada por la ecuación (3.3.4.7)

$$\frac{-d[\text{CldiPA}]}{dt} = \frac{k_{e1a} k_{e2a} [\text{CldiPA}][\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}]}{k_{e-1a} [\text{diPA}] + k_{e2a} [\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}]} \quad (3.3.4.7)$$

En las condiciones utilizadas en nuestro estudio,  $k_{e2a}[\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}] \gg k_{e-1a}[\text{diPA}]$ , por lo que la ecuación 3.3.4.7 simplificaría a la ecuación 3.3.4.8.

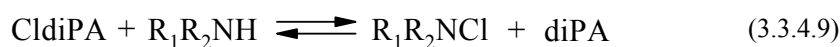
$$\frac{-d[\text{CldiPA}]}{dt} = k_{e1a} [\text{CldiPA}] \quad (3.3.4.8)$$

En este caso, siendo la hidrólisis el paso determinante de velocidad, la velocidad de desaparición de la N-Cl-diisopropilamina ó la velocidad de aparición de la N-Cl-2-oxazolidona serían de primer orden, lo que coincide con nuestros resultados experimentales.

Sin embargo, si este mecanismo de hidrólisis fuese válido, la velocidad de transferencia en la presencia de exceso de amina debería ser igual a la velocidad de hidrólisis y tendríamos que la reacción sería independiente de la naturaleza y concentración del compuesto nitrogenado, 2-oxazolidona, lo que no se ha encontrado al variar la concentración de 2-oxazolidona. En la Figura 3.3.4.3 se puede observar el buen ajuste lineal de los datos de la constante de velocidad observada al variar la concentración de 2-oxazolidona.

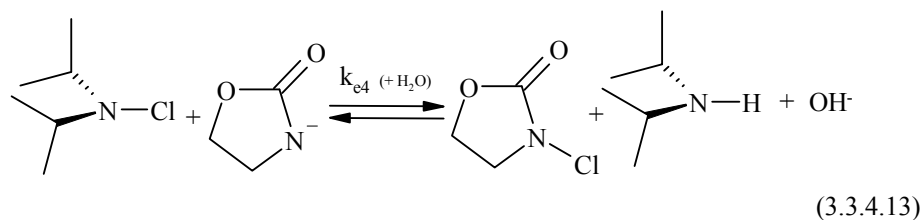
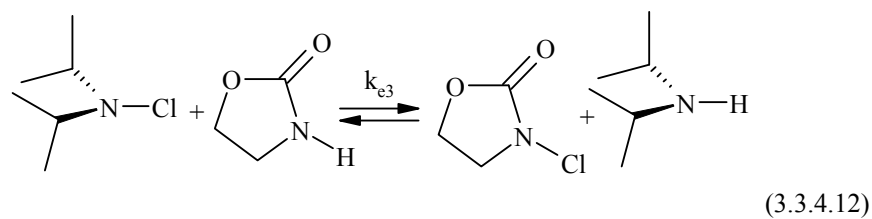
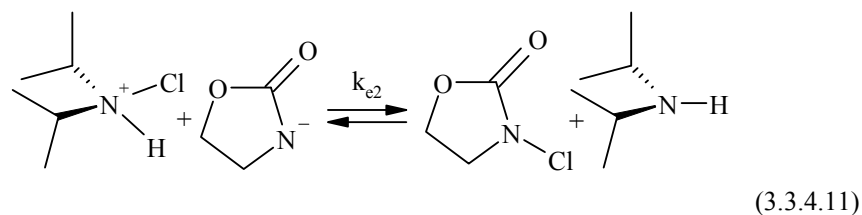
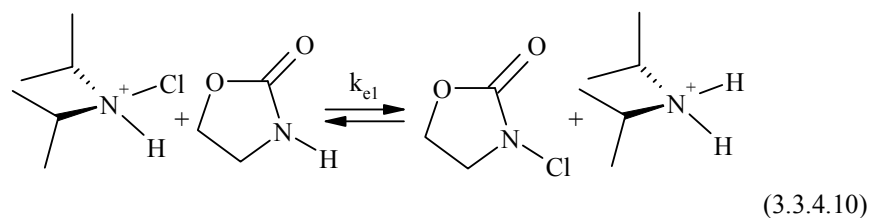
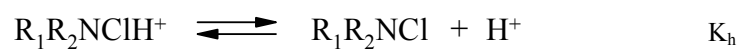
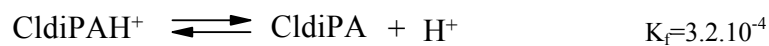
Además, se puede comprobar que las constantes de velocidad específicas de reacción,  $k_{\text{obs}} \times [\text{2-oxazolidona}]$  se encuentran en el rango de  $2 \times 10^{-4}$  a  $1 \times 10^{-3}$ , mayores que la velocidad de hidrólisis de una cloramina,  $2.1 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$ .

La segunda posible vía sería el mecanismo de transferencia directa del  $\text{Cl}^+$ , según se muestra en la ecuación 3.3.4.9:



Este mecanismo estaría de acuerdo con los órdenes de reacción encontrados experimentalmente, tanto para el proceso directo como para el proceso inverso.

A partir de todas las experiencias realizadas y teniendo en cuenta los posibles equilibrios ácido-base de las especies presentes en el medio de reacción, se puede plantear el mecanismo de reacción que se muestra en las ecuaciones (3.3.4.10-13):



Teniendo en cuenta todos los equilibrios y realizando un balance de materia para la 2-oxazolidona, diPA, N-Cl-diisopropilamina y N-Cl-2-oxazolidona:

$$\begin{aligned} [Ox]_T &= [R_1R_2NH] + [R_1R_2N^-] \\ [PA]_T &= [diPAH^+] + [diPA] \\ [NCl]_T &= [CldiPAH^+] + [CldiPA] \\ [Cl]_T &= [R_1R_2NClH^+] + [R_1R_2NCl] \end{aligned}$$

Llegaríamos a una expresión para la ecuación de velocidad, como la que se muestra en la ecuación (3.3.4.14).

$$v = k_x [Ox]_T [NCl]_T - k_y [PA]_T [Cl]_T \quad (3.3.4.14)$$

en donde  $k_x$  y  $k_y$  tendrían la forma de las ecuaciones (3.3.4.15-16):

$$k_x = \frac{k_{e1}[H^+]^2 + k_{e3}K_f[H^+] + k_{e2}K_b[H^+] + k_{e4}K_fK_b}{(K_f + [H^+])(K_b + [H^+])} \quad (3.3.4.15)$$

$$k_y = \frac{k_{e-1}[H^+]^2 + k_{e-2}K_h[H^+] + k_{e-3}K_g[H^+] + k_{e-4}K_gK_h}{(K_g + [H^+])(K_h + [H^+])} \quad (3.3.4.16)$$

Los resultados experimentales son concordantes con un orden uno en  $[Ox]_T$ , Figura 3.3.4.3 y orden uno en  $[PA]_T$ , figura 3.3.4.4 del apartado de Resultados Experimentales.

A continuación vamos a realizar un estudio por separado de los procesos directo e inverso.

#### Proceso directo.

A partir de la influencia de la concentración de la 2-oxazolidona sobre la constante de velocidad observada, se puede obtener el valor de  $k_x$  a través de la pendiente.

### Cloración con N-Cl-diisopropilamina.

---

Teniendo en cuenta que el valor de  $K_f$  es mucho mayor que la concentración de protones y que el valor de  $K_b$  es mucho menor que la misma, obtendríamos una expresión para  $k_x$  en función de la concentración de protones, según la ecuación (3.3.4.17).

$$k_x = \frac{k_{e1}}{K_f} [H^+] + \left( k_{e2} \frac{K_b}{K_f} + k_{e3} \right) + k_{e4} K_b \frac{1}{[H^+]} \quad (3.3.4.17)$$

Los resultados experimentales nos muestran que no existe variación en las pendientes de las representaciones de  $k_{obs}$  frente a la concentración de 2-oxazolidona a los diferentes valores de pH estudiados, como se muestra en la Figura 3.3.4.5, por lo que el valor de  $k_x$  no va a depender de la  $[H^+]$ , los procesos  $e1$  y  $e4$  van a ser despreciables. El valor de  $k_x$  tendrá una expresión, suponiendo que:

$$k_{e2} (K_b/K_f) \gg k_{e3}$$

$$k_x \approx k_{e2} \frac{K_b}{K_f} = 3.6 \times 10^{-4} M^{-1} s^{-1} \rightarrow k_{e2} = 6.9 \times 10^5 M^{-1} s^{-1}.$$

Proceso inverso.

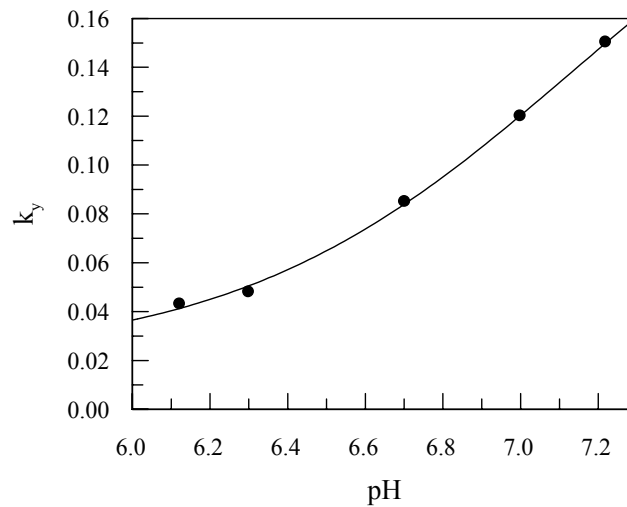
Las ordenadas en el origen del estudio de la influencia de la concentración de 2-oxazolidona sobre la constante de velocidad observada, dará el valor de  $k_y[PA]_T$ . Teniendo en cuenta que el valor de  $K_g$  es mucho menor que la concentración de protones y que  $K_h \gg [H^+]$ , y se obtiene la siguiente ecuación.

$$k_y = \frac{ord}{[PA]_T} = \frac{k_{e-1}[H^+]}{K_h} + k_{e-2} + \frac{k_{e-3}K_g}{K_h} + \frac{k_{e-4}K_g}{[H^+]} \quad (3.3.4.18)$$

Al realizar el ajuste de los resultados experimentales, Figura 3.3.4.9, se obtiene los valores para las constantes  $k_{e-1}$  y  $k_{e-3}$ :

$$k_{e-1} = 0.020 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{e-3} = 6.7 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



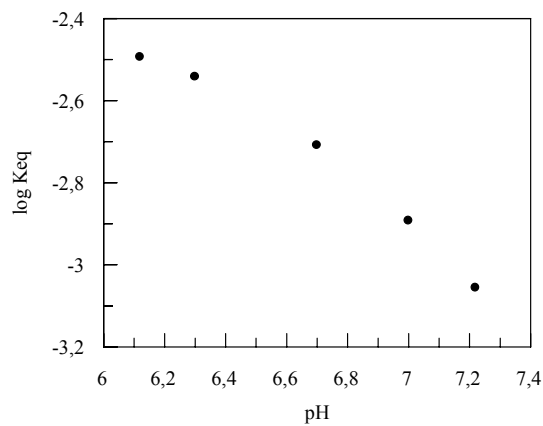
**Figura 3.3.4.9.** Ajuste de los datos experimentales de  $k_y = \text{ord}/[PA]_T$  frente al pH del medio.

Constante de equilibrio.

El valor de la constante de equilibrio global de la reacción vendrá dado por el cociente entre los valores de  $k_x$  y  $k_y$ :

$$K_{eq} = \frac{k_x}{k_y} = \frac{\frac{k_{e1}[H^+]^2 + k_{e3}K_f[H^+] + k_{e2}K_b[H^+] + k_{e4}K_fK_b}{(K_f + [H^+])(K_b + [H^+])}}{\frac{k_{e-1}[H^+]^2 + k_{e-2}K_h[H^+] + k_{e-3}K_g[H^+] + k_{e-4}K_gK_h}{(K_g + [H^+])(K_h + [H^+])}} \quad (3.3.4.19)$$

Se obtiene una ecuación compleja, la cual conociendo los valores de los distintos términos podría llegar a simplificarse, pero en todo caso debe conducir a una ecuación en la que nos muestre que la constante de equilibrio varía con la concentración de protones tal como se observa en la figura 3.3.4.10.



**Figura 3.3.4.10.** Ajuste de los datos experimentales de  $K_{eq}$  frente al pH del medio.



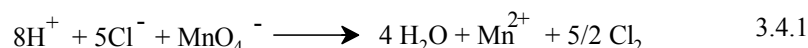
### 3.4 REACTIVIDAD DE LA N-Cl-OXAZOLIDONA CON DIFERENTES AGENTES NUCLEÓFILOS

En este apartado se estudiará la reactividad de la N-Cl-2-oxazolidona con cuatro aniones inorgánicos con el fin de determinar como reaccionan ante estos iones, para llevar a cabo este estudio se prefirió utilizar la N-Cl-2-oxazolidona ya como un reactivo único no como la mezcla “in situ” de dos reactivos como el hipoclorito sódico y la 2-oxazolidona, que hemos estudiado previamente, o de algún otro agente.

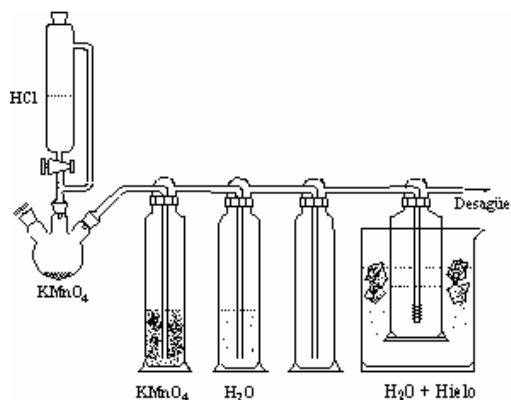
Así pues se procedió a realizar la síntesis de la N-Cl-2-oxazolidona.

#### Síntesis de la N-Cl-Oxazolidona.

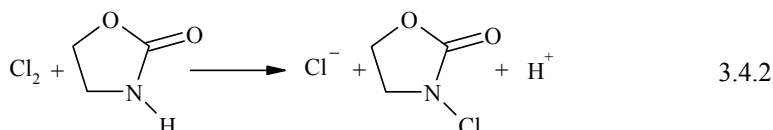
Para la síntesis de la N-Cl-Oxazolidona se realiza por medio de un montaje como el siguiente, en el cual se genera una corriente de cloro gas. La corriente de cloro se genera haciendo gotear ácido clorhídrico sobre permanganato potásico según la reacción.



El cloro gas producido se lava haciéndolo pasar, en primer lugar, por una disolución de permanganato potásico y luego por agua bidestilada, como se muestra en la siguiente figura;



a continuación se hace burbujear lentamente en el seno de una disolución 0.1M de 2-Oxazolidona, durante 5h a 0°C por medio de un baño de agua-hielo.



Se obtiene un sólido blanco que precipita, este se filtra y se seca a vacío en un desecador. e las aguas madres se intenta extraer parte de la N-Cl-Oxazolidona que no precipitó, para ello se realizan tres extracciones con diclorometano, la fase orgánica se seca con sulfato sódico anhidrido, se filtra y se evapora a sequedad en el rotavapor.

#### Identificación de la N-Cl-2-Oxazolidona.

Para la identificación de la cloramina se realizan varios análisis elemental y RMN de protón, de carbono y DEPT.

#### Análisis elemental

A la vista de los resultados se puede decir que el compuesto sintetizado se corresponde con lo previsto. Comparando la cloramina obtenida en el primer paso de filtrado con el obtenido en el segundo caso donde se produjo la extracción, y en ambos casos se obtuvo el mismo porcentaje.

A la vista de los resultados se puede decir que la cloramina obtenida por filtración tiene unos porcentajes similares a los de la cloramina obtenida por extracción.

ANÁLISIS ELEMENTAL			
%	%Teórico	%Experimental	%Experimental
C%	29.65	29.45	30.05
H%	3.32	3.97	3.75
N%	11.53	11.46	11.59

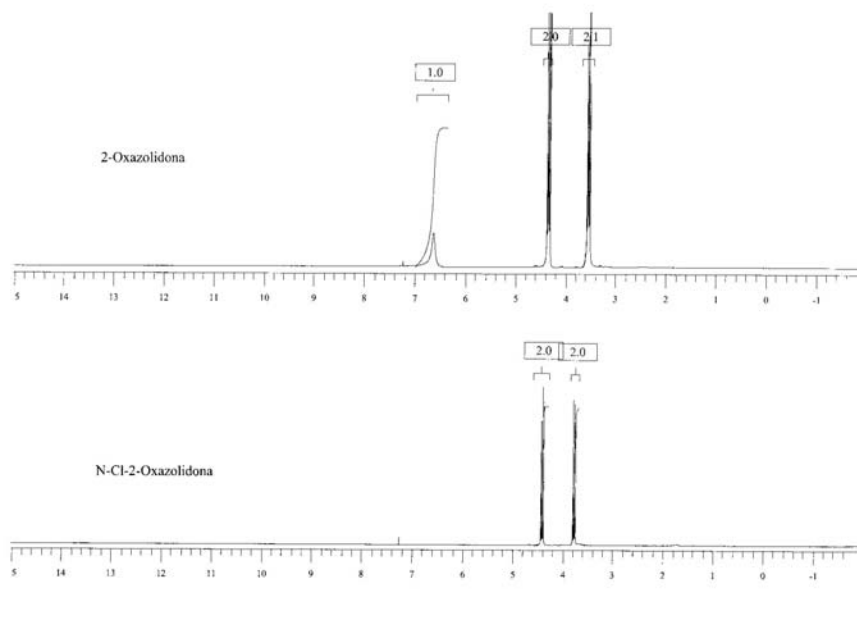
#### Análisis de RMN.

RMN-<sup>1</sup>H y RMN-<sup>13</sup>C.

Si se observa los espectros de la 2-Oxazolidona comercial con el de la sustancia sintetizada se observan tres picos en el caso de la 2-Oxazolidona, uno correspondiente al grupo N-H siendo una banda ancha a unos δ=6.65 ppm y los otros dos a los grupos CH<sub>2</sub>, en ambos casos un falso triplete con desplazamientos a δ=3.57 ppm y δ=4.37 ppm. la señal se obtiene de esa forma debido a que los protones son químicamente iguales pero magnéticamente distintos siendo un sistema AA'BB'.

El espectro de la cloramina sintetizada nos muestra dos señales correspondientes al grupo  $\text{CH}_2$ , no aparece la señal correspondiente al grupo N-H debido a que se sustituye este H por un Cl. Este cloro influye en el campo magnético de del compuesto reflejándose en un desplazamiento a campo bajo de las señales del RMN-C

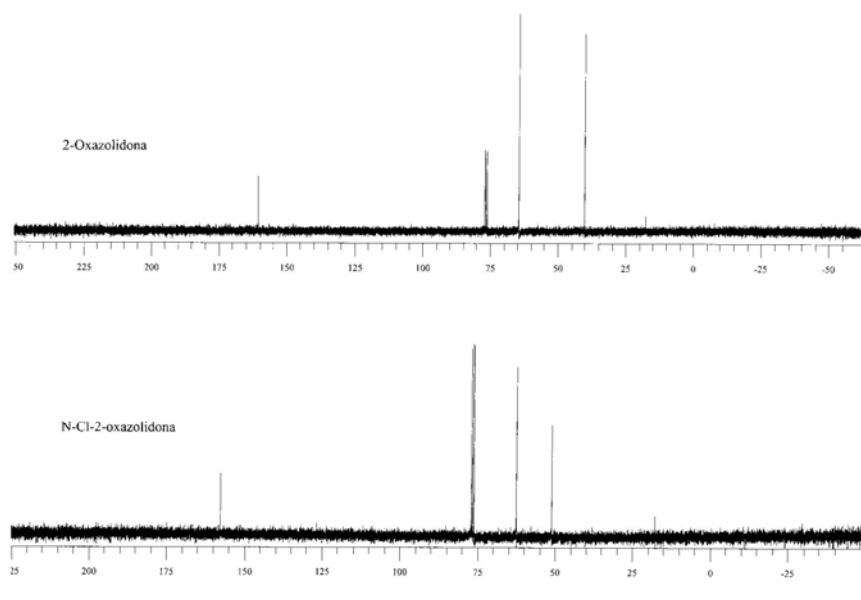
Si comparamos los espectros de carbono de la dos especies (la 2-Oxazolidona y la N-Cl-2-Oxazolidona) se observa como aparecen en ambos casos tres señales correspondientes a los grupos carbonilo y  $\text{CH}_2$  saliendo a  $\delta=161.51\text{ppm}$  para el carbonilo,  $\delta=65.43\text{ppm}$ , y  $\delta=41.07\text{ppm}$  para los  $\text{CH}_2$  para la 2-Oxazolidona y  $\delta=158.54\text{ppm}$  para el carbonilo,  $\delta=63.44\text{ppm}$ , y  $\delta=52.02\text{ppm}$  para los  $\text{CH}_2$ , en estos hay un desplazamiento respecto a uno de ellos debido a la influencia de el grupo Cl sobre uno de ellos, que se corresponderá a el  $\text{CH}_2$  unido al grupo N-Cl, también hay un desplazamiento a campo alto del grupo carbonilo, debido al mismo efecto.



RMN  $^1\text{H}$  donde se superponen ambas especies

Síntesis de la N-Cl-Oxazolidona.

---



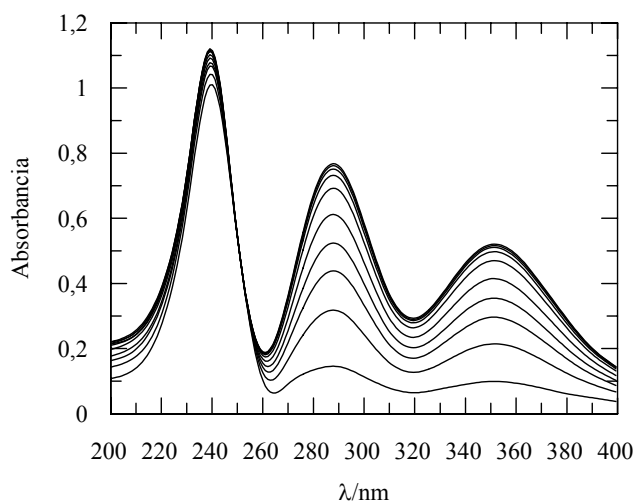
RMN- $^{13}\text{C}$  donde se superponen ambas especies.

### 3.4.1 ION IODURO

#### REACCIÓN CON ION YODURO.

##### Selección de la longitud de onda de trabajo.

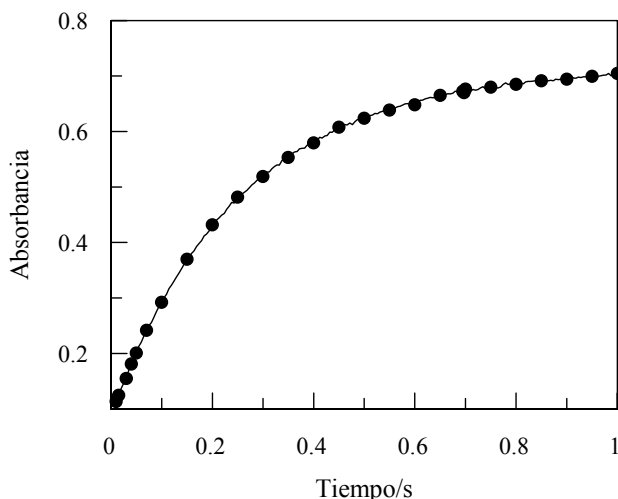
Para elegir la longitud de onda de trabajo adecuada se realizó el espectro de reacción que se muestra en la Figura 3.4.1.1, haciendo un barrido entre las longitudes de onda de 200 y 400 nm a distintos tiempos. Para realizar el espectro de la mezcla de reacción se han utilizado cantidades adecuadas de  $\text{NaClO}_4$  para mantener la fuerza iónica 0.5 M.



**Figura 3.4.1.1.** Espectro de la mezcla de reacción.  $I = 0.5\text{M}$ ,  $[\text{N-Cl-Oxazolidona}] = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $[\text{INa}] = 0.2\text{M}$ , en disolución reguladora de acético/acetato  $= 0.3\text{M}$  y  $T^{\circ} = 25^{\circ}\text{C}$

##### Orden de reacción.

Se procedió al ajuste de los datos absorbancia-tiempo Figura 3.4.1.2 a la ecuación integrada de orden uno, tal y como se indicó en el apartado de Método experimental y de acuerdo con todos los estudios que aparecen en la bibliografía sobre este tipo de reacciones.



**Figura 3.4.1.2.** Ajuste de los datos experimentales a la ecuación de orden uno.

Una vez establecido el orden de reacción, se procedió a evaluar la influencia que sobre la velocidad de reacción tenían las concentraciones de los reactivos y otros parámetros tales como la temperatura, fuerza iónica y la naturaleza y concentración de tampón. A continuación se exponen los resultados obtenidos a partir de dicho estudio.

Como ya se ha expuesto, la reacción de oxidación fue llevada a cabo utilizando el método de aislamiento, siendo el reactivo limitante la N-Cl-2-Oxazolidona, condición que se ha mantenido en todos los apartados siguientes.

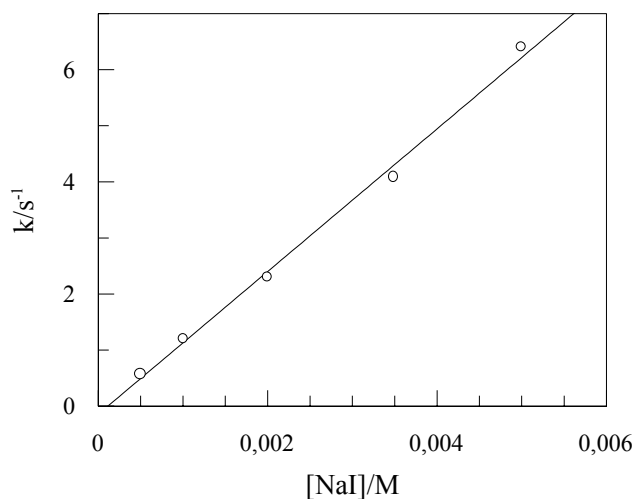
#### **Influencia de la concentración de 2-Oxazolidona.**

En el estudio realizado sobre la influencia de la concentración de 2-Oxazolidona sobre la constante de velocidad, variando su concentración y manteniendo todos los demás parámetros constantes, no se ha encontrado una influencia, al menos apreciable, sobre la misma.

**Influencia de la concentración de ion yoduro.**

Para investigar la influencia de la concentración del ion yoduro, sobre la constante de velocidad de reacción, se han realizado series de experiencias en las que se variaba la concentración de yoduro manteniendo constantes la concentración de 2-Oxazolidona, temperatura, concentración de ácido y fuerza iónica.

Se ha estudiado la influencia de la concentración de iones yoduro sobre la constante de velocidad observada, utilizando para ello una disolución de yoduro sódico, variando la concentración entre 0.0005 y 0.005 M. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 3.4.1.1., en donde se puede observar que se produce un aumento de la constante de velocidad al aumentar la concentración de iones yoduro. En la Figura 3.4.1.3, se muestra el ajuste realizado, obteniéndose un valor de la ordenada en el origen compatible con cero y un valor para la pendiente de  $(1.70 \pm 0.06) \times 10^3$  ( $r = 0.9983$ ).



**Figura 3.4.1.3.** Variación de la constante de velocidad con la concentración de ion yoduro.

**Tabla 3.4.1.1.** Variación de  $k_{\text{obs}}$  con la concentración de ion Yoduro, [2-Oxa]= $5 \times 10^{-5}$  M, [NaOCl]= $5 \times 10^{-5}$  M,  $[\text{H}^+]=0.1$  M, I=0.5 M. T=25°C

[NaI] M	$k_{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$
0.0005	0.766±0.002
0.001	1.391±0.0035
0.002	2.929±0.008
0.0035	5.49±0.04
0.005	8.4±0.2

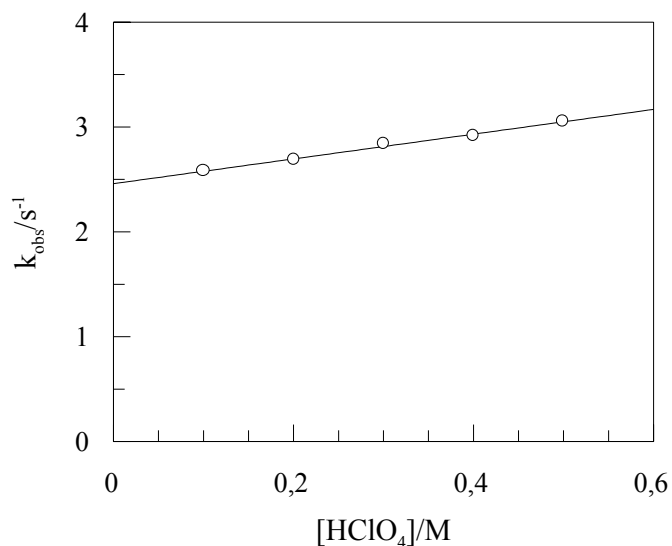
**Influencia de la concentración de ácido.**

Se ha estudiado el efecto de la concentración de ácido sobre la constante de velocidad observada, variando la concentración del mismo y manteniendo constantes la temperatura a 25°C, la fuerza iónica a 0.5 M y las concentraciones de 2-Oxazolidona y de ion yoduro. En la Figura 3.4.1.4 se puede observar que existe una relación lineal entre la constante de velocidad observada y la concentración de ácido, encontrándose una ordenada en el origen cuyo valor es (2.46±0.02) y una pendiente de (1.18±0.06) ( $r = 0.9969$ ). Los valores obtenidos de la constante de velocidad observada para cada concentración de ácido utilizada, se resumen en la Tabla 3.4.1.2.

**Tabla 3.4.1.2.** Valores de la  $k_{\text{obs}}$  a distintas concentraciones de ácido. [2-Oxa]= $5 \times 10^{-5}$  M, [NaOCl]= $5 \times 10^{-5}$  M [I]= $2 \times 10^{-4}$  M, T=25°C y I=0.5 M.

[HClO <sub>4</sub> ]/M	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$
0.1	2.58±0.02
0.2	2.69±0.001
0.3	2.83±0.001
0.4	2.91±0.001
0.5	3.06±0.001





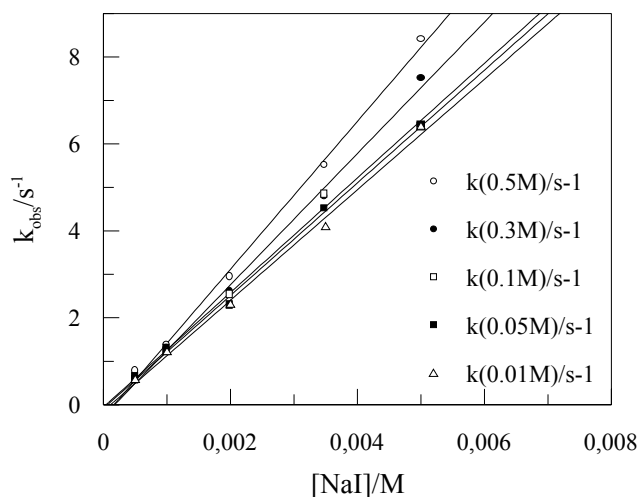
**Figura 3.4.1.4.** Influencia de la concentración de ácido sobre la constante de velocidad.

**Influencia de a concentración de ion yoduro a distintas concentraciones de ácido.**

Se han realizado cinco series de experiencias variando la concentración de yoduro a distintas concentraciones de ácido, manteniendo constantes la temperatura a 25°C, la fuerza iónica a 0.5 M y la concentración de [N-Cl-2-Oxa]=5×10<sup>-5</sup> M. Los resultados obtenidos en dicho estudio se muestran en la tabla 9.3 y el ajuste de los mismos se puede observar en la Figura 9.5.

**Tabla 3.4.1.3.** Valores de k<sub>obs</sub> a distintas concentraciones de ácido y de yoduro. [2-Oxazolidona]=5×10<sup>-5</sup> M, [NaOCl]=5×10<sup>-5</sup> M, T=25°C y I=0.5 M.

[I <sup>-</sup> ]/M	k <sub>obs</sub> /s <sup>-1</sup> [H <sup>+</sup> ]=0.01 M	k <sub>obs</sub> /s <sup>-1</sup> , [H <sup>+</sup> ]=0.05 M	k <sub>obs</sub> /s <sup>-1</sup> , [H <sup>+</sup> ]=0.1 M	k <sub>obs</sub> /s <sup>-1</sup> , [H <sup>+</sup> ]=0.3 M	k <sub>obs</sub> /s <sup>-1</sup> [H <sup>+</sup> ]=0.5 M
0.0005	0.57±0.08	0.66±0.13	0.58±0.03	0.64±0.18	0.77±0.15
0.001	1.21±0.03	1.27±0.07	1.24±0.04	1.3±0.06	1.39±0.06
0.002	2.3±0.1	2.28±0.08	2.52±0.04	2.58±0.08	2.93±0.06
0.0035	4.1±0.2	4.51±0.03	4.83±0.03	4.79±0.07	5.49±0.15
0.005	6.4±0.2	6.43±0.02	6.38±0.03	7.5±0.2	8.4±0.2



**Figura 3.4.1.5.** Variación de  $k_{obs}$  con la concentración de yoduro a distintas concentraciones de ácido.

Los valores de las ordenadas y de las pendientes obtenidos a partir de los ajustes representados en la Figura 3.4.1.5 se muestran en la Tabla 3.4.1.4, en donde se puede comprobar que la ordenada en el origen es compatible con cero, mientras los valores de las pendientes aumentan con la acidez del medio.

<b>Tabla 3.4.1.4.</b> Resultados obtenidos en el estudio de la variación de la concentración de yoduro a distintas concentraciones de ácido.		
$[H^+]/M$	Orden. O.	$10^{-3}$ Pendiente
0.01	-0.1±0.1	1.2±0.1
0.05	-0.1±0.1	1.29±0.04
0.10	-0.1±0.1	1.3±0.1
0.30	-0.3±0.2	1.5±0.1
0.50	-0.2±0.2	1.7±0.1

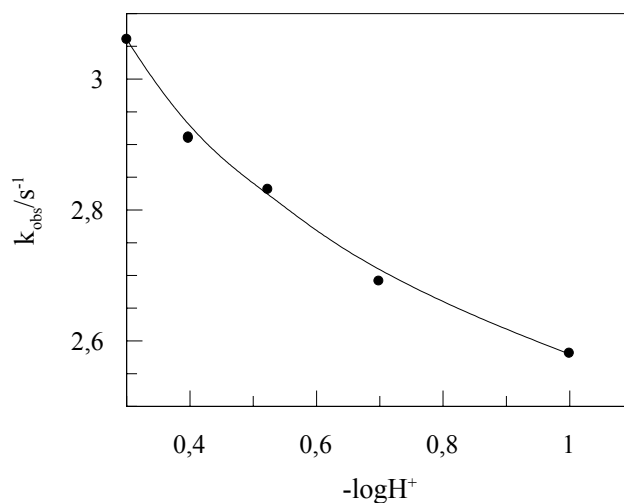
#### **Influencia de la concentración de protones.**

Se ha estudiado la influencia del pH sobre la constante de velocidad observada en un intervalo de concentración de ácido comprendido entre 0.01 y 0.5 M, tal y como se recoge en la Tabla 3.4.1.5. Los resultados obtenidos se muestran en

la Figura 3.4.1.6, donde se puede observar que se produce una disminución de la constante de velocidad a medida que aumenta el pH.

**Tabla 3.4.1.5.** Variación de la constante de velocidad con el pH. [N-Cl-2-Oxa]= $5 \times 10^{-5}$  M, [I<sup>-</sup>]= $2 \times 10^{-3}$  M, T=25°C y I=0.5 M.

$-\log [\text{H}^+]$	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$	$-\log [\text{H}^+]$	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$
1	2.58	0.398	2.91
0.699	2.69	0.301	3.06
0.523	2.83		



**Figura 3.4.1.6.** Influencia del pH sobre la constante de velocidad.

#### **Influencia de la concentración de tampón.**

Siguiendo la sistemática de estudio de la influencia de las concentraciones de las especies que toman parte en la reacción sobre la constante de velocidad, se ha comprobado el efecto de la concentración de tampón utilizada para controlar el pH del medio. Se ha observado que los valores de la constante de velocidad aumentan con la concentración de tampón cuando las concentraciones de protones e ion yoduro permanecen constantes. Estos resultados sugieren la posible existencia de un proceso de catálisis. Además, se ha estudiado la influencia de la naturaleza del tampón utilizando distintas disoluciones reguladoras, observándose el efecto catalítico en todas ellas, como se puede ver a continuación.

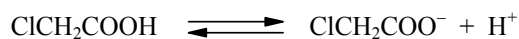
### Reacción con ion Ioduro.

---

Las disoluciones reguladoras empleadas son los derivados clorados del ácido acético, como son el ácido monocloroacético (mClAc), el ácido dicloroacético (dClAc), y el tricloroacético (tClAc), respectivamente

#### Tampón monocloroacético.

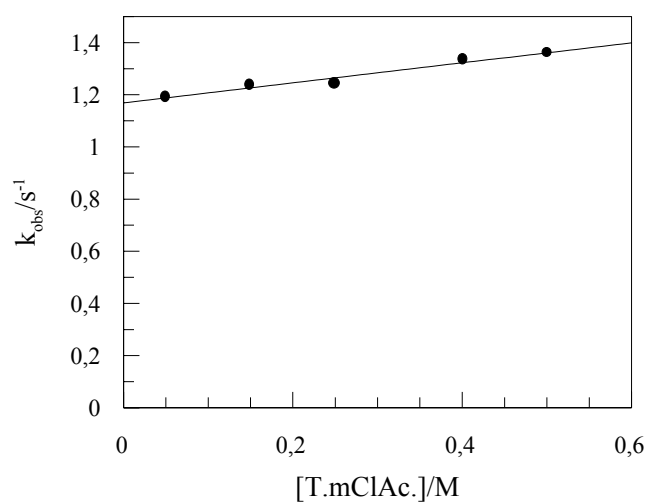
El equilibrio correspondiente al sistema es el siguiente:



cuyo valor de  $\text{pK}_a$  es 2.86 a  $I = 0.5 \text{ M}$  y  $25^\circ\text{C}$ .

Se realizó el estudio a una fuerza iónica de  $0.5 \text{ M}$  constante, variando la concentración de regulador monocloroacético y manteniendo el resto de los parámetros constantes. Los resultados se recogen en la Tabla 3.4.1.8 y el ajuste de los mismos se muestran en la Figura 3.4.1.9, obteniéndose un valor de  $(1.169 \pm 0.014)$  para la ordenada en el origen y de  $(0.38 \pm 0.04)$  para la pendiente ( $r = 0.9802$ ).

<b>Tabla 3.4.1.8.</b> Valores de $k_{\text{obs}}$ obtenidos para distintas concentraciones de tampón monocloroacético a $25^\circ\text{C}$ . $[\text{I}] = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$ , $[\text{N-Cl-2-Oxa}] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$ y $I = 0.5 \text{ M}$ .	
<b>[T. mClAc.]/M</b>	<b><math>k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}</math></b>
0.05	$1.19 \pm 0.02$
0.15	$1.23 \pm 0.03$
0.25	$1.24 \pm 0.03$
0.4	$1.34 \pm 0.03$
0.5	$1.36 \pm 0.02$



**Figura 3.4.1.9.** Variación de la constante de velocidad con la concentración de tampón monocloroacético.

#### Tampón dicloroacético.

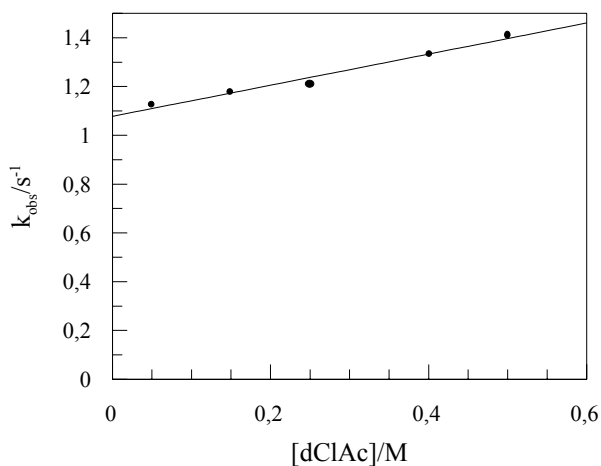
El equilibrio correspondiente al sistema es el siguiente:



cuyo valor de  $\text{pK}_a$  es 1.26 a  $I = 0.5 \text{ M}$  y  $25^\circ\text{C}$ .

Se realizó el estudio a una fuerza iónica de  $0.5 \text{ M}$  constante, variando la concentración de regulador dicloroacético y manteniendo el resto de los parámetros constantes. Los resultados se recogen en la Tabla 9.9 y el ajuste de los mismos se muestran en la Figura 3.4.1.10. El ajuste realizado nos muestra un valor de  $(1.08 \pm 0.02)$  para la ordenada en el origen y de  $(0.64 \pm 0.06)$  para la pendiente ( $r=0.9889$ ).

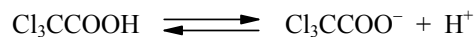
<b>Tabla 3.4.1.9.</b> Valores de $k_{\text{obs}}$ obtenidos para distintas concentraciones de tampón dicloroacético a 25°C. $[\text{I}^-] = 0.005 \text{ M}$ , $[\text{N-Cl}_2\text{-Oxa}] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$ y $I = 0.5 \text{ M}$ .	
$[\text{T. dClAc.}]/\text{M}$	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$
0.05	$1.12 \pm 0.01$
0.15	$1.17 \pm 0.01$
0.25	$1.21 \pm 0.01$
0.4	$1.33 \pm 0.01$
0.5	$1.41 \pm 0.01$



**Figura 3.4.1.10.** Variación de la constante de velocidad con la concentración de tampón dicloroacético.

#### Tampón tricloroacético.

El equilibrio correspondiente al sistema es el siguiente:



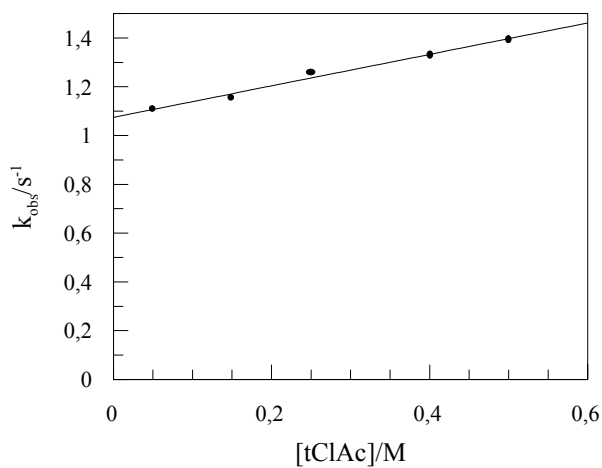
cuyo valor de  $\text{pK}_a$  es 0.66 a  $I = 0.5 \text{ M}$  y 25°C.

Se realizó el estudio a una fuerza iónica de 0.5 M constante, variando la concentración de regulador tricloroacético y manteniendo el resto de los parámetros constantes. Los resultados se recogen en la Tabla 3.4.1.10 y el ajuste de los mismos

se muestran en la Figura 3.4.1.11. Se ha encontrado un valor para la ordenada en el origen de  $(1.08 \pm 0.02)$  y para la pendiente de  $(0.65 \pm 0.06)$  ( $r=0.992$ ).

**Tabla 3.4.1.10.** Valores de  $k_{\text{obs}}$  obtenidos para distintas concentraciones de tampón tricloroacético a 25°C.  $[I] = 0.005 \text{ M}$ ,  $[\text{N-Cl-2-Oxazolidona}] = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$  y  $I = 0.5 \text{ M}$ .

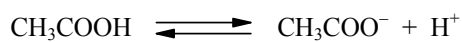
[T. tClAc.]/M	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$
0.05	$1.11 \pm 0.01$
0.15	$1.15 \pm 0.02$
0.25	$1.26 \pm 0.03$
0.4	$1.33 \pm 0.01$
0.5	$1.39 \pm 0.01$



**Figura 3.4.1.11.** Variación de la constante de velocidad con la concentración de tampón tricloroacético.

#### Tampón Acético.

El equilibrio correspondiente al sistema es el siguiente:

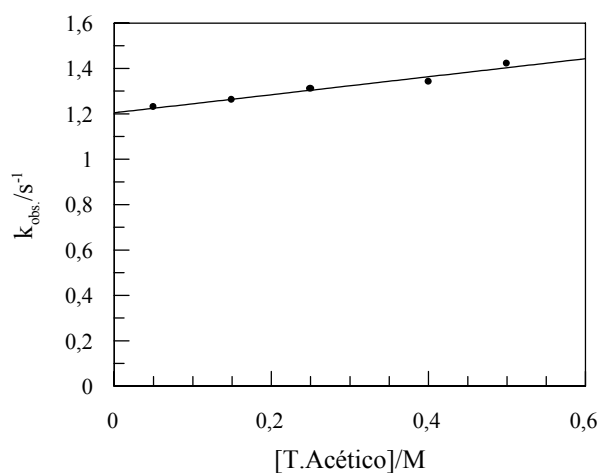


cuyo valor de  $\text{pK}_a$  es 4.74 a  $I = 0.5 \text{ M}$  y 25°C.

Se realizó el estudio a una fuerza iónica de 0.5 M constante, variando la concentración de regulador acético y manteniendo el resto de los parámetros constantes. Los resultados se recogen en la Tabla 9.11 y el ajuste de los mismos se muestran en la Figura 9.12. Se ha encontrado un valor para la ordenada en el origen de  $(1.205 \pm 0.015)$  y para la pendiente de  $(0.39 \pm 0.04)$  ( $r=0.979$ ).

**Tabla 3.4.1.11.** Valores de  $k_{\text{obs}}$  obtenidos para distintas concentraciones de tampón acético a 25°C.  $[\Gamma] = 0.005 \text{ M}$ ,  $[\text{N-Cl-2-Oxa}] = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$  y  $I = 0.5 \text{ M}$ .

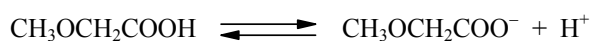
[T. Ac.]/M	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$
0.05	$1.23 \pm 0.01$
0.15	$1.26 \pm 0.01$
0.25	$1.31 \pm 0.01$
0.4	$1.34 \pm 0.02$
0.5	$1.42 \pm 0.02$



**Figura 3.4.1.12.** Variación de la constante de velocidad con la concentración de tampón acético.

#### Tampón Metoxiacético.

El equilibrio correspondiente al sistema es el siguiente:



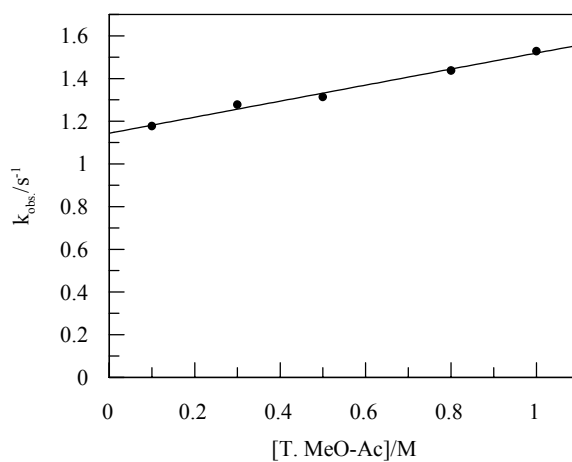


cuyo valor de  $pK_a$  es 3.6 a  $I = 0.5 \text{ M}$  y  $25^\circ\text{C}$ .

Se realizó el estudio a una fuerza iónica de  $0.5 \text{ M}$  constante, variando la concentración de regulador metoxiacético y manteniendo el resto de los parámetros constantes. Completando así la serie de tampones utilizados para la relación de Brønsted. Los resultados se recogen en la Tabla 3.4.1.12 y el ajuste de los mismos se muestra en la Figura 3.4.1.13. Se ha encontrado un valor para la ordenada en el origen de  $(1.205 \pm 0.015)$  y para la pendiente de  $(0.39 \pm 0.04)$  ( $r=0.979$ ).

**Tabla 3.4.1.12.** Valores de  $k_{\text{obs}}$  obtenidos para distintas concentraciones de tampón metoxiacético a  $25^\circ\text{C}$ .  $[I] = 0.005 \text{ M}$ ,  $[\text{N-Cl-2-Oxa}] = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$  y  $I = 0.5 \text{ M}$ .

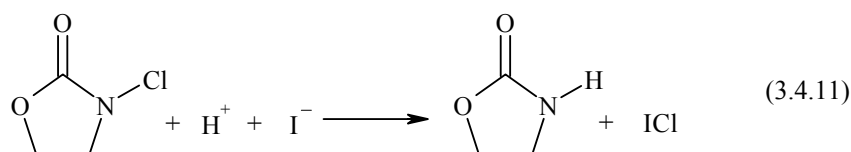
[T. MeAc.]/M	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$
0.05	$1.177 \pm 0.005$
0.15	$1.277 \pm 0.021$
0.25	$1.331 \pm 0.020$
0.4	$1.437 \pm 0.011$
0.5	$1.528 \pm 0.012$



**Figura 3.4.1.13.** Variación de la constante de velocidad con la concentración de tampón metoxiacético.

**Reacción de N-cloro-2-oxazolidona con ion yoduro.**

Al mezclar las disoluciones de N-Cl-2-Oxazolidona con ion yoduro tiene lugar rápidamente la reacción, objeto de este estudio, que se puede representar mediante la ecuación (3.4.11):



La dependencia de la velocidad de reacción en una disolución regulada, con yoduro en exceso, es de primer orden con respecto a la N-Cl-2-Oxazolidona:

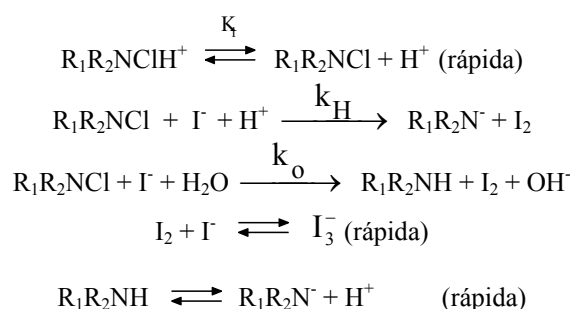
$$- \frac{d[\text{R}_1\text{R}_2\text{NCl}]}{dt} = k_{\text{obs}}[\text{R}_1\text{R}_2\text{NCl}] \quad (3.4.12)$$

También se ha comprobado experimentalmente, que la constante de velocidad observada es directamente proporcional a la concentración de yoduro y a la concentración de iones hidrógeno. Así mismo, también se ha comprobado que los valores de  $k_{\text{obs}}$  no se ven afectados por las variaciones de concentración de N-Cl-2-Oxazolidona a bajos niveles. Los valores de las  $k_{\text{obs}}$  aumentan con la concentración de regulador cuando las concentraciones de ion hidrógeno e ion yoduro permanecen constantes. Este comportamiento es consistente con el observado en otras reacciones con catálisis ácida general.

Teniendo en cuenta estos hechos, así como la información bibliográfica disponible para este tipo de procesos<sup>164</sup>, se puede plantear un mecanismo de reacción consistente en una etapa lenta en la que se produce la transferencia de  $\text{Cl}^+$  de la N-Cl-2-Oxazolidona al  $\text{I}^-$  para dar el ICl como intermedio, el cual reacciona rápidamente con el  $\text{I}^-$  en exceso para dar  $\text{I}_2$  y  $\text{I}_3^-$ . El mecanismo propuesto se muestra en el Esquema 3.4.1.1:

---

<sup>164</sup> Kumar K, Day R. A., Margerum D. W., Inorg. Chem., 25, 4344-4350 (1986).

**Esquema 3.4.1.1**

A partir del mecanismo propuesto, se obtiene la ecuación de velocidad (3.4.1.3):

$$v = -\frac{d[\text{R}_1\text{R}_2\text{NCl}]}{dt} = (k_o + k_H [\text{H}^+]) [\text{I}^-] [\text{R}_1\text{R}_2\text{NCl}] \quad (3.4.1.3)$$

La concentración de N-Cl-2-Oxazolidona total,  $[\text{R}_1\text{R}_2\text{NCl}]_T$ , es la suma de las concentraciones de la N-Cl-2-Oxazolidona protonada, y de la no protonada:  $[\text{R}_1\text{R}_2\text{NCl}]_T = [\text{R}_1\text{R}_2\text{NCl}] + [\text{R}_1\text{R}_2\text{NCIH}^+]$

Teniendo en cuenta el equilibrio correspondiente a la protonación de la N-Cl-2-Oxazolidona,  $K_1$ , y expresando la ecuación de velocidad en función de la concentración total de la misma, la ecuación de velocidad queda de la siguiente forma:

$$v = \frac{(k_o + k_H [\text{H}^+]) [\text{I}^-] K_1}{K_1 + [\text{H}^+]} [\text{R}_1\text{R}_2\text{NCl}]_T \quad (3.4.1.4)$$

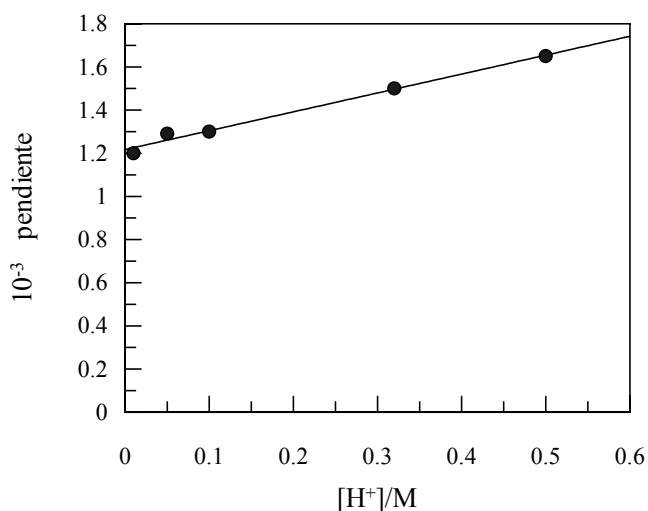
Como las concentraciones de  $\text{I}^-$  y  $\text{H}^+$  son constantes durante la reacción y la N-Cl-2-Oxazolidona se ha utilizado como el reactivo en defecto, entonces  $v = k_{\text{obs}} [\text{R}_1\text{R}_2\text{NCl}]_T$ . Suponiendo que en nuestras condiciones de trabajo la concentración de protones se puede considerar despreciable frente al término  $K_1$  ( $K_1 \gg [\text{H}^+]$ ), la constante de velocidad observada estará relacionada con las constantes de velocidad de los procesos elementales a través de la ecuación (3.4.1.5):

$$k_{\text{obs}} = (k_o + k_H [\text{H}^+]) [\text{I}^-] \quad (3.4.1.5)$$

Vemos entonces, que este mecanismo conduce a una ecuación concordante con todos los resultados obtenidos experimentalmente. Así, la representación de la constante de velocidad observada frente a la concentración de protones (Figura 3.4.1.4 de Resultados Experimentales), deberá ser una línea recta, de ordenada  $k_o [I^-]$  y de pendiente  $k_H [I^-]$ . Se han obtenido unos valores para  $k_o=(0.800\pm 0.2)\times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  y para  $k_H=(1.15 \pm 0.08)\times 10^3 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

Estas constantes también se pueden calcular a partir de la representación de la constante de velocidad observada frente a la concentración de yoduro, obteniéndose una ordenada en el origen cero y una pendiente igual a  $(k_o + k_H [H^+])$ . Realizando el estudio a diferentes concentraciones de protones (Tabla 3.4.1.3 de Resultados Experimentales), se puede representar el valor de cada una de las pendientes obtenidas frente a cada concentración de protones (Figura 3.4.1.14).

Se obtiene así a partir de la ordenada en el origen un valor para  $k_o = (0.875 \pm 0.08)\times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  y a partir de la pendiente un valor para  $k_H = (1.21 \pm 0.03)\times 10^3 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$  para la N-Cl-2-Oxazolidona.



**Figura 3.4.1.14.** Representación de las pendientes obtenidas en el estudio de la influencia de la  $[I^-]$  frente a la concentración de ácido.

**Estudio con reguladores.**

En el estudio experimental de la reacción, habíamos encontrado que la velocidad de reacción dependía de la naturaleza y de la fuerza de los ácidos presentes en el medio. La  $k_{\text{obs}}$  aumenta con la concentración de regulador cuando las concentraciones de bromuro y de protones permanecen constantes. Esta característica es típica de procesos sujetos a catálisis ácido-base general. Teniendo esto en cuenta  $k_{\text{obs}}$  vendría expresada a través de la ecuación (3.4.1.6):

$$k_{\text{obs}} = k_o [\text{I}^-] + k_H [\text{H}^+][\text{I}^-] + k_{\text{HA}} [\text{HA}][\text{I}^-] \quad (3.4.1.6)$$

en donde a partir del estudio de la influencia de la concentración de protones, se obtendría la constante catalítica por  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

A partir de la representación de  $k_{\text{obs}}$  frente a la concentración de regulador,  $[\text{AH}]$ , obtendremos los valores correspondientes de las constantes catalíticas,  $k_{\text{HA}}$ , (Tabla 3.4.1.13) para los distintos ácidos estudiados.

<i>Especie</i>	$pK_a$	$p$	$q$	$k_{\text{HA}} / \text{M}^2 \text{s}^{-1}$
$\text{H}_3\text{O}^+$	-1.74	1	4	$(1.2 \pm 0.1) \times 10^3$
$\text{Cl}_3\text{CCOO}^-$	0.66	1	2	$(7.0 \pm 0.1) \times 10^2$
$\text{Cl}_2\text{CHCOO}^-$	1.26	1	2	$(6.0 \pm 0.1) \times 10^2$
$\text{ClCH}_2\text{COO}^-$	2.60	1	2	$(3.8 \pm 0.1) \times 10^2$
$\text{CH}_3\text{OCOO}^-$	3.53	1	2	$(3.0 \pm 0.1) \times 10^2$
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	4.75	1	2	$(1.9 \pm 0.1) \times 10^2$

Los valores calculados para  $k_{\text{HA}}$  crecen con la fortaleza del ácido siguiendo el orden:  $\text{Cl}_3\text{CCOO}^- > \text{Cl}_2\text{CHCOO}^- > \text{ClCH}_2\text{COO}^- > \text{CH}_3\text{OCOO}^- > \text{CH}_3\text{COO}^-$ , en concordancia con los resultados obtenidos en estudios anteriores<sup>165,166</sup>.

<sup>165</sup> Antelo J. M., Arce F., Campos J., Parajó M., Int. J. Chem. Kin., 28, 391-396 (1996).

<sup>166</sup> Antelo J. M., Arce F., Crueiras J., Miraz C., Parajó M., Gazzetta Chimica Italiana, 127 (1997).

### Relación de Brönsted.

Las constantes de disociación ácida ( $K_a$ ) y las constantes de velocidad para las reacciones catalizadas por tampón ( $k_{HA}$ ) se pueden correlacionar a través de la relación de Brönsted<sup>167</sup>, que se muestra en la ecuación (3.4.1.7).

$$\frac{k_{HA}}{p} = G_B \left( \frac{K_a q}{p} \right)^\alpha \quad (3.4.1.7)$$

en donde  $p$  es el número de posiciones ácidas equivalentes en la base conjugada,  $q$  es el número de posiciones básicas equivalentes en la base conjugada,  $G_B$  es la constante de proporcionalidad de Brönsted y  $\alpha$  es la medida de la transferencia protónica en el estado de transición. Los valores de  $\alpha$ , para diferentes reacciones en disolución acuosa, suelen estar comprendidos en el intervalo  $0 < \alpha < 1$ . Esta ecuación corresponde a una relación de energía libre, entre las energías libres de activación para las reacciones de transferencia protónica y las energías libres de las ionizaciones ácidas. El cumplimiento de la ecuación de Brönsted puede comprobarse, tal y como se muestra en la ecuación (3.4.1.8):

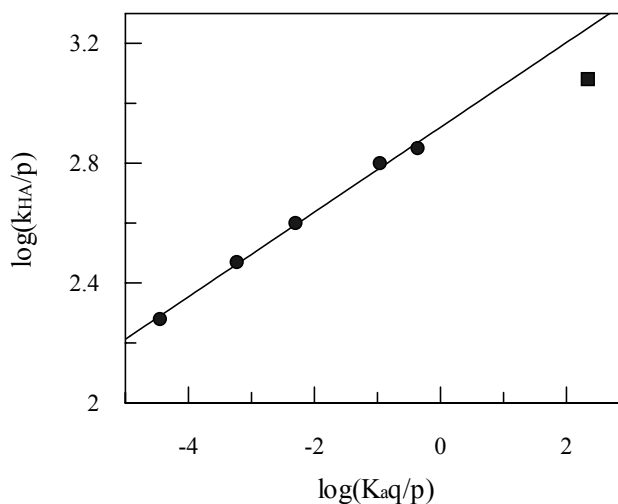
$$\log \frac{k_{HA}}{p} = \log G_B + \alpha \log \left( \frac{K_a q}{p} \right) \quad (3.4.1.8)$$

De la pendiente de la representación de  $\log(k_{HA}/p)$  frente a  $\log(K_a q/p)$  (Figura 2) podemos obtener el valor de  $\alpha$ .

Se ha obtenido un valor para  $\log G_a = 2.92 \pm 0.01$  y un valor para el parámetro de Brönsted ( $\alpha$ ) de  $0.14 \pm 0.01$ . El término  $\alpha$ , correspondiente a la pendiente de la relación de Brönsted, se interpreta normalmente como la medida de la extensión de la transferencia protónica en el estado de transición. El razonamiento consiste en la interpretación de si el estado de transición se asemeja más a los reactantes o a los productos. El valor encontrado nos refleja que la transferencia protónica está próxima al 14%, lo que nos indica un bajo grado de transferencia protónica en el estado de transición.

---

<sup>167</sup> Maskill H., "The Physical Basis of Organic Chemistry", Chap. 10, Oxford Sci. Publ. (1985).



**Figura 3.4.1.15.** Representación de Brønsted para la reacción de catálisis ácida general de N-Cloro-2-Oxazolidona con ion yoduro. ( $\beta = k_{H_2O}$ )

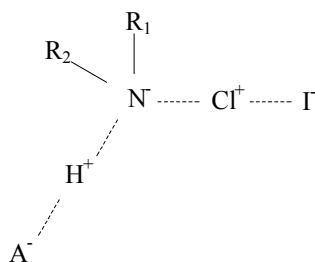
Se observa en la representación gráfica de la Figura 2, que el protón no se desvía en gran medida de la relación de Brønsted, lo que probablemente es debido a que no hay gran efecto de solvatación. En la reacción de  $NH_2Cl$  con ion yoduro se encuentra también una buena correlación con el protón, mientras que en estudios similares realizados con N-clorosuccinimida e ion bromuro<sup>168</sup>, o en la reacción de  $OCl^-$  con ion bromuro<sup>169</sup> se encuentran grandes desviaciones respecto al protón.

Es importante tener en cuenta que en estos procesos el protón de HA no se puede transferir a la N-Cl-2-Oxazolidona en un paso de pre-equilibrio, porque sino nos encontraríamos con una catálisis específica, en donde la constante de velocidad dependería sólo de la concentración de protones y no de la concentración de tampón. Esto quiere decir que en el estado de transición va a contener tres especies, HA,  $R_1R_2NCl$  y  $I^-$  (Esquema 3.4.1.2). El nitrógeno aceptaría así un protón de HA, al mismo tiempo que se transfiere  $Cl^-$  a  $I^-$ . Para llegar a este estado de transición no es necesario que se produzca un choque trimolecular, es suficiente que se produzca un acercamiento de la especie AH a las especies débilmente asociadas ( $R_2NClI^-$ ) o, tal vez, una aproximación del ion  $I^-$  a las especies ( $AHNR_2Cl$ ), siempre teniendo en

<sup>168</sup> Fernández Fernández I., Tesina de Licenciatura, Junio 1997.

<sup>169</sup> Kumar K, Margerum D. W., Inorg. Chem., 26, 2706-2711 (1987).

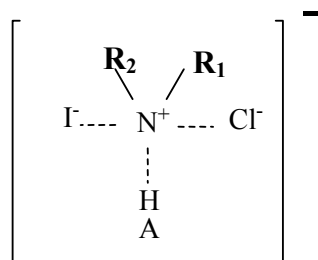
cuenta, como se ha dicho anteriormente, que la transferencia protónica no puede llevarse a cabo completamente antes de la asociación del  $\text{Cl}^+$  y el  $\text{I}^-$ .



**Esquema 3.4.1.2**

En este estado de transición aparecen cinco pares de electrones alrededor del átomo de cloro. Esta situación no es inusual si se tiene en cuenta que aparece en especies estables como  $\text{Cl}_3^-$ . La teoría de repulsión de pares electrónicos de capa de valencia<sup>35</sup> predice un enlace lineal entre N, Cl e I.

Se propone que sea el ion yoduro el que ataque al  $\text{Cl}^+$  dando lugar a la estructura para el estado de transición que se propone en el Esquema 2. Si el ataque tuviese lugar en el nitrógeno la estructura para el estado de transición sería del tipo  $\text{S}_{\text{N}}2$ , tal y como se muestra en Esquema 3.4.1.3.



**Esquema 3.4.1.3**

La estructura presentada en el Esquema 3.4.1.2 es mucho más probable que la presentada en el Esquema 3.4.1.3 primero porque es mucho más fácil expandir el número de coordinación del cloro que el del nitrógeno y segundo porque en una estructura como la propuesta en el Esquema 3, no tendría porque existir un aumento de la velocidad de reacción con la concentración de tampón como se ha encontrado en este estudio.

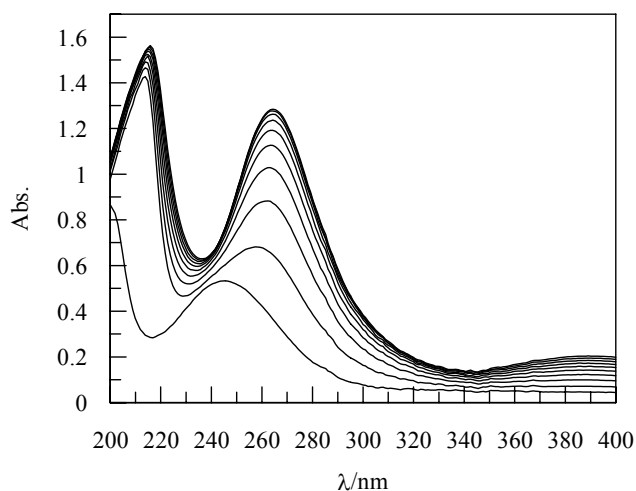


### 3.4.2 ION BROMURO

#### REACCIÓN CON ION BROMURO.

##### Selección de la longitud de onda de trabajo.

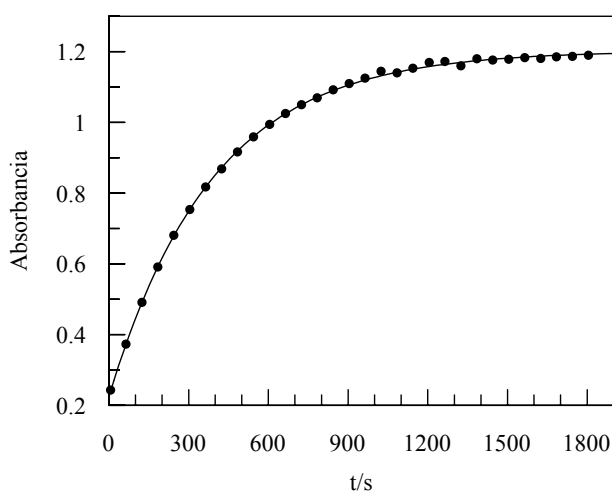
Para elegir la longitud de onda de trabajo adecuada se realizó el espectro de reacción que se muestra en la Figura 3.4.2.1, haciendo un barrido entre las longitudes de onda de 200 y 400 nm a distintos tiempos. Para realizar el espectro de la mezcla de reacción se han utilizado cantidades adecuadas de  $\text{NaClO}_4$  para mantener la fuerza iónica 0.5 M.



**Figura 3.4.2.1.** Espectro de la mezcla de reacción.  $I = 0.5\text{M}$  [2-Oxazolidona] =  $2 \times 10^{-5}$  M,  $[\text{BrNa}] = 0.2\text{M}$ , en disolución reguladora de acético/acetato =  $0.3\text{M}$

##### Orden de reacción.

Se procedió al ajuste de los datos absorbancia-tiempo Figura 3.4.2.2 a la ecuación integrada de orden uno, tal y como se indicó en el apartado de Método experimental y de acuerdo con todos los estudios que aparecen en la bibliografía sobre este tipo de reacciones.



**Figura 3.4.2.2.** Ajuste de los datos experimentales a la ecuación de orden uno.  $[\text{HClO}_4]=0.2\text{M}$ ,  $[\text{NaBr}]=0.085\text{M}$  y  $[\text{N-Cl-Oxazoliona}]=5.10^{-5}\text{M}$

Una vez establecido el orden de reacción, se procedió a evaluar la influencia que sobre la velocidad de reacción tenían las concentraciones de los reactivos y otros parámetros tales como la temperatura, fuerza iónica y la naturaleza y concentración de tampón. A continuación se exponen los resultados obtenidos a partir de dicho estudio.

Como ya se ha expuesto, la reacción de oxidación fue llevada a cabo utilizando el método de aislamiento, siendo el reactivo limitante la N-Cl-2-Oxazolidona, condición que se ha mantenido en todos los apartados siguientes.

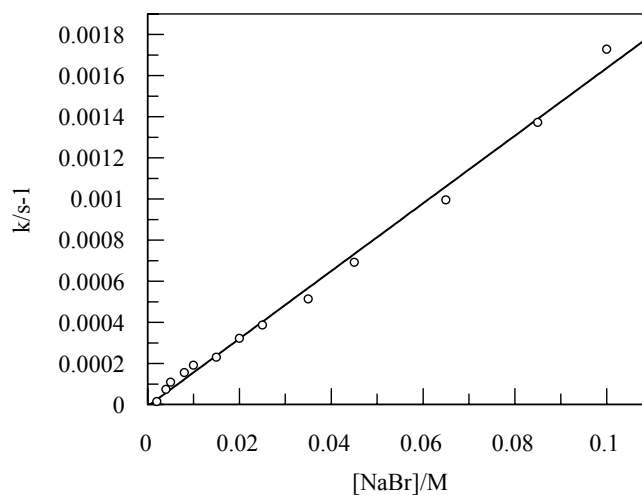
#### **Influencia de la concentración de 2-Oxazolidona.**

En el estudio realizado sobre la influencia de la concentración de 2-Oxazolidona sobre la constante de velocidad, variando su concentración y manteniendo todos los demás parámetros constantes, no se ha encontrado una influencia, al menos apreciable, sobre la misma.

**Influencia de la concentración de ion bromuro.**

Para investigar la influencia de la concentración del ion bromuro, sobre la constante de velocidad de reacción, se han realizado diferentes experiencias en las que se variaba la concentración de bromuro manteniendo constantes la concentración de N-Cl-Oxazolidona, temperatura, y fuerza iónica, a distintas concentraciones de ácido.

Se ha estudiado la influencia de la concentración de iones bromuro sobre la constante de velocidad observada, utilizando para ello una disolución de bromuro sódico, variando la concentración entre 0.002 y 0.1 M. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 3.4.2.1., en donde se puede observar que se produce un aumento de la constante de velocidad al aumentar la concentración de iones bromuro. En la Figura 3.4.2.3, se muestra el ajuste realizado, obteniéndose un valor de la ordenada en el origen compatible con cero y un valor para la pendiente de  $(0.01645 \pm 0.0004)$  ( $r = 0.9968$ ).



**Figura 3.4.2.3.** Variación de la constante de velocidad con la concentración de ion bromuro.  $0.1M HClO_4$ ,  $5 \times 10^{-5} M$  de Cl-Oxa  $I=0.5M$

**Tabla 3.4.2.1.** Variación de  $k_{obs}$  con la concentración de ion Bromuro,  $[N\text{-Cl-Oxazolidona}] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $[\text{HClO}_4] = 0.1 \text{ M}$ ,  $T = 25^\circ \text{C}$

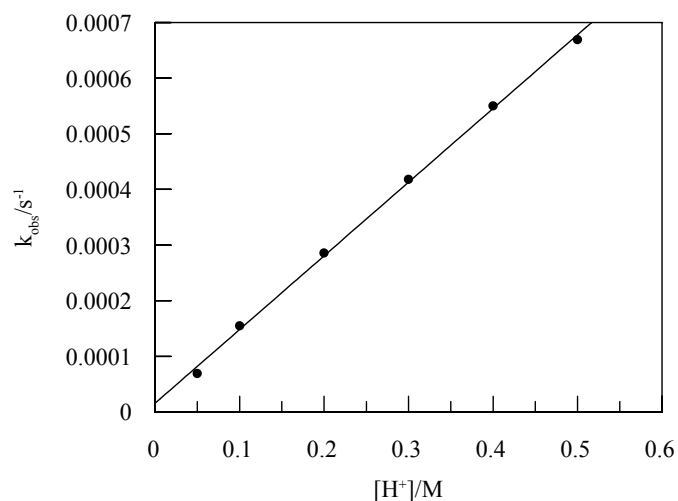
[NaBr] M	$k_{obs} / 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
0.002	$0.0150 \pm 0.00003$
0.004	$0.0733 \pm 0.00001$
0.005	$0.1083 \pm 0.00003$
0.008	$0.1550 \pm 0.00003$
0.010	$0.1917 \pm 0.00006$
0.015	$0.2300 \pm 0.00001$
0.020	$0.3217 \pm 0.00003$
0.025	$0.3867 \pm 0.00003$
0.035	$0.5133 \pm 0.00003$
0.045	$0.6917 \pm 0.00006$
0.065	$0.9950 \pm 0.00011$
0.085	$1.3717 \pm 0.00022$
0.10	$1.7283 \pm 0.00056$

**Influencia de la concentración de ácido.**

Se ha estudiado el efecto de la concentración de ácido sobre la constante de velocidad observada, variando la concentración del mismo y manteniendo constantes la temperatura a  $25^\circ \text{C}$ , la fuerza iónica a  $0.5 \text{ M}$  y las concentraciones de 2-Oxazolidona y de ion bromuro. En la Figura 3.4.2.4 se puede observar que existe una relación lineal entre la constante de velocidad observada y la concentración de ácido, encontrándose una ordenada en el origen cuyo valor es  $(2.46 \pm 0.02)$  y una pendiente de  $(1.18 \pm 0.06)$  ( $r = 0.9969$ ). Los valores obtenidos de la constante de velocidad observada para cada concentración de ácido utilizada, se resumen en la Tabla 3.4.2.2.

**Tabla 3.4.2.2.** Valores de la  $k_{\text{obs}}$  a distintas concentraciones de ácido.  $[\text{N-Cl-Oxazolidona}] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $[\text{NaBr}] = 0.008 \text{ M}$ ,  $I = 0.5 \text{ M}$  y  $T = 25^\circ \text{ C}$

$[\text{HClO}_4]/\text{M}$	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$
0.05	$6.92 \cdot 10^{-5} \pm 1 \cdot 10^{-8}$
0.1	$1.55 \cdot 10^{-4} \pm 3 \cdot 10^{-8}$
0.2	$2.86 \cdot 10^{-4} \pm 8 \cdot 10^{-8}$
0.3	$4.18 \cdot 10^{-4} \pm 7 \cdot 10^{-8}$
0.4	$5.50 \cdot 10^{-4} \pm 8 \cdot 10^{-8}$
0.5	$6.69 \cdot 10^{-4} \pm 2 \cdot 10^{-7}$

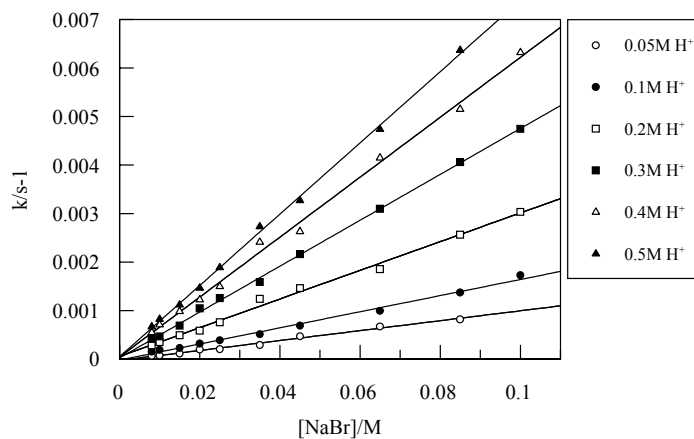


**Figura 3.4.2.4.** Influencia de la concentración de ácido sobre la constante de velocidad.

#### **Influencia de la concentración de ion bromuro a distintas concentraciones de ácido.**

Se han realizado cinco series de experiencias variando la concentración de bromuro a distintas concentraciones de ácido, manteniendo constantes la temperatura a  $25^\circ \text{C}$ , la fuerza iónica a  $0.5 \text{ M}$  y la concentración de  $[\text{N-Cl-2-}$

Oxazolidona] $=5 \times 10^{-5}$  M. Los resultados obtenidos en dicho estudio se muestran en la tabla 3.4.2.3 y el ajuste de los mismos se puede observar en la Figura 3.4.2.5.



**Figura 3.4.2.5.** Variación de  $k_{obs}$  con la concentración de bromuro a distintas concentraciones de ácido.

Los valores de las ordenadas y de las pendientes obtenidos a partir de los ajustes representados en la Figura 3.4.2.5 se muestran en la Tabla 3.4.2.4, en donde se puede comprobar que la ordenada en el origen es compatible con cero, mientras los valores de las pendientes aumentan con la acidez del medio.

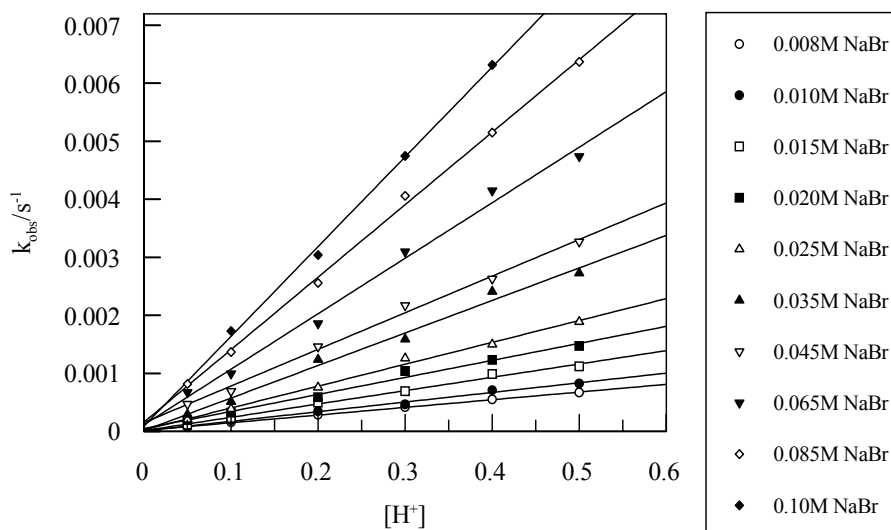
<b>Tabla 3.4.2.4.</b> Resultados obtenidos en el estudio de la variación de la concentración de bromuro a distintas concentraciones de ácido.		
$[H^+]/M$	Ord. Org./ $10^{-5}$	$10^{-2}$ Pendiente
0.05	$-3 \pm 2$	$1.02 \pm 0.04$
0.1	$-2 \pm 3$	$1.66 \pm 0.05$
0.2	$6 \pm 4$	$2.96 \pm 0.08$
0.3	$2 \pm 3$	$4.73 \pm 0.05$
0.4	$4 \pm 7$	$6.2 \pm 0.1$
0.5	$5 \pm 4$	$7.3 \pm 0.1$

**Tabla 3.4.2.3.** Valores de  $k_{\text{obs}}$  a distintas concentraciones de ácido y de bromuro.  $[2\text{-Oxa}] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $[\text{NaOCl}] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  y  $I = 0.5 \text{ M}$ .

[NaBr/M]	0.05M H <sup>+</sup>	0.1M H <sup>+</sup>	0.2M H <sup>+</sup>
	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$
$8.0 \cdot 10^{-3}$	$6.92 \cdot 10^{-5} \pm 1.10^{-8}$	$1.55 \cdot 10^{-4} \pm 3.10^{-8}$	$2.86 \cdot 10^{-4} \pm 8.10^{-8}$
$1.0 \cdot 10^{-2}$	$7.70 \cdot 10^{-5} \pm 2.10^{-8}$	$1.92 \cdot 10^{-4} \pm 6.10^{-8}$	$3.47 \cdot 10^{-4} \pm 8.10^{-8}$
$1.5 \cdot 10^{-2}$	$1.16 \cdot 10^{-4} \pm 2.10^{-8}$	$2.30 \cdot 10^{-4} \pm 1.10^{-8}$	$4.94 \cdot 10^{-4} \pm 2.10^{-7}$
$2.0 \cdot 10^{-2}$	$1.97 \cdot 10^{-4} \pm 4.10^{-8}$	$3.22 \cdot 10^{-4} \pm 3.10^{-8}$	$5.87 \cdot 10^{-4} \pm 3.10^{-8}$
$2.5 \cdot 10^{-2}$	$2.06 \cdot 10^{-4} \pm 2.10^{-8}$	$3.87 \cdot 10^{-4} \pm 3.10^{-8}$	$7.57 \cdot 10^{-4} \pm 8.10^{-8}$
$3.5 \cdot 10^{-2}$	$2.91 \cdot 10^{-4} \pm 2.10^{-8}$	$5.13 \cdot 10^{-4} \pm 3.10^{-8}$	$1.24 \cdot 10^{-3} \pm 2.10^{-7}$
$4.5 \cdot 10^{-2}$	$4.70 \cdot 10^{-4} \pm 1.10^{-7}$	$6.92 \cdot 10^{-4} \pm 6.10^{-8}$	$1.46 \cdot 10^{-3} \pm 2.10^{-7}$
$6.5 \cdot 10^{-2}$	$6.74 \cdot 10^{-4} \pm 7.10^{-8}$	$9.95 \cdot 10^{-4} \pm 1.10^{-7}$	$1.86 \cdot 10^{-3} \pm 2.10^{-7}$
$8.5 \cdot 10^{-2}$	$8.19 \cdot 10^{-4} \pm 2.10^{-7}$	$1.37 \cdot 10^{-3} \pm 2.10^{-7}$	$2.56 \cdot 10^{-3} \pm 4.10^{-7}$
$1.0 \cdot 10^{-1}$		$1.73 \cdot 10^{-3} \pm 5.10^{-7}$	$3.04 \cdot 10^{-3} \pm 6.10^{-7}$
[NaBr/M]	0.3M H <sup>+</sup>	0.4M H <sup>+</sup>	0.5M H <sup>+</sup>
	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$
$8.00 \cdot 10^{-3}$	$4.18 \cdot 10^{-4} \pm 7.10^{-8}$	$5.50 \cdot 10^{-4} \pm 8.10^{-8}$	$6.69 \cdot 10^{-4} \pm 2.10^{-7}$
$1.00 \cdot 10^{-2}$	$4.67 \cdot 10^{-4} \pm 3.10^{-8}$	$7.11 \cdot 10^{-4} \pm 8.10^{-8}$	$8.24 \cdot 10^{-4} \pm 2.10^{-7}$
$1.50 \cdot 10^{-2}$	$6.92 \cdot 10^{-4} \pm 5.10^{-8}$	$9.86 \cdot 10^{-4} \pm 2.10^{-7}$	$1.12 \cdot 10^{-3} \pm 3.10^{-8}$
$2.00 \cdot 10^{-2}$	$1.04 \cdot 10^{-3} \pm 4.10^{-7}$	$1.23 \cdot 10^{-3} \pm 1.10^{-7}$	$1.47 \cdot 10^{-3} \pm 5.10^{-8}$
$2.50 \cdot 10^{-2}$	$1.26 \cdot 10^{-3} \pm 5.10^{-7}$	$1.50 \cdot 10^{-3} \pm 1.10^{-7}$	$1.89 \cdot 10^{-3} \pm 1.10^{-7}$
$3.50 \cdot 10^{-2}$	$1.59 \cdot 10^{-3} \pm 3.10^{-7}$	$2.41 \cdot 10^{-3} \pm 5.10^{-7}$	$2.73 \cdot 10^{-3} \pm 2.10^{-7}$
$4.50 \cdot 10^{-2}$	$2.17 \cdot 10^{-3} \pm 1.10^{-7}$	$2.63 \cdot 10^{-3} \pm 1.10^{-7}$	$3.27 \cdot 10^{-3} \pm 2.10^{-7}$
$6.50 \cdot 10^{-2}$	$3.10 \cdot 10^{-3} \pm 4.10^{-7}$	$4.15 \cdot 10^{-3} \pm 5.10^{-7}$	$4.74 \cdot 10^{-3} \pm 2.10^{-7}$
$8.50 \cdot 10^{-2}$	$4.06 \cdot 10^{-3} \pm 3.10^{-7}$	$5.15 \cdot 10^{-3} \pm 4.10^{-7}$	$6.37 \cdot 10^{-3} \pm 4.10^{-7}$
$1.00 \cdot 10^{-1}$	$4.75 \cdot 10^{-3} \pm 4.10^{-7}$	$6.32 \cdot 10^{-3} \pm 8.10^{-7}$	

**Influencia de la concentración de protones.**

Se ha estudiado la influencia del pH más concretamente la influencia de la concentración de ácido sobre la constante de velocidad observada en un intervalo de concentración de ácido comprendido entre 0.05 y 0.5 M HClO<sub>4</sub>, a distintas concentraciones de NaBr estos datos se corresponden con los de la Tabla 3.4.2.5. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 9.6, donde se puede observar que se produce una disminución de la constante de velocidad a medida que aumenta el pH.



**Figura 3.4.2.6.** Influencia del [H<sup>+</sup>] sobre la constante de velocidad  $k_{obs}$  a distintas concentraciones de Ion bromuro.

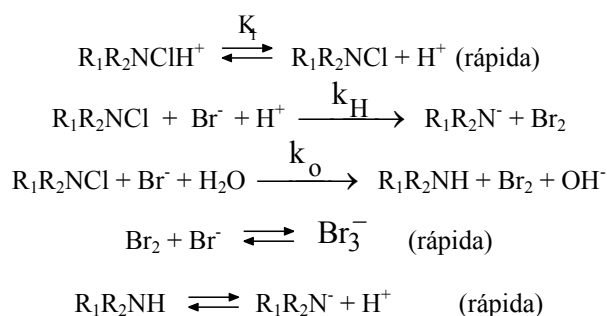
**Reacción de N-cloro-2-Oxazolidona con ion bromuro.**

La reacción de N-cloro-2-oxazolidona e ion bromuro se sigue en condiciones de pseudo-primer orden con la concentración de ion bromuro en gran exceso sobre la concentración de N-cloro-2-oxazolidona. En condiciones de ion bromuro en exceso se forma rápidamente el ion tribromuro una vez que el ion bromuro se ha oxidado a bromo. El ajuste de la constante de velocidad observada frente a la concentración de ion bromuro es lineal indicando una dependencia de primer orden en la concentración de ion bromuro. Además, se ha encontrado que la



concentración de protones asiste la reacción, mostrando una dependencia de primer orden en la misma.

Sobre la base de los datos cinéticos obtenidos, se propone un mecanismo semejante al encontrado en el estudio de la reacción de la N-cloro-2-Oxazolidona con ion yoduro en medio ácido, que se muestra en el Esquema 3.4.2.1.



**Esquema 3.4.2.1**

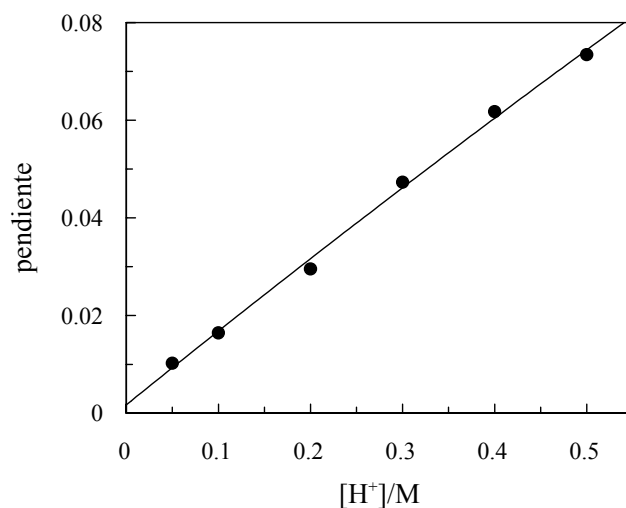
La ecuación de velocidad vendrá dada por la ecuación (3.4.2.1):

$$v = -\frac{d[R_1R_2NCl]}{dt} = (k_o + k_H [H^+])[Br^-][R_1R_2NCl] \quad (3.4.2.1)$$

y la expresión para la constante de velocidad observada vendrá dada por:

$$k_{obs} = (k_o + k_H [H^+])[Br^-] \quad (3.4.2.2)$$

Al realizar experiencias de la variación de la constante de velocidad observada con la concentración de ion bromuro a diferentes concentraciones de protones, obtenemos que las pendientes de dichas representaciones varían linealmente con la concentración de protones del medio, tal y como se muestra en la Figura 3.4.2.7.



**Figura 3.4.2.7.** Variación de las pendientes, obtenidas en el estudio de la influencia de  $[\text{Br}^-]$  sobre  $k_{\text{obs}}$ , a diferentes  $[\text{H}^+]$ .

El valor de la ordenada en el origen de la Figura 3.4.2.7 nos permite obtener  $k_0 = 2.41 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . A través de la pendiente calcularemos  $k_{\text{H}} = 0.145 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Estudios previos realizados sobre la cinética de oxidación de ion bromuro por  $\text{HOBr}$ <sup>170</sup>, mostraron la importancia de la catálisis ácida general en esos mecanismos de transferencia del  $\text{Br}^+$ . Sin embargo, la reacción de la N-cloro-2-Oxazolidona con ion bromuro se encuentra afectada por la acidez de la disolución, pero no por la concentración del regulador.

---

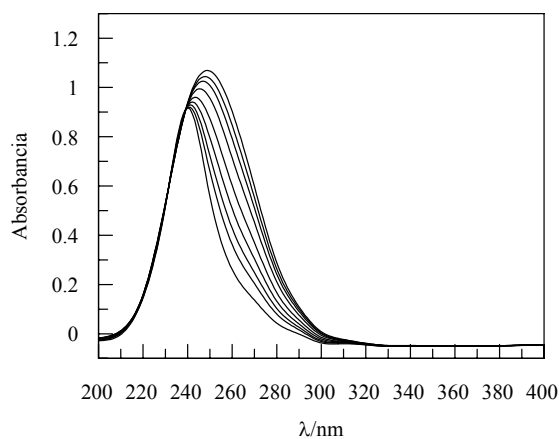
<sup>170</sup> Beckwith, RC, Wang, TX, Margerum, DW. Inorg. Chem., 35, 995-1000 (1996).

### 3.4.3 ION TIOCIANATO

#### REACCIÓN CON ION TIOCIANATO.

##### Selección de la longitud de onda de trabajo.

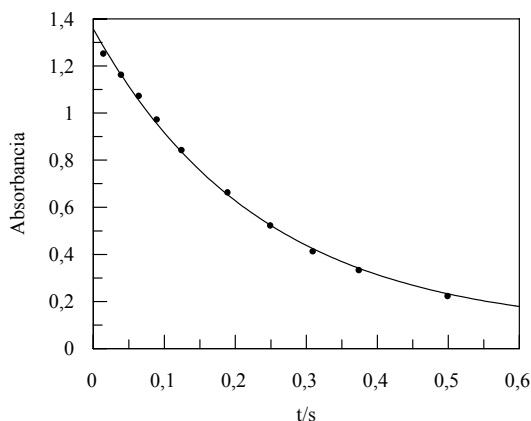
Para elegir la longitud de onda de trabajo adecuada se realizó el espectro de reacción que se muestra en la Figura 3.4.3.1, haciendo un barrido entre las longitudes de onda de 200 y 400 nm a distintos tiempos. Para realizar el espectro de la mezcla de reacción se han utilizado cantidades adecuadas de  $\text{NaClO}_4$  para mantener la fuerza iónica 0.5 M.



**Figura 3.4.3.1.** Espectro de la mezcla de reacción.  $I = 0.5\text{M}$ ,  $[\text{N-Cl-2-Oxa}] = 5 \times 10^{-4}\text{ M}$ ,  $[\text{NaSCN}] = 0.01\text{M}$ , en disolución  $0.2\text{M}$  de  $\text{HClO}_4$

##### Orden de reacción.

Se procedió al ajuste de los datos absorbancia-tiempo tomados a una longitud de onda de 260 nm. figura 3.4.3.2 a la ecuación integrada de orden uno, tal y como se indicó en el apartado de Método experimental y de acuerdo con todos los estudios que aparecen en la bibliografía sobre este tipo de reacciones.



**Figura 3.4.3.2.** Ajuste de los datos experimentales a la ecuación de orden uno.

Una vez establecido el orden de reacción, se procedió a evaluar la influencia que sobre la velocidad de reacción tenían las concentraciones de los reactivos y otros parámetros tales como la temperatura, fuerza iónica y la naturaleza y concentración de tampón. A continuación se exponen los resultados obtenidos a partir de dicho estudio.

Como ya se ha expuesto, la reacción de oxidación fue llevada a cabo utilizando el método de aislamiento, siendo el reactivo limitante la N-CI-2-Oxazolidona, condición que se ha mantenido en todos los apartados siguientes.

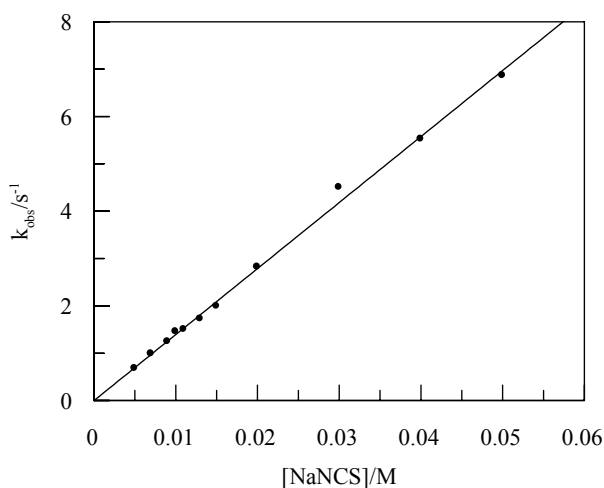
#### **Influencia de la concentración de N-CI-Oxazolidona.**

En el estudio realizado sobre la influencia de la concentración de N-CI-Oxazolidona sobre la constante de velocidad, variando su concentración y manteniendo todos los demás parámetros constantes, no se ha encontrado una influencia, al menos apreciable, sobre la misma.

#### **Influencia de la concentración de ion tiocianato.**

Para investigar la influencia de la concentración del ion tiocianato, sobre la constante de velocidad de reacción, se han realizado series de experiencias en las que se variaba la concentración de tiocianato manteniendo constantes la

concentración de N-Cl-Oxazolidona, temperatura, concentración de ácido y fuerza iónica.



**Figura 3.4.3.3.** Variación de la constante de velocidad con la concentración de ion tiocianato. Permaneciendo los demás parámetros constantes, [N-Cl-Oxazolidona]= $5.10^{-4}$ M, I=0.5M y  $T^a=25^{\circ}\text{C}$ .

<b>Tabla 3.4.3.1.</b> Variación de $k_{\text{obs}}$ con la concentración de ion tiocianato, [N-Cl-Oxazolidona]= $5.10^{-4}$ M, I=0.5 M y $T^a=25^{\circ}\text{C}$ .	
[NaSCN] M	$k_{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$
0.005	$0.6771 \pm 5.10^{-4}$
0.007	$0.9859 \pm 7.10^{-4}$
0.009	$1.2422 \pm 8.10^{-4}$
0.011	$1.4983 \pm 1.10^{-3}$
0.013	$1.7206 \pm 2.10^{-3}$
0.015	$1.9898 \pm 2.10^{-3}$
0.01	$1.456 \pm 1.10^{-3}$
0.02	$2.819 \pm 3.10^{-3}$
0.03	$4.500 \pm 5.10^{-3}$
0.04	$5.524 \pm 7.10^{-3}$
0.05	$6.861 \pm 8.10^{-3}$

### Reacción con ion Tiocianato.

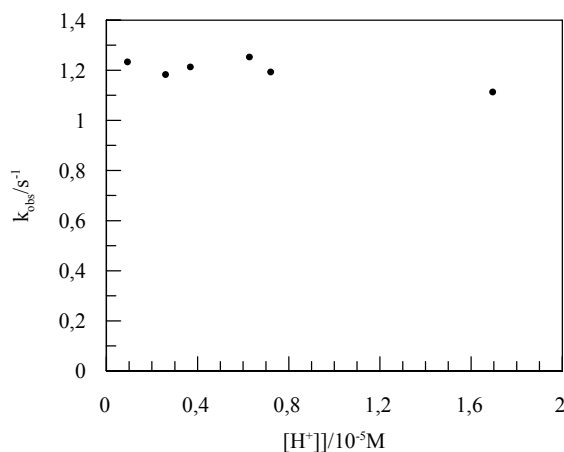
---

Se ha estudiado la influencia de la concentración de iones tiocianato sobre la constante de velocidad observada, utilizando para ello una disolución de tiocianato sódico, variando la concentración entre 0.005 y 0.05 M. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 3.4.3.1., en donde se puede observar que se produce un aumento de la constante de velocidad al aumentar la concentración de ion tiocianato. En la Figura 3.4.3.3, se muestra el ajuste realizado, obteniéndose un valor de la ordenada en el origen compatible con cero y un valor para la pendiente de  $(139 \pm 3)$  ( $r = 0.9983$ ).

### Influencia de la concentración de protones.

Se ha estudiado la influencia del pH sobre la constante de velocidad observada en un intervalo de concentraciones de protones comprendido entre 0.01 M y 1.7, tal y como se recoge en la Tabla 3.4.3.2. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3.4.3.4, donde se puede observar que se apenas se producen cambios apreciables de la constante de velocidad a medida que aumenta la concentración de protones.

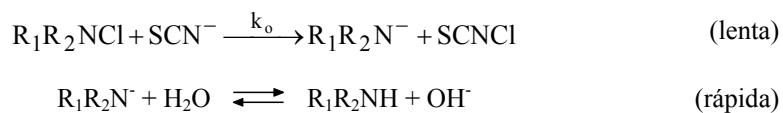
<b>Tabla 3.4.3.2.</b> Variación de la constante de velocidad con el pH. [N-Cl-2-Oxa]= $5 \times 10^{-4}$ M, [NCS <sup>-</sup> ] = $5 \times 10^{-3}$ M, T=25°C y I=0.5 M.	
<b>[H<sup>+</sup>]/10<sup>-5</sup>M</b>	<b>k<sub>obs</sub>/s<sup>-1</sup></b>
1.7	1.110±0.005
0.72	1.186±0.007
0.63	1.250±0.008
0.37	1.209±0.007
0.26	1.184±0.004
0.01	1.232±0.006



**Figura 3.4.3.4.** Influencia de la  $[H^+]$  sobre la constante de velocidad.

#### Reacción de N-cloro-2-oxazolidona con ion tiocianato.

La dependencia de primer orden encontrado en la concentración de N-cloro-2-oxazolidona y en la concentración de ion tiocianato y la no influencia de la concentración de protones y de los productos de la reacción, puede ser explicada a través del mecanismo que se propone en el Esquema 3.4.3.1.



#### Esquema 3.4.3.1

La ecuación de velocidad concordante con el Esquema 3.4.3.1 viene dada por la ecuación (3.4.3.1):

$$v = -\frac{d[R_1R_2NCl]}{dt} = k_o [SCN^-] [R_1R_2NCl] \quad (3.4.31)$$

donde la constante de velocidad observada será:

$$k_{obs} = k_o [SCN^-] \quad (3.4.3.2)$$

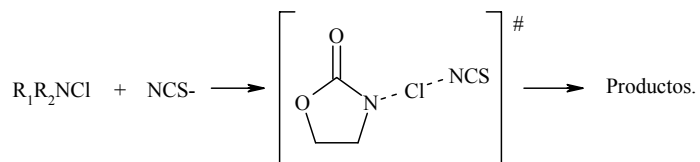
### Reacción con ion Tiocianato.

---

El ajuste de la constante de velocidad observada con la concentración de ion tiocianato es lineal con una ordenada en el origen despreciable. La pendiente de dicha representación (Figura 3.4.3.3 de Resultados Experimentales) nos proporciona un valor para  $k_0 = 139.4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

La reacción entre la N-C-I-Oxazolidona y  $\text{SCN}^-$  sigue un mecanismo análogo al de la reacción con  $\text{I}^-$  y  $\text{Br}^-$ , aunque en este caso como no se ha observado una influencia apreciable ni de la concentración de protones ni de la concentración de regulador, lo que descarta la presencia de catálisis.

Así la presencia de  $\text{Cl}^+$  desde la cloramina al  $\text{SCN}^-$  va a tener lugar en el estado de transición, tal y como se muestra en el siguiente esquema 3.4.3.1.



**Esquema 3.4.3.1.**

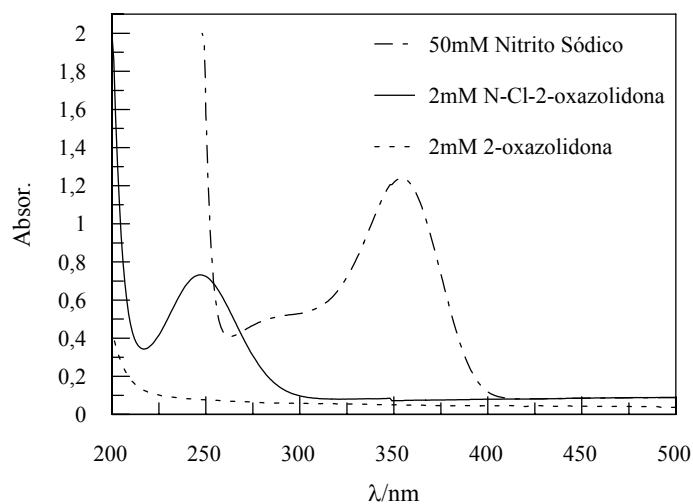


### 3.4.4 ION NITRITO

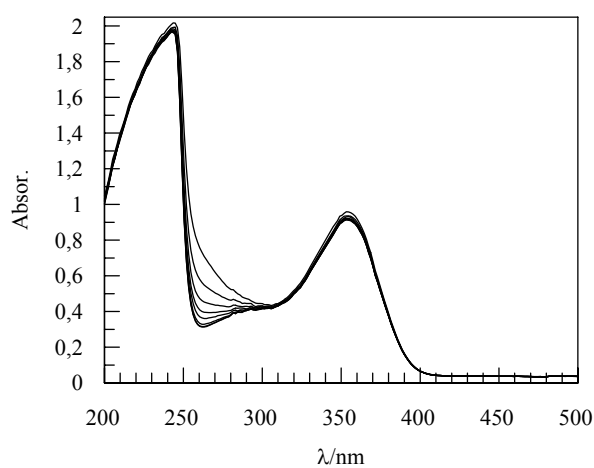
#### REACCIÓN CON ION NITRITO.

##### Selección de la longitud de onda de trabajo.

En la figura 3.4.4.1 se muestran, las curvas espectrofotométricas obtenidas para cada uno de los reactivos y para la disolución reguladora utilizada para fijar el pH, en condiciones de concertación y temperatura similares a las que posteriormente se van a utilizar al realizar los estudios cinéticos de la reacción. Para elegir la longitud de onda de trabajo adecuada se realizó el espectro de reacción que se muestra en la Figura 9.2, haciendo un barrido entre las longitudes de onda de 200 y 400 nm a distintos tiempos. Para realizar el espectro de la mezcla de reacción se han utilizado cantidades adecuadas de  $\text{NaClO}_4$  para mantener la fuerza iónica 0.5 M.



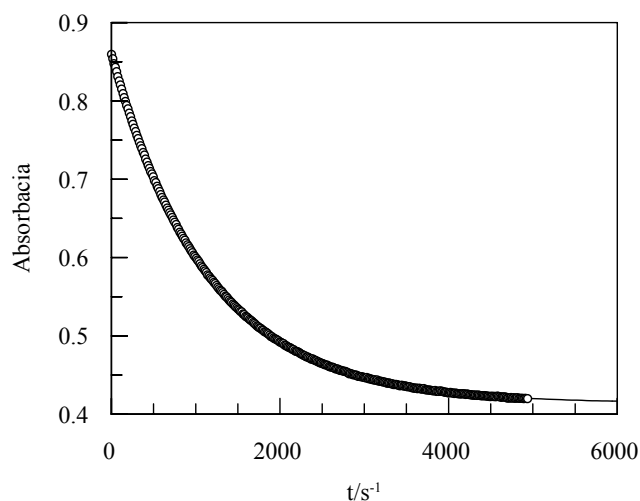
**Figura 3.4.4.1.** Espectro de las distintas especies que intervienen en la reacción. Fuerza iónica se mantiene constante a 0.5M



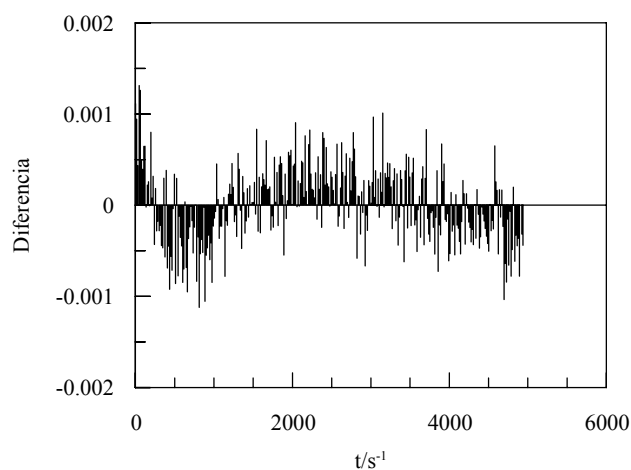
**Figura 3.4.4.2.** Espectro de la mezcla de reacción.  $I = 0.5M$  [N-Cl-Oxazolidona] = 2mM,  $[NaNO_2] = 50mM$ , en disolución reguladora de bifosfato/fosfato = 0.3M

#### Orden de reacción.

Se procedió al ajuste de los datos absorbancia-tiempo a una longitud de 260nm, Figura 3.4.4.3 a la ecuación integrada de orden uno, tal y como se indicó en el apartado de Método experimental y de acuerdo con todos los estudios que aparecen en la bibliografía sobre este tipo de reacciones.



**Figura 3.4.4.3.** Ajuste de los datos experimentales a la ecuación de orden uno.  $[N\text{-Cl-Oxa}] = 2\text{mM}$ ;  $[\text{NaNO}_2] = 50\text{mM}$ ,  $0.348\text{M}$  de T. Fosfato  $\text{pH} = 6.48$ ,  $I = 0.5\text{M}$   $T = 25^\circ\text{C}$ .  $k = 8.73 \cdot 10^{-4} \pm 5 \cdot 10^{-7} \text{s}^{-1}$

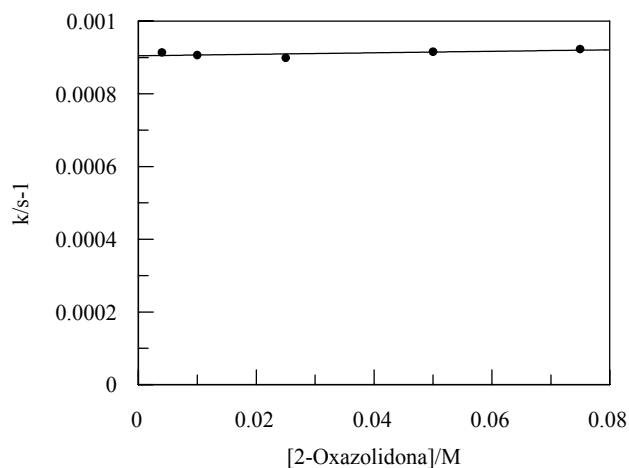


Una vez establecido el orden de reacción, se procedió a evaluar la influencia que sobre la velocidad de reacción tenían las concentraciones de los reactivos y otros parámetros tales como la temperatura, fuerza iónica y la naturaleza y concentración de tampón. A continuación se exponen los resultados obtenidos a partir de dicho estudio.

Como ya se ha expuesto, la reacción de oxidación fue llevada a cabo utilizando el método de aislamiento, siendo el reactivo limitante la N-Cl-2-Oxazolidona, condición que se ha mantenido en todos los apartados siguientes.

#### **Influencia de la concentración de 2-Oxazolidona.**

En el estudio realizado sobre la influencia de la concentración de 2-Oxazolidona sobre la constante de velocidad, variando su concentración y manteniendo todos los demás parámetros constantes, no se ha encontrado una influencia, al menos apreciable, sobre la misma. Se realiza un estudio de influencia de reactividad respecto a la concentración de 2-Oxazolidona, manteniendo constantes las concentraciones de tampón fosfato, las concentraciones de N-cloro-2-Oxazolidona y  $\text{NaNO}_2$ .



**Figura 3.4.4.4.** Variación de la constante de velocidad con la concentración 2-Oxazolidona.

**Tabla 3.4.4.1.** Variación de  $k_{\text{obs}}$  con la concentración de 2-Oxazolidona, [N-Cl-Oxazolidona]=2mM, [NaNO<sub>2</sub>]=50mM, I=0.5 M. T=25°C en tampón fosfato 50%

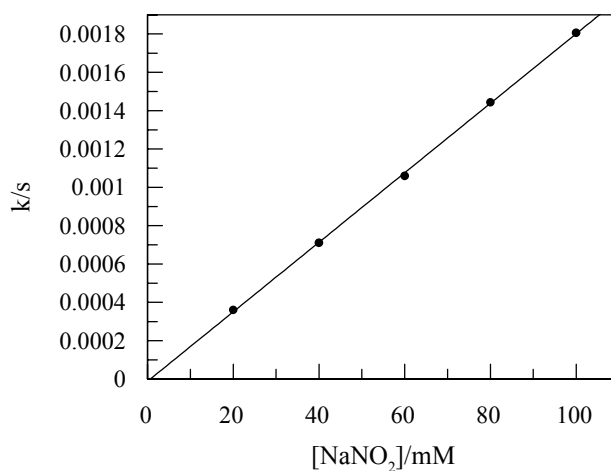
[2-Oxazolidona] /M	$k_{\text{obs}} / 10^{-4}\text{s}^{-1}$	pH
0.004	9.14±0.02	6.48
0.010	9.06±0.01	6.49
0.025	8.988±0.008	6.50
0.050	9.159±0.009	6.52
0.075	9.226±0.009	6.53

#### Influencia de la concentración de ion nitrito.

Para investigar la influencia de la concentración del ion nitrito, sobre la constante de velocidad de reacción, se han realizado series de experiencias en las que se variaba la concentración de nitrito manteniendo constantes la concentración de 2-Oxazolidona, temperatura, concentración de disolución reguladora y fuerza iónica.

Se ha estudiado la influencia de la concentración de iones nitrito sobre la constante de velocidad observada, utilizando para ello una disolución de nitrito sódico, variando la concentración entre 0.02M y 0.10 M. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 3.4.4.2., en donde se puede observar que se produce un aumento de la constante de velocidad al aumentar la concentración de iones nitrito.

En la Figura 3.4.4.5, se muestra el ajuste realizado, obteniéndose un valor de la ordenada en el origen compatible con cero y un valor para la pendiente de  $(1.81\pm 0.02)\times 10^{-5}$  ( $r = 0.9998$ ).

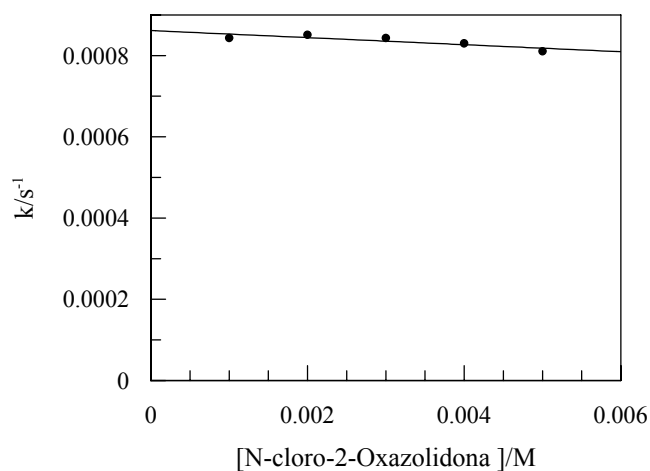


**Figura 3.4.4.5.** Variación de la constante de velocidad con la concentración de ion nitrito.

<b>Tabla 3.4.4.2.</b> Variación de $k_{\text{obs}}$ con la concentración de Ion Nitrito, [N-Cl-Oxazolidona]=0.002M, T. Fosfato 0.1M, I=0.5 M. T=25°C	
[NaNO <sub>2</sub> ] M	$k_{\text{obs}} / 10^{-3} \text{s}^{-1}$
0.02	0.3606±0.0003
0.04	0.7094±0.0004
0.06	1.0601±0.0005
0.08	1.4434±0.0007
0.10	1.8067±0.0007

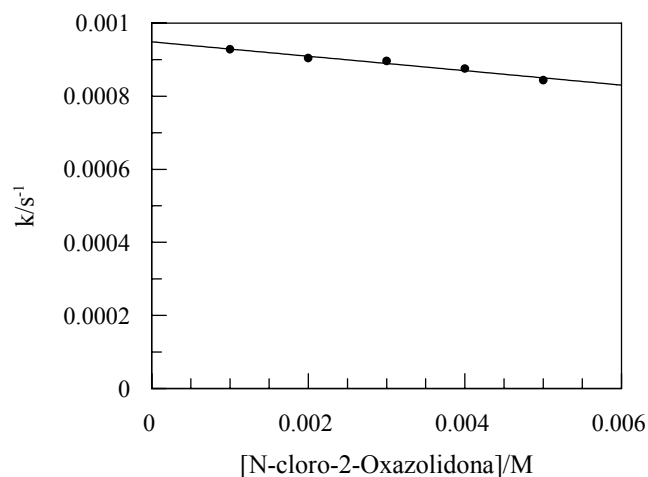
**Influencia de la concentración de la N-cloro-2-Oxazolidona.**

Se realizó el estudio de la influencia de concentración de la N-cloro-2-Oxazolidona en tampón fosfato de concentración 0.1M y a concentración de nitrito de 50mM.



**Figura 3.4.4.6.** Influencia de la concentración de N-Cl-Oxazolidona,  $[NaNO_2]=0.05M$ , en concentración de regulador 0.1M,  $I=0.5M$  y  $T=25^\circ C$ .

a la vista de los resultados Tabla 3.4.4.3. y representados en Figura 3.4.4.6. y Figura 3.4.4.7. que no se corresponden con lo esperado se realiza una nueva influencia esta vez con el doble de concentración de tampón 0.2M y se observa una pendiente más grande.



**Figura 3.4.4.7.** Influencia de la concentración de N-Cl-Oxazolidona,  $[NaNO_2]=0.05M$ , en concentración de regulador 0.2M,  $I=0.5M$  y  $T=25^\circ C$ .

**Tabla 3.4.4.3.** Variación de  $k_{obs}$  con la concentración N-Cl-Oxazolidona, en  $[NaNO_2]=0.05M$ , para concentraciones de regulador de 0.1M y 0.2M,  $I=0.5 M$ .  $T=25^\circ C$

[N-Cl-Oxa.] /M	(0.1M) $k_{obs}/10^{-4} s^{-1}$	(0.2M) $k_{obs}/10^{-4} s^{-1}$
0.001	8.53±0.02	9.28±0.04
0.002	8.44±0.01	9.04±0.02
0.003	8.36±0.01	8.965±0.009
0.004	8.27±0.01	8.758±0.009
0.005	8.18±0.01	8.44±0.01

#### Influencia de la concentración de tampón.

Siguiendo la sistemática de estudio de la influencia de las concentraciones de las especies que toman parte en la reacción sobre la constante de velocidad, se ha comprobado el efecto de la concentración de tampón utilizada para controlar el pH del medio. Se ha observado que los valores de la constante de velocidad aumentan con la concentración de tampón cuando las concentraciones de protones e ion nitrito permanecen constantes. Estos resultados sugieren la posible existencia de un proceso de catálisis. Además, se ha estudiado la influencia de la naturaleza del tampón utilizando distintas disoluciones reguladoras, observándose el efecto catalítico en todas ellas, como se puede ver a continuación.

Las disoluciones reguladoras empleadas son fosfato, el bórico, y el carbonato, respectivamente

#### Tampón Fosfato.

El equilibrio correspondiente al sistema es el siguiente:



cuyo valor de  $pK_a$  es 6.80 a  $I = 0.5 M$  y  $25^\circ C$ .

Se realizó el estudio a una fuerza iónica de 0.5 M constante, variando la concentración de regulador fosfato y manteniendo el resto de los parámetros constantes. Los resultados se recogen en la Tabla 3.4.4.8 y el ajuste de los mismos se muestran en la Figura 3.4.4.9, obteniéndose un valor de  $(1.169 \pm 0.014)$  para la ordenada en el origen y de  $(0.38 \pm 0.04)$  para la pendiente ( $r=0.9802$ ).

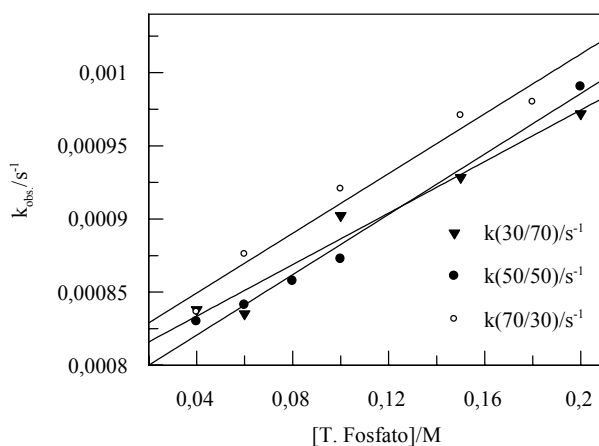


Se realiza un estudio de influencia de reactivada respecto a la concentración de tampón fosfato manteniendo constante la variación de NaNO<sub>2</sub>, N-cloro-2-Oxazolidona, y la fuerza iónica a 0.5M

Esto mismo se ha hecho para el tampón fosfato al 50/50%,70/30% y 30/70% siendo los porcentajes de NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> respectivamente.

**Tabla 3.4.4.8.** Valores de  $k_{obs}$  obtenidos para distintas concentraciones de tampón fosfato a 25°C. [N-Cl-Oxazolidona] =  $2 \times 10^{-3}$  M, [NaNO<sub>2</sub>] = 0.05 M y I=0.5 M.

[pH]	[T. Fosfato]/M	$k \cdot 10^{-4} s^{-1}$
6.58	0.20	9.905±0.004
6.58	0.10	8.727±0.004
6.58	0.08	8.576±0.005
6.58	0.06	8.413±0.004
6.58	0.04	8.30±0.004
6.43	0.20	9.77±0.02
6.43	0.15	9.17±0.01
6.43	0.10	8.995±0.008
6.43	0.06	8.42±0.01
6.43	0.04	8.33±0.01
6.80	0.18	9.80±0.01
6.80	0.15	9.71±0.02
6.80	0.10	9.21±0.01
6.80	0.06	8.76±0.01
6.80	0.04	8.36±0.02



**Figura 3.4.4.9.** Variación de la constante de velocidad con la concentración de tampón fosfato.

### Tampón Bórico.

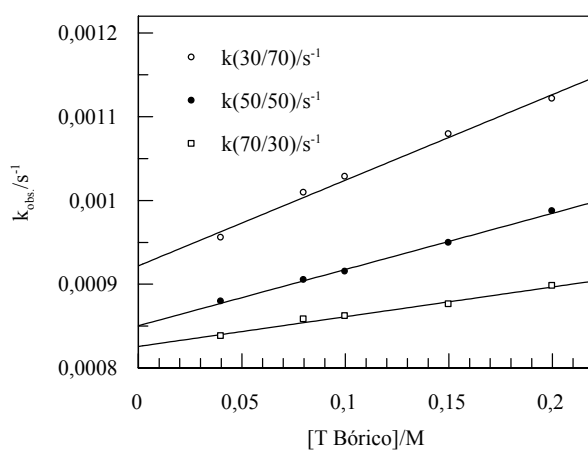
El equilibrio correspondiente al sistema es el siguiente:



cuyo valor de  $\text{pK}_a$  es 8.87 a  $I = 0.5 \text{ M}$  y  $25^\circ\text{C}$ .

Se realizó el estudio a una fuerza iónica de  $0.5 \text{ M}$  constante, variando la concentración de regulador bórico y manteniendo el resto de los parámetros constantes. Los resultados se recogen en la Tabla 3.4.4.9 y el ajuste de los mismos se muestran en la Figura 3.4.4.10. El ajuste realizado nos muestra un valor de  $(1.08 \pm 0.02)$  para la ordenada en el origen y de  $(0.64 \pm 0.06)$  para la pendiente ( $r = 0.9889$ ).

Se realiza un estudio de influencia de reactivada respecto a la concentración de tampón bórico manteniendo constante la variación de  $\text{NaNO}_2$ , N-cloro-2-Oxazolidona, y la fuerza iónica a  $0.5 \text{ M}$ . Esto mismo se realizó también para el tampón de bórico al 70/30% y 30/70%.



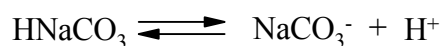
**Figura 3.4.4.10.** Variación de la constante de velocidad con la concentración de tampón bórico

**Tabla 3.4.4.9.** Valores de  $k_{\text{obs}}$  obtenidos para distintas concentraciones de tampón bórico,  $[\text{N-Cl-Oxazolidona}] = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[\text{NaNO}_2] = 0.05 \text{ M}$   $I = 0.5 \text{ M}$  y  $T = 25^\circ\text{C}$ .

pH	[T. Botato]/M	$k/10^{-3}\text{s}^{-1}$
9.00	0.20	$0.9869 \pm 0.0008$
8.96	0.15	$0.9490 \pm 0.0007$
8.91	0.10	$0.9148 \pm 0.0007$
8.89	0.80	$0.905 \pm 0.001$
8.82	0.40	$0.8792 \pm 0.0008$
8.53	0.20	$0.898 \pm 0.006$
8.53	0.15	$0.876 \pm 0.002$
8.53	0.10	$0.862 \pm 0.001$
8.52	0.80	$0.8578 \pm 0.0009$
8.48	0.40	$0.8379 \pm 0.0006$
9.44	0.20	$1.121 \pm 0.002$
9.37	0.15	$1.079 \pm 0.002$
9.30	0.10	$1.028 \pm 0.002$
9.26	0.80	$1.009 \pm 0.002$
9.16	0.40	$0.955 \pm 0.001$

**Tampón carbonato.**

El equilibrio correspondiente al sistema es el siguiente:

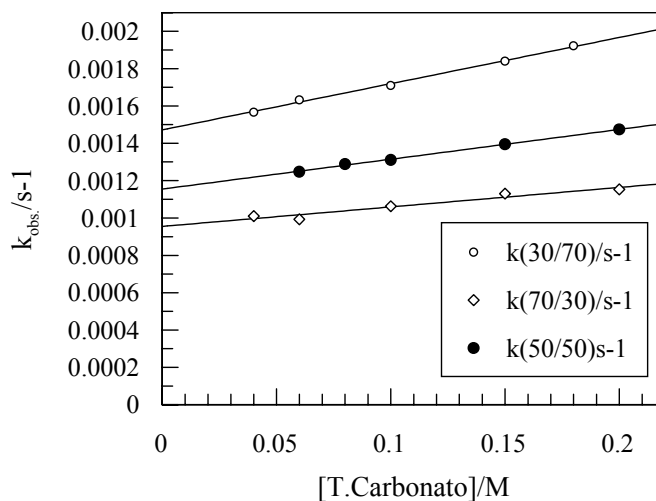


cuyo valor de  $\text{pK}_a$  es 9.80 a  $I = 0.5 \text{ M}$  y  $25^\circ\text{C}$ .

Se realiza un estudio de influencia de reactivada respecto a la concentración de tampón carbónico manteniendo constante la variación de  $\text{NaNO}_2$ , N-cloro-2-Oxazolidona, y la fuerza iónica a  $0.5\text{M}$

Los resultados se recogen en la Tabla 3.4.4.10 y el ajuste de los mismos se muestran en la Figura 3.4.4.11. Se ha encontrado un valor para la ordenada en el origen de  $(1.08 \pm 0.02)$  y para la pendiente de  $(0.65 \pm 0.06)$  ( $r=0.992$ ).

Se realizó el mismo procedimiento para el caso de tampón carbonato al 70/30 y 30/70.



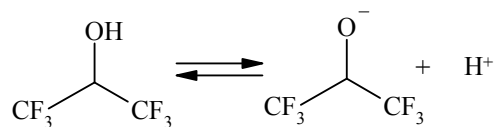
**Figura 3.4.4.11.** Variación de la constante de velocidad con la concentración de tampón carbonato.

**Tabla 3.4.4.10.** Valores de  $k_{\text{obs}}$  obtenidos para distintas concentraciones de tampón carbonato a  $[\text{N-Cl-Oxazolidona}] = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[\text{NaNO}_2] = 0.05 \text{ M}$ ,  $I = 0.5 \text{ M}$  y  $T = 25^\circ\text{C}$ .

pH	[T. Carbonato]/M	$k/10^{-3}\text{s}^{-1}$
9.84	0.20	1.474±0.004
9.79	0.15	1.396±0.004
9.74	0.10	1.311±0.004
9.71	0.80	1.288±0.004
9.68	0.60	1.248±0.004
9.4	0.20	1.153±0.004
9.37	0.15	1.130±0.003
9.34	0.10	1.063±0.002
9.26	0.60	9.928±0.002
9.22	0.40	1.010±0.002
10.2	0.18	1.92±0.02
10.1	0.15	1.84±0.02
10.1	0.10	1.71±0.02
9.97	0.60	1.63±0.02
9.92	0.40	1.57±0.02

#### Tampón Hexafluoroisopropanol. (1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol)

El equilibrio correspondiente al sistema es el siguiente:



cuyo valor de  $\text{pK}_a$  es 9.26 a  $I = 0.5 \text{ M}$  y  $25^\circ\text{C}$ .

Se realizó el estudio a una fuerza iónica de 0.5 M constante, variando la concentración de regulador hexafluoropropanol y manteniendo el resto de los parámetros constantes. Los resultados se recogen en la Tabla 3.4.4.11 y el ajuste de los mismos se muestra en la Figura 3.4.4.12. El ajuste realizado nos muestra un

### Reacción con ion Nitrito.

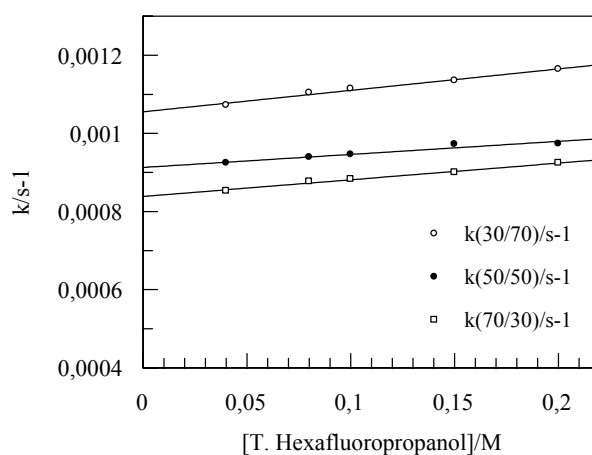
---

valor de  $(9.13 \pm 0.06) \cdot 10^{-4}$  para la ordenada en el origen y de  $(3.3 \pm 0.5) \cdot 10^{-4}$  para la pendiente ( $r=0.9632$ ).

Se realiza un estudio de influencia de reactivada respecto a la concentración de tampón bórico manteniendo constante la variación de NaNO<sub>2</sub>, N-cloro-2-Oxazolidona, y la fuerza iónica a 0.5M. Esto mismo se realizó también para el tampón de hexafluoropropanol al 70/30% y 30/70%.

**Tabla 3.4.4.11.** Valores de  $k_{obs}$  obtenidos para distintas concentraciones de tampón bórico, [N-Cl-Oxazolidona] =  $2 \times 10^{-3}$  M, [NaNO<sub>2</sub>] = 0.05 M I = 0.5 M y T = 25°C.

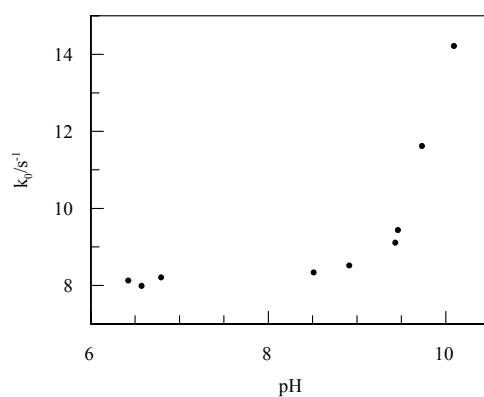
pH	[T. HFP]/M	k/10 <sup>-3</sup> s-1
9.00	0.20	0.9734±0.0008
8.96	0.15	0.9724±0.0007
8.91	0.10	0.9459±0.0007
8.89	0.80	0.9388±0.001
8.82	0.40	0.9240±0.0009
8.53	0.20	0.9240±0.007
8.53	0.15	0.9004±0.002
8.53	0.10	0.8827±0.001
8.52	0.80	0.8767±0.0009
8.48	0.40	0.8526±0.0006
9.44	0.20	1.164±0.002
9.37	0.15	1.135±0.002
9.30	0.10	1.114±0.001
9.26	0.80	1.104±0.002
9.16	0.40	1.072±0.001



**Figura 3.4.4.12.** Variación de la constante de velocidad con la concentración de tampón bórico

#### Influencia del pH al medio de reacción.

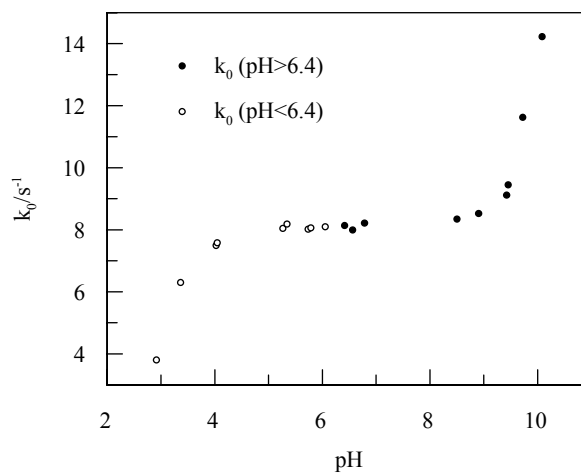
Con el objetivo de conocer cómo influye la el pH en la reacción de ion nitrito, se han realizado una serie de experiencias variando la concentración de ácido perclórico o de hidróxido sódico a una mezcla constante de tampón fosfato al 50% de 0.1M,  $[N\text{-Cl-Oxazolidona}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ,  $[\text{NaNO}_2] = 0.05 \text{M}$ , fuerza iónica controlada para un valor de 0.5M y una temperatura a  $25^\circ\text{C}$ . Los resultados obtenidos en dicho estudio se muestran en la tabla 3.4.4.11 y el ajuste de los mismos se puede observar en la Figura 3.4.4.12.



**Figura 3.4.4.13.** Influencia del pH sobre la constante de velocidad en tampón fosfato añadiendo sosa el resto de parámetros constante.

**Tabla 3.4.4.12.** influencia del pH sobre la  $k_{obs}$ . tampón fosfato al 50% de 0.1 M, [N-Cl-oxazolidona] =  $2 \cdot 10^{-3}$  M, [NaNO<sub>2</sub>]=0.05 M,

pH	$k_0/10^{-4} \text{ s}^{-1}$
6.43	8.11±0.02
6.58	7.97±0.02
6.80	8.19±0.01
8.52	8.32±0.01
8.92	8.50±0.01
9.44	9.09±0.02
9.47	9.42±0.03
9.74	11.6±0.1
10.10	14.2±0.1



**Figura 3.4.4.14.** Influencia de pH realizada partiendo de una concentración de Tampón fosfato fija de 0.1M y se le añaden distintos volúmenes de Ácido perclórico o de Hidróxido sódico.

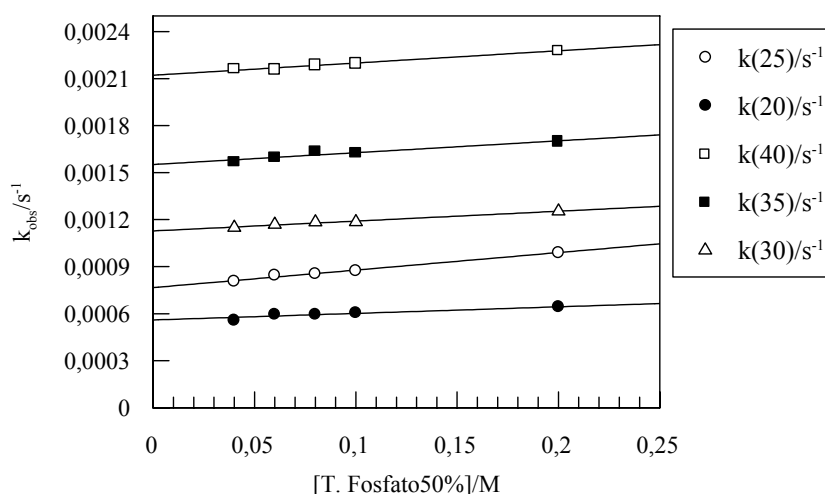


**Tabla 3.4.4.13.** Influencia del pH en las constantes.

<b>pH</b>	<b><math>k_{\text{obs.}}/10^{-4}\text{s}^{-1}</math></b>	<b>pH</b>	<b><math>k_{\text{obs.}}/10^{-4}\text{s}^{-1}</math></b>
2,93	4,24±0.03	6.43	8.11±0.02
3,38	7,05±0.03	6.58	7.97±0.02
4,04	8,39±0.01	6.80	8.19±0.01
4,06	8,49±0.01	8.52	8.32±0.01
5,28	9,011±0.009	8.92	8.50±0.01
5,36	9,169±0.008	9.44	9.09±0.02
5,75	8,981±0.008	9.47	9.42±0.05
5,80	9,029±0.007	9.74	11.6±0.1
6,07	9,068±0.006	10.10	14.2±0.1

**Influencia de la temperatura en la velocidad de reacción.**

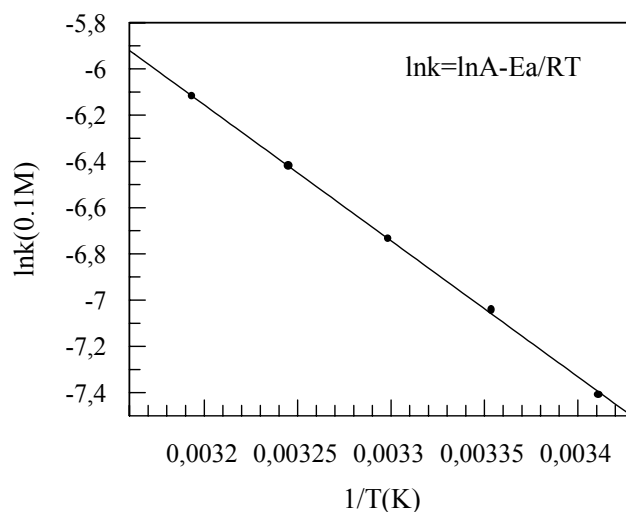
Se realizan las mismas cinéticas de la variación de la concentración de tampón fosfato al 50% a distintas temperaturas desde 20°C a 40°C, manteniendo el resto de parámetros constante siendo así la concentración de nitrito de 0.05M y la de N-Cl-Oxazolidona de 2mM y fuerza iónica 0.5M con el objetivo de conocer como influye la temperatura en la reacción.



**Figura 3.4.4.15.** Influencia de [T. Fosfato 50%] manteniendo constante los demás parámetros a distintas temperaturas.

Tabla 3.4.4.14. Influencia de la temperatura					
T/°C	20	25	30	35	40
[T.Fosfato]/M	$k_{obs.}/ 10^{-4}s^{-1}$	$k_{obs.}/ 10^{-4}s^{-1}$	$k_{obs.}/ 10^{-3}s^{-1}$	$k_{obs.}/ 10^{-3}s^{-1}$	$k_{obs.}/10^{-3}s^{-1}$
0.20	6,395±0.007	9.905±0.004	1,254±0.002	1,698±0.002	2,279±0.007
0.10	6,058±0.008	8.727±0.004	1,186±0.001	1,627±0.002	2,197±0.002
0.08	5,99±0.01	8.576±0.005	1,183±0.001	1,636±0.002	2,186±0.002
0.06	5,968±0.006	8.413±0.004	1,169±0.001	1,594±0.002	2,158±0.003
0.04	5,600±0.005	8.065±0.004	1,149±0.001	1,567±0.002	2,162±0.003

Aplicación de la Ley de Arrhenius a la reacción a la concentración de 0.1M de tampón.



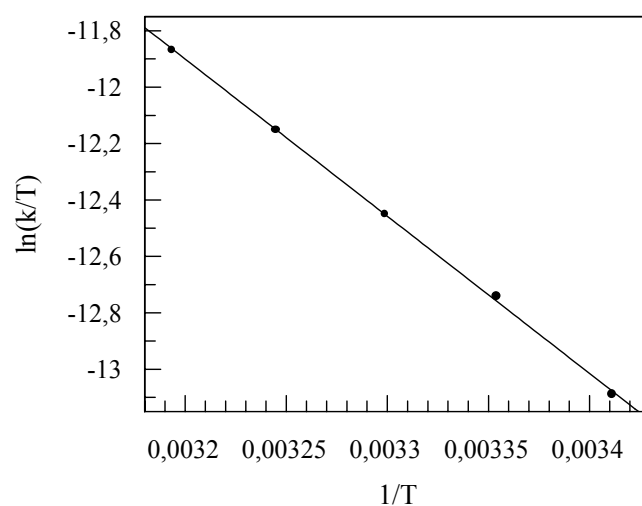
**Figura 3.4.4.16.** ajuste obtenido de la aplicación de la ecuación de Arrhenius a los valores de temperatura obtenidos.

De los valores de la pendiente y de la ordenada en el origen, se obtienen el valor de la  $E_a$  y del factor preexponencial  $A$ , cuyos valores son  $E_a=48.8\text{kJ}$  y  $A=311.8$

**Tabla 3.4.4.15.** valores de temperatura y  $k_0$  sin efecto catalítico debido al regulados

$T/^\circ\text{C}$	$k_0/s^{-1}$
20	$(6,058 \pm 0.008) \cdot 10^{-4}$
25	$(8.727 \pm 0.004) \cdot 10^{-4}$
30	$(1,186 \pm 0.001) \cdot 10^{-3}$
35	$(1,627 \pm 0.002) \cdot 10^{-3}$
40	$(2,197 \pm 0.002) \cdot 10^{-3}$

Para conocer las entalpías y entropías del estado estacionario, aplicamos la ecuación de Eyring.



**Figura 3.4.4.17.** Aplicación de los valores de temperatura a la ecuación de estado estacionario.

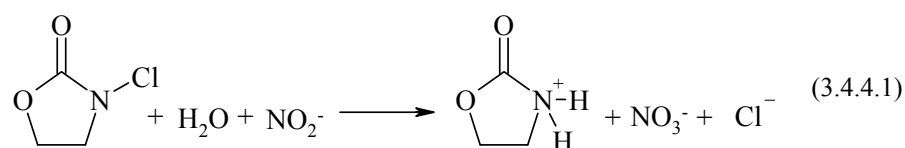
$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{R} \frac{1}{T}$$

#### Ecuación de Eyring

Con los valores correspondientes a la ordenada en el origen y pendiente obtenidos de la representación se puede calcular el valor de la variación de la entalpía de la pendiente y la entropía de la ordenada en el origen, correspondiente a  $\Delta H=46.31$   $\Delta S=-148.5$

**Reacción de N-cloro-2-oxazolidona con ion nitrito.**

La N-cloro-2-oxazolidona puede oxidar el ion nitrito a ion nitrato, donde la reacción global es termodinámicamente muy favorable. La estequiometría correspondiente a la reacción se puede representar mediante la ecuación (3.4.4.1):



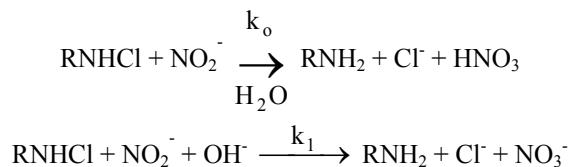
Debemos de tener en cuenta además, el equilibrio correspondiente al ácido nitroso, representado por  $K_{\text{NO}}$ , con un  $\text{p}K_{\text{a}} = 2.97$  para  $\text{HNO}_2$  a  $25^\circ\text{C}$  y  $I = 0.50 \text{ M}$ .



Experimentalmente se ha encontrado que la reacción es de segundo orden, primer orden con respecto a la N-cloro-2-oxazolidona y primer orden con respecto al ion nitrito, y que la constante de velocidad observada no se ve afectada por la variación de la concentración del producto de la reacción, que en este caso es la 2-oxazolidona, por lo que se descarta que la reacción sea de equilibrio.

La variación de la constante de velocidad observada con el pH del medio Figura 3.4.4.12. muestra que la constante de velocidad aumenta con el pH del medio para  $3 < \text{pH} < 4$ , debido a que existe un equilibrio entre  $\text{HNO}_2$  y  $\text{NO}_2^-$ . Entre  $4 < \text{pH} < 8$  la  $k_{\text{obs}}$  no se ve afectada por el pH del medio, mientras que para  $\text{pH} > 8$  la  $k_{\text{obs}}$  aumenta al hacerlo el pH.

En vista de los resultados experimentales obtenidos, se propone un mecanismo de reacción como el que se muestra en el Esquema 3.4.4.1:

**Esquema 3.4.4.1.**

A partir de este mecanismo se propone la ecuación de velocidad:

$$-\frac{d[\text{RNHCl}]}{dt} = (k_o + k_1[\text{OH}^-])[\text{NO}_2^-][\text{RNHCl}] \quad (3.4.4.2)$$

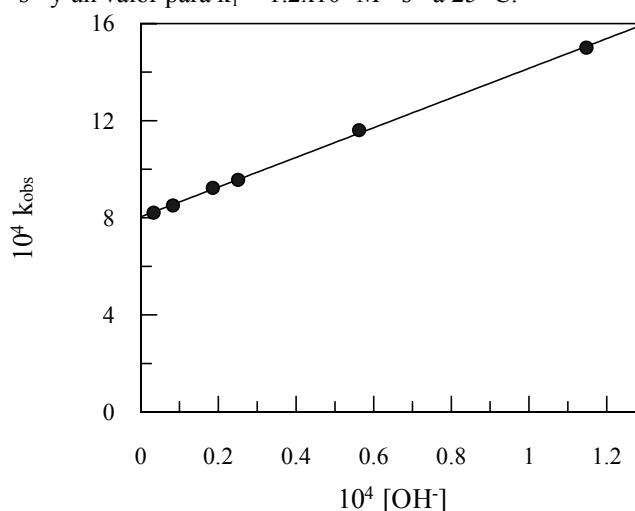
que en función de la concentración de ion nitrito total y la de cloramina total queda de la forma de la ecuación (3.4.4.3):

$$-\frac{d[\text{RNHCl}]}{dt} = (k_o + k_1[\text{OH}^-]) \frac{K_{\text{NO}}[\text{NO}_2^-]_{\text{T}}}{(K_{\text{NO}} + [\text{H}^+])} \frac{K_{\text{RNHCl}}[\text{RNHCl}]}{(K_{\text{RNHCl}} + [\text{H}^+])} \quad (3.4.4.3)$$

Dado que en nuestras condiciones de trabajo  $K_{\text{RNHCl}} \gg [\text{H}^+]$ , la constante de velocidad observada se reduce a:

$$k_{\text{obs}} = (k_o + k_1[\text{OH}^-]) \frac{K_{\text{NO}}}{(K_{\text{NO}} + [\text{H}^+])} [\text{NO}_2^-]_{\text{T}} \quad (3.4.4.4)$$

La ecuación (3.4.4.4) es la expresión para la  $k_{\text{obs}}$  asumiendo que  $\text{NO}_2^-$  es la única especie reactiva. Esta ecuación ajusta perfectamente los datos experimentales, según se muestra en la Figura 3.4.4.11., para valores de pH altos, la  $k_{\text{obs}}$  varía linealmente con la  $[\text{OH}^-]$ , como se puede observar en la Figura 3.4.4.16, puesto que  $K_{\text{NO}} \gg [\text{H}^+]$ . El ajuste de los datos experimentales nos proporciona un valor para  $k_o = 1.6 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  y un valor para  $k_1 = 1.2 \times 10^2 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$  a 25 °C.



**Figura 3.4.4.18.** Variación de la constante de velocidad observada con la  $[\text{OH}^-]$  del medio.

**Estudio con reguladores.**

Los resultados experimentales nos muestran además que la presencia de reguladores cataliza la reacción; el efecto no es muy grande, pero es significativo.

En todos los casos se encontró una relación lineal entre la constante de velocidad observada y la concentración de regulador, y que el efecto catalítico es mayor a menor acidez, lo que sugiere que la catálisis es debida a la forma básica del regulador. Teniendo esto en cuenta, la constante de velocidad observada se puede expresar en función de la concentración de regulador total mediante la ecuación (3.4.4.5):

$$k_{obs} = \left( a + \frac{k_B K_{reg} [Reg]_T}{(K_{reg} + [H^+])} \right) [NO_2^-]_T \quad (3.4.4.5)$$

En donde  $k_B$  se refiere a la constante catalítica del regulador y  $K_{reg}$  representa la constante de acidez del fosfato, bórico o carbonato.

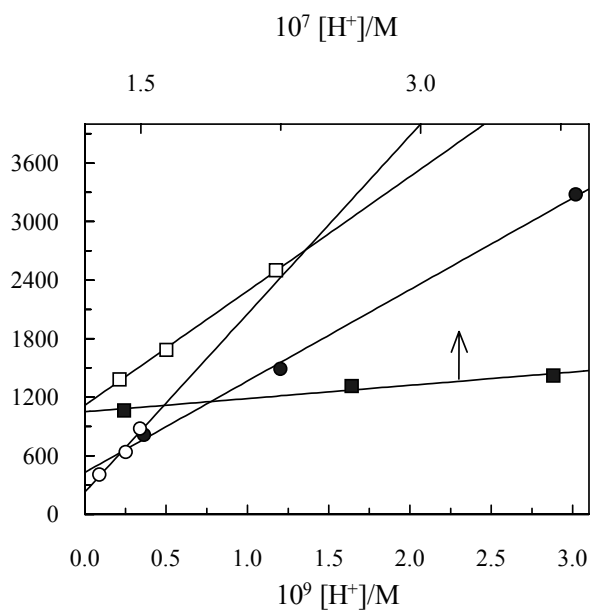
En la Tabla 3.4.4.16. se recogen los valores del cociente entre las ordenadas y de pendientes obtenidas en las distintas experiencias que, como se aprecia, crece al hacerlo la  $[H^+]$ .

<b>Tabla 3.4.4.16.</b> Valores del cociente ordenada/pendiente obtenidos en el estudio realizado con reguladores.		
<b>Regulador</b>	<b>pH</b>	<b>Ordenada/Pendiente</b>
Fosfato	6.43	1.13
	6.58	1.04
	6.80	0.87
Bórico	8.52	2.72
	8.92	1.27
	9.44	0.74
Carbonato	9.47	0.85
	9.74	0.74
	10.10	0.51
Hexafluoropropanol	9.83	1.86
	9.30	1.74
	9.67	1.43

La pendiente de la representación de la constante de velocidad observada frente a la concentración de regulador total, es la que se muestra en la ecuación (3.4.4.6):

$$\text{pendiente} = \frac{k_B K_{\text{reg}} [\text{nitrito}]_T}{(K_{\text{reg}} + [\text{H}^+])} \quad (3.4.4.6)$$

De tal forma que si representamos la inversa de la pendiente frente a la concentración de protones (Figura 5) podremos obtener los valores de las constantes catalíticas para cada regulador,  $k_B$ , y los valores para  $K_R$ , que se encuentran recogidos en la Tabla 3.4.4.17.



**Figura 3.4.4.19.** Variación de la pendiente con la concentración de protones del medio para los reguladores utilizados. (•) Fosfato, (▪) Bórico, (◦) Carbonato y (◻) Hexafluoropropanol.

El buen ajuste de los resultados experimentales se observa en la representación de la Figura 3.4.4.17., mientras que los valores obtenidos para  $K_R$ , concuerdan aceptablemente bien con los datos bibliográficos.



**Tabla 3.4.4.17.** Valores de las constantes catalíticas y de las constantes de acidez obtenidos en el estudio con reguladores.

Regulador	$k_B/M^{-2} s^{-1}$	$K_R$ (experimental)
Fosfato	$2.3 \times 10^{-2}$	$5.66 \times 10^{-7}$
Bórico	$4.7 \times 10^{-2}$	$4.57 \times 10^{-10}$
Carbonato	$9.1 \times 10^{-2}$	$1.10 \times 10^{-10}$
Hexafluoropropanol	$3.3 \times 10^{-2}$	$9.2 \times 10^{-10}$

**Relación de Brönsted.**

Se ha encontrado que las constantes de velocidad para las reacciones catalizadas por tampón ( $k_B$ ) son proporcionales a la fuerza de la base de acuerdo con la relación de Brönsted:

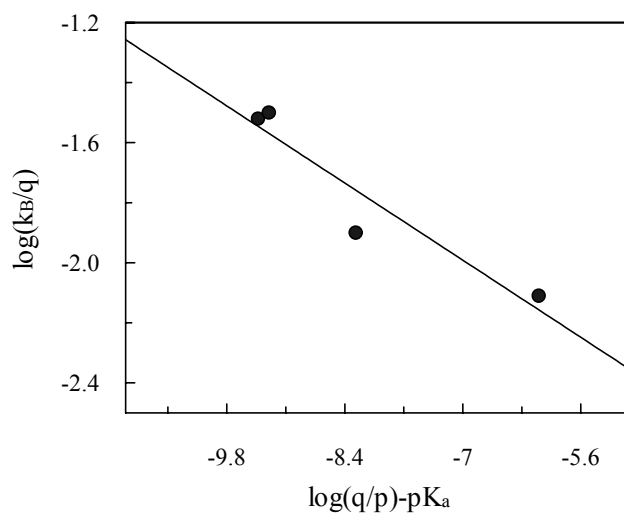
$$\log \left( \frac{k_B}{q} \right) = \log G_a - \beta \log \left( \frac{K_a q}{p} \right) \quad (3.4.4.7)$$

Donde  $p$  y  $q$  se han definido anteriormente,  $G_a$  es una constante y  $\beta$  se refiere al grado de transferencia protónica en el estado de transición.

La representación de Brönsted para estos datos se muestra en la Figura 3.4.4.18. A partir de la pendiente podemos obtener el valor de  $\beta$ .

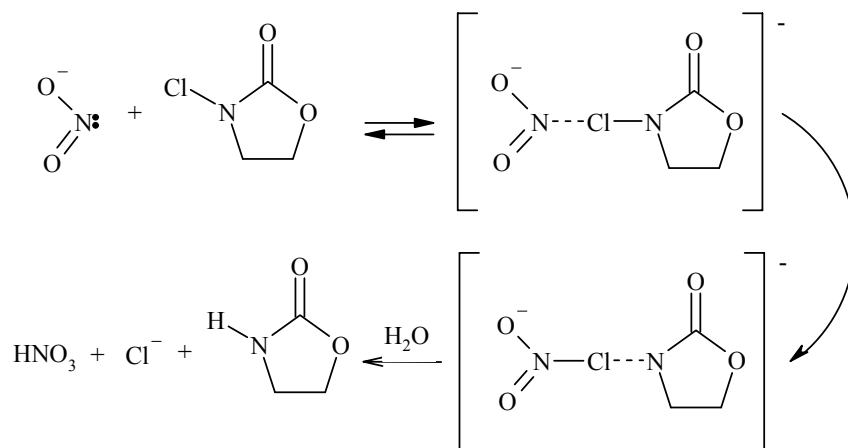
Se ha obtenido un valor para  $\log G_a = -3.15 \pm 0.10$  y un valor para el parámetro de Brönsted ( $\beta$ ) de  $0.17 \pm 0.02$ . El valor encontrado nos refleja que la transferencia protónica está próxima al 17%, lo que nos indica un bajo grado de transferencia protónica en el estado de transición.

Reacción con ion Nitrito.



**Figura 3.4.4.20.** Representación de Brønsted para la reacción de N-Cl-2-Oxazolidona con ion nitrito.

Para el caso del  $NO_2^-$  la forma de transferencia de  $Cl^+$  se muestra en el siguiente esquema 3.4.4.1



**Esquema 3.4.4.1.**

**Relación de Swain-Scott.**

Las constantes de velocidad de segundo orden de las reacciones de la N-cloro-2-oxazolidona con los diferentes aniones estudiados se encuentran recogidas en la Tabla I.

<b>Tabla I.</b> Constantes de velocidad de las reacciones (25°C) entre diferentes aniones con N-cloro-2-oxazolidona ( $R_1R_2NCl + X^-$ ).		
Anión	n	$k / M^{-1}s^{-1}$
$I^-$	5.04	$8.75 \times 10^2$
$SCN^-$	4.77	$1.39 \times 10^2$
$NO_2^-$	$4.20^{171}$	$1.62 \times 10^2$
$Br^-$	3.89	$2.41 \times 10^{-3}$

Si las reacciones de la N-cloro-2-oxazolidona con  $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $SCN^-$  y  $NO_2^-$  transcurren mediante un mecanismo de transferencia de  $Cl^+$ , entonces la constante de velocidad para estas reacciones deberían correlacionarse con la nucleofilia de estos aniones de acuerdo con la relación de Swain-Scott<sup>172</sup> que se muestra en la ecuación (I) donde “n” se refiere a la nucleofilia del anión y “s” es la sensibilidad del sitio de reacción. Esta relación fue deducida para el ataque nucleófilo al carbono, donde los valores típicos de s son  $1.0 \pm 0.5$ .

$$\log\left(\frac{k}{k_0}\right) = s \cdot n \quad (I)$$

En reacciones del tipo  $HOX + X^-$  se ha encontrado<sup>173</sup> que las constantes de velocidad de segundo orden cumplen la relación anterior. Sin embargo, se han encontrado valores muy grandes para las reacciones de  $HOCl$  con  $X^-$  donde  $s = 4.7$  y también en reacciones de  $O_3$  con diferentes nucleófilos<sup>174</sup> donde  $s = 5.1$ .

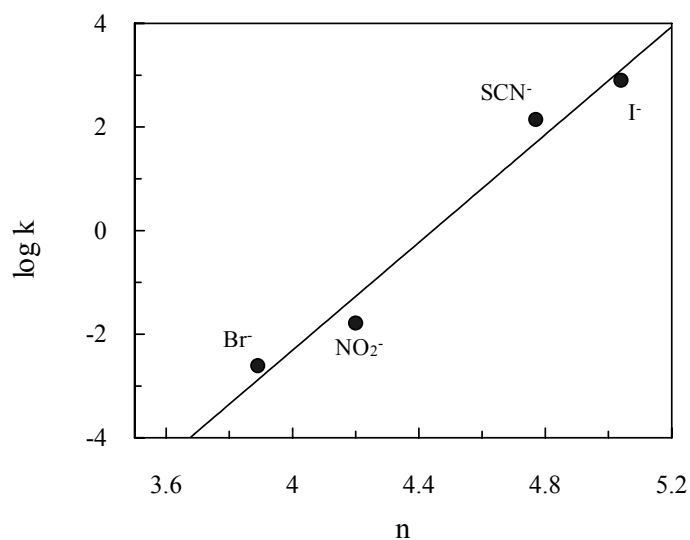
<sup>171</sup> Margerum, DW, Schurter, LM, Hobson, J, Moore, EE. Environ. Sci. Technol., 28, 331-337 (1994).

<sup>172</sup> Swain, CG, Scott, CB, J. Am. Chem. Soc., 75, 141-147 (1953).

<sup>173</sup> Beckwith, RC, Wang, TX, Margerum, DW. Inorg. Chem., 35, 995-1000 (1996).

<sup>174</sup> Liu, Q, Schurter, LM, Muller, CE, Aloisio, S, Francisco, JS, Margerum, DW. Inorg. Chem., 40, 4436-4442 (2001).

En la Figura I se muestra la correlación obtenida entre los valores de  $\log k$  y el parámetro  $n$  de nucleofilia, para la reacción de la N-cloro-2-oxazolidona con los diferentes iones estudiados, obteniéndose también un valor muy grande para  $s$ ,  $s = 5.2$ , lo que muestra que este tipo de reacciones son muy sensibles a la nucleofilia del anión.



**Figura I.** Ajuste a la ecuación de Swain-Scott de  $\log k$  frente a la nucleofilia ( $n$ ) de los iones para la reacción de N-cloro-2-oxazolidona con I<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup> y NO<sub>2</sub><sup>-</sup>.

Se muestra así, que las reacciones de sustitución del cloro son mucho más sensibles a la fuerza nucleófila de los aniones que las reacciones en el carbono. Las reacciones del cloro son mucho más rápidas, lo que en parte puede ser atribuido a la mayor facilidad de expansión del número de electrones de valencia alrededor del cloro.

Por otra parte, hemos encontrado que el grado de transferencia protónica para la reacción con ion yoduro es pequeño ( $\alpha=0.14$ ), lo que es lógico dado que cuanto mayor es  $n$ , hay una menor necesidad de la asistencia ácida. Si la nucleofilia fuese pequeña, la reacción necesitaría un mayor grado de asistencia protónica, lo que se vería reflejado por un mayor valor de  $\alpha$ .





## **CAPÍTULO 4**

---

### **CONCLUSIONES**





#### 4. CONCLUSIONES

1. Se ha estudiado un proceso de cloración con hipoclorito de cinco heterociclos nitrogenados: pirrolidina, pirrolidona, succinimida, 2-oxazolidona y 5,5-dimetiloxazolidina-2,4-diona, determinándose para todos ellos el comportamiento cinético en un amplio intervalo de concentraciones y de pH.
2. Los estudios cinéticos de formación de estos cinco N-Cl-compuestos permiten establecer que en todos los casos la reacción es de orden uno con respecto a la concentración de hipoclorito y de orden uno con respecto a la concentración del compuesto nitrogenado.
3. Para los cinco N-Cl-compuestos se estudió la influencia de la fuerza iónica sobre la velocidad de la reacción de formación, encontrándose en todo los casos que esta velocidad era independiente de la fuerza iónica del medio. Si embargo dado que los equilibrios de disociación del ácido hipocloroso y de los compuestos nitrogenados son parte importante del mecanismo de reacción, todos los estudios cinéticos fueron llevados a cabo controlando la fuerza iónica del medio.
4. El estudio cinético realizado sobre el proceso de formación de la N-Cl-pirrolidina permite establecer un mecanismo de reacción, en el cual la etapa determinante de velocidad es la reacción, entre una molécula de amina libre con una molécula de ácido hipocloroso. El ajuste de los datos experimentales obtenidos a distintos pH, permite calcular el valor de la constante cinética para este proceso obteniéndose:  $k_1 = 1.31 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ , valor relativamente alto pero a pesar de esto la información bibliográfica permite concluir que debe haber un control químico de la reacción.
5. Al estudiar la cinética de formación de la N-Cl-pirrolidona, se observa un comportamiento cinético completamente diferente al caso de la pirrolidina. En este caso los resultados cinéticos solo pueden ser interpretados sobre la base de tres procesos de reacción diferentes: 1) una molécula de pirrolidona con una de ácido hipocloroso, 2) reacción de una molécula de pirrolidona con un ion de hipoclorito y 3) reacción de pirrolidona con un grupo hidróxilo. Los resultados obtenidos a distintos pH permiten calcular las constantes cinéticas para este proceso de reacción obteniéndose  $k_1=0.13 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $k_2=15.7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  y  $k_3=41.6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ .
6. El estudio de la formación de N-Cl-succinimida llevado a cabo en el intervalo de pH 3-11, permitió establecer un mecanismo de reacción en el cual existen dos etapas indistinguibles cinéticamente: 1) reacción entre una molécula de succinimida y el ion hipoclorito, 2) reacción entre la

succinimida disociada y una molécula de ácido hipocloroso, de forma similar que en el caso de la N-Cl-pirrolidina la información bibliográfica permite establecer que lo más probable que la reacción transcurra a través del proceso 2). Los datos experimentales permiten calcular la constante cinética de este proceso  $k_4=3.2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ .

7. Cuando se estudió la velocidad de reacción de la N-Cl-succinimida a pH mayor de 11, se puso de manifiesto la existencia de un proceso de reacción, no documentado en la bibliográfica, y que hace necesario postular una nueva etapa de reacción en la que debe intervenir una molécula de succinimida (cuya estructura no ha sido posible establecer) y una molécula de ácido hipocloroso, obteniendo para este proceso un valor de  $k_5=1.8 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ .
8. El estudio de la formación de la N-Cl-oxazolidona fue llevado a cabo en un amplio intervalo de pH, lo cual a permitido obtener información cinética utilizada para contrastar el mecanismo cinético propuesto. Dicho mecanismo consta de cuatro etapas combinación de una molécula de hipoclorito o de ácido hipocloroso con dos formas diferentes del compuesto nitrogenado. Los resultados cinéticos obtenidos permiten calcular los valores de las cuatro constantes de velocidad:  $k_1=1.77 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $k_2=2.9 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $k_3=35 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  y  $k_4=460 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ .
9. El estudio de la formación de la N-Cl-5,5-dimetiloxazolidona-2,4-diona permitió establecer la existencia de dos zonas de pH con comportamiento diferente. Para pH mayores de pH=8.5 el logaritmo de la constante de velocidad disminuye de forma lineal con el pH con una pendiente  $-1$ . este resultado puede ser explicado por una etapa controlante de velocidad en la que interviene una molécula del compuesto nitrogenado, y una molécula de ácido hipocloroso. En estas condiciones la reacción es de orden uno con respecto a las concentraciones de los dos reactivos y la constante de velocidad es independiente de la fuerza iónica. Obteniéndose para la constante un valor de  $k_1=1,26 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Para pH menores de 8.5 la reacción es seguida tanto por métodos espectrofotométricos como por métodos de valoración yodométricos, obteniéndose resultados coincidentes y que ponen de manifiesto que en estas condiciones de pH la N-cloramina es inestable y se descompone hasta la total desaparición de la especie que contiene cloro positivo ( $\text{Cl}^+$ ); la cinética de este proceso es de orden uno con respecto a la concentración de cloro positivo e independiente de la concentración del compuesto nitrogenado.
10. Otro aspecto estudiado fue la formación de N-cloro-2-oxazolidona, por reacción de la 2-oxazolidona con diversos agentes clorantes: N-Cl-succinimida, terc-butilhipoclorito, tricloromelamina, y diisopropilamina. Se realizaron distintas series de experiencias con la finalidad de obtener

información que permita proponer y discutir el mecanismo de estas reacciones.

**10.1.** Para la reacción de cloración con N-Cl-succinimida, se propone un mecanismo de cuatro etapas, en las que interviene la N-Cl-succinimida libre o la N-Cl-succinimida protonada combinándose con la 2-oxazolidona libre o disociada. Los resultados obtenidos en el intervalo de pH estudiado permiten establecer que la etapa determinante de la velocidad, es la reacción entre una molécula de N-Cl-succinimida y otra de 2-oxazolidona obteniéndose una constante de velocidad de  $k_4 = 7.07 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

**10.2.** Para la reacción de cloración con terc-butilhipoclorito, se propone un mecanismo de cuatro etapas, en las que interviene una molécula de terc-butilhipoclorito o una molécula de terc-butilhipoclorito protonado combinándose con la 2-oxazolidona libre o disociada. Los resultados obtenidos en el intervalo de pH estudiado permiten establecer que la etapa determinante de la velocidad, es la reacción entre una molécula de terc-butilhipoclorito y otra de 2-oxazolidona obteniéndose una constante de velocidad de  $k_4 = 5.7 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Los resultados experimentales permiten concluir que en medio ácido tiene una cierta participación la reacción entre el terc-butilhipoclorito protonado y la 2-oxazolidona que participa en el proceso de reacción con una constante  $k_g = 0.18 \text{ s}^{-1}$ .

**10.3.** La cloración con tricloromelamina, se realizó en medio ácido, siendo el ácido empleado el ácido acético. En estas condiciones la hidrólisis ácida de la tricloromelamina conduce a la formación del cloroacetato que es un agente clorante muy potente. Los resultados cinéticos obtenidos se interpretan sobre la base de una reacción entre el cloroacetato con la 2-oxazolidona libre o disociada, obteniéndose para las constantes de velocidad los siguientes valores  $k_3 = 197 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  y  $k_6 = 1.22 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

**10.4.** En algunos casos el intercambio de cloro entre compuestos nitrogenados es un proceso de equilibrio, este equilibrio depende de los valores de las constantes de hidrólisis de las distintas N-cloraminas involucradas en el proceso de intercambio. La reacción entre la 2-oxazolidona y la N-Cl-diisopropilamina, es un ejemplo de lo dicho anteriormente y el proceso que tiene lugar entre ambas especies es un proceso de equilibrio. La información experimental permite discutir el mecanismo de reacción y establecer que la etapa limitante de velocidad es la reacción entre una molécula de N-Cl-diisopropilamina protonada con una molécula de 2-oxazolidona en equilibrio con N-Cl-2-oxazolidona y

diisopropilamina. El ajuste de los datos a ese mecanismo permite calcular los valores de las constantes cinéticas, obteniéndose:  $k_2 = 6,9 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $k_{-1} = 0,020 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  y  $K_3 = 6,7 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ , la constante de equilibrio es dependiente de la concentración de protones.

11. Con el fin de poder realizar el estudio de la N-Cl-2-oxazolidona con distintos nucleófilos, se procedió a la síntesis de la misma haciendo pasar una corriente de cloro a través de una disolución de 0.1 M de 2-oxazolidona durante 5h, manteniendo el baño de reacción a 0 °C. El sólido blanco que precipita en el medio de reacción se filtra, se seca, se purifica y se somete a pruebas de identificación como análisis elemental, y RMN-<sup>1</sup>H y RMN-<sup>13</sup>C, concluyendo a partir de estas pruebas que lo que hemos obtenido es la N-Cl-2-oxazolidona.
12. Se ha estudiado un proceso de reacción entre N-Cl-2-oxazolidona y cuatro nucleófilos: Yoduro, bromuro, tiocianato y nitrito, determinándose para todos ellos el comportamiento cinético en un amplio intervalo de concentraciones y de pH.
13. La reacción de la N-Cl-2-oxazolidona con yoduro, se realizó usando distintas disoluciones reguladoras: acético, monocloroacético, dicloroacético, tricloroacético y metioxiacético, lo que permite comprobar la existencia de un proceso de catálisis ácido base general cumpliéndose la relación de Brønsted y calculándose un valor para el parámetro de Brønsted  $\alpha = 0,14$ . los resultados cinéticos son concordantes con un mecanismo en el que la etapa determinante es la reacción entre una molécula de N-Cl-2-oxazolidona y una de yoduro en un proceso catalizado por catálisis general.
14. La reacción de la N-Cl-2-oxazolidona con bromuro, es de orden uno con respecto a la concentración de ambos reactivos y los estudios cinéticos permiten establecer un mecanismo en el que la etapa determinante es la reacción de una molécula de N-Cl-2-oxazolidona con bromuro en un proceso catalizado por protones (en este caso no se estudió el efecto de los tampones, por lo que no se puede establecer si el proceso es una catálisis ácido base general en similitud de lo que ocurre en el caso del yoduro).
15. La reacción de la N-Cl-2-oxazolidona con tiocianato, es de orden uno con respecto a la concentración de ambos reactivos; en este caso la constante de velocidad es prácticamente independiente del pH en todo el intervalo de acidez estudiado. La etapa determinante del mecanismo es la reacción entre una molécula de N-Cl-2-oxazolidona con el ion tiocianato.
16. La reacción de la N-Cl-2-oxazolidona con nitrito, es de orden uno con respecto a la concertación de ambos reactivos. Se estudió la influencia de la concentración de los reguladores sobre la constante de velocidad, utilizándose disoluciones de fosfato, borato y carbonato, comprobándose el

cumplimiento de una relación de Brønsted que permite calcular un valor de  $\beta=0,18$ . Los resultados cinéticos obtenidos en un amplio intervalo de pH permiten proponer y justificar un mecanismo de reacción con dos etapas en las que interviene una molécula de N-Cl-2-oxazolidona y otra de nitrito o una molécula de N-Cl-2-oxazolidona y otra de nitrito más un OH<sup>-</sup>, calculándose unos valores de  $k_0=1.6 \times 10^{-2}$  y  $k_1=1.2 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

~ ~