



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

FACULTADE DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE QUIMICA FUNDAMENTAL E INDUSTRIAL

**ESTUDIO CINETICO DE CLORACION DE AMINAS
ALIFATICAS SECUNDARIAS**

Memoria para optar al GRADO de
DOCTOR en Ciencias Químicas por

LLUIS ABIA AGUILA

T. JDC-82



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

DEPARTAMENTO DE
QUÍMICA FUNDAMENTAL
E INDUSTRIAL

Facultad de Ciencias
Campus da Zapateira, s/n
15071 A Coruña (España)
Telf.: 34-981-10.00.00 (Ext. 2049)
Fax: 34-981-10.41.29

D. JOSE MARIA QUINTELA LOPEZ, PROFESOR TITULAR DE
UNIVERSIDAD Y DIRECTOR DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
FUNDAMENTAL E INDUSTRIAL DE LA UNIVERIDAD DE LA CORUÑA.

CERTIFICA que el Graduado en Ciencias
Químicas D. LLuis Abia Aguilá, ha
realizado en este Departamento bajo la
dirección del Dr. D. Xosé Luis Armesto
Barbeito y del Dr. D. Juan Arturo
Santaballa López, el trabajo que, bajo
el título "ESTUDIO CINETICO DE
CLORACION DE AMINAS ALIFATICAS
SECUNDARIAS", presenta para optar al
Grado de Doctor en Ciencias Químicas.

Para que conste firmo la presente en La
Coruña a veinte de abril de mil
novecientos noventa y tres.



Para María José y Laura.

A la memoria de mi madre.

"Si uno pudiera ser un piel roja, siempre alerta, cabalgando sobre un caballo veloz, a través del viento, constantemente sacudido sobre la tierra estremecida, hasta arrojar las espuelas, porque no hacen falta espuelas, hasta arrojar las riendas, porque no hacen falta riendas, y apenas viera ante sí que el campo era una pradera rasa, habrían desaparecido las crines y la cabeza el caballo."

(Franz Kafka, 1883-1924)

La investigación a que se refiere esta memoria se ha llevado a cabo en el departamento de Química Fundamental e Industrial de la Facultad de Ciencias de la Universidad de La Coruña, bajo la dirección de los Profesores Doctor Don X. L. Armesto Barbeito y Doctor Don J. A. Santaballa López a quienes quiero expresar mi agradecimiento por sus consejos y su constante preocupación y estímulo para llevarla a cabo.

Deseo manifestar, también, mi gratitud al Doctor Don J.M. Antelo Cortizas, Decano de la Facultad de Química de la Universidad de Santiago de Compostela, por su desinteresada colaboración en el desarrollo de este trabajo y a los Doctores Dña. Emilia Iglesias y D. Manuel Sastre de Vicente.

Deseo hacer extensiva mi gratitud a los doctorandos M. Canle López y M. Losada Cabana, cuya ayuda ha sido constante en todos los momentos, así como a la doctoranda M.V. García Dopico, a Carlos de la Iglesia y al resto de compañeros del departamento, que de una manera u otra han contribuido a llevar a feliz término la presente memoria.

Quiero hacer constar mi gratitud al Doctor Don Antonio Prieto Bouza, por su inestimable ayuda y consejos, así como su apoyo incondicional.

De manera muy especial quiero agradecer a mi esposa María José por su apoyo constante, dedicación y ánimo en todos los momentos. También a mi padre y María quienes siempre hicieron mucho más de lo que pudieron.

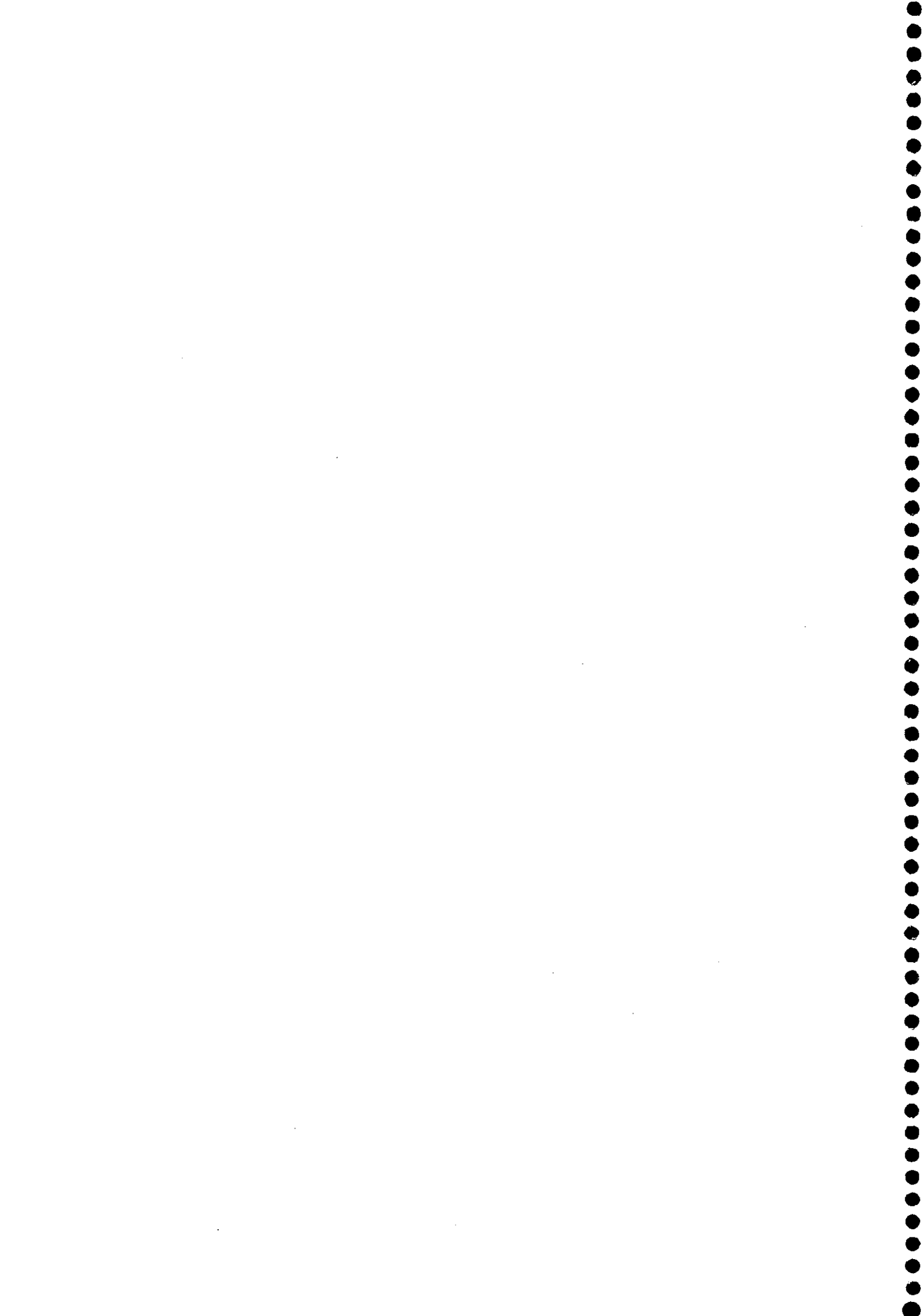
Indice.

1.-Introducción.	3
2.- Informe bibliográfico.	9
2.1. El cloro en disolución acuosa.	9
2.2. El bromo en disolución acuosa.	11
2.3. Reactividad de los ácidos hipohalosos y aniones hipohalitos	13
2.4. Química de las N-haloaminas.	15
2.5. Formación de N-cloraminas.	19
2.6. Descomposición de N-cloraminas.	37
2.7. Formación de N-bromaminas.	45
2.8. Influencia de los iones bromuro en las reacciones de cloración.	49
2.9. Descomposición de N-bromaminas.	49
2.10. Estudio general de las reacciones de eliminación.	51
2.11. Reacciones de eliminación con formación de iminas.	65
3. Procedimiento experimental.	85
3.1. Reactivos y preparación de las disoluciones.	85
3.2. Instrumental utilizado.	89
3.3. Estudio espectrográfico.	90
3.4. Preparación de las mezclas de reacción.	97
3.5. Métodos cinéticos.	99

3.6. Métodos numéricos.	103
3.7. Análisis de productos de reacción.	111
4. Formación de N-cloraminas alifáticas secundarias.	131
4.1. Resultados experimentales.	131
4.2. Discusión de resultados.	135
5. Descomposición de N-cloraminas y N-bromaminas alifáticas secundarias. Resultados experimentales.	153
5.1. Descomposición de N-cloraminas.	153
5.1.1. Influencia de los iones OH^-	163
5.1.2. Influencia de los iones trifluoretóxido.	167
5.1.3. Influencia de los iones carbonato y bicarbonato.	170
5.1.4. Influencia de los iones hexafluorpropóxido.	175
5.1.5. Influencia de los iones monohidrógenofosfato y dihidrógenofosfato.	176
5.1.6. Influencia de los iones acetato.	179
5.1.7. Catálisis por el disolvente.	182

5.2. Descomposición de N-bromaminas.	184
5.2.1. Influencia de los iones OH ⁻ .	185
5.2.2. Influencia de los iones trifluoretóxido.	188
5.2.3. Influencia de los iones carbonato y bicarbonato.	189
5.2.4. Influencia de los iones monohidrógenofosfato.	190
5.3. Efecto isotópico de deuterio.	192
5.4. Influencia de la temperatura.	198
6. Descomposición de las N-haloaminas. N-cloraminas y N-bromaminas alifáticas secundarias.	205
6.1. Catálisis general básica, relación de Brønsted.	205
6.2. Efecto del grupo saliente.	214
6.3. Efecto isotópico de deuterio.	215
6.4. Establecimiento del mecanismo de eliminación.	217
7. Conclusiones.	251
8. Bibliografía.	255
9. Apéndices.	
9.1. Apéndice A.	271
9.2. Apéndice B.	279

1. INTRODUCCION



Desde principios de este siglo el procedimiento común para la desinfección y prevención de la transmisión de enfermedades a través del agua ha sido la cloración. La eficacia de este proceso viene avalada por el hecho de que enfermedades cuya principal fuente de contagio es a través del agua, tales como el tifus, la disentería, el cólera, la salmonelosis y un largo etcétera, han sido prácticamente erradicadas en la actualidad de las sociedades desarrolladas. Sin embargo, la inocuidad de este tratamiento de potabilización comenzó a ser puesta en entredicho en las aguas tratadas por este método cuando se descubrieron especies tales como los trihalometanos, de los cuales el Instituto Nacional del Cáncer de Estados Unidos informó acerca de su marcada influencia en el desarrollo de tumores en ciertas especies animales.

La potencial toxicidad derivada de la potabilización de aguas mediante el empleo de cloro parece que está más en relación con los subproductos formados en las reacciones de cloración con compuestos orgánicos presentes en el agua que con la propia toxicidad del cloro, el cual se usa en concentraciones muy bajas y al ser altamente reactivo desaparece totalmente antes de poder ser ingerido. Los compuestos orgánicos que principalmente actúan como sustratos clorables son, por una parte, los derivados húmicos que provienen de la descomposición de la vegetación, derivados extracelulares promovidos por la descomposición de los microorganismos en suspensión en el agua y, por otra, una larga lista de productos que provienen del impacto humano sobre el medio ambiente.

Entre ese sinfín de posibilidades destaca la presencia de derivados orgánicos nitrogenados tales como las proteínas y los aminoácidos, las purinas, las pirimidinas y las aminas. La presencia de estas últimas en productos de gran consumo tales como los cosméticos, los lavavajillas y los detergentes para la ropa ha sido frecuente durante décadas. Como ejemplo sirva citar la amplia utilización de alcanolaminas, alcoholaminas y alcoholamidas en la industria cosmética y de detergencia. Así, su utilización se ha extendido como agentes neutralizantes en diversas reacciones de saponificación que conducen a jabones de bajo pH, como efectivos agentes emulsionantes iónicos, o como como tensoactivos no iónicos. Entre éstos pueden destacarse la mono y la dietanolamida láurica y los óxidos de amidoamina, reconocidos agentes estabilizadores de espuma en productos tales como geles, champúes o en otros de tanta actualidad como son los jabones sintéticos de pH neutro. Por otra parte, como subproductos de reacción en la síntesis de muchos de estos derivados amínicos resultan aminas alifáticas de relativamente bajo peso molecular.

Las recomendaciones de organismos de reconocido prestigio tales como la Cosmetic Toiletries and Fragrance Association o la Food and Drug Administration han conducido a que los procedimientos sintéticos desarrollados en los últimos años hayan sido capaces de minimizar la presencia de tales subproductos. Sin embargo, la biodegradabilidad cada día más exigida a los tensoactivos utilizados en cosmética y en detergencia, permite pensar en que la degradación natural de las alcanolamidas y sus derivados conduce a la presencia de aminas y alcoholaminas en las aguas residuales. Entre las posibles reacciones de estos productos con otros agentes presentes en el agua destacan por su peligrosidad aquellos que conducen a las reacciones de nitrosación; las nitrosaminas han sido caracterizadas desde hace tiempo como agentes extremadamente carcinogénicos y mutagénicos.

Actualmente se discute la carcinogénesis de los derivados clorados de las aminas, su elevada reactividad frente al cloro permite pensar que de encontrarse presentes en el agua, en su mayoría estarán en forma de N-cloraminas. Por otra parte, la presencia de iones bromuro en las aguas marinas implica que varios de estos derivados clorados terminarán por convertirse en los correspondientes derivados bromados, también altamente tóxicos.

La determinación analítica de estas especies no es sencilla, falseando a menudo las medidas realizadas de cloro libre y requieren técnicas tales como HPLC para su detección y cuantificación. Tales procedimientos son costosos y requieren personal cualificado, de manera que no suelen formar parte del equipo convencional de análisis de las plantas potabilizadoras.

El impacto ambiental de las N-cloraminas no está aún determinado y es objeto de numerosos estudios de investigación. De hecho, en cuanto a las aminas, se conoce la facilidad y rapidez con la que se cloran o se broman, sin que los mecanismos de reacción estén del todo determinados. Por otra parte, también se conoce la relativa alta estabilidad de estos N-haloderivados, en este caso los mecanismos de descomposición tampoco se han esclarecido. Mientras que la formación de una de estas especies es cuestión de segundos, su descomposición puede tardar horas o incluso días. Por tanto, es posible que terminen por ser ingeridas y metabolizadas por el hombre.

La sociedad actual exige una alta calidad del agua dado que, como se indicó al principio, ésta actúa como principal vehículo de transmisión no sólo de microorganismos patológicos sino de metabolitos potencialmente peligrosos, muchos de los cuales han sido introducidos en la naturaleza por las propias sociedades desarrolladas. Una vez que las principales enfermedades infecciosas han sido controladas, nos enfrentamos a un nuevo reto que es convivir con aquellos productos que generamos; esto requiere un esfuerzo investigador que aporte evidencias a cerca de la inocuidad de los tratamientos de cloración. Dentro del marco de los estudio que conduzcan a una mejorá y a una mayor conocimiento de los parámetros de calidad del agua se encuadran los estudios de la formación y descomposición de N-haloaminas desarrollados en este trabajo.

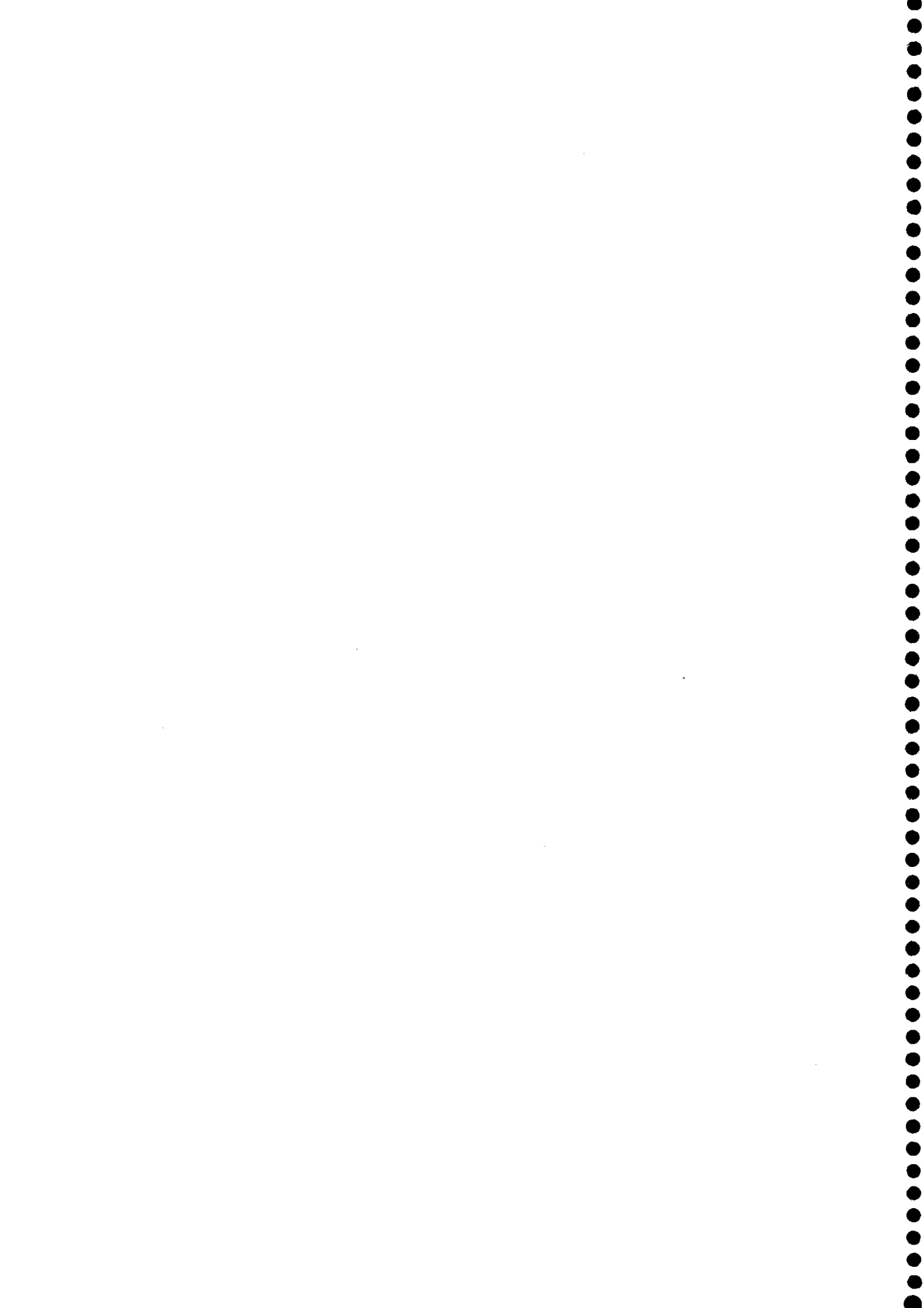
La carencia de estudios que específicamente analizasen los procesos de formación y descomposición de aminas alifáticas secundarias ha sido el factor que determinó en su momento la puesta en marcha de esta investigación, cuyos objetivos principales se indican a continuación:

- a) Determinación de los factores que son determinantes en el proceso de formación de las N-cloraminas alifáticas secundarias en disolución acuosa.
- b) Propuesta del correspondiente mecanismo de la reacción de cloración antes señalada.
- c) Establecimiento de los factores que influyen sobre la descomposición de las N-cloraminas alifáticas secundarias en presencia de distintas bases en disolución acuosa.
- d) Proposición del mecanismo por el que transcurre la citada reacción de descomposición de las N-cloraminas.

El trabajo contenido en la presente memoria se organiza de la forma que sigue. El capítulo 2 corresponde al informe bibliográfico en el que se hallan dos parte netamente diferenciadas, una la relativa a los procesos de cloración y, otra referida a la descripción de los mecanismos de las reacciones de eliminación.

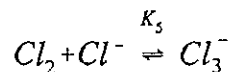
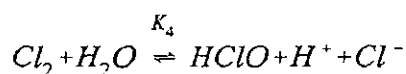
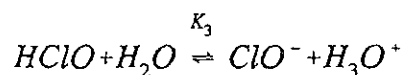
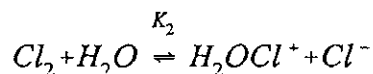
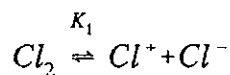
Los aspectos relacionados con el procedimiento experimental se recogen en el capítulo 3. Los resultados obtenidos al estudiar la formación de las N-cloraminas, así como la discusión de los mismos junto con la correspondiente propuesta de mecanismo, se hallan en el capítulo 4. A lo largo del capítulo 5 se describen con detalle los resultados obtenidos al estudiar la reacción de descomposición de las N-cloraminas y de las N-bromaminas alifáticas secundarias en disolución acuosa. La discusión global de los resultados obtenidos se realiza en el capítulo 6. A modo de resumen se presentan las conclusiones en el capítulo 7, al que siguen las referencias bibliográficas y, finalmente, los apéndices A y B donde se hallan las tablas correspondientes a todos los resultados experimentales obtenidos.

2. INFORME BIBLIOGRAFICO



2.1. El cloro en disolución acuosa.

Para las disoluciones acuosas de cloro se ha propuesto la existencia de numerosas especies cuyas proporciones varía con el pH del medio. En medio básico la especie preponderante es el ión ClO^- , mientras que en medio ácido el cloro está prácticamente todo en forma de ácido hipocloroso. A valores de pH iguales o inferiores a 3 existe una gran proporción de cloro molecular Cl_2 . Los equilibrios que pueden plantarse entre las distintas especies en disolución acuosa son:



las constantes de los equilibrios anteriores se reseñan en la siguiente tabla:

Constante de equilibrio		Referencia
K_1 / M	10^{-60}	2
K_2 / M	10^{-30}	1
K_3 / M	$2,9 \cdot 10^{-8}$	2
K_4 / M^{-2}	$3,94 \cdot 10^{-4}$	3
K_5 / M^{-1}	0,18	4

En estos equilibrios se han incluido los iones H_2OCl^+ y Cl^+ cuyas constantes de equilibrio son extremadamente pequeñas de manera que, cualquiera que sean las condiciones del medio sus concentraciones son prácticamente nulas. En la siguiente figura se muestran las proporciones de las distintas especies. No se incluye la concentración de Cl_3^- porque su máxima proporción, correspondiente a valores ácidos de pH en torno a 2, es en torno al 0,44% en relación al resto de las especies representadas.

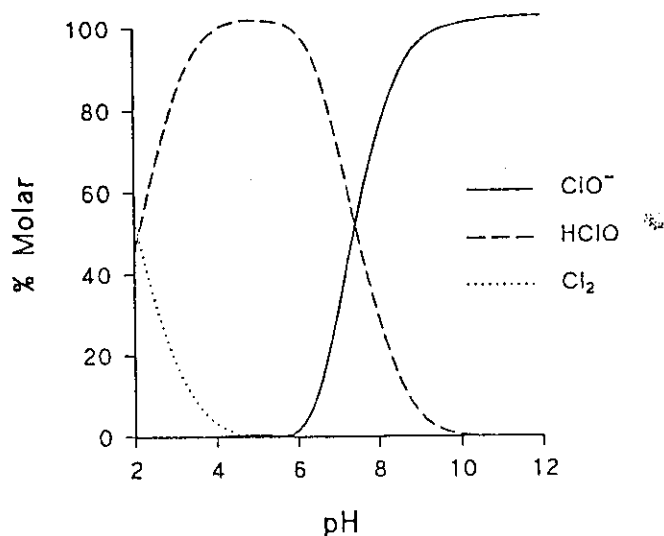


Figura 1. Variación con el pH, del porcentaje de Cl_2 , HClO y ClO^- para una disolución acuosa de cloro total 0,1 M a 25°C.

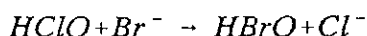
Morris⁵ estableció una comparación aproximada entre las reactividades de las especies presentes en una disolución acuosa de cloro, definiendo la reactividad neta relativa para cada una de las especies presentes en la disolución (r_i) como el producto de la reactividad específica para dicha especie (r_i) sobre un substrato nitrogenado por la concentración de tal especie (C_i) en la disolución acuosa. A pH neutro, tomando como referencia la reactividad específica del HClO , $r_{\text{HClO}} = 1$ se obtenían los siguientes resultados:

Especie	r_i estimada	Fracción de cloro	r_i relativa
Cl_2	10^3	$3 \cdot 10^{-6}$	0,003
HClO	1	0,80	0,80
ClO^-	10^{-4}	0,20	0,00002
H_2OCl^+	10^5	10^{-8}	0,001

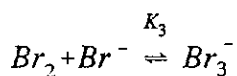
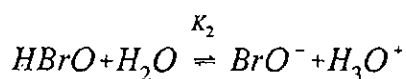
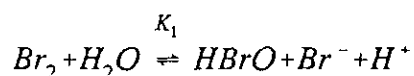
Es claro a partir de la tabla y de la gráfica anteriores, que la especie más reactiva para la mayoría de las reacciones de oxidación del cloro en disolución acuosa diluida a valores de pH entre 5 y 9 es el ácido hipocloroso. Sin embargo en disolventes no acuosos la situación es diferente, ya que debido al menor grado de hidrólisis del ácido hipocloroso, la especie mayoritaria será el Cl_2 .

2.2. El bromo en disolución acuosa.

El bromo en disolución acuosa presenta un comportamiento similar al cloro. Así, las especies mayoritarias son: el bromo molecular, el ácido hipobromoso y el ión hipobromito. Una diferencia importante respecto al cloro es que a valores neutros de pH se encuentran concentraciones relativamente altas de bromo molecular Br_2 , comparadas con las concentraciones bajas de cloro molecular. Otra diferencia importante es que para un valor dado de pH, el HBrO se ioniza unas diez veces menos que el HClO . De hecho, dado que las formas no iónicas son más efectivas en los procesos de desinfección y potabilización, aquellos sistemas que contengan iones bromuro, como el agua de mar, responderán de manera diferente a una dosificación de cloro sobre la base de la reacción de desplazamiento de iones Cl^- :



Los equilibrios del bromo en disolución acuosa son:



siendo las constantes de los equilibrios respectivos iguales a:

Constante de equilibrio		Referencia
K_1 / M^{-2}	$5,8 \cdot 10^{-9}$	6
K_2 / M	$2,0 \cdot 10^{-9}$	9-7
K_3 / M^{-1}	15,9	8

las concentraciones de Br_3^- habitualmente son bajas, con lo que el equilibrio correspondiente es poco importante. A continuación se presenta una gráfica de distribución de las distintas especies en función del pH del medio, para una disolución acuosa de bromo 0,50 M en Br^- (concentración habitual del ión bromuro en las aguas marinas) correspondiente a una concentración 0,25 M en Br_2 :

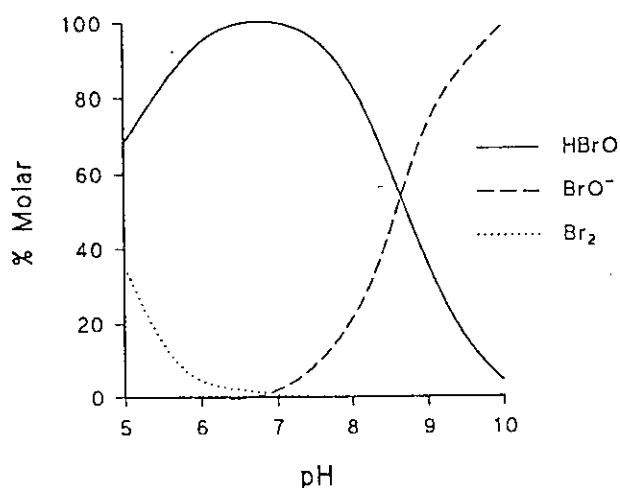


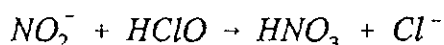
Figura 2. Variación con el pH, del porcentaje de Br_2 , $HBrO$ y BrO^- para una disolución acuosa de bromo total 0,25 M a 25°C.

Como puede observarse a pH 8,7 las especies $HBrO$ y BrO^- están presentes en concentraciones equimolares. A valores de pH más altos la especie predominante es el BrO^- y a valores más bajos el $HBrO$. A medida que baja la temperatura, crece el intervalo de pH en el que la especie $HBrO$ es predominante.

2.3. Reactividad de los ácidos hipohalosos y aniones hipohalitos.

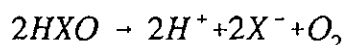
Las reacciones de los ácidos hipocloroso e hipobromoso a menudo están vinculadas al carácter oxidante de dichas especies. En cuanto a las reacciones de oxidación⁹ frente a las especies inorgánicas presentes en las aguas naturales, el cloro es capaz de oxidar el hierro Fe^{2+} a Fe^{3+} y al manganeso Mn^{2+} a Mn^{3+} y Mn^{4+} , oxida a los nitritos a nitratos, también oxida los sulfuros y sulfitos a sulfatos. En cuanto a las posibles reacciones frente a compuestos orgánicos en disolución acuosa incluyen: oxidaciones, adiciones y sustituciones, con la consiguiente formación de derivados N-clorados y C-clorados. Como ejemplo de las oxidaciones sobre sistemas presentes en las aguas naturales se citarán las reacciones con los carbohidratos y derivados relacionados. Las adiciones se efectúan sobre sustratos con dobles enlaces como por ejemplo las reacciones del ácido hipocloroso con el ácido oléico para dar ácido 9-cloro-10-hidroxiesteárico. Pero las reacciones que presentan mayor interés en relación con el presente trabajo son las de sustitución y en concreto aquellas originadas sobre los sustratos nitrogenados presentes en los medios naturales en forma de aminoácidos y aminas, bases heterocíclicas, ácidos húmicos etc., capaces de reaccionar fácilmente con los ácidos hipohalosos para originar N-haloderivados.

Tanto el átomo de cloro como el de oxígeno de la molécula HClO pueden actuar como centros de reacción. Como el cloro es más electropositivo, los procesos electrofílicos transcurrirán a través de dicho átomo. En otros casos el cloro será capaz de captar el par electrónico y romper la molécula directamente a ión cloruro. Como ejemplo sirva la reacción del nitrito con el cloro acuoso estudiada por Anbar y Taube¹⁰ y por Lister y Rosenblum¹¹ en donde el nitrito desplaza al cloro a ión cloruro de acuerdo con la reacción elemental:

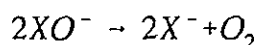


El comportamiento habitual del HClO frente al carbono y nitrógeno en sustratos orgánicos es como agente electrofílico, en donde el cloro toma las características parciales de Cl^+ y se combina con el par electrónico del sustrato liberándose de manera simultánea el ión OH^- a menudo asistido por los H^+ del disolvente o por otros centros reactivos del sustrato. En el caso que nos concierne, para las reacciones del HClO con el átomo de nitrógeno de las aminas y compuestos similares, el átomo electrofílico de cloro podría ser visualizado como si estuviera atrapando el par electrónico libre del átomo de nitrógeno liberando el H^+ de la amina y el OH^- del ácido hipocloroso. De manera inversa puede interpretarse la reacción como un desplazamiento nucleofílico del OH^- del ácido hipocloroso por la amina en cuyo caso la nucleofilia de la amina competirá con la del ión OH^- . De acuerdo con cualquiera de los modelos de reacción expuestos, las velocidades específicas de cloración sobre las aminas varían directamente con la basicidad (nucleofilia) del sustrato nitrogenado¹².

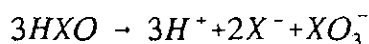
Un estudio extensivo de las reacciones del ácido hipocloroso con diversos sustratos orgánicos fue realizada por Friend¹³ en 1956 en su trabajo de tesis doctoral. Su investigación se basó en la distribución de productos monoclorados a partir de una mezcla de dos compuestos nitrogenados. Estudió la formación de derivados clorados a partir de metilamina, dimetilamina, dietilamina, sarcosina, glicina, alanina entre otros aminoácidos. Posteriormente Margerum¹⁴, con la incorporación de técnicas de flujo detenido, estudió las reacciones de cloración a pH neutro. La revisión de los trabajos relacionados con la formación y descomposición de N-haloaminas serán objeto de una revisión bibliográfica más amplia en un apartado posterior. Otra reacción que interesa subrayar es la descomposición de los ácidos hipohalosos o aniones hipohalitos. Estas reacciones transcurren a través de dos vías. Una es la descomposición¹⁵ por:



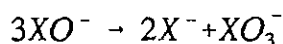
o bien por:



siendo ambas minoritarias frente a las correspondientes a la otra vía de desproporción^{13, 100} representada por:



o bien por:



Para la reacción de desproporción las correspondientes constantes de equilibrio son muy favorables y la velocidad de reacción crece en la secuencia $ClO^- < BrO^- < IO^-$. El valor para el ClO^- es de $3 \cdot 10^{26}$ y es lenta a $20^\circ C$, para el BrO^- es $8 \cdot 10^{14}$ siendo moderadamente rápida a $20^\circ C$ y para el IO^- es $5 \cdot 10^{23}$ y es rápida a $20^\circ C$. Se ha apuntado que la desproporción del ClO^- se ve acelerada por la presencia de iones Cl^- . La reacción presenta orden dos respecto al hipoclorito y se proponen dos mecanismos. En un primer proceso el ión hipoclorito se descompone dando ClO_2^- y Cl^- y en una segunda etapa se asocia con el ClO_2^- para dar ClO_3^- y Cl^- . La primera etapa es relativamente lenta mientras que la segunda es rápida^{13, 100}. Dado que sobre la base de este mecanismo, la velocidad de reacción depende en gran medida de la concentración de los reactivos, las disoluciones de hipoclorito y de ácido hipocloroso que se utilizan durante las experiencias cinéticas se deterioran con el tiempo, siendo las disoluciones de $HClO$ relativamente estables a pH 4,5 y bastante estables

a pH 13. En cuanto al hipobromito, en el intervalo de pH entre 7 y 10 las disoluciones desproporcionan a bromato a más velocidad que lo hacen las de hipoclorito. La luz también acelera la reacción de desproporción¹⁶, con lo que conviene proteger a las disoluciones de los ácidos hipohalosos en frascos de color topacio.

En cuanto a la reacción de descomposición para dar oxígeno, los ácidos hipohalosos se descomponen más rápido que los iones hipohalitos y por lo tanto tienen mayor tendencia a originar oxígeno¹⁷, en especial cuando las disoluciones son estimuladas fotoquímicamente o en presencia de ciertos iones metálicos. El ácido hipoiódoso se descompone preferentemente por esta vía de reacción¹⁴. La ecuación de velocidad de descomposición presenta orden dos respecto al hipoclorito y la constante es de $1,25 \cdot 10^{-7} \text{ M}^{-1} \text{ seg}^{-1}$ a 60°C ⁽¹⁸⁾.

2.4. Química de las N-haloaminas.

La química de las N-haloaminas ha recibido considerable atención tanto en el campo sintético como en el mecanicista. Mellor¹⁹ y Gmelin²⁰ estudiaron los derivados halogenados del nitrógeno. Posteriormente y sobre la base de la importancia de estos compuestos en los procesos de purificación de aguas, Berliner²¹ estudió los derivados clorados del amoníaco. Probablemente la N-haloamina mejor descrita en la bibliografía sea la cloramina, revisada por Drago²², Colton y Jones²³. Schmitz²⁴ estudió el uso de varias N-haloaminas como precursores de diversas reacciones orgánicas. Una interesante revisión de la química de estos compuestos fue hecha por Kovacic, Lowery y Field²⁵.

En cuanto al análisis de las N-haloaminas, la determinación del contenido en halógeno puede efectuarse por valoración del iodo liberado a partir de una disolución acidulada de IK y el N-halocompuesto frente a una disolución valorada de tiosulfato²⁶. El porcentaje en nitrógeno puede efectuarse por su conversión a amoníaco²⁷ o por el método Dumas²⁵. La concentración de N-cloramina en disolución acuosa puede ser determinada por colorimetría con p-aminodimetilanilina²⁸ o espectrofotométricamente sobre la base del cumplimiento de la ley de Lambert-Beer²⁹. El espectro infrarrojo muestra absorción en la región entre 500-670 cm^{-1} indicando la presencia de enlaces N-Cl o N-Br. Las N-alquilhaloaminas que poseen el grupo N-H presentan bandas a 3.212-3.306 cm^{-1} . El espectro ultravioleta, por su parte, presenta bandas de absorción cuyos máximos se sitúan en torno a 250 y 320 nm para N-cloraminas y N-bromaminas respectivamente. A continuación se muestran los espectros de absorción U.V. para la mono, di y tricloramina:

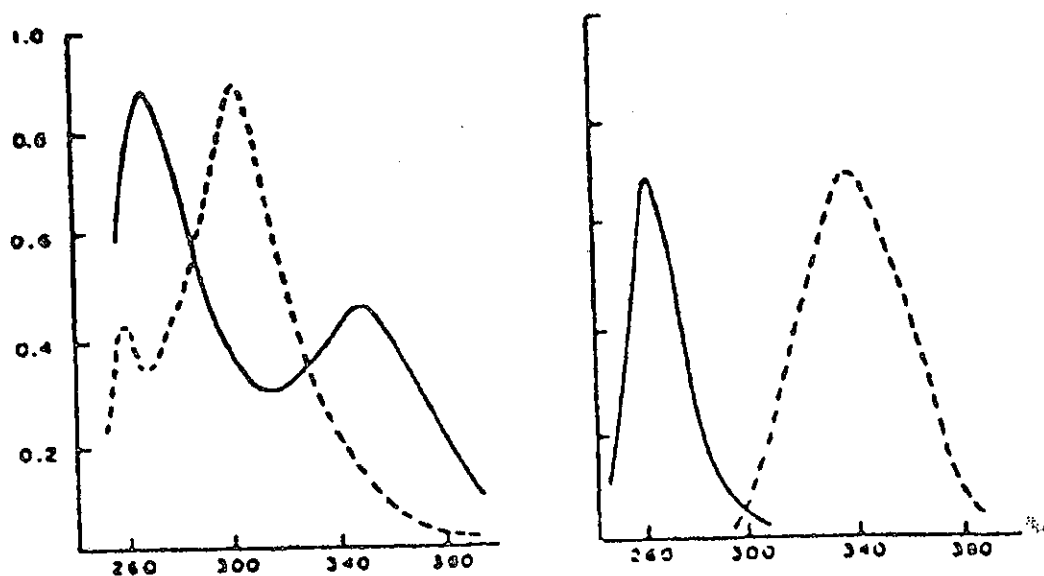


Figura 3. Espectros U.V. tomado de la referencia ³⁰.
 Figura derecha: (...) cloro, (-) monochloramina.
 Figura izquierda: (...) dicloramina, (-) tricloramina.

Para las N-haloaminas la frecuencia del máximo de absorción es inversamente proporcional a la polarizabilidad del grupo unido al N-Cl (en cuanto a las mono y dibromaminas se determinó lo contrario, la monobromamina absorbe a mayor longitud de onda). El espectro infrarrojo de los derivados clorados del amoníaco permitió calcular parámetros estructurales tales como $\angle \text{Cl-N-Cl} = 106^\circ$ y la distancia $r_{\text{N-Cl}} = 1,76 \text{ \AA}$ para la NHCl_2 . La difracción electrónica sobre la dimetilcloramina y metilcloramina reveló que las distancias de enlace N-Cl eran de 1,77 y 1,74 Å respectivamente³¹. Estos valores muestran una desviación respecto al radio covalente predicho³² y atribuible a las altas electronegatividades de ambos átomos. La naturaleza polar del halógeno en los N-halocompuestos ha sido objeto de discusión durante años sin alcanzarse una conclusión clara. Ya en 1901 se propuso que el halógeno existía en las formas positiva y negativa³³. El tricloruro de nitrógeno ha sido designado como la molécula de mayor carácter covalente dado que las electronegatividades del cloro y del nitrógeno son prácticamente iguales³⁴. Sin embargo, algunos autores^{35,36} clasifican al nitrógeno como el centro que posee un resto de carga positiva, sobre la base de la dirección de la polarizabilidad determinada en una variedad de N-halocompuestos.

Una rápida revisión de la reactividad de estas especies revela que las N-haloaminas toman parte en una gran variedad de reacciones orgánicas. Por ejemplo, la cloro y bromamina reaccionan con los organometales, reactivos de Grignard, originando aminas. Las reacciones de dichos organometales con la dibromamina y el tricloruro de nitrógeno originan mezclas de aminas primarias y secundarias. Las reacciones con N,N-dicloroalquilaminas originan mezclas de aminas primarias, secundarias y terciarias. Las N-clorodialquilaminas originan aminas secundarias y terciarias. Las N-cloroalquilaminas originan aminas secundarias y primarias. Por su parte, los derivados del dialquilmagnesio al reaccionar con cloramina originan aminas primarias con altos rendimientos.

Las N-haloaminas reaccionan mediante la adición a un doble enlace con compuestos insaturados tales como olefinas, acetilenos, α - β cetonas insaturadas. Coleman et al.³⁷ estudiaron este tipo de reacciones, en concreto las correspondientes a la reacción del tricloruro de nitrógeno con compuestos insaturados tales como el 1 y 2-buteno, etileno, propileno, 2-penteno, isobutileno y ciclohexeno, determinando que los productos de reacción eran fundamentalmente β -cloroalquilaminas que procedían de los correspondientes N,N-dicloro derivados formados inicialmente.

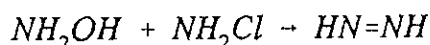
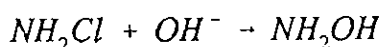
Las N-haloaminas se utilizan sintéticamente como agentes capaces de originar derivados aminados de los compuestos aromáticos. Por ejemplo, la N-clorodimetilamina en medio ácido es capaz de originar N,N-dimetilarilaminas dando altos rendimientos frente al benceno, tolueno, clorobenceno y naftaleno³⁸. Las constantes de velocidad relativas obtenidas son parecidas a las determinadas para la nitración y acetilación electrofílica, lo que apoya un mecanismo de sustitución electrofílica.

La cloramina reacciona con el formaldehído. El análisis³⁹ de cloro y nitrógeno sobre los productos de reacción sugieren una fórmula CH_2NCl , sin embargo la determinación del peso molecular indica la posible existencia de un dímero. La reacción⁴⁰ entre el formaldehído, el amoníaco y el ácido hipocloroso origina $(\text{CH}_2\text{NCl})_3$. Al mismo resultado se llega mediante la reacción de la hexametilentetramina con el hipoclorito en presencia del ácido acético, comprobándose, mediante crioscopia,⁴¹ la formación de la metilencloramina y la posterior trimerización. La cloramina reacciona con aldehídos para dar ald-cloroiminas⁴². Las ceto-cloroiminas pueden prepararse por la reacción entre el cloro o los hipocloritos de alquilo con los reactivos de Grignard del tipo $\text{RR}'\text{C}=\text{NMgX}$ ⁴³.

La cloramina reacciona con el amoníaco y las aminas para dar hidracinas⁴⁴. De manera similar, estas pueden generarse a partir de la bromamina y una amida en amoníaco

líquido⁴⁵. En cuanto a la primera reacción, en medio acuoso a valores de pH desde 10 a 14, muestra primer orden respecto a la cloramina y a la amina o al amoníaco y es independiente de la concentración de la base. En condiciones muy alcalinas la reacción muestra catálisis básica. Por lo tanto, para la síntesis de hidracinas se proponen dos mecanismos. La reacción independiente de la concentración de base se interpreta como un ataque nucleofílico del amoníaco a la cloramina. La reacción catalizada por bases se interpreta sobre la base de un preequilibrio rápido con formación del ión cloraminio seguido del ataque por el amoníaco. Por otra, parte las N-cloraminas pueden reaccionar con las aminas secundarias y primarias intercambiando el átomo de hidrógeno de estas últimas por el átomo de cloro. Sin embargo, las aminas terciarias originan como productos de reacción un aldehído y una dialquilcloramina⁴⁶.

La cloramina puede descomponerse en medio alcalino originando hidroxilamina como intermedio de reacción. La reacción se ha interpretado^{47,48} como una sustitución nucleofílica del ión OH^- desplazando al cloro en un primera etapa, para posteriormente reaccionar la hidroxilamina con otra molécula de cloramina originando una imina según el esquema siguiente:



Otras reacciones de las cloraminas con las aminas incluyen la formación de hidracinas, diazoalcanos y oximas²⁵. Cabe añadir que las N-cloraminas reaccionan con compuestos sulfurados, siendo el proceso más común, la sustitución nucleofílica del nitrógeno de la haloamina por el compuesto de azufre; también reaccionan con derivados fosforados. Las N-cloraminas se han usado para sintetizar compuestos carbonílicos vía deshidrogenación e hidrólisis. Actúan de agentes halogenantes de compuestos alifáticos y aromáticos, de alcanos, de haluros de alquilo, de éteres, etc.

Los mecanismos de las reacciones de formación y descomposición en medio acuoso de las N-haloaminas a partir de distintos agentes halogenantes serán objeto de revisión en un próximo apartado. En este punto cabe señalar el hecho de que las iminas aparecen en las reacciones de descomposición de las N-halominas^{49,50}, como intermedios originados en la eliminación del átomo de halógeno unido al nitrógeno y, de hecho, algunos procesos sintéticos de desaminación oxidativa han usado estas reacciones para obtener iminas (a partir de N-haloaminas y N-tosil derivados)^{51,52,53}. Así mismo, los α -aminoácidos reaccionan con hipoclorito sódico originando un N-clorominoácido intermedio que se descompone dando dióxido de carbono, cloruro sódico y una imina. Esta reacción se conoce desde 1909, siendo estudiada por Langheld⁵⁴.

2.5.-Formación de N-cloraminas.

Uno de los primeros estudios de las reacciones de cloración fue el realizado por Chapin⁵⁵ en 1929 sobre la reacción del cloro con el amoníaco en disolución acuosa. Chapin realizó un estudio de análisis de los productos de dicha reacción y determinó que por encima de pH 4,4 se formaban dicloraminas, que por debajo de dicho pH se formaba mayoritariamente tricloruro de nitrógeno y también halló que por encima de pH 8,5 solamente se obtenía monocloramina. Estos resultados fueron comprobados por Metcalf⁵⁶ mediante el estudio de los espectros de absorción de las especies a diversos valores de pH en disoluciones menos concentradas de las que utilizó Chapin. Metcalf encontró que por encima de pH 8 el espectro de absorción correspondía a una mezcla monocloramina e hipoclorito, que entre 5 y 8 había una mezcla de mono y dicloramina, y que por debajo de pH 3 se obtenía solamente tricloruro de nitrógeno. Posteriormente Corbett, Metcalf y Soper⁵⁷ estudiaron la reacción del amoníaco y el cloro en disolución acuosa determinando las constantes de hidrólisis de las cloraminas formadas.

Sin embargo, una de las primeras investigaciones cinéticas serias sobre la formación de cloraminas, aún hoy plenamente vigente, fue la realizada por Weil y Morris⁵⁸ en 1949. En su estudio planteaban que las disoluciones acuosas de cloro o hipoclorito reaccionaban rápidamente con el amoníaco o iones amonio presentes en las aguas para formar una serie de productos: monocloramina, dicloramina y tricloruro de nitrógeno, centrando sus investigaciones en las reacciones de formación de monocloramina, clorometilamina y clorodimetilamina. Dado que las reacciones eran muy rápidas, trabajaron en condiciones de concentración de reactivos muy bajas, del orden de 10^{-5} M, lo que además tenía la ventaja de que al no haber altas concentraciones de Cl_2 la hidrólisis del cloro sería virtualmente completa y los únicos agentes clorantes serían el ClO^- y HClO . Las reacciones se siguieron midiendo la variación de agente clorante espectrofotométricamente en función de la aparición de la banda de la monocloramina a 245 nm o la desaparición de la banda del ClO^- a 295 nm.

La reacción entre el ácido hipocloroso y el amoníaco a valores fijos de pH, en torno a 12, mostró evidencias de una reacción bimolecular dependiendo la velocidad en gran medida del pH. De esta manera, la reacción se hacía tan rápida entre pH 6,5 y 10 que no permitía el seguimiento cinético mediante las técnicas disponibles por los autores. La dependencia de la temperatura mostraba valores de energía de activación más altos a valores de pH en torno a 4,5 que a valores de pH básico en torno a 11,7. En cuanto a las reacciones

entre el cloro acuoso y la metilamina o dimetilamina, también se determinó orden dos respecto a los reactivos y una fuerte dependencia con el pH, tal y como se muestra en la siguiente figura:

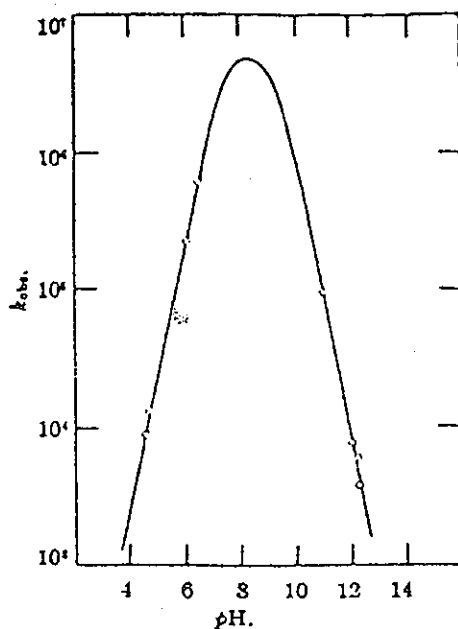


Figura 4. Dependencia de la velocidad observada por Weil y Morris para la reacción entre NH_3 y $HClO$. (O) = puntos experimentales obtenidos por los autores. La dependencia teórica se muestra como una línea continua. Tomada de la referencia ⁵⁸.

La dependencia con el pH podía explicarse de dos maneras, ambas sobre la base de las distintas especies presentes en el medio de reacción. Weil y Morris proponían como primera alternativa que la reacción entre pH 4 y 6 se producía entre las formas no iónicas de los reactivos y que el gran aumento de velocidad a partir de $pH=6$ se debía a una mayor concentración de amoníaco o de amina y que la disminución de velocidad encontrada entre pH 10 y 12 era atribuible a la ionización del $HClO$. Mediante estas suposiciones se esperaba que teóricamente para valores de pH inferiores a 6 la velocidad aumentara 10 veces por cada unidad de pH y decreciera en la misma magnitud por encima de pH 10, estableciendo un modelo que lograba explicar los resultados experimentales. La otra alternativa se basaba en la suposición de que la reacción transcurría entre especies completamente iónicas y que debería presentar el mismo tipo de dependencia de la velocidad con el pH que la encontrada experimentalmente. Otras alternativas que incluyeran reacciones entre especies cargadas y no cargadas no se ajustaban a los resultados experimentales y, por lo tanto, eran descartables. La ecuación de velocidad deducida para el mecanismo molecular era:

$$v = k_1 [NH_3] \cdot [HClO] \frac{f_{NH_3} f_{HClO}}{f_x}$$

y la deducida para el mecanismo iónico:

$$v = k_1' [NH_4^+] [ClO^-] \frac{f_{NH_4^+} f_{ClO^-}}{f_x}$$

siendo f los coeficientes de actividad de cada una de las especies. Teniendo en cuenta las constantes de equilibrio de las reacciones de hidrólisis del ácido hipocloroso ($K_{HClO} = 3,7 \cdot 10^{-8}$)⁵⁹ y del amoníaco ($K_{NH_3} = 1,65 \cdot 10^{-5}$)⁶⁰ y el producto iónico del agua ($K_w = 1,01 \cdot 10^{-14}$)⁶¹ las constantes de velocidad correspondientes a ambos mecanismos se relacionaban mediante la expresión:

$$k_1' = \frac{k_1 K_w}{K_{HClO} K_{NH_3}}$$

Por otro lado, la expresión que relacionaba la k_{obs} medida experimentalmente y el pH del medio, en función de las concentraciones analíticas de ácido hipocloroso y de amoníaco expresada para la reacción entre las formas moleculares era:

$$k_{obs} = \frac{k_1 f_{NH_3} f_{HClO}}{f_x} \cdot \frac{1}{\left(1 + \frac{K_{HClO} \cdot f_{HClO}}{[H^+] f_{ClO^-} f_H}\right) \cdot \left(1 + \frac{K_{NH_3} \cdot f_{NH_3}}{[OH^-] f_{NH_4^+} f_{OH^-}}\right)}$$

los coeficientes de actividad de las especies neutras podían aproximarse a la unidad y los coeficientes de actividad de los iones monovalentes podían considerarse iguales; por otra parte como para el mecanismo molecular el complejo activado sería neutro, f_x podía suponerse igual a uno. Todas estas aproximaciones simplifican la ecuación anterior. En

cuanto a los coeficientes de actividad de los iones monovalentes se calculaban sobre la base de la ecuación de Debye-Hückel. En estas condiciones, considerando la fuerza iónica de trabajo y las constantes de equilibrio de las especies que intervenían en la reacción, a partir de la dependencia de k_{obs} con el pH se obtenía un valor para la constante de formación de la monocloramina a 25°C de $k_1 = (3,7 \pm 0,2) \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. De manera similar se obtuvo un valor para la constante de formación de la clorometilamina (considerando $K_a = 4,25 \cdot 10^{-4}$)⁶² de $k_1 = (3,05 \pm 0,25) \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y para la formación de la clorodimetilamina (considerando $K_a = 6 \cdot 10^{-4}$)⁴³ de $k_1 = (0,95 \pm 0,34) \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

En cuanto al mecanismo entre especies iónicas, las constantes de velocidad obtenidas para la formación de las N-cloraminas serían, para la monocloramina $k_1' = 5,6 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, para la metilamina $k_1' = 19,3 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y para la dimetilamina $k_1' = 13,7 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Se razonaba que, sobre la base de la aproximación de la termodinámica estadística, pudiera no tener sentido la diferencia entre éstos si el equilibrio postulado entre reactivos y complejo activado fuera similar para la ruta entre iones o entre especies neutras. La cuestión del tipo de mecanismo en función de la naturaleza de las especies reaccionantes sería significativa si la configuración del complejo activado fuera tal que hubiera una mayor dificultad en alcanzarlo a partir de reactivos en forma neutra o cargada, lo que sería lo mismo que pensar que ambos mecanismos atravesaran diferentes estados de transición. Si el mecanismo iónico supusiera un complejo activado de distinta energía respecto al molecular, la reacción procedería en su mayoría a través del complejo activado más favorable. De esta forma, si se trabajara con disolventes cuya energía libre de solvatación fuera diferente, capaces de modificar la estabilidad de los iones, posiblemente se encontrarían diferencias en las velocidades de reacción.

Los autores mantenían que la reacción del amoníaco, la metilamina y la dimetilamina con el ácido hipocloroso transcurriría a través de un complejo activado que se formaría rápidamente a través de las especies moleculares mediante el par electrónico libre del átomo de nitrógeno de la amina, complejo activado difícil de alcanzar entre especies iónicas. Si el par electrónico del nitrógeno tomara parte en la formación del complejo activado, la reacción sería similar a una S_N2 o a un desplazamiento nucleofílico y las velocidades de reacción variarían con la basicidad del nitrógeno, como de hecho fue comprobado sobre la base de que las relaciones entre las constantes de velocidad y las constantes de ionización eran 2,2; 7,1; y $5,0 \cdot 10^{13}$ para el amoníaco, metilamina y dimetilamina respectivamente. Como no parecía probable que el nitrógeno de las distintas especies fuera capaz de desplazar al grupo hidroxilo del HClO, la reacción entre especies moleculares debería transcurrir a través de un estado de transición cíclico concertado con la posible participación de una molécula de agua como el representado en la figura siguiente:

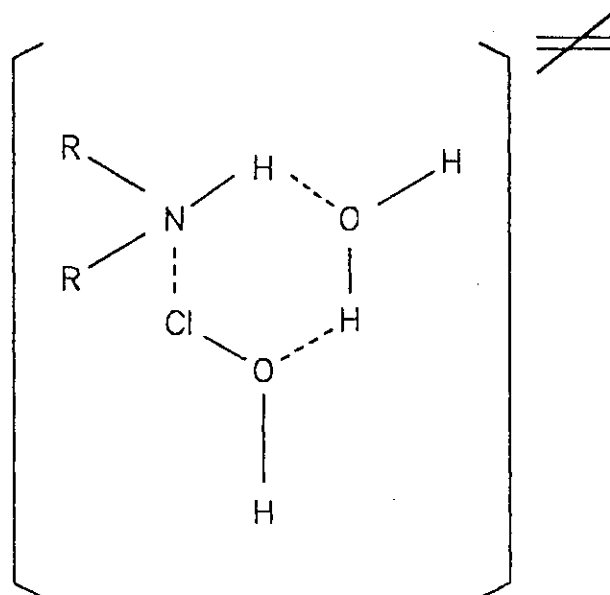
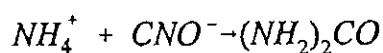


Figura 5. Estado de transición cíclico propuesto por Weil y Morris. Tomado de la referencia ⁵⁸.

En opinión de los autores este estado de transición cíclico, solamente podría ser comprobado por la acción de distintos disolventes sobre la constante de velocidad. Si los reactivos fueran las especies iónicas parecía probable que siguieran otro camino porque los iones amonio no dispondrían de pares electrónicos libres para interaccionar con el cloro del ión ClO^- . Era de esperar, por tanto, un mecanismo de sustitución más favorable para el caso del ión amonio que para las aminas ya que estas presentarían mayor impedimento al ataque del cloro. Sin embargo las constantes de velocidad de cloración evaluadas para el mecanismo iónico no respondían a este criterio, siendo para el ión amonio $k_1' = 5,6 \cdot 10^6$, para el ión metilamonio $k_1' = 19,3 \cdot 10^6$ y para el ión dimetilamonio $k_1' = 13,7 \cdot 10^6$ las tres constantes con unidades $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$. Los autores mantenían, por tanto, que el mecanismo más probable sería correspondiente a la reacción entre especies moleculares.

Weil y Morris sostenían que la misma situación, en lo referente a la posibilidad de un mecanismo iónico o molecular, aparecía en otra reacción similar, la reacción de formación de urea a partir del cianato amónico:



Esta reacción que había sido estudiada previamente por varios investigadores, se interpretaba a través de un mecanismo iónico sobre la base de los efectos de la fuerza iónica y de la variación de la constante dieléctrica del medio. Sin embargo, tales efectos podían ser igualmente explicados en función de una ecuación de velocidad similar a la propuesta para la reacción de cloración entre las especies moleculares y experimentalmente indistinguible de la propuesta para el mecanismo iónico.

En 1949 Weil y Morris⁶³ estudiaron la basicidad de las N-clorodialquilaminas y de la N-monocloramina. Las constantes de equilibrio fueron determinadas espectrofotométricamente en disoluciones ácidas de dichas cloraminas, obteniendo para la N-cloromonoetanolamina $K_b = 1 \cdot 10^{-15}$, para la N-clorodimetilamina $K_b = 1,06 \cdot 10^{-13}$ y para la N-clorodietilamina $K_b = 2,9 \cdot 10^{-14}$.

En el mismo año Edmon y Soper⁶⁴ publicaron un trabajo sobre la reacción de cloración de dialquilcloraminas a partir de ácido hipocloroso. Efectuaron una serie de medidas en medio ácido a pH entre 2 y 3; de acuerdo con los resultados obtenidos la reacción podía transcurrir mediante cuatro etapas posibles: una, la reacción entre el ácido hipocloroso y la amina en forma libre, otras dos que incluirían la reacción entre una especie libre y otra cargada y, finalmente, el mecanismo entre especies iónicas. Basándose en la reactividad del anión hipoclorito en otras reacciones de cloración, como la formación de N-cloroacetanilida a partir de ácido hipocloroso y de acetanilida, establecían que el mecanismo más favorable era el iónico.

En 1954 Ellis y Soper⁶⁵ estudiaron la cinética de la cloración de aminas terciarias. Previamente en 1950 Bohme y Krause⁶⁶ determinaron espectroscópicamente que la especie formada en la reacción entre el ácido hipocloroso y la trimetilamina en medio acuoso era el ión trimetilclorammonio, siendo los productos finales de reacción la dimetilcloramina y el formaldehído. El estudio cinético realizado por Ellis y Soper mostró que la velocidad de reacción era dependiente de la concentración de amina. Para explicar los hechos experimentales proponían dos posibilidades; la primera, que los iones clorammonio actuaran como agentes clorantes electrófilos clorando la amina terciaria. La segunda, que consideraban la más plausible, que la etapa lenta correspondiera a la descomposición del ión trialquilammonio mediante la abstracción de un protón del carbono en posición α del

sustituyente alquílico por la amina terciaria. Por otra parte, en exceso de amina terciaria determinaron que el cloro en disolución de ácido clorhídrico, presente para evitar su hidrólisis, era un agente clorante mucho menos efectivo que el ácido hipocloroso probablemente debido a la formación de Cl_3^- .

Otras especies capaces de ser cloradas son las amidas. En 1946, Rhoda, Mauger y Soper⁶⁷ estudiaron los mecanismos de cloración de estos substratos estableciendo que además del hipoclorito como agente clorante, se formaba un acil-hipoclorito que también actuaría como tal. Posteriormente Wayman y Thomm⁶⁸ estudiaron la cloración de la N-metil acetamida estableciendo que la reacción dependía de las concentraciones de ión cloruro, ácido acético y del pH, de manera que a valores de pH entre 3 y 6 el orden creciente de reactividad era : $\text{HClO} < \text{Cl}_2 < \text{CH}_3\text{COOCl}$. Los mismos autores estudiaron la influencia de los sustituyentes sobre la amida⁶⁹, encontrando grandes efectos sobre la velocidad. A partir de las evidencias experimentales establecían que en el caso en que el agente clorante fuera el ión ClO^- , la primera etapa era la formación de un enlace por puente de hidrógeno entre el hidrógeno de la amida y el átomo de oxígeno del hipoclorito, sin embargo en el resto de los casos cuando los agentes clorantes eran las especies moleculares la primera etapa sería la donación de electrones del nitrógeno amídico al átomo de cloro.

Como ejemplos de otros estudios relacionados con el tema efectuados durante los años sesenta y principios de los setenta se encuentran los de Higuchi y Hasegawa⁷⁰ en 1965 quienes estudiaron la reacción de transferencia de cloro entre la dimetilcloramina y la succinimida, razonando que se producía directamente y no a través de la formación intermedia de ácido hipocloroso. En 1971 Garner Swain y DeLanson⁷¹ estudiando la cloración en disolución acuosa del anisol por ácido hipocloroso descartaban la posibilidad planteada entre los años 1955 y 1967⁽⁷²⁾ de que el ión Cl^+ pudiera actuar como agente clorante.

A finales de los setenta aparecieron los primeros trabajos de cloración usando la técnica de flujo detenido. En 1978 Margerum¹⁴ aplicó esta técnica al estudio de N-clorocompuestos. De esta forma pudo estudiar la cloración por Cl_2 sobre el amoníaco, la metilamina y algunos aminoácidos. Las velocidades obtenidas eran muy rápidas. Las aminas en forma protonada no eran reactivas con Cl_2 o HClO . Una vez que se originaban las monocloraminas, reaccionaban rápidamente con Cl_2 para dar dicloraminas. Como el pK_a de las monocloraminas es muy bajo, la mayoría de las monocloraminas estarían en forma libre, de manera que la cloración de éstas por Cl_2 no podía impedirse trabajando a pH ácido. El mecanismo de reacción incluía la formación de monocloramina y la de dicloramina siendo la etapa lenta la primera. En cuanto a los aminoácidos, la forma protonada ($^+\text{NH}_3\text{RCOOH}$) no era reactiva frente al Cl_2 y la forma totalmente desprotonada (NH_2RCOO^-) en condiciones

ácidas era despreciable. Por lo tanto la forma reactiva frente al Cl_2 en tales condiciones sería la forma neutra. Los resultados de algunas reacciones de cloración por cloro se exponen en la siguiente tabla:

Substrato	$k_{\text{Cl}_2} \cdot 10^{-9} / \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	$k_{\text{HClO}} \cdot 10^{-6} / \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$
Amoníaco	4,0	2,9
Metilamina	2,8	190,0
Glicina	1,5	50,0
Glicilglicina	2,1	5,3
α -Alanina	1,0	54,0
β -Alanina	1,3	89,0

El mecanismo de formación de monocloraminas era idéntico al propuesto en 1949 por Weil y Morris (*loc. cit.*) para la formación de la monocloramina. Margerum comprobó el hecho establecido por Weil y Morris de que por debajo de pH 6,5, a partir de donde la formación del ión NH_4^+ era importante, disminuía rápidamente la velocidad de reacción y por encima de pH 12 donde la formación de ClO^- era importante, disminuía de nuevo la velocidad. En contraste con lo obtenido por Weil y Morris para la cloración con Cl_2 , las constantes de velocidad de cloración con HClO crecían con la basicidad de las aminas; de hecho, todas las aminas, excepto el amonio, cumplían una relación lineal entre $\log k_{\text{HClO}}$ y pK_a , lo que sugería que en la etapa limitante de la reacción se producía un ataque nucleofílico de la amina al átomo de cloro del HClO .

A partir de los trabajos sobre formación de cloraminas, Margerum amplió sus estudios a la formación de dicloraminas. Aplicando el mismo tratamiento cinético que para el caso anterior obtuvo los siguientes resultados que se muestran en la siguiente tabla:

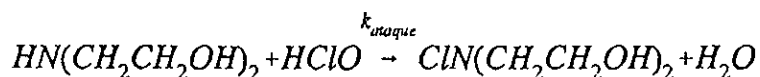
Substrato	$k_{\text{HClO}} / \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$
monocloramina	150
metilcloramina	352
N-cloro- β -alanina	278
N-cloroglicilglicina	8,7

también en este caso se observaba correlación entre $\log k_{\text{HClO}}$ y pK_a , lo que volvía a indicar que las constantes de velocidad disminuían con el carácter nucleofílico de las monocloraminas.

Por debajo de valores de pH 4 - 5 la reacción entre HClO y RNH_2 originaba dicloraminas en mayor proporción que las monocloraminas, a pesar de que las velocidades de formación de éstas últimas eran mucho más altas. El motivo de estos resultados estaba en que la relación $\text{RNH}_2 / \text{RNH}_3^+$ era muy pequeña, con lo cual $k_{\text{HClO}} [\text{RNHCl}] \gg k_{\text{HClO}} [\text{RNH}_2]$.

En la década de los ochenta un grupo de investigación de la Universidad de Santiago de Compostela inició una serie de trabajos acerca de las reacciones de las N-cloroalcoholaminas. Estos trabajos, que se reseñarán a continuación, daban cuenta de los procesos de oxidación de alcoholaminas por hipoclorito u otros agentes clorantes. El primero de esta serie de estudios comprendía la reacción del hipoclorito sódico con la dietanolamina en medio alcalino⁷³. El estudio de la formación de la N-Cl-dietanolamina se efectuó siguiendo la desaparición de la banda a 292 nm correspondiente al hipoclorito mediante la técnica de flujo detenido. Los autores hallaron que la dependencia de la absorbancia con el tiempo mostraba una disminución rápida seguida de una disminución mucho más lenta. Estos resultados se interpretaban sobre la base de que la reacción de oxidación de la dietanolamina transcurría a través de dos procesos consecutivos, la formación rápida de la cloramina seguida de su descomposición lenta. La diferencia de velocidades entre ambos procesos permitía calcular ambas constantes de forma independiente a partir de un mismo experimento.

Las experiencias se llevaron a cabo por encima de concentraciones de NaOH de 0,01 M. En estas condiciones determinaron que el proceso rápido de formación de N-clorodietanolamina era de orden uno respecto al hipoclorito y a la amina y que la velocidad mostraba una dependencia lineal inversa de la concentración de NaOH. A partir de estos resultados planteaban un mecanismo de reacción para la formación de la cloramina, que incluía tres equilibrios rápidos previos de protonación correspondientes al ácido hipocloroso (k_{HClO}), al nitrógeno amínico (K_{a1}) y al grupo alcoholílico (K_{a2}) de la alcoholamina, siendo la etapa lenta la correspondiente al ataque del hipoclorito sobre la alcoholamina, esto es:



con lo que al tener en cuenta los valores de $\text{p}K_{\text{HClO}} = 7,54$ ⁽⁷⁴⁾, $\text{p}K_{\text{a1}} = 8,96$ ⁽⁷⁵⁾, $\text{p}K_{\text{a2}} = 14,70$ ⁽⁷⁶⁾ y las condiciones de trabajo, $[\text{NaOH}]$ entre 0,40-0,01M, resultaba la ecuación teórica:

$$v = k_{\text{ataque}} \frac{[\text{ClO}^-][\text{H}^+]}{K_{\text{a1}}} [\text{Amina}] = \frac{k_{\text{ataque}} K_{\text{w}} [\text{ClO}^-] [\text{Amina}]}{K_{\text{a1}} [\text{OH}^-]} = k_{\text{obs}} [\text{ClO}^-]$$

que se ajustaba a los resultados experimentales.

En 1981 los mismos autores ampliaron el estudio a la reacción de cloración de la etanolamina⁷⁷ en medio alcalino. El procedimiento experimental seguido fue similar al usado en el anterior trabajo, observando igualmente que los procesos de formación y de descomposición de la cloroetanolamina se podían analizar separadamente. En las condiciones experimentales utilizadas, las evidencias cinéticas encontradas fueron las mismas que para la cloración de la dietanolamina, estimando un valor para la constante de ataque de $12,7 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

En 1983 se estudió la cloración de una amina terciaria, la N,N,dimetiletanolamina con hipoclorito sódico en medio alcalino por Antelo y col.⁷⁸. El seguimiento cinético se efectuó espectrofotométricamente sobre la base de la desaparición de la banda de absorción del hipoclorito que se mantenía como reactivo limitante. Se determinó orden uno respecto la hipoclorito y a la amina. La dependencia de la concentración de NaOH mostró una relación lineal entre $\log k_{\text{exp}}$ y el pH para valores de pH comprendidos entre 12,2 y 13,2 cuya pendiente era negativa y próxima a la unidad. Por debajo de pH 12 la reacción se hacía muy rápida comprobándose la aparición de una banda a 260 nm que posteriormente desaparecía y que era atribuida a la descomposición de la cloramina secundaria N-cloro-2-metilaminoetanol, producto de la descomposición del ión cloramonio formado como intermedio de reacción. Se determinó la dependencia de la k_{obs} con la concentración de diversos electrolitos, aumentando la velocidad con la concentración de NaClO_4 y NaCl .

Los hechos experimentales parecían indicar que la reacción transcurría entre el ácido hipocloroso y la amina libre para dar el ión clorotrialkilamonio. Al ampliar el estudio de la reacción desde la zona básica hacia la ácida se observó que la dependencia de $\log k_{\text{obs}}$ frente al logaritmo de la concentración de amina crecía linealmente desde valores ácidos hasta alcanzar un valor constante, por encima de $\text{pH}=9$. Por otra parte, la dependencia de $\log k_{\text{obs}}$ frente al logaritmo de la concentración de ácido hipocloroso permanecía constante desde valores ácidos de pH hasta 7,5 donde comenzaba a disminuir linealmente. Por su parte, la representación de $\log k_{\text{exp}}$ frente al logaritmo del producto de las concentraciones de amina y ácido hipocloroso mostraba una curva con una parte lineal ascendente que llegaba a un máximo sobre $\text{pH}=8,5$ para decrecer nuevamente hacia pH básico. Según los autores la variación observada para $\log k_{\text{exp}}$ con pH estaba de acuerdo con el aumento del término $\log [\text{Amina}] \cdot [\text{HClO}]$ al disminuir el pH , lo que indicaba que en la etapa lenta debía intervenir la amina libre y el ácido hipocloroso y determinaban que se trataba, por tanto, de la etapa correspondiente a la formación del anión clorotrialkilamonio.

Dado que se determinó que la descomposición debía transcurrir a través de la formación de una cloramina secundaria caracterizada como el N-cloro-2-metilaminoetanol, se planteaba un mecanismo en el que tenía lugar la formación y desaparición de dicha especie. El mecanismo comprendía tres equilibrios de protonación previos al ataque. Estos eran los correspondientes al ácido hipocloroso, al nitrógeno, de la amina y al grupo alcoholico de la amina y dos etapas lentas: una correspondiente a la cloración de la alcoholamina terciaria y otra etapa correspondiente a la descomposición del ión N-clorammonio. A partir de este mecanismo se llegaba a una ecuación de velocidad, consistente con los datos experimentales.

En 1984 el mismo grupo de investigación publicó otro estudio cinético correspondiente a la reacción de la N-etildietanolamina con hipoclorito, en medio alcalino⁷⁹. Las reacciones a $\text{pH} > 12$ mostraban la desaparición de la banda correspondiente al hipoclorito, acompañada por la aparición de una banda a 260-270 nm debida a la N-cloroalcoholamina que se descomponía lentamente. La bibliografía⁸⁰ señalaba que la reacción de cloración de aminas terciarias se producía con la ruptura de un enlace C-N y la formación de una amina secundaria y formaldehído. Dennis et al.⁸¹ consideraban que la ruptura se producía por el radical etilo, con lo que los productos de reacción esperados eran acetaldehído, formaldehído y dietanolamina, como así se determinó experimentalmente.

La variación de la velocidad observada con el pH mostraba una dependencia lineal con una pendiente negativa próxima a la unidad entre pH 11,90 y 13,00, por encima de ese valor de pH la velocidad alcanzaba un valor constante. Esta dependencia sugería que a valores de $\text{pH} > 13$ la reacción debía estar controlada por la especie $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}^-$, mientras que a $\text{pH} < 13$ debería estar controlada por la amina libre. Los datos existentes acerca de la halogenación de aminas terciarias apuntaban a que el primer paso de la reacción probablemente sería la formación de un compuesto de amonio cuaternario por reacción del hipoclorito con la amina terciaria. El estudio espectrográfico a $\text{pH} < 12$ reveló la presencia de N-clorodietanolamina, de manera que el mecanismo de reacción debía incluir la formación y descomposición de dicha especie.

En las condiciones experimentales utilizadas, a valores de pH básicos, se admitían como etapas lentas cuatro reacciones correspondientes a la formación de las cloraminas. Dos equilibrios correspondientes a la reacción del hipoclorito sobre la amina terciaria, una con el grupo alcohólico de la alcoholamina en la forma protonada (k_4 , k_4) y otra en la forma libre (k_5 , k_5). Dos eran reacciones directas para la formación de la clorodietanolamina a partir de la reacción del hipoclorito con la dietanolamina generada como producto de reacción de las cloraminas terciarias anteriores; una, la reacción sobre la dietanolamina con el grupo alcohólico en la forma protonada y la otra, la reacción con el grupo alcohólico en la forma libre. Las cuatro etapas propuestas conducían a una dependencia compleja de k_{obs} con la concentración de amina total, que incluía las constantes de velocidad de los cuatro procesos, las constantes de equilibrio de desprotonación del ácido hipocloroso (K_1) y del grupo alcohólico de la alcoholamina terciaria (K_3) y secundaria (K_6):

$$k_{\text{obs}} = \left[\frac{2k_4[\text{H}^+]}{K_1} + \frac{k_5K_3}{K_1} \right] \cdot [\text{Amina}] + \frac{k_5k_{-4}K_3}{k_7K_1} - \frac{k_4k_{-5}K_6}{k_7K_1}$$

los autores comprobaron que cuando la concentración de la amina era mayor de 0,025M se cumplía experimentalmente la relación deducida a partir del modelo propuesto

Sobre la base de la ecuación anterior y de la dependencia con el pH, pudieron calcular el valor del producto de la constante de formación del ión cloroetildietanolaminio (con el grupo alcohólico en la forma libre) por la constante del equilibrio de desprotonación del grupo alcohólico de la etildietanolamina, resultando un valor de $(1,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-7} \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$. El $\text{p}K_a$ de la especie era desconocido, pero podía admitirse que era del orden de 15, con lo que se obtendría un valor aproximado para la constante de formación de la cloramina terciaria de $1,4 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

En 1984 Poncin, Le Cloirec y Martin⁸² estudiaron la cloración de la metilamina a partir de hipoclorito sódico a pH=5 y la cloración de la N-clorometilamina a pH entre 5 y 8, mediante valoración del cloro residual. Mantenían el mecanismo propuesto por Weil y Morris, obteniendo valores de $k_{McNHCl} = 4,4 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$ y $k_{McNCl_2} = 13,3 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

En 1985 se publicó un estudio realizado por Antelo y col.⁸³ sobre la cloración de otra alcoholamina, la metildietanolamina, extendiendo posteriormente el estudio a la trietanolamina, trimetilamina y dietiletanolamina. Se determinó que a pH básicos superiores a 11,5 las reacciones del hipoclorito con las alcoholaminas presentaban una dependencia lineal de $\log k_{obs}$ con el pH, mostrando una pendiente negativa próxima a la unidad, hasta que alcanzado un determinado valor de pH la velocidad se mantenía constante. Así mismo, encontraron que a concentraciones de alcoholamina superiores a 0,05 M había una dependencia lineal entre k_{obs} con la concentración de dicha especie.

Dado que las evidencias cinéticas coincidían con las obtenidas para el trabajo anterior sobre la etildietanolamina, los autores planteaban el mismo mecanismo. Por tanto, aplicando el mismo análisis cinético que en el artículo anterior, obtenían un valor para la constante de velocidad de segundo orden correspondiente a la formación de la cloramina terciaria con los grupos alcohólicos protonados de $2,27 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$. En cuanto a la constante de velocidad de formación de la cloramina terciaria con los grupos alcohólicos libres, dentro del error experimental asociado a los resultados obtenidos en medios muy alcalinos, permitían estimar para la constante de velocidad valores comprendidos entre $3,03 \cdot 10^8$ y $5,29 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

Los valores de k_{obs} correspondientes a la formación de las cloraminas a un valor de concentración de NaOH determinado, aumentaba en el orden: trietanolamina < metildietanolamina < etildietanolamina < dimetiletanolamina < dietiletanolamina < trimetilamina, lo que sugería una relación entre la estructura y la reactividad. Los logaritmos de k_{obs} para las distintas alcoholaminas terciarias mostraron correlación lineal con los parámetros de Taft, con lo que se caracterizaba el efecto inductivo de los sustituyentes alifáticos. Las correlaciones fueron efectuadas con los resultados obtenidos para pH=11,5 y 12,2 donde la etapa limitante propuesta era la reacción de cloración sobre la alcoholamina terciaria con los grupos alcohólicos en su forma protonada, el valor de ρ^* era $-2,7 \pm 0,1$ que indicaba que la reacción estaba favorecida por grupos que incrementaran la densidad electrónica sobre el átomo de nitrógeno.

En 1989 Ferriol, Gazet Saugier⁸⁴, estudiaron la transferencia de cloro entre la monocloramina y el átomo de nitrógeno de diversas aminas: metilamina, etilamina, diisopropilamina y dietilamina. Observaron que entre pH 8 y 13 la reacción mostraba orden uno respecto a cada reactivo y dependía del pH, alcanzando un máximo de velocidad localizado entre los valores medios de pK_a del NH_4^+ y de la especie $RR'NH_2^+$. Los resultados para la transferencia de cloro desde la monocloramina al substrato eran:

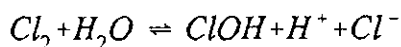
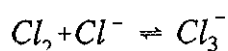
Substrato	$k \cdot 10^{-9} / M^{-1} s^{-1}$
metilamina	5,7
etilamina	4,0
isopropilamina	2,9
dimetilamina	3,0
dietilamina	4,1

También en 1989, se estudió la cloración por HClO y por Cl₂ de la dimetilamina y de la dietilamina por Matte, Solastiouk, Merlin y Deglise⁸⁵. La técnica experimental utilizada fue flujo detenido siguiendo la desaparición del máximo de absorción del ClO[•]. En medio básico se siguió la aparición de la cloramina registrando la variación de la banda de absorción a 270 nm. El seguimiento cinético se efectuó mediante el método de aislamiento, manteniendo la amina en exceso sobre el hipoclorito.

En cuanto a la cloración por ClO[•], los autores encontraron orden uno respecto a cada uno de los reactivos, de manera que la velocidad observada dependía únicamente del pH del medio. La velocidad aumentaba desde pH 4 para alcanzar un máximo sobre pH 9 y a partir de dicho valor la velocidad disminuía. La dependencia con la temperatura mostraba el cumplimiento de la relación de Arrhenius, determinándose un valor para la energía de activación correspondiente a la formación de la N-Clorometilamina de 65 kJ mol⁻¹ y para la N-clorodietilamina 67 kJ mol⁻¹.

Considerando como rápidos los equilibrios de protonación correspondientes al ácido hipocloroso y a la amina, la reacción podía transcurrir a través de cuatro vías. La reacción entre especies moleculares, entre una especie iónica y otra molecular o entre ambas especies en forma iónica. Esto conducía a cuatro expresiones para la ecuación de velocidad de las cuales dos se podrían descartar sobre la base de la dependencia con el pH, las correspondientes a la reacción entre una especie iónica y otra molecular; las otras dos, que concordaban con los resultados experimentales, correspondían a las reacciones entre especies iónicas o moleculares, determinado las mismas ecuaciones que Weil y Morris (*loc. cit.*) y concluyendo que ambos mecanismos eran cinéticamente indistinguibles.

En medio ácido la mayor concentración de agente clorante correspondía fundamentalmente a la especie Cl_2 . Los autores observaron que la presencia de iones cloruro aceleraba las reacciones. Esto hacía que fuera necesario revisar los equilibrios previos e incluir además de los correspondientes al ácido hipocloroso y a la amina, dos equilibrios más:



cuyos valores de pK eran respectivamente iguales a $\text{pK}_{\text{Cl}_3} = 3,4$ ⁽⁸⁶⁾ y $\text{pK}_{\text{HClO}} = 0,74$ ⁽⁸⁷⁾.

Sobre la base de ciertas experiencias a pH constante y variando la concentración de iones Cl^- , verificaron que la cloración se originaba por cloro molecular y no por la especie Cl_3^- . Por otra parte, la persistencia de la disminución de la velocidad con el pH permitía pensar que la cloración se efectuaba sobre la amina libre. Por lo tanto, a valores ácidos de pH la ecuación de velocidad global incluía dos términos. Uno correspondiente a la cloración por HClO y otro a la cloración por Cl_2 . Los resultados de las constantes de velocidad obtenidas, así como de los parámetros de activación, según el mecanismo molecular eran:

Reacción	$k / \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	$E_a \text{ kJ mol}^{-1}$	$\Delta H^\ddagger \text{ kJ mol}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
$(\text{CH}_3)_2\text{NH} + \text{HClO}$	$9,8 \cdot 10^7$	17,6	15,1	-41
$(\text{CH}_3)_2\text{NH} + \text{Cl}_2$	$1,6 \cdot 10^9$	7,5	5,5	-50,2
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} + \text{HClO}$	$5,3 \cdot 10^7$	15,0	12,5	-54
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} + \text{Cl}_2$	$9,4 \cdot 10^8$	-	-	-

Los autores indicaban que si el mecanismo de cloración por Cl_2 transcurría a través de las formas moleculares, por analogía, el mecanismo de cloración por HClO consistiría en un ataque nucleofílico de la amina sobre el cloro. Los parámetros de activación obtenidos estaban próximos al control por difusión; el cálculo teórico de las constantes de ataque de la DEA a partir de la ecuación de Smoluchovski permitía obtener un valor para la reacción por cloro molecular que coincidía aceptablemente bien el valor experimental, lo que

confirmaba el régimen difusional para esta especie. Sin embargo, para la cloración por HClO el valor teórico era bastante mayor que el obtenido experimentalmente. La intervención de un molécula de agua en el mecanismo bimolecular, tal como propusieron Weil y Morris (*loc. cit.*) parecía poder explicar el hecho de que las constantes de velocidad determinadas fueran algo menores que las aceptadas para control por difusión.

En 1990 el mismo grupo de investigación publicó un trabajo⁸⁸ acerca de la cloración del ácido cianúrico en disolución acuosa. Al igual que Weil y Morris (*loc. cit.*) propusieron para la formación de la monocloramina o del cianato amónico, los resultados experimentales podían ser interpretados sobre la base de varias reacciones cinéticamente indistinguibles en función de las especies moleculares o iónicas del ácido cianúrico y del HClO. A partir de las evidencias cinéticas no era posible determinar con claridad cual de los mecanismos era el correspondiente a las especies reactivas. En 1992 estudiaron otra reacción similar, la cloración de la succinimida en disolución acuosa⁸⁹. Los resultados experimentales estaban de acuerdo con un modelo que incluía dos reacciones indistinguibles, las reacción entre una especie iónica y otra molecular para cada reactivo.

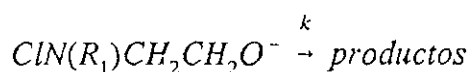
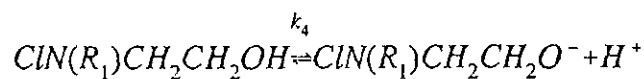
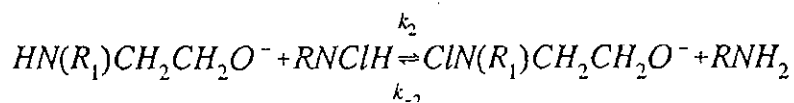
Formación de N-cloraminas a través de otros agentes clorantes.

a) Cloramina - T

La cloramina-T (sal sódica de la N-cloro-p-toluensulfonamida) es capaz de reaccionar con diferentes sustratos orgánicos⁹⁰ como aldosas⁹¹, cetonas⁹², α -hidroxiácidos⁹³, tioácidos⁹⁴, originando su oxidación. En relación a los compuestos nitrogenados, grupos de investigadores han mostrado interés desde los años setenta dedicando varios estudios cinéticos a las reacciones de la cloramina-T fundamentalmente sobre aminoácidos. Estos trabajos comprenden la descomposición del N-cloroaminoácido en medio ácido⁹⁵ y en medio alcalino⁹⁶, así como la influencia de iones cloruro⁹⁷.

Menos atención, sin embargo, han recibido los estudios cinéticos de las reacciones de oxidación de aminas⁹⁸. Entre ellos hay que destacar el estudio de la oxidación de la dietanolamina realizado en 1980 por Antelo y col.⁹⁹. La cloramina T en disolución acuosa (representada como RNCl) puede presentar varios equilibrios de protonación, de manera que las posibles especies oxidantes en disolución serían en principio: RNCl_2 , RNClH , HClO , RNCl ; sin embargo, los autores proponían como especie reactiva fundamentalmente RNClH descartando el HClO debido a su baja concentración y a que la adición de

bencenosulfonamida a la mezcla de reacción no modificaba la velocidad. Las otras dos especies parecían descartables debido a las condiciones de reacción utilizadas. En cuanto a la dietanolamina, presentaba dos equilibrios; uno correspondiente a la protonación del átomo de nitrógeno y otro correspondiente a la protonación del grupo OH. El mecanismo que se planteaba era:

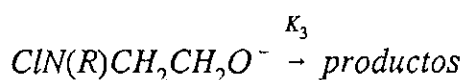
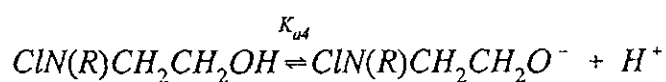
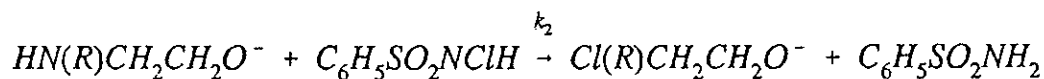
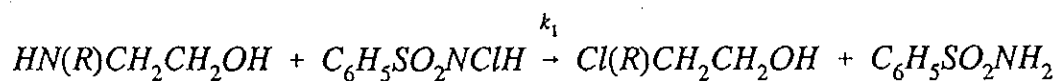


Otro trabajo acerca de la oxidación de aminas por cloramina-T, es el realizado por Gupta y Agrawal¹⁰⁰, que en 1989 estudiaron la oxidación de s-butilamina en medio básico. Las evidencias cinéticas mostraban una dependencia de la velocidad observada de primer orden respecto a la amina y a la cloramina-T, así como, a altas concentraciones de NaOH una dependencia lineal con el inverso de la concentración de OH⁻ hasta 0,2 M. Proponían un mecanismo en el que la etapa lenta correspondía a la formación de la cloramina cuya constante de velocidad era 3,6 M⁻¹ s⁻¹.

b) Cloramina - B

Otro agente oxidante es la cloramina-B (sal sódica de la N-clorobencenosulfonamida)¹⁰¹. Antelo y col.¹⁰², publicaron en 1983 un estudio sobre la cloración de aminoalcoholes: etanolamina, metiletanolamina, etiletanolamina y dietanolamina, en medio alcalino. Dado que las evidencias experimentales eran similares a las obtenidas para el estudio de la cloramina-T, podía pensarse en un mecanismo similar. Entre todas las especies oxidantes presentes en disolución acuosa de cloramina-B en medio alcalino, la reacción debía transcurrir fundamentalmente a través de la especie C₆H₅SO₂NClH y la amina libre o en la forma iónica correspondiente a la pérdida del protón del grupo alcohólico. El mecanismo constaba de una serie de equilibrios previos de desprotonación, correspondientes

a la cloramina-B, al grupo amino y al grupo alcohólico de la amina y a la formación en equilibrio de la dicloramina-B por transferencia de cloro entre dos moléculas de cloramina-B, proponiendo las siguientes ecuaciones para la formación y descomposición de las cloraminas:



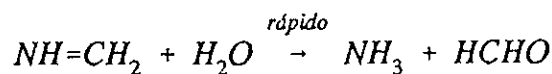
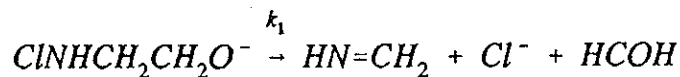
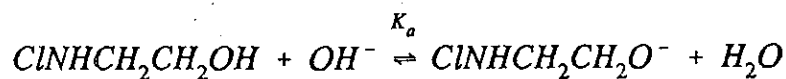
c) N-Clorosuccinimida

En 1989 Antelo y col. ¹⁰³ estudiaron la reacción de cloración de la dietanolamina por N-clorosuccinimida entre pH 2,5 y 4,2, extendiendo el estudio a dos aminas secundarias. Los sustratos empleados fueron la dietanolamina (DEA), dimetilamina (DMA), dietilamina (DIEA), metiletanolamina (MEA) y etiletanolamina (EEA). El mecanismo planteado incluía dos equilibrios previos a la cloración sobre el sustrato. Dichos equilibrios correspondían a la desprotonación de la N-clorosuccinimida, del nitrógeno de la amina, del grupo hidroxilo de la alcoholamina. La cuarta etapa y a la vez limitante, era la transferencia de cloro desde la clorosuccinimida a la alcoholamina, considerando a ésta en equilibrio con la N-clorodietanolamina y succinimida.

2.6. Descomposición de N-cloraminas.

Las reacciones de descomposición de N-cloraminas han recibido menos atención que las correspondientes reacciones de formación. Por otra parte, la mayoría de las investigaciones realizadas se centraron fundamentalmente en la descomposición de N-cloralcoholaminas o N-cloroaminoácidos. En cuanto a las cloroalcoholaminas los estudios realizados fueron llevados a cabo fundamentalmente por el mismo grupo de investigación de la Universidad de Santiago de Compostela que, como se mostró previamente, dedicó varios trabajos a los procesos de formación de las N-cloroalcoholaminas. En 1980 Antelo y col⁷³ a partir de las experiencias realizadas para la reacción de oxidación de la dietanolamina por NaClO en medio alcalino, estudiaron la descomposición de la N-clorodietanolamina. El proceso de descomposición, mucho más lento que la formación previa de la cloramina, permitía ser aislado a partir de las curvas experimentales. Los autores observaron que las concentraciones iniciales de hipoclorito y de amina no influían sobre la velocidad de reacción y que ésta aumentaba con la concentración de NaOH, encontrándose una dependencia de primer orden respecto a la de N-cloroalcoholamina y al ión hidróxido. El análisis de los datos de k_{obs} frente a la concentración de NaOH permitían estimar un valor de $k_{desc} = 1,1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para la constante de segundo orden de descomposición de la N-clorodietanolamina en medio básico.

Posteriormente a este trabajo, en 1981, los mismos autores ampliaron el estudio a la descomposición de la N-cloroetanolamina⁷⁷ en medio alcalino. El procedimiento experimental fue similar al usado en el anterior trabajo, analizando los tramos de las curvas experimentales correspondientes a la descomposición de la N-cloroalcoholamina formada en un proceso rápido. El estudio espectrográfico mostró que la banda de absorción correspondiente al hipoclorito sódico desaparecía para formarse otra banda intensa a 252 nm, que la bibliografía asociaba a la N-cloroetanolamina²⁵. Los resultados del análisis de productos publicados por otros autores¹⁰⁴ encontraban, en exceso de oxidante, la presencia de ácido fórmico y amoníaco. En exceso de amina el producto principal de la oxidación era el formaldehído que podía oxidarse a ácido fórmico. La presencia de ácido fórmico se determinó mediante el test del ácido cromotrópico¹⁰⁵ y la de formaldehído por la formación de un precipitado blanco de punto de fusión 187-189°C al añadir dimedona^{75,79}. Las evidencias cinéticas volvían a mostrar orden uno respecto a la concentración de N-cloroalcoholamina y de ión OH⁻, lo que les llevó a plantear un mecanismo en el que incluían una etapa rápida previa a la descomposición lenta de la cloramina y que correspondía al equilibrio de desprotonación correspondiente al grupo hidroxilo de la alcoholamina, de acuerdo con el siguiente esquema de reacción:



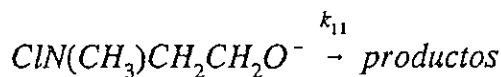
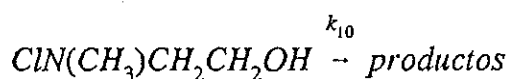
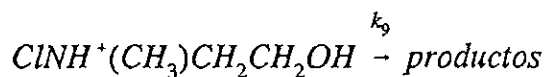
con lo que la expresión de la ecuación de velocidad en las condiciones de reacción era:

$$v_r = k_1 K_a [\text{NaClO}] \cdot [\text{OH}^-]$$

Este esquema explicaba los resultados experimentales y permitía obtener un valor para $(k_1 K_a) = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

En 1984 Antelo y col.¹⁰⁶ estudiaron la descomposición del N-cloro-2-(metilamino)etanol por reacción con hipoclorito sódico. El estudio espectrofotométrico de la reacción al igual que estudios anteriores evidenció la presencia de dos procesos consecutivos de muy distinta velocidad, la formación de la cloroalcoholamina, seguida de su posterior descomposición; la diferencia de velocidad entre ambos procesos permitía el estudio de ambos. Mientras que la formación tenía lugar en menos de un minuto, la descomposición duraba más de cuatro días. El análisis de productos evidenció la presencia de formaldehído y de dos aminas primarias, la metilamina y la etanolamina, que fueron determinadas por cromatografía de gases.

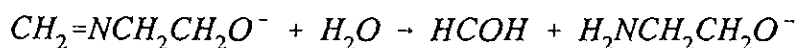
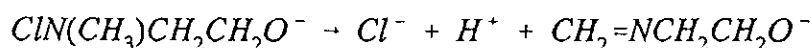
Las evidencias cinéticas mostraron la independencia de la velocidad experimental con la concentración inicial de N-cloroalcoholamina, observándose únicamente dependencia con el pH, de manera que el $\log k_{\text{obs}}$ variaba linealmente con el mismo, manteniendo dicha linealidad hasta un valor de pH de 9,5, a partir de donde tendía a curvarse. El mecanismo propuesto para explicar estos hechos experimentales consistía en una serie de equilibrios de protonación rápidos previos al ataque del hipoclorito, que reaccionaba sobre el nitrógeno de la alcoholamina. Se consideraba que ésta podía encontrarse en tres formas: en forma libre, con el nitrógeno protonado y con el grupo alcohólico desprotonado. Las tres especies susceptibles de ser rápidamente cloradas evolucionarían para dar productos mediante tres etapas lentas que correspondían a:



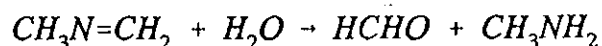
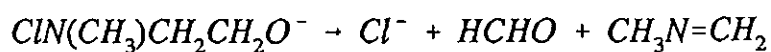
De esta forma, la ecuación de velocidad sería la suma de tres términos cada uno igual a la constante de velocidad correspondiente por la concentración de cloroalcoholamina en cada una de las tres formas posibles. En las condiciones de reacción, a valores de pH básicos, las concentraciones de especies correspondientes a las etapas k_9 y k_{10} parecían descartables frente a k_{11} , de manera que podía expresarse la ecuación de velocidad únicamente en función a dicha especie, esto es:

$$v = k_{11}K_8 [\text{NaClO}][\text{OH}^-] = \frac{k_{11}K_8K_w}{[\text{H}^+]} [\text{NaClO}] = k_{\text{obs}}[\text{NaClO}]$$

Esta ecuación justificaba la dependencia lineal encontrada para el $\log k_{\text{obs}}$ con el pH. El mecanismo propuesto por los autores, en relación a la especie reactiva a valores altos de pH era el siguiente, dependiendo del átomo de carbono α del sustituyente en donde se originara el doble enlace C=N:



o bien la posibilidad:

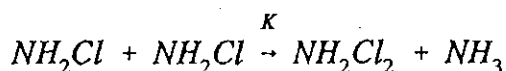


Podía establecerse una comparación con las constantes de velocidad de primer orden a pH = 10,5 obtenidas en otros trabajos (*loc. cit.*) para las especies $\text{ClN}(\text{R})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ y que se representan en la siguiente tabla:

$\text{Cl}(\text{R})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ siendo R =	k / min ⁻¹
H	0,005
CH ₃	0,27
CH ₂ CH ₃	2,19
CH ₂ CH ₂ OH	4,17

En 1988 se publicó un estudio de Valentine, Jafvert y Leung¹⁰⁷ acerca de las reacciones de desproporción de la monocloramina en medio amoniacal; se conocía el hecho de que la monocloramina se descomponía lentamente en presencia de exceso de amoníaco. Granstrom¹⁰⁸ en 1954 y Morris¹⁰⁹ en 1967 habían determinado que se trataba de una reacción de orden dos respecto a la monocloramina y que mostraba catálisis general ácida. Leao en 1981¹¹⁰ y Leao y Selleck¹¹¹ propusieron un modelo para la reacción basado en las experiencias llevadas a cabo a concentraciones fijas de tampón fosfato.

Valentine, Jafvert y Leung comprobaron la influencia de la concentración de tampón encontrando evidencias de catálisis general ácida. La reacción se llevaba a cabo haciendo reaccionar el ácido hipocloroso con amoníaco en presencia de tampón fosfato. La concentración de monocloramina y de dicloramina se determinaba por valoración según el método DPD/APHA¹¹². El pH se varió entre 6,6 y 8,3 y la relación cloro / nitrógeno se varió entre 0,25 y 0,75. La concentración de monocloramina generada en la reacción se varió entre $1,5 \cdot 10^{-3}$ y 0,14 M. Se determinó que la variación de la concentración de tampón fosfato originaba el aumento de la velocidad de descomposición de la monocloramina con lo que el modelo propuesto para la desproporción era:



siendo :

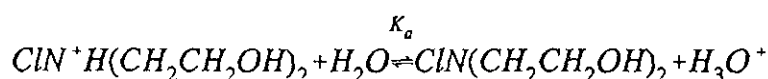
$$k = \sum k_i [AH]_i$$

que para el fosfato tendría la forma:

$$k = k_H \cdot [H^+] + k_{H_3PO_4} [H_3PO_4] + k_{H_2PO_4^-} [H_2PO_4^-] + k_{HPO_4^{2-}} [HPO_4^{2-}]$$

En 1989 Antelo y col.¹¹³ estudiaron la reacción de descomposición de la N-clorodietanolamina en el intervalo de pH comprendido entre 6,55 y 12,01. El análisis de productos de reacción confirmó la presencia de formaldehído dando un rendimiento del 77%. La reacción se siguió en función de la variación de la absorbancia de la banda correspondiente a la N-clorodietanolamina a 266 nm y cuyo coeficiente de absortividad molar era 298 M⁻¹ cm⁻¹.

Se observó que entre pH 6,55 y 12,01, en presencia de tampón ácido bórico/borato sódico, la influencia del pH sobre log k_{obs} seguía una dependencia lineal de pendiente positiva y cuyo valor era próximo a la unidad. Se comprobó la independencia de la velocidad experimental respecto a la concentración inicial de la amina, a la fuerza iónica y a la concentración de tampón. Por otra parte, se determinó el valor de pK_a de la N-clorodietanolamina correspondiente al equilibrio:



obteniendo un valor para fuerza iónica igual a cero de pK_a = -0,79.

Igualmente se determinó el valor de k_{obs} para la descomposición de diversas cloraminas y cloroalcoholaminas secundarias y primarias a un valor determinado de pH. Los resultados obtenidos para las N-cloraminas secundarias mostraban que éstas eran más estables que las N-cloroalcoholaminas secundarias, como se puede comprobar en la siguiente tabla:

Amina	$k_{\text{obs}} / \text{min}^{-1}$ (pH=10,9)	$k_{\text{obs}} / \text{min}^{-1}$ (pH=12,8)
dietanolamina	0,062	5,1
metiletanolamina	0,036	0,70
etiletanolamina	0,045	5,4
etilmetilamina	$7,9 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$
dimetilamina	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$
dietilamina	$7,0 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$
dipropilamina	$8,3 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$
diisopropilamina	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$

Condiciones experimentales: $[\text{NaClO}] = 0,0025 \text{ M}$, $[\text{Amina}] = 0,0027 \text{ M}$.

Realizando el mismo tipo de estudio para la estabilidad N-cloraminas derivadas de aminas primarias se encontraron los siguientes resultados que se muestran a continuación junto con los valores de σ^* :

Amina	$k_{\text{obs}} / \text{min}^{-1}$	$\Sigma\sigma^*$
metilamina	0,0028	0,98
etilamina	0,0185	0,49
n-propilamina	0,020	0,39
n-butilamina	0,015	0,375
isopropilamina	0,038	0,00
sec-butilamina	0,044	-0,10
etanolamina	0,065	1,05
isobutilamina	0,015	0,3
3-amino-1-propanol	0,029	1,18
2-amino-1-propanol	1,070	0,56
metoxietilamina	0,040	1,13
2-amino-2-metil-1-propanol	15,00	0,07

Condiciones experimentales: $[\text{NaOH}] = 2,0 \text{ M}$, $[\text{NaClO}] = 0,00215 \text{ M}$, $[\text{Amina}] = 0,010 \text{ M}$.

Al correlacionar el log de k_{obs} con parámetros inductivos se encontró que las N-cloroalcoholaminas mostraban una buena correlación entre sí, así como ocurría para las N-cloraminas. Las pendientes de ambas rectas eran sensiblemente diferentes tal como se muestra en la figura, lo que indicaba que el mecanismo de descomposición de las alcoholaminas era diferente al de las aminas alifáticas.

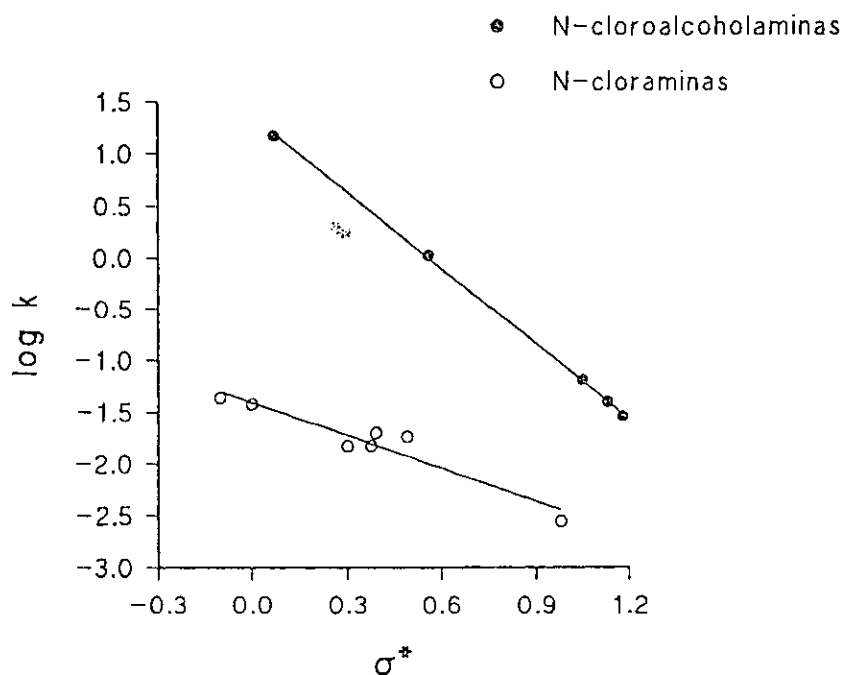


Figura 6. Representación del log k_{obs} frente a los parámetros inductivos, para la descomposición de las N-cloraminas a valores de pH= 10,10,9. Tomado de la referencia¹¹³.

Comparando los resultados de la descomposición de la N-clorodietanolamina generada por diversos agentes clorantes, como cloramina-T, cloramina-B, HClO, a valores de pH > 12 y el HClO a valores entre 6,5-12,0, se encontró que en todos los casos se cumplía una dependencia lineal de log k_{obs} con pendiente próxima a la unidad lo que mostraba que la ecuación de velocidad debía incluir un término $[H]^{-1}$. Para interpretar estos resultados se proponían dos posibles mecanismos ambos a través de la especie $CIN(CH_2CH_2OH)_2$. El primero consistía en la formación lenta de una imina a partir de la reacción bimolecular directa entre la N-clorodietanolamina y el OH^- , con la evolución rápida de la imina a los productos de reacción. El segundo consistía en un equilibrio de desprotonación previo, correspondiente al grupo OH de la N-cloroalcoholamina seguida de la descomposición lenta de dicha N-cloroalcoholamina vía la forma desprotonada del grupo hidroxílico terminal. Las dos ecuaciones mostrarían un orden uno respecto a la N-cloramina y a OH^- .

Dado que la N-cloroterbutilamina es una especie muy estable en medio fuertemente alcalino, el mecanismo de descomposición de las N-cloraminas debería incluir al hidrógeno del C_{β} . Sin embargo, como se mostró en las anteriores tablas, la estabilidad de las N-cloroalcoholaminas es mucho menor que la de las N-cloraminas, de alguna manera el grupo OH las haría más inestables interviniendo en la reacción de descomposición. Los autores sugerían, por tanto, que la descomposición de las N-cloroetanolaminas debería proceder a través de la forma desprotonada del grupo hidroxilo terminal correspondiente.

2.7. Formación de N-bromaminas.

El bromo en disolución acuosa reacciona al igual que lo hace el cloro acuoso con el amoníaco y muchos compuestos orgánicos para formar N-Bromaminas. Estas reacciones fueron estudiadas por primera vez por Johannesson^{114,115,116} a finales de los años cincuenta determinando que cuando al reaccionar con el amoníaco originaba de manera secuencial bromamina, dibromamina y tribromuro de nitrógeno¹¹⁷. Las proporciones de estos compuestos dependían de las concentraciones iniciales de los reactivos y del pH. La bromamina predominaba a valores alcalinos de pH o a pequeñas proporciones (<0,1) de bromo/amoníaco, mientras que el tribromuro de nitrógeno predominaba en medios ácidos a altas relaciones de reactivos.

Por tanto, las aminas primarias reaccionan con el bromo en disolución acuosa para formar N-bromaminas y N,N-dibromaminas^{13, 100}. Las aminas secundarias forman N-bromaminas¹¹⁸, pero las aminas terciarias parece que no originan derivados bromados en disolución acuosa^{119,120}. Los aminoácidos también reaccionan con el bromo formando N-bromoaminoácidos¹²¹. Por otra parte las imidas reaccionan con el bromo acuoso para originar N-bromosuccinimida y ácido N-N'-dibromocianúrico¹²².

Los N-bromoderivados se originan rápidamente tras la mezcla de la disolución acuosa de bromo y el sustrato nitrogenado y posteriormente se descomponen. Así por ejemplo la N-bromamina lo hace completamente a N₂ y agua en horas. La dibromamina es especialmente inestable y lo hace en minutos. También son inestables los N-bromoaminoácidos. Las N-bromaminas son algo más estables aunque terminan descomponiéndose en ácidos carboxílicos o cetonas¹⁷. Las bromoimidas, sin embargo, son bastante más estables.

Un interesante estudio cinético de las reacciones de formación de N-bromaminas a partir de hipobromito sódico fue realizado por Wajon y Morris¹²³ en 1982. Los autores investigaron la formación de la NH₂Br mediante la técnica de flujo detenido, extendiendo posteriormente el estudio a otros sustratos nitrogenados, la dimetilamina, glicina y el ácido glutámico.

La formación de NH_2Br evidenció orden uno respecto a cada uno de los reactivos. La dependencia con el pH mostró un comportamiento similar a la formación de la NH_2Cl , observándose un aumento de la constante de velocidad de segundo orden desde $\text{pH} = 6$ donde era del orden de $3 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ hasta alcanzar un máximo a $\text{pH} = 9$ donde era del orden de $6 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para volver a disminuir hasta que a $\text{pH} = 13$ era del orden de $7,5 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Dicha variación se muestra en la figura siguiente:

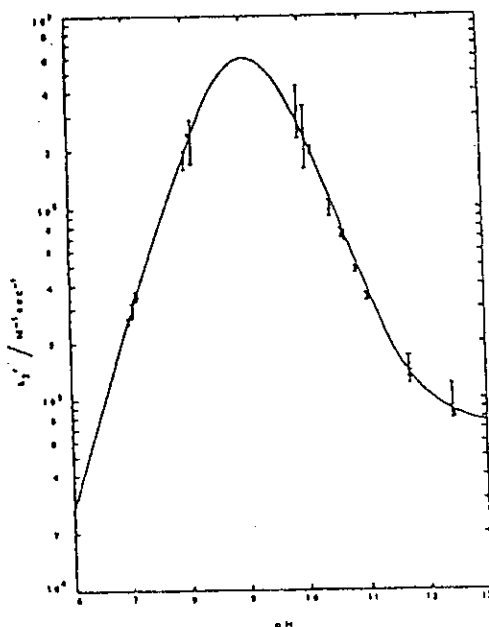
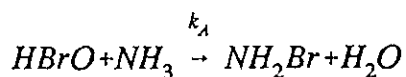
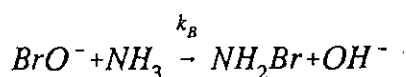


Figura 7. Variación de la velocidad específica de formación de NHBr_2 con el pH a 20°C , tomado de la referencia ¹²³.

Weil y Morris (*loc. cit.*) determinaron que la reacción de cloración del amoníaco transcurría a través de las especies moleculares. De la misma forma, Wajon y Morris consideraban que el mecanismo más probable para la reacción entre el hipobromito y el amoníaco, a valores de pH menores de 11, sería el que transcurría entre las especies moleculares, pero el hecho de que la velocidad modificara algo la curvatura de la gráfica desde $\text{pH} > 11$ se interpretaba sobre la base de la reacción entre especies iónicas. Se comprobó que la adición de iones bromuro no aceleraba la reacción como en principio parecía esperarse. A partir de estas evidencias experimentales los procesos planteados eran:



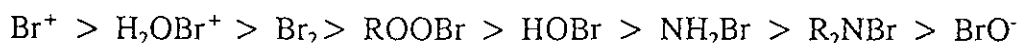


Los autores proponían una ecuación de velocidad suma de los dos procesos anteriores, llegando a una ecuación compleja que relacionaba la constante específica de segundo orden con k_a y k_b y $[\text{H}^+]$. Los resultados obtenidos junto con los correspondientes para la reacción de cloración sobre los sustratos se recogen en la siguiente tabla:

Substrato	T (°C)	$k_a / \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	$k_b / \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	$k_{\text{HClO}} / \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$
NH ₃	5	$5,3 \cdot 10^7$	$2,6 \cdot 10^4$	$3,5 \cdot 10^6$
NH ₃	20	$7,5 \cdot 10^7$	$7,6 \cdot 10^4$	$4,7 \cdot 10^6$
(CH ₃) ₂ NH	20	$3,0 \cdot 10^9$	-	$3,3 \cdot 10^8$
glicina	20	$3,8 \cdot 10^8$	$2,1 \cdot 10^5$	$1,3 \cdot 10^8$
Ac. glutámico	20	$3,5 \cdot 10^8$	$5,0 \cdot 10^4$	-

Estas constantes junto con el hecho de que las energías de activación fueran relativamente pequeñas para la reacción del HBrO con NH₃ parecían indicar que mientras las reacciones más lentas estaban sujetas a control químico, las más rápidas estaban próximas al control por difusión. Los valores considerablemente más bajos de las constantes específicas obtenidas para la reacción del BrO⁻ con los sustratos evidenciaban que en esas reacciones existía control químico; sin embargo, excepto a pH muy alcalino > 11, la reacción a través de BrO⁻ era despreciable.

La reacción entre el agente halogenante y el compuesto nitrogenado se interpretaba como un desplazamiento electrofílico del hidrógeno del sustrato por el halógeno. Cuando la reacción estuviera bajo control químico, la reactividad del agente halogenante estaría relacionada directamente con la electrofília de dicho agente. Por lo tanto, el orden esperado de reactividad sería:



este orden estaba de acuerdo con el hecho de que el HBrO fuera unas 1000 veces más reactivo que el BrO⁻.

Las N-bromaminas se forman más rápidamente que las N-cloraminas lo que está relacionado con la electrofilia de los ácidos hipohalosos que sigue el orden: $\text{HIO} > \text{HBrO} > \text{HClO}$; en ese orden crecen las electronegatividades y decrecen las polarizabilidades de las especies. El mismo razonamiento se mantenía para los aniones. De esto se concluía, que grupos amino menos básicos que el amonio como la anilina, xantina, cisteína y proteínas se bromarán más lentamente que el NH_3 . En cuanto al nitrógeno amídico de las amidas y proteínas, se bromaría lentamente en disoluciones neutras, mientras que las aminas terciarias no se bromarían.

Otros agentes bromantes.

a) N-Bromosuccinimida.

Una fuente de bromo capaz de producir la bromación de diversas especies químicas es la N-bromosuccinimida (NBS). Esta especie es capaz de transferir bromo a las α, β -cetonas insaturadas originando bromometilesterilcetonas, compuestos polifuncionales de utilidad en síntesis orgánica. En cuanto a compuestos nitrogenados las reacciones han sido poco estudiadas, siendo los aminoácidos los sustratos más investigados. Dado que la oxidación de estas especies por bromo en disolución acuosa presenta una acusada dependencia del pH, una forma de mantener un mejor control del proceso es la utilización de NBS. Hogg y Gopalaskrishnan¹²⁴ estudiaron la oxidación de la glicina y DL-alanina en presencia de NBS en función de pH y propusieron un mecanismo en el que se formaba un acilbromito que se descomponía lentamente para dar una imina, que rápidamente evolucionaba a productos.

b) Bromamina-T.

Al igual que el anterior reactivo, esta especie es capaz de transferir bromo a sustratos nitrogenados, reduciéndose los estudios realizados a las reacciones con los aminoácidos. La oxidación de ácido glutámico y aspártico por bromamina-T fue estudiada por Mahadevappa, Puttaswamy y Sananda¹²⁵; la reacción en medio alcalino sobre diversos aminoácidos fue analizada por Gowda y Vijayalakshni¹²⁶.

2.8. Influencia de los iones bromuro en las reacciones de cloración.

En 1983, se publicó un trabajo acerca del efecto de los iones bromuro¹²⁷ sobre la reacción de cloración de la N,N-dimetiletanolamina. Era conocido que la velocidad de las reacciones de cloración de distintos sustratos se veían afectadas por la presencia de distintos cationes y aniones. Por ejemplo, la presencia de iones cloruro en medio ácido podía modificar el equilibrio de hidrólisis del cloro, desplazándola hacia la formación del cloro¹²¹. También la presencia de cationes metálicos divalentes podían actuar como catalizadores, aumentando la velocidad de reacción^{128,129}, otros electrólitos inertes como el NaClO_4 sólo provocaban efectos salinos. La comprobación de la influencia de iones Br^- se realizó sobre la base de la variación de la constante de velocidad de cloración de la N,N-dimetiletanolamina con la concentración de iones Br^- , manteniéndose esta concentración en exceso sobre la concentración de ClO^- , permaneciendo constantes las concentraciones de todas las especies presentes en el sistema. El estudio espectrofotométrico de la reacción del hipoclorito con los iones bromuro dió como resultado que a medida que desaparecía la banda del hipoclorito a 292 nm aparecía una banda a 331 nm correspondiente al hipobromito.

Las constantes de velocidad observadas para una concentración dada de NaOH mostraron una dependencia de primer orden respecto al hipoclorito y al bromuro. Posteriormente se comprobó que en presencia de la amina no se observaba la banda a 331 nm correspondiente al hipobromito, hecho que se explicaba sobre la base de que el BrO^- formado a partir de la reacción de los iones Br^- con el hipoclorito, bromaba a la amina, siendo dicha bromación más rápida que la cloración. Para poner de manifiesto la reacción de bromación de la amina se efectuaron experiencias mediante la reacción de la amina con disoluciones de hipobromito sódico. El estudio espectrográfico demostraba que la banda a 331 nm correspondiente al hipobromito se desplazaba hacia 300 nm, siendo ésta la banda correspondiente a la N-bromo metiletanolamina que posteriormente se descomponía en un proceso lento.

2.9. Descomposición de N-bromaminas.

La descomposición de N-bromoalcoholaminas en disolución acuosa fue estudiada por Antelo y col.¹³⁰ en 1986. Se utilizaron las alcoholaminas: dietanolamina (DEA), etiletanolamina (EEA), metiletanolamina (MMEA). El análisis de productos evidenció la presencia de formaldehído. Los espectros de reacción mostraban la desaparición rápida de

la banda a 330 nm con la aparición de una banda a 300 nm correspondiente a la N-bromoalcoholamina que desaparecía lentamente. Las cinéticas se siguieron espectrofotométricamente registrando la desaparición de la banda de la N-bromoalcoholamina. Se observó dependencia lineal entre el $\log k_{obs}$ y el pH, obteniéndose una pendiente cercana a la unidad. La velocidad se mostraba independiente de la concentración inicial de alcoholamina y de la concentración de electrólito.

Sobre la base de que las evidencias experimentales eran coincidentes con las de la descomposición de las cloroalcoholaminas y, descartando como sustrato reactivo la alcoholamina con el grupo alcohólico libre, se proponía que el mecanismo transcurriría a través de una etapa lenta en la que se formaba una imina, que rápidamente evolucionaba a los productos de reacción, que para la descomposición de la N-Br-DEA eran formaldehído y etanolamina y para la N-Br-EEA acetaldehído y etanolamina.

2.10. Estudio general de las reacciones de eliminación.

Las reacciones de eliminación forman parte de numerosos procesos químicos tales como las eliminaciones 1,2, 1,3 o de mayor orden, las deshalogenaciones, las fragmentaciones, las reacciones unimoleculares y de pirólisis, las deshidrataciones catalizadas por ácidos, las eliminaciones fotoquímicas o reacciones favorecidas por metales. Muchas reacciones utilizadas en síntesis responden a este tipo de procesos, como la eliminación de Hoffmann, de Cope o Saytzeff. Una extensa revisión acerca de los mecanismos este tipo de procesos fue realizada por Cockerill⁴⁹ o la realizada por Gandler¹³¹.

Los primeros estudios mecanísticos fueron realizados por Ingold y Hughes^{132,133} en la década de los años 30 y 40, en los que establecieron la naturaleza de los mecanismos de las reacciones de eliminación. Nuestro interés se centra en los procesos de eliminación catalizada por bases con formación de un doble enlace. Estas reacciones se caracterizan por la pérdida de dos átomos o grupos moleculares a partir de dos carbonos o de un carbono y un heteroátomo vecinales, con la consiguiente formación de un doble enlace. En relación a la posición en la molécula, el carbono o heteroátomo, a partir del cual parte el grupo saliente o el reactivo electrofílico, será denominado α y el carbono vecinal β . Como se señaló en el apartado correspondiente a la química de las N-haloaminas, la descomposición de estas especies transcurre mediante una reacción de eliminación con la formación de una imina, que posteriormente se hidroliza originando como productos de reacción aldehídos y/o cetonas y aminas. A continuación se muestra un esquema que representa las reacciones de eliminación:

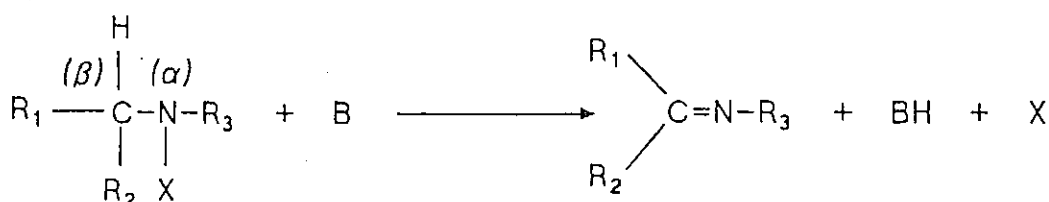


Figura 8. Reacción de eliminación, tomada de la referencia⁴⁹.

Debido a que en este tipo de mecanismos son múltiples los enlaces que se rompen y se forman, estas reacciones se ven influenciadas por muchos factores. En la bibliografía se encuentra una gran diversidad de sistemas, estudiados atendiendo a la naturaleza de los sustituyentes o de las condiciones de reacción. La mayoría los sistemas que se han investigado hasta hoy en día corresponden a las reacciones denominadas como α,β -eliminaciones con formación de olefinas y que podrían representarse mediante un esquema similar al de la figura anterior, pero cambiando el átomo de nitrógeno en posición α por un átomo de carbono, con lo que la eliminación conduce a la formación de un doble enlace $C=C$.

Uno de los factores que influyen de manera notable en las características de las reacciones de eliminación es la naturaleza del grupo saliente, representados en el esquema anterior por X. Entre los grupos salientes más comunes y frecuentemente estudiados se encuentran: los iones haluro, los tosilatos y los iones trialquilamonio (eliminaciones de Hoffmann)¹³⁴. Sin embargo, dentro de la gran variedad de posibilidades en cuanto a dichos grupos salientes se incluyen, los iones dialquilsulfonio, los carboxilatos, los fenóxidos, los grupos nitro, los iones trialquilsulfonio, los fenilseleno y grupos con átomos de azufre en varios estados de oxidación¹³⁵. Dependiendo de una activación suficiente en la posición β tal como son condiciones de alta basicidad y/o grupos salientes en forma de anillos con fuerte tensión, hasta malos grupos salientes como los son los oxianiones y las amidas pueden actuar como tales¹³⁶.

En cuanto a los sustituyentes unidos al átomo de carbono en la posición β , representados de la figura anterior como R_1 y R_2 , pueden variar desde simples cadenas alifáticas hasta grupos capaces de ejercer importantes efectos de resonancia o de desarrollo de carga en el estado de transición. Algunos de los sustituyentes que han sido más estudiados son: los grupos arilos¹³⁷, los carbonilos¹³⁸, los sulfonilos¹³⁹, los ciano¹⁴⁰, los indeno¹⁴¹, los fluoretilo¹⁴² y los nitro¹⁴³. Por su parte, los sustituyentes más comúnmente utilizados en la posición α , unidos al átomo de nitrógeno si se trata de reacciones con formación de iminas o al átomo de carbono si se trata de reacciones con formación de olefinas, son los grupos alquílicos, los anillos de tamaño pequeño y medio¹⁴⁴ e incluso las moléculas bicíclicas (especialmente el sistema norbonilo)¹⁴⁵.

En cuanto a las bases utilizadas para favorecer la eliminación, las más estudiadas han sido los alcóxidos en sus correspondientes alcoholes o en disolventes dipolares apróticos tales como DMSO¹⁴⁶ o disolventes apróticos como éteres y bencenos. También se han estudiado las eliminaciones catalizadas por iones hidróxidos en mezclas de DMSO agua o por bases débiles en disolventes apróticos, etc. Las eliminaciones en disolución acuosa han sido mucho menos estudiadas, posiblemente porque las velocidades de reacción generalmente son más lentas que en medios menos polares (especialmente para sustratos cargados), pero tienen la ventaja de que pueden llevarse a cabo estudios de catálisis con diversos tampones, sin que los efectos salinos y del medio sean tan importantes como el caso de otros disolventes no acuosos.

Dado que, como se ha indicado, en este tipo de reacciones se produce la ruptura y formación de varios enlaces, éstas presentan diversos mecanismos que pueden clasificarse de acuerdo a la ruptura de enlaces $C_{\beta}\text{-H}$ y $N_{\alpha}\text{-X}$. En este sentido, dependiendo del orden de ruptura de los enlaces, las reacciones de eliminación pueden dividirse en procesos unimoleculares y bimoleculares. Las reacciones unimoleculares denominadas genéricamente como E1 y E1cB consisten en procesos por etapas que pueden transcurrir (i) mediante la formación neta de un ión nitrenio (E1) por ruptura del enlace $N_{\alpha}\text{-X}$ o, de un ión carbonio por ruptura del enlace $C_{\alpha}\text{-X}$, o bien, (ii) mediante la ruptura del enlace $C_{\beta}\text{-H}$ con la formación neta de un carbanión (E1cB). En cuanto a las reacciones bimoleculares denominadas como E2, consisten en la ruptura concertada del enlace $N_{\alpha}\text{-X}$ o del enlace $C_{\alpha}\text{-X}$ y $C_{\beta}\text{-H}$.

En cuanto al mecanismo por etapas E1cB, de acuerdo con las dos etapas limitantes posibles, se clasifica de la siguiente manera. El mecanismo $(\text{E1cB})_{\text{irr}}$ describe como etapa limitante la transferencia protónica en la formación neta de un carbanión. En el esquema siguiente se visualiza como la etapa correspondiente a (k_1) , el par iónico formado romperá posteriormente de forma rápida para dar productos indistintamente por (k_2) , en donde BH aún está dentro del complejo de encuentro, o bien vía el carbanión libre (k_2) , en donde BH ha tenido tiempo para abandonar el complejo de encuentro. La otra posibilidad del mecanismo unimolecular E1cB es el denominado $(\text{E1cB})_{\text{rev}}$, en el que la etapa limitante está representada en el esquema por (k_2) para la que la expulsión del grupo saliente, a partir del carbanión libre, se mantiene en equilibrio con los reactivos de partida.

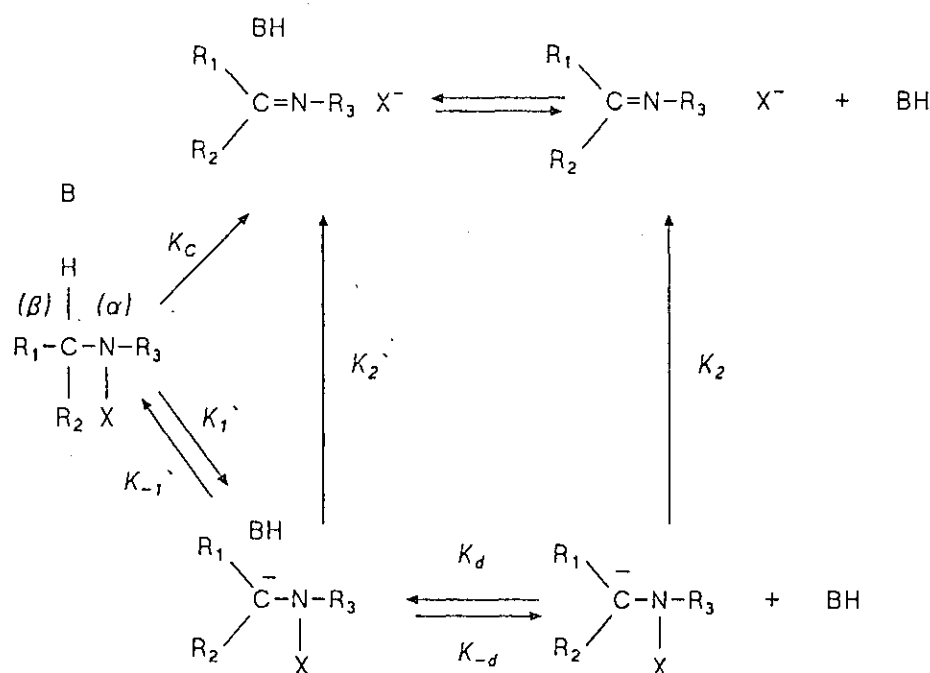


Figura 9. Mecanismo de eliminación E1cB, tomado de la referencia ¹³¹.

Otras variaciones del mecanismo E1cB incluyen el denominado (E1cB)_{ip} ⁽¹⁴⁷⁾ en el que k_2 es la etapa limitante. Este mecanismo se observa cuando el par iónico intermedio rompe para dar productos más rápido de lo que lo hace el ácido conjugado formado al difundirse fuera del complejo de encuentro k_d , estando la primera etapa en equilibrio. Por tanto, se trata de un mecanismo de preasociación en la dirección inversa. Debido al corto tiempo de vida medio del intermedio en la dirección reversa, el alqueno, el nucleófilo y el catalizador se preasociarán antes de que tenga lugar la adición nucleofílica al doble enlace.

El mecanismo unimolecular E1, tendrá lugar si el sustrato posee protones relativamente ácidos en posición β y/o se trata de medios fuertemente básicos, de manera que se forma rápidamente y de forma irreversible un carbanión o un ión nitrenio neto. Por lo tanto para este mecanismo la etapa lenta es la expulsión del grupo saliente.

El mecanismo bimolecular, dependiendo del grado de transferencia protónica y de ruptura de enlace el estado de transición, puede variar en un espectro de posibles estructuras entre dos extremos límites que corresponden a un intermedio tipo carbaniónico (es decir, se origina un resto de carga negativa sobre el átomo de carbono en posición β) y otro tipo carbonio cuando el doble enlace resultante es una olefina $C=C$ (se origina un resto de carga positiva sobre el átomo de carbono en posición α) o tipo nitrenio cuando el doble enlace formado es $C=N$ (se origina un resto de carga positiva sobre el átomo de nitrógeno en posición α). Estas posibilidades se muestran esquemáticamente en la siguiente figura:

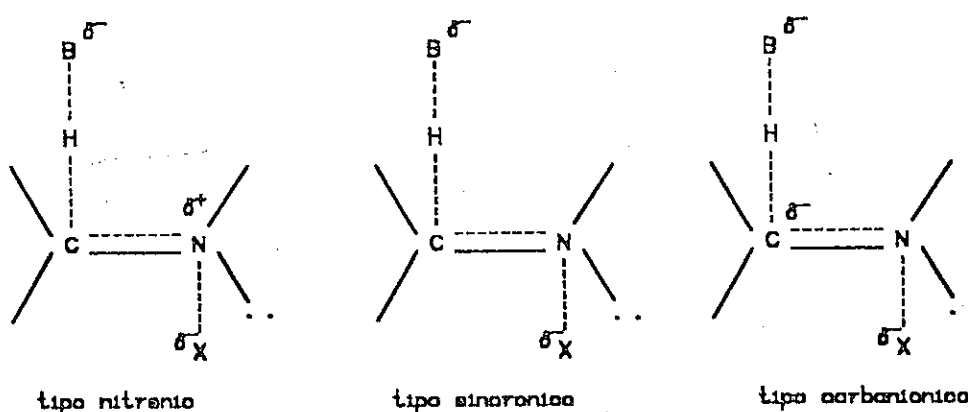


Figura 10. Estructuras para el estado de transición del mecanismo concertado E2, tomado de la referencia ¹³¹.

La bibliografía recoge otras posibilidades sobre los mecanismos más generales planteados que son, el mecanismo denominado E2C y la α,β -eliminación intramolecular denominada en la bibliografía anglosajona como "ylide". El primero consiste básicamente en un mecanismo bimolecular concertado, pero difiere del clásico en que la base catalizadora puede interaccionar tanto con el protón en posición β , como con el átomo central en α sobre el cual se desarrolla un resto de carga positiva. Algunos autores como Bunnett¹⁴⁸ han argumentado que tal mecanismo puede acomodarse dentro del espectro normal de estados de transición del mecanismo general E2. En cuanto al mecanismo denominado como "ylide", consiste en que la base no ataca directamente al protón unido al carbono de la posición β , sino al sustituyente unido al átomo en posición α , siendo dicho sustituyente el que origina la abstracción del protón unido al C_β . Este mecanismo es importante para los derivados de los iones trialkilamonio (*loc. cit.*), pero sólomente en condiciones muy básicas.

Entre todos los mecanismos de eliminación presentados hasta el momento, en relación con nuestro trabajo interesa discutir fundamentalmente las diferencias entre los mecanismos E2 y el $(E1cB)_{irr}$. De hecho, un problema clásico cuando se intenta diagnosticar un mecanismo de reacción de eliminación ha sido distinguir entre el mecanismo $(E1cB)_{irr}$ y el mecanismo E2 tipo carbaniónico ya que ambos muestran características similares. La información obtenida a partir de las evidencias experimentales para poder determinar la naturaleza del estado de transición, en tales casos, debe ser interpretada en conjunto, siendo las más útiles: las evidencias cinéticas basadas en el orden de reacción y en posibles cambios de la etapa limitante, las evidencias obtenidas de los cambios efectuados sobre el grupo saliente y sobre los sustituyentes, interpretados en función de los parámetros que relacionan la estructura y la reactividad, los efectos del medio, de los disolventes, de las bases y de la magnitud del efecto isotópico.

Por lo que respecta a las evidencias cinéticas basadas en el orden de reacción, los mecanismos de eliminación E2, $(E1cB)_{irr}$ y $(E1cB)_{rev}$ presentan el mismo orden de reacción respecto de los reactivos, en todos los casos se el proceso es de orden dos. Ello implica de este tipo de dependencia respecto a los reactivos permite únicamente distinguir entre los mecanismos anteriormente citados y el que presenta orden uno que es el E1. Por otra parte, mientras el mecanismo E2 presenta catálisis general básica, el mecanismo $(E1cB)_{rev}$ presenta catálisis general específica. Por su parte, el mecanismo $(E1cB)_{irr}$ puede presentar ambos tipos de catálisis.

Sin embargo, algunos autores han sido capaces de distinguir entre los mecanismos E2 y $(E1cB)_{irr}$ a partir de las evidencias cinéticas obtenidas en relación a un cambio en la etapa limitante. De esta forma, si en el estudio de la catálisis general básica se encuentra que la pendiente de la representación de k_{obs} frente a la concentración de un tampón determinado no mantiene una dependencia lineal y se comprueba que este hecho no es debido a un efecto

del medio o a un efecto salino; tal comportamiento puede ser reflejo de un cambio en la etapa limitante. Gandler y Jencks¹³¹ en su trabajo con los iones quinuclidinio interpretaron un cambio de mecanismo que iba desde la formación limitante de un carbanión a bajas concentraciones de tampón, hasta la expulsión limitante del grupo saliente a altas concentraciones de catalizador.

En cuanto a información que proporciona el estudio de la influencia del grupo saliente, dado que para un mecanismo $(E1cB)_{irr}$ el enlace entre el átomo en posición α y el grupo saliente está intacto en la etapa limitante, es de suponer que tal grupo ejercerá un efecto inductivo o polar sobre la velocidad de la reacción de eliminación. Este efecto resulta de una interacción entre el grupo saliente y el carbono o nitrógeno en posición α parcialmente cargado y sugiere que habrá muy poco o nulo cambio en la constante de fuerza del enlace. Esta idea condujo a Bunnett¹⁴⁹ a usar halógenos como grupos salientes para la diagnosis de estas reacciones. En efecto, si se supone que para el mecanismo $(E1cB)_{rev}$ el enlace carbono o heteroátomo con el grupo saliente está intacto en el estado de transición, el orden de las movilidades de los halógenos debe ser $F > Cl > Br > I$, un orden que reflejaría el efecto polar esperado para los halógenos. El cumplimiento de dicho orden, según Bunnett reflejaría un mecanismo $(E1cB)_{irr}$. Si por el contrario se tratara de un mecanismo que incluyera una ruptura parcial del enlace con el grupo saliente en la etapa limitante, tal como para los mecanismos E2 o $(E1cB)_{rev}$, el orden de las movilidades de los halógenos debe reflejar las fuerzas relativas entre los enlaces carbono ó heteroátomo y sustituyente halógeno siendo el orden de velocidades igual a $I > Br > Cl > F$.

Otro criterio relacionado con las características del grupo saliente es el que establecieron Hoffman, Radom, Pople et al.¹⁵⁰ sobre la estabilización por hiperconjugación de los aniones. De esta forma, para un mecanismo $(E1cB)_{irr}$ la hiperconjugación en la transferencia protónica debe ser importante, de manera que si la hiperconjugación sigue un orden $F < Cl < Br < I$, el mecanismo $(E1cB)_{irr}$ mostrará muchas de las características de los mecanismos E2.

La medida del efecto isotópico, como reflejo de la transferencia protónica entre el átomo de carbono en la posición β y la base, ha sido uno de los criterios aplicados para la diagnosis de mecanismos de eliminación. Originariamente fueron Westheimer¹⁵¹ y Melander¹⁵² quienes al principio de la década de los años sesenta aplicaron esta técnica al estudio de las reacciones de eliminación. Para las reacciones de eliminación en las que en el estado de transición participa el enlace $C_{\beta}-H$, se produce un cambio en la hibridación del carbono de un estado sp^3 a sp^2 variando todas las constantes de fuerza de los enlaces sobre el C_{β} . Ello implica que el efecto isotópico cinético de deuterio medido experimentalmente es debido a la contribución de todos los átomos hidrógeno/deuterio enlazados a C_{β} , resultando una

combinación del efecto isotópico primario y secundario. El efecto isotópico secundario usualmente tiene valores próximos a la unidad con lo que a partir del efecto isotópico total puede estimarse el efecto isotópico primario. La observación de un efecto isotópico primario mayor de uno es un argumento para poder descartar un mecanismo E1 o (E1cB)_{rev}, que transcurre a través de la formación neta o parcial de un ión carbonio o de un ión nitrenio. De hecho, un efecto isotópico primario elevado, entre 6 y 7, refleja que en el estado de transición la transferencia protónica es aproximadamente de un 50%¹⁵³. Sin embargo, si el efecto isotópico obtenido experimentalmente no llega a tal magnitud, la medida aislada del mismo no permite determinar si el estado de transición está avanzado o retrasado respecto a la transferencia protónica entre C_β y la base, o dicho de otra forma, no puede estimarse cuantitativamente cuanta transferencia protónica hay en el estado de transición.

Por lo tanto, los mecanismos E2 y (E1cB)_{irr} presentan efectos isotópicos que varían entre 2 y 8. Sin embargo, el problema es discriminar entre estos dos últimos mecanismos. En este sentido, la comparación entre las velocidades de las reacciones de eliminación para sustratos marcados isotópicamente con la velocidad esperada de la transferencia protónica, ponen en evidencia la naturaleza del mecanismo. Dichas velocidades pueden estimarse para aquellos sustratos que reaccionan a través de una reacción de eliminación mediante la extrapolación de las representaciones gráficas basadas en las correlaciones de Taft construidas a partir de velocidades de transferencia protónica (medidas en reacciones de intercambio de deuterio o tritio). Gandler (*loc. cit.*) establece que altos efectos isotópicos primarios de hidrógeno/deuterio o de hidrógeno/tritio ayudan a demostrar que la velocidad de la reacción de intercambio protónico refleja la velocidad de la transferencia y no un efecto de difusión. De esta forma aquellas reacciones que presentan grandes aumentos de velocidad comparadas con las velocidades de transferencia protónica esperadas se interpretan como evidencias de que la reacción transcurre por una vía más favorable que el mecanismo (E1cB)_{irr} como lo es el mecanismo E2. Un ejemplo de la utilidad de estos criterios es el estudio de las reacciones de eliminación de los 9-(X-metil)fluorenos en disolución metanólica realizado por More O'Ferrall y Warren¹⁵⁴.

Para poder determinar las características del estado de transición de una reacción de eliminación, More O'Ferrall¹⁵⁵ en 1970 desarrolló un modelo sobre la base de las reacciones de los derivados del 9-fluorenilmetilo. Dicho modelo establece que para una reacción concertada todas las posibles configuraciones del estado de transición variarán entre dos situaciones límite que corresponden a la reacción por etapas. La existencia de discontinuidad entre un mecanismo concertado y otro por etapas la razonó en función de que la estabilidad del carbanión para el 9-fluorenilmetilo era demasiado grande como para permitiera pensar que hubiera una gradación o continuidad entre los estados de transición de los mecanismos E2 y E1cB. Así, formuló un modelo en el que los reactivos, los productos y los correspondientes estados de transición para una reacción concertada se representaban en una

superficie de energía potencial manteniendo los intermedios de los estados de transición de las reacciones por etapas, el ión carbonio y el carbanión, como las situaciones límites. Por lo tanto, dentro de su modelo tienen cabida todos los estados de transición posibles para las reacciones concertadas.

En cuanto a los límites establecidos entre los mecanismos concertados y por etapas, los interpretaba centrándose en el carbanión de la reacción que estudió, sobre la base de que si éste se hiciera muy estable y el mecanismo concertado se acercaría mucho al mecanismo por etapas E1cB alcanzándose una situación límite entre ambos, habría un continuo de estados de transición operacionalmente indistinguibles. Tal límite sería sólo esperable cuando la reacción del carbanión se aproximara la control por difusión, lo que establecería la diferencia y por tanto el límite en cuanto a los procesos químicos de formación y ruptura de enlaces. La representación del modelo propuesto por More O'Ferrall para la caracterización del estado de transición, se muestra la siguiente figura para una reacción de eliminación concertada y sincrónica:

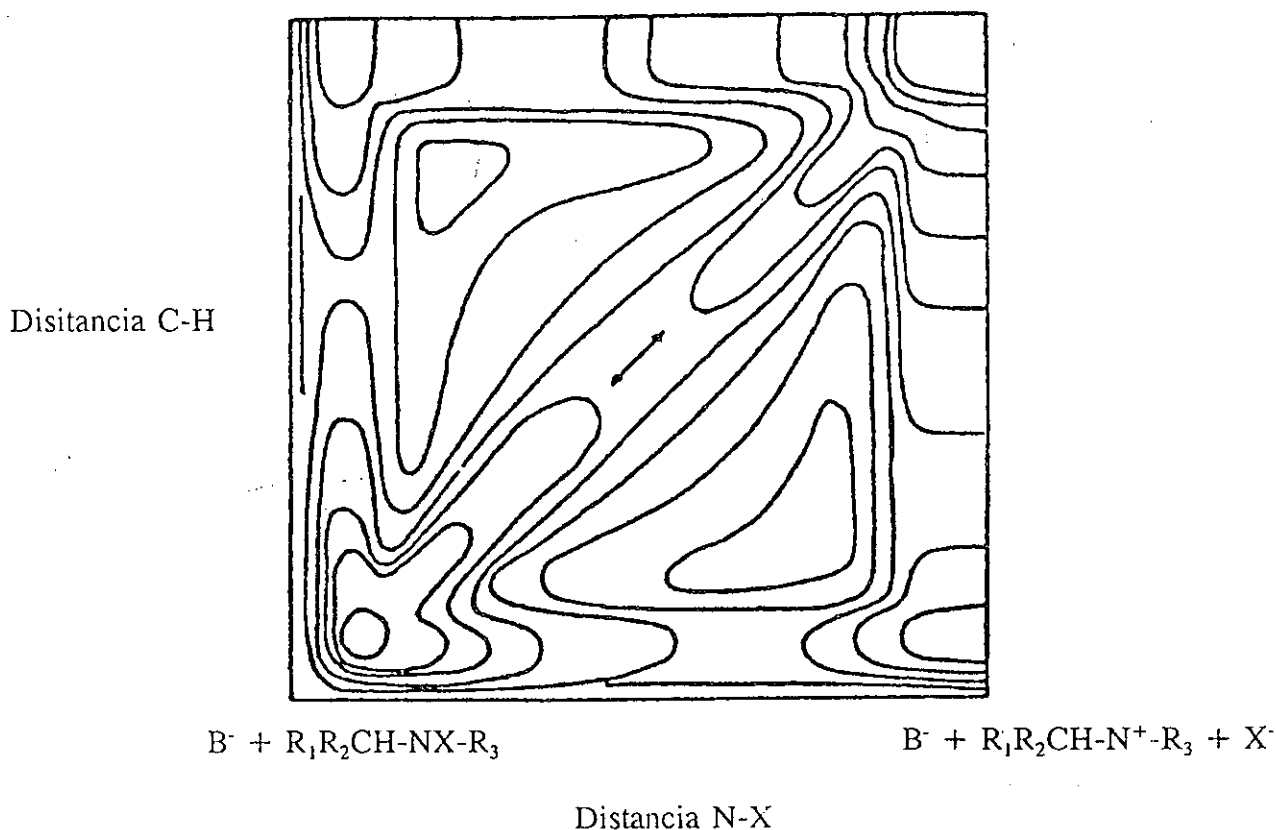
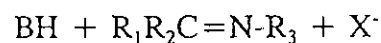
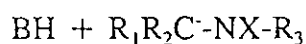


Figura 11. Diagrama de una superficie de energía potencial para un mecanismo E2. Tomado de la referencia ¹⁵⁵.

Posteriormente fue Jencks^{156,157, 158} quien aportó una serie de mejoras al modelo inicial con la incorporación de los parámetros basados en las correlaciones de energía libre. Este autor se planteó cuáles deberían de ser las coordenadas de reacción aplicables a los diagramas del tipo anterior. En este sentido Jencks analizaba cómo el modelo de energía de enlace-orden de enlace permitió generalizar el modelo de Marcus¹⁵⁹, inicialmente desarrollado para reacciones de transferencia electrónica y posteriormente aplicado a reacciones orgánicas simples en las que la suma de los órdenes de enlace durante el transcurso de la reacción era constante e igual a uno. Este hecho tenía la importancia de permitir establecer ciertas bases teóricas sobre la base del comportamiento que relaciona la estructura con la reactividad de las especies. Sin embargo, los órdenes de enlace no eran medibles experimentalmente y por lo tanto de difícil aplicación a reacciones complejas en donde simultáneamente se produjeran rupturas y formaciones de enlaces. Por lo tanto, Jencks proponía que el progreso a lo largo de la coordenada de reacción podría ser representado a partir de parámetros experimentales basados en las correlaciones de energía libre. El razonamiento teórico a esta aproximación empírica lo establecía sobre la base del efecto de los sustituyentes sobre el estado de transición. Si un sustituyente dado tuviera un cierto efecto en el desarrollo de carga sobre un átomo contiguo, capaz de ser determinado experimentalmente por algún parámetro, dicho parámetro aunque no fuera una medida absoluta de la transferencia de carga si que sería útil para comparar estados de transición. Teniendo en cuenta estas consideraciones el diagrama de More O'Ferrall toma la forma siguiente:

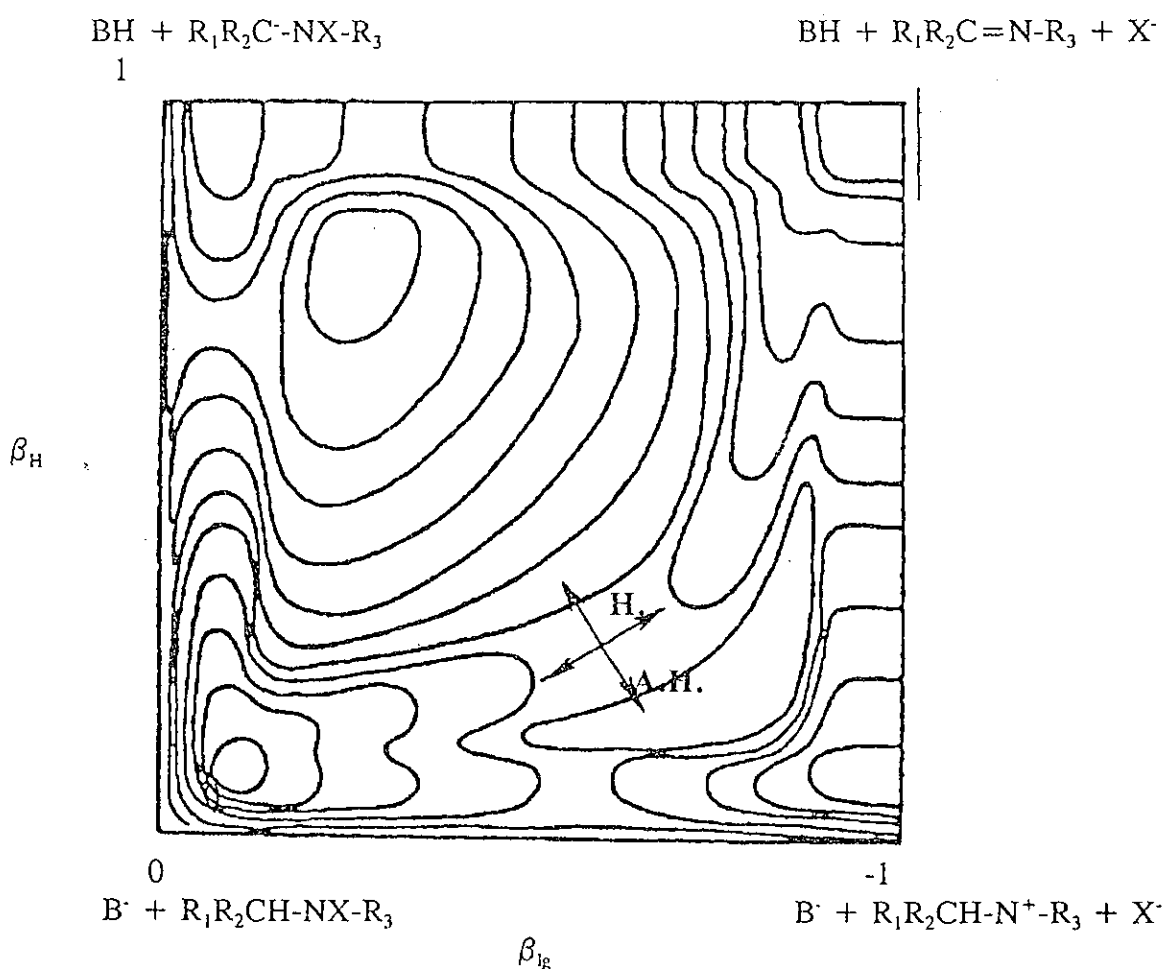


Figura 12. Diagrama de More O'Ferrall-Jencks, tomado de la referencia¹⁵⁷.

Los ejes del diagrama representan los parámetros que relacionan la estructura con la reactividad y que tienen su origen en las correlaciones de energía libre de Gibbs¹⁶⁰. Dichas correlaciones de energía libre, establecidas en el marco de la formulación termodinámica del estado de transición, establecen la relación de proporcionalidad entre la energía libre estándar de activación para un proceso dado y el cambio de energía libre estándar de la relación global:

$$\delta \Delta G^{\ominus*} = \varphi \cdot \delta \Delta G^{\ominus}$$

Dependiendo del proceso que tenga lugar sobre el centro de reacción φ toma la forma siguiente:

*.-Parámetro de Brønsted β_H : establecido por Brønsted y Pedersen¹⁶¹ de forma empírica para las reacciones sujetas a catálisis básica, sobre la base de las representaciones del logaritmo de la constante de velocidad de las reacciones frente al pK_a de la base. En relación con las reacciones de eliminación, representadas esquemáticamente en la figura 8 este parámetro se considera una medida de la transferencia protónica entre el protón unido al carbono β y la base. Se define como:

$$k_B = G_B \cdot K_B^{\beta}$$

*.-Parámetro de Hammett¹⁶² ρ : establecido de forma empírica por Hammett en reacciones sobre compuestos aromáticos, para los cuales determinó una relación lineal entre el logaritmo de la constante de velocidad y un parámetro definido sobre la base del efecto de un sustituyente (S) dado sobre la constante de acidez del ácido benzoico en agua. En relación a las reacciones de eliminación este parámetro se considera una medida de la densidad de carga electrónica debido al efecto de sustituyentes aromáticos R sobre el átomo de carbono β o el átomo de nitrógeno β . Se define como:

$$\log\left(\frac{k_S}{k_0}\right) = \rho \cdot \sigma_S$$

*.-Parámetro β_{lg} ^{163,195}: de manera similar a como se definieron los anteriores parámetros, puede definirse este sobre la base de la linealidad encontrada al representar el logaritmo de la constante de velocidad para una reacción de eliminación con diferentes grupos salientes (X) frente al pK_a correspondiente de dichos grupos salientes. Este parámetro representa el grado de ruptura del enlace entre el átomo de nitrógeno y el grupos saliente en el estado de transición. Se define como:

$$\beta_{lg} = \frac{\log k}{pK_{a(lg)}}$$

Los cambios en los parámetros que correlacionan la estructura con la reactividad determinados experimentalmente se interpretan, tal como se representa en la figura 12, mediante movimientos de la posición del estado de transición sobre la superficie de reacción en las direcciones paralela y perpendicular a la coordenada de reacción. La magnitud de esos movimientos o desplazamiento sobre la superficie de energía depende de las curvaturas de las superficies de energía paralelas y perpendiculares a la coordenada de reacción y de su dirección, la cual determina, a su vez, las contribuciones relativas de los cambios de energía paralelos y perpendiculares a la misma, cuando un sustituyente cambia la energía de uno de los extremos del diagrama de la figura 12. Cualquier cambio de la posición del estado de transición puede ser interpretado como el resultado de dos componentes. Una componente que provoca movimientos paralelos a la coordenada de reacción debido a que cuando un sustituyente aumenta la energía de una estructura dada respecto de los reactivos o productos representados en el diagrama de la figura 12, hace que el estado de transición de la reacción tienda a parecerse a dicha estructura. Este movimiento sobre la superficie de energía se denomina efecto Hammond¹⁶⁴ y se representa en dicha figura por la flecha marcada como H. La otra, que provoca movimientos perpendiculares respecto a la coordenada de reacción, se interpreta sobre la base de que si un sustituyente rebaja la energía de una estructura del estado de transición respecto de las esquinas correspondientes a la formación neta de un carbanión o de un ión nitrenio representadas en el diagrama de la figura 12, hace que tal estado de transición tienda a parecerse a dicha estructura desplazándose hacia la esquina correspondiente. Este movimiento se denomina efecto anti-Hammond¹⁵⁷ y se representa en dicha figura por la flecha marcada como A.H.

Los movimientos paralelos y perpendiculares se interpretan como perturbaciones en la inmediata vecindad del estado de transición. Como dichos movimientos sobre el diagrama dependen de la dirección de la coordenada de reacción y de las curvaturas en la superficie

del punto silla, tales curvaturas pueden calcularse a partir de los cambios observados experimentalmente sobre los parámetros que relacionan la estructura con la reactividad mediante unos coeficientes que fueron definidos por Jencks (*loc. cit.*). Los coeficientes directos de interacción son una medida de las interacciones entre los sustituyentes y las especies que toman parte en la reacción sobre un centro de reacción determinado, tal como:

$$P_x = \frac{\delta \beta_H}{-\delta pK_a}$$

que relaciona el efecto del cambio en la magnitud de la ruptura del enlace C_β-H (β_H) con el cambio del pK_a de la base catalizadora.

Por otra parte, los coeficientes cruzados de interacción son aquellos que dan cuenta de las perturbaciones provocadas sobre el estado de transición de un determinado centro de reacción sobre otro centro de reacción, debido al efecto de cambios estructurales o en las condiciones experimentales de reacción, tales como:

$$P_{xy} = \frac{\delta \beta_H}{-\delta pK_{lg}}$$

que mide el efecto de la modificación del grupo saliente sobre la ruptura del enlace C_β-H. Recientes ejemplos de la interpretación mecanicista teórica de los coeficientes directos y cruzados pueden encontrarse en los estudios llevados a cabo por Lee^{165,166,167}.

Es importante subrayar que los datos experimentales que caracterizan las propiedades de la superficie de reacción en términos de las correlaciones de energía libre, sólo son válidos en la proximidad del estado de transición. Por eso, si se comparan reacciones con importantes cambios en las estructuras de las moléculas, en los sustituyentes o en las condiciones de reacción, el modelo pierde validez. De hecho, la principal objeción al modelo More O'Ferrall-Jencks es que supone que la forma del punto silla permanece constante frente a los cambios y modificaciones sobre el substrato o sobre las condiciones

experimentales, de manera que, estados de transición de diferentes estructuras se comportan de la misma forma o dicho de otro modo, se comportan como pertenecientes al mismo tipo de estado de transición. Si eso se cumple, los cambios en la estructura en el complejo activado pueden ser descritos mediante las segundas derivadas coeficientes de interacción tales como p_x y p_{xy} . Jencks (*loc. cit.*) establece que la comprobación experimental de que se cumple esta condición puede ser obtenida en función de la tercera derivada de los parámetros de estructura-reactividad. Si la tercera derivada es igual a cero, es indicativo de que la curvatura del punto silla no cambia sustancialmente para los estados de transición de las reacciones estudiadas. Si por el contrario si es significativa, indica que la curvatura en las proximidades del punto silla es importante y que los estados de transición de las reacciones estudiadas son apreciablemente distintos entre si.

Orientación de las reacciones de eliminación

En muchos sistemas orgánicos que atraviesan una reacción de eliminación, el átomo de carbono o de nitrógeno en posición α además de estar unido al grupo saliente se encuentra doblemente sustituido, de manera que cada uno de dichos substituyentes poseen protones en posición β capaces originar la formación de un doble enlace. Ya en el siglo pasado se formularon dos reglas relacionando las reacciones de eliminación y la orientación de los dobles enlaces formados. La eliminación según Hoffmann¹⁶⁸ era seguida cuando se formaba el doble enlace respecto al átomo de carbono β menos sustituido y la eliminación según Saytzeff¹⁶⁹ originaba el doble enlace respecto al átomo de carbono β más sustituido. Estas situaciones se representan en el siguiente esquema:

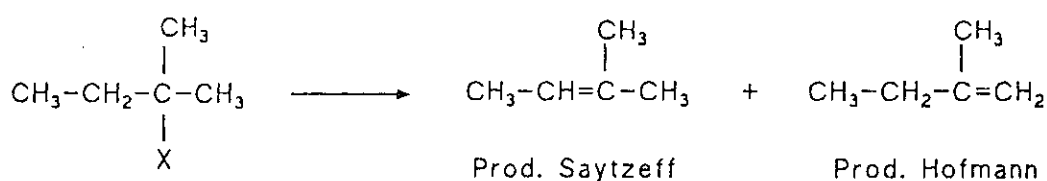


Figura 13. Esquema correspondiente a la orientación de los productos de reacción de una reacción de eliminación con formación de una olefina, tomado de la referencia ⁴⁹.

Actualmente se interpreta que la eliminación según Saytzeff proporciona la olefina o la imina más estable termodinámicamente, mientras que la eliminación según Hoffmann la menos estable. La orientación de las eliminaciones depende en gran medida de las características de los sustituyentes en las posiciones α y β , del grupo saliente, de la base y del disolvente. En sistemas acíclicos que transcurren a través de una reacción tipo E2, cuyos grupos salientes no están cargados (es decir, que posteriormente salen de la molécula con una carga neta negativa), tienden a seguir la eliminación según Saytzeff. Sin embargo cuando se trata de grupos salientes cargados, tales como las sales de amonio y sulfonio, se demuestra una marcada preferencia por la orientación Hoffmann. Todas las eliminaciones unimoleculares presentan gran tendencia a dar el doble enlace más estable, según la eliminación de Saytzeff.

La influencia de los sustituyentes alquílicos sobre la orientación de las reacciones bimoleculares determina la velocidad de la eliminación. Dicha influencia corresponde fundamentalmente a los efectos polares y estéricos de dichos sustituyentes, dividiéndose los efectos polares en inductivos, conjugativos. Para una reacción E2 tipo carbaniónico, como el representado en la figura 10, el estado de transición estará favorecido por sustituyentes retiradores de carga sobre el átomo de carbono en posición β . Para una reacción E2 tipo nitrenio, el estado de transición estará favorecido por sustituyentes dadores de carga sobre el átomo de nitrógeno en la posición α . Por tanto, en ausencia de los efectos de la base, del disolvente y del grupo saliente, el estado de transición de una reacción concertada tenderá a adquirir carácter nitrenio o carbaniónico en función de la estabilización de los sustituyentes sobre los centros de reacción.

Cockerill (*loc. cit.*) mantiene que la estabilización termodinámica de la reacción de eliminación en función de los sustituyentes alquílicos se entiende en base a dos efectos. Uno relacionado con la cesión de carga por un efecto inductivo y cuyo efecto estabilizador para diversos sustituyentes alifáticos crece en el orden siguiente $\text{Me} < \text{Et} < \text{i-Pro} < \text{t-But}$. El otro efecto, hiperconjugativo, es debido a la cesión de carga por los enlaces C-H adyacentes al centro olefínico o imínico¹⁷⁰ y cuyo efecto estabilizador decrece en función de los siguientes sustituyentes alquílicos $\text{Me} > \text{Et} > \text{i-Pro} > \text{t-But}$. Cuando en una reacción de eliminación concertada predomina el carácter nitrenio del estado de transición, los efectos polares de los sustituyentes actúan favoreciendo la reacción y tienden a disminuir la energía del complejo activado estabilizándolo. El efecto inductivo de los sustituyentes tiende a ceder carga sobre la heterólisis del enlace C-X ó N-X y por otra parte, el efecto hiperconjugativo de los mismos tiende a estabilizar el doble enlace en desarrollo. Sin embargo, si una reacción de eliminación concertada transcurre a través de un intermedio con un mayor carácter carbaniónico, el efecto hiperconjugativo de las cadenas alquílicas sobre el carbono en la posición β es favorable, pero el efecto inductivo hace decrecer la acidez del protón sobre dicho átomo tendiendo a desfavorecer la reacción y a aumentar la energía del estado de transición. Además de los factores polares apuntados hay otros, tales como los requerimientos estéricos de los sustituyentes alquílicos, que pueden impedir la aproximación de la base al protón en C_β desfavoreciendo la reacción.

Si bien la orientación según Saytzeff parece quedar explicada en cuanto a que es la más favorecida termodinámicamente, no parece tan clara la explicación de que ciertas reacciones tiendan a reaccionar según la orientación Hofmann. Varios autores han intentado razonar este hecho. Hughes e Ingold¹³² sostienen que la orientación según Hoffmann se debe al hecho de que la acidez del grupo C_β-H decrece con grupos alquílicos dadores de carga, favoreciéndose la eliminación a través de otro sustituyente que posea un átomo de carbono en posición β menos sustituido, para el cual el protón es más ácido, lo que se cumple cuando se trata de reacciones sobre substratos cuyos grupos salientes están cargados. Una segunda explicación se debe a Bunnett¹⁷¹ quien establece que un grupo saliente cargado positivamente tiende a originar un intermedio carbaniónico para el cual hay una importante ruptura del enlace C-H en la etapa determinante, por lo tanto, una mayor sustitución disminuye la acidez del protón en β y favorece la eliminación por el átomo de carbono menos sustituido. Por otro lado, un grupo saliente neutro tiende a favorecer la formación de un intermedio tipo nitrenio o carbonio que tenderá a originar la olefina más estable termodinámicamente. Una tercera explicación se debe a Brown¹⁷² quien sostiene que para una reacción de eliminación E2, los grupos salientes cargados son a menudo bastante mayores que los neutros, de manera que cuanto menos sustituida esté la posición en β más fácil será la abstracción del protón.

2.11. Reacciones de eliminación con formación de iminas.

Como se indicó al principio del informe bibliográfico, las reacciones de descomposición de N-haloaminas son reacciones de eliminación con formación de iminas. La revisión bibliográfica de estas reacciones es el objeto de este apartado. Primeramente se describirán de forma resumida las principales características fisicoquímicas de estos compuestos.

Una interesante y extensa recopilación de los estudios efectuados acerca de las propiedades fisicoquímicas de estas especies fue llevado a cabo por Layer en 1963¹⁷³. Las iminas se caracterizan fundamentalmente por la presencia del doble enlace C=N. La distancia media de enlace obtenida a partir de los espectros Raman de diversas iminas es de 1,24 Å, algo más larga que la distancia del enlace C=O de 1,215 Å y más corta que la del enlace C=C que es de 1,34 Å. El radio covalente para el N= es de 0,575 Å y para el C= es de 0,665 Å⁽¹⁷⁴⁾. El momento dipolar del enlace N=C es de 1.4 D para las iminas alifáticas, menor que el de las cetonas de 2,5 D. La energía de enlace de 132 kcal según Palmer¹⁷⁵. El método sintético más común de preparación de las iminas es por reacción de aldehídos y cetonas con aminas, reacción descubierta por Schiff¹⁷⁶ en 1864

y que a menudo recibe su nombre. Otra forma de obtener iminas es a partir de las reacciones de halogenación de aminas. Las iminas son compuestos inestables que en disolución acuosa se hidrolizan muy rápidamente dando los correspondientes aldehídos y cetonas¹⁷⁷. La presencia en la disolución de un aldehído reactivo capaz de combinarse con la amina liberada ayuda a desplazar el equilibrio de hidrólisis hacia la formación de productos. En síntesis orgánica con el objeto de obtener aldehídos y cetonas, puede utilizarse la presencia de formaldehído para favorecer la hidrólisis de las iminas, de las oximas y de las arilhidrazonas¹⁷⁸. El mecanismo propuesto en la bibliografía^{179,180} para explicar como transcurre la hidrólisis de las iminas, consiste en una adición de agua al carbono del doble enlace seguida de una posterior eliminación del nitrógeno con sus substituyentes. Jencks¹⁵⁶ interpretó que la reacción transcurre a través de una carbinolamina con deshidratación catalizada por ácidos, siendo la deshidratación la etapa limitante de la reacción. Sin embargo en un trabajo de Reeves¹⁸¹ se indica la posibilidad de la formación de un intermedio capaz de evolucionar a través de una vía catalizada por ácidos y por otra no catalizada.

En cuanto a las reacciones de eliminación que conducen a la formación de iminas subrayar nuevamente su similitud con las reacciones de formación de olefinas a partir de las reacciones de α,β -eliminación, catalizadas por base. De hecho, éstas fueron las primeras reacciones de eliminación estudiadas, siendo Hughes e Ingold durante los años 40 quienes comenzaron los estudios mecanicistas. De manera similar han sido estudiadas las eliminaciones favorecidas por bases a partir de sustratos vinílicos. Sin embargo, a excepción de los estudios de las adiciones entre grupos carbonilos y bases de Schiff, las reacciones de formación de enlaces múltiples entre un átomo de carbono y heteroátomos tales como: N, O y S, han sido tradicionalmente mucho menos estudiadas.

A principios de la década de los sesenta se tenían conocimientos a nivel sintético y preparativo de las reacciones que conducían a la formación de enlaces C=N, por ejemplo, se conocía que las aminas sustituidas en el nitrógeno por halógenos o grupos tosilatos (haloaminas, N-tosiloxiderivados) evolucionaban fácilmente a iminas²⁵. Pero de hecho los primeros estudios mecanicistas fueron realizados por Braumann y Hill¹⁸² en 1969 sobre las N,N-difluoralquilaminas en disolución acuosa de diglimes, observando que el agua era suficientemente básica para originar la eliminación. Sin embargo, en dicho trabajo solamente se aportaban datos acerca de la reactividad de los sustratos, así como de los parámetros de activación, pero sin analizar el mecanismo de la reacción. No fue hasta bien entrada la década de los setenta cuando comenzaron los estudios que permitieran caracterizar la posible naturaleza de los estados transición.

Los primeros que abordaron estos estudios fueron Oae y Sakuri¹⁸³ en 1976 quienes investigaron la formación de iminas a partir de N-benzoiloxidibencilaminas y bases débiles en dimetilsulfóxido. Encontraron que el efecto de los sustituyentes X = H, p-CH₃, p-Cl, eran pequeños pero distinguibles y determinaron un importante efecto isotópico primario de deuterio sobre C_β cuando la base era el ión Cl⁻. En opinión de los autores, estos hechos reflejaban que tanto el enlace entre el átomo de nitrógeno y el grupo saliente, como el enlace entre el átomo de carbono en posición β y el átomo de hidrógeno, participaban en la reacción, con lo que se trataba de un mecanismo de reacción correspondiente a una eliminación concertada.

Posteriormente fueron Bartsch y Cho¹⁸⁴ quienes en 1979 estudiaron la eliminación con formación de iminas de N-clorobencilmetilaminas favorecidas por alcóxidos, comparándolas con otras reacciones homólogas de eliminación con formación de alquenos¹⁸⁵. Los autores encontraron que la velocidad de descomposición de los sustratos nitrogenados era mucho más rápida que la de los correspondientes sustratos precursores de la formación de alquenos. Esta mayor facilidad para la formación de un enlace múltiple carbono-heteroátomo comparada con carbono-carbono fue atribuida a la menor estabilidad entre el enlace heteroátomo-grupo saliente, a la mayor fuerza del enlace múltiple resultante y a la mayor acidez del hidrógeno en C_β.

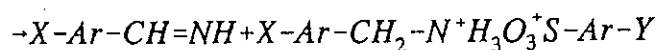
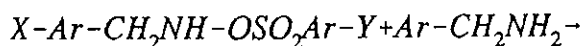
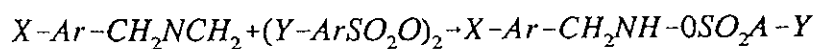
Las evidencias cinéticas obtenidas para dichas eliminaciones estudiadas por Bartsch y Cho para la N-clorobencilmetilamina favorecida por los alcóxidos MeONa/MeOH y t-ButOK/ButOH que respondían a un mecanismo bimolecular presentando orden uno respecto a la base y uno respecto a la amina. El mecanismo (E1cB)_{rev} parecía descartable en base al sustancial efecto isotópico de deuterio, k_H/k_D = 6 para el sistema MeONa/MeOH y 6,5 para el t-ButOK/t-ButOH y eran consistentes con los encontrados previamente para sistemas similares por Oae y Sakuri¹⁸⁶ y por Hoffman y Cadena¹⁸⁷ para la reacción de eliminación a partir de Ar-CH₂-NH-OSO₂-C₆H₄-(p-NO₂) en THF/acetato de etilo/agua. Tales valores indicaban una considerable ruptura del enlace C_β-H y, por lo tanto, un estado de transición con moderado carácter carbaniónico. En cuanto a la diferencia entre los mecanismos E2 y (E1cB)_{irr} se podía establecer sobre la base del efecto del grupo saliente k_{Cl} / k_{Br} que presentaba valores que oscilaban entre 11,9 y 10,8. Las evidencias obtenidas a partir del efecto isotópico y de la influencia del grupo saliente apuntaban hacia un mecanismo concertado.

El análisis de productos dio altos rendimientos de la imina formada respecto al carbono más sustituido, lo que establecía la existencia de regioselectividad en la eliminación y estaba de acuerdo con los resultados obtenidos en la reacción de eliminación inducida por alcóxidos para los 2-halo-1-fenilpropanos y, además, sugería un estado de transición con un doble enlace desarrollado. La velocidad de la reacción de eliminación

sobre el nitrógeno resultaba 1000 veces más rápida que sobre el carbono. Por otra parte, las entropías de activación respecto a los alquenos mostraban valores similares cuando se usaban combinaciones similares de base-disolvente, lo que en opinión de los autores parecía indicar la evidencia de que ambas reacciones transcurrieran a través de un mecanismo común. La elevada diferencia de velocidad podía interpretarse sobre la base de los factores entálpicos (relacionados con la energía de ruptura y formación de enlaces).

Las reacciones de las N-clorobencilmetilaminas en ambos alcóxidos mostraban resultados similares. Los parámetros de Hammett ρ (correlación con σ) eran +1,52 para MeONa/MeOH y +1,68 para t-ButOK/t-ButOH indicando un moderado carácter carbaniónico del carbono β en el estado de transición, valores de la misma magnitud que para la eliminación favorecida por alcóxidos a partir de los bromuros de 1-fenil-2-propilo¹⁸⁴. También los valores del efecto isotópico permanecían inalterados al variar la proporción base/disolvente, tanto para el MeOH/MeONa como para el t-ButOK/t-ButOH. Por otra parte, el efecto del grupo saliente k_{Cl} / k_{Br} era muy parecido para ambos alcóxidos. Estos datos sugerían para Bartsch y Cho un estado de transición para las N-clorobencilmetilaminas con una apreciable escisión del enlace $C_{\beta}-H$ y N_{α} -halógeno, un significativo carácter de doble enlace y un moderado carácter carbaniónico, lo que correspondía a un mecanismo concertado E2 tipo no central.

El primer estudio sistemático de la naturaleza del estado de transición de las reacciones con formación de iminas lo realizaron Hoffman y Belfoure¹⁸⁸ en 1979. Analizaron la reacción de las peróxidos de arilsulfonilo con bencilaminas en THF/acetato de etilo/agua. En la reacción se formaba un aducto O-sulfonilhidroxilamina, seguido por una eliminación bimolecular del grupo (-OSO₂Ar) lenta favorecida por bases para formar la imina:



En un trabajo previo demostraban que a partir de esas reacciones se obtenía la imina con gran rendimiento¹⁸⁹, de manera que la cinética seguida correspondía a la formación de la imina. En las experiencias se varió la naturaleza de los sustituyentes:

X=H ,p-CH₃ ,m-CH₃ ,p-Cl ,m-Cl ,m-CF₃

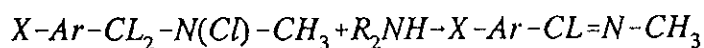
Y=p-NO₂, m-CF₃ ,p-Br ,H ,m-NO₂

En todos los casos encontraron orden uno respecto a la amina y al aducto. Los valores obtenidos para el parámetro de Hammett ρ para el carbono bencílico variaban entre dos extremos, +0,57 para el grupo Y=p-NO₂ y +0,84 para el Y=H creciendo a medida que el grupo saliente era peor. Estos valores comparados con las eliminaciones inducidas por bases con formación de estirenos ($\rho = 2,0 - 2,5$)¹⁹⁰ o comparados con los que encontraron anteriormente Bartsch y Cho (*loc. cit.*) para la formación de iminas a partir de cloramínas ($\rho = 1,6$) eran más bajos y mostraban poca variación en función del sustituyente bencílico.

El efecto isotópico primario variaba entre k_H/k_D 4,2 y 5,0 creciendo a medida que el protón se hacía más ácido por la estabilización de sustituyentes retiradores de carga sobre el C _{β} . Los valores obtenidos eran, sin embargo, algo más bajos que los encontrados en la reacción de eliminación con formación de olefinas y en la reacción de eliminación con formación de iminas a partir de cloramínas, indicando que en el estado de transición había una moderada transferencia del protón a la base.

El desarrollo de carga sobre el grupo saliente para X=H, variando Y con los grupos anteriormente citados, presentaba un valor del parámetro de Hammett de $\rho = 1,36$ que resultaba alto comparado con otras eliminaciones e indicaba un importante desarrollo de carga en el estado de transición, de manera que la salida del grupo estaba apreciablemente adelantada respecto a la transferencia protónica. Todas las evidencias anteriores sugerían un estado de transición concertado que Hoffmann y Belfoure caracterizaban como asimétrico. El enlace nitrógeno grupo saliente estaba bastante roto mientras que la abstracción del protón C _{β} -H era comparativamente menor. En opinión de los autores el grupo saliente no llegaba a desarrollar una carga neta, lo que implicaba que la formación del enlace π estaba bastante adelantada. El carácter asimétrico era establecido sobre la base de los cambios de enlace ya que la pérdida del grupo saliente estaba más avanzada que la abstracción del protón. En el espectro de estados de transición para reacciones bimoleculares se calificaría como reacciones E2 tipo E1. Sin embargo, con las evidencias obtenidas no podían establecer en concreto la posición del estado de transición en un diagrama More O'Ferrall-Jencks similar al presentado en la figura 12 sino únicamente intuirlo cualitativamente en algún punto situados entre la coordenada diagonal y la esquina correspondiente a E1.

En 1986 Bartsch, Cho y Namgong¹⁹¹ retomaron los estudios sobre las reacciones de eliminación con formación de iminas de las N-clorobencilmetilaminas, centrando su investigación sobre el efecto de las bases sobre el estado de transición cuando se trataba de aminas secundarias en acetonitrilo. Las reacciones mostraban orden dos, de manera que se descartaban todos los mecanismos excepto los bimoleculares. Dicho orden de reacción sugería un mecanismo bimolecular que respondía a la ecuación:



siendo X = H, p-CH₃O, m-Br, M-NO₂, P-NO₂ y L = H, D.

Como bases utilizaron: piperidina, Et₂NH, Bu₂NH, (i-But)₂NH, PhCH₂NHCH₃.

Los valores del efecto isotópico primario de deuterio y la influencia del grupo saliente descartaban un mecanismo E1cB. La comparación de los parámetros experimentales determinados para estas reacciones con las que estudiaron previamente en 1979 (*loc. cit.*) sobre los mismos sustratos catalizados por MeONa/MeOH, se recogen resumidas en la siguiente tabla:

Parámetro	MeOH/MeONa	Bu ₂ NH/acetonitrilo
pK _a	18,3	18,3
ρ	1,58	0,96
k _H / k _D	6,4	8,8 (β _H = 0,41)
k _{Cl} / k _{Br}	15,8	24,1 (β _{lg} = -0,41)
ΔH [‡] kcal/mol	14,2	7,6
ΔS [‡] ue	-19,9	-45,1
ΔG [‡] kcal/mol	20,1	21,0

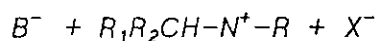
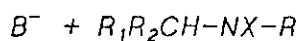
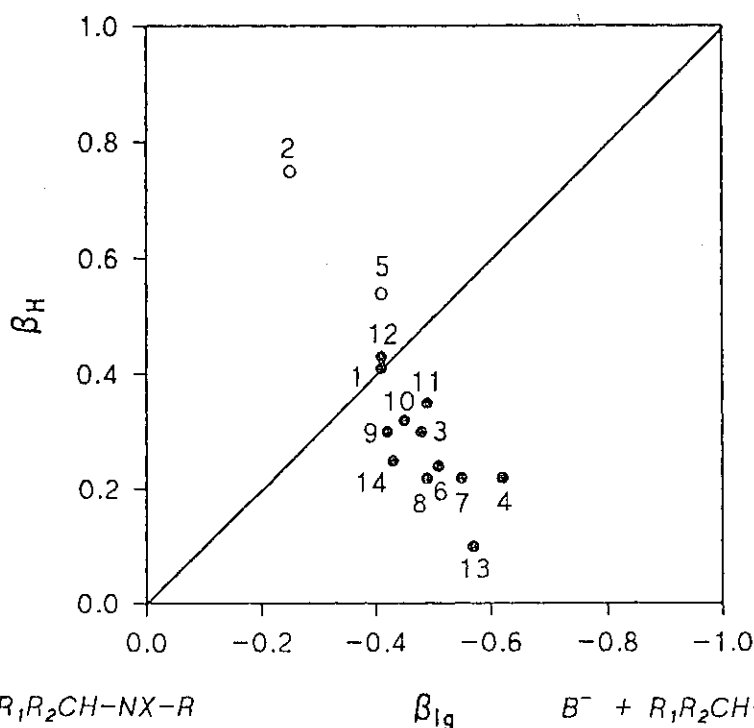
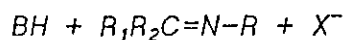
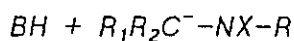


Figura 14. Representación de los estados de transición de diversas reacciones de eliminación sobre un diagrama More O'Ferrall-Jencks.

Los puntos corresponden a las reacciones de eliminación de los siguientes substratos:

1(●).- N-Cl-bencilmetilamina. Referencia¹⁹⁰.

2(○).- 2-feniletilarensulfonatos en dimetilformamida. Referencia¹⁹².

3(●).- N-Cl-bencilamina. Referencia¹⁹³.

4(●).- N-Cl-hexilamina. Referencia¹⁹³.

5(○).- 2-feniletilarensulfonatos en t-butóxido. Referencia¹⁸⁹.

6(●).- N-(arilsulfoxi)hexilamina en tetrahidrofurano/acetato de etilo/agua. Referencia¹⁹⁵.

7(●).-N-(arilsulfoxi)metilbutilamina en tetrahidrofurano / acetato de etilo / agua. Referencia¹⁹⁵.

8(●).-N-(arilsulfoxi)trifluorpropilamina en tetrahidrofurano / acetato de etilo / agua. Referencia¹⁹⁵.

9(●).-N-(arilsulfoxi)bencilamina en tetrahidrofurano / acetato de etilo / agua. Referencia¹⁹⁵.

10(●).-N-(arilsulfoxi) p-metilbencilamina en tetrahidrofurano / acetato de etilo / agua. Referencia¹⁹⁵.

11(●).-N-(arilsulfoxi) m-trifluormetilbencilamina en tetrahidrofurano / acetato de etilo / agua. Referencia¹⁹⁵.

12(●).-N-(arilsulfoxi) p-nitrobencilamina en tetrahidrofurano / acetato de etilo / agua. Referencia¹⁹⁵.

13(●).-N-(arilsulfoxi)bencilamina en tetrahidrofurano / acetato de etilo / agua. Referencia¹⁹⁵.

14(●).-N-(arilsulfoxi)metilbencilamina en metóxido sódico / metanol. Referencia¹⁹³.

En la última tabla se observa que el parámetro de Hammett es menor para las eliminaciones catalizadas por $\text{Bu}_2\text{NH}/\text{acetonitrilo}$, indicando menor densidad de carga sobre el carbono bencílico. En cuanto al efecto isotópico, el valor para las reacciones estudiadas en acetonitrilo varía con las distintas bases, desde 6,6 para la piperidina hasta el expuesto en la tabla de 8,8. Según los autores, este alto valor sugería una transferencia protónica importante en el estado de transición, coincidente con un valor obtenido para el parámetro de Brønsted de $\beta_{\text{H}} = 0,41$. Para un efecto isotópico total de 6,4 obtenido en MeONa/MeOH , los autores estimaban una transferencia correspondiente a $\beta_{\text{H}} = 0,38$ razonablemente similar para ambos sistemas.

A partir del valor de la relación $k_{\text{Br}} / k_{\text{Cl}} = 24,1$ y sobre la base de los valores de pK_a de HCl y HBr en acetonitrilo se obtenía el valor de $\beta_{\text{lg}} = -0,41$, lo que indicaba una moderada ruptura del enlace N-Cl en el estado de transición. El resultado correspondiente a una entropía más negativa en $\text{Bu}_2\text{NH}/\text{acetonitrilo}$ podía ser atribuida parcialmente a una mayor formación de enlace π en el estado de transición. En cuanto a las diferencias encontradas para la entalpía de activación, dado que la energía de un enlace $\text{C}=\text{N}$ es aproximadamente 75 kcal/mol mayor que el correspondiente enlace simple $\text{C}-\text{N}$ y que la energía de disociación del enlace N-Cl es aproximadamente unas 60 kcal/mol¹⁹⁴, la entalpía de activación debía decrecer si la magnitud ruptura del enlace $\text{C}_{\beta}-\text{H}$ fuera similar o mayor que la formación del enlace π . Los bajos valores obtenidos de ρ apoyaban la idea de que comparativamente se desarrollaba menos carga en $\text{Bu}_2\text{NH}/\text{acetonitrilo}$, o lo

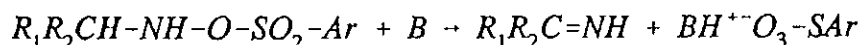
que es lo mismo, menos carácter carbaniónico sobre la base de la suposición de que la mayoría de la densidad de carga sobre el carbono bencílico ya habría sido transferida entre el carbono y el nitrógeno para formar el doble enlace, disminuyendo por tanto el valor de ΔH^\ddagger .

El cambio de la naturaleza del estado de transición con el sistema base/disolvente era lógicamente atribuido a un efecto del disolvente debido a que tanto el carbanión como el ión cloruro no podían estar estabilizados por el disolvente acetonitrilo al tratarse de un disolvente aprótico, mientras que si podían estarlo en un disolvente prótico como el MeOH. Esto obligaba al estado de transición que se formaba en el primer disolvente a una mayor dispersión de carga con lo que se volvía más simétrico. Esta mayor simetría implicaba una menor densidad de carga sobre C_β y una mayor ruptura C-N respecto al intermedio con más carácter carbaniónico desarrollado en MeOH.

Por primera vez para una reacción de eliminación con formación de iminas se disponía de datos de β_H y β_{lg} que localizaban en concreto el estado de transición en un diagrama de More O'Ferrall-Jencks. Esa posición se representa por el punto 1 del diagrama de la figura 14 y se encuentra ligeramente desplazada hacia los reactivos desde el centro de la coordenada de reacción y hacia E1, siendo muy diferente de la correspondiente al estado de transición para la reacción con formación de olefinas a partir de $ArCH_2CH_2X$, representada en dicha figura por el punto 2, que se encuentra desplazada hacia la esquina carbaniónica. Dado que las basicidades de ArO^- y de R_2NH y la capacidad de solvatación del acetonitrilo y DMF son similares, la diferencia entre ambos sistemas estaba en la diferencia en los desarrollos de carga en los centros reactivos en el estado de transición.

En 1986 Hoffmann y Shankweiler¹⁹⁵ publicaron un trabajo en el que incluían medidas de los parámetros de Brønsted para sistemas similares a los estudiados por Bartsch, Namgong y Cho pero cambiando el grupo saliente halógeno por grupos arensulfonatos. La utilización de tales grupos como grupos salientes parecía muy apropiada porque la sustitución arílica conducía a cambios estructurales mínimos sobre el grupo saliente, de manera que las series de reacciones que se estudiaran responderían a estados de transición muy similares, condición fundamental para ser interpretados en conjunto y poder situarlos como un punto singular en los diagramas de More O'Ferrall-Jencks.

Efectuaron el estudio de dos sustratos, la 2-hexilamina y otro aromático y la bencilamina. Para ambas aminas el grupo saliente era un arilsulfonato. La reacción se representa como:



siendo (a) $R_1 = C_6H_5$ y $R_2 = H$ y siendo (b) $R_1 = C_4H_9$ y $R_2 = CH_3$.

Como bases utilizaron: N-acetilpiperacina, morfolina, tetrahidroquinona, tetrahidroisoquinolina, piperidina, y pirrolidina. En cuanto a la ruptura $C_\beta-H$ encontraron para la bencilamina el parámetro de Brönsted era $\beta_H=0,30$ mientras que para la hexilamina era $\beta_H=0,22$. Para el grupo saliente variando los sustituyentes sobre el grupo arilsulfonato encontraron para la bencilamina la influencia del grupo saliente proporcionaba un valor de $\beta_{lg}^{Mc} = 0,48$ mientras que para la hexilamina $\beta_{lg}^{Mc} = 0,62$. Estos datos indicaban que para el sustituyente dador de carga por efecto inductivo sobre el C_β , la 2-hexilamina, el estado de transición se desplazaba hacia el carácter E1, mientras que el grupo arílico favorecía un estado más concertado. Estos resultados los compararon con los correspondientes a las reacciones de eliminación de olefinas en los feniletilarensulfonatos¹⁹⁶ sustituidos sobre el fenilo, para los que se obtenían valores de β_{lg}^{Mc} de 0,41 para p-CH₃, 0,36 para H y 0,31 para Cl, de nuevo se observaba que β_{lg}^{Mc} decrecía a medida que el sustituyente presentaba más tendencia a retirar carga. Al no disponer del valor de β_H para los sustratos arensulfonatos, usaron el correspondiente para al bromuro de feniletilo, $\beta_H = 0,54$.

En el diagrama More O'Ferrall-Jencks de la figura 14 las posiciones de los sustratos que originaban iminas ecorresponden a los puntos 3 y 4 con lo que se encuentran en la zona comprendida entre la diagonal y la esquina correspondiente a la formación neta de un ión nitrenio, estando la bencilamina situada más cerca de la diagonal central que la hexilamina, o lo que es lo mismo, mostraba un carácter E2 más sincrónico. Por su parte, los sustratos homólogos que originaban olefinas, representados en la figura 14 por el punto 5, están situados en la zona comprendida entre la diagonal y la esquina correspondiente a la formación neta de un carbanión. Esto indicaba que para un mismo grupo saliente las distintas posiciones sobre el diagrama More O'Ferrall-Jencks dependían por una parte de la naturaleza del doble enlace en desarrollo, siendo el doble enlace carbono-carbono manifiestamente diferente a al doble enlace entre carbono-nitrógeno y por otra del efecto de los sustituyentes sobre al C_β contiguo al átomo de N o C unido al grupo saliente.

En 1988, Hoffmann y Shankweiler¹⁹⁷ volvieron a ampliar este tipo de estudios con grupos salientes arenosulfonatos en un trabajo en el que determinaron las características de los estados de transición y las posiciones en un diagrama More O'Ferrall-Jencks de siete aminas con distinta sustitución sobre el C_β y 5 grupos arenosulfonatos unidos al nitrógeno con distinta sustitución sobre el anillo aromático. Como bases utilizaron: pirrolidina, piperidina, tetrahidroioquinona, morfolina y N-acetilpiperidina y se efectuaron en una mezcla de THF acuoso/acetato de etilo.

Las posiciones sobre el diagrama More O'Ferrall-Jencks se muestran en la figura 14 por los puntos 6 al 12 e indican que todos los sustratos estudiados estaban situados en la zona comprendida entre la diagonal y la esquina correspondiente a la formación neta de un ión nitrenio, mostrando por tanto una clara naturaleza E2 con un carácter E1 variable, dependiendo de la estructura de la molécula de la forma que a continuación se detalla. El grupo de sustratos con sustituyentes alquílicos sobre C_β , representados por los puntos 6, 7 y 8, correspondían a estados de transición muy similares donde la ruptura del enlace N-grupo saliente arenosulfonato era el efecto más sobresaliente, con valores de grado de ruptura entre un 49-55 %, mientras que para la abstracción del protón se obtenían grados de ruptura sensiblemente inferiores, entre el 22-24 %. El hecho de que los resultados para los distintos sustituyentes fueran muy similares parecía indicar que el efecto inductivo sobre C_β no jugaba un papel importante en las propiedades del estado de transición. La introducción de uno, dos grupos alquílicos o de un grupo que favoreciera la retirada de carga sobre el átomo de carbono en posición β , como el trifluormetilo, no hacía variar la posición del complejo activado en el diagrama More O'Ferrall-Jencks.

La introducción de grupos aromáticos como sustituyentes en C_β desplazan los estados de transición del dicho diagrama en la dirección perpendicular a la coordenada diagonal y hacia la esquina E1cB, tal y como se muestra en los puntos 10 y 11 de la figura 14. Crecía, pues, la abstracción del protón en el complejo activado a un 30-35 %, valores mayores que para los sustituyentes alquílicos y por otra parte la pérdida del grupo saliente estaba menos avanzada (42-49%) que para el caso anterior. De nuevo todas las posiciones sobre el diagrama More O'Ferrall-Jencks obtenidas para los tres sustratos aromáticos estudiados eran indistinguibles, lo que volvía a indicar la independencia del efecto inductivo sobre C_β .

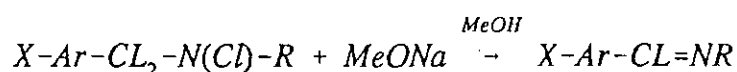
Sin embargo, la introducción de un grupo p-nitrofenilo sobre el anillo aromático unido al C_β sí que modificaba el estado de transición, como se observa por la posición del punto 12, convirtiéndolo casi en sincrónico con una abstracción del protón del 43% y una ruptura del grupo saliente de 41%. La estabilización por resonancia con el grupo arílico de la carga negativa en desarrollo sobre el C_β era responsable de este efecto.

Sobre la base de estos resultados, se deducía que la naturaleza de la sustitución sobre el C_β afectaba tanto a la abstracción del protón como a la ruptura de enlace N-grupo saliente, pero los efectos inductivos de las cadenas laterales sobre C_β no parecían influir en las posiciones del estado de transición sobre el diagrama More O'Ferrall-Jencks, hecho que se interpretaba en relación a la naturaleza del complejo activado en el cual había poco desarrollo de carga sobre C_β como para que el efecto inductivo pudiera influir apreciablemente. Hoffmann y Shankweiler establecían que como norma general para este tipo de reacciones, aquellos sustratos cuyos enlaces N-grupo saliente fueran débiles o sustratos con grupos no conjugados unidos al C_β y con condiciones de reacción tales como bases débiles y/o disolventes polares capaces de estabilizar la carga negativa en desarrollo sobre el nitrógeno, esas reacciones de eliminación tendieran a transcurrir a través de mecanismos concertados con mayor o menor carácter E1, parecido al ión nitrenio. Por el contrario si sobre el C_β hubiera grupos conjugados que pudieran estabilizar la carga positiva en desarrollo, pobres grupos salientes y condiciones de reacción tales como bases fuertes y disolventes poco polares, favorecerían los estados de transición con mayor carácter concertado tipo sincrónico e incluso apuntaban la posibilidad de estados de transición con un cierto carácter E1cB tipo carbanión.

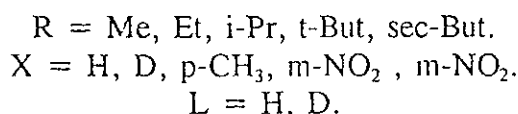
En 1987, Cho, Maeng, Yoon y Kim¹⁹⁸ continuaron el estudio de las eliminaciones realizado en 1986 por Bartsch y Cho sobre las N-clorobencilaminas ampliándolo a las N-clorobencilalquilaminas con el objeto de comprobar la existencia de efectos estéricos en las reacciones de eliminación. La existencia de efectos estéricos e inductivos por parte de los sustituyentes en las reacciones de eliminación con formación de olefinas había sido motivo de discusión desde los años cincuenta. Brevemente plantharemos el origen y estado de dicha controversia.

Brown¹⁹⁹ en 1956 estudió las reacciones con formación de olefinas para los sustratos del tipo: $R-CH_2-C(X)-Me_2$ y $R-CH_2-CH(X)-Me$, siendo el grupo saliente (X) igual a: Br, I, OTs, S^+-Me_2 , SO_2CH_3 , N^+Me_3 , concluyendo que los efectos estéricos de los grupos alquílicos eran los responsables de la velocidad y orientación en las reacciones E1 y E2. Posteriormente Ingold et al.²⁰⁰ propusieron que eran los efectos inductivos y electroméricos de los sustituyentes los que dominaban las reacciones de eliminación tipo E2 sobre los sustratos del tipo $R-CH_2-CH_2-X$ siendo el grupo saliente (X) igual a: S^+Me_2 y N^+Me_2 y que en este caso los efectos estéricos eran insignificantes, excepto cuando el grupo alquílico fuera muy grande. Posteriormente Charton^{201,202,203} examinó las reacciones de eliminación con formación de alquenos mediante las correlaciones de Taft modificadas y encontró buenas correlaciones entre la velocidad y los parámetros estéricos que él mismo definió. Pero determinó que si se incluían los efectos electrónicos de los sustituyentes alquílicos, no se encontraba correlación entre la estructura y la reactividad. Esto parecía refutar la conclusión de Ingold y apoyar la posición de Brown.

De los estudios de Charton se deducía que para investigar el efecto de los sustituyentes alquílicos sobre las reacciones E2 era necesario utilizar un sistema en el que los requerimientos estéricos pudieran ser variados sin afectar a los requerimientos electrónicos, lo que sería posible si se variaran los sustituyentes alquílicos sobre el átomo en posición α en lugar de en posición β como hicieron Ingold y Brown. En este sentido procedieron Cho, Maeng, Yoon y Kim. Las reacciones estudiadas por los autores respondían al siguiente esquema:



siendo :



Los resultados obtenidos se muestran resumidos en la siguiente tabla:

R	ρ (Hammett)	k_H / k_D	ΔH^\ddagger kcal/mol	ΔS^\ddagger ue
Me	1,58	6,4	14,2	-19,9
Et	1,52	5,1	14,9	-18,8
i-Pr	1,47	3,0	16,9	-16,2
t-But	1,36	2,8	20,7	-6,2

Se observaba que la velocidad de reacción decrecía sistemáticamente con el volumen de los sustituyentes, con lo que las representaciones de Charton (*loc. cit.*) presentaban una dependencia lineal. Suponiendo que dichos sustituyentes hacían variar poco las características del enlace N-Cl y del enlace C=N, las diferencias de velocidad parecían atribuibles únicamente al efecto estérico de los mismos, apoyando las conclusiones anteriores de Brown y de Charton. Habría dos posibilidades por las cuales el efecto estérico del grupo alquílico pudiera operar en esas reacciones. Una, sería que si procedieran vía estados de transición-anti, como se indica en la figura siguiente, un sustituyente más voluminoso podría impedir el acercamiento entre la base y el enlace C_β -H, de manera que estuviera menos roto y se desarrollara un menor carácter π en el estado de transición. De forma alternativa, la reacción podría proceder a través de un estado de transición parcialmente eclipsado, capaz de rebajar la interacción desestabilizante entre el grupo alquílico y la base.

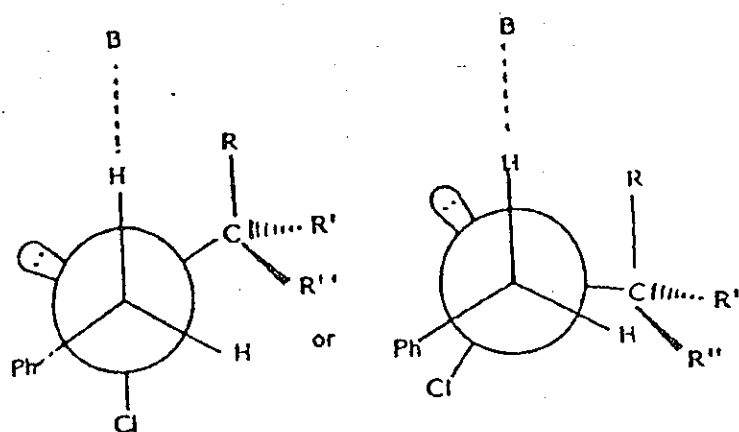


Figura 15. Proyecciones de Newman para la posición anti (izquierda) o eclipsada (derecha) de los estados de transición de las reacciones de eliminación, tomada de la referencia ¹⁹⁸.

Los autores determinaron que al aumentar el tamaño del sustituyente disminuía el parámetro de Hammett ρ lo que indicaba que disminuía el carácter carbaniónico, manteniéndose esa misma tendencia para el efecto isotópico. Esos resultados parecían apoyar un estado de transición en posición anti. En cuanto a la posibilidad parcialmente eclipsada, los valores del efecto isotópico debieran de ser constantes, ya que en opinión de los autores el cambio del grupo alquílico debía de afectar poco a la naturaleza de la transferencia protónica. Por otra parte, en cuanto al parámetro de Hammett ρ , debería crecer con grupos más voluminosos porque la posición eclipsada desfavorecería la formación del enlace π debido al menor solapamiento de los orbitales p entre el C y el N, de forma neta habría menos transferencia de carga entre ambos átomos, lo que aumentaría la carga sobre C_β y, por lo tanto, aumentaría los valores de ρ .

Era de esperar que ΔH^\ddagger tanto para la posición anti como para la eclipsada creciera al hacerlo el volumen de los sustituyentes, esto se debía a que para un sustituyente más voluminoso habría menos enlace base protón y, por lo tanto, menos formación de enlace π o dicho de otro modo, cuanto más voluminoso fuera el sustituyente más energía se requeriría para formar el enlace π debido a las repulsiones de van der Waals entre el enlace hidrógeno del carbono en posición β y la base y el átomo de nitrógeno y su sustituyente. En cuanto a la entropía de activación, para el estado de transición en posición anti, ΔS^\ddagger debería crecer con grupos más voluminosos porque habría menos asociación entre la base y el protón del átomo de carbono en posición β , pero para la posición parcialmente eclipsada la entropía de activación debería disminuir con grupos más voluminosos porque se requeriría una mayor reorganización del disolvente para solvatar el estado de transición.

En 1989 Cho²⁰⁴ repitió el mismo trabajo pero utilizó como bases la metilamina y la etilamina y como disolvente acetonitrilo. Los resultados obtenidos se muestran en las siguientes tablas:

Reacción de eliminación favorecida por MeNH₂ en Me-CN.

R	ρ (Hammett))	k_H / k_D	ΔH^\ddagger kcal/mol	ΔS^\ddagger ue
Me	0,83	7,6	6,8	-46,8
Et	0,77	6,6	7,2	-46,6
i-Pro	0,60	5,3	8,4	-43,0
t-But	0,41	3,2	10,7	-37,7

Reacción de eliminación favorecida por Et₂NH en Me-CN.

R	ρ (Hammett))	k_H / k_D	ΔH^\ddagger kcal/mol	ΔS^\ddagger ue
Me	0,92	7,8	7,4	-43,4
Et	0,86	4,1	7,9	-43,0
i-Pr	0,80	3,9	8,9	-40,9
t-But	0,41	1,6	11,8	-35,5

Al igual que en el anterior trabajo se observaba para ambas bases que a medida que el sustituyente era más voluminoso había cierta interacción entre la base y el sustituyente alquílico lo que disminuía los valores del efecto isotópico y de los parámetros de Hammett indicando menos desarrollo de carga negativa sobre el carbono bencílico C _{β} . Las entalpías de activación crecían con el tamaño del sustituyente porque en el estado de transición había menos transferencia protónica y menos formación de enlace π . En cuanto a la naturaleza de las bases, los valores de ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger indicaban que con una base más voluminosa como es la amina secundaria aparecía un cierto impedimento estérico.

En 1989 Bartsch y Cho²⁰⁵ estudiaron las reacciones de eliminación de N-halo-N-metilbencilaminas en MeONa/MeOH y t-ButOK/t-ButOH variando los sustituyentes sobre el átomo C_β. Como en todos los anteriores trabajos, observaron que las cinéticas se ajustaban a un orden dos lo que indicaba un mecanismo bimolecular que, sobre la base de los efectos isotópicos encontrados: 4,4 a 4,5 y de la influencia del grupo saliente: 7,9 a 28,8 descartaba los mecanismos (E1cB)_{rev} y (E1cB)_{irr}. Los resultados obtenidos indicaban que el carácter carbaniónico y la ruptura del enlace C_β-H crecía al variar el sustituyente en el orden: Me < H < Ph, mientras que la ruptura N-Cl lo hacía en sentido inverso. Razonaban estos cambios de una forma cualitativa sobre un diagrama More O'Ferrall-Jencks en relación a un estado de transición cuya posición era ya conocida y que correspondía a la bencilamina, concluyendo que para los tres sustituyentes los mecanismos eran tipo E2 centrales y que el sustrato con el grupo fenilo en C_β se desplazaba el estado de transición hacia el tipo E1cB mientras que el grupo metilo lo hacía hacia el tipo E1.

Finalmente en 1989 Hoffmann, Bartsch y Cho²⁰⁶ publican un último trabajo que sintetiza de todos los anteriores estudios que se han descrito. A modo de resumen establecen las siguientes conclusiones:

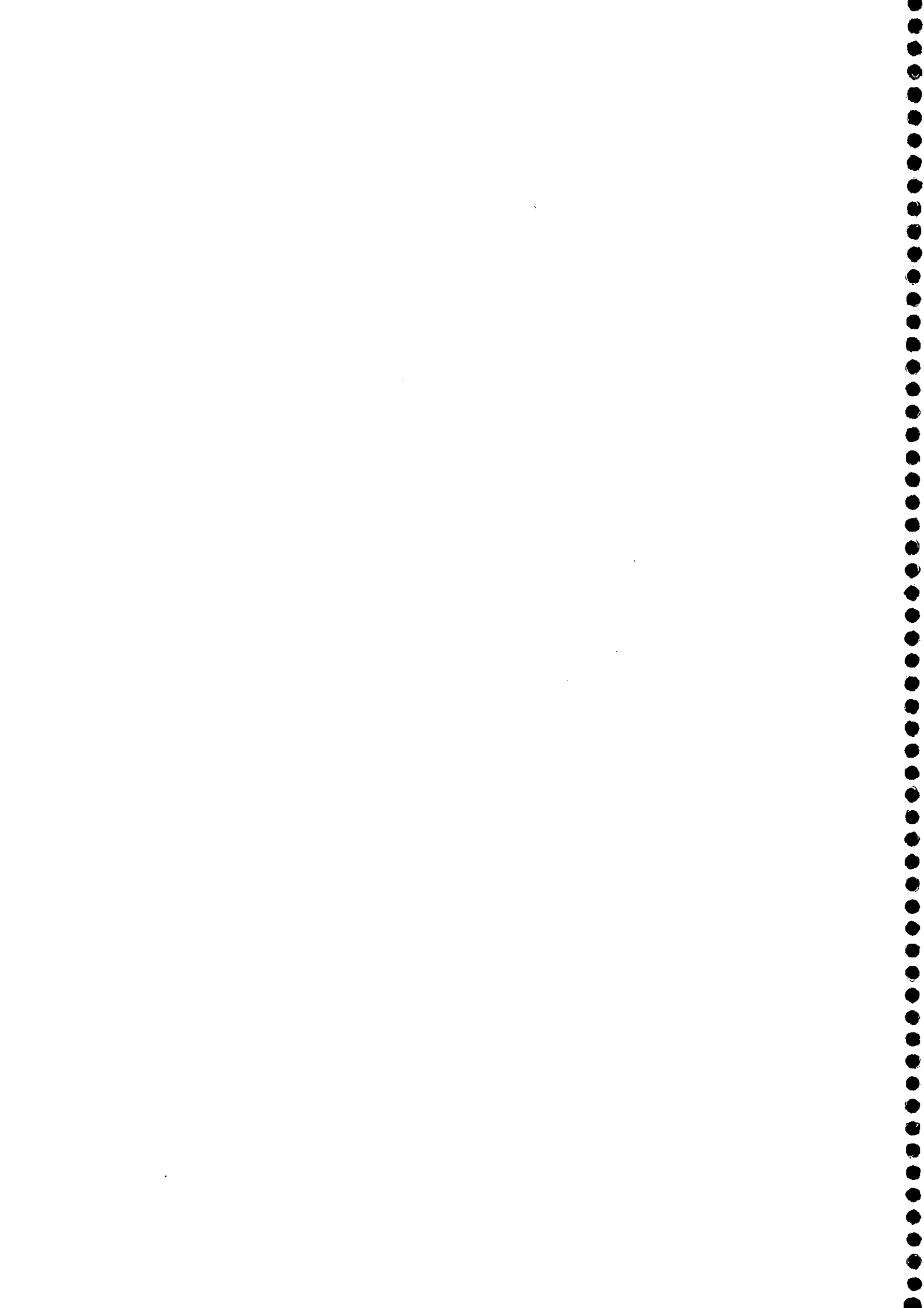
1.-Las N-cloro-N-metilbencilaminas reaccionan a través de un mecanismo E2 sobre la base de que: (a) son reacciones bimoleculares, (b) los parámetros de Hammett muestran que en el estado de transición la densidad electrónica crece en el C_β y (c) se observa un sustancial efecto isotópico primario de deuterio y un notable efecto del grupo saliente. Respecto a sus homólogas, las olefinas, las clorometilbencilaminas son mucho más rápidas, del orden de 10⁴ veces, efecto atribuible un valor significativamente menor de ΔH[‡], interpretado sobre la base de que el enlace N-Cl es 24 kcal/mol más débil que el enlace C-Cl y que el doble enlace resultante N=C es 10 kcal/mol más fuerte que el doble enlace C=C. Por otra parte, comparadas con las olefinas, las N-clorobencilaminas muestran valores menores del parámetro de Hammett lo que indica que en el estado de transición hay menos desarrollo de carga debido a que está adelantada la formación del enlace π. Todas estas evidencias indican que las N-clorobencilaminas tienen un carácter próximo a E2 central más alto que las olefinas que tienen marcado carácter E1cB.

2.-La variación de los sustituyentes sobre el nitrógeno modifica la naturaleza del estado de transición. El efecto estérico conduce a velocidades de reacción menores por interacción de dichos grupos con la base abstractora del protón en C_β. La eliminación se produce en posición anti, descartándose la posición parcialmente eclipsada.

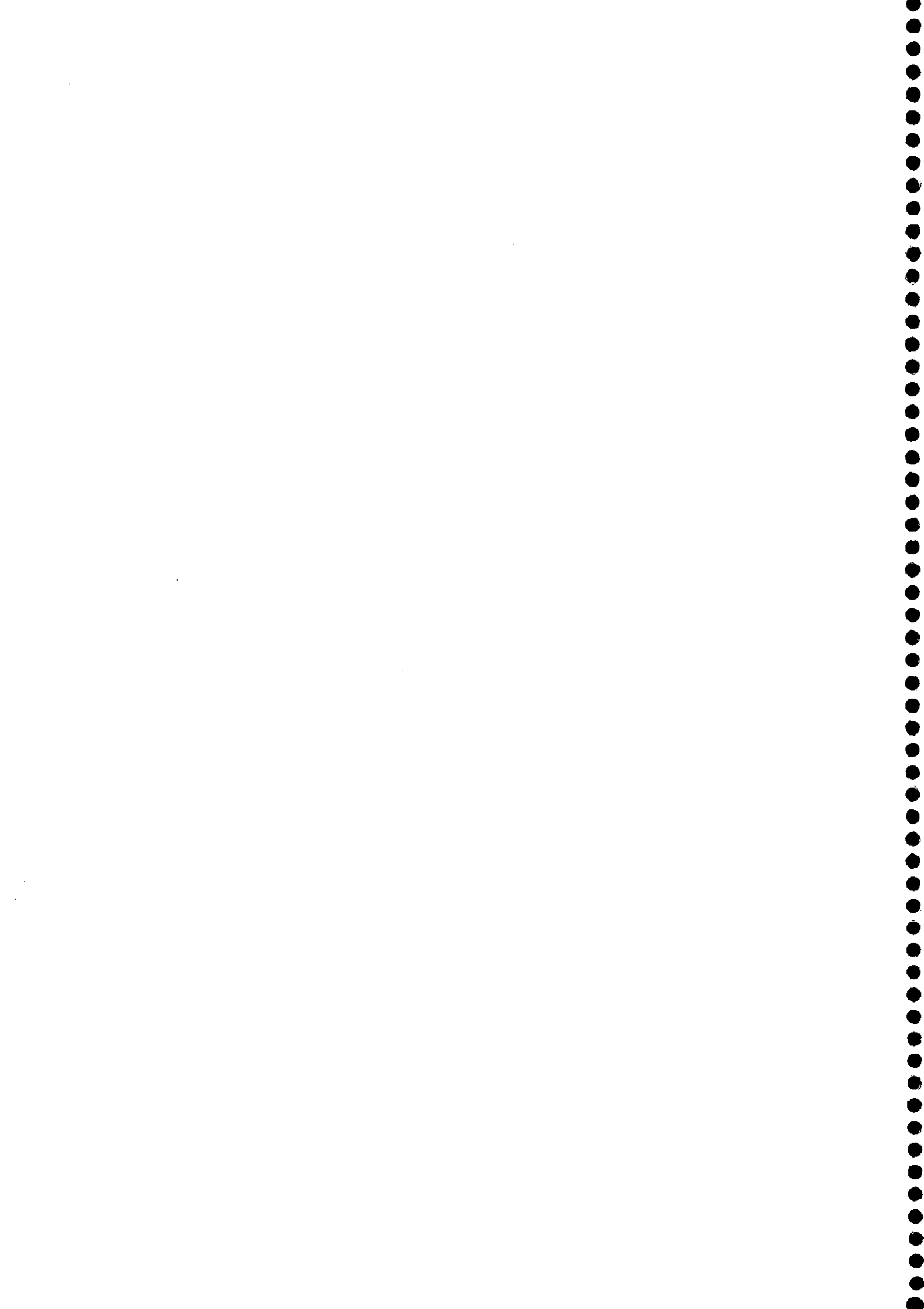
3.-El sistema base/disolvente es capaz de modificar el estado de transición.

4.-En cuanto al grupo saliente, la velocidad de reacción sigue el orden $\text{Cl} < \text{Br} < \text{arilsulfóxidos}$, mientras que en las reacciones con formación de alquenos, el Br y los arilsulfóxidos muestran velocidades similares, en las reacciones con formación de iminas, el enlace N-arensulfóxido es unas 30 kcal/mol menor que para el Br, originando una apreciable diferencia de velocidades. La sustitución sobre los grupos arilsulfóxidos originan cambios en los estados de transición de las reacciones, que van desde E2 central hasta E2 tipo E1.

5.-Los estados de transición permiten ser caracterizados sobre la base de los parámetros que relacionan la estructura con la reactividad.

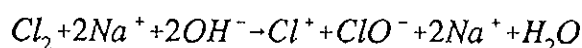


3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

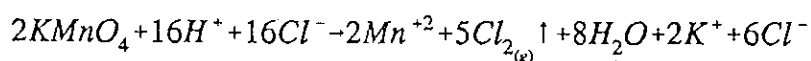


3.1.-Reactivos y preparación de las disoluciones

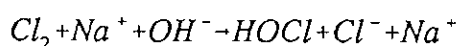
Preparación de las disoluciones de hipoclorito sódico: el hipoclorito sódico se obtenía haciendo pasar una corriente de gas cloro a través de una disolución de hidróxido sódico, de modo global, tenía lugar la siguiente reacción:



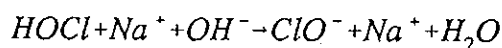
El hipoclorito se preparaba en una vitrina de gases, añadiendo gota a gota y lentamente ácido clorhídrico concentrado desde un embudo de presión compensada a un balón de dos bocas de fondo redondo en donde se encontraba el permanganato potásico. Aquí tiene lugar el proceso:



El balón estaba conectado por una de sus bocas a un frasco lavador que contenía una disolución de hidróxido sódico. En el frasco lavador tienen lugar las siguientes reacciones:



y



El cloro que no reaccionaba se conducía a través de una goma a un desagüe. La disolución alcalina de hipoclorito se guardaba en la nevera en un frasco color topacio, para evitar en lo posible la descomposición; esta disolución se renovaba cada cinco días.

Antes de efectuar una serie de experiencias se valoraba una alícuota de la disolución espectrofotométricamente según el procedimiento propuesto por Hussain, Trudell y Repta¹. Para ello se medía la absorción U.V. a una longitud de onda de 292 nm., determinándose la concentración a partir del coeficiente de absorptividad molar $\epsilon_{292} = 350 \pm 2$ a $\text{pH} > 12$.

La determinación del coeficiente de absorptividad molar se realizó valorando una disolución de hipoclorito sódico frente a tiosulfato sódico de concentración conocida², obteniendo así la concentración analítica de hipoclorito y a continuación midiendo la absorción de una serie de diluciones, de manera que se cubrió el intervalo de concentración de hipoclorito en la que habitualmente se trabajaba. La recta de calibrado determinada para el hipoclorito sódico se muestra en la gráfica siguiente:

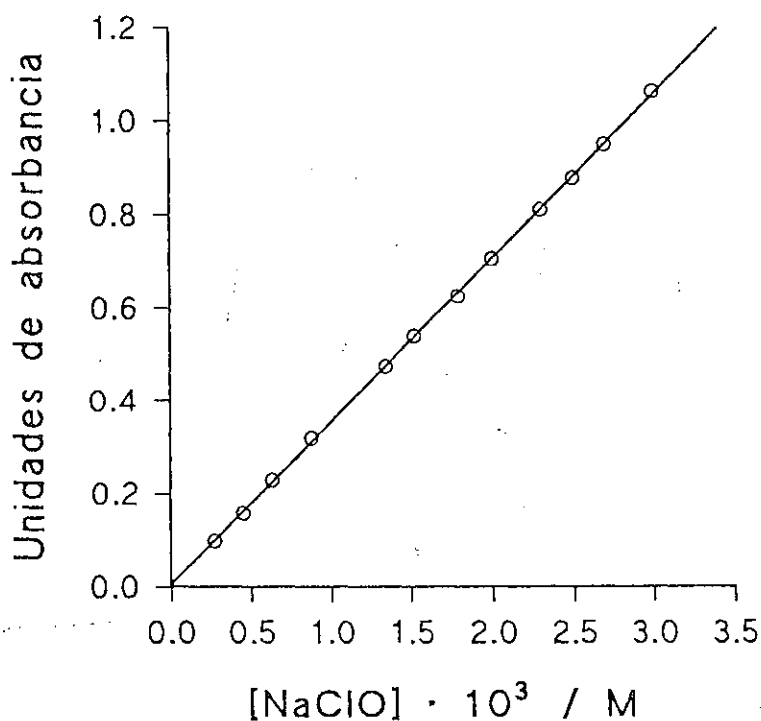


Figura 1. Ley de Lambert - Beer para el hipoclorito sódico, $\text{pH} = 12,5$.

El valor del coeficiente de absorptividad molar obtenido fue: $\epsilon_{292} = 350 \pm 2 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Disoluciones de hipobromito sódico: el hipobromito sódico se preparaba directamente diluyendo una porción de Bromo reactivo calidad analítica Merck en una disolución alcalina de hidróxido sódico. La disolución preparada se guardaba en la nevera en frasco de color topacio y se renovaba cada dos días. Al igual que el hipoclorito sódico, antes de cada serie de experiencias se diluía una alícuota de esta disolución alcalina y se valoraba espectrofotométricamente determinando la absorción U.V. a la longitud de onda de 330 nm. La concentración se obtenía a partir del coeficiente de extinción molar $\epsilon_{330} = 324 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (3).

Disoluciones de Aminas: para este trabajo se han usado las siguientes aminas secundarias:

- *.-Dimetilamina hidrocioruro (DEMETA):*SIGMA, ref.D-2772.*
- *.-Dimetil d_6 -amina hidrocioruro (DEMETADEUT):*ALDRICH, ref.27-946-3.*
- *.-Dietilamina (DETA):*SIGMA, ref.D-3131.*
- *.-Dipropilamina (DIPRO):*FLUKA, ref.43480.*
- *.-Diisopropilamina (DIISOPRO):*MERCK, ref.803646.*
- *.-Diisobutilamina (DIISOBU):*MERCK, ref.803223.*
- *.-N-Metiletilamina (MEETA):*ALDRICH, ref.29,114-5.*
- *.-N-Metilpropilamina (METPRO):*ALDRICH, ref.30,813-7.*
- *.-N-Metilisopropilamina (METISPRO):*ALDRICH, ref.35,937-8.*
- *.-3,3'-Iminodipropionitrilo (IMINO):*ALDRICH, ref.31,730-6.*

Previamente, antes de efectuar las experiencias, se determinó la riqueza de dichas aminas en cuanto al contenido en amina secundaria y el contenido de posibles aminas primarias y terciarias, así como el contenido en agua. Estas determinaciones se realizaron mediante valoración potenciométrica en un disolvente no acuoso mezcla de etilenglicol y alcohol isopropílico⁴ (en relación 1:1) frente a una disolución de ácido clorhídrico preparado en el mismo disolvente. Este sistema resultó muy útil porque, dado que las aminas son bases débiles, el punto final de la valoración se pone de manifiesto con mayor claridad que en un disolvente acuoso⁵. La determinación numérica del punto final de la valoración se efectuó analizando los datos experimentales de las potenciometrías mediante un programa escrito en BASIC que calculaba automáticamente el punto final por interpolación lineal en el cambio de signo de la segunda derivada de la curva obtenida⁶.

Para obtener la riqueza de las aminas, se efectuó la valoración del contenido total en amina. Posteriormente se determinó el contenido en aminas secundarias y terciarias, convirtiendo la posible amina primaria presente en una base de Schiff por reacción de ésta con aldehído salicílico y valorando potenciométricamente las aminas restantes. A continuación, se determinó el contenido en aminas terciarias, por conversión de la amina primaria y de la mayoritaria secundaria a amidas, mediante la reacción con anhídrido acético y posterior valoración potenciométrica frente a ácido clorhídrico. Una vez conocido el contenido en amina total, en amina primaria y en amina terciaria, la amina secundaria se determinó por diferencia. En todos los casos el contenido en aminas primarias y terciarias fue despreciable.

Dado que las aminas con las que se efectuó el trabajo eran muy higroscópicas, se determinó el contenido en agua. Esta determinación se efectuó mediante un valorador automático marca Metrom-Herisau sobre la base de la reacción de Karl-Fisher modificada, usando como disolvente metanol anhidro y ácido salicílico⁷. Finalmente, una vez conocidos estos parámetros, las disoluciones de las aminas se prepararon por pesada directa y posterior valoración de las mismas. Preparadas y determinadas las concentraciones, se conservaban en la nevera.

Disoluciones para el ajuste de la fuerza iónica: como electrólito de fondo se usó perclorato sódico o cloruro potásico, que se preparaban por pesada directa de los reactivos secos después de mantenerlos en un desecador cerrado a vacío hasta peso constante.

Disoluciones reguladoras: para cubrir el intervalo de trabajo entre pH 4 y 12 se usaron diferentes disoluciones reguladoras que se prepararon por pesada directa de los reactivos comerciales. Los reactivos usados fueron:

- *.-Acido acético, PROBUS, calidad p.a.
- *.-Acetato sódico, MERCK, calidad p.a.
- *.-Hidrógeno carbonato sódico, MERCK, calidad p.a.
- *.-Carbonato sódico, MERCK, calidad p.a.
- *.-Hidrógeno fosfato disódico, MERCK, calidad p.a.
- *.-Dihidrógeno fosfato potásico, MERCK, calidad p.a.
- *.-1,1,1,3,3,3,-hexafluorpropan-2-ol, MERCK, calidad p.a.
- *.-Trifluormetanol, MERCK, calidad p.a.
- *.-Hidróxido sódico, MERCK, calidad p.a.
- *.-Hidróxido potásico, MERCK, calidad p.a.

Reactivos restantes: el resto de los reactivos utilizados, como el NaOH, el HClO₄, el KOH, etc., fueron todos Merck calidad p.a.

3.2.-Instrumental utilizado

En el seguimiento espectrofotométrico de las reacciones de descomposición, se utilizaron dos espectrofotómetros ultravioleta-visible. Un equipo Beckman, Mod. DU-70 monohaz, equipado con un carro portacubetas termostatado con capacidad para seis cubetas; habitualmente se trabajaba con cinco cubetas y se usaba la posición de la sexta para registrar la línea base que posteriormente se restaba. El otro espectrofotómetro fue un "Diode Array Milton Roy 3000" equipado igualmente con un carro portacubetas. Los espectrofotómetros estaban conectados a sendos termostatos que permitían la regulación de la temperatura con una precisión de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$. Ambos aparatos disponían de software para la transformación de los datos obtenidos en ficheros compatibles con los distintos programas usados en los ajustes. Las cubetas utilizadas eran de cuarzo de forma prismática, 1 cm de camino óptico y 3,5 ml de capacidad. Para el análisis de productos se utilizó un espectrofotómetro de doble haz, Perkin-Elmer Mod. 124, así como un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard Mod. 5890 y un espectrógrafo de masas Hewlett-Packard Mod. 5970 B.

El seguimiento de las reacciones de formación se realizó en un espectrofotómetro de flujo detenido marca HI-TECH SCIENTIFIC modelo SF-61 equipado con un sistema de termostatación.

Las medidas de pH se efectuaron con un pH-metro Crison modelo 506 y un electrodo de vidrio M-7598 que permitía una exactitud de $\pm 0,02$ unidades de pH. Dado que el electrólito de fondo usado mayoritariamente en el trabajo cinético fue NaClO₄, para evitar la precipitación de perclorato potásico sobre el punto de unión líquida se usó NaCl en lugar de KCl como electrólito en el electrodo de referencia. El calibrado del electrodo para valores de pH en la zona ácida se efectuó mediante disoluciones reguladoras comerciales al efecto una de pH 7.0 ± 0.01 a 25°C a base de tampón fosfato y otra de pH 4.0 ± 0.01 a 25°C a base de tampón ftalato. El calibrado para valores de pH en la zona básica se efectuó con el mismo tampón de pH 7 y otro de pH 12.0 a 25°C a base de tampón glicina

3.3.-Estudio espectrográfico

Los espectros del cloro en sus diferentes formas en disolución acuosa se muestran en la siguiente figura:

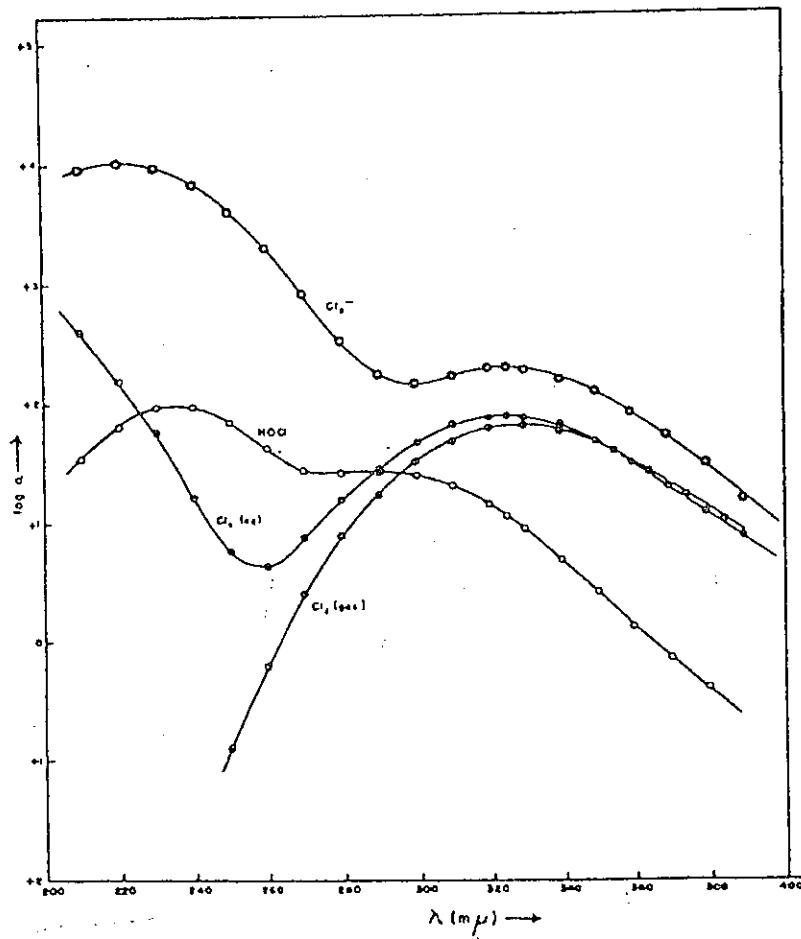


Figura 2. Espectros de absorción U.V. del cloro gas, cloro en disolución acuosa, ácido hipocloroso y Cl_3 , obtenidos por Zimmerman y Strong, tomados de la referencia⁸

Los espectros de absorción U.V. de los reactivos: disoluciones de amina, hipoclorito sódico e hipobromito sódico se presentan en la siguiente figura:

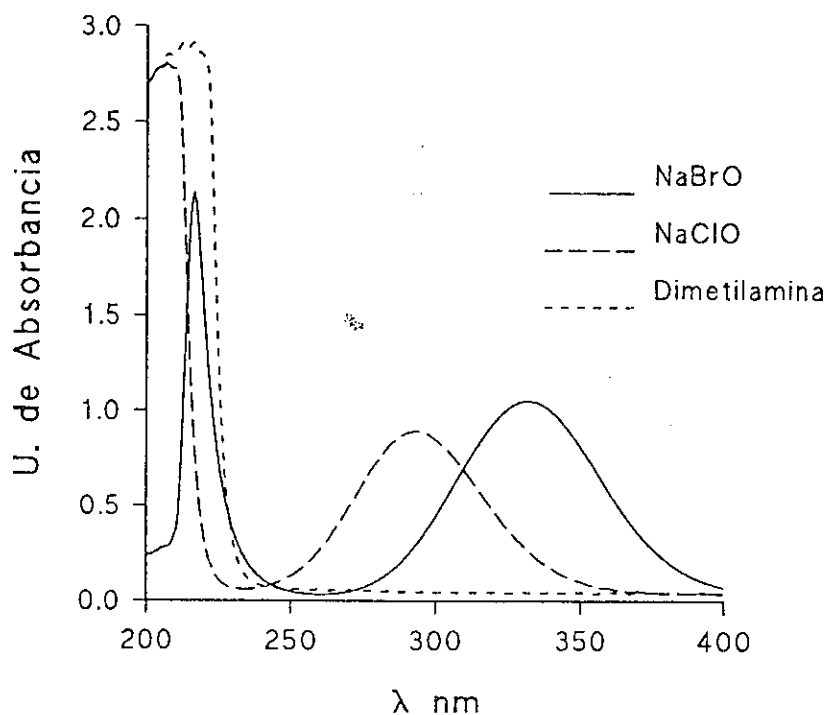


Figura 3. Espectros U.V. de absorción para :
 $[NaClO] = 2.9 \cdot 10^{-3} M$, $[NaBrO] = 3.6 \cdot 10^{-3} M$, $[DEMETA] = 0,01 M$.

Puede observarse que el máximo de absorción para el hipoclorito sódico está situado en torno a 292 nm. Como se indicó anteriormente, ésta es la longitud de onda usada para la determinación de la concentración de dicha especie, mediante medida espectrofotométrica. Por otra parte, el máximo de absorción para el hipobromito sódico se encuentra desplazado respecto al hipoclorito y se sitúa en torno a 330 nm. Los espectros de absorción para todas las aminas usadas son similares al presentado para la dimetilamina en la figura anterior y no presentan absorción significativa por encima de 240 nm.

Estudio espectrográfico de N-Cloraminas:

Los espectros de absorción para las N-cloraminas muestran un máximo a una longitud de onda en torno a 262 nm. Se ha comprobado que este máximo es independiente del valor del pH y permite el registro de variaciones de absorbancia apreciables. La aplicación de un método espectrofotométrico para el seguimiento de una reacción química sólo es posible si la aparición de un intermedio o producto o la desaparición de algún reactivo lleva asociado un cambio apreciable de absorbancia del sistema. A continuación se muestra el espectro de reacción para la descomposición de la N-clorodimetilamina.

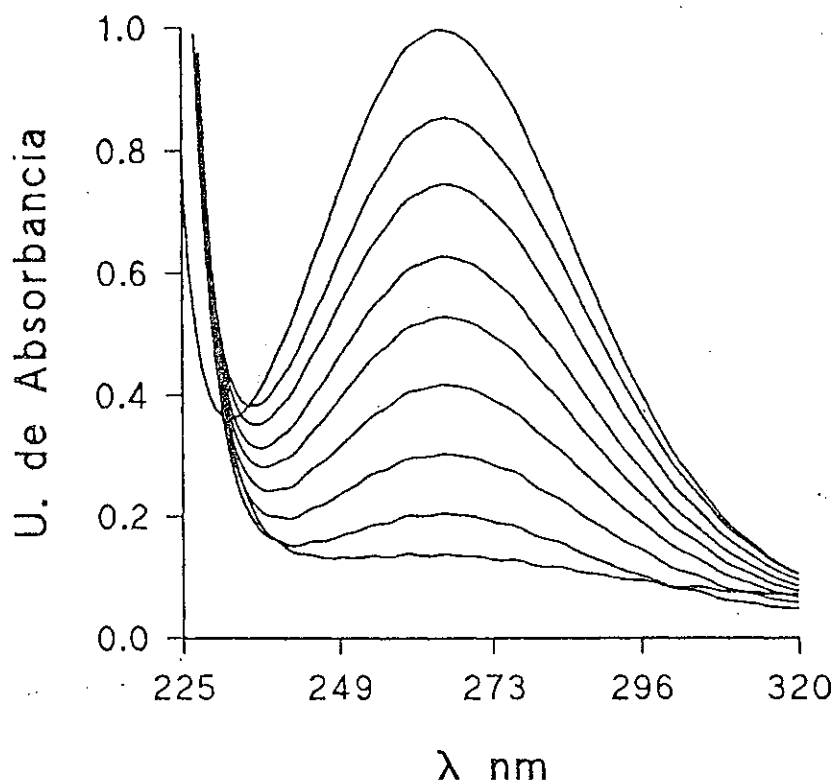


Figura 4. Disminución de la absorbancia en la reacción de descomposición de la N-Cl-DEMETA.
[N-Cl-DEMETA]= $2,8 \cdot 10^{-3}$ M, [NaOH]=2 M.
Tiempo: 1 espectro cada 10 minutos.

En la figura se observa como va disminuyendo la absorbancia con el tiempo a medida que desaparece la N-Cl-dimetilamina. Para todas las N-cloraminas estudiadas, la reacción de formación como la de descomposición, se ha seguido a 262 nm. Por otra parte la posición del máximo de absorción para estas especies está desplazado respecto al del hipoclorito, lo que permite comprobar que todo el hipoclorito reacciona con la amina para formar la correspondiente cloramina.

Determinación de los coeficientes de absorptividad molares para las N-cloraminas:

Se han determinado los coeficientes de absorptividad molar para las diversas N-cloraminas en todo el intervalo de pH en el que se ha efectuado el estudio cinético. Un ejemplo gráfico del cumplimiento de la ley de Lambert-Beer se presenta a continuación para la N-clorodimetilamina:

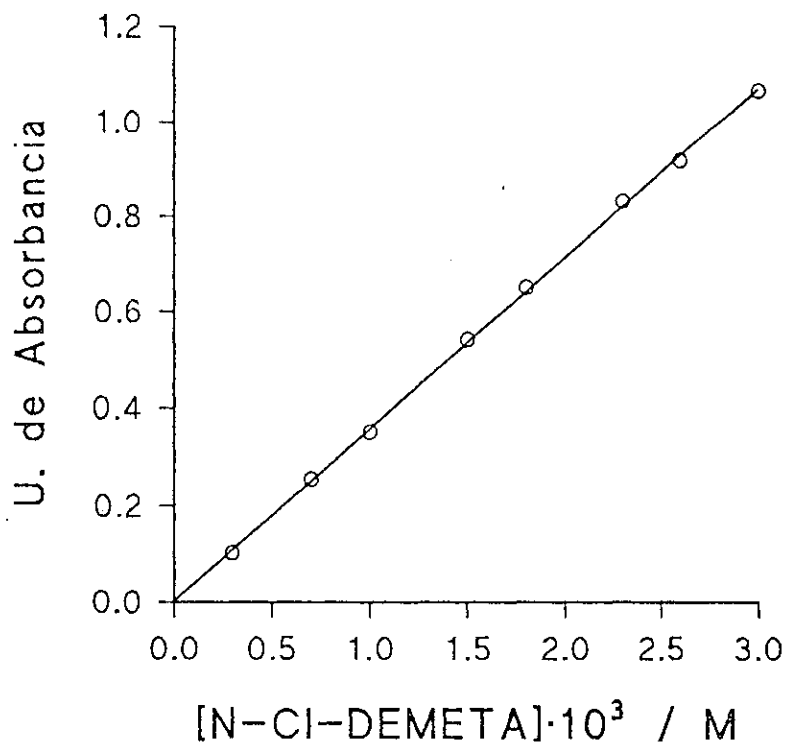


Figura 5. Ley de Lambert-Beer para la N-Cl-dimetilamina.
[NaOH] = 1,0 M.

A continuación se exponen los resultados obtenidos para de los coeficientes de absorptividad molar a λ_{262} en unidades $\epsilon_{262} / M^{-1}cm^{-1}$, para las distintas N-cloraminas en todo el intervalo de pH, que se estudia en la presente memoria:

<i>N-Cl-Dietilamina</i>		<i>N-Cl-Dimetilamina</i>	
[NaOH]=.1M	293±3	[NaOH]=2M	306±2
[NaOH]=0,5M	290±4	[NaOH]=1M	312±3
pH=12	294±2	pH=12	310±4
pH=10	295±3	pH=10	313±3
pH=7	289±3	pH=7	312±4
pH=4	292±4	pH=4	310±3
Valor medio=	$\epsilon_{262}=292\pm5$	Valor medio=	$\epsilon_{262}=311\pm5$

<i>N-Cl-Metiletilamina</i>		<i>N-Cl-Diisopropilamina</i>	
[NaOH]=2M	298±4	[NaOH]=2M	259±3
[NaOH]=1M	304±3	[NaOH]=1M	261±2
[NaOH]=0,1M	298±4	[NaOH]=0,1M	253±4
pH=12	297±3	pH=12	252±4
pH=10	301±2	pH=10	251±3
pH=7	302±2	pH=10	256±3
pH=4	304±4	pH=4	259±2
Valor medio=	$\epsilon_{262}=301\pm5$	Valor medio=	$\epsilon_{262}=256\pm5$

<i>N-Cl-Dipropilamina</i>		<i>N-Cl-Dimetilamina deuterada</i>	
[NaOH]=2M	289±4	[NaOH]=2M	342±3
[NaOH]=0,10M	291±5	[NaOH]=1M	346±2
pH=12	287±3		
Valor medio=	$\epsilon_{262}=289\pm6$	Valor medio=	$\epsilon_{262}=344\pm4$

Puede deducirse de los resultados anteriores que, dado que el coeficiente de absorción molar es independiente del pH, existe predominantemente un única especie en todo el intervalo de pH estudiado.

Como se verá mas adelante, para la utilización del método de análisis cinético por velocidades iniciales es preciso conocer, no sólo el coeficiente de absorción molar de las cloraminas, sino también el coeficiente de absorción molar de los productos de reacción. A este efecto se realizó un estudio similar al anteriormente expuesto. Los coeficientes de absorción molar residuales a tiempo infinito son:

Substrato:	$\epsilon_{262} / M^{-1}cm^{-1}$
N-Cl-Dimetilamina	43
N-Cl-Dietilamina	36
N-Cl-Metiletilamina	32
N-Cl-Dipropilamina	25
N-Cl-Diisopropilamina	24
N-Cl-Dimetilamina deuterada	38

Estudio espectrográfico de N-Bromaminas:

Las N-bromaminas presentan un máximo a una longitud de onda de 298 nm, sensiblemente desplazado respecto a las correspondientes N-cloraminas. A continuación se presenta un espectro de reacción para la descomposición de la N-bromodimetilamina:

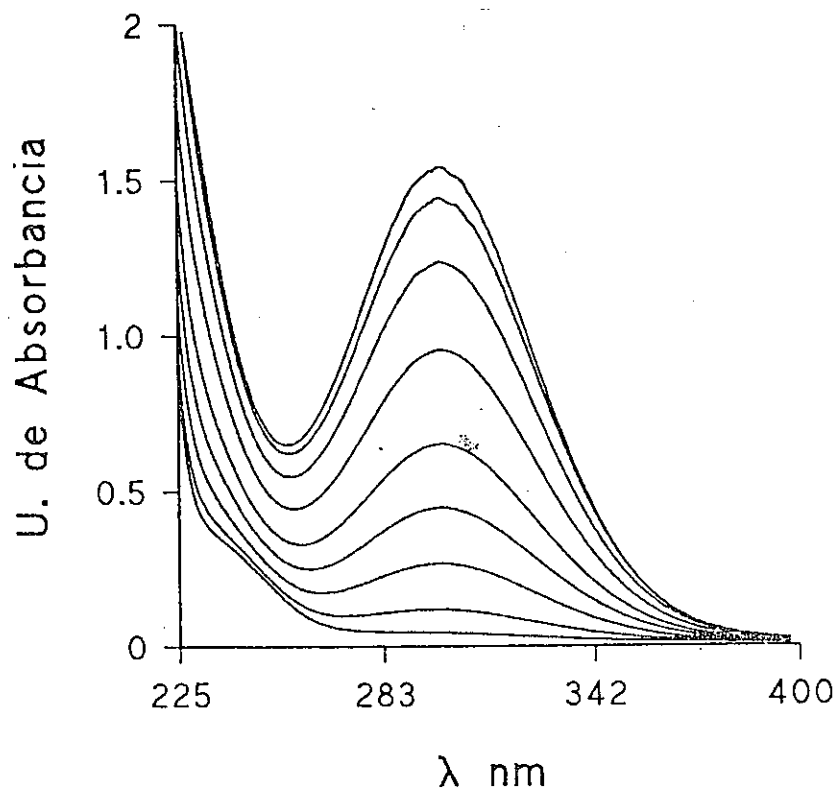


Figura 6. Disminución de la absorbancia en la reacción de descomposición de la N-Br-DEMETA.
[N-Br-DEMETA] = $4,5 \cdot 10^{-3}$ M, [NaOH] = 2 M.
Tiempo: 1 espectro cada 2 minutos.

3.4.-Preparación de las mezclas de reacción.

Reacciones de formación de N-haloaminas.

Dado que el equipo de mezcla del stopped-flow consta de dos jeringas, la distribución de reactivos en cada una de ellas era la siguiente. En una se añadía el sustrato a clorar, la amina, el electrolito de fondo y la disolución reguladora y, en la otra la disolución de hipoclorito de concentración conocida. Además del agente clorante, esta jeringa contenía el electrolito de fondo y la disolución reguladora. Las reacciones se llevaron a cabo de manera que las concentraciones de la disolución reguladora y del electrolito de fondo fueran iguales en ambas jeringas.

Ajustada la longitud de onda U.V. a 262 nm y efectuado el calibrado inicial del aparato se procedía, mediante un dispositivo neumático accionado por aire comprimido, al disparo de las jeringas que empujaban el contenido hacia la cámara de mezcla a través de la cual se registraba la variación de absorbancia. De esta forma se pueden alcanzar tiempos de mezclado extremadamente cortos. Dado que el sistema de mezcla mantenía la igualdad de volúmenes de reactivos procedentes de cada jeringa, la concentración resultante de N-cloramina era justamente la mitad de la inicial de ácido hipocloroso y de amina. Una vez completada la reacción se procedía a la comprobación del pH de la disolución resultante.

Reacciones de descomposición de N-haloaminas.

Puesto que la velocidad de reacción de formación de estas especies depende marcadamente del pH, las condiciones elegidas para generar una N-haloamina fueron aquellas que más favorecieran la reacción entre el agente halogenante y la amina. En los estudios previos se comprobó que cuando el agente halogenante era el ácido hipocloroso esto se cumplía a un valor de pH en torno a 9; por su parte, si el agente halogenante era el ácido hipobromoso, la máxima velocidad de formación de una N-bromamina se alcanzaba cuando el valor de pH era próximo a 11.

Una alícuota del ácido hipocloroso generado según el procedimiento expuesto en el apartado 1 se llevaba hasta un valor de pH igual 9 mediante la adición de ácido perclórico. En estas condiciones se garantizaba que la cloración de las aminas se efectuara rápidamente por el hipoclorito.

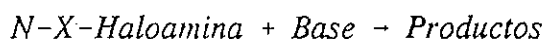
En las cubetas del espectrofotómetro se añadía la amina, el electrolito de fondo, el agua necesaria y se homogeneizaba. La cubeta se introducía en el aparato y se termostataba durante un tiempo suficiente. En el baño termostático se termostataban a su vez, las disoluciones de ácido hipohaloso y de la base o tampón correspondiente. Alcanzada la temperatura deseada se procedía a añadir el agente halogenante, rápidamente se homogeneizaba con objeto de evitar la posible formación de N,N-dicloramina debida a un exceso local de la especie halogenante. Con la agitación también se favorecía la reacción rápida de intercambio del halógeno entre centros nitrogenados, de manera que al comenzar el seguimiento cinético quedara un mínima cantidad de N,N-dicloramina^{9,10,11}. El último reactivo añadido era la base o la disolución reguladora. Nuevamente se homogeneizaba y se procedía al registro espectrofotométrico de la reacción.

Los estudios previos realizados demostraron que el orden de adición de los reactivos influye en la absorbancia inicial de la reacción. De hecho, a valores de pH menores o iguales a 5, si se añadía la disolución reguladora antes que el hipoclorito la absorbancia inicial disminuía y en algunos casos no podía seguirse la reacción al no observarse cambio de absorbancia¹². Una vez finalizado el seguimiento cinético se medía el valor del pH de la mezcla de reacción resultante.

3.5.-Métodos cinéticos

Como se ha apuntado anteriormente, el registro cinético de las reacciones, tanto para la formación de N-cloraminas como para su descomposición, se ha efectuado por seguimiento espectrofotométrico de la variación de la banda N-Cl o N-Br con el tiempo. La determinación de las constantes de velocidad se realizó, bien por el método de integración o por el método de velocidades iniciales. El primero se utilizó cuando la reacción era lo suficientemente rápida como para permitir el registro total de la misma, el segundo fue necesario cuando las velocidades eran muy lentas. Habitualmente se utilizó la técnica de aislamiento.

Las reacciones de descomposición estudiadas responden a la estequiometría siguiente:



de donde:

$$v = \frac{-d[N-X-Amina]}{dt} = k_{exp} \cdot [N-X-Amina]$$

con lo que los valores de la absorbancia a tiempos 0 y t se expresan por las siguientes ecuaciones:

$$A_0 = \epsilon_{N-Haloamina} \cdot [N-Haloamina]_0 + \epsilon_{base} \cdot [Base]_0 + A_{fondo}$$

como ϵ_{base} es despreciable frente al $\epsilon_{N-Haloamina}$ el segundo sumando es cero, con lo que:

$$A_t = A_0 - (\epsilon_{N-Haloamina} - \epsilon_{productos}) \cdot [N-Haloamina] - A_{fondo}$$

siendo $\epsilon_{productos}$ correspondiente a las especies presentes a tiempo infinito.

Una vez integrada la ecuación diferencial y sobre la base del cumplimiento de la ley de Lambert-Beer, se obtiene la siguiente relación entre la absorbancia inicial de la N-haloamina, la absorbancia de los productos de reacción y la absorbancia a un determinado valor de tiempo t:

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

esta ecuación corresponde a una línea recta de pendiente k_{exp} y de ordenada en el origen $\ln(A_0 - A_\infty)$. En el momento de aplicar la ecuación anterior surge el inconveniente del desconocimiento de A_∞ , este parámetro se puede conocer o bien por medida directa de la absorbancia transcurrido un tiempo suficientemente grande respecto a la vida media de la reacción o bien utilizando un método matemático de estimación.

En cuanto al método de velocidades iniciales se aplicó, dada la lentitud de estas reacciones, a la descomposición de las N-cloraminas a valores de pH por debajo de 12. En este caso, la velocidad inicial de descomposición se determina sobre la base de la siguiente ecuación:

$$v_o = \frac{1}{\Delta\epsilon} \cdot \frac{1}{[N\text{-Cloramina}]_0} \cdot \frac{dA}{dt}_0 \approx \frac{1}{\Delta\epsilon} \cdot \frac{1}{[N\text{-Cloramina}]_0} \cdot \frac{\Delta A}{\Delta t}_{\Delta t \rightarrow 0}$$

donde $\Delta\epsilon = \epsilon_{N\text{-cloramina}} - \epsilon_{\text{productos}}$, es el coeficiente de absortividad molar diferencial. Midiendo la tangente a la curva absorbancia tiempo a $t=0$ el cálculo de la velocidad inicial es inmediata. Para ello se seguían porcentajes de un 2-3% de reacción y se realizaba el ajuste mediante mínimos cuadrados. De la pendiente de la regresión se obtenía un valor que dividido entre $\Delta\epsilon$ y la $[N\text{-Cloramina}]_0$ proporcionaba la pseudoconstante de velocidad de primer orden. Los valores de los coeficientes de absortividad molar diferenciales ($\Delta\epsilon$) utilizados, se encuentran en la siguiente tabla:

N-Cloramina	$\Delta\epsilon_{262 \text{ nm}}$
N-CI-DEMETA	268
N-CI-MEETA	269
N-CI-DETA	256
N-CI-DIPRO	264
N-CI-DIISOPRO	232
N-CI-DEMETADEU	306

El seguimiento de las reacciones de formación de N-cloraminas se ha llevado a cabo registrando la aparición, mediante la técnica de flujo detenido, de la N-cloramina correspondiente a la banda cuyo máximo se sitúa en 262 nm.

Cuando se trabajó en condiciones de pseudoorden uno, se procedió de manera análoga a como se ha indicado para el estudio del proceso de descomposición. Para aquellas experiencias llevadas a cabo en condiciones de igualdad respecto a las concentraciones iniciales de reactivos siendo $[A]_{\text{inicial}} = [B]_{\text{inicial}} = [A]_0$ puede demostrarse que la ecuación de velocidad integrada¹³ es:

$$[A]_t = \frac{[A]_0}{1 + [A]_0 \cdot k \cdot t}$$

Las reacciones de formación se han estudiado utilizando el método de integración, esto es, ajustando los datos de absorbancia/tiempo medidos por el stopped-flow a la ecuación integrada de segundo orden. Sobre la base del cumplimiento de ley de Lambert -Beer para las especies a estudiar es posible expresar la concentración de la N-cloraminas en función de la absorbancia, de la forma siguiente:

$$A_t = A_\infty + \Delta\epsilon \cdot [A]_t$$

siendo $\Delta\epsilon$ el coeficiente de absorptivdad molar diferencial, diferencia entre los coeficientes de absorptivdad molares de productos y los reactivos. De esta forma, la ecuación integrada para un proceso de segundo orden toma la forma siguiente:

$$A_t = A_\infty - \frac{\Delta\epsilon \cdot [A]_0}{1 + [A]_0 \cdot k \cdot t}$$

A partir del registro experimental de los valores absorbancia / tiempo, el ajuste matemático de los datos experimentales y, por consiguiente la estimación de la constante de velocidad, se efectuó mediante programas de optimización no lineal que se describen en el apartado correspondiente a los métodos numéricos.

3.6.-Métodos numéricos

Optimización lineal.

Los métodos numéricos en la cinética química tratan de buscar relaciones matemáticas entre los valores correspondientes a una propiedad física medida y el tiempo. De estas relaciones la más sencilla, sin duda es una línea recta. La regresión lineal por mínimos cuadrados ha sido el método numérico utilizado para el ajuste de los datos obtenidos por el método cinético de velocidades iniciales y de otras numerosas representaciones. Según la metodología de los mínimos cuadrados, los mejores estimadores de los parámetros α y β para una dependencia lineal genérica $f(x,y) = \alpha + \beta \cdot g(x,y)$ son aquellos valores a y b que minimizan la suma de cuadrados definida como:

$$Q = \sum_{i=1}^n [f(x_i, y_i) - a - b \cdot g(x_i, y_i)]^2 \cdot w_i$$

siendo w_i un factor de ponderación. A partir de esta expresión pueden obtenerse las expresiones conocidas de mínimos cuadrados ponderados que permiten calcular a , b y sus desviaciones típicas correspondientes. Los cálculos se efectuaron indistintamente, mediante dos programas comerciales denominados FIG-P y ENZFITTER (ambos de BIOSOFT-ELSEVIER) que proporcionaban directamente los valores de los estimadores a y b , de sus desviaciones típicas y permitían la realización de ensayos de hipótesis mediante el cálculo estadístico t de Student, utilizando un nivel de significación del 5%. Un ejemplo de aplicación del método de mínimos cuadrados para el ajuste de los datos experimentales de una reacción de descomposición de una N-cloramina, se muestra a continuación para el estudio por el método de velocidades de la reacción de descomposición de la N-Cl-dietilamina a pH=10,5.

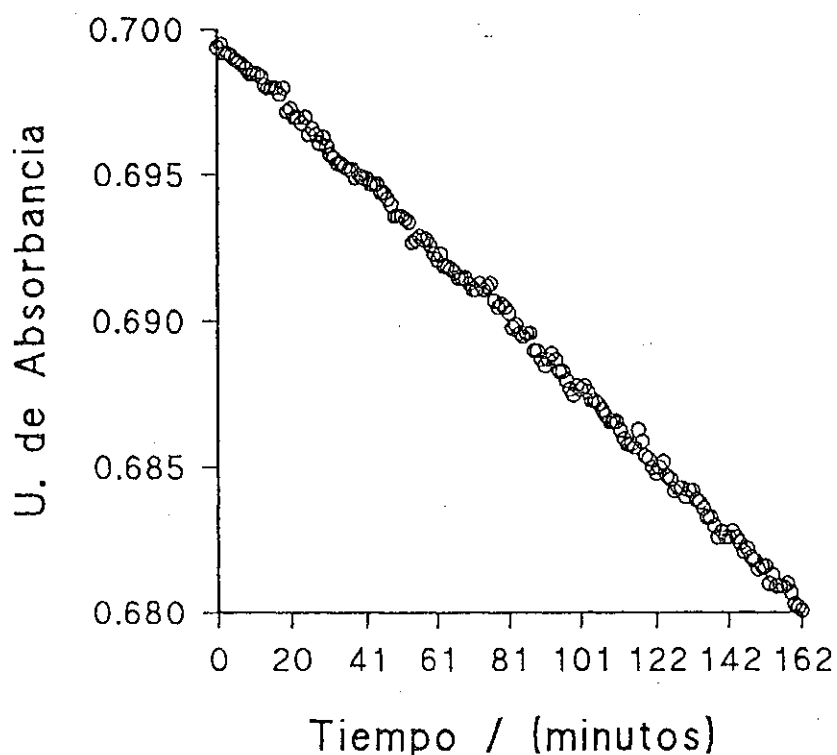


Figura 7. Descomposición de N-CI-DETA a pH=10,5.
 $[DETA]=0,015\text{ M}$, $[NaClO]=2,32 \cdot 10^3\text{ M}$, $[Carbonato]_{Total}=0,163\text{ M}$, $I=0,50\text{ M}$.

En la gráfica se muestra el seguimiento de 20 mAbs que corresponde a un porcentaje del 3 % de reacción. La pendiente de la representación obtenida por regresión lineal tiene un valor de $(-8,026 \pm 0,030) \cdot 10^{-5}\text{ U. de Abs. min}^{-1}$. Teniendo en cuenta el valor correspondiente de $\Delta\epsilon$ y de concentración de N-cloramina, la constante de velocidad obtenida es $k_{exp} = (1,195 \pm 0,044) \cdot 10^{-4}\text{ min}^{-1}$. La bondad en el ajuste se comprueba sobre la base de las desviaciones típicas de los parámetros estimados, al coeficiente de regresión del ajuste y analizando gráficamente la tendencia de los residuos obtenidos mediante el procedimiento anterior. De esta forma, si se cumple el modelo matemático propuesto los residuos deben mostrar una tendencia aleatoria. Una desviación sistemática indicaría que el modelo de ajuste usado no es el correcto. La comprobación de la aleatoriedad de los residuos obtenidos en el ajuste anterior, se representa a continuación:

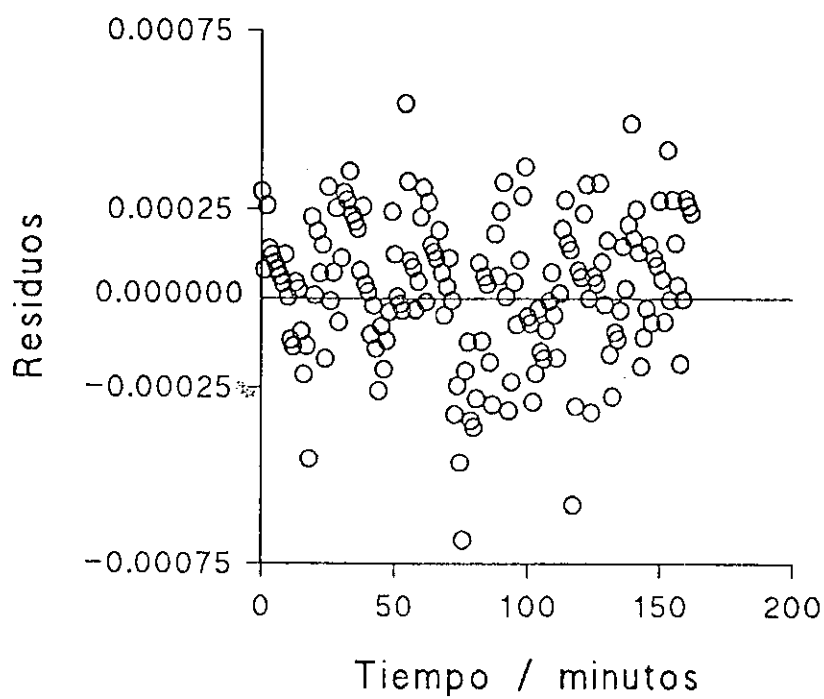


Figura 8 . Residuos correspondientes al ajuste por regresión lineal de la figura 7.

Optimización no lineal

En el caso de que la función $f(x,y)$ correspondiente a los datos experimentales contenga, en forma no lineal, un parámetro no conocido, Φ , es necesario recurrir a métodos de optimización no lineal. En este trabajo se han utilizado dos métodos, el monodimensional de Davies, Swann y Campey (DSC)^{14,15,16} y el de Marquardt⁴.

El método DSC se aplica cuando dada una ecuación lineal con dos parámetros a y b interviene un tercero de valor desconocido Φ . Si la ecuación es susceptible de linealizarse de la forma:

$$f(x,y,\Phi) = a + b \cdot g(x,y,\Phi)$$

de acuerdo con el principio de métodos cuadrados, los valores óptimos de a , b y Φ han de hallarse minimizando el valor de la función Q definida como:

$$Q = \sum [(f(x_i, y_i, \Phi) - a - b g(x_i, y_i, \Phi))^2 w_i]$$

A partir de un valor inicial de Φ (Φ_0) se determinan los valores de a y b que minimizan $Q(Q_0)$, repitiéndose a continuación el cálculo con otro valor de Φ ($\Phi_1 = \Phi_0 + d$) y así sucesivamente, es decir con $\Phi_i = \Phi_0 + (2^i - 1)d$, hasta obtener un valor de Q_i que sea menor que Q_{i-1} . Cuando esto ocurra se calcula el valor de Q_{i+1} en el punto $\Phi_{i+1} = (\Phi_{i-1} + \Phi_i)/2$. Estos tres puntos se ajustan a una parábola cuyo mínimo se considera el valor mínimo de Q . Dicho mínimo puede servir como punto de partida de una nueva iteración reduciendo el tamaño del paso d , y así sucesivamente, hasta que la diferencia entre dos iteraciones alcance el valor deseado. Una vez obtenido Φ_{\min} se lleva a cabo un ajuste lineal por mínimos cuadrados para estimar los valores óptimos de a y b .

Este método se ha usado para la determinación de las constantes de velocidad de primer orden, seguidas mediante el método cinético de integración. Utilizando el algoritmo DSC es posible la obtención del valor óptimo de k_{exp} con su desviación típica y del valor estimado de A_{∞} . El ajuste se realizó automáticamente mediante un programa escrito en BASIC y desarrollado en nuestro departamento. Un ejemplo del ajuste mediante este procedimiento se muestra para la descomposición de la N-Br-MEETA:

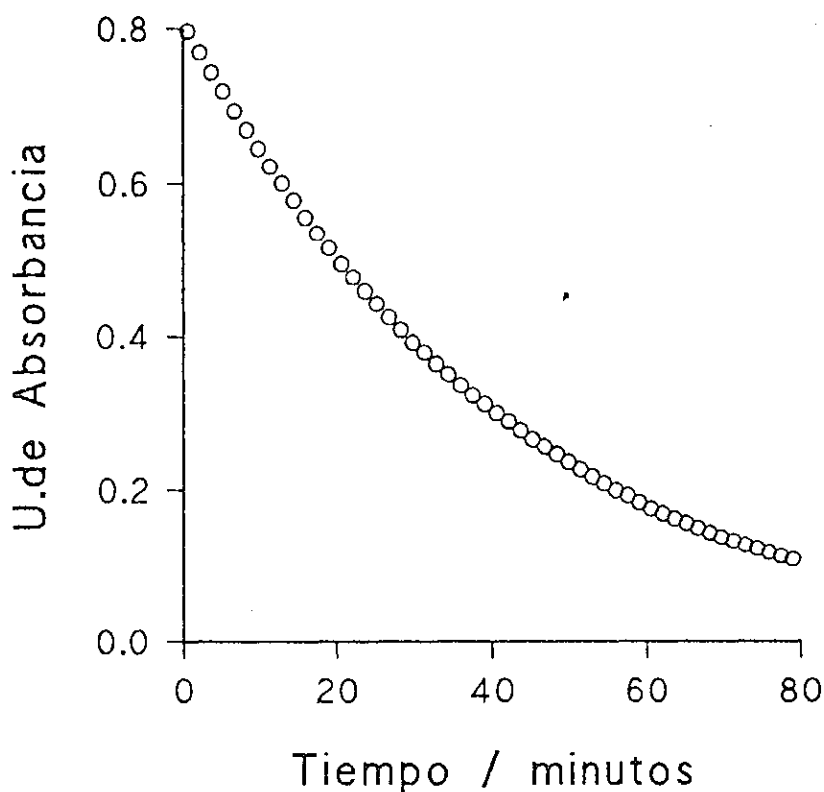


Figura 9. Descomposición de la N-Br-MEETA.
[MEETA]=0,015 M, [NaBrO]= $2,30 \cdot 10^{-3}$ M, [NaOH]= 0,097 M.

Al igual que para la optimización lineal, la bondad del ajuste se determina sobre la base de las desviaciones típicas de los estimadores obtenidos, al coeficiente de regresión y al análisis la distribución gráfica de los residuos, que debe ser aleatoria. A continuación se muestra la distribución de residuos para el ajuste anterior:

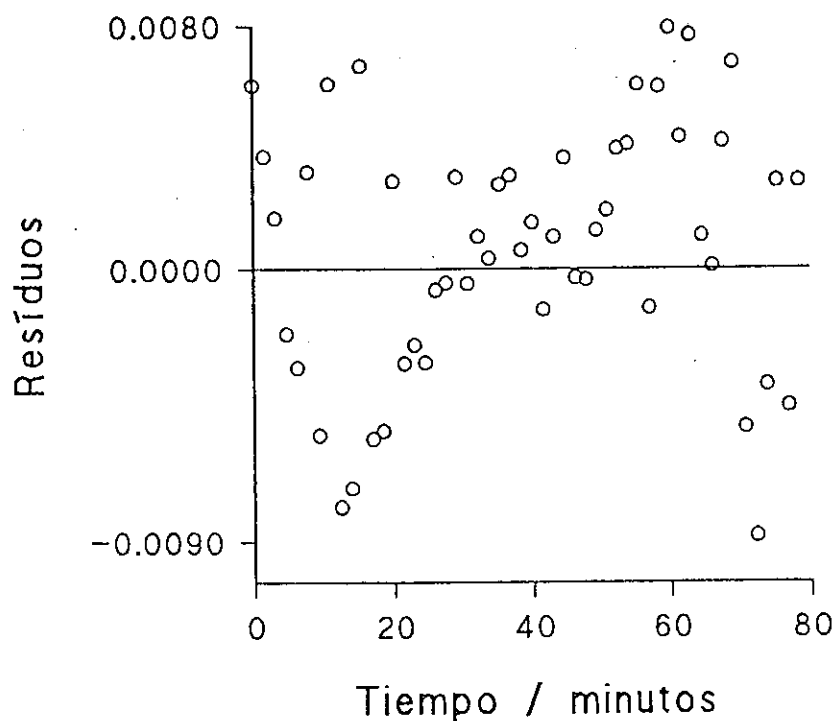


Figura 10. Distribución de residuos para el ajuste de la Figura 9.

En cuanto al ajuste de los datos experimentales a la ecuación integrada de orden dos para la formación de N-cloraminas, se han usado indistintamente el método DSC y el método Marquardt. En ambos casos se trata de obtener los valores óptimos para A_{∞} , $\Delta\epsilon$ y k que satisfagan la ecuación correspondiente. Cuando se utilizó el algoritmo DSC se aplicó el mismo programa escrito en BASIC que se indicó anteriormente para las reacciones de descomposición, pero con la expresión de la ecuación integrada correspondiente a un proceso de segundo orden en condiciones equimoleculares de los reactivos. Cuando se aplicó el método de Marquardt se usó un programa comercial desarrollado por Hi-Tech Scientific e incorporado en el software de funcionamiento del stopped-flow. La utilización de cualquiera de los dos programas conducía a los mismos valores de las constantes de velocidad.

Como ejemplo del ajuste de los datos experimentales a la ecuación integrada de segundo orden se muestra la formación de la N-Cl-DETA:

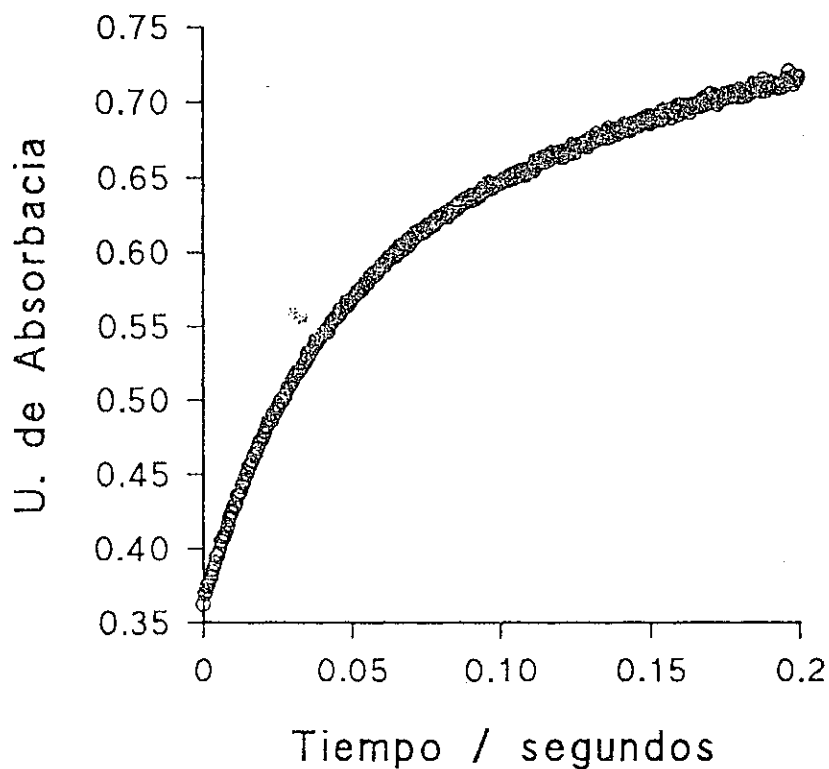


Figura 11. Formación de la N-Cl-DETA a pH=10,0.
 $[DETA] = [NaClO] = 2,30 \cdot 10^{-3} M$, $[Carbonato]_{Total} = 0,10 M$, $I = 0,3 M$.

Finalmente se muestra la distribución de los residuos obtenidos del ajuste de los datos experimentales a la ecuación integrada de segundo orden de la figura anterior. Puede comprobarse la aleatoriedad de los mismos:

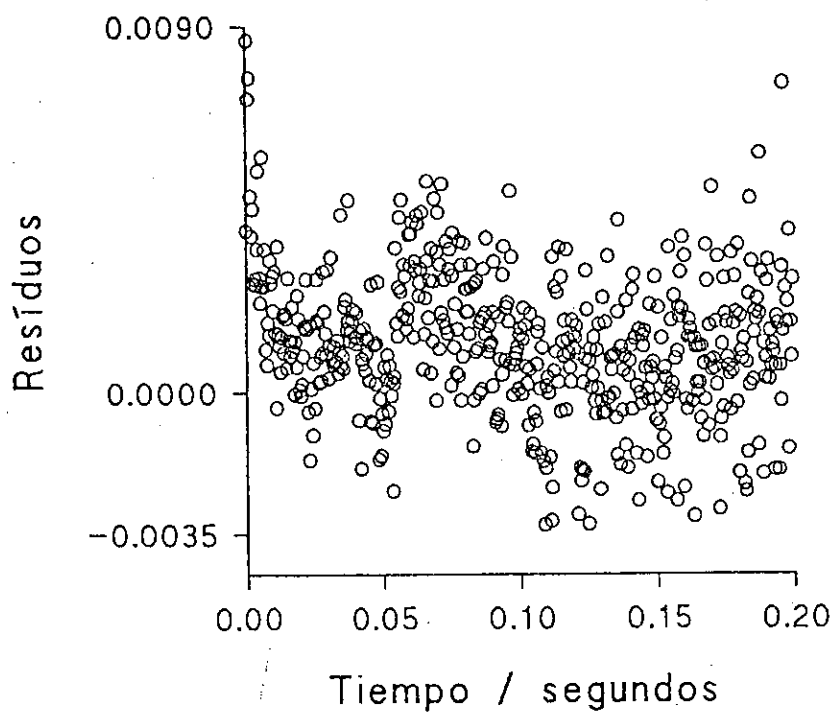


Figura 12. Distribución de los residuos correspondientes al ajuste de los datos de la Figura 11.

3.7.-Análisis de productos de reacción.

Previamente al trabajo cinético se efectuó el estudio analítico de los productos de reacción. Como se ha expuesto en el informe bibliográfico para las reacciones de las N-Cl-etanolaminas, era de esperar que los productos de reacción para las N-cloraminas, fueran un aldehído o una cetona y una amina primaria.

Determinación cualitativa de aldehídos y cetonas.

El trabajo analítico se inició con el estudio cualitativo de las mezclas de reacción. Las pruebas efectuadas fueron las siguientes. Primeramente se comprobó que la N-cloramina hubiera reaccionado completamente, verificando la total desaparición de la banda U.V. a 262 nm. A continuación, se efectuaron una serie de reacciones generales de reconocimiento de aldehídos y cetonas:

1.- La presencia de aldehídos y metilcetonas se comprobó mediante reacción con bisulfito sódico^{17,18}, con la consiguiente formación de bisulfito aldehídico o bisulfito cetónico, sales alcalinas solubles en agua de ácidos α -hidroxulfónicos. Un exceso de aldehído o metilcetona consume rápidamente el bisulfito y lo convierte en productos, que al contrario que el bisulfito no son capaces de reaccionar con el yodo. De esta forma, una disolución problema que al reaccionar con una disolución etanólica 0,001 N de bisulfito sódico no fuera capaz de decolorar una disolución de almidón, ligeramente azulada por adición de yodo, indicaría la presencia de aldehídos o metilcetonas. El límite de sensibilidad es de unos 0,05 μ gr.

2.- La distinción entre aldehídos y cetonas se comprobó por el siguiente procedimiento. Es conocida la capacidad reductora los aldehídos; en esta característica se basan las reacciones de Fehling y de Benedict. Mientras la reacción de Fehling es de carácter general, la reacción de Benedict es específica para aldehídos alifáticos. El reactivo de Benedict¹⁹ es una disolución de citrato sódico, carbonato sódico y de sulfato de cobre. La presencia de aldehídos alifáticos se detectaría si tras la mezcla de volúmenes iguales de tal reactivo con la disolución problema y, posterior calentamiento hasta ebullición, se originara un precipitado rojizo-marrón de óxido cuproso.

3.-La presencia de metilcetonas se comprobó mediante dos procedimientos:

a) Por reacción de éstas con nitroprusiato sódico²⁰: las metilcetonas y el acetaldehído, los cuales contienen el grupo $\text{CH}_3\text{-CO-R}$, reaccionan con el nitroprusiato sódico dando un intenso color rojo-amarillento que cambia al rosado-violeta o al azul cuando se acidifica con ácido acético. Este hecho se debe a que el grupo NO del nitroprusiato reacciona para dar una isonitrosometilcetona que permanece en el anión complejo, al mismo tiempo que el Fe^{3+} se reduce a Fe^{2+} originando el color característico. Aquellas cetonas que no poseen un grupo

metilo o metileno unido al CO no originan esta reacción. El límite de identificación es de unos 10 μ gr. Si la prueba se lleva a cabo en presencia de morfolina, el nitroprusiato sódico origina una coloración azulada en presencia de acetaldehído²¹.

b) Por la reacción del iodoformo^{22,23}: las metilcetonas y el acetaldehído, reaccionan en presencia de yodo y una base, como el hidróxido sódico, para dar la reacción del haloformo; en la cual el grupo metilo es trihalogenado, para producirse posteriormente el ataque de la base generando el haloformo y el carboxilato correspondiente. El iodoformo originado cristaliza en placas amarillentas y es insoluble en agua. El procedimiento de identificación seguido es el siguiente. La muestra problema se mezcla con 5 ml de dioxano, se añade 1 ml de una disolución 10% de NaOH y disolución de yodo-yoduro potásico con agitación hasta que se produce una ligera coloración debida al exceso de yodo. Dicho exceso se elimina añadiendo unas gotas de disolución de NaOH y agitando. Se añade agua y si, tras unos 15 minutos, aparece un precipitado de iodoformo al fondo del tubo de ensayo, el resultado es positivo.

En cuanto a las reacciones específicas para la determinación de formaldehído, se llevaron a cabo los diversos procedimientos:

1.-Reacción con clorhidrato de fenilhidracina²⁴: el formaldehído reacciona con dicho reactivo formando, en presencia de ferricianuro potásico, un producto de condensación que origina una característica coloración rojo cereza.

2.-Reacción con ácido cromotrópico²⁵: cuando una muestra que contenga formaldehído se calienta en presencia del ácido 1,8-dihidroxi-naftalen-3,6-disulfónico en disolución de ácido sulfúrico concentrado, ésta desarrolla una coloración violeta-rosada²⁶. El color se debe a la condensación del ácido cromotrópico fenólico con el formaldehído, seguida de una oxidación a un compuesto p-quinoidal que origina la coloración indicada. El límite de identificación es de 0,14 μ gr. Es interesante subrayar que otros aldehídos tales como el acetaldehído, el propionaldehído y superiores, no presentan reacción frente al ácido cromotrópico en disolución de ácido sulfúrico.

La combinación de las determinaciones expuestas permitiran caracterizar el tipo de derivado carbonílico obtenido en la oxidación de las aminas secundarias por el ácido hipocloroso. A continuación se exponen los resultados obtenidos para los diferentes sistemas estudiados.

a) Descomposición de la N-Cl-dimetilamina:

Ensayo efectuado frente a:	Resultado:
Bisulfito sódico en presencia de iodo y almidón	Positivo
Reactivo de Benedict	Positivo
Nitroprusiato sódico / morfolina	Negativo
Formación del iodoformo	Negativo
Clorhidrato de fenilhidracina	Positivo
Acido cromotrópico	Positivo

La reacción positiva del bisulfito sódico indica la presencia de un aldehído o cetona. Por su parte, la reacción positiva frente al reactivo de Benedict indica que se trata de un aldehído reductor y, por tanto, descarta la posibilidad de que se trate de una cetona. La reacción negativa frente al nitroprusiato sódico y la reacción del iodoformo indican que el aldehído no posee un grupo metilo activado en posición α . Las dos últimas pruebas efectuadas frente al clorhidrato de fenilhidracina y al ácido cromotrópico permiten caracterizar como único derivado carbonílico al formaldehído.

b) Descomposición de la N-Cl-dietilamina:

Ensayo efectuado frente a:	Resultado:
Bisulfito sódico en presencia de iodo y almidón	Positivo
Reactivo de Benedict	Positivo
Nitroprusiato sódico / morfolina	Positivo
Formación del iodoformo	Positivo
Acido cromotrópico	Negativo

De nuevo la reacción positiva del bisulfito sódico indica la presencia de un grupo carbonílico aldehído o cetona. La reacción positiva frente al reactivo de Benedict indica que se trata de un aldehído reductor y, por tanto, descarta la posibilidad de una cetona. Como la reacción positiva frente al nitroprusiato sódico y la formación del iodoformo indican que el carbonilo presente posee efectivamente un grupo metilo activado en posición α , y dado que se trata de un aldehído, debe pensarse en el acetaldehído. Estos resultados junto con el resultado negativo de la última prueba efectuada frente al ácido cromotrópico, indican que el derivado carbonílico presente como producto de reacción, efectivamente, es el acetaldehído.

La presencia de acetaldehído fue comprobada mediante la cromatografía gaseosa y por espectrometría de masas. Para ello, la muestra de reacción fue tratada con éter etílico y los productos separados en la fase orgánica inyectados a un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard Mod. 5890, acoplado a un detector de masas Hewlett-Packard 5970B. Como gas portador se utilizó Helio. Las condiciones cromatográficas utilizadas fueron las siguientes:

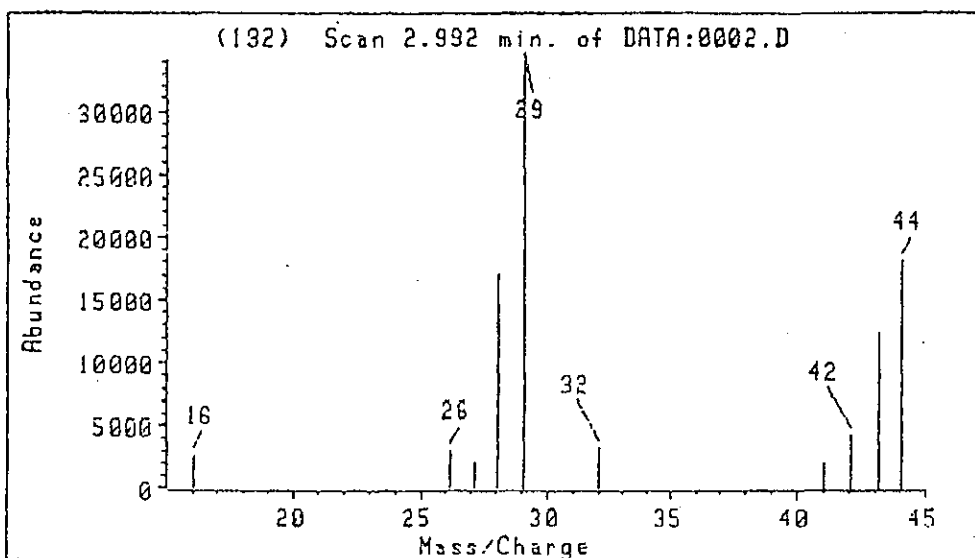
*.-Condiciones de la columna: se usó una columna capilar de sílice fundida de 30 metros de longitud y 0,25 milímetros de diámetro interno. Se utilizó una fase estacionaria polar de polietilenglicol. La temperatura del inyector fue de 240°C y la temperatura inicial de la columna de 55°C . El tiempo inicial fue de 3,5 minutos y el gradiente de temperatura de 2 °C por minuto. La temperatura final fue de 135°C . El volumen de muestra inyectado fue 0,1 µl.

*.-Condiciones del sistema detector- cuadrupolo: la energía de ionización fue de 70 eV, la temperatura de la fuente de inyección de 170°C y el flujo de Helio de 1 ml/min.

Los resultados obtenidos se muestran en el cromatograma de la página siguiente. Los tiempos de retención correspondientes a los picos, tras la identificación con el detector de masas son:

Tiempo de retención / min:	Especie identificada:
2,630	disolvente de referencia
2,810	Éter etílico
2,990	Acetaldehído
4,242	Aire

Comparando los espectros de masas del problema y de un patrón de acetaldehído, que se presentan a continuación, se comprueba que ambos son coincidentes.



Scan 2.992 min. of DATA:0002.D

Figura 14. Espectro de masas para la especie R.T. = 2,99, presente en el extracto en éter de la mezcla de reacción de oxidación de la dietilamina por hipoclorito sódico.

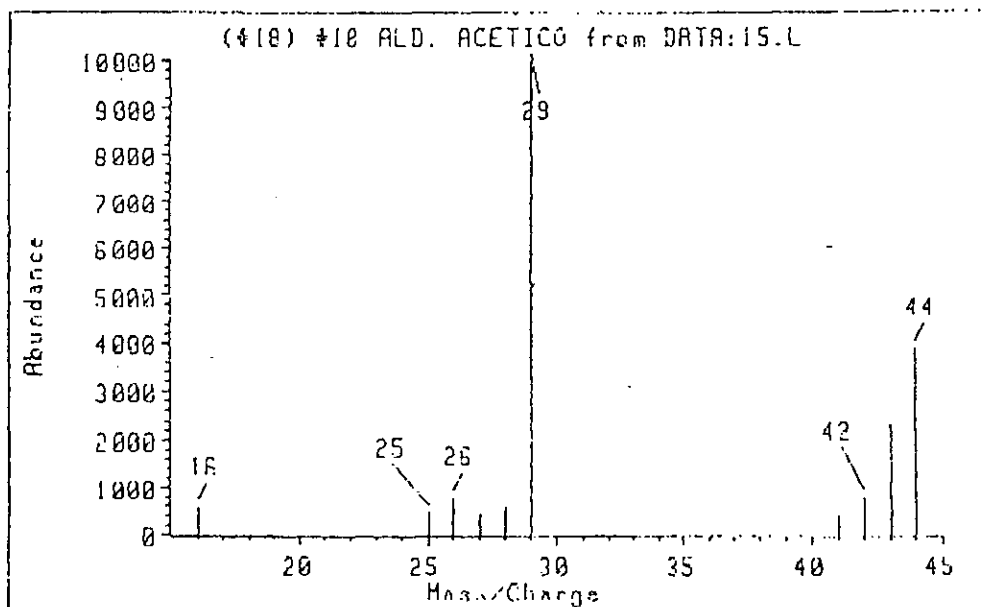


Figura 15. Espectro de masas del patrón de acetaldehído.

c) Descomposición de la N-Cl-metiletilamina:

Ensayo efectuado frente a:	Resultado:
Bisulfito sódico en presencia de iodo y almidón	Positivo
Reactivo de Benedict	Positivo
Nitroprusiato sódico / morfolina	Positivo
Formación del iodoformo	Positivo
Acido cromotrópico	Negativo

La reacción positiva del bisulfito sódico indica la presencia de un grupo carbonílico aldehído o cetona. La caracterización de la presencia de un aldehído reductor queda patente en el resultado positivo frente al reactivo de Benedict. Frente al nitroprusiato sódico y a la reacción del iodoformo se encuentra un resultado positivo, lo que indica la presencia de acetaldehído. Finalmente el resultado negativo de la última determinación descarta la presencia de formaldehído como producto de reacción.

e) Descomposición de N-Cl-diisopropilamina:

Ensayo efectuado frente a:	Resultado:
Bisulfito sódico en presencia de iodo y almidón	Positivo
Reactivo de Benedict	Negativo
Nitroprusiato sódico / NaOH	Positivo
Formación del iodoformo	Positivo
Acido cromotrópico	Negativo

El resultado positivo del ensayo frente a bisulfito indica la presencia de un derivado aldehídico o cetónico. El resultado negativo del ensayo frente al reactivo de Benedict indica que no se trata de un aldehído, lo que evidencia por tanto que se trata de una cetona. El resultado positivo del ensayo frente al nitroprusiato sódico y la formación del iodoformo indican que se trata de una metilcetona. Por otra parte, el color rosado que presenta el ensayo indica la presencia de acetona. Los resultados negativos del último ensayo descarta la presencia de formaldehído.

La presencia de acetona fue confirmada mediante cromatografía de gases y por espectrometría de masas. El procedimiento cromatográfico seguido fue el mismo que el señalado anteriormente. Los resultados obtenidos fueron:

Tiempo de retención / min:	Especie identificada:
2,673	disolvente de referencia
2,850	Éter etílico
3,581	Acetaldehído
4,291	Aire

Comparando los espectros de masas del problema y de un patrón de acetona, que se presentan a continuación, se comprueba que ambos son coincidentes.

Todos los resultados anteriores se pueden resumir en una tabla:

Descomposición de:	Producto determinado:
N-CI-DEMETA	Formaldehído
N-CI-DETA	Acetaldehído
N-CI-MEETA	Acetaldehído
N-CI-DIISOP	Acetona

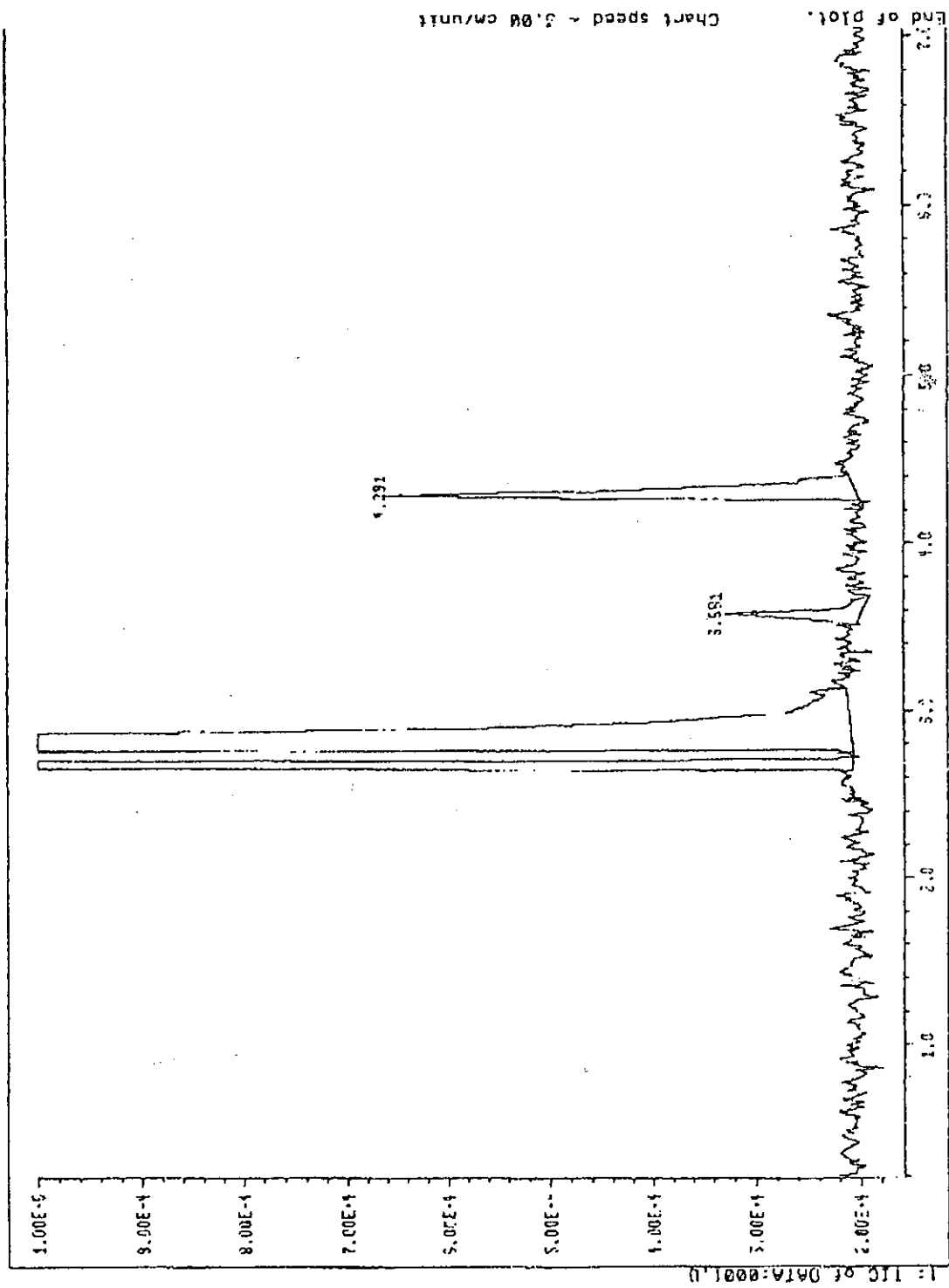


Figura 16. Cromatograma del extracto en éter etílico de los productos de reacción de la N-CI-diisopropilamina..

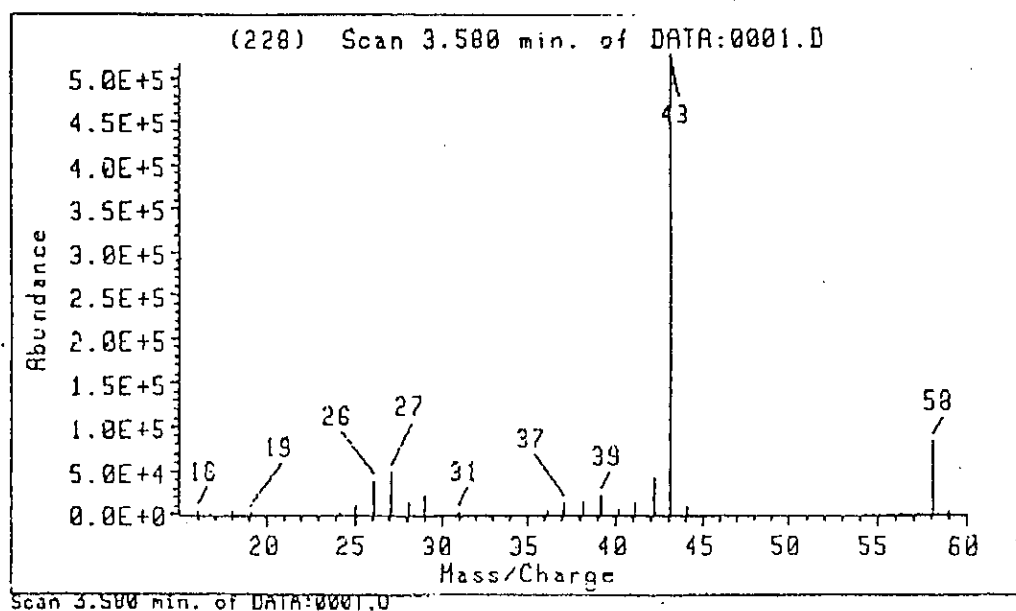


Figura 17. Espectro de masas para la especie R.T. = 3,581 presente en el extracto en éter de la mezcla de reacción de oxidación de la diisopropilamina por hipoclorito sódico.

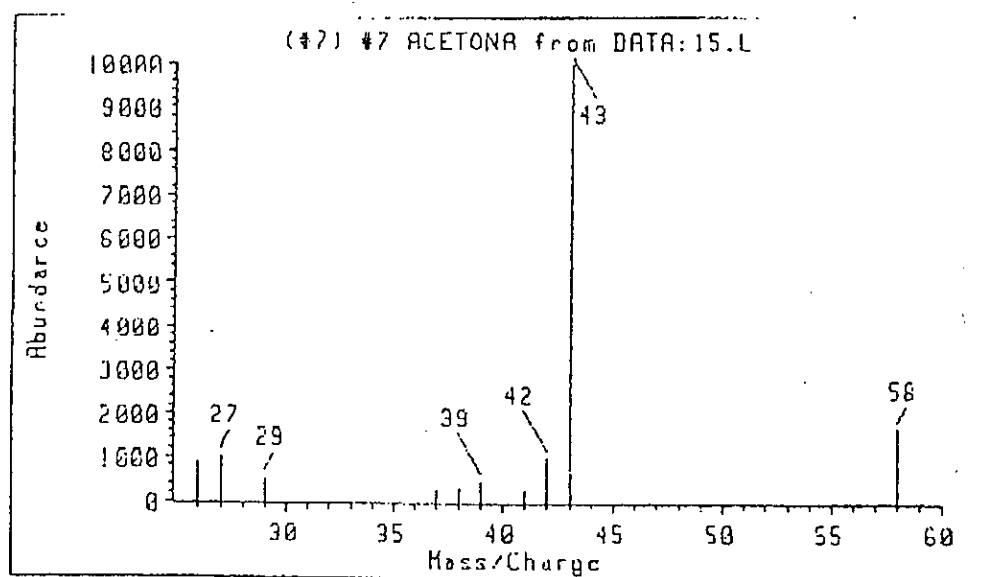


Figura 18. Espectro de masas del patrón de la acetona.

Déterminaciones cuantitativas de aldehídos y cetonas.

a) Détermination del rendimiento en formaldehído en la descomposición de la N-Cl-DEMETA.

La cuantificación del formaldehído generado como producto de reacción en la oxidación de la dimetilamina se efectuó midiendo espectrofotométricamente la absorbancia a 415 nm de diversas muestras del derivado formado por reacción del formaldehído con acetilacetona^{27,28,29,30}.

La curva de calibrado se realizó mediante diluciones progresivas a partir de una disolución de formaldehído de concentración exactamente conocida. La determinación de esta concentración se llevó a cabo mediante el método de Blank y Finkerbeiner³¹ que se basa en la oxidación del formaldehído a ácido fórmico mediante peróxido de hidrógeno en disolución alcalina. Este método presentaba la ventaja de que el metanol que suele añadirse a las disoluciones comerciales de formaldehído para evitar su polimerización, no interfería en la determinación^{32,33}. El procedimiento seguido fue el siguiente. A un volumen de 3 ml de una disolución de formaldehído aproximadamente del 30% se le añadió 10 ml de agua y 50 ml de NaOH de concentración exactamente conocida. A continuación se añadieron lentamente 50 ml de peróxido de hidrógeno al 3% neutralizado frente a azul de bromotimol con NaOH 1 N. Se calentó en el baño de vapor durante 5 minutos y tras dejar reposar y enfriar se valoró frente a ácido sulfúrico.

Una vez determinada con exactitud la concentración del formaldehído patrón, se efectuaron las diluciones correspondientes y simultáneamente se preparó un blanco; se le añadió un volumen de reactivo consistente en una disolución acuosa de acetilacetona, ácido acético y acetato amónico. Se calentó en baño de vapor durante 10 minutos y se enrasó a un volumen conocido con alcohol isopropílico. Posteriormente se midió la absorbancia a 415 nm del derivado coloreado obtenido frente al blanco. De esta forma la curva de calibrado resultó la siguiente:

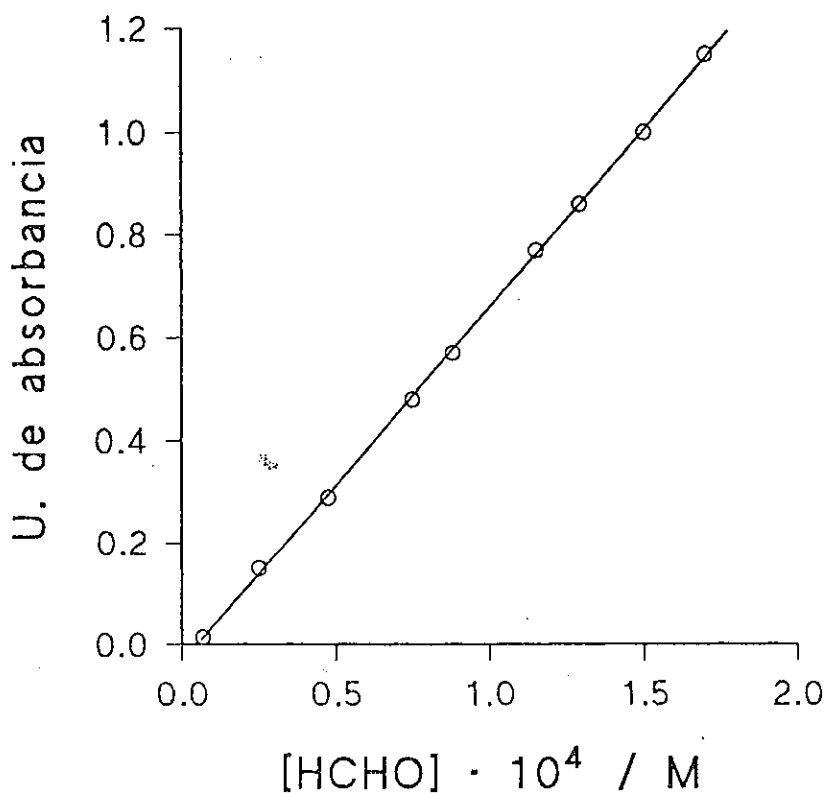


Figura 19. Curva de calibrado del derivado cromóforo formado por reacción entre el formaldehído y la acetilacetona a 415 nm.

El ajuste por regresión lineal de la recta obtenida proporcionó un valor de $\epsilon = 6.921 \pm 44 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$. La ordenada en el origen es estadísticamente igual a cero. A partir de la recta de calibrado es posible determinar la concentración de formaldehído de las muestras problema. Para ello se efectuó la reacción de descomposición de la N-Cl-DEMETA manteniendo la concentración de la amina en exceso sobre el hipoclorito y ajustando el pH entre 10 y 11 con tampón carbonato/bicarbonato. Se efectuaron tres determinaciones a concentraciones de N-cloramina diferentes. Las muestras se mantuvieron en un baño termostático a 35°C para aumentar la velocidad de reacción. La completa desaparición de la N-cloramina se comprobó en relación a la banda a 262 nm correspondiente al espectro de los productos de reacción.

A 10 ml de cada muestra problema y a un blanco con agua destilada se añadieron 10 ml de reactivo cromóforo. Se calentó en baño de vapor durante 10 minutos y, tras enfriar,

se enrasó a 25 ml con alcohol isopropílico. De esta mezcla, se tomó un mililitro y se diluyó a 10 ml con alcohol isopropílico. Se procedió a leer la absorbancia en un espectrofotómetro de doble haz tomando como referencia el blanco. Si se admite una estequiometría de un mol de formaldehído por cada mol de N-cloramina, puede calcularse el rendimiento de la reacción. Para ello, la lectura en unidades de absorbancia registrada se transformaba a concentraciones aplicando la relación de Lambert-Beer mediante el coeficiente de absorptividad molar determinado anteriormente. La concentración en formaldehído resultante se multiplicaba por la relación de diluciones efectuadas, esto es, un factor de 25. De esta forma, se obtenía la concentración en formaldehído de la disolución inicial. El rendimiento se calculaba inmediatamente relacionando esta cantidad con la concentración inicial de N-cloramina. Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla:

[N-Cl-DEMETA] / M	Absorbancia	[HCHO] / M	% Rendimiento
$2,30 \cdot 10^{-3}$	0,47	$1,70 \cdot 10^{-3}$	74
$3,30 \cdot 10^{-3}$	0,70	$2,51 \cdot 10^{-3}$	76
$4,30 \cdot 10^{-3}$	0,91	$3,27 \cdot 10^{-3}$	72

Puede observarse que el rendimiento obtenido en las tres determinaciones es muy similar, determinándose como valor medio 74 % en formaldehído, que está de acuerdo con el valor determinado por Antelo et al.³⁴ para la descomposición de la N-Cl-dietanolamina, la determinación con dimedona proporcionó un 77%.

b) Determinación del rendimiento en acetaldehído en la descomposición de la N-Cl-DETA.

La determinación cuantitativa de acetaldehído como producto de reacción de la descomposición de la N-Cl-DETA se efectuó de manera similar a la de formaldehído mediante la colorimetría de un derivado cromóforo. En este caso se utilizó como tal derivado, la 2,4-dinitrofenilhidrazona (DNFH)^{35,36}. El procedimiento seguido en este caso fue el siguiente. Primeramente se preparó el reactivo que consistía en una disolución acuosa de 2,4-dinitrofenilhidracina en HCl 2 M de forma que el ácido clorhídrico actuara como catalizador de la reacción de condensación. Se realizó la curva de calibrado mediante diluciones de acetaldehído 99 % Aldrich ref. 11,007-8 calidad pro analysi. A dichas muestras y a un blanco con agua destilada se les añadía el reactivo y se dejaba reaccionar durante 30 minutos. A continuación, se añadía un volumen de tampón fosfato de pH = 7 y se extraía

cuatro veces con 10 ml de hexano, se secaban los extractos mediante filtrado a través de sulfato sódico anhidro y posteriormente se enrasaba a 100 ml con el mismo disolvente. Posteriormente se efectuaba una dilución tomando 5 ml y diluyendo a 10 ml. La DNFH así separada permanecía estable en la fase orgánica. Finalmente se procedía a medir las absorbancias respecto al blanco de referencia. La curva de calibrado determinada se muestra a continuación:

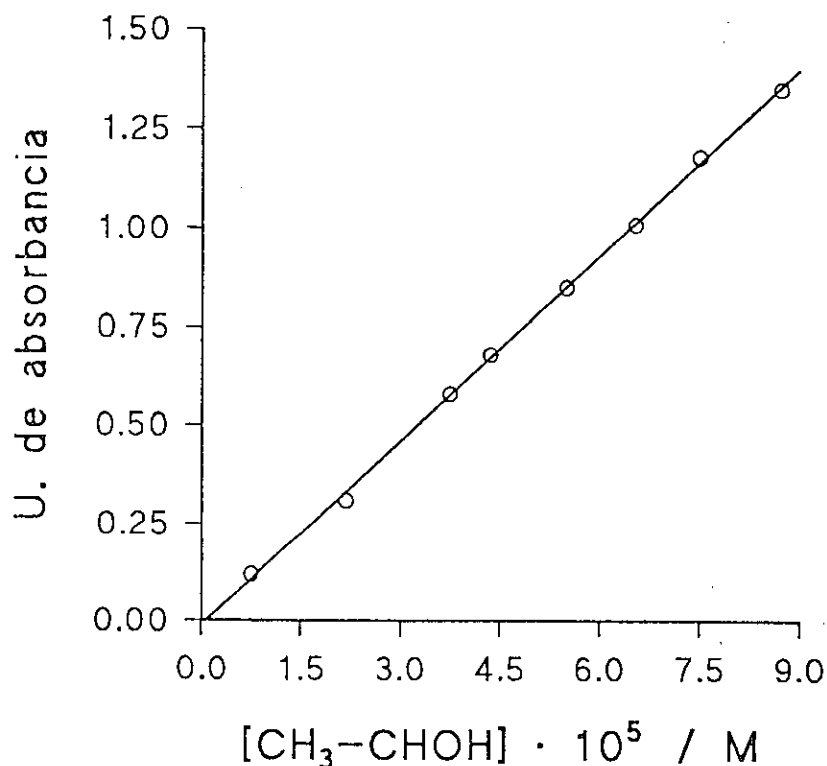


Figura 20. Curva de calibrado para el derivado cromóforo DNFH con el acetaldehído a 340 nm.

El coeficiente de absortividad molar determinado en estas condiciones fue $\epsilon = 15.680 \pm 177 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$. A continuación se efectuó la determinación del rendimiento en acetaldehído procediendo de manera similar que para el apartado anterior. Tres muestras de diferentes concentraciones en N-cloramina se sometieron a descomposición a pH 10-11 ajustado con tampón carbonato/bicarbonato, manteniendolas a 35° C hasta desaparición total de la banda U.V. correspondiente a 262 nm. Posteriormente, se tomaron 10 ml de cada muestra y de un blanco con agua destilada y, se procedió tal y como se describió en el último párrafo, a formar el derivado cromóforo DNFH y a medir su absorbancia frente al blanco. Dada la absorbancia de las muestras, fue necesario efectuar las siguientes diluciones para entrar en

el intervalo de medida de la curva de calibrado. Los 40 ml de disolución de hexano conteniendo la DNFH secados a través de sulfato sódico se enrasaron a 100 ml. De esta disolución se tomaron 5 ml y se llevaron a 100 ml con hexano. Así, la concentración determinada a partir de la absorbancia medida debería de multiplicarse por un factor de 50 para obtener la correspondiente a la disolución problema. De nuevo, si se admite una relación de estequiometría 1:1 entre N-CI-DETA y acetaldehído, el rendimiento determinado sería :

[N-CI-DEMETA] / M	Absorbancia	[HCHO] / M	% Rendimiento
$2,30 \cdot 10^{-3}$	0,47	$1,50 \cdot 10^{-3}$	65
$3,30 \cdot 10^{-3}$	0,62	$1,98 \cdot 10^{-3}$	60
$4,30 \cdot 10^{-3}$	0,89	$2,84 \cdot 10^{-3}$	66

El valor promedio obtenido en las determinaciones fue un rendimiento en acetaldehído del 64%.

c) Determinación del rendimiento en acetaldehído en la descomposición de la N-CI-MEETA.

El procedimiento seguido fue el mismo que para el caso anterior. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

[N-CI-DEMETA] / M	Absorbancia	[HCHO] / M	% Rendimiento
$2,30 \cdot 10^{-3}$	0,53	$1,69 \cdot 10^{-3}$	73
$3,30 \cdot 10^{-3}$	0,73	$2,33 \cdot 10^{-3}$	71
$4,30 \cdot 10^{-3}$	0,92	$2,93 \cdot 10^{-3}$	68

El valor medio obtenido para el rendimiento en acetaldehído fue por tanto 71%.

d) Détermination del rendimiento en acetona en la descomposición de la N-Cl-DIISOP.

El procedimiento seguido para la détermination de acetona fue el mismo que el descrito para la détermination de acetaldehído, si bien fue necesario una nueva curva de calibrado para la DNFH formada con la acetona. Primeramente se preparó una disolución patrón de acetona de concentración conocida. Para ello, se valoró dicha disolución patrón por el método de Messinger³⁷ mediante el cual se origina el iodoformo entre la acetona y una disolución de iodo e hidróxido potásico. Sin embargo, Haughton³⁸ encontró que este método proporcionaba valores más altos de lo esperado y lo relacionó con la posibilidad de que una pequeña parte de la acetona reaccionara con el iodo en medio alcalino para originar ácido fórmico en vez de iodoformo. Por tanto, en este trabajo se utilizó el método de Messinger modificado según Rakshit³⁹ reemplazando el hidróxido potásico por una disolución de hidróxido cálcico. El procedimiento seguido fue el siguiente. Se tomó una alícuota de la disolución de acetona a valorar y se le añadió la disolución de hidróxido cálcico preparada según el método USP XIX⁴⁰ y se calentó a 35°C. Se añadió, gota a gota, 5 ml de disolución de iodo 0,2 N y se agitó durante cinco minutos, procediéndose de esta forma hasta añadir 40 ml de disolución de iodo. Diez minutos después de la última adición de iodo se añadieron unas gotas de indicador de almidón, se enfrió y se añadieron 15 ml de ácido sulfúrico. Se valoró el exceso de iodo frente a tiosulfato sódico 0,1 N. Una vez déterminada la concentración de la disolución de acetona se efectuaron diluciones sucesivas y se procedió a formar la 2,4-dinitrofenilhidrazona tal y como se indicó en el caso anterior. En estas condiciones la curva de calibrado obtenida fue la siguiente:

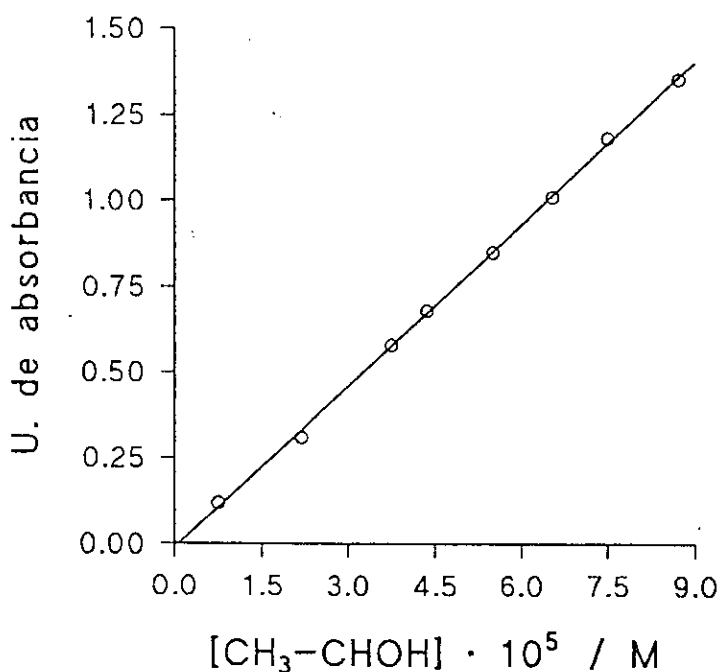


Figura 21. Curva de calibrado para el derivado cromóforo DNFH con la acetona a 340 nm.

El coeficiente de absorptividad molar determinado del ajuste por regresión lineal de la gráfica anterior proporciona un valor de $\epsilon = 12.022 \pm 175 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$ y una ordenada en el origen estadísticamente igual a cero. La determinación de la concentración en acetona en las muestras problema se efectuó siguiendo el mismo procedimiento que para el acetaldehído. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

[N-Cl-DEMETA] / M	Absorbancia	[HCHO] / M	% Rendimiento
$2,30 \cdot 10^{-3}$	0,46	$1,93 \cdot 10^{-3}$	84
$3,30 \cdot 10^{-3}$	0,69	$2,87 \cdot 10^{-3}$	87
$4,30 \cdot 10^{-3}$	0,89	$3,70 \cdot 10^{-3}$	86

El rendimiento promedio obtenido es del 86 %.

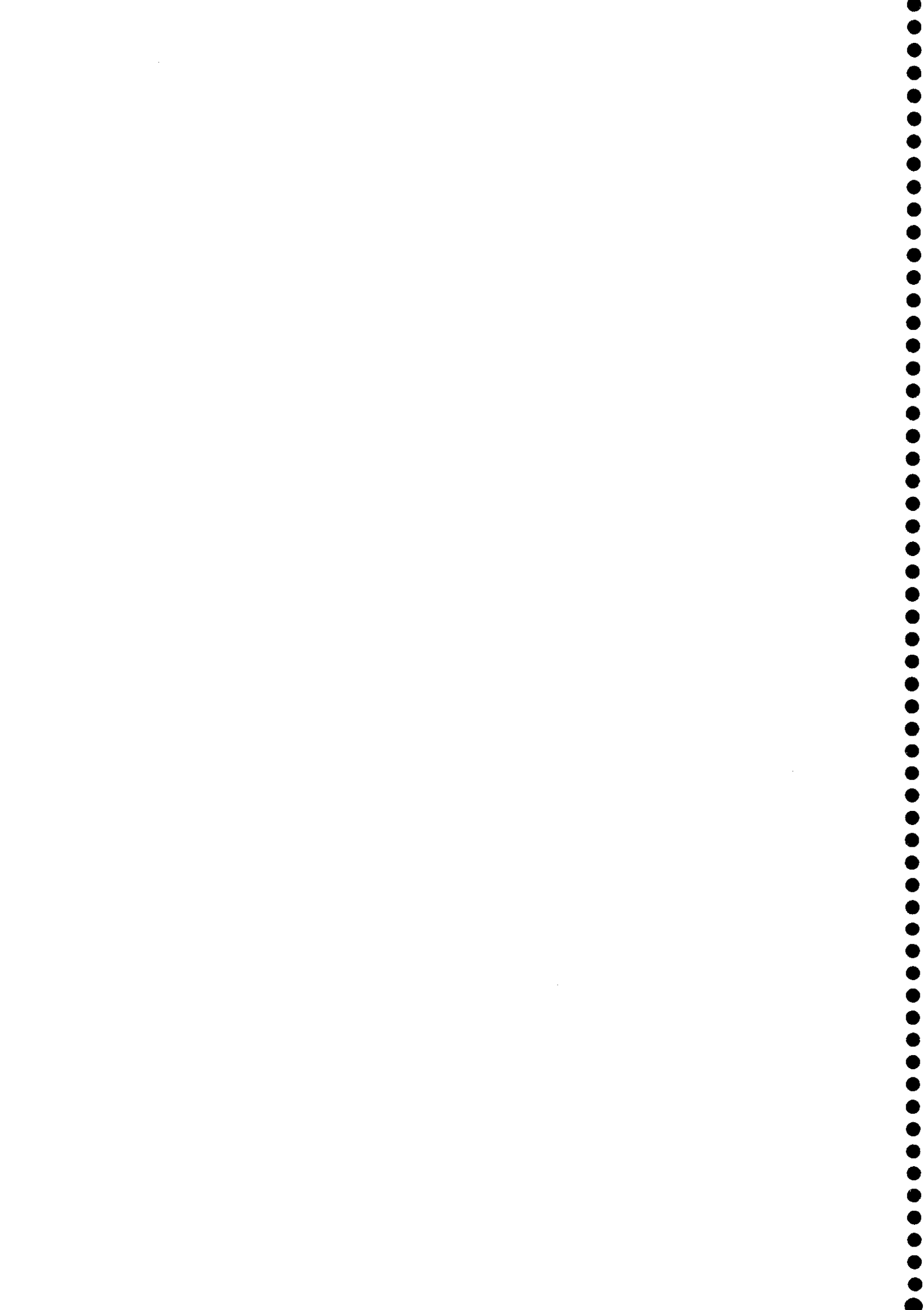
Déterminación cualitativa por HPTLC de aminas.

La determinación cualitativa de la presencia de aminas primarias se efectuó mediante la técnica de cromatografía en capa delgada de alta resolución (HPTLC) derivando las aminas presentes en el medio de reacción como 3,5-dinitrobenzamidias⁴¹ (DNBA). El procedimiento seguido fue el propuesto por Stahl y Schorn⁴² y el propuesto por Randerath⁴³ aplicado sobre las aminas productos de la oxidación de la diisopropilamina por el ácido hipocloroso. La reacción de descomposición de la N-cloramina se efectuó tal y como se indicó en los apartados anteriores, pero en condiciones de concentración 10 veces más alta, a valor de pH en torno a 10 y a 35°C, y comprobando la total descomposición de la N-cloramina por desaparición de la banda U.V. a 262 nm. La mezcla de reacción obtenida y dos disoluciones patrón, una correspondiente a diisopropilamina y otra a isopropilamina, fueron introducidas en un embudo de decantación y se trataron con 15 ml de éter, 0,25 ml de piridina y el reactivo consistente en 250 mg de cloruro de 3,5-dinitrobenzoilo Aldrich ref. 15,627-2 en 1 ml de benceno; a continuación se añadió carbonato potásico con agitación continua y enfriando. Tras 20 minutos se obtenían las 3,5-dinitrobenzamidias en la fase orgánica, que se lavó con dos veces 5 ml de ácido sulfúrico y finalmente con agua. La fase éter obtenida se secó a través de sulfato sódico anhidro.

Las DNBA diluidas en éter se cromatografiaron en placas HPTLC , Merck - Kieselgel 60 10×10 art. 5631. Se aplicaron sobre la placa 10 μ l de cada disolución. Como desarrollante se utilizó una mezcla de cloroformo - etanol, 99:1, efectuándose doble desarrollo. Como reactivo revelador se utilizó un spray de ninhidrina⁴⁴, reactivo sensible fundamentalmente a las aminas primarias dando un derivado ternario fluorescente^{45,46,47}. Las aminas secundarias reaccionan dando colores poco intensos.

Los resultados obtenidos mostraron que la mezcla de reacción presentaba dos manchas, una cuyo valor del factor de retardo, Rf, era coincidente con la mancha de tono azulado correspondiente al patrón de isopropilamina aplicado, siendo para ambas Rf = 38 y otra mancha débil de color violeta común con el patrón de diisopropilamina con un Rf = 57. Se establecía, por tanto, que además de la amina secundaria utilizada como reactivo en exceso, estaba presente una amina primaria como producto de reacción, identificada como isopropilamina.

**4. FORMACION DE N-CLORAMINAS ALIFATICAS
SECUNDARIAS.**



4.1. Resultados experimentales

Las reacciones de formación de N-cloraminas alifáticas secundarias se estudiaron siguiendo la variación de la banda de absorción correspondiente a la aparición de la N-cloramina a 262 nm. El intervalo de pH de trabajo fue entre 6,5 y 11,5 excepto el IMINO que se amplió entre 5 y 12. Dada la velocidad de las reacciones, se utilizó la técnica de flujo detenido. La fuerza iónica de las disoluciones se mantuvo constante a 0,3 M utilizando en todos los casos NaClO_4 como electrólito de fondo. El estudio espectrográfico de los reactivos mostró en todos los casos la aparición de una única banda en torno a 262 nm identificada con la formación del enlace N-Cl. Las reacciones de cloración se completaban en tiempos que variaban entre 0,05 segundos y 1 segundo, mostrando orden uno respecto a la concentración de amina e hipoclorito con lo que el análisis cinético se efectuó por el método de integración mediante el ajuste de los datos experimentales absorbancia/tiempo a la ecuación integrada correspondiente. En la siguiente figura se muestra un ejemplo típico:

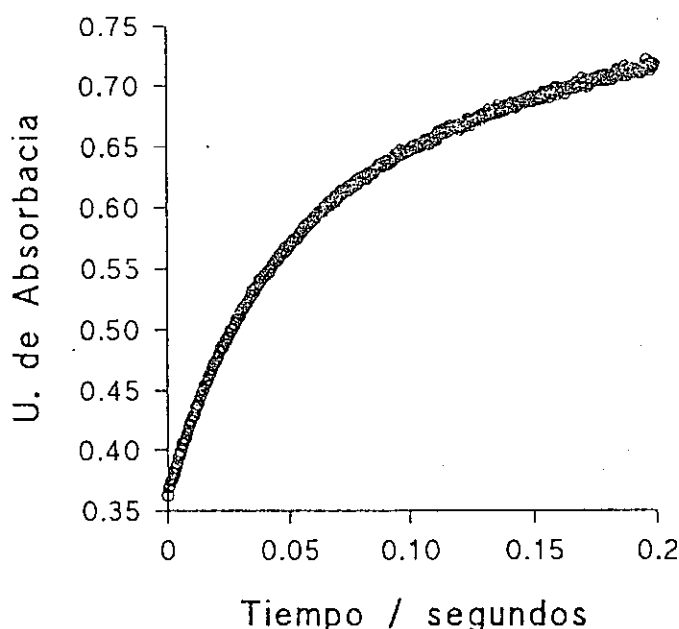


Figura 1. Formación N-Cl-DETA a $\text{pH}=10,0$.
 $[\text{DETA}]=[\text{NaClO}]=2,30 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Carbonato}]_{\text{Total}}=0,10 \text{ M}$, $I=0,3 \text{ M}$.

Habitualmente las concentraciones de reactivos utilizadas en este trabajo fueron de manera que $[N\text{-cloramina}]_{\text{final}} = 2,30 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Cada k_{obs} obtenida corresponde al promedio de cinco experiencias. Todas las reacciones evidenciaron una marcada dependencia de la velocidad con el pH, como lo muestran las figuras siguientes:

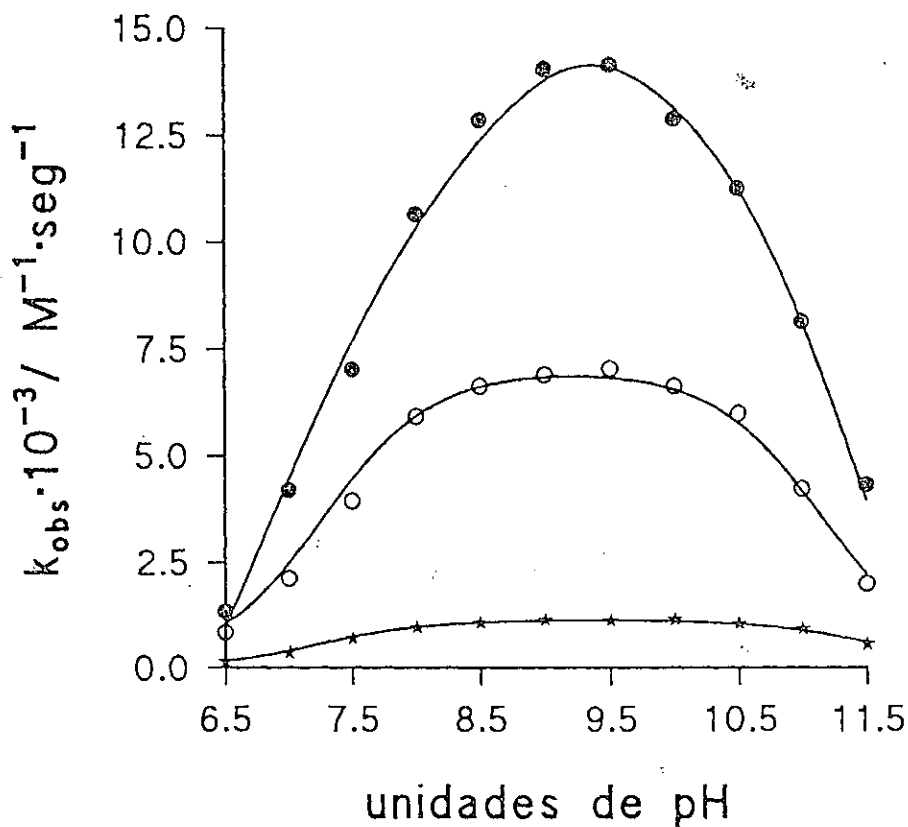


Figura 2. Influencia del pH sobre la velocidad de formación de N-cloraminas.
 $[\text{NaClO}] = [\text{Amina}] = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $I = 0,30 \text{ M}$.
 (○) N-CI-DETA, (●) N-CI-MEETA y (★) N-CI-DIISOP.

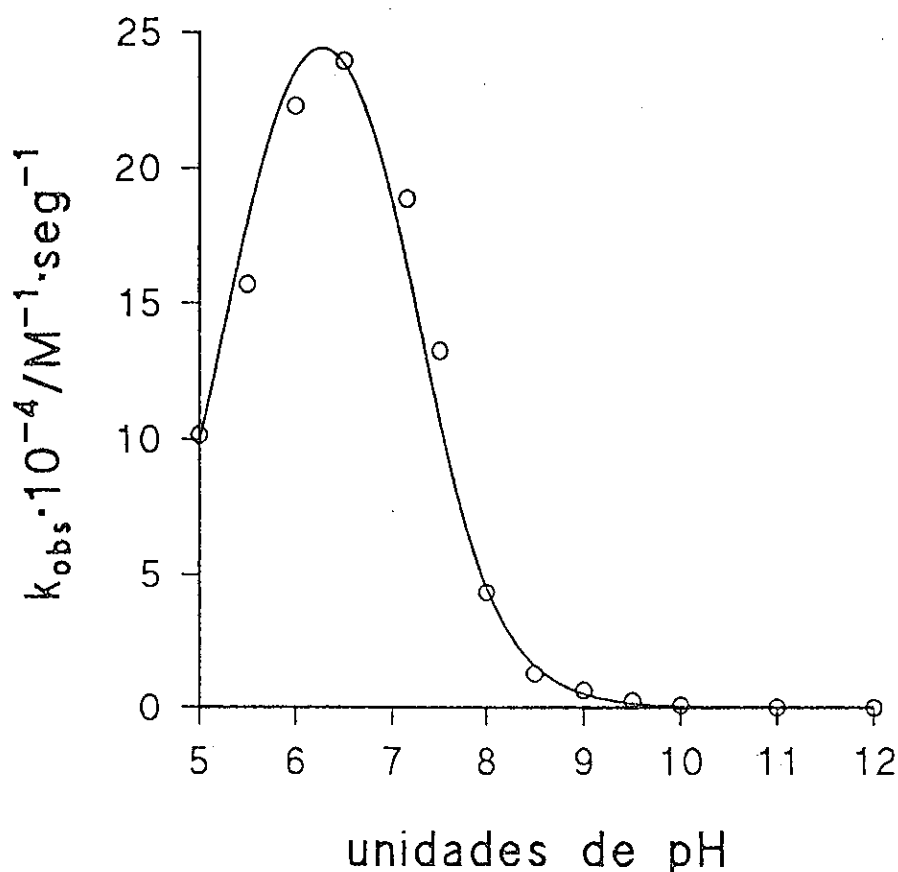


Figura 3. Influencia del pH sobre la velocidad de formación de N-Cl-IMINO.
 $[NaClO] = [Amina] = 2,3 \cdot 10^{-3} M$, $I = 0,30 M$.

Como puede observarse en las gráficas correspondientes, la dependencia con el pH muestra que la velocidad experimental aumenta hasta llegar a un máximo torno a pH 9,5 para todas las especies excepto para el N-Cl-IMINO que lo alcanza a pH 6,3, para volver a descender a medida que sigue aumentando el pH. Los resultados numéricos obtenidos se muestran en las tablas del apéndice B.1.

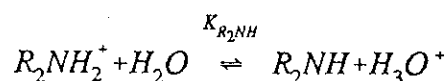
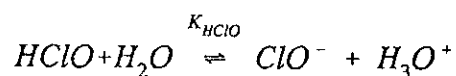
En los estudios preliminares efectuados a partir de los resultados experimentales anteriormente mostrados, se puso de manifiesto la necesidad de disponer de valores de pK_a determinados en las condiciones experimentales lo más parecidas posible a las seguidas en este estudio. Por otra parte, dependiendo de los autores, los valores presentados en la bibliografía mostraban ciertas oscilaciones, en algunos casos

suficientemente significativas como para que afectaran de manera importante a los cálculos de las constantes de velocidad. Esto aconsejó la determinación experimental de los valores de pK_a correspondientes al ácido hipocloroso y a las aminas secundarias. Así mismo fue necesario estudiar su dependencia con la temperatura. Los resultados se muestran en el apéndice A apartados A1. y A.2.

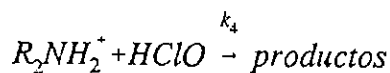
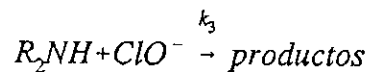
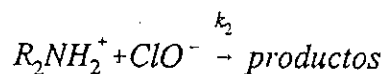
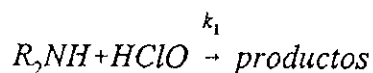
4.2.-Discusión de resultados.

Evidencias cinéticas.

Como se indicó en el informe bibliográfico, en medio neutro y básico una disolución de cloro contiene como especies predominantes el ácido hipocloroso y el anión hipoclorito. En cuanto a las aminas, a los valores de pH utilizados, pueden encontrarse en la forma libre o protonada, de manera que los equilibrios presentes en el sistema serán:



A partir de las especies indicadas en los dos equilibrios anteriores, en principio pueden plantearse los cuatro procesos siguientes como posibles etapas limitantes:



Teniendo en cuenta las evidencias cinéticas que indican que se trata de un proceso de orden dos, para cada posibilidad la ecuación de velocidad resulta:

$$v = \frac{d[N-Cl-Amina]}{dt} = k_1 \cdot [HClO] \cdot [R_2NH]$$

$$v = \frac{d[N-Cl-Amina]}{dt} = k_2 \cdot [ClO^-] \cdot [R_2NH_2^+]$$

$$v = \frac{d[N-Cl-Amina]}{dt} = k_3 \cdot [ClO^-] \cdot [R_2NH]$$

$$v = \frac{d[N-Cl-Amina]}{dt} = k_4 \cdot [HClO] \cdot [R_2NH_2^+]$$

A partir de estas ecuaciones, de los equilibrios de protonación previos y expresando las concentraciones de los reactivos en función de las concentraciones analíticas, pueden deducirse de nuevo cuatro expresiones que relacionan k_n (constante de velocidad teórica, siendo n cada una de las etapas lentas señaladas previamente) con la constante bimolecular (k_n), con el pK_a del ácido hipocloroso y de la amina con la $[H^+]$.

De las cuatro posibilidades antes citadas inmediatamente se descartan las correspondientes a k_3 y k_4 ya que, las ecuaciones cinéticas a las que se llega no son compatibles con la dependencia de k_{obs} con el pH. En efecto, si alguna de ellas fuera la etapa lenta debería haberse hallado una dependencia al variar el pH acorde con lo que se muestra en la siguiente figura:

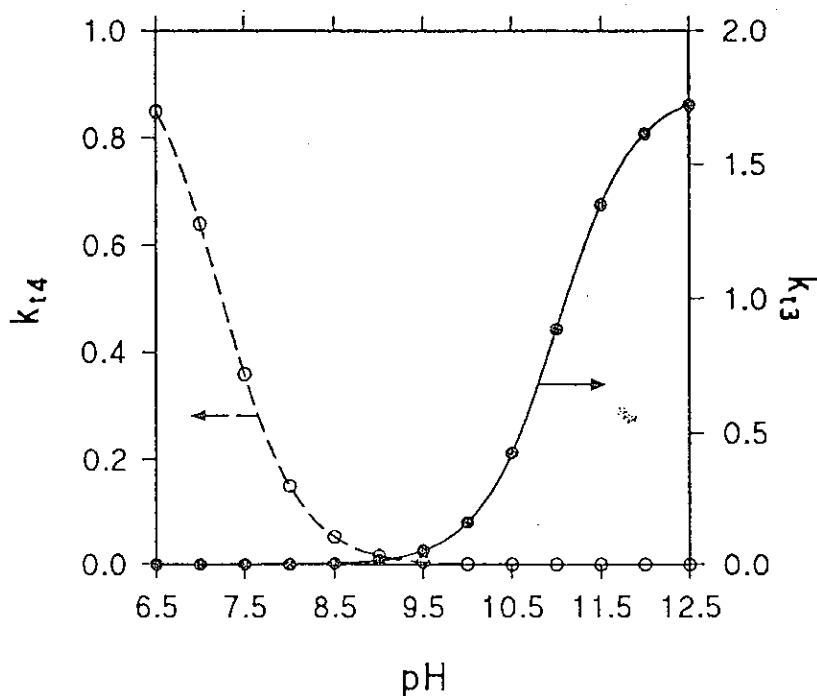


Figura 4. Variación con el pH de la constante de orden dos teórica, para las reacciones entre una especie iónica y otra molecular, considerando una amina de $pK_a = 11$.

Ninguna de ambas representaciones coincide con las curvas obtenidas experimentalmente. Para los otros dos mecanismos restantes, las ecuaciones que se deducen para k_{in} son las siguientes:

$$k_{i1} = k_1 \cdot K_{R_2NH} \cdot \frac{[H^+]}{(K_{HClO} + [H^+]) \cdot (K_{R_2NH} + [H^+])}$$

$$k_{i2} = k_2 \cdot K_{HClO} \cdot \frac{[H^+]}{(K_{HClO} + [H^+]) \cdot (K_{R_2NH} + [H^+])}$$

de manera que ambas posibilidades responden a un mismo tipo de expresión generalizable como:

$$k_t = k' \cdot \frac{[H^+]}{(K_{HClO} + [H^+]) \cdot (K_{R_2NH} + [H^+])}$$

siendo $k' = k_1 \cdot K_{R_2NH}$ para el mecanismo entre especies moleculares y siendo $k' = k_2 \cdot K_{HClO}$ para el mecanismo entre especies iónicas. Esta ecuación conduce a una dependencia teórica de k_t con el pH tal como se indica en la siguiente figura:

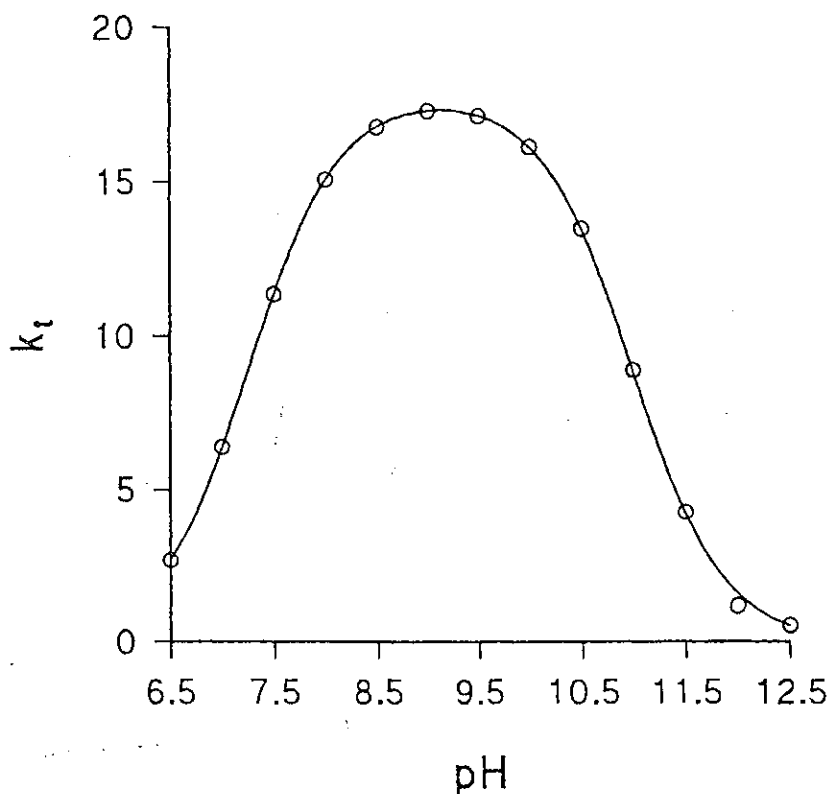


Figura 5. Variación con el pH de la constante de orden dos teórica, para las reacciones entre especies iónicas o moleculares, considerando una amina de $pK_a = 11$.

Puede comprobarse como la curva teórica coincide aceptablemente bien con las evidencias experimentales encontradas. De hecho, el ajuste de los datos experimentales a la última ecuación ha sido comprobado mediante la optimización de k' a partir de los

datos obtenidos de k_{obs} y pH, introduciendo como parámetros fijos los valores de pK_a para la amina y para el ácido hipocloroso determinados experimentalmente y cuyos resultados se encuentran en los apéndices A.1. y A.2. Para todas las aminas se ha encontrado un buen ajuste al modelo propuesto cuyos resultados para la formación de las N-cloraminas a 25°C se muestran a continuación:

Substrato clorable	$k' / M^{-1} s^{-1}$
DEMETA	$(1,136 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$
DETA	$(3,95 \pm 0,09) \cdot 10^{-4}$
MEETA	$(7,76 \pm 0,01) \cdot 10^{-4}$
DIPRO	$(3,98 \pm 0,10) \cdot 10^{-5}$
DIISOPRO	$(6,37 \pm 0,07) \cdot 10^{-5}$
DIISOBUT	$(7,41 \pm 0,02) \cdot 10^{-4}$
IMINO	$1,49 \pm 0,04$

Tabla 1. Constantes de velocidad k' para la cloración de aminas alifáticas secundarias.

Sin embargo, tal y como se mostró en la bibliografía, mediante el simple análisis de los datos cinéticos se llega a la misma conclusión a la que llegaron inicialmente Weil y Morris¹ y posteriormente varios investigadores y es que ambos mecanismos son cinéticamente indistinguibles. Las constantes de ataque que pueden determinarse para cada mecanismo son:

Substrato clorable	pK_{R_2NH}	$k_1 / M^{-1} s^{-1}$	$k_2 / M^{-1} s^{-1}$
DEMETA	10,82	$7,51 \cdot 10^7$	$2,02 \cdot 10^5$
DETA	11,02	$4,14 \cdot 10^7$	$7,03 \cdot 10^3$
MEETA	10,92	$6,45 \cdot 10^7$	$1,38 \cdot 10^5$
DIPRO	10,94	$3,47 \cdot 10^7$	$7,08 \cdot 10^3$
DIISOPRO	11,48	$1,92 \cdot 10^7$	$1,13 \cdot 10^3$
DIISOBUT	10,50	$2,35 \cdot 10^7$	$1,32 \cdot 10^5$
IMINO	5,30	$2,98 \cdot 10^5$	$2,56 \cdot 10^7$

Tabla 2. Constantes de ataque para la cloración de aminas alifáticas secundarias para la reacción entre especies iónicas o moleculares.

Una interesante consecuencia que se deduce de la ecuación que relaciona k_{obs} con el pH, tanto para el mecanismo entre especies moleculares como entre especies iónicas, es la situación del máximo de velocidad. Si en dicha ecuación se calcula la segunda derivada de k_{obs} respecto a la $[H^+]$, puede comprobarse que numéricamente es igual al promedio de los valores de pK_a de la amina y del ácido hipocloroso. Este hecho puede observarse en la figura 5 donde el máximo de velocidad se determina justamente a un valor de $pH = 9,1$, promedio entre el pK_a considerado para la amina, igual a 11 y el del ácido hipocloroso de 7,25. Este hecho también se cumple, dentro del error experimental, para la dependencia de k_{obs} con el pH determinada para las otras aminas secundarias, lo que apoya el modelo considerado para la reacción.

Consideraciones sobre la base de la reactividad.

Dado que parece claro que no es posible establecer la naturaleza de las especies que toman parte en la reacción sobre la base de las evidencias cinéticas, tal diferenciación deberá hacerse a través de otro tipo de consideraciones. El hecho más notable determinado experimentalmente, es la marcada diferencia de velocidades entre la cloración del 3,3'-inimodipropionitrilo y el resto de las aminas secundarias estudiadas, hecho coincidente con la diferencia entre los valores de pK_a . Esto sugiere una relación entre la reactividad y la basicidad de la amina. A continuación se van a analizar los dos posibles mecanismos propuestos:

a) Reacción entre especies iónicas. En principio este mecanismo puede descartarse porque la amina protonada no puede actuar como nucleófilo, lo que implicaría que se produciría la salida de un ion hidruro. Alternativamente, podría pensarse en una posibilidad como es la formación de un estado de transición del tipo siguiente:

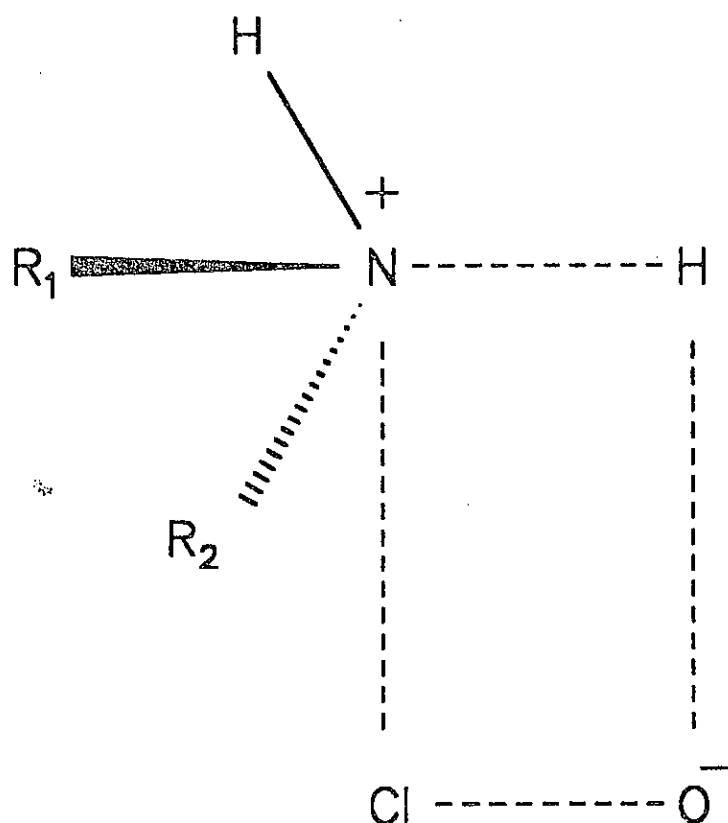


Figura 6. Estado de transición para la reacción entre especies iónicas.

En este caso la transferencia del cloro al nitrógeno estaría concertada con la transferencia del hidrógeno de la amina protonada al átomo de oxígeno, originándose un estado de transición cíclico de cuatro miembros, que evolucionaría para dar un ión hidróxido y una N-cloramina protonada que, en una etapa rápida posterior, perdería dicho protón para dar la N-cloramina final. Este intermedio cíclico parece poco probable dada la inestabilidad debida a la tensión que se genera en dicha estructura. Por otra parte, no se comprende como podría tener lugar la transferencia de carga de unas a otras especies.

Para el caso de reacción entre especies iónicas se ha planteado otra posibilidad por algunos autores² para la cloración de aminoácidos y es aplicable a las aminas. Dicha posibilidad considera que una vez alcanzado el par de encuentro entre especies iónicas se produce una transferencia protónica rápida desde la amina protonada hasta el ión hipoclorito y, posteriormente, el ataque nucleófilo de la amina sobre el átomo de cloro. Por tanto, el perfil energético que presentará la reacción sería el siguiente:

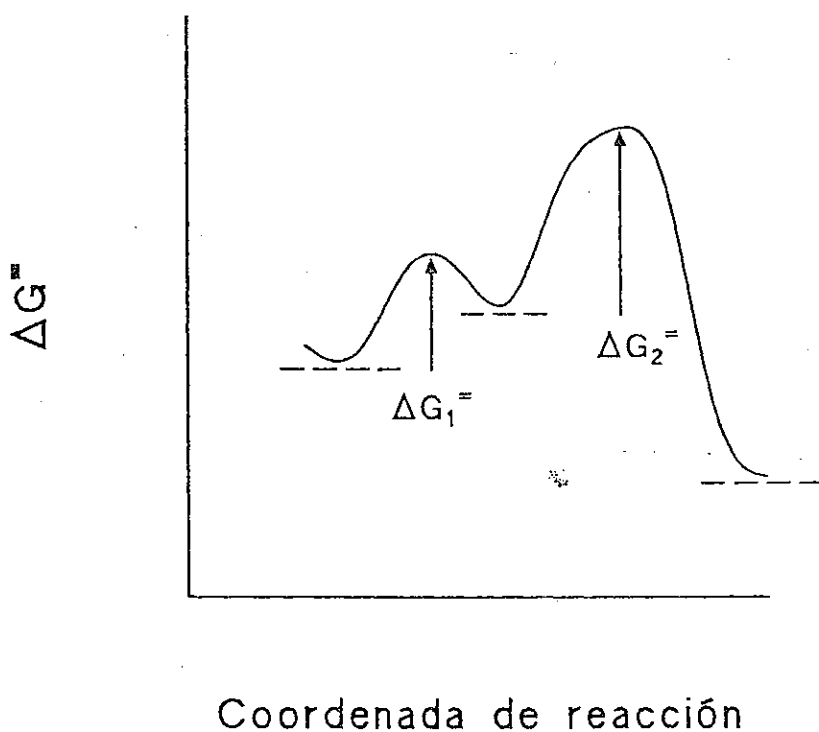


Figura 7. Perfil energético para la reacción entre especies iónicas, con transferencia protónica previa dentro del par de encuentro.

Los reactivos una vez alcanzado el par de encuentro deben orientarse de forma adecuada para que se produzca la transferencia protónica y, posteriormente, producirse el ataque nucleofílico de la amina en una segunda etapa más energética que la primera tal como se indica en la figura. En cualquier caso, este mecanismo implicaría que estrictamente la etapa lenta es la reacción entre las especies moleculares.

Otra forma de que ocurra la cloración a través de especies iónicas no parece factible; con lo que puede establecerse que dicho proceso, aunque desde el punto de vista del análisis de la ecuación cinética sea coincidente con la dependencia encontrada con el pH, analizado desde el punto de vista de la reactividad es difícil de interpretar. Luego, se descarta la posibilidad de que la etapa lenta sea la reacción entre especies iónicas.

b) Reacción entre especies moleculares. En este caso el centro electrofílico sería el átomo de cloro y la amina libre actuaría como nucleófilo ya que poseería el par electrónico libre. Por su parte, el grupo OH del ácido hipocloroso actuaría como grupo saliente, aunque necesitaría la asistencia de un protón para que su basicidad disminuyera respecto a la de la amina. De otra forma, sin esa asistencia de un protón, el OH⁻ que es un nucleófilo más fuerte que la propia amina no actuaría como grupo saliente. Sin embargo, tras la asistencia protónica y formación de H₂O la basicidad disminuye. Por tanto, el intermedio de reacción sería el siguiente:

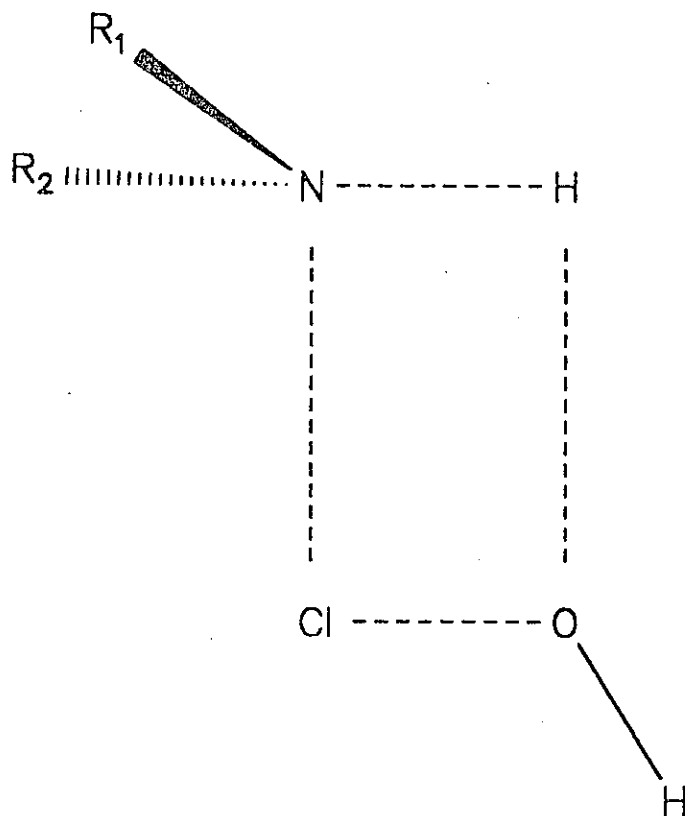


Figura 8. Estado de transición cíclico para la reacción entre especies moleculares.

Al igual que el intermedio de la figura 6, se trata de un ciclo de cuatro miembros, conformación altamente energética que parece poco probable dada la magnitud de las constantes de velocidad.

Existe otra posibilidad de que el grupo OH del ácido hipocloroso capte un protón con lo que nuevamente una molécula de agua será el grupo saliente. Tal posibilidad, es la participación de una molécula de agua en el estado de transición, tal y como Weil y Morris (*loc. cit.*) sugirieron inicialmente. Esto implica un intermedio del tipo:

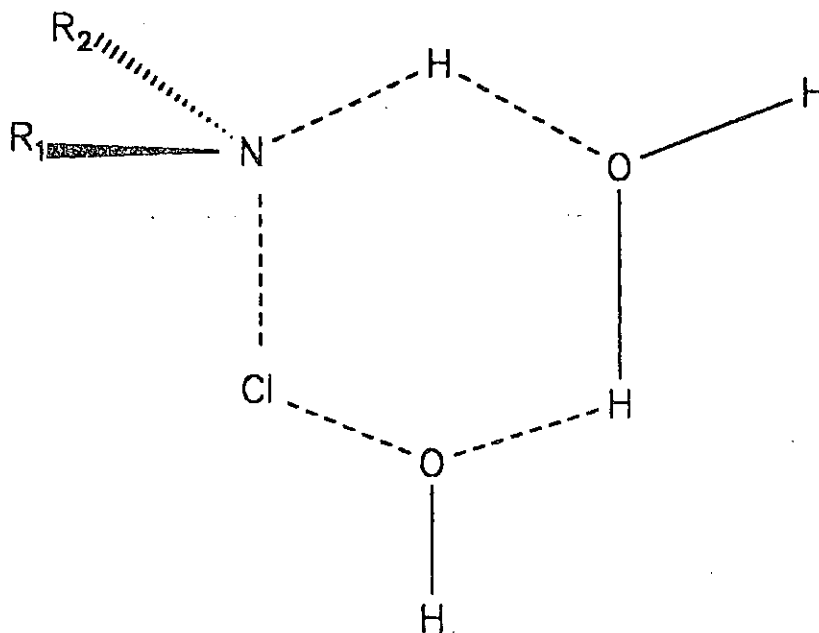


Figura 9. Estado de transición cíclico para la reacción entre especies moleculares con la participación de una molécula de agua.

Los estados de transición planteados en las figuras 8 y 9 son consistentes con los resultados experimentales. De acuerdo con este mecanismo puede esperarse que exista una correlación entre la constante de bimolecular (k) de velocidad y el pK_a de la amina correspondiente, hecho que se muestra en la figura siguiente:

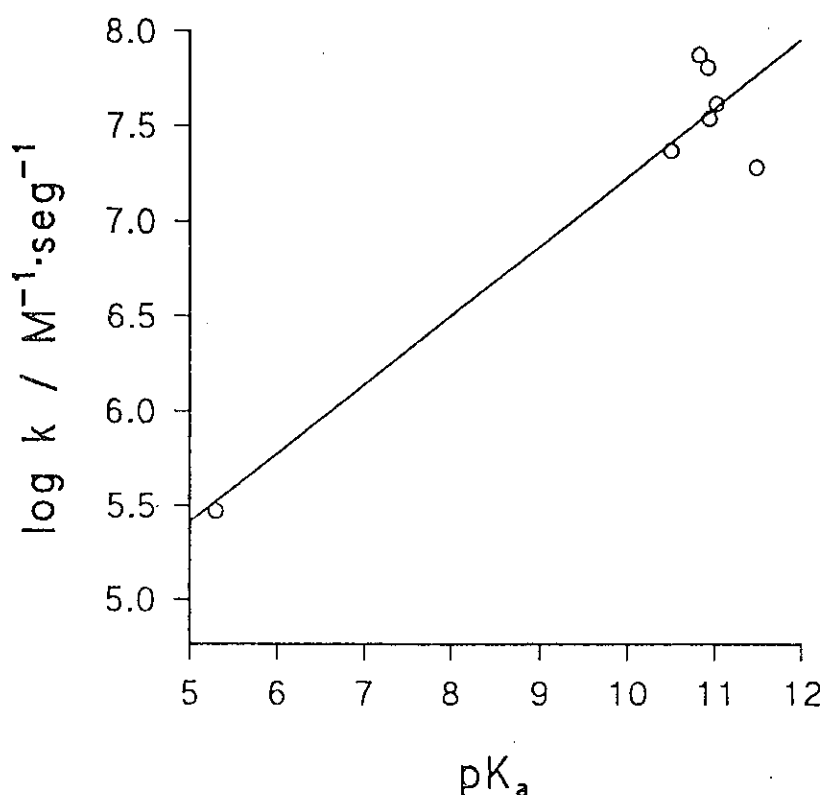


Figura 10. Relación entre la constante bimolecular de cloración y la basicidad de las aminas para la reacción entre especies moleculares .

Puede comprobarse que a menor basicidad de la amina menor reactividad. Dado que las escalas de nucleofilia y de basicidad son suficientemente paralelas³, hemos utilizado la basicidad como una medida aproximada de la nucleofilia. Por lo tanto, cuanto más nucleófila sea la amina mayor velocidad de reacción; tal como se ha indicado, es lo que cabe esperar para el mecanismo entre especies moleculares.

A la vista de los valores de las constantes de velocidad parece claro que para la formación de la N-Cl-IMINO el control es de tipo químico. Sin embargo, para las aminas más básicas de pK_a alto, tal como se ha expuesto en la revisión bibliográfica, la literatura plantea que este proceso está limitado por la difusión de los reactivos. Por otra parte, para

un tipo de reacción similar, la de nitrosación⁴, está admitido que para valores de constantes bimoleculares del orden de $10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ se trata de control por difusión. De hecho, los trabajos efectuados hasta la fecha en ese campo con aminas alifáticas secundarias, no permiten establecer ninguna correlación entre la estructura y la reactividad y, por lo tanto, se admite el control físico sobre la base de la magnitud de las constantes de velocidad. Sin embargo, esta consecuencia no parece tan clara si se analizan detenidamente los resultados obtenidos para la cloración de las aminas secundarias de $\text{pK}_a > 10,50$ estudiadas en este trabajo y cuyas constantes de velocidad son del orden de $10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Al estudiar la relación entre la estructura y la reactividad de las cloraminas indicadas, no se encuentra correlación alguna si se analiza la relación del $\log k$ frente al pK_a , tal y como puede observarse en la figura 13. Tampoco se ha encontrado correlación entre las constantes bimoleculares y los parámetros de Taft, que son medida del efecto inductivo de las cadenas alquílicas laterales sobre el átomo de nitrógeno. Estos hechos son consistentes con un control de tipo físico. Ahora bien, si se analiza la correlación entre la velocidad de reacción y el efecto estérico debido a las cadenas laterales, representado por los parámetros de Charton, se encuentra la siguiente tendencia:

Sustrato:	$k \cdot 10^{-7} / \text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$\Sigma \rho'$
META	7,51	0,70
MEETA	6,45	0,73
DETA	4,14	0,76
DIPRO	3,47	0,84
DIISOPRO	1,92	1,24
DIISOBUT	2,35	1,10

Tabla 3. Valores de la constante bimolecular y los correspondientes parámetros de Charton, tomados de la referencia⁵.

La representación que se obtiene es la siguiente:

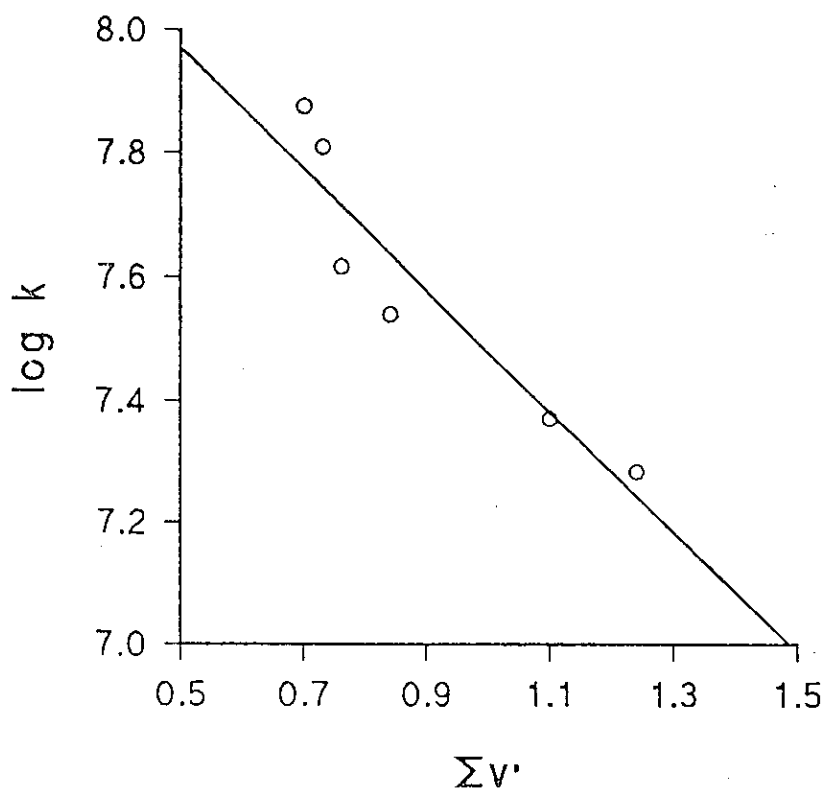


Figura 11. Representación del logaritmo de la constante bimolecular de velocidad frente al sumatorio del parámetro de Charton, para las aminas alifáticas secundarias de $pK_a \geq 10,50$.

De la representación se deduce la correlación entre la reactividad y el efecto estérico de las cadenas alifáticas laterales. El ajuste por regresión lineal proporciona un valor para $\psi' = -0,98 \pm 0,19$ que indica claramente que a medida que el impedimento estérico es mayor, la velocidad es menor.

Este hecho, junto con las características consideradas para el mecanismo entre especies moleculares permite dudar del control físico en estos procesos de cloración. Si la reacción transcurre a través de la formación de un intermedio de los considerados; en ellos se requiere una orientación determinada e, incluso, la participación de una molécula

de disolvente, parece difícil pensar que la reacción de transferencia de cloro a la amina sea más rápida que la difusión de los reactivos en el seno de la disolución. Por otra parte, la evidencia mostrada en la figura anterior parece estar de acuerdo con los intermedios planteados, dado que la facilidad con la que pueda alcanzarse la orientación adecuada para llegar a formar el complejo activado, sugiere una dependencia con el tamaño de las cadenas laterales de la amina. En el caso del intermedio menos favorable, el de la figura 8, las interacciones estéricas serán aún más importantes que las correspondientes para el de la figura 9. Para esta última, la más favorable, la geometría más estable para el átomo de nitrógeno corresponde a la tetrahédrica, orientando el par electrónico hacia el cloro. Aún en estas condiciones las interacciones entre las cadenas alifáticas del nitrógeno y el átomo de cloro parecen probables. En cualquier caso, tanto la posible geometría del complejo activado como la evidencia del efecto estérico ponen en entredicho el control por difusión.

Otro punto que puede poner en cuestión el control por difusión viene determinado por la diferencia entre las constantes de cloración para el caso del cloro molecular y del ácido hipocloroso, de hecho, tal como se expuso en la bibliografía, Matte et al.⁶ determinaron para las constantes bimoleculares de cloración por ácido hipocloroso de la dimetilamina y dietilamina los valores:

Substrato:	$k \cdot 10^{-7} / M^{-1} s^{-1}$ (Cl ₂)	$k \cdot 10^{-7} / M^{-1} s^{-1}$ (HClO)
Dimetilamina	160,0	9,8
Dietilamina	94,0	5,3

Tabla 4. Velocidades de cloración por cloro molecular y por ácido hipocloroso para aminas secundarias obtenidas por Matte et al.

Como se observa en la tabla, la cloración por cloro molecular es unas 17 veces más rápida que por el ácido hipocloroso, hecho que contrasta con la idea de que la reacción de cloración por ácido hipocloroso esté bajo control físico.

El estudio de las reacciones de formación de N-cloraminas se completó con la dependencia de la velocidad de reacción con la temperatura - los valores experimentales se recoge en el apéndice B.2.-. Para todas las aminas se comprobó el cumplimiento de la relación de Arrhenius y, una vez establecida la naturaleza de la etapa limitante, se pueden estimar las entalpías y entropías de activación. Los resultados obtenidos se muestran a continuación:

Substrato	$\Delta H^\ddagger / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$\Delta G^\ddagger / \text{kJ mol}^{-1}$
DEMETA	15 ± 5	-46 ± 6	28 ± 8
MEETA	23 ± 3	-18 ± 2	28 ± 4
DETA	26 ± 3	-11 ± 1	29 ± 3
DIPRO	29 ± 2	$-2,0 \pm 0,2$	30 ± 2
DIISOPRO	30 ± 4	-5 ± 1	32 ± 4
DIISOBUT	26 ± 6	-18 ± 2	31 ± 6
IMINO	10 ± 1	-108 ± 2	42 ± 2

Tabla 5. Parámetros termodinámicos para la cloración de aminas alifáticas secundarias.

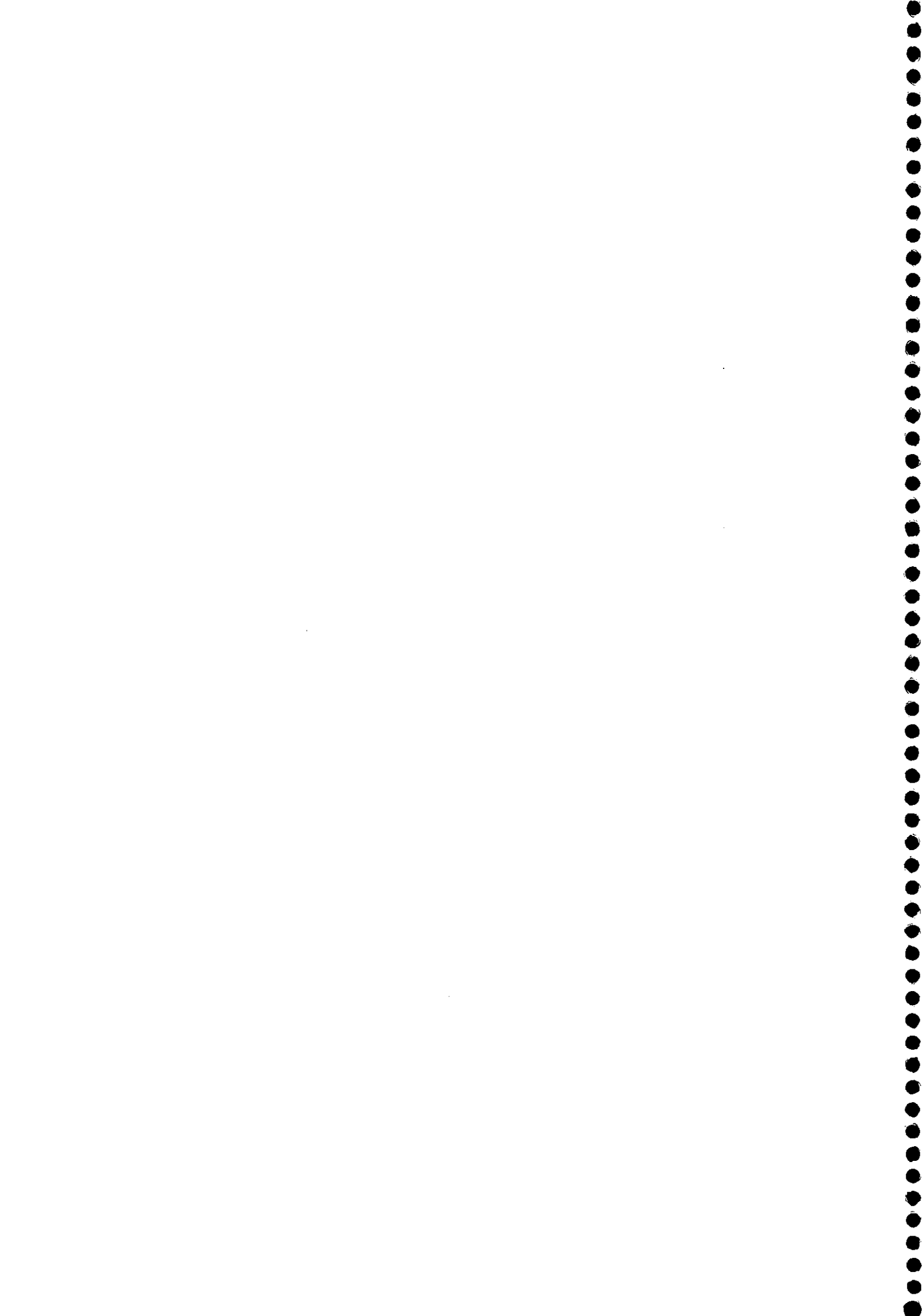
Tal como puede observarse, los valores numéricos obtenidos coinciden con el orden de magnitud establecido para el control por difusión. Dado que este parámetro termodinámico es un reflejo de la formación y ruptura de los enlaces y, que el estado de transición más factible es aquel en el que interviene la participación de una molécula de agua, parece lógico que el balance energético pueda resultar con valores bajos de entalpías. Resulta curioso observar que la menor entalpía de activación corresponde justamente al IMINO cuya velocidad está lejos del límite del control físico.

Por su parte, las entropías de activación muestran valores negativos característicos de procesos donde el estado de transición alcanza un determinado grado de orden, el valor determinado para el IMINO contrasta con el del resto de los sustratos e indica que, para esta amina, el complejo activado presenta una ordenación mucho mayor.

Los valores de los parámetros de activación han de ser considerados con mucha cautela, ya que al aceptar un estado de transición cíclico con la participación de una molécula de agua se hallan incluidos los valores de ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger correspondientes a la citada participación.

Finalmente, los valores de la energía libre de activación son muy similares para todas las aminas aquí estudiadas, excepto para el 3,3'-iminodipropionitrilo que es más alta, lo que confirma que en la reacción de cloración la reactividad va en algún modo paralela a la basicidad de la amina y, por tanto, permite nuevamente decantarse por el mecanismo que postula que la reacción de formación de N-cloraminas transcurre entre las correspondientes especies moleculares.

**5. DESCOMPOSICION DE
N-CLORAMINAS Y N-BROMAMINAS ALIFATICAS
SECUNDARIAS. RESULTADOS
EXPERIMENTALES.**



5.1. Descomposición de N-cloraminas.

En las pruebas preliminares las reacciones mostraron velocidades suficientemente rápidas como para poder aplicar el método cinético de integración. El orden de reacción se determinó, por tanto, mediante el ajuste de los datos de absorbancia tiempo obtenidos en el registro cinético a la ecuación integrada de primer orden en condiciones en las que el hipoclorito se mantenía como reactivo limitante. De la pendiente se obtenía la pseudoconstante de velocidad orden uno k_{obs} . En todos los casos se comprobó el cumplimiento del orden uno respecto al hipoclorito. Como ejemplo, se muestra la reacción de descomposición de la N-Cl-metilisopropilamina:

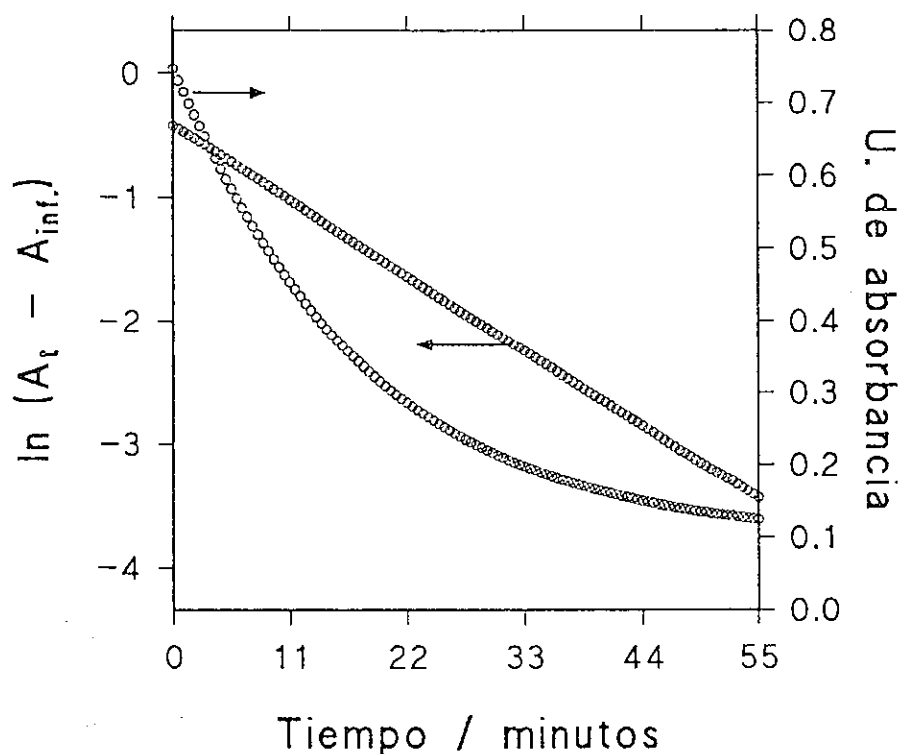


Figura 1. Comprobación del orden de reacción respecto al reactivo en defecto. Reacción de descomposición de la N-Cl-METISOPRO. $[Amina] = 0,015$, $[NaClO] = 2,30 \cdot 10^{-3} M$, $[NaOH] = 0,70 M$, $T = 25^{\circ}C$.

El estudio de la influencia de la concentración de hipoclorito sódico se efectuó variando su concentración inicial y manteniéndola siempre en defecto respecto a la concentración de la amina. Los resultados de la k_{obs} obtenidas en el ajuste a la ecuación integrada de primer orden, se muestran a continuación:

[NaClO] / [NaOH]	1 M	0,60 M	0,10 M	0,06 M
$2,30 \cdot 10^{-3}$ M	$1,27 \cdot 10^{-2}$	$7,08 \cdot 10^{-3}$	$1,35 \cdot 10^{-3}$	$8,41 \cdot 10^{-4}$
$2,00 \cdot 10^{-3}$ M	$1,20 \cdot 10^{-2}$	$7,17 \cdot 10^{-3}$	$1,28 \cdot 10^{-3}$	$8,46 \cdot 10^{-4}$
$1,70 \cdot 10^{-3}$ M	$1,19 \cdot 10^{-2}$	$7,08 \cdot 10^{-3}$	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$8,55 \cdot 10^{-4}$
$1,50 \cdot 10^{-3}$ M	$1,23 \cdot 10^{-3}$	$7,07 \cdot 10^{-3}$	$1,27 \cdot 10^{-3}$	$8,39 \cdot 10^{-4}$
$1,30 \cdot 10^{-3}$ M	$1,18 \cdot 10^{-2}$	$7,11 \cdot 10^{-3}$	$1,32 \cdot 10^{-3}$	$8,64 \cdot 10^{-4}$
k_{obs} media:	$1,22 \cdot 10^{-2}$	$7,10 \cdot 10^{-3}$	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$8,49 \cdot 10^{-4}$

Tabla 1. Influencia de la concentración inicial de hipoclorito sódico sobre la pseudoconstante de velocidad de primer orden, para la descomposición de la N-Cl-DETA. [Amina]= 0,015 M.

En todo el intervalo de [NaOH] estudiado no existe dependencia de la k_{obs} respecto de la concentración inicial de hipoclorito sódico. Estas mismas experiencias se llevaron a cabo con las otras N-cloraminas determinándose en todos los casos el mismo comportamiento; los resultados obtenidos se encuentran tabulados en el apéndice B.3. A partir de estas experiencias se determinó que las condiciones óptimas para el seguimiento cinético, en cuanto a la concentración de hipoclorito, correspondían a valores en torno a 0,002 M. De esta forma, al utilizar el método cinético integral era posible seguir variaciones de absorbancia, de 700 a 800 mA.

La influencia de la amina se estudió variando la concentración entre 0.023 y 0.0023 M a una [NaOH] determinada y manteniendo constante la concentración de hipoclorito, para evitar la aparición de dicloraminas la concentración de la amina nunca se disminuyó por debajo de la de hipoclorito. Los resultados obtenidos para la N-Cl-DETA se muestran en la siguiente tabla:

[NaOH] / M: [Amina] / M:	1 M	0,60 M	0,10 M	0,06 M
$2,30 \cdot 10^{-2}$	$1,26 \cdot 10^{-2}$	$8,48 \cdot 10^{-3}$	$1,37 \cdot 10^{-3}$	$8,84 \cdot 10^{-4}$
$1,78 \cdot 10^{-2}$	$1,28 \cdot 10^{-2}$	$8,27 \cdot 10^{-3}$	$1,33 \cdot 10^{-3}$	$8,47 \cdot 10^{-4}$
$1,27 \cdot 10^{-2}$	$1,23 \cdot 10^{-2}$	$8,68 \cdot 10^{-3}$	$1,35 \cdot 10^{-3}$	$8,56 \cdot 10^{-4}$
$7,46 \cdot 10^{-3}$	$1,27 \cdot 10^{-3}$	$8,08 \cdot 10^{-3}$	$1,32 \cdot 10^{-3}$	$8,33 \cdot 10^{-4}$
$2,30 \cdot 10^{-3}$	$1,24 \cdot 10^{-2}$	$8,15 \cdot 10^{-3}$	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$8,41 \cdot 10^{-4}$
k_{obs} media:	$1,26 \cdot 10^{-2}$	$8,33 \cdot 10^{-3}$	$1,35 \cdot 10^{-3}$	$8,52 \cdot 10^{-4}$

Tabla 2. Influencia de la concentración inicial de amina sobre la pseudoconstante de velocidad de primer orden, para la descomposición de la N-Cl-DETA. $[NaClO] = 2,30 \cdot 10^{-3}$ M.

En este caso tampoco se observó dependencia de la k_{obs} con la concentración del reactivo. Los mismos resultados se encontraron para las otras N-cloraminas y se encuentran tabulados en el apéndice B.3.

La concentración de hidróxido sódico se varió entre 0,05 y 1 M. Los resultados obtenidos de las experiencias de descomposición de N-Cl-DETA se muestran en la figura siguiente:

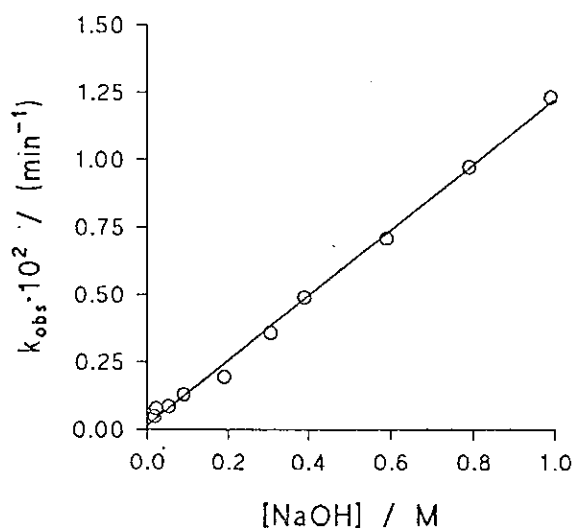


Figura 2. Influencia de la concentración de NaOH sobre la pseudoconstante de velocidad de primer orden. $[DETA] = 0,015$ M, $[NaClO] = 0,0023$ M.

Se comprueba la dependencia lineal entre la k_{obs} y la concentración de NaOH. Este mismo comportamiento fue comprobado para las distintas N-cloraminas y los resultados se encuentran en el apéndice B.4.

La influencia de la de la fuerza iónica se estudió en condiciones de [NaOH] en las que fuera posible una variación importante de la misma. Para ello se usaron bajas concentraciones de NaOH del orden de 0,10 M, y se ajustó la fuerza iónica con NaClO₄. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla:

I / M	1,50	1,00	0,50	0,20
Cl-DETA	$1,28 \cdot 10^{-3}$	$1,21 \cdot 10^{-3}$	$1,25 \cdot 10^{-3}$	$1,21 \cdot 10^{-3}$
Cl-DEMETA	$1,78 \cdot 10^{-4}$	$1,74 \cdot 10^{-4}$	$1,79 \cdot 10^{-4}$	$1,77 \cdot 10^{-4}$

Tabla 3. Influencia de la fuerza iónica para la descomposición de la N-Cl-Dimetilamina y N-Cl-Dietilamina. Electrolito de fondo NaClO₄.
[Amina] = 0,015 M, [NaClO] = $2,3 \cdot 10^{-3}$ M, [NaOH] = 0,10 M.

Para ambas N-cloraminas pudo determinarse que la pseudoconstante de velocidad de primer orden es independiente de la fuerza iónica.

Los resultados obtenidos hasta el momento indican que la descomposición de las N-cloraminas en medio básico presentan un buen ajuste a la ecuación integrada de orden uno con independencia de la concentración inicial de la amina y del hipoclorito e independencia respecto a la fuerza iónica, estableciéndose únicamente dependencia lineal respecto a concentración de hidróxido sódico.

El abordar el estudio de las reacciones de descomposición de N-cloraminas en medio neutro tiene interés en cuanto a que estas son las condiciones que habitualmente se encuentran en los medios acuosos naturales. De hecho, es difícil encontrar sistemas ambientales, ya sea en aguas potabilizadas o residuales, en los que el pH supere valores extremos de 11 en la zona básica o de 3 en la zona ácida. Estas consideraciones llevaron, por tanto, a extender el estudio de las reacciones de descomposición hacia el intervalo de pH comprendido entre 5 y 12. Se realizaron estudios preliminares similares a los de medio básico, en los que se comprobó que por debajo de pH 12, las velocidades de reacción eran muy lentas, lo que llevó a la utilización del método de velocidades iniciales en todo el intervalo de pH señalado. Al utilizar el método cinético de aislamiento respecto al hipoclorito sódico, a partir del ajuste de los datos experimentales de absorbancia/tiempo mediante regresión lineal y conociendo el coeficiente de absortividad molar diferencial y la concentración del reactivo limitante, se obtenía el valor de la pseudoconstante de velocidad de primer orden. En los todos los casos estudiados se siguieron porcentajes de reacción que no superaban el 4%, lo que correspondía a variaciones de absorbancia entre 20 y 25 mA. Un ejemplo del cumplimiento de la linealidad de los registros de absorbancia/tiempo se muestra a continuación:

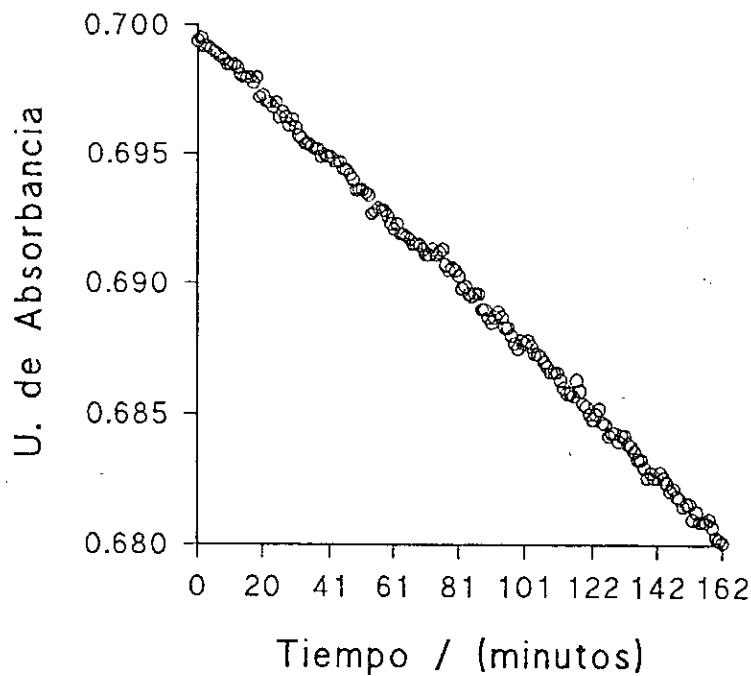


Figura 3. Descomposición de N-Cl-DETA a pH=10,5.
[DETA]=0,015 M, [NaClO]=2,32 10⁻³ M.
[Carbonato]_{Total}= 0,163 M, I = 0,50 M.

Se determinó la influencia de la concentración inicial de hipoclorito variando la concentración de éste y manteniendo constantes el resto de concentraciones de los reactivos. Los resultados obtenidos para la descomposición de la N-Cl-DETA a varios valores de pH se muestran en la tabla siguiente:

[NaClO]/M	$5,98 \cdot 10^{-3}$	$4,78 \cdot 10^{-3}$	$3,59 \cdot 10^{-3}$	$2,39 \cdot 10^{-3}$	$1,20 \cdot 10^{-3}$
pH=12,0	$2,28 \cdot 10^{-4}$	$2,03 \cdot 10^{-4}$	$2,11 \cdot 10^{-4}$	$1,98 \cdot 10^{-4}$	$2,02 \cdot 10^{-4}$
[NaClO]/M	$3,32 \cdot 10^{-3}$	$2,85 \cdot 10^{-3}$	$1,90 \cdot 10^{-3}$	$1,43 \cdot 10^{-3}$	$9,50 \cdot 10^{-4}$
pH=11,0	$1,85 \cdot 10^{-4}$	$1,76 \cdot 10^{-4}$	$1,82 \cdot 10^{-4}$	$1,84 \cdot 10^{-4}$	$1,79 \cdot 10^{-4}$
[NaClO]/M	$3,33 \cdot 10^{-3}$	$2,78 \cdot 10^{-3}$	$2,22 \cdot 10^{-3}$	$1,67 \cdot 10^{-3}$	$1,11 \cdot 10^{-3}$
pH=10,0	$1,11 \cdot 10^{-4}$	$1,25 \cdot 10^{-4}$	$1,07 \cdot 10^{-4}$	$1,31 \cdot 10^{-4}$	$1,15 \cdot 10^{-4}$
[NaClO]/M	$3,33 \cdot 10^{-3}$	$2,78 \cdot 10^{-3}$	$2,22 \cdot 10^{-3}$	$1,67 \cdot 10^{-3}$	$1,11 \cdot 10^{-3}$
pH=8,0	$1,04 \cdot 10^{-4}$	$1,13 \cdot 10^{-4}$	$1,08 \cdot 10^{-4}$	$9,87 \cdot 10^{-5}$	$9,88 \cdot 10^{-5}$
[NaClO]/M	$3,33 \cdot 10^{-3}$	$2,78 \cdot 10^{-3}$	$2,22 \cdot 10^{-3}$	$1,67 \cdot 10^{-3}$	$1,11 \cdot 10^{-3}$
pH=6,0	$1,23 \cdot 10^{-4}$	$1,31 \cdot 10^{-4}$	$1,29 \cdot 10^{-4}$	$1,21 \cdot 10^{-5}$	$1,25 \cdot 10^{-5}$

Tabla 4. Influencia de la concentración de hipoclorito para la reacción de descomposición de la N-Cl-DETA.

$[DETA] = 0,015 \text{ M}$, $I = 0,5 \text{ M}$.

Valores de pH= 12 y 11, $[Fosfato]_{total} = 0,066 \text{ M}$.

Valor de pH= 10, $[Carbonato]_{total} = 0,066 \text{ M}$.

Valores de pH= 8 y 6, $[Fosfato]_{total} = 0,044$.

En todos los casos se determinó la independencia de la concentración de hipoclorito, con lo que mostraba el cumplimiento del orden uno respecto al reactivo en defecto. Este comportamiento se comprobó para distintas N-cloraminas estudiadas y los resultados se muestran en el apéndice B.3.

Se determinó la influencia de la concentración inicial de amina, manteniendo constantes la concentración inicial de hipoclorito y de tampón. Los resultados para la descomposición de la N-Cl-DETA se muestran a continuación:

[DETA]/M	$2,30 \cdot 10^{-2}$	$1,78 \cdot 10^{-2}$	$1,27 \cdot 10^{-2}$	$7,46 \cdot 10^{-3}$	$2,30 \cdot 10^{-3}$
pH=10,0	$1,20 \cdot 10^{-4}$	$1,04 \cdot 10^{-4}$	$1,11 \cdot 10^{-4}$	$1,22 \cdot 10^{-4}$	$1,03 \cdot 10^{-4}$
pH=7,0	$1,10 \cdot 10^{-4}$	$1,11 \cdot 10^{-4}$	$1,17 \cdot 10^{-4}$	$1,13 \cdot 10^{-4}$	$1,12 \cdot 10^{-4}$
pH=6,0	$1,06 \cdot 10^{-4}$	$1,15 \cdot 10^{-4}$	$1,03 \cdot 10^{-4}$	$1,11 \cdot 10^{-4}$	$1,02 \cdot 10^{-4}$

Tabla 5. Influencia de la concentración inicial de amina para la descomposición de la N-Cl-DETA.

$$[\text{NaClO}] = 2,30 \cdot 10^{-3} \text{ M}, I = 0,50 \text{ M}.$$

$$\text{Valores de pH} = 10,0, [\text{Carbonato}]_{\text{total}} = 0,066 \text{ M}.$$

$$\text{Valores de pH} = 7,0 \text{ y } 6,0, [\text{Fosfato}]_{\text{total}} = 0,044 \text{ M}.$$

Al igual que en medio básico puede comprobarse la independencia de la concentración inicial de la amina. Este mismo comportamiento se comprobó para la descomposición de la N-clorodimetilamina y de la N-clorodiisopropilamina. Los resultados se muestran en el apéndice B.3.

Siguiendo la sistemática del estudio de la influencia de las concentraciones iniciales de las especies que toman parte en la reacción sobre la constante de velocidad, se comprobó el efecto de la concentración inicial de la base o tampón. Se realizaron experiencias a tres valores de pH en torno a 7 manteniendo constante la concentración inicial de amina e hipoclorito y variando la concentración de tampón $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$, como puede comprobarse en la próxima figura. Al igual que los resultados obtenidos para la descomposición en medio fuertemente básico, se determinó que la constante de velocidad observada aumentaba linealmente al hacerlo la concentración del tampón.

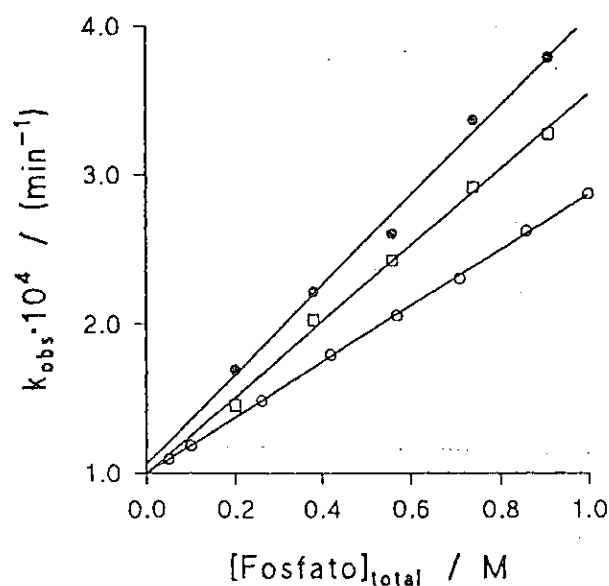


Figura 4. Influencia de la concentración inicial de tampón sobre la constante de velocidad de descomposición de la N-Cl-DETA.

[DETA] = 0,020 M, [NaClO] = 0,0023 M.
 (○) pH=6,0; (□) pH=7,0; (⊙) pH=8,0.

Se estudió el efecto del medio sobre la constante de velocidad, manteniendo constante la concentración de amina, de hipoclorito y de tampón y variando la concentración del electrólito de fondo NaClO₄. Los resultados para la descomposición de la N-clorodietilamina a un valor de pH = 10,3 se muestran en la siguiente tabla:

I / M	k _{obs} · 10 ⁵ / min ⁻¹
0,3	6,52
0,4	7,51
0,5	8,4
0,6	9,52
0,7	9,81
0,8	9,98

Tabla 6. Influencia de I sobre la velocidad de reacción de descomposición de la N-Cl-dietilamina a pH = 10,3.

[Amina] = 0,015 M, [NaClO] = 2,30 · 10⁻³ M, [Carbonato]_{total} = 0,10 M.

Finalmente, para completar el estudio de las influencias de los reactivos sobre las velocidades de reacción, se efectuó la comprobación de la variación de la constante de velocidad observada con el pH del medio, cubriendo todo el intervalo de pH de trabajo, que abarcaba desde un valor de $\text{pH}=3$ hasta $[\text{NaOH}]$ 1 M. Los resultados se presentan a continuación:

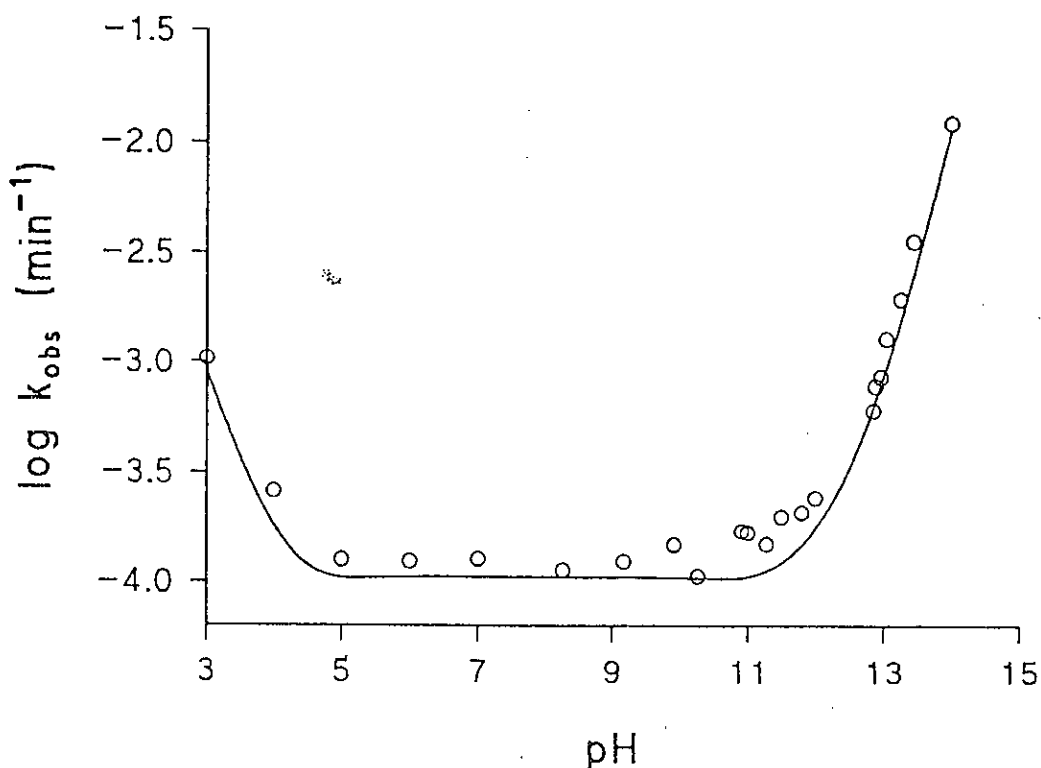


Figura 5. Influencia del pH sobre la constante de velocidad de descomposición de N-Cl-dimetilamina.

Como puede observarse, la velocidad es máxima a altos valores de pH, decreciendo progresivamente hasta aproximadamente $\text{pH}=11$, desde donde se mantiene constante para volver a variar aumentando a partir de $\text{pH} = 5$. La misma dependencia de la velocidad con el pH se encontró para la descomposición de la N-Cl-dimetilamina y N-Cl-diisopropilamina.

Los resultados presentados hasta el momento indican que la constante velocidad observada es independiente de las concentraciones iniciales de amina e hipoclorito sódico, dependiendo únicamente de la fuerza iónica (para valores de pH por debajo de 11) y de concentración de la base o tampón, siendo esta dependencia de primer orden. De esta manera, a medida que aumenta la concentración de base aumenta la velocidad. Centrando la atención en las evidencias experimentales obtenidas para la reacción en medio fuertemente básico, puede escribirse la ecuación de velocidad como:

$$\frac{-d[N\text{-cloramina}]}{dt} = k_{obs} \cdot [N\text{-cloramina}]$$

siendo la pseudoconstante de velocidad de primer orden igual a :

$$k_{obs} = k_{OH^-} \cdot [OH^-]$$

El ajuste por mínimos cuadrados del tramo correspondiente a la zona básica de las representaciones del logaritmo de las constantes de velocidad observadas frente al pH proporciona los siguientes valores para la pendientes:

N-CI-DETA	1,11 ± 0,05
N-CI-DEMETA	1,00 ± 0,03
N-CI-MEETA	0,98 ± 0,08
N-CI-DIISOP	1,02 ± 0,09

Tabla 7. Valores de las pendientes de las representaciones de log k_{obs} frente al pH para la descomposición de N-cloramias en medio básico.

Como se mostró en el informe bibliográfico, el mismo tipo de dependencia lineal de log k_{obs} con el pH fue encontrada para la descomposición de N-cloroalcoholaminas, como por ejemplo la N-CI-dietanolamina, desde valores de pH=10 hacia altas concentraciones de NaOH.

Para el caso de las N-cloraminas las dependencias respecto a los reactivos encontradas y el cumplimiento de este modelo para el NaOH sugieren una catálisis básica específica para dicha base, que podría extenderse a distintas bases que cubrieran un amplio intervalo de pH. En este sentido, la siguiente etapa del estudio fue la influencia de la concentración de distintas bases y el efecto de catálisis de las mismas sobre la velocidad de reacción de descomposición de las N-cloraminas alifáticas secundarias.

Por lo tanto, en el estudio presentado a continuación se analiza el comportamiento cinético de las N-cloraminas frente a distintas bases que cubren un intervalo de once unidades de pK. Los resultados obtenidos se exponen en orden decreciente en cuanto a la fuerza de la base.

5.1.1. Influencia de los iones OH^- .

Hasta el momento se ha estudiado la influencia de la concentración de NaOH sobre la constante de velocidad de descomposición de la N-Cl-DETA, determinándose una dependencia de primer orden. Este estudio se extendió a dos series de aminas alifáticas secundarias definidas como $\text{R}_1\text{-NH-R}_2$. Una de las series corresponde a las reacciones de descomposición de N-cloraminas secundarias simétricas obtenidas por reacción del hipoclorito con las correspondientes aminas secundarias en las ambas cadenas alifáticas (R_1 y R_2) eran iguales. La segunda serie corresponde a las N-cloraminas secundarias generadas a partir de aminas con distintos substituyentes alifáticos. En este segundo caso se varió únicamente una de las dos cadenas laterales, R_1 , manteniendo fija la otra, siendo R_2 un grupo metilo. El estudio de la influencia de la concentración de NaOH sobre la k_{obs} mostró en todos los casos dependencia de primer orden. A continuación se muestran gráficamente los resultados:

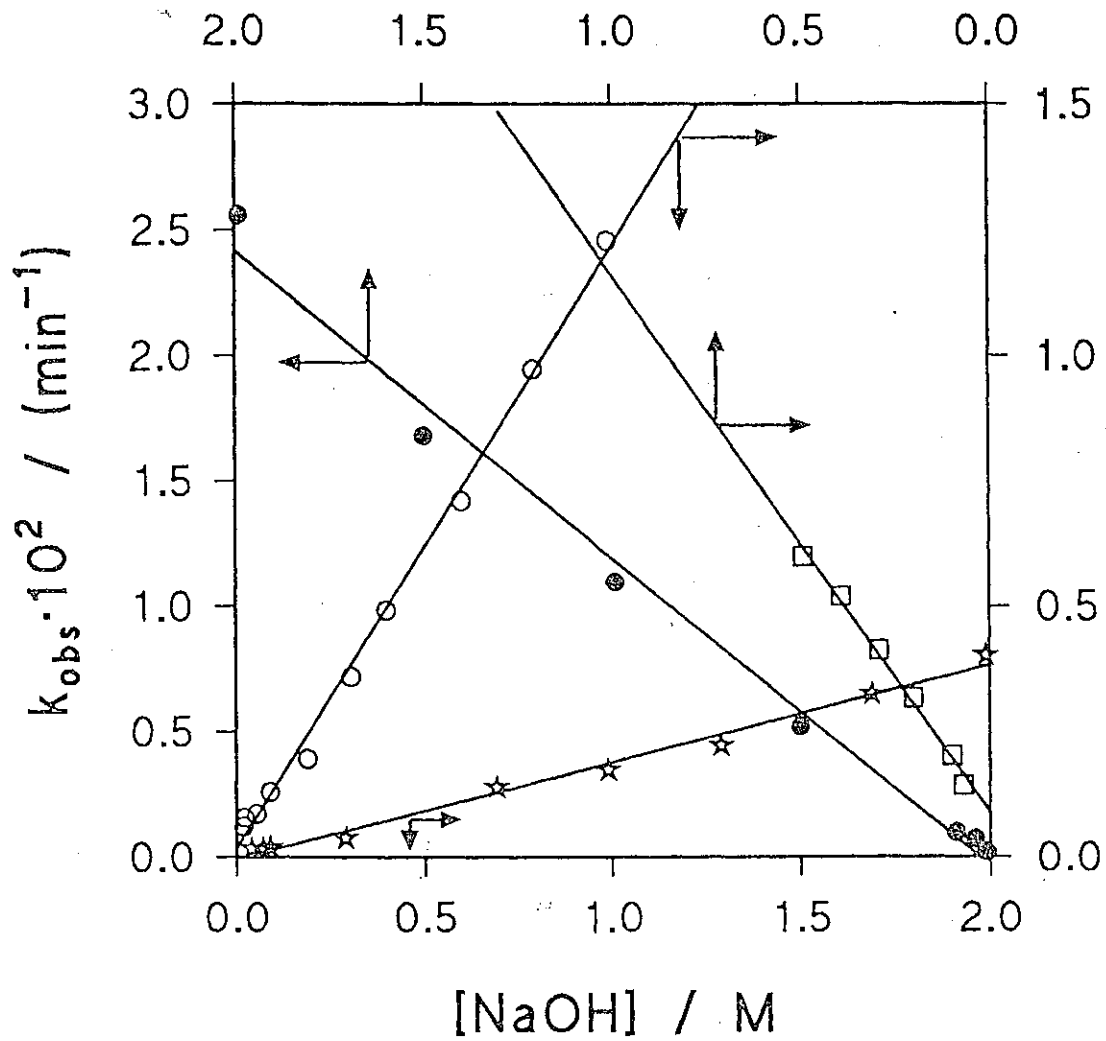


Figura 6. Variación de k_{obs} con $[\text{NaOH}]$ para la descomposición de N-cloraminas simétricas.

$[\text{Amina}] = 0,015 \text{ M}$, $[\text{NaClO}] = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

(○) N-Cl-DETA, (●) N-Cl-DIISOPRO, (□) N-Cl-DIPRO, (*) N-Cl-DEMETA,

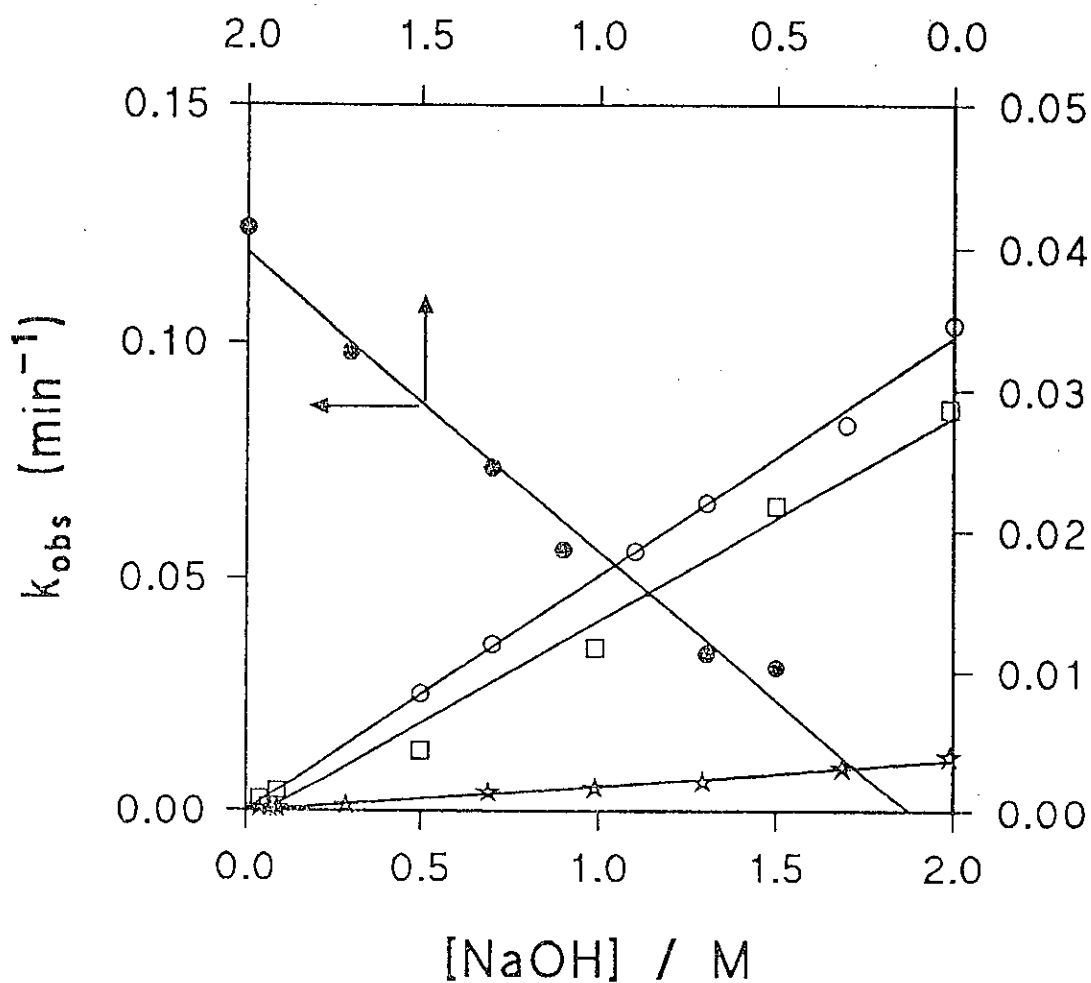


Figura 7. Variación de k_{obs} con $[NaOH]$ para la descomposición de *N*-cloraminas asimétricas.
 $[Amina] = 0,015 M$, $[NaClO] = 2,3 \cdot 10^{-3} M$.
 (●) *N*-Cl-METISOPRO, (○) *N*-Cl-METPRO, (□) *N*-Cl-MEETA, (★) *N*-Cl-DEMETA.

En todos los casos se obtuvo una dependencia lineal de primer orden, lo que indica el efecto catalizador del ión OH^- sobre las reacciones. El valor de la pendiente obtenida por regresión lineal proporciona el valor de k_{OH} . Los resultados de los ajustes por mínimos cuadrados se presentan en el apéndice B.4. Las constantes de velocidad obtenidas se muestran a continuación:

N-cloramina	k_{OH} ($\text{M}^{-1} \text{min}^{-1}$)
N-Cl-DEMETA	$(1,93 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}$
N-Cl-DETA	$(1,220 \pm 0,006) \cdot 10^{-2}$
N-Cl-DIPRO	$(1,02 \pm 0,03) \cdot 10^{-2}$
N-Cl-DISOPRO	$(1,23 \pm 0,01) \cdot 10^{-2}$

Tabla 8. Constantes de velocidad k_{OH} para la descomposición de N-Cloraminas simétricas.

Se observa, por una parte, que para la N-Cl-DEMETA la constante de velocidad es unas seis veces menor que para el resto de las N-cloraminas que no muestran diferencias significativas entre ellas. Por otra parte, el aumento del tamaño de las cadenas alquílicas laterales no provoca aumento en la velocidad de descomposición respecto a la N-cloramina menos sustituida.

N-cloramina	k_{OH} ($\text{M}^{-1} \text{min}^{-1}$)
N-Cl-MEETA	$(1,37 \pm 0,02) \cdot 10^{-2}$
N-Cl-METPRO	$(1,69 \pm 0,03) \cdot 10^{-2}$
N-Cl-METISOPRO	$(6,97 \pm 0,03) \cdot 10^{-2}$

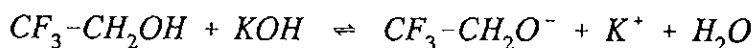
Tabla 9. Constantes de velocidad k_{OH} para la descomposición de N-Cloraminas asimétricas.

De nuevo, la menor velocidad de las tres N-cloraminas la presenta la N-Cl-DEMETA; sin embargo, a diferencia de la tabla anterior, el grado de sustitución entre las especies sí que parece influir en el aumento de la constante de velocidad de descomposición. Finalmente, comparando ambas tablas, se observa que la velocidad de descomposición de las N-cloraminas asimétricas es mayor que la de las simétricas.

Hay que señalar el hecho significativo de que las ordenadas en el origen de los ajustes anteriores son estadísticamente iguales a cero, como se muestra en las tablas del apéndice B.3. Esto permite establecer que en las condiciones de trabajo no hay otra vía de descomposición.

5.1.2. Influencia de los iones trifluoretóxido.

El sistema trifluoretanol/KOH responde al siguiente equilibrio de disociación:



en donde la especie aceptora de protones es el anión trifluoretóxido, cuya concentración depende valor de pH del medio y está relacionada con el pK_a del anterior equilibrio, que tiene un valor de $pK_a = 12,43$ (tomado de la referencia: Page, M. I., Webster, P. S., *Perk. Trans.*, II., 813, 1990). En relación a la descomposición de la N-CI-DETA, se determinó el orden respecto a trifluoretóxido a valores de pH de 12,6, 12,3 y 11,8. Los resultados obtenidos para dependencia de k_{obs} con la $[TTEO^-]$ para las tres series se muestran en la siguiente figura:

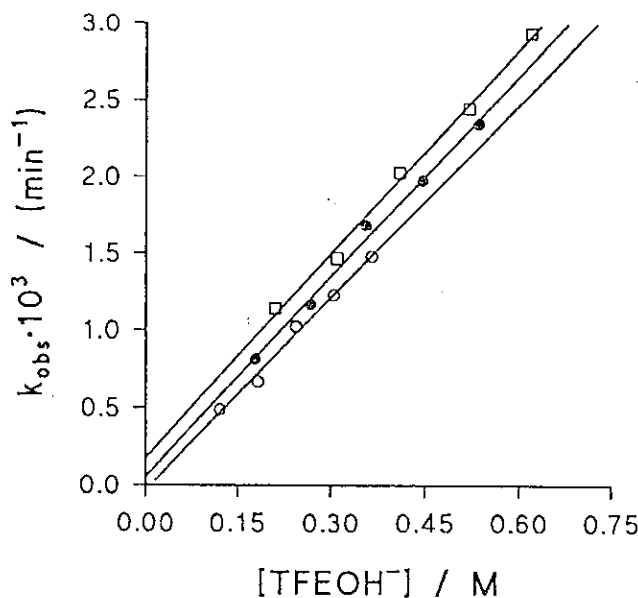


Figura 8. Variación de k_{obs} con la concentración de anión trifluoretóxido para la descomposición de la N-CI-DETA.

$[Amina] = 0,015 M$, $[NaClO] = 2,30 \cdot 10^{-3} M$, $I = 0,50 M$ (KCl).

(□) pH=12,6, (●) pH=12,3, (○) pH=11,8.

Al igual que para el estudio de la influencia del ión OH^- , para este tampón también se observa una dependencia de primer orden respecto a la concentración. Los resultados numéricos del ajuste por mínimos cuadrados se encuentran tabulados en el apéndice B.5. A partir del resultado numérico de las pendiente de las anteriores representaciones se determina directamente la constante de velocidad de descomposición para la reacción catalizada por anión trifluoretóxido. Puede observarse tanto en la figura como en los resultados numéricos mostrados en el apéndice, que las pendientes obtenidas son prácticamente iguales dentro del error experimental. En cuanto a las ordenadas en el origen, para las series a pH 11,8 y 12,6 son estadísticamente iguales a cero. Únicamente para la serie a pH 12,3 se determina un valor significativo. Dado el valor del pH de trabajo, este hecho se interpreta fundamentalmente como la catálisis por ión OH^- y se procedió a restar la magnitud correspondiente a la catálisis por dicho ión para las tres representaciones anteriores; a cada valor de k_{obs} se le restó una cantidad igual a $k_{\text{OH}^-} \cdot 10^{(14 - \text{pH})}$, obteniéndose las constantes de velocidad denominadas como k'_{obs} . De esta forma, se llegó a la siguiente representación:

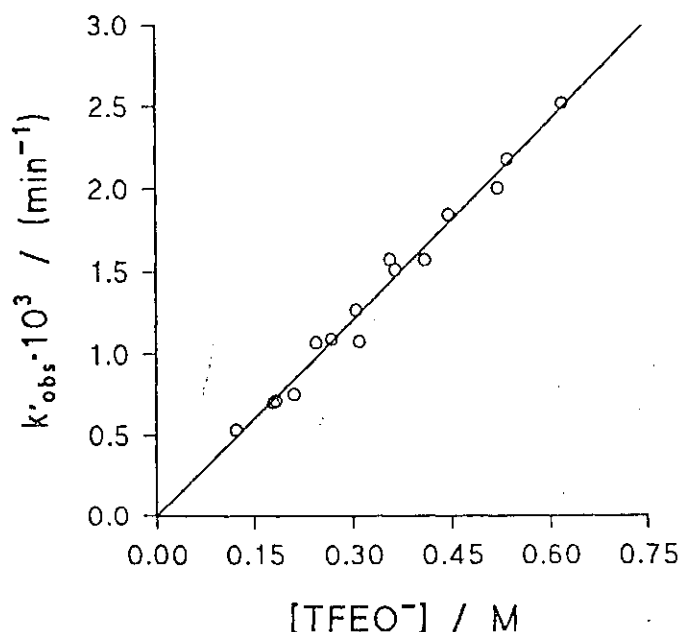


Figura 9. Variación de k'_{obs} con la $[\text{TFEO}^-]$, descontando la catálisis por OH^- , para la reacción de descomposición de la N-CI-DETA.

los resultados del ajuste por regresión lineal se recojen en el apéndice B.5., la pendiente de la representación proporciona la constante catalítica:

$$k_{\text{TFEO}^-}^{\text{N-CI-DETA}} = (4,03 \pm 0,15) \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

Este mismo procedimiento se siguió con otras dos cloraminas, la N-Cl-DEMETA y la N-Cl-DIISOP. Al igual que para la N-Cl-DETA las representaciones de k_{obs} frente $[TFEO^-]$ mostraban pequeñas ordenadas en el origen y, por lo tanto, de nuevo se descontó el efecto de catálisis por OH^- . Las representaciones obtenidas se muestran a continuación:

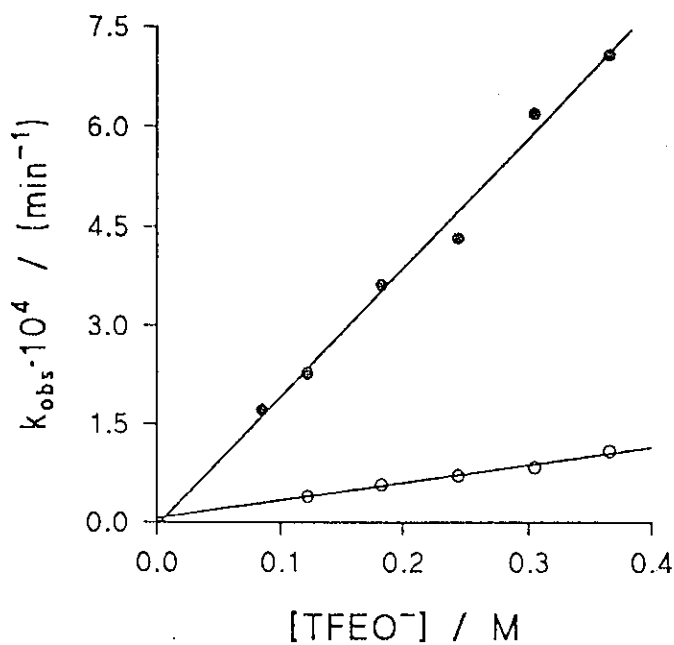


Figura 10. Variación de k'_{obs} con $[TFEO^-]$, descontando la catálisis por OH^- , para la descomposición de: (○) N-Cl-DEMETA a $pH=11,60$ y (●) N-Cl-DIISOP a $pH=12,0$.
 $[Amina]=0,015 \text{ M}$, $[NaClO]=2,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $I=0,50 \text{ M}$.

las constantes de velocidad obtenidas a partir de las pendientes de los ajustes correspondientes, que se presentan en el apéndice B.5., proporcionan los valores de las constantes catalíticas del ion $TFEO^-$ para las dos N-cloraminas:

$$k_{TFEO^-}^{N-Cl-DEMETA} = (2,703 \pm 0,20) \cdot 10^{-4} M^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

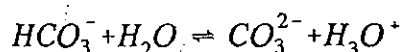
$$k_{TFEO^-}^{N-Cl-DIISOP} = (1,96 \pm 0,11) \cdot 10^{-3} M^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

Las ordenadas en el origen son estadísticamente iguales a cero, lo que vuelve a mostrar que la única especie catalizadora, a parte del alcóxido, es el ión OH^- . A partir de estas evidencias puede establecerse que :

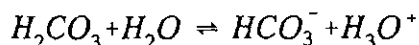
$$k_{obs} = k_{TFEO^-} \cdot [TFEO^-] + k_{OH^-} \cdot [OH^-]$$

5.1.3. Influencia de los iones carbonato y bicarbonato.

Para este sistema hay dos especies capaces de actuar como bases catalizadoras, los aniones correspondientes al equilibrio mostrado a continuación:



cuyo valor de pK_a es 10,25. El otro equilibrio posible es el correspondiente a la primera ionización del ácido carbónico:



cuyo pK_a es 6,37; en las condiciones de trabajo, a valores de pH en torno a 10, este segundo equilibrio es despreciable, de manera que, las especies presentes en el medio son únicamente las correspondientes a los aniones bicarbonato y carbonato.

La descomposición de la N-Cl-DETA se llevó a cabo variando la concentración del tampón carbonato/ bicarbonato a distintos valores de pH, los resultados obtenidos para las tres series se representan en la siguiente gráfica:

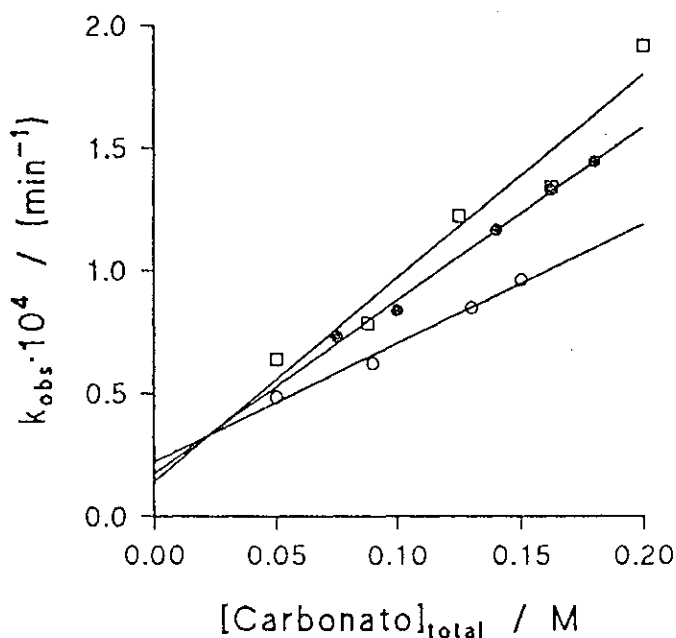


Figura 11. Variación de k_{obs} con la concentración de carbonato total para la reacción de descomposición de la N-Cl-DETA. $[Amina]=0,01 M$, $[NaClO]=2,30 \cdot 10^{-3} M$, $I=0,50 M$. (□) $pH=10,63$, (●) $pH=10,36$, (○) $pH=10,00$.

Se determina, por tanto, una dependencia lineal de primer orden para cada serie, pero a diferencia de lo que se observó para el efecto del ión TFeO⁻, en este caso al variar el pH también lo hace la pendiente de las representaciones, lo que es debido a la acción de las dos especies CO₃²⁻ y HCO₃⁻. En cuanto a las ordenadas en el origen, puede observarse que son significativas, lo que indica la participación de otras especies catalizadoras. Los resultados de los ajustes se recojen en el apéndice B.6. Denominada cada una de las tres pendientes de la representación anterior como $k_{catalítica}$, para cada una de ellas se puede calcular la fracción molar χ de ión CO₃²⁻ respecto a la concentración analítica total de tampón. Si se considera que la $k_{catalítica}$ resulta de la participación de ambos aniones, entonces:

$$k_{cat} = \chi \cdot (k_{CO_3^{2-}} - k_{HCO_3^-}) + k_{HCO_3^-}$$

De esta forma, representando las pendientes de la anterior gráfica frente a la fracción molar de CO_3^{2-} , debería observarse una dependencia lineal, a partir de la cual puede determinarse el valor de las constantes catalíticas de cada anión. En efecto, la representación obtenida es la siguiente:

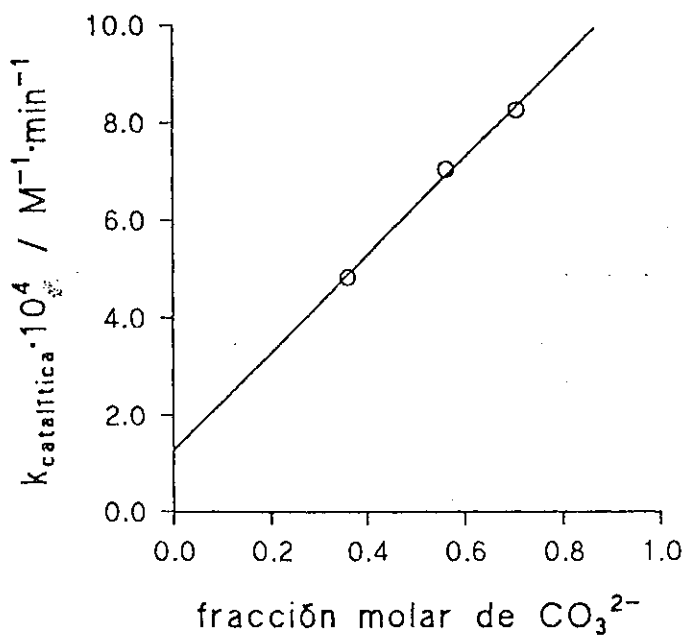


Figura 12. Variación de k_{cat} con la fracción molar de anión carbonato.

Mediante el ajuste por regresión lineal de los puntos de la gráfica y sobre la base de la ecuación anterior se obtuvo:

$$k_{\text{CO}_3^{2-}}^{N\text{-Cl-DETA}} = (1,13 \pm 0,08) \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$k_{\text{CO}_3\text{H}^-}^{N\text{-Cl-DETA}} = (1,28 \pm 0,04) \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

como puede observarse, la constante catalítica para el anión carbonato es unas diez veces mayor que para el anión hidrógenocarbonato.

Del mismo modo se estudió el efecto del tampón carbonato sobre la constante de velocidad de la reacción de descomposición de la N-Cl-DEMETA y N-Cl-DIISOP. Las experiencias se realizaron en condiciones en las que la catálisis por hidrógenocarbonato fuera despreciable frente a la de carbonato; por ejemplo a valores de pH en torno a 10,6 donde la fracción molar de la especie CO_3^{2-} es muy superior a la de HCO_3^- . De esta forma y sobre la base de la relación de constantes de velocidad obtenida para la N-Cl-DETA, es posible estimar que la catálisis por ión carbonato sería más de veinte veces mayor a la de hidrógenocarbonato. Previamente se comprobó el cumplimiento de esta aproximación para la N-Cl-DETA, de la cual se conocían los valores de ambas constantes catalíticas. El análisis de k_{obs} frente a $[\text{CO}_3^{2-}]$ para las constantes experimentales determinadas en la serie a $\text{pH}=10,6$ proporciona un valor de la pendiente, correspondiente de manera aproximada a la constante catalítica por ión carbonato, de $k = (1,17 \pm 0,05) \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$, que comparada con la determinada por el primer procedimiento supone apenas un 3% de diferencia. Una vez comprobado el cumplimiento de la aproximación se realizó una serie para cada N-cloramina a $\text{pH} 10,6$. Representando los valores obtenidos frente a $[\text{CO}_3^{2-}]$ se obtuvieron las siguientes representaciones (a efectos comparativos se incluye en la gráfica la correspondiente a la N-Cl-DETA):

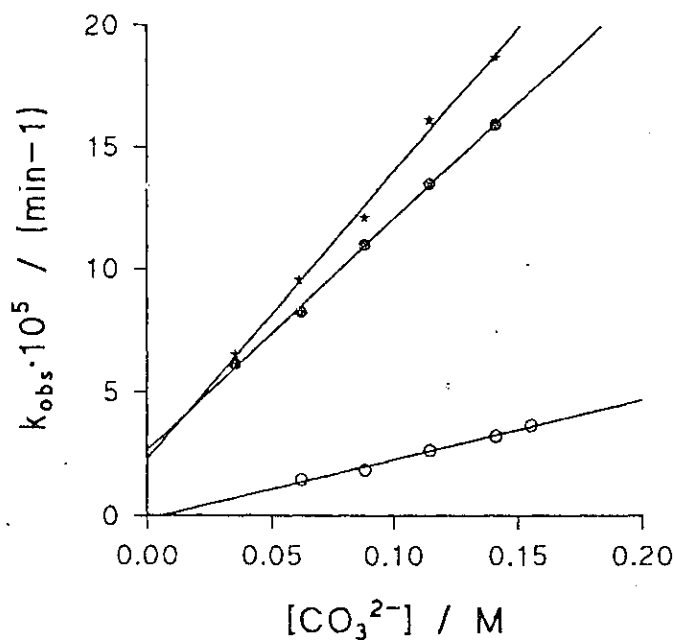


Figura 13. Variación de la k_{obs} con la $[\text{CO}_3^{2-}]$.
 $\text{pH}=10,6$, $I=0,50 \text{ M}$, $[\text{Amina}] = 0,01 \text{ M}$, $[\text{NaClO}] = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.
 (*) = N-Cl-DETA, (⊕) = N-Cl-DIISOPRO, (O) = N-Cl-DEMETA.

El ajuste por regresión lineal de las representaciones para la N-Cl-DEMETA y N-Cl-DIISOPRO dió como resultados:

$$k_{CO_3^{2-}}^{N-Cl-DEMETA} = (2,40 \pm 0,14) \cdot 10^{-4} M^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$k_{CO_3^{2-}}^{N-Cl-DIISOPRO} = (9,39 \pm 0,21) \cdot 10^{-4} M^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

Como puede observarse en los resultados del ajuste, recogido en el apéndice B.6., la ordenada en el origen para la descomposición de la N-Cl-DEMETA es estadísticamente igual a cero, sin embargo, para la N-Cl-DIISOPRO tiene un valor significativo coincidente en el orden de magnitud con las ordenadas obtenidas para la N-Cl-DETA. A los valores de pH de trabajo parece razonable pensar que se trata de la catálisis por los iones OH^- . En efecto, dicha contribución podría cuantificarse sobre la base de la expresión:

$$k_{obs}^{OH^-} = k_{OH^-} \cdot 10^{-(14-pH)}$$

Restando estos valores a las ordenadas en el origen, de nuevo se obtenían resultados significativamente distintos de cero, lo que hace pensar en la intervención de otras especies capaces de catalizar la reacción. Se pensó en dos posibilidades, una de ellas la propia amina que se añadía en exceso sobre el hipoclorito. Sin embargo, esta contribución debería de ser muy pequeña ya que a los valores de pH de trabajo y considerando como valor de pK_a 11,02 la fracción de amina libre es bastante pequeña. De hecho, la estimación efectuada mostraba que la contribución de la amina libre a la k_{obs} debería ser unas cinco veces menor que las ordenadas obtenidas, lo que dado el orden de magnitud supondría constantes de velocidad prácticamente despreciables. La segunda posibilidad planteada era la catálisis por una molécula de agua, aspecto que se analizará con detalle posteriormente. Por lo tanto, de todo lo expuesto se puede plantear que:

$$k_{obs} = k_{CO_3^{2-}} \cdot [CO_3^{2-}] + k_{HCO_3^-} \cdot [HCO_3^-] + k_e$$

siendo :

$$k_e' = k_{OH^-} \cdot [OH^-] + k_{amina libre} \cdot [amina libre] k_{dis}$$

5.1.4. Influencia de los iones hexafluorpropóxido.

En este caso el tampón utilizado fue el 1,1,1,3,3,3,hexafluorpropan-2-ol / KOH cuyo valor de pK_a es 9,30 (tomado de la referencia: Page, M. I., Webster, P. S., *Perk. Trans.*, II., 813, 1990). Para la reacción de descomposición de la N-CI-DETA se determinó el orden respecto al tampón a varios valores de pH (8,70, 9,00 y 9,40). En cuanto a la fuerza iónica, al igual que para el tampón TFEOH/KOH se utilizó como electrólito de fondo KCl y se ajustó a 0,50 M. Los resultados obtenidos para las tres series estudiadas muestran dependencias respecto a la concentración de alcóxido de primer orden y ordenadas en el origen estadísticamente significativas. Para descontar la catálisis por ión OH^- , a cada serie se le restó la influencia de dicho ión, de manera que resulta la representación:

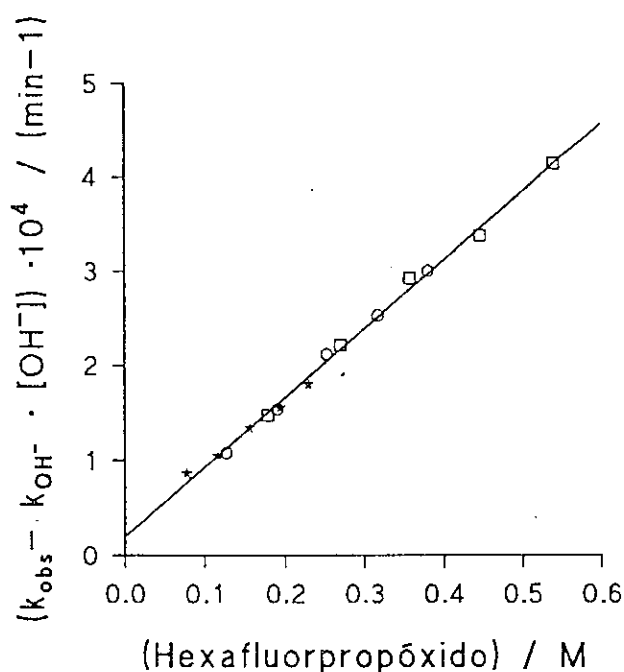


Figura 14. Variación de $(k_{obs} - k_{OH^-} \cdot [OH^-])$ con la concentración de anión hexafluorpropóxido para la descomposición de la N-CI-DETA.

(○) pH= 9,0, (□) pH= 9,40, (★) pH= 8,70.
 [Amina]= 0,015 M, [NaClO]= $2,30 \cdot 10^{-3}$ M, I= 0,50 M.

del ajuste por regresión lineal se obtiene que:

$$k_{HFPRO}^{N-CI-DETA} = (7,29 \pm 0,14) \cdot 10^{-4} M^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

Los resultados de dicho ajuste se encuentran en el apéndice B.7. Como puede observarse en la figura anterior, la ordenada en el origen aún descontado el efecto catalítico del ión OH^- sigue siendo significativa. En este caso, dado que al pH de trabajo la participación de la amina libre es nula esta ordenada en el origen parece nuevamente atribuible al efecto catalítico del agua.

En este caso puede establecerse que:

$$k_{obs} = k_{HFPRO} \cdot [HFPRO^-] + k_{OH^-} \cdot [OH^-] + k_{dis}$$

5.1.5. Influencia de los iones monohidrógenofosfato y dihidrógenofosfato.

De nuevo, y siguiendo el mismo procedimiento utilizado para el carbonato, se efectuaron tres series en las cuales se varió la concentración total de tampón fosfato en torno a tres valores de pH. La fuerza iónica se mantuvo constante, utilizando como electrólito de fondo $NaClO_4$. Los resultados experimentales obtenidos para las series se muestran a continuación:

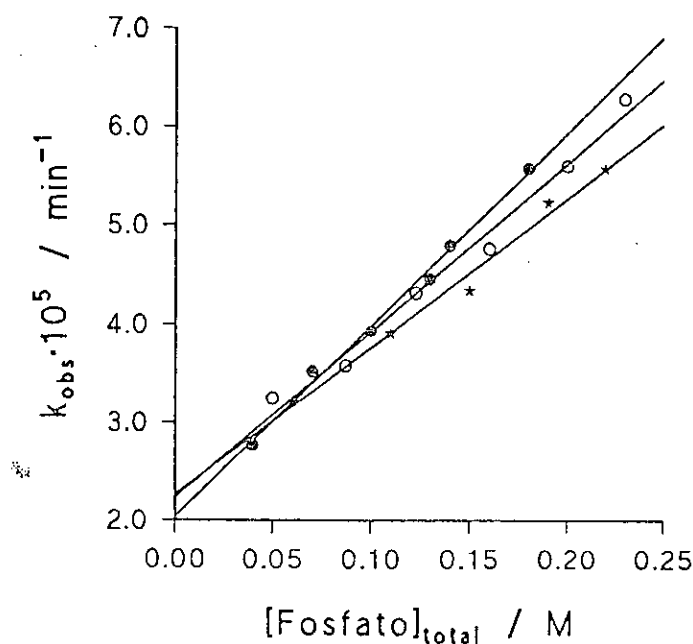


Figura 15. Variación de k_{obs} con la concentración de tampón fosfato total para la reacción de descomposición de la N-Cl-DETA. $[\text{Amina}] = 0,01 \text{ M}$, $[\text{NaClO}] = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $I = 0,50 \text{ M}$. (★) pH = 6,70, (⊙) pH = 7,60, (○) pH = 7,00.

Los resultados de los ajustes se recojen en el apéndice B.8. Las constantes de velocidad observadas muestran dependencia de orden uno respecto a la concentración total de tampón fosfato, pero al igual que lo que se determinó para la influencia del tampón carbonato, al variar el pH también lo hace la pendiente de la representación. De nuevo esto es una indicación de la presencia de dos especies catalizadoras distintas. En cuanto a las ordenadas en el origen obtenidas, muestran valores significativos distintos de cero lo que se debe a otras especies catalizadoras además de los aniones que aporta el tampón.

Para cuantificar el efecto catalítico de los aniones hidrógenofosfato y dihidrógenofosfato se siguió el mismo procedimiento que para tampón carbonato. Determinada la k_{cat} a partir de las pendientes de la figura anterior y representándolas frente a la fracción molar de anión hidrógenofosfato se obtiene la dependencia lineal siguiente:

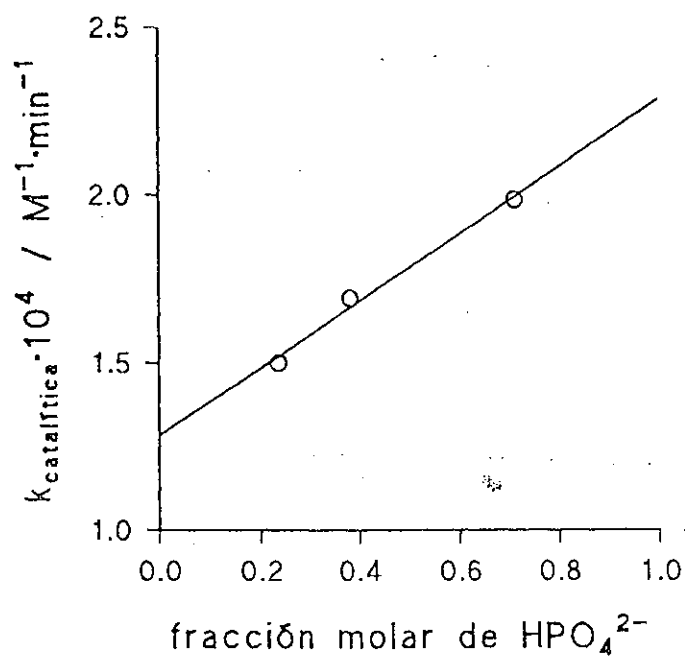


Figura 16. Variación de k_{cat} con la fracción molar de anión hidrógenofosfato.

Tal dependencia lineal se ajusta a la ecuación:

$$k_{\text{catalítica}} = \chi \cdot (k_{\text{HPO}_4^{2-}} - k_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}) + k_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$$

Los resultados numéricos de la regresión lineal se muestran en el apéndice B.8. Las constantes de catálisis obtenidas para cada especie son:

$$k_{\text{HPO}_4^{2-}}^{\text{N-CI-DETA}} = (2,31 \pm 0,11) \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$k_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}^{\text{N-CI-DETA}} = (1,28 \pm 0,05) \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

Del mismo modo que en casos anteriores, se puede escribir que:

$$k_{obs} = k_{HPO_4^{2-}} \cdot [HPO_4^{2-}] + k_{H_2PO_4^-} \cdot [H_2PO_4^-] + k_e'$$

siendo :

$$k_e' = k_{dis}$$

5.1.6. Influencia de los iones acetato.

Siguiendo la misma sistemática que para los alcóxidos, se efectuaron experiencias variando la concentración de tampón acetato para dos series a distinto pH (5,0 y 5,4). Las constantes de velocidad observadas muestran valores del mismo orden o incluso algo mayores que los obtenidos para el tampón fosfato; por otra parte, por debajo de pH=5 las velocidades de reacción aumentan sensiblemente. Estos hechos se interpretan sobre la base de que además del proceso de descomposición catalizado por bases habría otro proceso, una reacción de desproporción. Como se mostró en la bibliografía las reacciones de desproporción de las N-cloraminas no presentan catálisis básica. Los mecanismos propuestos establecen que la reacción transcurre por un ataque de una molécula de N-cloramina libre sobre otra de N-cloramina protonada para formar una N,N-dicloramina que posteriormente evoluciona para dar productos. Este mecanismo presenta orden dos respecto a la concentración de N-cloramina.

En este caso, de forma global, los procesos que intervendrían serían: la reacción de descomposición de la N-cloramina catalizada por tampón acetato, por agua y la reacción de desproporción. En este caso debería observarse, por tanto, que:

$$k_{obs} = k_{dis} + k_{despr} \cdot [N-Cl-Amina] + k_{AcO^-} \cdot [AcO^-]$$

En las condiciones experimentales seguidas, se mantenían constantes las concentraciones de todos los reactivos y sólo se variaba la concentración del tampón. Si se admite que la desproporción no está sujeta a catálisis básica, los dos primeros términos de la ecuación anterior serían constantes, con lo que la influencia del tampón acetato debería mostrar orden uno y una ordenada en el origen significativa que incluiría la catálisis por agua y la reacción de desproporción.

Como la reacción de desproporción será más evidente a medida que el pH del medio sea más ácido, las reacciones de descomposición de la N-Cl-DETA se llevaron a cabo por encima del pK_a del tampón, a dos valores de pH lo más alto posible. Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente gráfica:

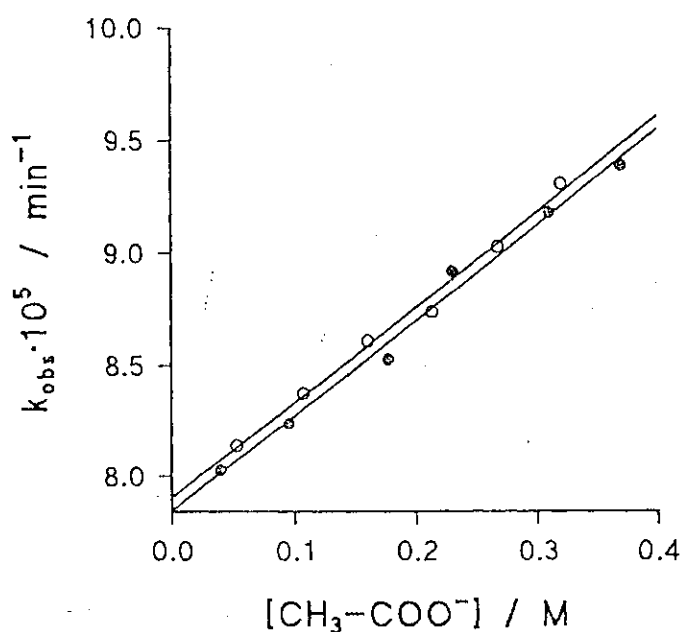


Figura 17. Variación de k_{obs} con $[\text{AcO}^-]$ para la reacción de descomposición de la N-Cl-DETA.
 $[\text{Amina}] = 0,015 \text{ M}$, $[\text{NaClO}] = 2,30 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $I = 0,50 \text{ M}$.
 (○) pH=5,0, (⊙) pH=5,4.

Tal como se esperaba existe una dependencia lineal de orden uno respecto al anión acetato y una ordenada en el origen significativa. Los resultados de los ajustes se encuentran en el apéndice B.9. Las pendientes de ambas representaciones son muy parecidas y corresponden a la constante catalítica por anión acetato. Promediando los resultados de la regresión lineal se determinó:

$$k_{AcO^-}^{N-Cl-DETA} = (4,25 \pm 0,21) \cdot 10^{-5} M^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

Ambas ordenadas en el origen son muy parecidas, siendo la de pH más ácido ligeramente más alta

Este mismo estudio se realizó para la N-Cl-DIISOPRO y la N-Cl-DEMETA. La dependencia de k_{obs} con la concentración de anión acetato se presenta a continuación:

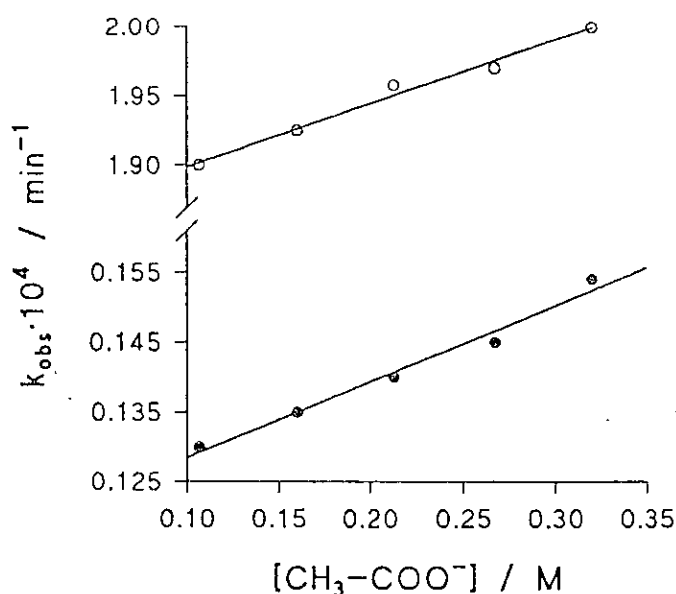


Figura 18. Variación de k_{obs} con $[AcO^-]$.
 $[Amina]=0,015 M$, $[NaClO]=2,30 \cdot 10^{-3} M$, $I=0,50 M$.
 (○) N-Cl-DIISOPRO, pH= 4,70, (●) N-Cl-DEMETA, pH= 4,90.

de donde los valores de la constante catalítica son:

$$k_{AcO^-}^{N-Cl-DEMETA} = (1,09 \pm 0,10) \cdot 10^{-5} M^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$k_{AcO^-}^{N-Cl-DIISOP} = (4,59 \pm 0,32) \cdot 10^{-5} M^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

5.1.7. Catálisis por el disolvente.

A lo largo de la exposición se ha hecho referencia varias veces a la catálisis por agua. Este sistema tiene interés dado que permite conocer lo que ocurre con una N-cloramina en ausencia de otras bases. En la estimación de k_{dis} se utilizaron las ordenadas en el origen de las representaciones de k_{obs} frente a concentración de tampón de HFPRO y de tampón fosfato. Los resultados se presentan a continuación:

sistema	pH	$k_{dis} / \text{min}^{-1}$ (ord. orig.)
HFPROH	8,7 - 9,00 - 9,40	$(2,01 \pm 0,40) \cdot 10^{-5}$
$H_2PO_4^- / HPO_4^{2-}$	7,00	$(2,23 \pm 0,16) \cdot 10^{-5}$
$H_2PO_4^- / HPO_4^{2-}$	7,60	$(2,04 \pm 0,10) \cdot 10^{-5}$
$H_2PO_4^- / HPO_4^{2-}$	6,70	$(2,26 \pm 0,15) \cdot 10^{-5}$
Valor promedio:	$k_{dis} / \text{min}^{-1}$	$(2,14 \pm 0,24) \cdot 10^{-5}$

Tabla 10. Ordenadas en el origen de las representaciones de k_{obs} frente a la [HFPRO] y [Fosfato] para la descomposición de la N-Cl-DETA.

Para obtener la constante de orden dos k_{H_2O} del agua es necesario dividir el valor promedio de la constante de primer orden por la concentración del agua. De esta forma se determinó que:

$$k_{H_2O}^{N-Cl-DETA} = (3,85 \pm 0,44) \cdot 10^{-7} M^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

Como puede observarse este valor es extremadamente bajo y proporciona una idea de la gran estabilidad de las N-cloraminas en medio acuoso en ausencia de otras bases.

Para la reacción de descomposición de la N-Cl-DIISOPRO la catálisis por agua se determinó a partir de la ordenada en el origen de la influencia del tampón hidrógenofosfato/dihidrógenofosfato. El resultado obtenido fue $k_{dis} = (2,19 \pm 0,09) \cdot 10^{-7} \text{ min}^{-1}$. En cuanto a la N-Cl-DEMETA la influencia del mismo tampón proporcionó una ordenada en el origen de valor $k_{dis} = (8,30 \pm 0,10) \cdot 10^{-7} \text{ min}^{-1}$. A partir de estos valores, las constantes catalíticas determinadas son:

$$k_{H_2O}^{N-Cl-DEMETA} = (1,50 \pm 0,24) \cdot 10^{-7} M^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$k_{H_2O}^{N-Cl-DIISOP} = (3,93 \pm 0,17) \cdot 10^{-7} M^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

Todos los sistemas estudiados presentan influencias catalíticas de otras especies además del propio tampón considerado. A valores de pH básicos además del tampón se observó fundamentalmente catálisis por ión OH^- . No se llegó a determinar claramente catálisis por la amina, porque las condiciones experimentales no la favorecían y quedaba enmascarada por la catálisis del ión OH^- . Para ponerla de manifiesto hubiera sido necesario utilizar otras condiciones experimentales que se alejarían bastante de nuestros sistemas, como serían disolventes no acuosos y mejores grupos salientes que el cloro. De hecho en el informe bibliográfico se mostraron ejemplos de sistemas estudiados en mezclas de disolventes no acuosos en los que las propias aminas actuaban como bases catalizadoras de la reacción de eliminación.

5.2. Descomposición de N-Bromaminas

Una vez determinado el comportamiento de uno de los centros de reacción sobre la base de la catálisis por distintas bases, se abordó el estudio del cambio del átomo de cloro por bromo. La sistemática seguida fue similar a los estudios realizados para las N-cloraminas. El estudio cinético se efectuó utilizando el método de aislamiento, manteniendo el hipobromito sódico como reactivo limitante. En las pruebas preliminares se comprobó que las N-bromaminas mostraban mayor inestabilidad que las correspondientes N-cloraminas descomponiéndose mucho más rápido. El orden de las velocidades experimentales permitió el seguimiento cinético por el método de integración en todo el intervalo de pH estudiado. Al igual que para las N-cloraminas, se determinó la variación de la k_{obs} con el pH. El intervalo de trabajo fue menos amplio que para las especies anteriores dado que la reacción de desproporción de las N-bromaminas comienza a ser evidente a valores más altos de pH que para las N-cloraminas. El valor de pH más bajo utilizado en las experiencias fue en torno a 7,6; correspondiente al pH extremo para el tampón hidrógenofosfato / dihidrógenofosfato. Trabajando en estas condiciones no se observaron evidencias experimentales que permitieran pensar en que la desproporción competía con la descomposición catalizada por bases. Los resultados obtenidos para la N-Br-DETA se muestran en la figura siguiente. El tramo correspondiente a los valores de pH superiores a 13 se ajustó a una línea recta por regresión lineal, obteniendo un valor para la pendiente de $0,93 \pm 0,02$ próximo al valor esperado de 1.

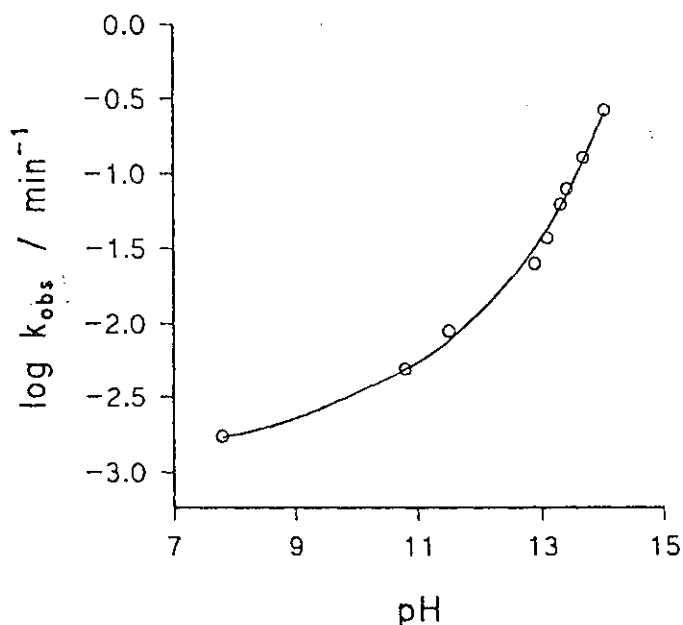


Figura 19. Representación del logaritmo de k_{obs} frente al pH para la N-Br-DETA.

5.2.1. Influencia de los iones OH^- .

El estudio de la influencia del NaOH fue llevada a cabo sobre el mismo grupo de sustratos usado para las N-cloraminas. En todos los casos se determinó dependencia de orden uno respecto a la concentración de NaOH y ordenadas en el origen estadísticamente iguales a cero. Las representaciones obtenidas se muestran a continuación:

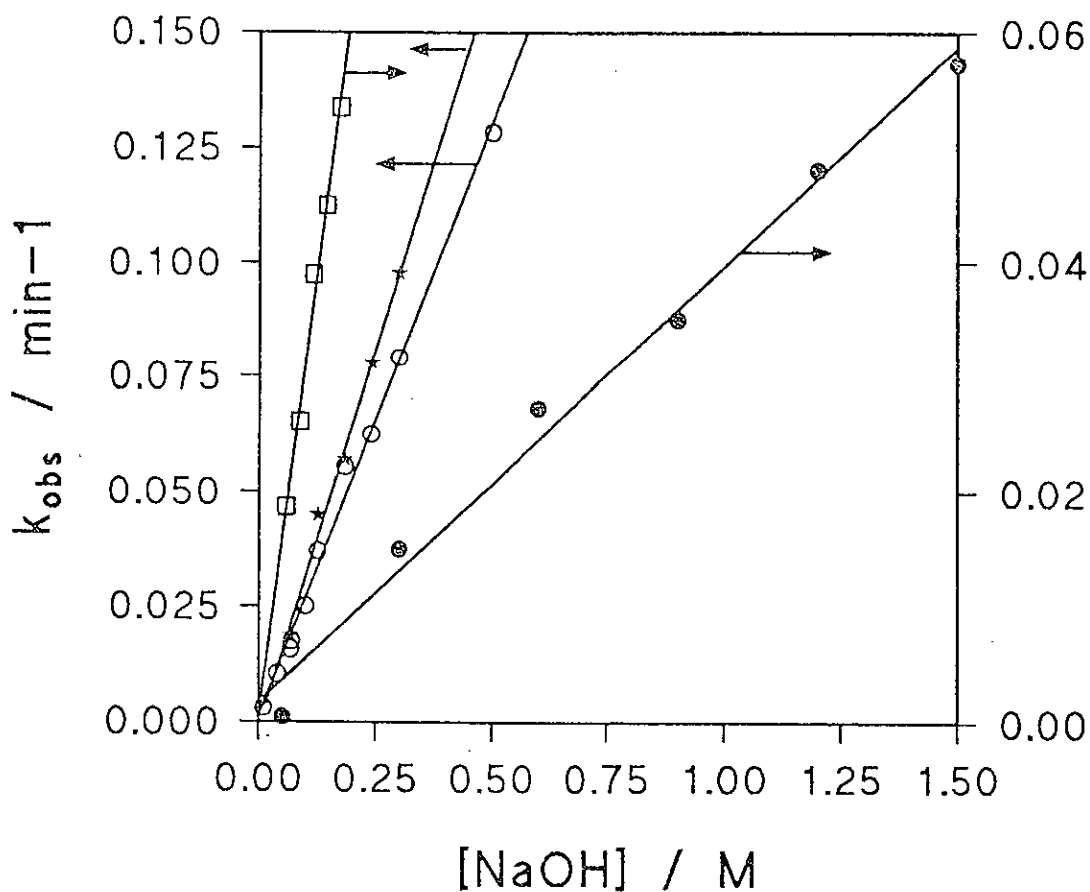


Figura 20. Influencia de $[\text{NaOH}]$ sobre la k_{obs} para las aminas simétricas.
 $[\text{Amina}] = 0,015 \text{ M}$, $[\text{NaBrO}] = 2,30 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.
(●) N-Br-DEMETA, (○) N-Br-DETA, (□) N-Br-DIPRO, (★) N-Br-DIISOPRO.

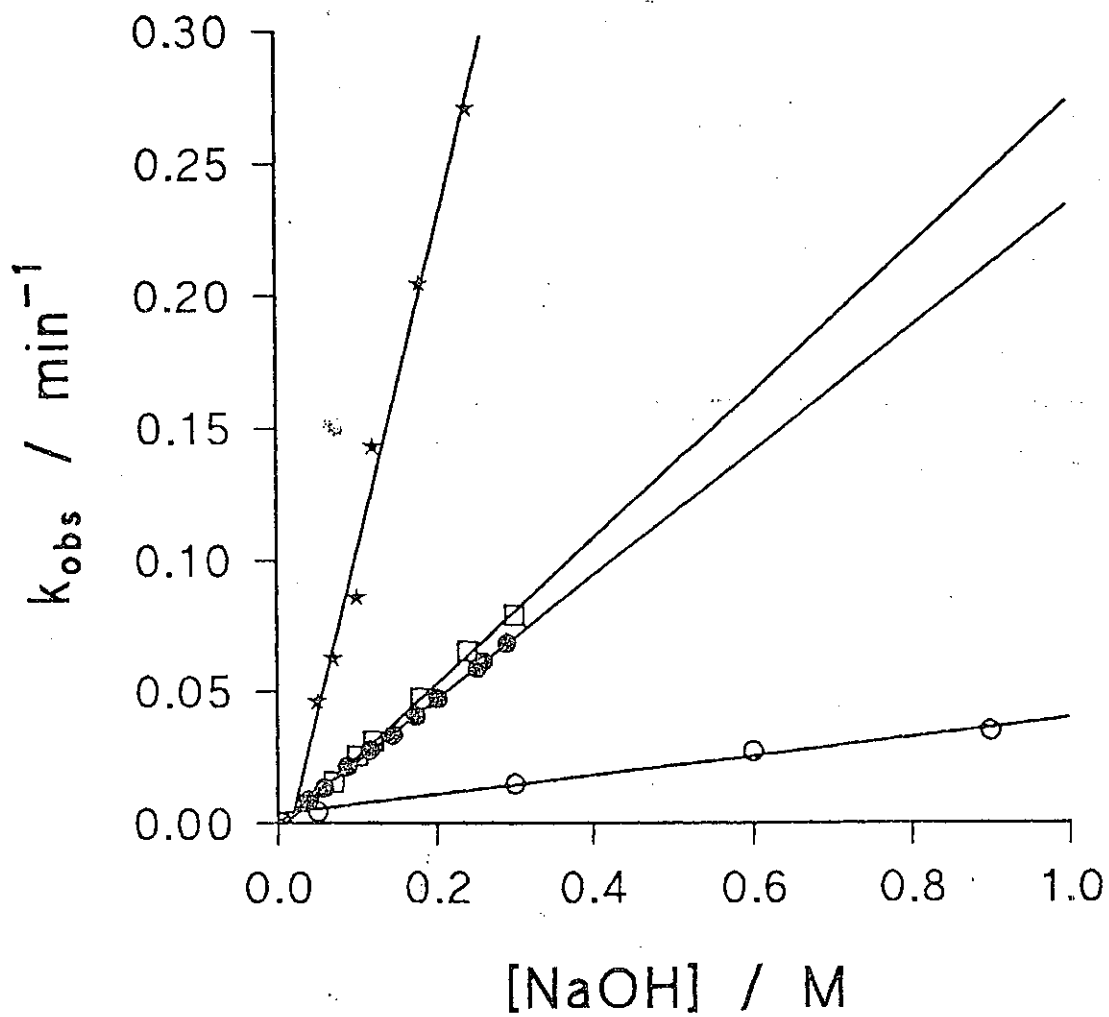


Figura 21. Influencia de $[\text{NaOH}]$ sobre la k_{obs} para aminas asimétricas.
 $[\text{Amina}] = 0,015 \text{ M}$, $[\text{NaBrO}] = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.
 (\circ) N-Br-DEMETA , (\bullet) N-Br-METETA , (\square) N-Br-METPRO , (\star) N-Br-METISOPRO.

Los resultados de los ajustes se muestran en el apéndice B.10. Los resultados numéricos de las k_{OH} obtenidas se muestran a continuación:

N-Bromaminas simétricas

N-bromamina	k_{OH} ($M^{-1} \text{ min}^{-1}$)
N-Br-DEMETA	$0,036 \pm 0,001$
N-Br-DETA	$0,265 \pm 0,003$
N-Br-DIPRO	$0,312 \pm 0,006$
N-Br-DIISOPRO	$0,331 \pm 0,008$

Tabla 11. Constantes de velocidad k_{OH} para la descomposición de N-Bromaminas simétricas.

Se observa que para la N-Br-DEMETA la constante de velocidad es de unas siete a diez veces menor que para el resto de las N-bromaminas, coincidente con lo observado para las N-cloraminas. Sin embargo, en este caso los resultados muestran una cierta tendencia a aumentar la velocidad de reacción cuanto más sustituida es la N-bromamina, lo que contrasta con los resultados de las N-cloraminas que entre ellas no muestran variación, excepto respecto a la menos sustituida.

N-Bromaminas asimétricas

N-bromamina	k_{OH} ($M^{-1} \text{ min}^{-1}$)
N-Br-MEETA	$0,235 \pm 0,002$
N-Br-METPRO	$0,277 \pm 0,006$
N-Br-METISOPRO	$1,235 \pm 0,027$

Tabla 12. Constantes de velocidad k_{OH} para la descomposición de N-Bromaminas asimétricas.

Puede observarse un aumento de la velocidad a medida que aumenta la sustitución en la cadena lateral. Por otra parte, es clara la diferencia sustancial entre las velocidades de la N-Br-DIISOPRO con la N-BR-METISOPRO, lo que pone de manifiesto el efecto del grado de sustitución de la cadena lateral sobre la velocidad de reacción.

5.2.2. Influencia de los iones trifluoretóxido.

La influencia del tampón trifluoretóxido sobre la velocidad de descomposición de la N-Br-DETA se efectuó a pH 11,5. La fuerza iónica del medio se mantuvo constante a 0,50 M con KCl. Se determinó una dependencia de primer orden respecto al anión con una pequeña ordenada en el origen; sin embargo, al restar la catálisis por OH⁻ se obtuvo una representación cuya pendiente no variaba, pero con una ordenada en el origen estadísticamente igual a cero. Los resultados se muestran en la siguiente gráfica:

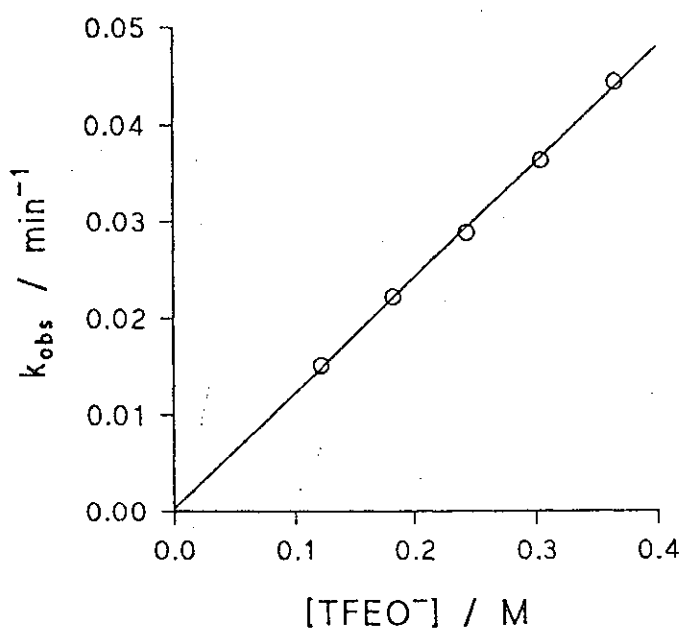


Figura 22. Influencia del TFEO⁻ sobre la velocidad de descomposición de la N-Br-DETA.
[Amina] = 0,015 M, [NaBrO] = 2,3 · 10⁻³ M, I = 0,50 M, pH = 11,50.

Los resultados del ajuste se muestran en el apéndice. El valor de la constante de velocidad obtenida fue:

$$k_{TFEO^-}^{N-Br-DETA} = 0,119 \pm 0,003 \text{ M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

5.2.3. Influencia de los iones carbonato.

El estudio de este sistema se realizó en condiciones en que la catálisis por anión CO_3^{2-} estaba favorecida frente al otro anión H_2CO_3^- , esto es, trabajando a $\text{pH}=10,7$. Los resultados experimentales volvieron a mostrar una dependencia de primer orden respecto a la concentración de anión carbonato. La representación gráfica de estos resultados se muestra continuación:

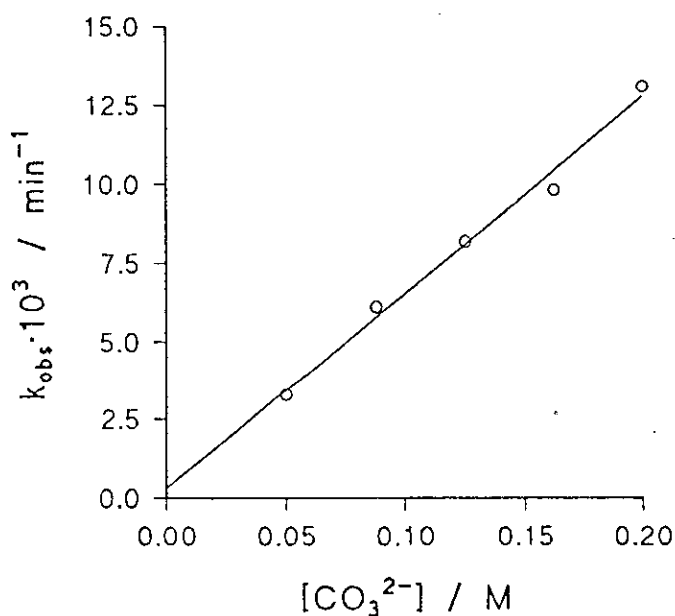


Figura 23. Influencia de $[\text{CO}_3^{2-}]$ sobre la velocidad de descomposición de la *N-Br-DETA*.
 $[\text{Amina}] = 0,015 \text{ M}$, $[\text{NaBrO}] = 2,30 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $I = 0,50 \text{ M}$, $\text{pH} = 10,7$.

Los resultados del ajuste se muestran en el apéndice B.12. De la pendiente del ajuste por regresión lineal se obtiene un valor para la constante catalítica de:

$$k_{\text{CO}_3^{2-}}^{\text{N-Br-DETA}} = (6,24 \pm 0,03) \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

La ordenada en el origen es estadísticamente igual a cero, de manera que no se observa catálisis por otras especies.

5.2.4. Influencia de los iones monohidrógenofosfato.

Al igual como se procedió en el caso anterior, la descomposición de la N-Br-DETA se siguió en condiciones en las que prácticamente todo el efecto catalítico del tampón fosfato se debía a una especie, el anión HPO_4^{2-} . La influencia de la concentración de monohidrógenofosfato a $\text{pH}=7,7$ se muestra en la siguiente figura:

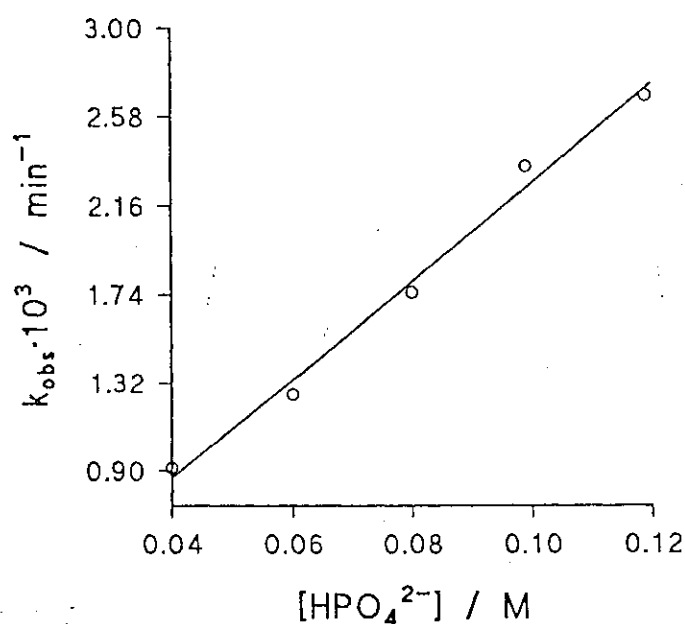


Figura 24. Influencia de $[\text{HPO}_4^{2-}]$ sobre la velocidad de descomposición de la N-Br-DETA.
 $[\text{Amina}] = 0,015 \text{ M}$, $[\text{NaBrO}] = 2,30 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $I = 0,50 \text{ M}$, $\text{pH} = 7,7$.

Se observa dependencia de primer orden respecto a la concentración de especie catalizadora, de manera que de la pendiente del ajuste por mínimos cuadrados proporciona un valor para la constante catalítica de:

$$k_{\text{HPO}_3^{2-}}^{\text{N-Br-DETA}} = (2,34 \pm 0,14) \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

Los resultados de los ajustes por regresión lineal se encuentran en el apéndice B.13. La ordenada en el origen es nuevamente igual a cero, lo que implica que no se observa catálisis por el agua. Este hecho parece explicable sobre la base del orden de magnitud de las constantes de velocidades obtenidas. El proceso catalítico de descomposición de N-bromaminas más lento estudiado transcurre unas cien veces más rápidamente que el valor esperable para la catálisis por agua, lo que está muy por debajo del error experimental cometido en las determinaciones de k_{cat} . Para las N-cloraminas solamente pudo evaluarse con claridad la catálisis por agua cuando la k_{dis} no era mucho menor que la k_{obs} .

5.3. Efecto isotópico de deuterio.

El efecto isotópico es una evidencia experimental valiosa a la hora de establecer un mecanismo reacción, máxime si se trata de una reacción de eliminación en la que puede tomar parte de manera directa un centro de reacción en donde intervenga la pérdida de un protón. En relación a estos sistemas, se estudiaron las reacciones de descomposición sobre el substrato Dimetil d_6 -amina (DEMETADEUT) que poseía todas las posiciones en C_β deuteradas. Tanto para la N-cloramina como para la N-bromamina, se determinó fundamentalmente la influencia respecto al ión OH^- . Para la N-cloramina, además, se estudió las influencias de otras dos especies catalizadoras.

Descomposición de la N-Cl-DEMETADEUT

El seguimiento cinético de la influencia de NaOH sobre la velocidad de descomposición de la N-cloramina deuterada se efectuó mediante el método de velocidades iniciales. Para ello previamente se determinó un coeficiente de absorptividad molar de $\epsilon_{262} = 344 \pm 4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. A continuación se muestran los resultados obtenidos para la catálisis por NaOH:

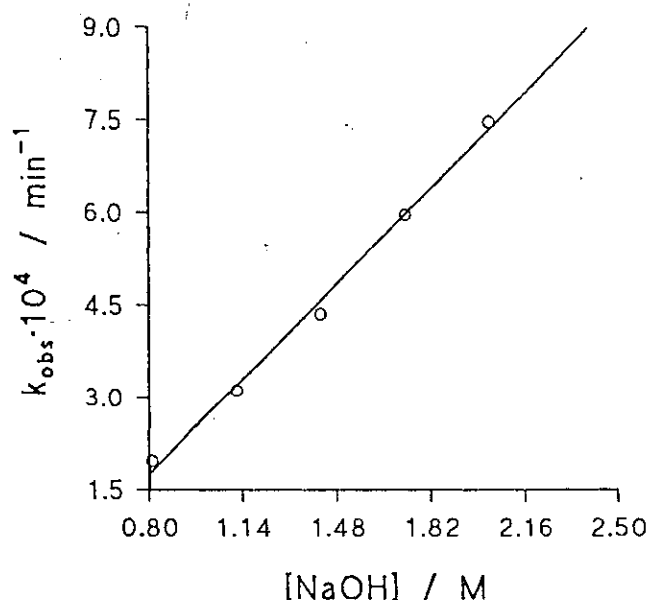


Figura 25. Variación de k_{obs} con $[NaOH]$ para la N-Cl-DEMETADEUT.
 $[Amina] = 0,015 \text{ M}$, $[NaClO] = 2,30 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

Puede observarse una influencia de primer orden respecto a OH^- . El ajuste por mínimos cuadrados proporciona un valor para la constante catalítica igual a:

$$k_{\text{OH}^-}^{\text{N-Cl-DEMETADEUT}} = (4,55 \pm 0,19) \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

la ordenada en el origen es estadísticamente igual a cero. Los resultados de la regresión se encuentran en el apéndice B.14. Sobre la base de este resultado y del que se obtuvo para N-Cl-DEMETA, la determinación del efecto isotópico total (EIT) a 298 K es inmediata:

$$(\text{EIT})_{298 \text{ K}} = \frac{k_{\text{H}}}{k_{\text{D}}} = \frac{k_{\text{OH}^-}^{\text{N-Cl-DEMETA}}}{k_{\text{OH}^-}^{\text{N-Cl-DEMETADEUT}}} = 4,3$$

La influencia de la concentración de la concentración del anión TFEO^- sobre la velocidad de descomposición de la N-cloramina deuterada proporcionó los siguientes resultados:

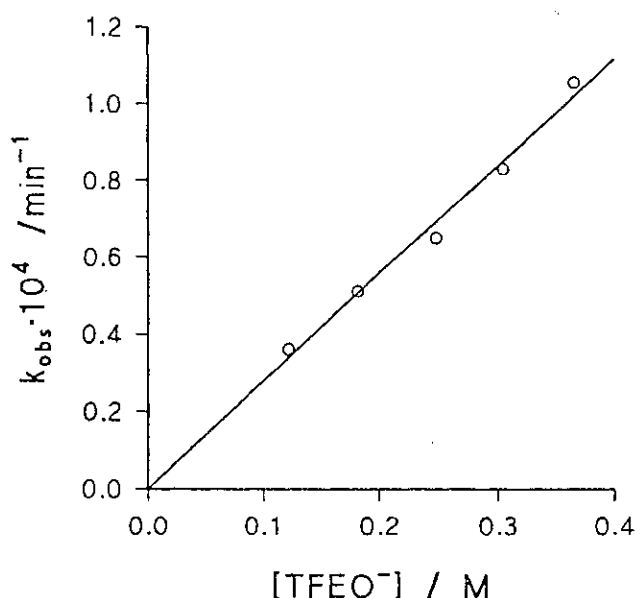


Figura 26. Variación de k_{obs} con $[\text{TFEO}^-]$ para la N-Cl-DEMETADEUT. $[\text{Amina}] = 0,015 \text{ M}$, $[\text{NaClO}] = 2,30 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $I = 0,50 \text{ M}$.

De nuevo se observa una dependencia de primer orden respecto a la concentración de tampón, obteniéndose a partir de la regresión lineal un valor para la constante de velocidad :

$$k_{TFEO^-}^{N-Cl-DEMETADEUT} = (2,79 \pm 0,19) \cdot 10^{-4} M^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

la ordenada en el origen es igual a cero, como se muestra en el apéndice B.14.

Se realizó la influencia de la concentración de anión carbonato en condiciones en las que esta especie era mayoritaria sobre el anión bicarbonato. Para ello se trabajó a valores de pH=10,7 y se obtuvieron los siguientes resultados:

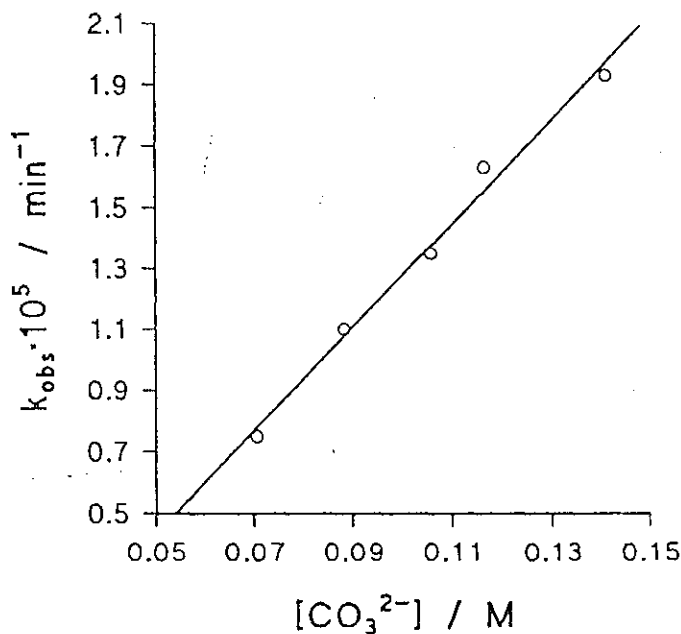


Figura 27. Variación de k_{obs} con $[CO_3^{2-}]$ para la N-Cl-DEMETADEUT.
[Amina]=0,015 M, [NaClO]= 2,30 · 10⁻³M, I= 0.50 M.

Se comprueba una influencia de primer orden respecto a la concentración de carbonato. Los resultados de la regresión lineal se muestran en el apéndice B.14. De la pendiente de la representación se deduce un valor para la constante de velocidad de:

$$k_{CO_3^{2-}}^{N-Cl-DEMETADEUT} = (1,69 \pm 0,10) \cdot 10^{-4} M^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

la ordenada en el origen es estadísticamente igual a cero, lo que muestra que para este sistema tampoco es observable la catálisis por agua. En efecto, el valor estimado de la constante observada sería del orden de $10^{-6} M^{-1} \text{min}^{-1}$ lo que está dentro del orden del error experimental de la determinación. No fue posible estudiar la influencia de otros tampones de pK_a más bajos, porque Las velocidades eran extremadamente lentas.

Descomposición de la N-Br-DEMETADEUT

Las velocidades de descomposición para la reacción catalizada por iones OH^- a $25^\circ C$ eran demasiado lentas para el seguimiento cinético por el método de integración y no se utilizó el método de velocidades iniciales, dado que se sospechaba que la eficacia de la mezcla de los reactivos pudiera afectar al tramo inicial de la reacción de descomposición de las especies bromadas, con el consiguiente error en las constantes obtenidas. El análisis cinético mediante el método de integración permitía suprimir un pequeño tramo inicial, nunca superior al 5%, evitando la inexactitud en la determinación de k_{obs} .

Por otra parte, dado que las velocidades de descomposición de la N-Br-DEMETADEUT a $25^\circ C$ eran bastante lentas, se realizaron las experiencias a $30^\circ C$, de modo que el registro cinético era más cómodo y permitía utilizar el método de integración. A continuación se muestran los resultados de la influencia de la concentración inicial de NaOH para la N-Br-DEMETA y N-Br-DEMETADEUT a $30^\circ C$:

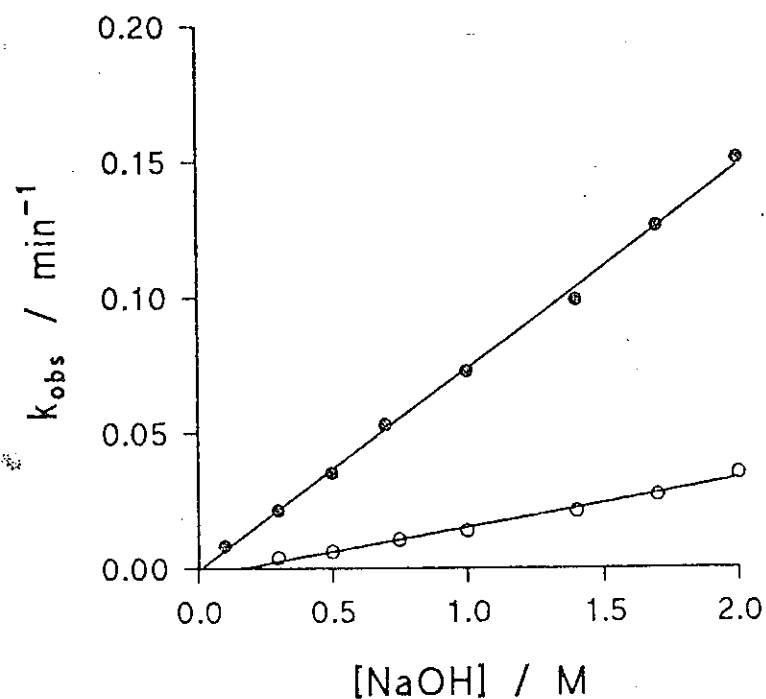


Figura 28. Variación de k_{obs} con $[NaOH]$.
 $[Amina]=0,015 M$, $[NaClO]=2,30 \cdot 10^{-3}$, $T=30^{\circ}C$.
 (O) N-Br-DEMETA, (●) N-Br-DEMETADEUT.

Para ambas N-bromaminas se obtuvo una influencia de primer orden respecto a la concentración de base. La regresión lineal de las rectas obtenidas se recoge en el apéndice B.15. y proporcionan los siguientes valores para las constantes catalíticas por OH^- :

$$(k_{OH^-}^{N-Br-DEMETADEUT})_{30^{\circ}C} = (1,82 \pm 0,09) \cdot 10^{-2} M^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$(k_{OH^-}^{N-Br-DEMETA})_{30^{\circ}C} = (7,45 \pm 0,14) \cdot 10^{-2} M^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

La relación de las constantes mostraba un efecto isotópico total a 30°C de:

$$(EIT)_{303 K} = \frac{k_H}{k_D} = \frac{k_{OH^-}^{N-Br-DEMETA}}{k_{OH^-}^{N-Br-DEMETADEUT}} = 4,15$$

La corrección del efecto isotópico total a 25°C se efectuó sobre la base de la ecuación siguiente:

$$\frac{(EIT)_{298 K}}{(EIT)_{303 K}} = e^{\frac{-hc}{2K} \cdot (\bar{\nu}_H - \bar{\nu}_D) \cdot \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{298}\right)}$$

Las frecuencias vibracionales consideradas para el enlace C-H y para el enlace C-D eran iguales a:

$$\bar{\nu}_H = 2900 \text{ cm}^{-1}$$

$$\bar{\nu}_D = 2101 \text{ cm}^{-1}$$

(tomadas de la referencia: Albery, W.J., *Proton Transfer Reactions*, Ed. Caldin and Victor Gold, Chapman & Hall, London, 1975) de esta forma se obtenía para el efecto isotópico total:

$$(EIT)_{298K} = 4,3$$

5.4. Influencia de la temperatura.

Por último se efectuó el estudio de la influencia de la temperatura sobre la velocidad de descomposición de N-cloraminas y N-bromaminas catalizadas por OH^- y de la N-Cl-DETA, catalizada por tampón fosfato. Los resultados se muestran a continuación.

Influencia de la temperatura para la catálisis por ión OH^- :

Tal como se observa en la siguiente figura, la variación de la constante catalítica de la descomposición de las N-haloaminas por ión OH^- presenta un comportamiento de acuerdo con la ley de Arrhenius; de manera que la representación de $\ln k$ frente a $1/T$ es una línea recta, de cuya pendiente es posible estimar el valor de la energía de activación:

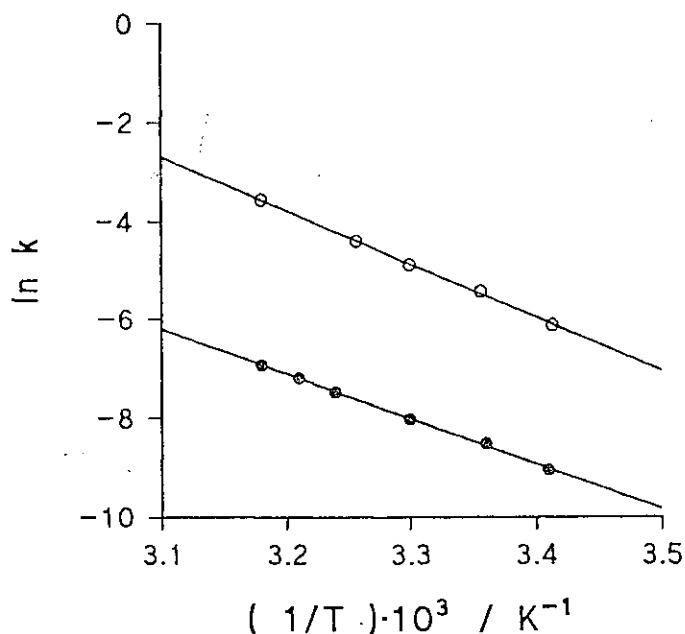


Figura 29. Influencia de la temperatura para la catálisis básica por OH^- .
(⊗) N-Cl-DETA, (O) N-Br-DETA.

La dependencia de la constante de catálisis por OH^- para las distintas N-cloraminas y N-bromaminas se recoge en el apéndice B.16. Los resultados obtenidos para las energías de activación se muestran en las siguientes tablas:

N-cloramina	E_a (kJ mol ⁻¹)
N-Cl-DEMETA	98±2
N-Cl-DETA	76±1
N-Cl-DIPRO	72±4
N-Cl-DIISOPRO	81±2
N-Cl-MEETA	84±2
N-Cl-METPRO	89±3
N-Cl-METSIOPRO	43±4

Tabla 13. Descomposición de N-Cloraminas catalizadas por OH^- .

N-bromamina	E_a (kJ mol ⁻¹)
N-Br-DEMETA	97±2
N-Br-DETA	90±3
N-Br-DIPRO	85±2
N-Br-DIISOPRO	41±2
N-Br-MEETA	92±2
N-Br-METPRO	69±2
N-Br-METSIOPRO	41±2

Tabla 14. Descomposición de N-Bromaminas catalizadas por OH^- .

Influencia de la temperatura para la catálisis por anión hidrógenofosfato.

La comprobación del cumplimiento de la relación de Arrhenius para la descomposición de la N-CI-DETA catalizada por el anión hidrógenofosfato se muestra a continuación:

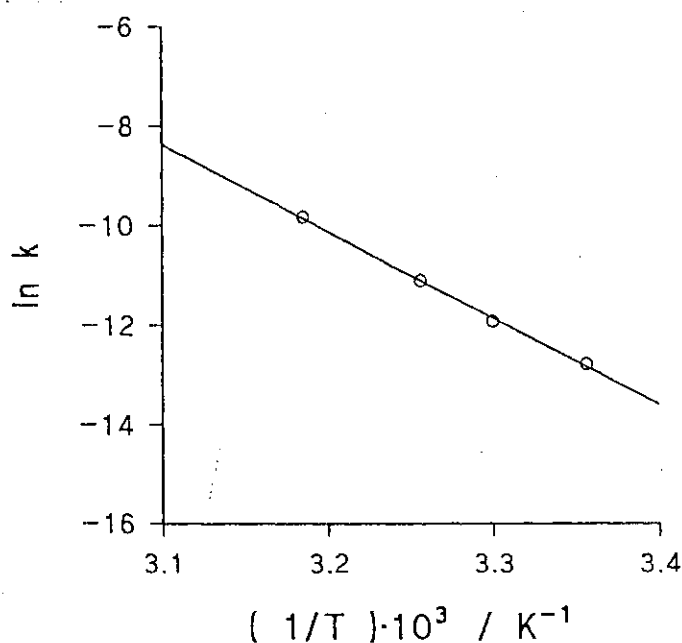


Figura 30. Influencia de la temperatura para la catálisis por anión hidrógenofosfato para la N-CI-DETA.

los resultados se encuentran en el apéndice B.18. El ajuste por regresión lineal muestra un valor de $E_a = 143 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$.

A partir de las ordenadas en el origen obtenidas en las distintas representaciones para la catálisis por anión hidrógenofosfato se obtuvieron las constantes de catálisis k_{H_2O} a distintas temperaturas. El cumplimiento de la relación de Arrhenius para estos valores se muestra en la siguiente figura:

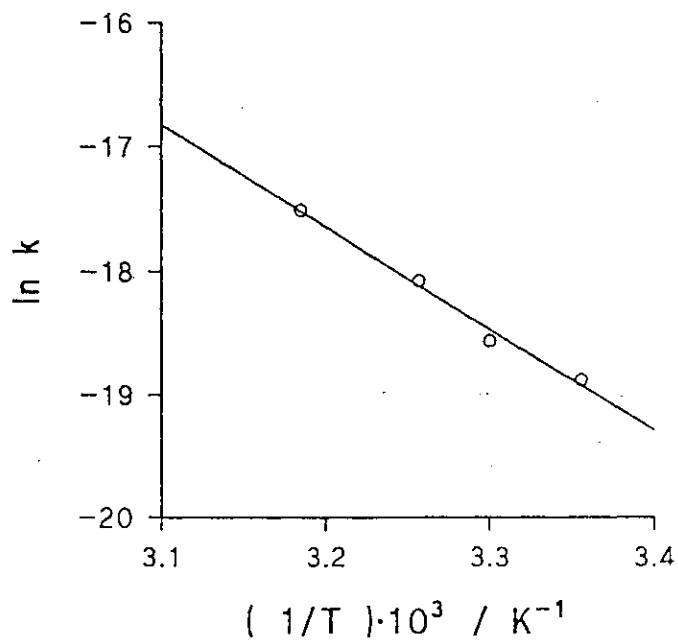
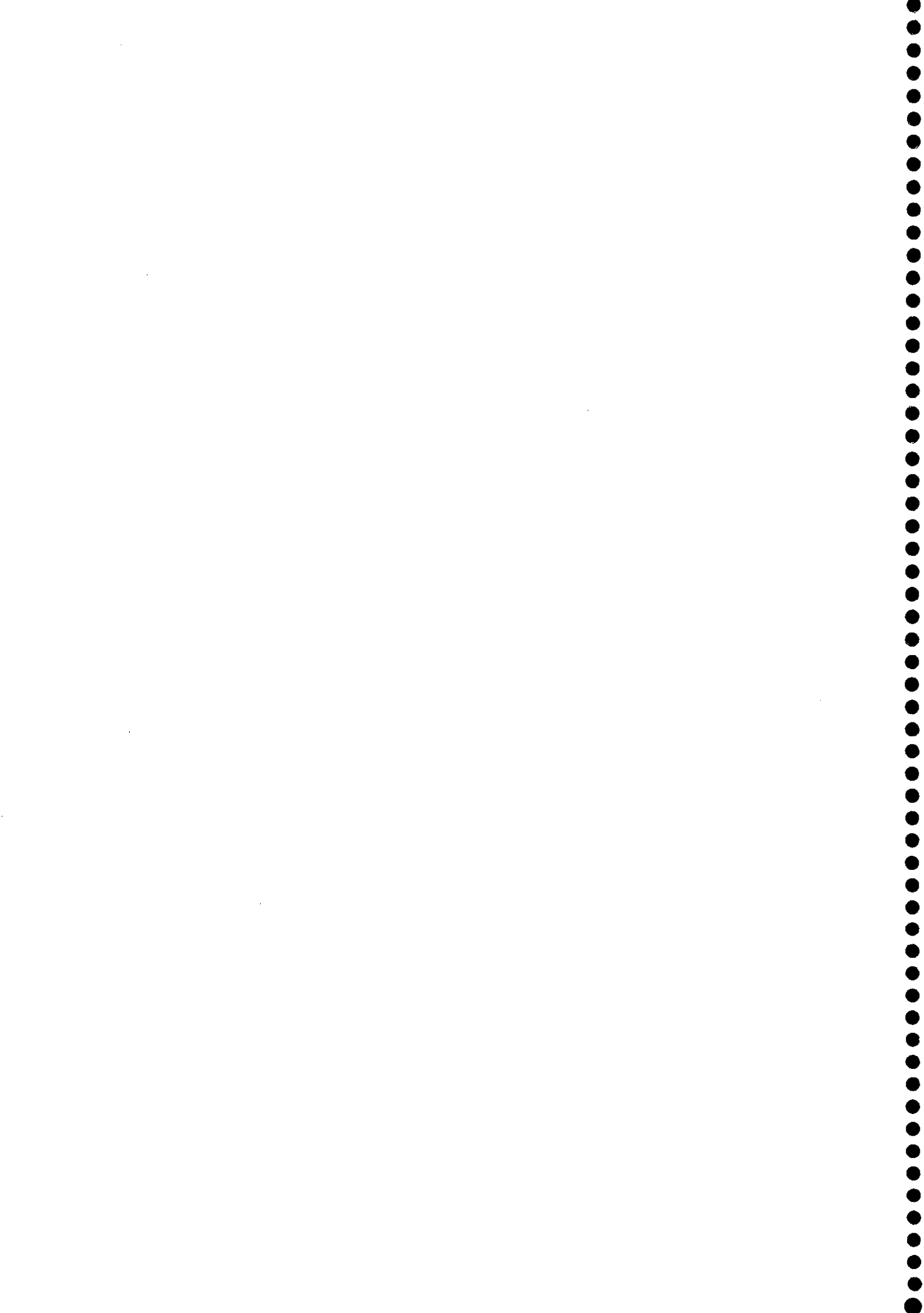
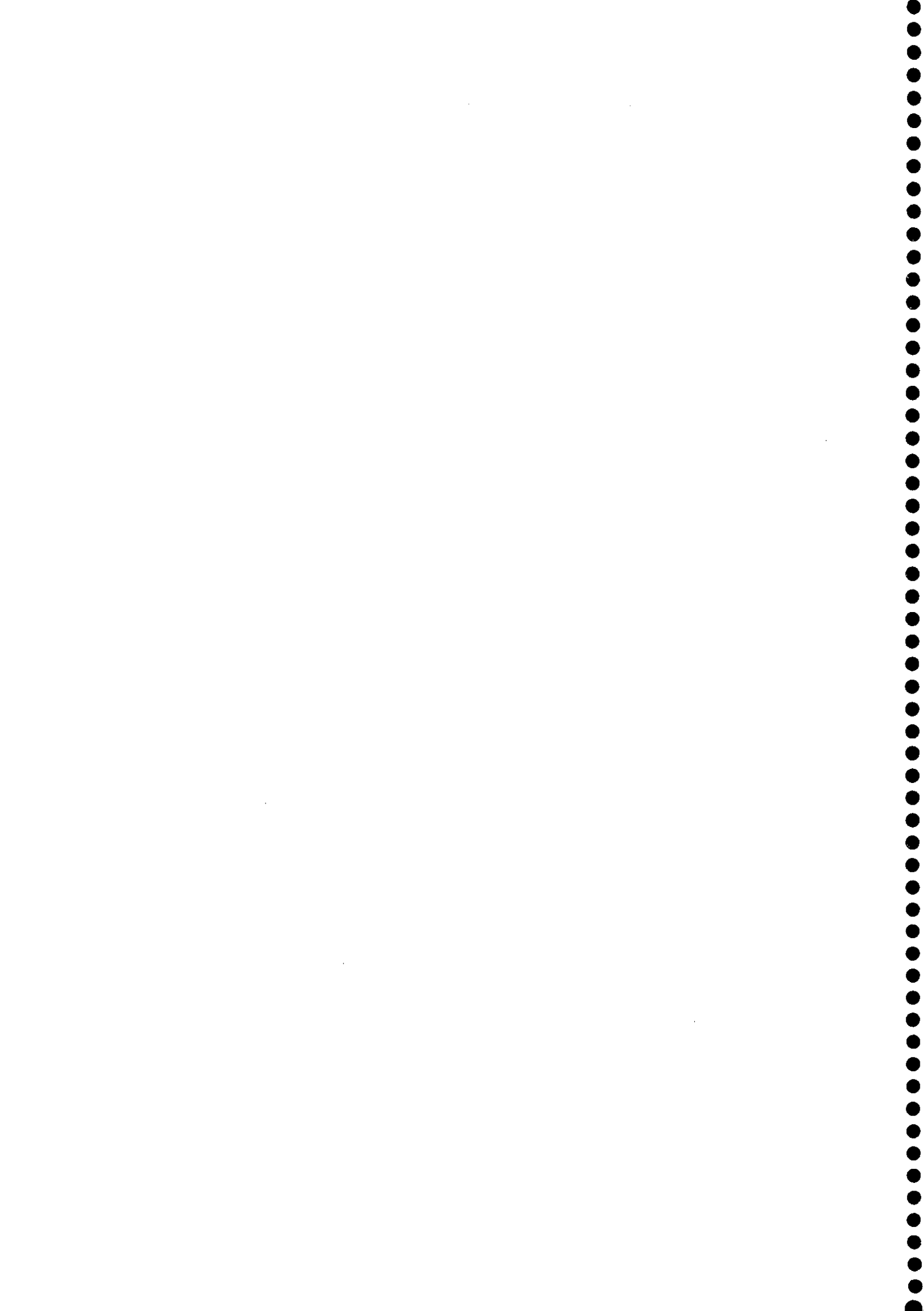


Figura 31. Influencia de la temperatura para la catálisis por agua para la N-CI-DETA.

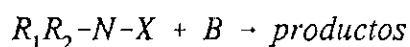
La pendiente del ajuste por regresión lineal de la gráfica anterior implica un valor de $E_a = 69 \pm 7 \text{ kJ mol}^{-1}$.



6. DESCOMPOSICION DE LAS
N-HALOAMINAS.
DISCUSION DE LOS RESULTADOS.



A partir de las evidencias experimentales puede afirmarse que el proceso que se estudia en la presente monografía puede ser descrito por la siguiente ecuación química:



siendo X un átomo de cloro o uno de bromo.

El orden hallado con respecto a la N-haloamina junto con la influencia sistemática de los las distintas bases permite escribir para la velocidad de descomposición de las N-haloaminas alifáticas secundarias la siguiente ecuación de velocidad:

$$\frac{-d[N\text{-haloamina}]}{dt} = (k_{dis} + \sum_{i=1}^n k_{B_i} \cdot [B_i]) \cdot [N\text{-haloamina}]$$

Dicha ecuación presenta la forma típica de los procesos sujetos a catálisis general básica e implica que en la reacción se produce la abstracción de un protón por las bases presentes en el medio de reacción.

6.1. Catálisis general básica, relaciones de Brönsted.

Un método comunmente aceptado para verificar la existencia de catálisis general básica es que se cumpla la relación de Brönsted, esto es:

$$\log\left(\frac{k_B}{q}\right) = \log G_B + \beta \cdot \left(\log\left(\frac{P}{q}\right) + pK_a\right)$$

donde p y q se refieren a una base que posea q posiciones indistinguibles en las que pueda alojarse un protón, y cuya forma ácida conjugada tenga p protones equivalentes.

Sobre la base de los valores de k_B obtenidos experimentalmente para las distintas bases estudiadas, se comprueba el cumplimiento de la ecuación anterior para la reacción de descomposición de la N-Cl-DETA. Las constantes catalíticas, los valores de pK_a y los términos estadísticos para cada base se presentan en la siguiente tabla:

Especie:	pK_a	$k_B / M^{-1} \text{ min}^{-1}$	p	q
OH^-	15,74	$(1,220 \pm 0,006) \cdot 10^{-2}$	2	2
TFEO^-	12,43	$(4,03 \pm 0,15) \cdot 10^{-3}$	1	1
CO_3^{2-}	10,25	$(1,13 \pm 0,08) \cdot 10^{-3}$	1	2
HFPRO^-	9,30	$(7,29 \pm 0,14) \cdot 10^{-4}$	1	1
HPO_4^{2-}	7,21	$(2,31 \pm 0,11) \cdot 10^{-4}$	2	2
HCO_3^-	6,37	$(1,28 \pm 0,44) \cdot 10^{-4}$	2	1
$\text{CH}_3\text{-COO}^-$	4,75	$(4,25 \pm 0,21) \cdot 10^{-5}$	1	1
H_2PO_4^-	2,12	$(1,28 \pm 0,05) \cdot 10^{-4}$	3	1
H_2O	-1,74	$(3,84 \pm 0,44) \cdot 10^{-7}$	3	1

Tabla 1. Valores de k_B obtenidos para las distintas bases, en la descomposición de N-Cl-DETA.

Estos datos conducen a la representación de Brönsted que se muestra en la siguiente figura:

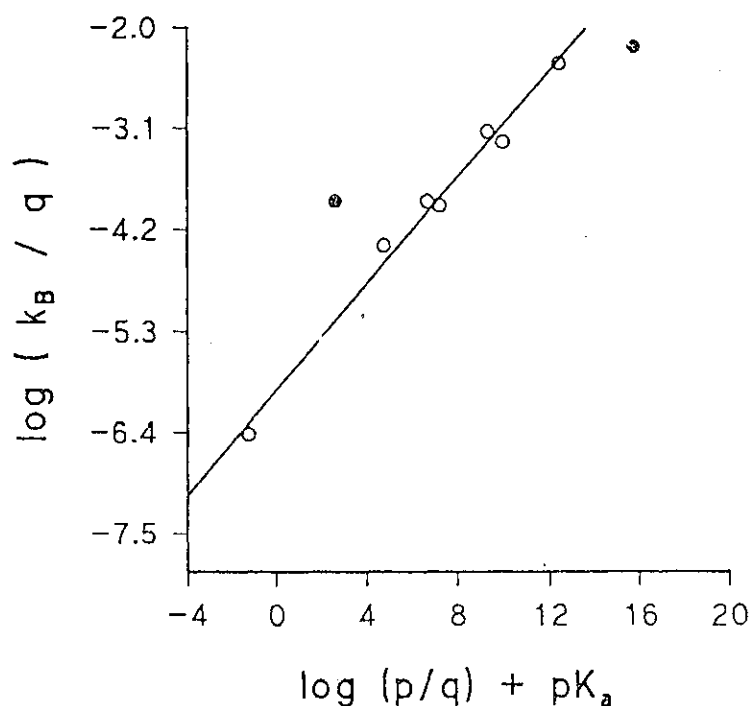


Figura 1. Representación de Brønsted para la catálisis general básica de la descomposición de la N-CI-DETA.

La obtención de linealidad en la representación anterior confirma la catálisis general básica e indica que a lo largo de todo el intervalo de pK_a estudiado, la estructura del estado de transición de la reacción varía poco con el cambio de la base. Únicamente se observan dos puntos que se apartan de la tendencia general, se trata de los correspondientes al ión OH^- y al ión H_2PO_4^- .

La desviación del ión OH^- hacia valores más bajos de lo que cabría esperar en la representación de Brønsted se encuentra ampliamente referenciada en la bibliografía^{1,2,3}; de hecho, algunos autores la califican como "la anomalía del OH^- ". Ya en 1941 Bell⁴ comprobó este comportamiento anómalo en diferentes reacciones, como la descomposición de la nitramida, la iodación de la acetilacetona, la bromación de la 1,1-dicloroacetona, etc. El comportamiento anómalo de dicha especie se ha explicado de diferentes formas; en una de ellas se discute la exactitud de la constante de equilibrio

habitualmente utilizada. Bell (*loc. cit.*) apuntó que dado que el agua líquida posee una estructura con numerosos enlaces por puentes de hidrógeno, la concentración de agua monomérica podría ser menor de 55,5 M, lo que conduciría a valores mayores para el pK_a del OH^- que a su vez favorecerían el cumplimiento de la relación de Brönsted. Otra explicación, dada por Kresge² se basa en el hecho de que el ión OH^- se encuentra fuertemente solvatado en disolución acuosa, previamente a la transferencia protónica debería de producirse su desolvatación, lo que requiere una energía mayor que la correspondiente a las otras especies donde la solvatación no es tan eficaz.

La explicación para la desviación mostrada por el otro anión no parece tan sencilla de explicar ya que se encuentra un valor para la transferencia protónica más alto del esperado por la relación de Brönsted. Una explicación aducida por Kresge (*loc. cit.*) para este tipo de comportamientos se razona sobre la base de las repulsiones electrostáticas entre las bases cargadas y el centro donde se produce la abstracción del protón. En el estado de transición correspondiente a la transferencia protónica se produce el desarrollo de un resto de carga negativa sobre el centro que pierde el protón. Esta carga negativa se verá desestabilizada por un catalizador que posea, así mismo, cargas negativas en el estado de transición. Si, por el contrario, en el estado de transición se tiende a neutralizar la carga del catalizador, como en el caso del anión monohidrógenofosfato, comparativamente respecto a la primera especie la pérdida de carga implicará que el estado de transición tendrá menor energía, lo que se traduce en un aumento de la velocidad de transferencia protónica como la que se observa para dicha especie. Lo cierto es que no se halla una explicación clara para el comportamiento del ión H_2PO_4^- .

En cuanto a las representaciones de Brönsted para las otras dos N-cloraminas, las constantes catalíticas, los valores de pK_a y los términos estadísticos para cada base, para la N-Cl-DEMETA y N-Cl-DIISOP, se presentan en las siguientes tablas:

Especie:	pK_a	$k_B / \text{M}^{-1} \text{min}^{-1}$	p	q
OH^-	15,74	$(1,93 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}$	2	2
TFEO ⁻	12,43	$(2,70 \pm 0,19) \cdot 10^{-4}$	1	1
CO_3^{2-}	10,25	$(2,40 \pm 0,14) \cdot 10^{-4}$	1	2
$\text{CH}_3\text{-COO}^-$	4,75	$(1,09 \pm 0,10) \cdot 10^{-5}$	1	1
H_2O	-1,74	$(1,50 \pm 0,23) \cdot 10^{-7}$	3	1

Tabla 2. Valores de k_B obtenidos para las distintas bases, en la descomposición de N-Cl-DEMETA.

Especie:	pK _a	k _B / M ⁻¹ min ⁻¹	p	q
OH ⁻	15,74	(1,23 ± 0,10) · 10 ⁻²	2	2
TFEO ⁻	12,43	(1,98 ± 0,11) · 10 ⁻³	1	1
CO ₃ ²⁻	10,25	(9,39 ± 0,21) · 10 ⁻⁴	1	2
CH ₃ -COO ⁻	4,75	(4,59 ± 0,32) · 10 ⁻⁵	1	1
H ₂ O	-1,74	(3,93 ± 0,17) · 10 ⁻⁷	3	1

Tabla 3. Valores de k_B obtenidos para las distintas bases, en la descomposición de N-Cl-DIISOPRO.

La evidencia de que dichos sistemas también están sujetos a catálisis general básica se muestra en las dos representaciones de Brønsted presentadas a continuación:

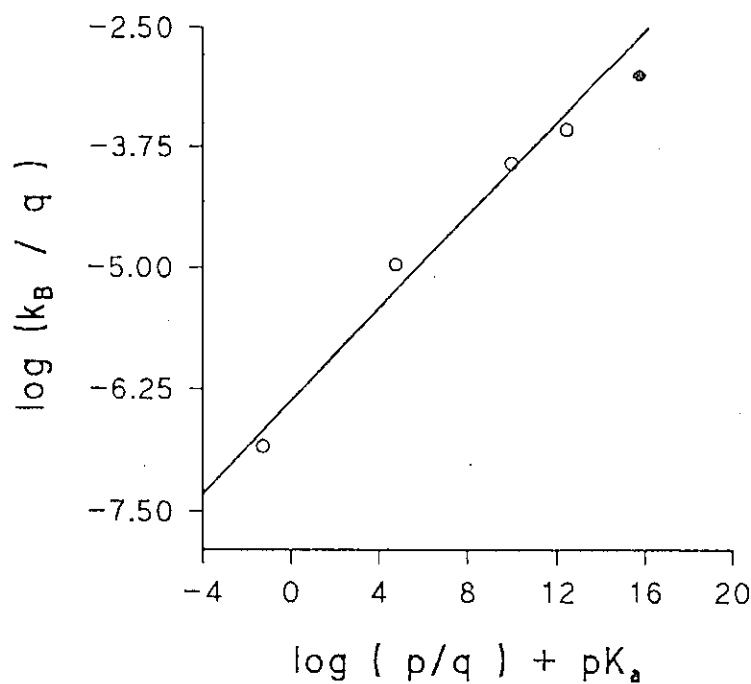


Figura 2. Representación de Brønsted para la catálisis general básica de la descomposición de la N-Cl-DEMETA

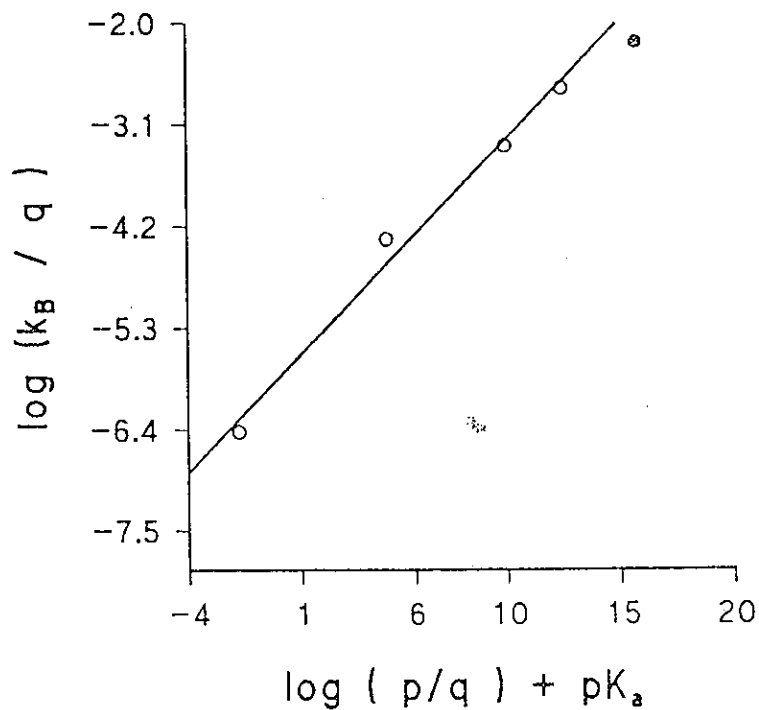


Figura 3. Representación de Brønsted para la catálisis general básica de la descomposición de la N-CI-DIISOPRO.

En ambos casos se puede observar el cumplimiento de la relación de Brønsted a excepción de la desviación del OH^- . El ajuste por regresión lineal de las tres gráficas mostradas proporciona los valores de los parámetros β_H , cuyos valores son:

$$\beta_H^{N-CI-DETA} = 0,29 \pm 0,01$$

$$\beta_H^{N-CI-DEMETA} = 0,25 \pm 0,02$$

$$\beta_H^{N-CI-DIISOPRO} = 0,26 \pm 0,01$$

Se observa que los valores obtenidos son similares. Una característica del parámetro β_H es que refleja el grado de transferencia protónica en el estado de transición^{5,6,7}. Para el caso de la N-Cl-DETA la transferencia protónica está próxima al 30% y para el de la N-Cl-DEMETA sobre el 25%, entre ambos márgenes se establecen las transferencias protónicas para todas las N-cloraminas alifáticas secundarias aquí estudiadas. Estos valores concuerdan aceptablemente con las evidencias mostradas por Hoffmann, Bartsch y Cho⁸ para la descomposición de diferentes N-arilsulfoxiaminas y N-clorobencilaminas en donde este parámetro varía habitualmente entre 0,20 y 0,35.

El cumplimiento de la relación de Brönsted, así mismo es evidente para la reacción de descomposición de la N-Br-DETA, cuyos valores para las constantes catalíticas, los valores de pK_a y los términos estadísticos para cada base se presentan en la siguiente tabla:

Especie:	pK_a	$k_B / M^{-1} \text{ min}^{-1}$	p	q
OH ⁻	15,74	$0,265 \pm 0,003$	2	2
TFEO ⁻	12,43	$0,119 \pm 0,003$	1	1
CO ₃ ²⁻	10,25	$(6,24 \pm 0,03) \cdot 10^{-2}$	1	2
HPO ₄ ²⁻	7,21	$(2,34 \pm 0,14) \cdot 10^{-2}$	2	2

Tabla 4. Valores de k_B obtenidos para las distintas bases en la descomposición de N-Br-DETA.

Estos valores conducen a la representación siguiente:

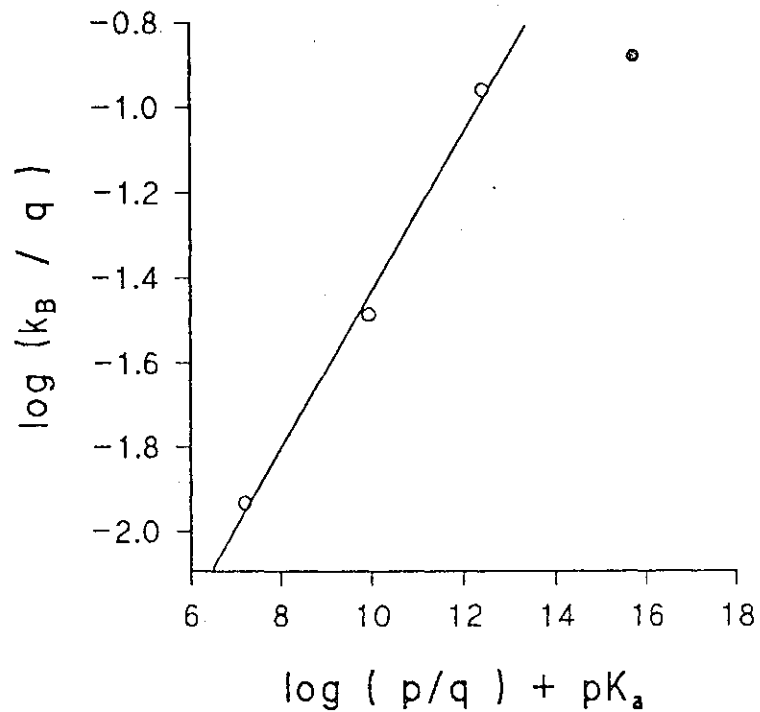


Figura 4. Representación de Brønsted para la catálisis general básica de la descomposición de la N-Br-DETA.

Puede comprobarse la linealidad de los valores obtenidos, excepto la desviación del OH^- . El ajuste por regresión lineal proporciona un valor del parámetro β_H :

$$\beta_H^{N-Br-DETA} = 0,19 \pm 0,01$$

Este resultado indica que la ruptura del enlace C_{β} -H en el estado de transición es algo menor que para las N-cloraminas, este hecho se razonará posteriormente sobre la base de los efectos Hammond y anti-Hammond.

Respecto a la posición en la que se produce la abstracción protónica es claro que para la N-Cl-DEMETA se trata de C_{β} -H y por extensión lo será para las otras N-haloaminas. Sin embargo, estos procesos se encuentran termodinámicamente desfavorecidos dado que el pK_a de los protones en dichas posiciones será superior a 20^(9,10), frente al pK_a de los catalizadores cuyo valor máximo alcanza 15,74 para el ión OH^- . Jencks¹² establece que, como regla general, los procesos de catálisis ácido-base en disolución acuosa ocurren cuando hay posiciones que implican grandes cambios de pK_a a lo largo de la reacción y, cuando estos cambios de pK_a convierten una transferencia protónica desfavorable en un proceso favorable. Parece claro, entonces, que la desfavorable abstracción del protón en C_{β} se produzca a expensas de otro proceso que rebaje la energía del estado de transición de la transferencia protónica. Es lógico pensar que este proceso corresponde a la salida del átomo de halógeno en la posición vecinal, de manera que se cuenta con la participación favorable de un segundo centro de reacción. De esta forma, entre ambos centros: átomo de nitrógeno y C_{β} , se origina un doble enlace que conlleva la estabilización termodinámica de la abstracción del protón convirtiendo en favorable una transferencia protónica inicialmente desfavorable. Estos razonamientos permiten clasificar a los procesos de descomposición de N-haloaminas como una α,β -eliminación con formación de un doble enlace entre un átomo de carbono y el nitrógeno de la N-haloamina, esto es, se forma una imina.

6.2. Efecto del grupo saliente.

El efecto del grupo saliente puede comprobarse al comparar los resultados obtenidos para las constantes de velocidad de las reacciones de eliminación catalizadas por iones OH^- para N-bromaminas y N-cloraminas. En las tablas de resultados presentadas anteriormente puede observarse que las reacciones de estas últimas especies son más lentas que las primeras. Al igual que se interpreta la abstracción protónica mediante el parámetro de Brønsted β_{H} , puede interpretarse la salida del halógeno mediante el parámetro β_{lg} definido como:

$$\beta_{\text{lg}} = \frac{\log\left(\frac{k_{\text{Br}}}{k_{\text{Cl}}}\right)}{pK_{\text{HBr}} - pK_{\text{HCl}}}$$

En función de los valores de los pK_{a} para el ácido clorhídrico y para el ácido bromhídrico¹¹ se obtienen los siguientes valores para las distintas N-haloaminas estudiadas:

Substrato	$k_{\text{Br}} / k_{\text{Cl}}$	β_{lg}
N-X-DEMETA	19	-0,64
N-X-DETA	21	-0,66
N-X-DIPRO	31	-0,75
N-X-DIISOP	27	-0,72
N-X-MEETA	17	-0,62
N-X-METPRO	16	-0,60
N-X-METISOPRO	17	-0,62

Tabla 5. Parámetro β_{lg} para la descomposición de N-haloaminas alifáticas secundarias.

De la tabla se desprende que, los valores absolutos del parámetro β_{ig} indican que en el estado de transición hay una ruptura del enlace N-X que oscila entre el 60 y 75%. Este hecho contrasta con la poca variación mostrada en el parámetro β_H entre N-X-aminas y muestra que en el estado de transición hay una importante participación de la ruptura del enlace N-X. Al comparar estos valores con los obtenidos por Bartsch, Cho y Namgong¹² para la eliminación de las N-clorobencilaminas en MeCN o para las eliminaciones de las N-(arilsulfoxi)aminas¹³ que oscilan entre $\beta_{ig} = 0,40$ y $0,60$, se observa que son sensiblemente mayores. Esto permite pensar que los estados de transición de las N-halominas secundarias presentarán ciertas diferencias con respecto a aquellas que se discutirán posteriormente.

6.3. Efecto isotópico de deuterio.

Las evidencias experimentales muestran que el efecto isotópico total (EIT) a 25°C es 4,3 tanto para la N-Cl-DEMETA como para la N-Br-DEMETA. A partir de estos datos puede calcularse al efecto isotópico primario (EIP) de la manera siguiente. Dado que la N-X-DEMETA posee tres protones en posición β , uno de los cuales es el abstraído por la base, el efecto isotópico primario se define como:

$$(EIP)_{298 K}^{N-X-DEMETA} = \frac{(EIT)}{(EIS)^2}$$

siendo (EIS) el efecto isotópico secundario debido a los otros dos protones del grupo metilo que no intervienen directamente en la reacción. El efecto isotópico secundario varía normalmente entre 1,02 y 1,20. A partir de estos valores y considerando que para un efecto isotópico primario de 7,0 le corresponde una transferencia protónica del 50%, el grado de transferencia protónica calculado a partir del (EIP) para las reacción de la N-Cl-DEMETA varía, por tanto, entre el 21-30%, siendo el valor promedio 25%.

Sin embargo, con los valores del (EIP) menores de 7, no puede determinarse estrictamente si en el estado de transición el enlace C-H está empezando a romperse o

está terminando de hacerlo. Para aclarar este punto es necesaria la determinación otro parámetro. De esta forma, el estudio del efecto isotópico se completó con el cálculo del parámetro de Brönsted β_D . Los valores obtenidos para las constantes catalíticas, los valores de pK_a y los términos estadísticos para cada base se presentan en la siguiente tabla:

Especie:	pK_a	$k_B / M^{-1} \text{ min}^{-1}$	p	q
OH^-	15,74	$(4,54 \pm 0,19) \cdot 10^{-4}$	2	2
TFEO^-	12,43	$(2,79 \pm 0,19) \cdot 10^{-4}$	1	1
CO_3^{2-}	10,25	$(1,69 \pm 0,10) \cdot 10^{-4}$	1	2

Tabla 6. Valores de k_B obtenidos para las distintas bases, en la descomposición de N-Cl-DEMETADEUT.

Dejando al margen el valor obtenido para el ión OH^- y sobre la base de los valores calculados para la catálisis por TFEO^- y por CO_3^{2-} , se estima un valor de:

$$\beta_H^{N\text{-Cl-DEMETADEUT}} = 0,21$$

Este valor indica un 21% de ruptura de enlace $C_\beta\text{-H}$ en el estado de transición coincidente con el grado de ruptura calculado a partir del efecto isotópico total medido experimentalmente y confirma que la ruptura corresponde al enlace $C_\beta\text{-D}$. El orden de magnitud coincide también con el obtenido para la N-Cl-DEMETA igual a 25%. La ligera diferencia puede interpretarse sobre la base de los errores experimentales, dado que en la determinación del parámetro de Brönsted para N-Cl-DEMETADEUT sólo se emplearon dos puntos.

6.4. Establecimiento del mecanismo de eliminación.

Las evidencias experimentales discutidas hasta el momento apoyan la idea de que la descomposición de las N-haloaminas transcurre a través de un mecanismo de eliminación con formación de iminas. Sin embargo, como se presentó en el informe bibliográfico, las reacciones de eliminación pueden seguir mecanismos distintos. A continuación se exponen los aspectos que los caracterizan:

Mecanismo	E2	(E1cB) _{rev}	(E1cB) _{irr}	E1
Orden cinético	2	2	2	1
Tipo de catálisis (EIP)	general 2 - 8	específica 1	ambas 2→8	general 1
Efecto del grupo saliente	sustancial	sustancial	pequeño	sustancial
Intercambio protónico en β más rápido que la eliminación	no	si	no	si
Efecto inductivo en α	moderada aceleración	moderada aceleración	despreciable	aceleración
Efecto inductivo en β	desaceleración	desaceleración	desaceleración	despreciable

Tabla 7. Comparación de los distintos mecanismos de eliminación.

Según la información que aporta esta tabla:

(a).- La ecuación de velocidad establecida para la descomposición de las N-haloaminas en medio acuoso indica una reacción bimolecular, lo que descarta la eliminación E1, pero no permite distinguir entre las otras posibilidades.

(b).- La catálisis general determinada para las N-haloaminas descarta la posibilidad de un mecanismo $(E1cB)_{rev}$. En efecto, para este mecanismo la etapa lenta corresponde a la expulsión del grupo saliente desde un carbanión libre, formado previamente en un equilibrio rápido entre la base y el sustrato. La catálisis específica implica que la velocidad observada sea independiente de la concentración de otras bases. La descomposición de las N-haloaminas muestra un claro aumento de la velocidad dependiendo de la concentración de la base, por lo tanto, se ajusta a los mecanismos E2 y $(E1cB)_{irr}$ e indica que en la etapa limitante interviene directamente la transferencia protónica.

(c).- El (EIT) encontrado para las N-haloaminas nuevamente descarta los mecanismos E1 y $(E1cB)_{rev}$ porque que estos procesos no presentan efecto isotópico. Efectivamente, dada de la naturaleza de los mismos, la transferencia protónica no interviene en el estado de transición. En cuanto a los dos mecanismos restantes, el efecto isotópico no permite distinguir entre ellos.

(d).- El intercambio protónico para las reacciones E1 y $(E1cB)_{rev}$ corresponde a una etapa más rápida que la eliminación. En cuanto a las N-haloaminas, sobre la base de la catálisis general, del orden bimolecular y del marcado efecto isotópico, puede afirmarse que el intercambio protónico en la posición β interviene en la etapa lenta, por lo tanto, que no se trata de una etapa más rápida que la eliminación, lo que permite nuevamente descartar los dos mecanismos anteriores E1 y $(E1cB)_{rev}$.

(e).- El efecto del grupo saliente si que permite distinguir entre los mecanismos E2 y $(E1cB)_{irr}$. Dado que las N-haloaminas presentan diferencias notables de velocidad, que oscilan entre 17 y 31 veces de aumento de velocidad al cambiar cloro por bromo, el mecanismo $(E1cB)_{irr}$ es descartable, concluyendo que el único mecanismo que se ajusta a todas las características expuestas anteriormente corresponde a una α,β -eliminación concertada.

(f).- Los efectos de los sustituyentes sobre las posiciones α y β son evidencias adicionales y, por eso, en la tabla 7 se presentan separadas de las anteriores. Como puede observarse, por sí mismas no permiten distinguir entre los mecanismos E2 y (E1cB)_{irr}, ya que ambos presentan las mismas características, pero sin embargo si que serán útiles para explicar la naturaleza del proceso concertado.

Mecanismo de eliminación concertada.

a) Diagramas MOFJ para la caracterización del estado de transición en la descomposición de N-X-aminas.

El mecanismo que se propone para las reacciones de descomposición, consiste en una eliminación concertada. En este proceso, la abstracción del protón en C β y la salida del halógeno tienen lugar en la misma etapa y ambos forman parte del estado de transición; sin embargo, dichos procesos no tienen por qué estar sincronizados. El criterio de Bunnett establece que dependiendo de cual de los dos procesos sea el que predomine, los estados de transición de las reacciones E2 podrán adoptar infinitas formas posibles entre dos extremos que son, un estado de transición tipo E1cB o también denominado tipo carbaniónico, en donde predominaría la ruptura del enlace C β -H y un estado de transición tipo E1 o, que en adelante se designará como tipo "nitrenio", en donde predominaría la ruptura del enlace N-X.

Como se expuso en el informe bibliográfico, los diagramas MOFJ permiten la caracterización de estados de transición. Los parámetros de Brønsted determinados para las N-haloaminas permiten situar claramente las posiciones de los estados de transición dentro de un diagrama MOFJ correspondientes a la descomposición de la N-X-DEMETA, N-X-DETA y N-X-DIISOP y que se muestran en la siguiente figura:

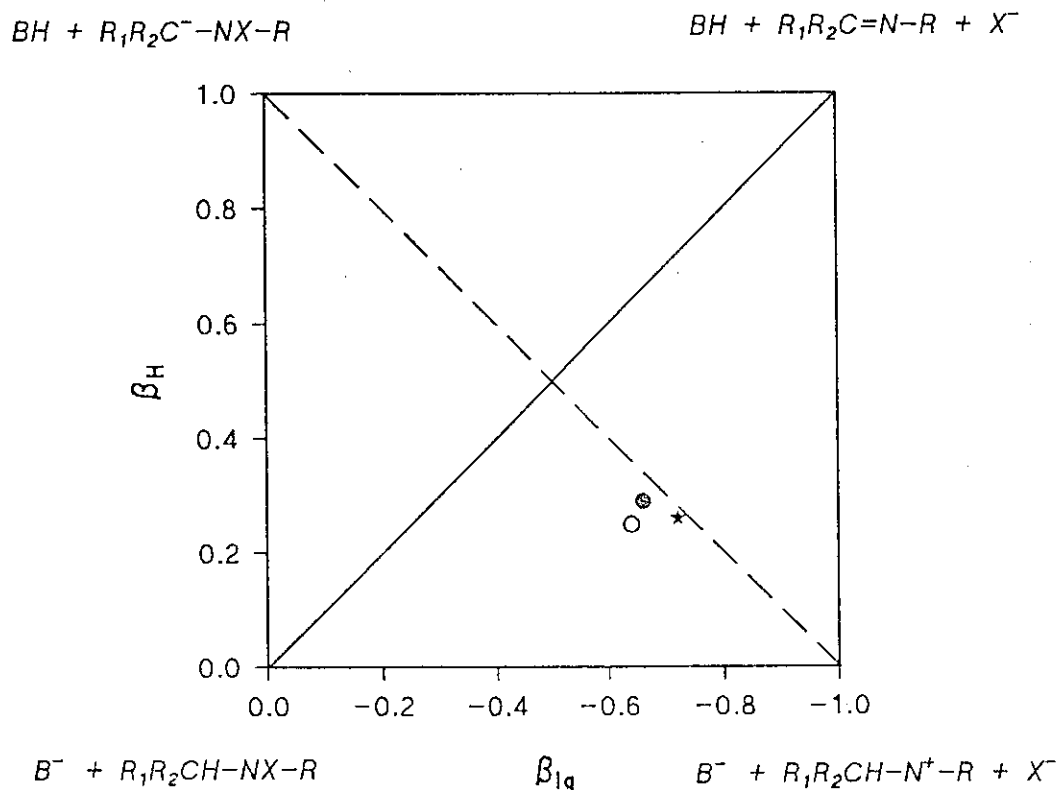


Figura 5. Diagrama MOFJ correspondiente a las reacciones de eliminación con formación de iminas para: (O)N-X-DEMETA, (⊙)N-X-DETA, (*)N-X-DIISOP.

Sobre la base del diagrama MOFJ se pueden caracterizar los estados de transición de las reacciones de la manera siguiente. Como las posiciones determinadas están fuera de la línea diagonal continua, que representa la coordenada de reacción para un proceso sincrónico, las reacciones muestran no-sincronicidad, o lo que es lo mismo, la evolución de las rupturas de los enlaces correspondientes a los dos centros de reacción a lo largo de la coordenada de reacción aunque son simultáneas no se producen en el mismo grado. Este hecho se califica como "imbalance". Dado que las posiciones se encuentran localizadas hacia la izquierda de la línea diagonal discontinua, los estados de transición se califican como tipo reactivos. Finalmente como dichas posiciones están por encima de un valor de $\beta_{1g} = 0,50$, es decir próximos a la esquina inferior derecha, los estados de transición se

clasifican como tipo nitrenio. Puede establecerse que las reacciones de descomposición de N-X-aminas secundarias evolucionan a productos a través de un mecanismo cuya etapa determinante de la velocidad es una eliminación concertada, no sincrónica, tipo reactivos y tipo nitrenio.

La coordenada reacción por la que evolucionan estas especies puede representarse de forma cualitativa mediante la línea punteada de siguiente figura:

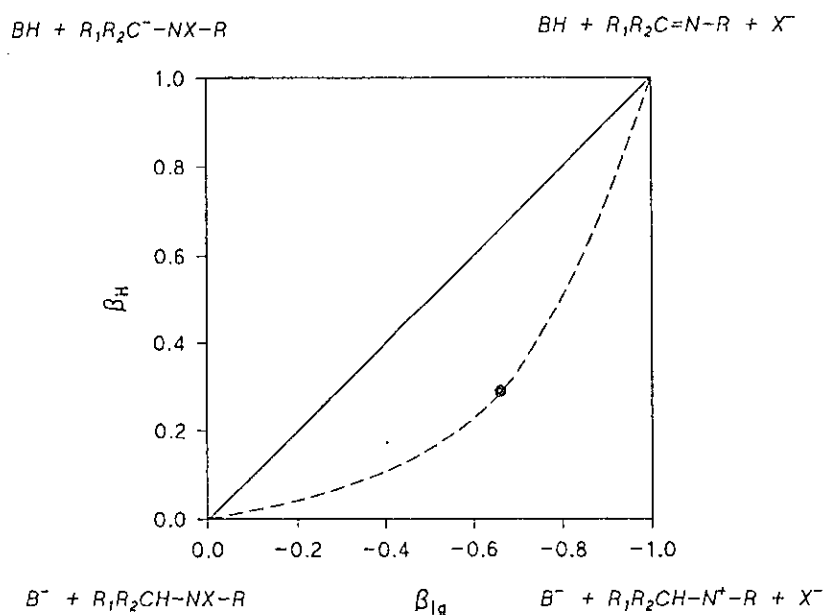


Figura 6. Representación de la coordenada de reacción para la descomposición de la N-X-DETA

Según este diagrama la reacción puede ser descrita de la manera siguiente. Los reactivos en disolución acuosa tras encontrarse, desolvatarse y orientarse adecuadamente reaccionan alcanzando el complejo activado que evoluciona mediante las rupturas concertadas pero asincrónicas de los enlaces $C_{\beta}-H$ y $N-X$ a través de la coordenada de reacción representada en la figura anterior, hasta una situación de máxima de energía, para la que la ruptura del enlace $C_{\beta}-H$ es de un 29% y la ruptura del enlace $N-X$ de un 66%, para posteriormente llegar a una situación de mínima energía en la que se ha producido la formación neta de un doble enlace carbono y heteroátomo. En cuanto a la geometría del complejo activado, corresponde a una situación en la que los cuatro enlaces que toman parte en la reacción se localizan en un mismo plano alcanzando la conformación de mínima energía, que corresponde a la posición anti-periplanar, en donde el átomo de hidrógeno y el grupo saliente forman un ángulo diédrico de 180° . Esta conformación se alcanza con relativa facilidad, ya que es un proceso controlado únicamente por la libre rotación en torno al enlace simple que une C_{β} con N . Una vez alcanzada la geometría adecuada se produce la eliminación concertada. El presumible complejo activado puede representarse en la figura siguiente:

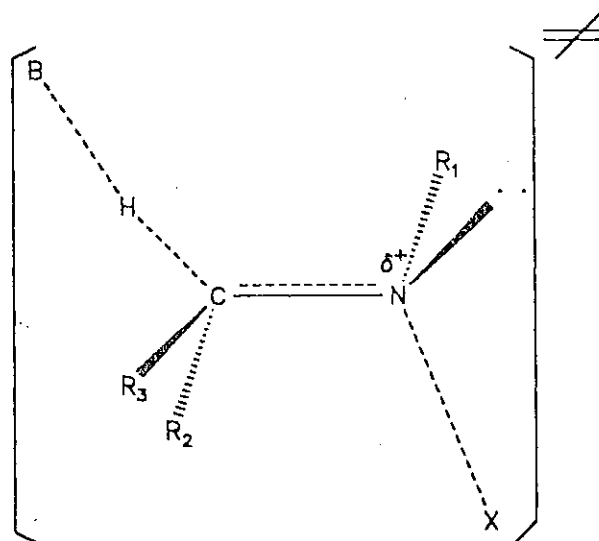


Figura 7. Esquema del complejo activado para una eliminación concertada tipo nitrenio.

b) Comparación respecto a otras N-X- eliminaciones.

En el informe bibliográfico se mostraron los trabajos realizados durante los últimos años para las reacción de eliminación con formación de iminas. Los estudios publicados en la década de los 80 fueron efectuados en disolventes no acuosos, para reacciones catalizadas por oxianiones o aminas; la mayoría sobre sustratos con sustituyentes en C_β aromáticos y muchos de esos sustratos con grupos salientes derivados de los arilsulfóxidos o tosilatos. Por su parte, las reacciones de eliminaciones sobre las N-halominas alifáticas en disolución acuosa y que son susceptibles de originarse debido a la acción de los agentes desinfectantes y clorantes, prácticamente no han sido estudiadas.

Una de las primeras reacciones de eliminación que fue plenamente caracterizada como concertada fue estudiada por Bartsch y Cho en 1979¹⁴, la correspondiente a la N-halobencilmetilaminas catalizada por MeONa/MeOH y t-ButONa/t-ButOH. El efecto de grupo saliente determinado fue $k_{Br} / k_{Cl} = 10,8$ y $11,9$, siendo del orden, aunque menor, que los obtenidos para las N-halominas secundarias en disolución acuosa catalizadas por OH^- . Estos valores contrastan con las reacciones de eliminación con formación de alquenos como los 2-halo-1-fenilpropanos catalizados por EtOH/EtONa, en donde se encuentran relaciones que son del orden de 80, y reflejan claramente las menores energías del enlace N-halógeno frente a C-halógeno. El efecto isotópico obtenido para la N-clorobencilmetilamina era de 6,4-6,5 a 29°C, lo que indica que a 25°C aún tendrán valores más altos. El efecto isotópico y el del grupo saliente indican un estado de transición con menor carácter nitrenio que las N-haloaminas en medio acuoso. La estabilización por resonancia de la carga positiva incipiente sobre C_β debido al grupo aromático y un disolvente no acuoso menos capaz de estabilizar el desarrollo de carga positiva sobre N-X, originan un estado de transición más central que el de las N-X-aminas secundarias. En un trabajo posterior Bartsch, Namgoong y Cho (*loc. cit.*) determinan que las N-X-metilbencilaminas ($X=Cl, Br$) se sitúan en un diagrama MOFJ en la posición $\beta_H = 0,41$ y $\beta_{lg} = -0,41$. Presentan, pues, el mismo grado de ruptura en ambos enlaces lo que indica que se trata de un proceso sincrónico que contrasta con la marcada asincronicidad en el caso de las N-X-aminas aquí estudiadas.

Las reacciones investigadas por Hoffmann y Shankweiler¹⁵ para las N-arilsulfoxihifroxilaminas en THF/agua mostraron estados de transición cuyas características varían entre valores correspondientes a $\beta_H = 0,24$ y $0,43$ y a $\beta_{lg}^{Mc} = -0,41$ y $-0,51$. Aún a pesar de que los grupos arilsulfóxidos son mejores grupos salientes que el Br y que el Cl, al igual que para las N-X-bencilaminas las posiciones en un diagrama MOFJ se encuentran menos alejadas que las N-haloaminas secundarias estudiadas en este trabajo

de la coordenada de reacción diagonal sincrónica. La representación de las posiciones sobre un diagrama MOFJ para las N-X-bencilaminas estudiadas en la literatura se representan en la siguiente figura con el símbolo (○). Es de resaltar el efecto del sustituyente p-NO₂ sobre el anillo aromático en C_β de las arilsulfoxibencilamina, capaz de estabilizar la carga positiva en desarrollo sobre esta posición hasta el punto de determinar la práctica sincronicidad de la eliminación. Este mismo sustituyente, sobre las reacciones de eliminación con formación de olefinas de los iones ariletiquinuclidinios¹⁶, también es capaz de modificar el estado de transición concertado de estas especies y llega a originar un cambio de un mecanismo E2 a un mecanismo de tipo (E1cB)_{irr}. El caso más extremo de asincronicidad y con mayor carácter nitrenio que se encuentra en la bibliografía, es para la N-(arilsulfoxi)bencilamina catalizada por aminas secundarias en metanol¹⁷ donde $\beta_H = 0,10$ y $\beta_{lg}^{Mc} = 0,57$. Las únicas reacciones de eliminación estudiadas con aminas alifáticas han sido en la forma N-(arilsulfoxi)amina siendo la amina: propilamina, metiletilamina y trifluoretilamina. Los resultados obtenidos por los diferentes autores se muestran en la figura siguiente y están representados por (*). Los valores de los parámetros de Brønsted oscilan entre $\beta_H = 0,22$ y $\beta_{lg}^{Mc} = 0,55$. El grado de ruptura de C_β-H es del orden de las N-X-aminas secundarias en medio acuoso, pero los valores de ruptura N-X son menores, aún a pesar de tratarse de especies con mejores grupos salientes.

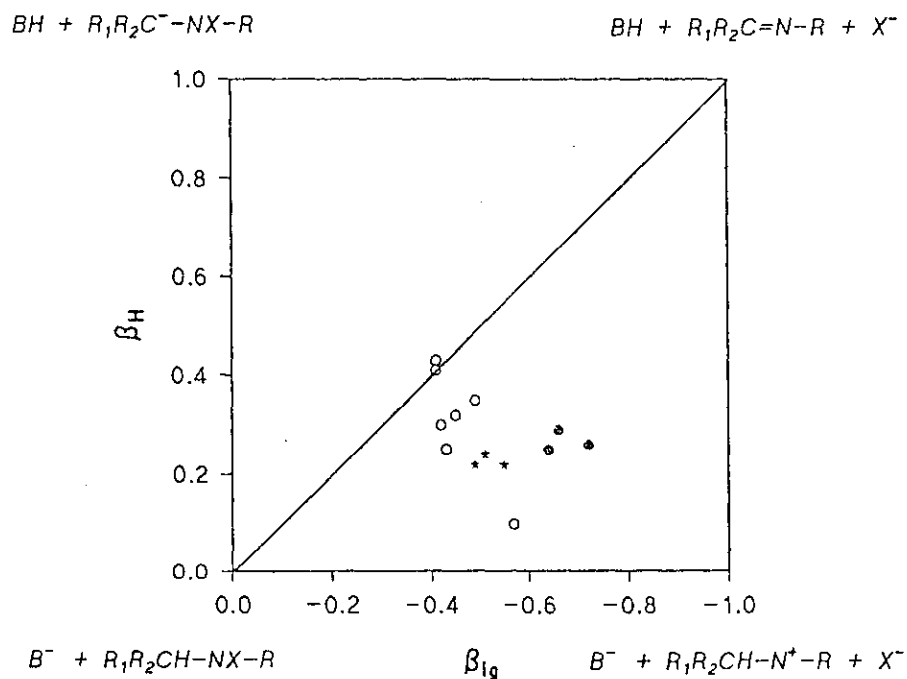


Figura 8. Posiciones determinadas en el diagrama MOFJ para la reacción de eliminación de:
 (○) N-X-bencilaminas y (★) N-X-aminas alifáticas,
 (⊙) N-X-aminas secundarias alifáticas en medio acuoso obtenidas en este trabajo.

La comparación de las reacciones de eliminación de las N-haloaminas alifáticas secundarias en medio acuoso con las N-halometilbencilaminas y N-(arilsulfoxi)aminas muestra que en todos los casos se presentan mecanismos concertados cuyos estados de transición varían desde el carácter central sincrónico hasta el carácter nitrenio. La diferencia fundamental está en que las N-X-aminas alifáticas secundarias en medio acuoso estudiadas en este trabajo presentan mayor carácter nitrenio que cualquiera de las obtenidas para los anteriores sistemas. Este hecho se interpreta en función de los sustituyentes, de las bases catalizadoras y del medio. Para las N-X-aminas alifáticas en medio acuoso hay menor estabilización de la posición C_β por parte de los sustituyentes alifáticos frente a los aromáticos capaces de estabilizar el resto de carga positiva por efecto resonante. La utilización de bases más débiles y en disolución acuosa implica menor facilidad para abstraer el protón C_β , favoreciendo que ocurra en primer lugar la expulsión del grupo saliente. Finalmente el agua así como los disolventes polares, ejercen un efecto estabilizador sobre el resto de carga positiva permitiendo un mayor desarrollo de la misma frente a los disolventes no acuosos menos polares y apróticos.

c) Parámetros de interacción cruzada ρ_{xy}

A partir de los parámetros β determinados experimentalmente es posible localizar el estado de transición de las reacciones. Dichos parámetros se definen como la primera derivada del logaritmo de la velocidad frente al pK_{BH} . Las segundas derivadas proporcionan los coeficientes de interacción que permiten comprobar los efectos entre centros de reacción, y entre éstos y los grupos que intervienen en el estado de transición. Para la N-X-DETA es posible estimar el coeficiente de interacción cruzada ρ_{xy} correspondiente a las interacciones entre la base catalizadora y el grupo saliente.

Este coeficiente puede calcularse de dos formas. La primera sobre la base del efecto de la base catalizadora sobre el grupo saliente que se define como:

$$\rho_{xy} = \frac{\delta \beta_{1s}}{\delta pK_{BH}}$$

Sin contar con el efecto catalizador del ión OH^- que muestra la anomalía característica anteriormente comentada, para la N-X-DETA se obtienen los siguientes valores:

Base catalizadora	β_{1g}	pK_{BH}
TFEO ⁻	-0,7351	12,43
CO_3^{2-}	-0,8711	10,25
HPO_4^{2-}	-1,0028	7,21

Tabla 8. Variación de β_{1g} con el pK_{BH} para las reacciones de descomposición de N-haloaminas.

Los valores de la tabla indican que la expulsión del grupo saliente aumenta al disminuir la basicidad del catalizador, lo que implica que existe una interacción entre ambos grupos. La representación de β_{1g} frente a pK_{BH} se muestra en la figura siguiente:

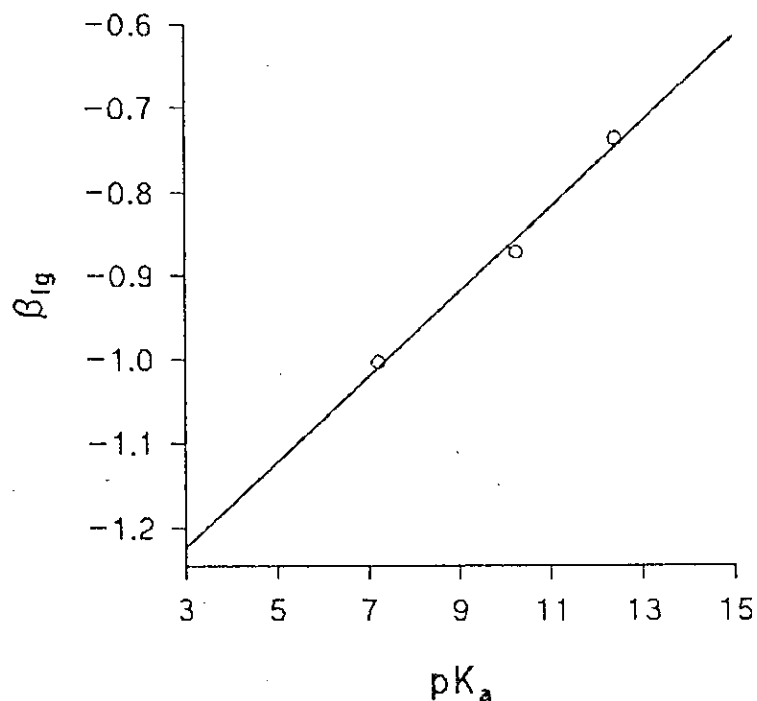


Figura 9. Representación de la variación de β_{1g} con pK_a .

El ajuste por regresión lineal proporciona un valor de $p_{xy} = 0,051 \pm 0,005$. Un valor positivo del coeficiente apoya la idea de que se trata de una eliminación concertada. En efecto, para un mecanismo de eliminación E2, en donde en el estado de transición toman parte tanto la ruptura C_{β} -H como la N-X, la coordenada de reacción en las proximidades del denominado punto silla tiene cierto carácter diagonal respecto al diagrama MOFJ, mientras que para un proceso E1cB por etapas la coordenada de reacción será paralela a cualquiera de los dos ejes del diagrama MOFJ. Si para un proceso concertado las curvaturas de la superficie de reacción son pequeñas, de manera que el estado de transición pueda moverse con facilidad sobre dicha superficie, al variar la estructura de los reactivos se producirán cambios característicos en la coordenada diagonal de reacción. De esta forma, al aumentar la basicidad del catalizador disminuye la energía de la esquina superior derecha del diagrama MOFJ de la figura 10 y disminuye la energía de la esquina superior izquierda. Esto provoca que el estado de transición se desplace, por efecto Hammond, hacia los reactivos y, por efecto anti-Hammond, hacia la esquina en donde se halla representado el carbanión. La resultante de ambos movimientos provoca un desplazamiento del estado de transición hacia una menor ruptura del enlace N-X tendiendo a cancelarse parcial o totalmente la componente vertical. Dado que ambos cambios varían en el mismo sentido, numéricamente se traduce en que la variación de β_{ig} con el pK_{BH} de la base catalizadora implica un valor positivo de p_{xy} .

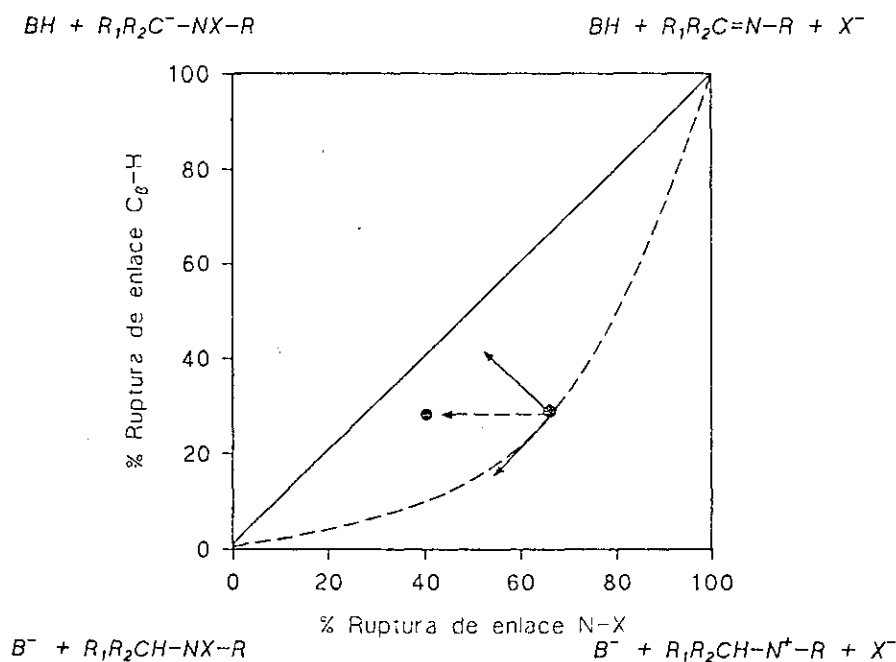


Figura 10. Desplazamiento del estado de transición al aumentar la basicidad del catalizador.

La otra posibilidad de entender la interacción entre grupos es de manera inversa, es decir, sobre la base del efecto de la variación del grupo saliente sobre la abstracción del protón. En este caso el coeficiente de interacción se define como:

$$P_{xy} = \frac{\delta \beta_H}{\delta pK_{lg}} \approx \frac{\Delta \beta_H}{\Delta pK_{lg}}$$

los valores para la N-X-DETA son:

$(\beta_H)^{N-Cl-DETA} = 0,29$	$pK_{HBr} = -7$
$(\beta_H)^{N-Br-DETA} = 0,19$	$pK_{HCl} = -9$

Tabla 9. Variación de β_H con el pK_{lg} para las reacciones de descomposición de N-haloaminas.

de la tabla se deduce que cuanto mejor es el grupo saliente menor es la ruptura de enlace $C_\beta-H$. Aplicando la ecuación anterior se obtiene que $p_{xy} = 0,050$, que coincide, como era de esperar, con la obtenida anteriormente a partir de la variación de la salida del halógeno con la basicidad del catalizador.

Esta interacción puede razonarse sobre la base del movimiento del estado de transición sobre un diagrama MOFJ mostrado en la figura 11. Para un mejor grupo saliente como lo es el bromo disminuye la energía de la esquina inferior derecha del diagrama con lo que el estado de transición tiende a desplazarse por efecto anti-Hammond hacia esa dirección. Por otra parte, un mejor grupo saliente favorece energéticamente la esquina superior derecha del diagrama o dicho de otro modo en relación a ésta, se incrementa la energía de la esquina inferior izquierda, lo que implica que el estado de transición tienda a moverse hacia dicha esquina por efecto Hammond. La combinación de ambos efectos implica que el estado de transición se desplace hacia una nueva posición correspondiente a menor ruptura de enlace $C_\beta-H$ anulándose parcial o totalmente la componente horizontal. Esto implica una interacción positiva entre el grupo saliente y la base.

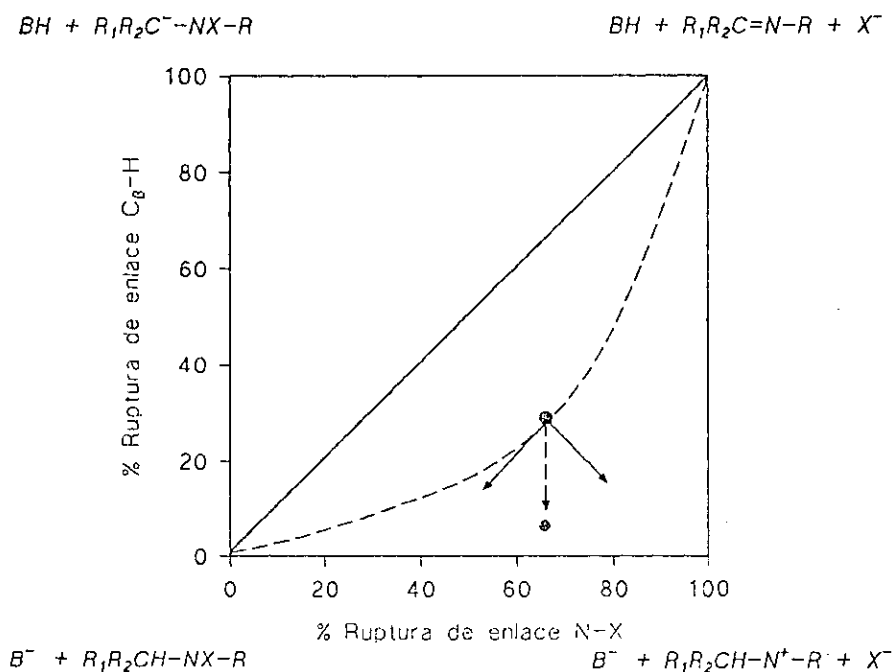


Figura 11. Desplazamiento del estado de transición al aumentar la facilidad de salida del halógeno.

La obtención de un parámetro p_{xy} positivo indica que el proceso de interacción entre base catalizadora y protón sobre el C_β y el proceso de ruptura de enlace o expulsión del grupo saliente no son independientes, sino que, dentro del estado de transición están íntimamente relacionados, característica fundamental de un mecanismo E2. Todas las evidencias en relación a este mecanismo, razonadas en los apartados anteriores sobre la base de los parámetros de Brönsted y del efecto isotópico, indican la simultaneidad en la participación de los dos procesos anteriores en el estado de transición. El coeficiente de interacción cruzado indica no sólo simultaneidad, sino también interdependencia entre ambos procesos, lo que confirma el carácter concertado de la eliminación de las N-haloaminas.

La utilización del parámetro cruzado para apoyar el razonamiento de un mecanismo concertado ha sido aplicado por Gandler y Jencks (*loc. cit.*) en las reacciones de eliminación con formación de dobles enlaces en las quinuclidinas en DMSO/agua, donde se obtiene un valor positivo de $p_{xy} = 0,018$ para la interacción entre las bases catalizadoras y grupos salientes en la p-cianofeniletiquinuclidina. El estado de transición de esta especie está localizado en la zona del diagrama correspondiente a las proximidades de la esquina carbaniónica. La magnitud del parámetro obtenido indica, en este caso, el marcado carácter carbaniónico del complejo activado.

d) "Imbalance"- efecto de los sustituyentes.

Como se ha indicado anteriormente el término "imbalance" corresponde al hecho de que en cualquier reacción química donde tenga lugar más de un proceso, éstos acontezcan de forma simultánea pero no sincronizada. Los procesos considerados pueden ser de muy distinta naturaleza, como por ejemplo, la formación y ruptura de un enlace, el desarrollo y destrucción, deslocalización y localización de una carga, desarrollo y destrucción de un solapamiento π , la desolvatación y solvatación, etc.

La medida del "imbalance" (IB) puede determinarse, según Bernasconi¹⁸, sencillamente como $IB = (\beta_{lg} - \beta_H)$. Según esta definición, para las reacciones de eliminación que nos ocupan, si $IB > 0$ indica que en el estado de transición la expulsión del grupo saliente está adelantada sobre la abstracción del protón en C_β . En la siguiente tabla se indican los grados de asincronía obtenidos para las N-X-aminas:

Substrato	(IB)
N-X-DEMETA	0,39
N-X-DETA	0,37
N-X-DIISOP	0,46

Tabla 10. Medida del "imbalance" para las N-halominas alifáticas secundarias.

El "imbalance" implica que de los dos procesos de ruptura de enlace que tienen lugar simultáneamente en el estado de transición, uno de ellos está adelantado respecto al otro. En los tres casos mostrados en la tabla $(IB) > 0$, lo que refleja que los tres estados de transición presentan adelantada la expulsión del grupo saliente sobre la abstracción protónica. La asincronicidad está directamente relacionada con el carácter nitrenio de la eliminación. La tabla muestra que la mayor asincronicidad la presenta el estado de transición de la N-X-DIISOP. Dado que la única diferencia entre las especies está en los sustituyentes, son estos los que determinan el grado de IB. Bernasconi (*loc. cit.*) establece una regla que relaciona el imbalance con la velocidad de reacción y que denomina principio de la sincronización imperfecta (PNPS) y que puede enunciarse como:

"un factor estabilizante sobre un substrato determinado, cuyo efecto a lo largo de la coordenada de reacción deje de notarse demasiado pronto, tenderá a rebajar la velocidad de reacción con respecto a un factor estabilizante que desarrolle su efecto hasta que la coordenada de reacción esté muy avanzada, que por tanto, permita favorecer el incremento de la velocidad de reacción."

De esta forma, el efecto de los sustituyentes sobre el proceso más adelantado será el que determine la estabilización del complejo activado frente a los sustituyentes sobre el otro centro, que por estar más retrasado, dejará sentir su efecto solamente sobre el primer tramo de la coordenada de reacción. Según el PNPS es posible explicar por qué la velocidad de eliminación de las N-halominas secundarias aumenta a medida que lo hace la sustitución sobre el C_{β} , cuando en principio se trata de un efecto desestabilizante, porque implica mayor efecto inductivo sobre un centro que está desarrollando un resto de carga positiva. Pensando en los términos que establece el PNPS y sobre la base de los valores de IB, este proceso está sensiblemente retrasado sobre la expulsión del grupo saliente, que genera un resto de carga positiva susceptible de ser estabilizado por cesión de carga. Los sustituyentes desarrollarán su efecto estabilizador sobre el tramo final de la coordenada de reacción que corresponde al desarrollo de un resto de carga positiva sobre el átomo de nitrógeno. Por consiguiente aumentará la velocidad cuanto mayor sea el efecto inductivo sobre el átomo de nitrógeno.

La estabilización del complejo activado por efecto inductivo parece clara cuando se comparan las velocidades de reacción de las eliminaciones catalizadas por OH^- para las N-X-aminas asimétricas. En la tabla siguiente se muestran las constantes de velocidad y los correspondientes valores de los parámetros de Taft σ^* :

Substrato	X = Cl	X = Br	σ^*
N-X-DEMETA	$(1,93 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}$	$0,036 \pm 0,001$	-0,000
N-X-MEETA	$(1,37 \pm 0,02) \cdot 10^{-2}$	$0,235 \pm 0,002$	-0,100
N-X-METPRO	$(1,69 \pm 0,03) \cdot 10^{-2}$	$0,277 \pm 0,006$	-0,115
N-X-METISOPRO	$(6,97 \pm 0,03) \cdot 10^{-2}$	$1,235 \pm 0,027$	-0,190

Tabla 11. Parámetros de Taft para la descomposición de N-haloaminas asimétricas, los parámetros (σ^*) se ha tomado de la referencia ¹⁹.

Tomando como referencia (k_0) la constante de velocidad de descomposición de la especie menos sustituida, la N-X-DEMETA, dado que el efecto estérico no es constante para todos los sustituyentes, éste debe de restarse de la relación logarítmica entre las constantes de velocidad, obteniéndose la siguiente representación para el efecto inductivo:

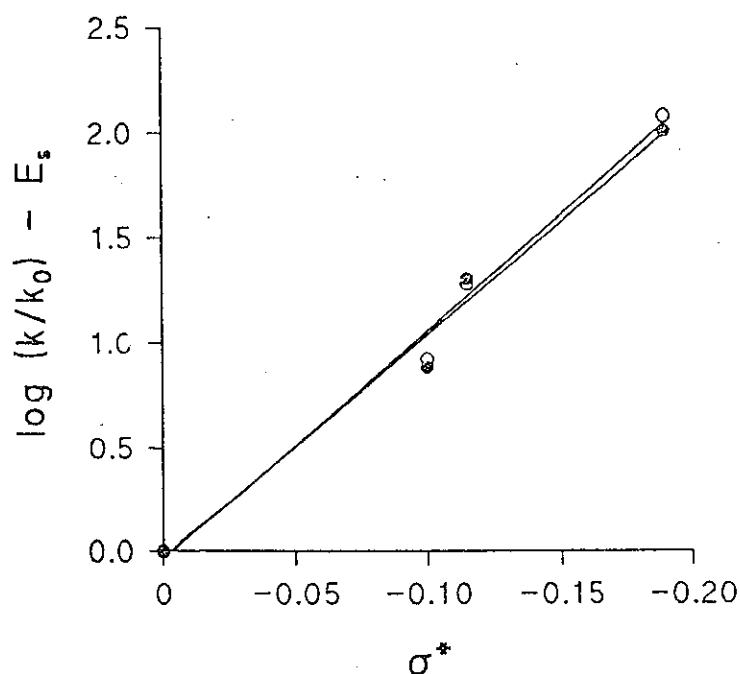


Figura 12. Correlación de Taft para el efecto inductivo en las N-X-aminas asimétricas. (O) X=Cl, (⊙) X=Br.

el ajuste por regresión lineal de los dos rectas presentadas en la gráfica expuesta proporciona los siguientes valores:

$$(\rho_{Cl}^*)_{asimétricas} = -10,95 \pm 0,82$$

$$(\rho_{Br}^*)_{asimétricas} = -10,63 \pm 0,98$$

puede observarse que dentro de los miembros de una serie, la estabilización por efecto inductivo es la misma para ambas N-X-aminas.

Por otra parte, la comparación de las constantes de velocidad para la serie de N-X-aminas simétricas muestra claras diferencias respecto a las asimétricas. Las constantes de velocidad se presentan en la tabla siguiente:

Substrato	X = Cl	X = Br
N-X-DEMETA	$(1,93 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}$	$0,036 \pm 0,001$
N-X-DETA	$(1,22 \pm 0,01) \cdot 10^{-2}$	$0,265 \pm 0,003$
N-X-DIPRO	$(1,02 \pm 0,03) \cdot 10^{-2}$	$0,312 \pm 0,006$
N-X-DIISOP	$(1,23 \pm 0,01) \cdot 10^{-2}$	$0,331 \pm 0,008$
Efecto neto:	inductivo + estérico	inductivo (estérico)

Tabla 12. Constantes de velocidad para las reacciones de descomposición de N-haloaminas secundarias catalizadas por los iones OH⁻.

En el caso de X=Br se observa un aumento de la velocidad a medida que aumenta la sustitución, pero este aumento es sensiblemente menor que el observado en las N-Br-aminas asimétricas. En el caso de X=Cl ya no se observa prácticamente aumento de velocidad al aumentar la sustitución. Estos resultados inducen a pensar que a pesar de que las aminas simétricas pueden desarrollar mayor efecto inductivo sobre el átomo de nitrógeno que las asimétricas, interviene un factor desestabilizante que rebaja la velocidad de reacción. Este factor es debido al efecto estérico de los sustituyentes y el efecto neto

sobre el estado de transición, será la resultante de un factor estabilizante y otro desestabilizante como se expone al final de la última tabla. En el caso de $X=Br$ el efecto predominante puede atribuirse al efecto inductivo, sin embargo para $X=Cl$ ambos efectos llegan prácticamente a cancelarse y la velocidad se hace prácticamente independiente de la estructura. En la siguiente figura se muestran las proyecciones de Newman para las conformaciones de mínima energía de las N-X-aminas:

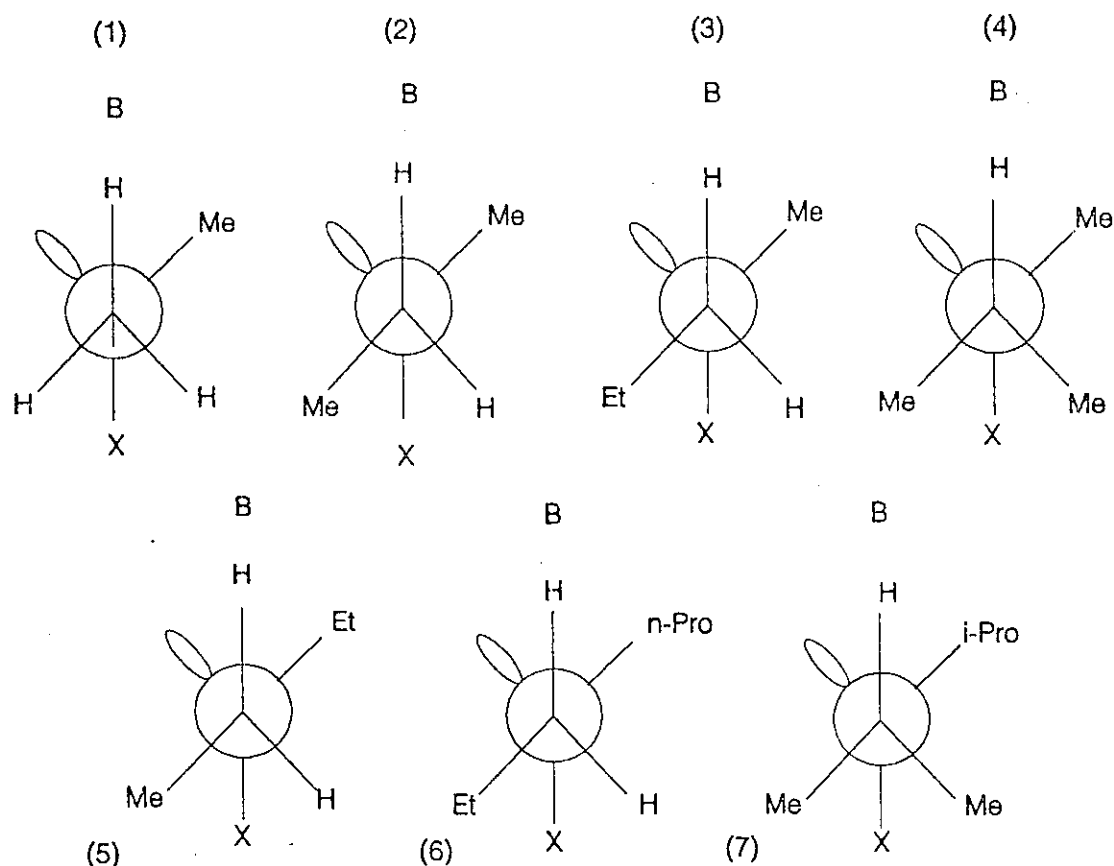


Figura 13. Proyecciones de Newman para las N-X-aminas.
 (1): N-X-DEMETA, (2): N-X-MEETA, (3): N-X-METPRO, (4): N-X-METISOP,
 (5): N-X-DETA, (6): N-X-DIPRO, (7): N-X-DIISOP.

Sobre la base de las proyecciones de Newman puede observarse que las N-X-aminas asimétricas (1,2,3,4) responden a las mismas interacciones estéricas, lo que conlleva que dentro de la serie el efecto que motiva el aumento de velocidad sea fundamentalmente el efecto inductivo de la otra cadena alquílica unida al nitrógeno, sobre la que la base abstrae el protón. Sin embargo, para las N-X-aminas asimétricas la interacción estérica crece con el tamaño de los miembros de la serie.

Otra forma de entender el efecto de los sustituyentes sobre el estado de transición es comparando la constante de velocidad de una N-X-amina asimétrica con su homóloga simétrica. Para ello se define una relación de proporcionalidad (r) entre las constantes de velocidad de una N-X-amina asimétrica $k_{OH}^{Me/R}$ y una N-X-amina simétrica $k_{OH}^{R/R}$ (siendo Me y R los grupos sustituyentes). De esta forma si $r > 1$ implica que la velocidad de la N-X-amina asimétrica es mayor que la de la simétrica, con lo que se observa es un efecto estérico debido al único sustituyente que las diferencia. Si por el contrario $r < 1$ implica que la velocidad de la N-X-amina asimétrica es menor que la de la simétrica, con lo que se observa es el predominio de un efecto inductivo nuevamente debido al único grupo que las diferencia. Procediendo de esta forma se obtienen los siguientes resultados:

Cte. de velocidad \ R:	Et	n-Pr	i-Pr
$k_{OH}^{Me/R}$	0,014	0,107	0,0700
$k_{OH}^{R/R}$	0,012	0,010	0,012
r	1,1	1,7	6,0
Efecto neto observado:	estérico	estérico	estérico

Tabla 13. Reacción de eliminación catalizada por los OH para N-Cloraminas.

Cte. de velocidad \ R:	Et	n-Pr	i-Pr
$k_{OH}^{Me/R}$	0,235	0,277	1,235
$k_{OH}^{R/R}$	0,265	0,312	0,331
r	0,9	0,9	4,0
Efecto neto observado:	(inductivo)	(inductivo)	estérico

Tabla 14. Reacción de eliminación catalizada por los iones OH para N-Bromaminas.

La tabla 13 refleja claramente la interacción de naturaleza estérica entre la base y el sustituyente cuando se reemplaza el grupo metilo enlazado sobre el nitrógeno por otro grupo alquílico más voluminoso. Mientras la diferencia entre un grupo etilo y un n-propilo es relativamente pequeña, la diferencia respecto a un isopropilo es realmente importante, alcanzando el máximo grado de interacción observado para las N-X-aminas. La correlación entre el sustituyente y la interacción estérica con la base puede observarse en la siguiente gráfica donde se representa $\log r$ frente al parámetro estérico de Charton²⁰ (v'):

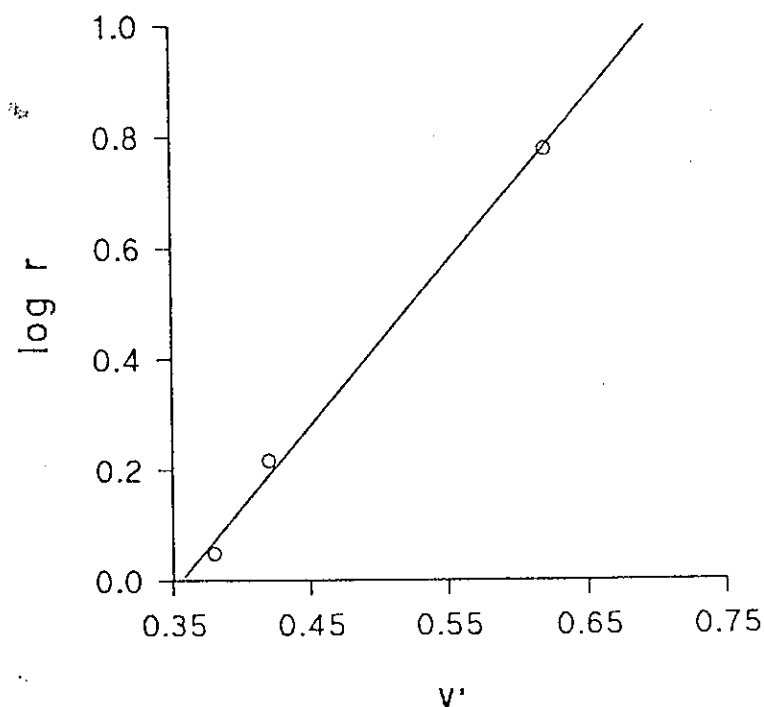
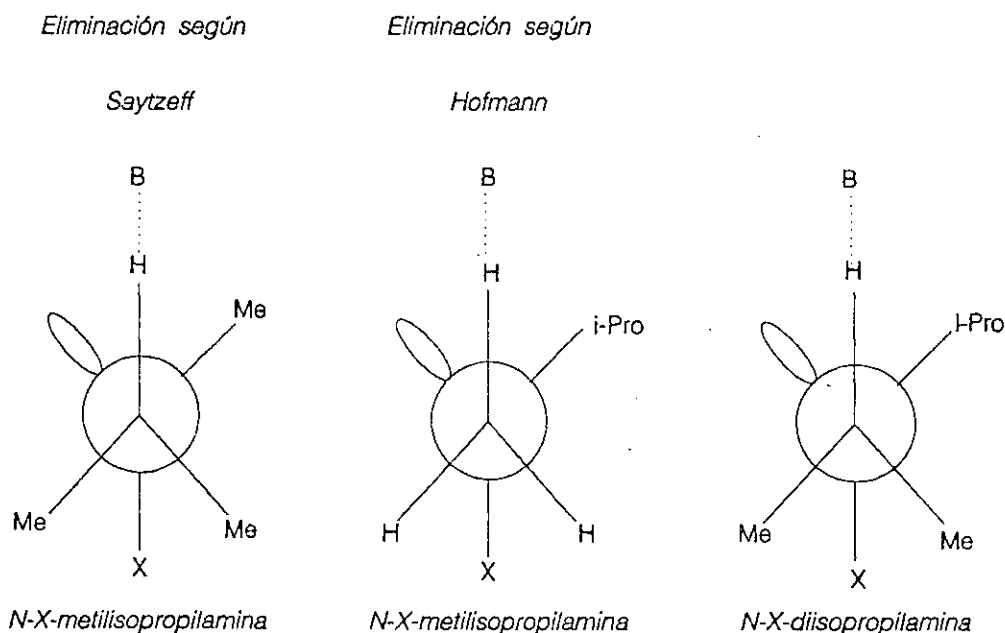


Figura 14. Representación del efecto estérico entre el sustituyente sobre el átomo de nitrógeno y la base catalizadora, en la reacción de descomposición de las N-haloaminas secundarias.

Tal y como se observa en la figura, existe una dependencia lineal entre la relación de constantes y el efecto del sustituyente para la reacción de eliminación de las N-haloaminas catalizada por OH^- . La tabla 14 muestra sin embargo, que para las N-bromoaminas el cambio de un grupo metilo por un etilo o un propilo tiene una contribución mezclada de efectos inductivo y estérico, hasta llegar prácticamente a anularse entre ellos, si acaso con un ligero predominio de efecto inductivo. Es por esto, que los elementos de la última fila de la tabla se representan encerrados entre paréntesis. El grupo isopropilo como caso extremo, muestra un claro efecto estérico.

Por último, pueden interpretarse los efectos de los sustituyentes en relación al grupo saliente. De nuevo, observando las dos últimas tablas, se comprueba que el efecto de cada halógeno sobre el estado de transición es sensiblemente diferente. El cloro favorece la aparición de efectos estéricos en relación al bromo que favorece un balance entre estéricos e inductivos. De hecho, aún en el caso de reemplazar un metilo por un isopropilo, cuando el grupo saliente es el átomo de bromo el efecto estérico es menor que para el cloro. Esto puede entenderse sobre la base de que la expulsión o salida del bromo está más adelantada que la del cloro. De esta forma, cuanto más roto esté el enlace N-X mayor resto de carga positiva se concentrará sobre el átomo de nitrógeno y más efectivos serán los efectos inductivos de los sustituyentes. Por eso la interacción con un sustituyente etilo y n-propilo permite desarrollar cierta estabilización inductiva para el enlace N-Br que no puede observarse para el enlace N-Cl.

Una consecuencia que se deriva de las evidencias obtenidas a partir de los efectos estéricos, es que la eliminación de las N-X-aminas asimétricas se efectúe por el carbono más sustituido. La discusión se centra sobre los siguientes diagramas de Newman representados para el caso límite de la N-X-DIISOP y N-X-METISOP :



$$k_{OH^-}^{N-Cl-METISOP} = 0,0697 > k_{OH^-}^{N-Cl-DIISOP} = 0,0123$$

$$k_{OH^-}^{N-Br-METISOP} = 1,235 > k_{OH^-}^{N-Br-DIISOP} = 0,331$$

Figura 15. Proyecciones de Newman para la N-X-METISOP y la M-X-DIISOP.

En efecto, tal como puede verse en la figura anterior, si se tratara de una eliminación según Hoffmann el complejo activado presentaría una geometría en la que la interacción entre la base y el sustituyente alquílico sería idéntica entre una N-X-amina simétrica y la respectiva asimétrica. En estas condiciones para dichas especies, al presentar el mismo grado de impedimento estérico, que las diferencias de velocidades entre ellas estuvieran reguladas únicamente por efecto inductivo. Dado que las N-X-aminas simétricas contarían con el efecto estabilizante adicional de la otra cadena alquímica en comparación al pobre efecto inductivo del grupo metilo de las N-X-aminas asimétricas. Esto implicaría que la velocidad de las reacciones catalizadas por OH^- deberían de ser mayores. Sin embargo, está claro que no es así porque los resultados experimentales muestran justo lo contrario. La velocidad de las N-X-aminas asimétricas tanto sea $\text{X}=\text{Cl}$ como $\text{X}=\text{Br}$ son mayores que las de las simétricas. La única geometría que se adapta a esta evidencia experimental es la correspondiente a la eliminación según Saytzeff, lo que concuerda con los resultados obtenidos en el análisis de productos.

Para que se lograra favorecer la eliminación según Hoffmann, sería necesario un estado de transición con menos "imbalace", de manera que el proceso de abstracción protónica tuviera mayor participación en el complejo activado y, por tanto, la desestabilización por efecto inductivo sobre C_β fuera lo suficientemente importante frente a la estabilización por efecto inductivo sobre el nitrógeno.

Dado que la configuración más favorable energéticamente para la reacción de eliminación corresponde a la conformación anti-periplanar de la molécula, en la que la base y el grupo saliente están lo más alejados posible (en posición alternada, ángulo dihédrico de 180°) y dado que los sustituyentes sobre C_β están situados fuera del plano de ataque de la base y por debajo del enlace C-N, la interacción estérica desestabilizante que pueda generarse se localizará necesariamente entre la base catalizadora, el sustituyente sobre el átomo de nitrógeno y su orbital no enlazante. Esto implica una geometría del complejo activado en donde la base se sitúa entre los átomos C_β y N y no por fuera de dicho enlace en un plano anterior a C_β , como algunos autores proponen para las reacciones de eliminación con formación de alquenos. La primera de las geometrías permite una solvatación más eficaz del complejo activado e incluso cierta interacción electrostática estabilizante entre la base y el átomo de nitrógeno con la carga positiva en desarrollo.

Finalmente cabe señalar que la participación de los efectos inductivos sobre las reacciones de eliminación ha sido motivo de discusión desde los primeros trabajos sobre el tema efectuados por Ingold y Ridd. Como se expuso en el informe bibliográfico, en la década pasada la interpretación de los efectos estéricos han sido discutida para las reacciones de eliminación con formación de iminas de las N-Cl-alquilbencilaminas en MeOH/MeONa y en R₂NH/acetonitrilo por Cho y Suh^{21,22} quienes han determinado la disminución de las velocidades de reacción, a medida que el sustituyente alifático sobre el nitrógeno aumentaba su tamaño estérico. En estos trabajos los autores razonan dichos efectos sobre la base de las constantes de velocidades de para las reacciones. Este mismo comportamiento, que también ha sido observado para las N-haloaminas objeto del presente trabajo; sin embargo, no existe referenciado en la bibliografía un estudio tan detallado y extenso como el que aquí se presenta.

Parámetros de activación.

La discusión anterior se completa con el análisis de la energética de la reacción. En la siguiente figura se muestran con líneas de puntos los enlaces que se forman y se rompen en la reacción, así como las energías de disociación de los enlaces:

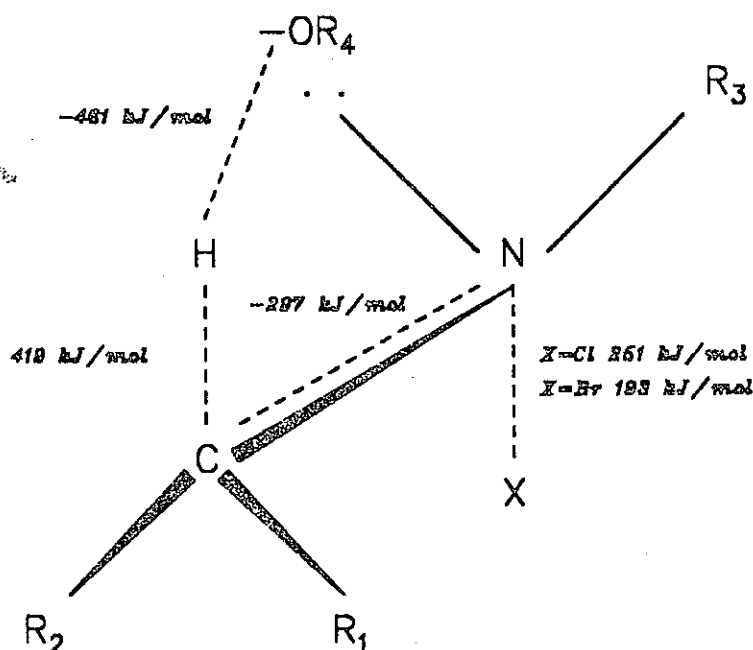


Figura 16. Estructura del complejo activado para las reacciones de eliminación de las N-haloaminas alifáticas secundarias.

Observado el cumplimiento de la relación de Arrhenius y una vez determinada la etapa limitante del mecanismo, a partir de los datos experimentales que relacionan la variación de k con la temperatura es posible obtener los parámetros energéticos de la reacción: la entalpía de activación ΔH^\ddagger , la entropía de activación ΔS^\ddagger y la energía libre de activación ΔG^\ddagger .

De los datos experimentales se obtiene para la N-X-DETA:

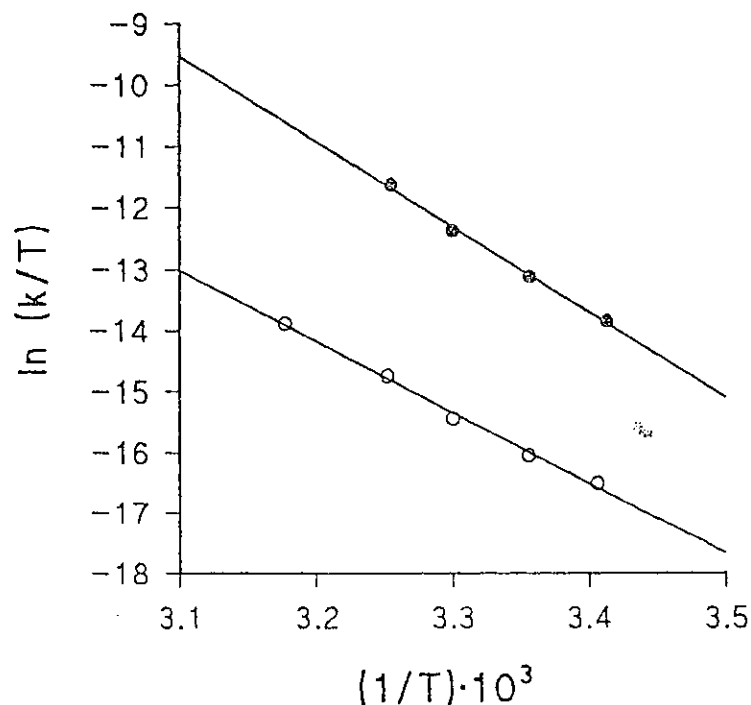


Figura 17. Representación de $\ln(k/T)$ frente a $1/T$ para la N-X-DETA.
(O) = Cl y (⊙) = Br.

El ajuste por regresión lineal de las anteriores representaciones proporciona de la pendiente el valor de ΔH^\ddagger . Los valores obtenidos para las reacciones catalizadas por OH^- se muestran en la siguiente tabla:

Substrato:	$(\Delta H^\ddagger)_{X=\text{Cl}} / \text{kJ mol}^{-1}$	$(\Delta H^\ddagger)_{X=\text{Br}} / \text{kJ mol}^{-1}$
N-X-DEMETA	96 ± 2	111 ± 2
N-X-MEETA	82 ± 2	89 ± 2
N-X-METPRO	87 ± 6	67 ± 2
N-X-METISOPRO	41 ± 6	39 ± 2
N-X-DETA	74 ± 3	88 ± 3
N-X-DIPRO	70 ± 4	82 ± 2
N-X-DIISOP	78 ± 2	76 ± 1

Tabla 15. Valores de entalpías de activación para la reacción de descomposición de N-haloaminas catalizada por OH^- .

El orden de magnitud de las entalpías obtenidas es el habitual para reacciones bimoleculares²³ y está de acuerdo con los obtenidos para las reacciones de descomposición de N-CI-bencilmetilaminas⁸. La tabla anterior muestra que a medida que aumenta la sustitución tiende a disminuir ΔH^\ddagger , lo que refleja el efecto estabilizador de los sustituyentes. Se observa que dicho efecto estabilizador es más favorable para la N-X-metilisopropilamina, que presenta los valores más bajos de ΔH^\ddagger de todas las especies. La comparación de los valores obtenidos para dicha N-X-amina frente a su homóloga sustituida la N-X-diisopropilamina nuevamente pone de manifiesto el efecto estérico desestabilizador que producen las cadenas laterales frente al efecto inductivo, ligeramente estabilizante.

A continuación se muestran las entalpías de activación para la descomposición de la N-CI-DETA catalizada por diferentes bases:

Base catalizadora:	ΔH^\ddagger / kJ mol ⁻¹
HPO ₄ ²⁻	142 ± 4
OH ⁻	74 ± 3
H ₂ O	66 ± 5

Tabla 16. Valores de entalpías de activación para la reacción de descomposición de N-haloaminas catalizada por distintas bases.

El valor obtenido para el ión HPO₄²⁻ puede entenderse al pensar que, para este caso, en el estado de transición, el enlace N-X está mucho más roto que el C_β-H; esto es, la entalpía de activación refleja fundamentalmente la ruptura del enlace N-X.

En el caso del agua, al ser también el disolvente, su explicación es más compleja.

El parámetro termodinámico que puede relacionarse con el grado de desorden del complejo activado respecto a los reactivos es la entropía de activación. Los valores obtenidos para la catálisis por OH⁻ son los siguientes:

Substrato:	$(\Delta S^\ddagger)_{X=Cl} / J K^{-1} mol^{-1}$	$(\Delta S^\ddagger)_{X=Br} / J K^{-1} mol^{-1}$
N-X-DEMETA	-9 ± 1	67 ± 1
N-X-MEETA	-39 ± 4	$8 \pm 0,3$
N-X-METPRO	-23 ± 5	-65 ± 1
N-X-METISOPRO	-165 ± 27	-144 ± 15
N-X-DETA	-69 ± 12	$5 \pm 0,3$
N-X-DIPRO	-82 ± 10	-13 ± 1
N-X-DIISOP	-53 ± 5	-34 ± 1

Tabla 17 Valores de entropías de activación para la reacción de descomposición de N-haloaminas catalizada por OH⁻.

La tendencia mostrada en la tabla es que ΔS^\ddagger se hace más negativa a medida que aumenta la sustitución, es decir, que va disminuyendo el grado de desorden a medida que se desarrolla mayor resto de carga positiva sobre el átomo de nitrógeno. Esta evidencia experimental puede razonarse sobre la base de distintos argumentos. Uno podría ser la mayor organización del disolvente: dado el carácter polar del mismo, cuanto mayor sea la carga sobre el estado de transición le corresponde una solvatación más efectiva al complejo activado, lo que tiende a hacer que disminuya el grado de desorden. Otro argumento se apoyaría en la idea de que a mayor carácter de ión nitrenio aumentaría el carácter E2C del mecanismo concertado. Si se admite que durante la abstracción protónica la base se sitúa entre los dos centros de reacción, el átomo de nitrógeno y el de C_β, puede admitirse cierta interacción entre ésta y ambos centros. A mayor grado de interacción menor grado de desorden en el estado de transición y, por tanto, entropías de activación más negativas. Un último argumento estaría relacionado con el grado de formación de doble enlace y la estabilización del complejo activado. A medida que se vaya originando carga sobre los dos centros de reacción se producirá la transferencia entre ellos con formación de doble enlace. Dado que dentro de una serie los sustituyentes tienden a favorecer el carácter de ión nitrenio por efecto inductivo, puede pensarse que la formación del doble enlace esté más adelantada a medida que hay mayor carga positiva sobre el nitrógeno. Por consiguiente, disminuirá el grado de desorden y favorecerá valores negativos para la entropía de activación

Los tres argumentos anteriores están de acuerdo con el hecho de que las diferencias de entropía entre miembros de la serie de aminas simétricas son menores que los de la serie asimétrica. De nuevo se pone de manifiesto el efecto estérico de los sustituyentes que tiende a favorecer el desorden del complejo activado.

En cuanto a la comparación de los valores de ΔS^\ddagger entre $X=Cl$ y $X=Br$ en ambas series puede observarse la tendencia a que las entropías para las N-cloraminas sean más negativas, lo que indicaría menor grado de desorden respecto a las N-bromaminas. Este hecho parece estar de acuerdo con la naturaleza del grupo saliente. Dado que el bromo es mejor grupo saliente tenderá a presentar mayor grado de ruptura N-X en el complejo activado, lo que implica mayor grado de desorden y por consiguiente valores de entropía menos negativos.

Finalmente cabe subrayar el hecho de que las entropías de activación para N-X-DEMETA, N-X-DETA y N-X-MEETA siendo $X=Br$, presentan valores positivos. Como se ha expuesto anteriormente en el estado de transición intervienen múltiples factores, unos, como el grado de solvatación favorecido por el carácter nitrenio del estado de transición, el grado de formación de doble enlace $C=N$ o el carácter $E2C$ de la eliminación, tenderán a favorecer el orden y, por tanto, a que ΔS^\ddagger tienda hacia valores negativos. Sin embargo, otros como la ruptura de enlace N-X o la desolvatación de la base en el momento de la transferencia protónica, tenderán a favorecer el desorden y por tanto a que ΔS^\ddagger tienda a valores menos negativos. Dado que las tres especies anteriores muestran el menor grado de estabilización por los sustituyentes, los factores que favorecen el orden serán menos importantes y predominará fundamentalmente la ruptura N-X. Para $X=Cl$ la ruptura correspondiente a las anteriores especies es menor, con lo que la ΔS^\ddagger llega a presentar valores positivos. La obtención de valores positivos para ΔS^\ddagger en una reacción de eliminación ha sido analizada por Lee²⁴ para las reacciones catalizadas por bases con formación de nitrilos, que se explica sobre la base del marcado grado de ruptura N-X se que presenta el estado de transición

En cuanto a las diferencias de entropía debido a la acción de la base, los resultados se muestran en la siguiente tabla para la descomposición de la N-CI-DETA:

Base catalizadora:	ΔS^\ddagger / J K ⁻¹ mol ⁻¹
HPO ₄ ²⁻	126 ± 5
OH ⁻	-69 ± 12
H ₂ O	-181 ± 22

Tabla 18. Valores de la entropía de activación para la reacción de descomposición de N-haloaminas catalizada por distintas bases.

Las diferencias encontradas para las especies cargadas pueden explicarse en función del cambio de solvatación en el momento de la transferencia protónica y del grado de asincronía en la ruptura de los enlaces C_β-H y N-X. En el caso del ión HPO₄²⁻, al ser una base menos fuerte que el ión OH⁻, estará muy adelantada la ruptura del enlace N-X lo que implica $\Delta S^\ddagger > 0$ y, además, la transferencia del protón hace disminuir la carga del anión lo que a su vez disminuye el grado de solvatación del dicho anión y, por tanto, favorece una contribución positiva al valor de la entropía de activación. En cuanto al agua, como es el propio disolvente y su fuerza como base es pequeña, debe presentar un grado de organización muy alto, como así lo muestra el valor negativo de la entropía de activación.

Una vez determinadas las entalpías y entropías de activación pueden determinarse los valores de las energías libres de activación. Los valores obtenidos para 25°C se muestran en la siguiente tabla:

Substrato:	$(\Delta G^\ddagger)_{X=Br}$ / KJ mol ⁻¹	$(\Delta G^\ddagger)_{X=Cl}$ / KJ mol ⁻¹
N-X-DEMETA	91 ± 2	99 ± 1
N-X-DETA	87 ± 3	95 ± 5
N-X-DIPRO	86 ± 2	94 ± 5
N-X-DIISOP	86 ± 2	94 ± 3
N-X-MEETA	87 ± 2	94 ± 2
N-X-METPRO	87 ± 2	94 ± 5
N-X-METISOP	82 ± 5	90 ± 11

Tabla 19. Valores de energías libres de activación para la reacción de descomposición de N-haloaminas catalizada por OH.

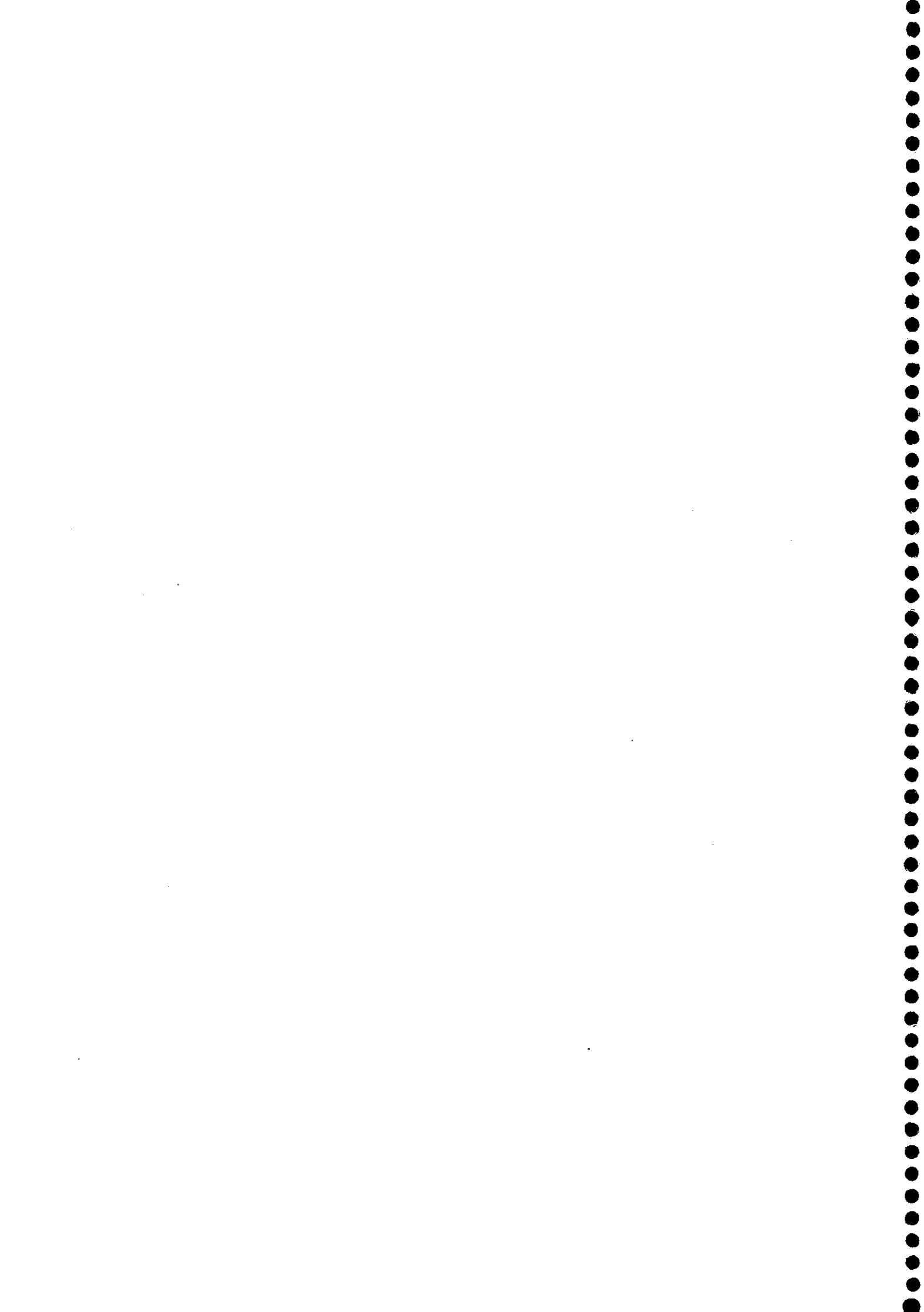
Puede observarse que para cada halógeno los valores de las energías libres de activación son muy parecidas, estadísticamente indistinguibles. Por otra parte, tampoco entre ambos grupos salientes se observa gran diferencia energética. Este hecho permite concluir que todos los estados de transición poseen una energía muy parecida o lo que es lo mismo, pertenecen a la misma superficie de energía potencial. La variación de sus posiciones dentro del diagrama están determinadas por los efectos Hammond y anti-Hammond debidos a los efectos de los sustituyentes y grupos salientes, sobre un único estado de transición, capaz de representar a todas las especies estudiadas.

En cuanto al efecto de las bases frente a la energía libre de activación, los resultados obtenidos son:

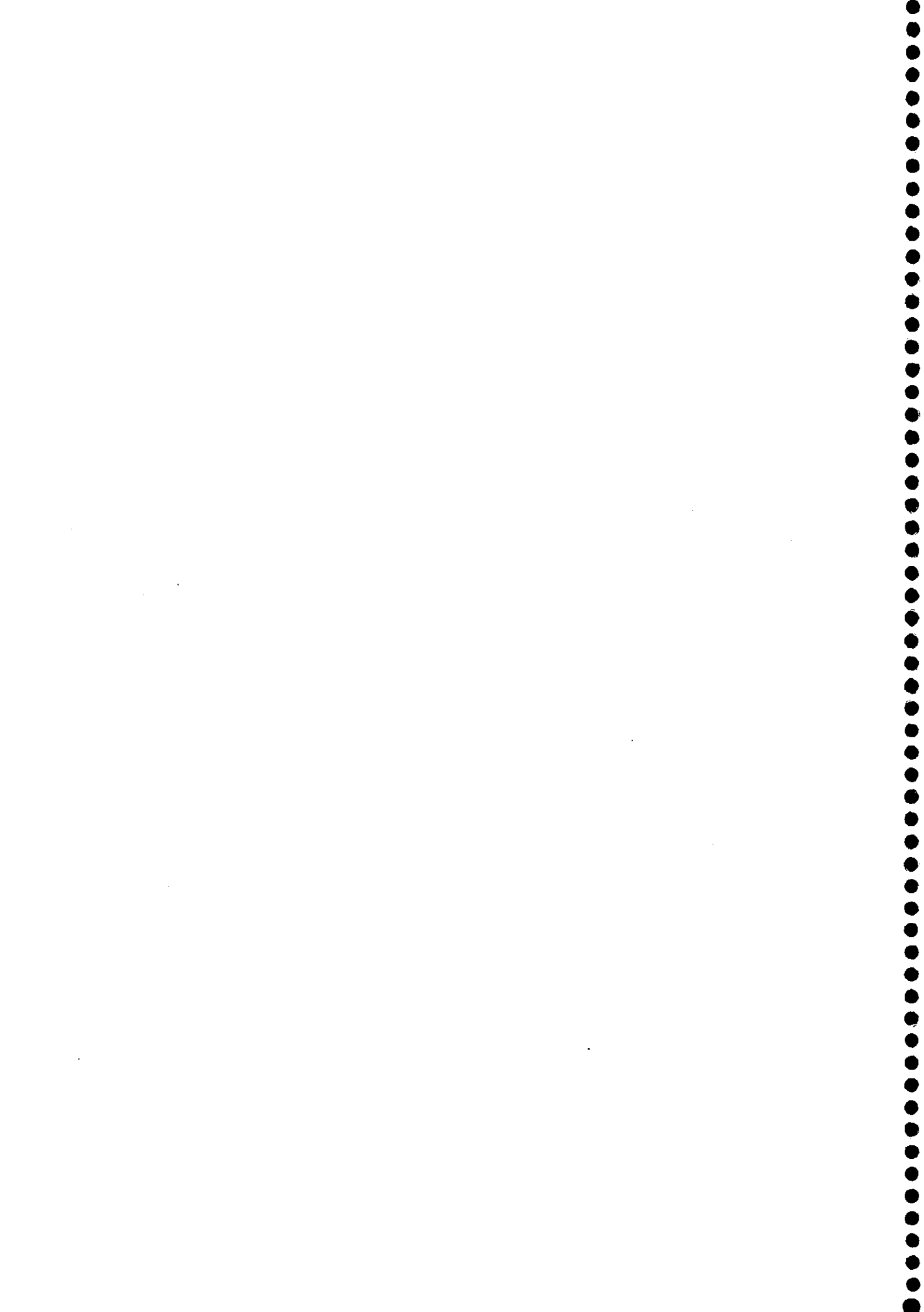
Base :	ΔG^\ddagger / kJ mol ⁻¹
HPO ₄ ²⁻	104 ± 4
OH ⁻	95 ± 5
H ₂ O	120 ± 8

Tabla 20. Valores de energías libres de activación para la reacción de descomposición de N-haloaminas catalizada por varias bases.

Como puede observarse los valores son muy parecidos. El correspondiente a la catálisis por agua, dado que está sujeto a errores experimentales importantes, aunque muestra cierto aumento, es atribuible al error experimental. Estos resultados muestran que los tres estados de transición son energéticamente independientes de la especie catalizadora y por extensión a todas las especies catalizadoras estudiadas, lo que permite afirmar que todos los estados de transición se hallan en la misma superficie de energía potencial y lo único que varía es su posición en ésta, con lo que el sistema estudiado cumple las premisas para, tal como se ha hecho, ser analizado por el modelo de More O'Ferrall-Jencks.



7. CONCLUSIONES.



1.- Se ha estudiado la reacción de formación de las N-cloraminas correspondientes a las aminas alifáticas secundarias: dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, diisopropilamina, diisobutilamina, 3,3'-iminodipropionitrilo. En todos los casos se ha encontrado una dependencia de orden uno con respecto a la amina y orden uno con respecto al agente clorante.

2.- En estas reacciones de cloración se ha observado que existe una dependencia compleja con el pH. En la mayoría de las aminas aquí estudiadas se halla que a partir de valores de pH próximos a 6 la velocidad aumenta hasta llegar a un máximo sobre pH 9, para luego volver a disminuir al aumentar la basicidad del medio. En el caso del 3,3'-iminodipropionitrilo el máximo se sitúa en torno a un valor de pH igual a 6.

3.- Teniendo en cuenta, por una parte, la previsible reactividad de las distintas especies que pueden intervenir y, por otra, la naturaleza de los procesos involucrados, se postula que en la etapa limitante de la cloración se produce la transferencia del átomo de cloro desde la molécula de ácido hipocloroso al nitrógeno de la amina libre con la posible participación de una molécula de agua en el estado de transición.

4.- A partir de los resultados obtenidos, y considerando los parámetros fisicoquímicos habituales de las aguas naturales y las aminas secundarias alifáticas presentes en las mismas, se puede concluir que en los procesos de potabilización mediante la técnica de cloración las correspondientes N-cloraminas se formarán muy rápidamente. De forma general se puede afirmar que la reacción será completa antes de un minuto a partir del momento de la mezcla.

5.- Del estudio de la influencia de la temperatura sobre la velocidad de cloración podría inferirse que el proceso, salvo para el 3,3'-iminodipropionitrilo, estaría controlado por la difusión de los reactivos; sin embargo, tal idea ha de ponerse en tela de juicio si se considera el orden de magnitud de las constantes bimoleculares con respecto a la cloración por otros agentes clorantes como la molécula de cloro, junto con la evidencia experimental de que existe una correlación entre las constantes bimoleculares aquí obtenidas y los parámetros estéricos de Charton.

6.- Se ha estudiado la reacción, en medio acuoso, de descomposición de las siguientes N-cloraminas: N-Cl-dimetilamina, N-Cl-dietilamina, N-Cl-dipropilamina, N-Cl-diisopropilamina, N-Cl-metiletilamina, N-Cl-metilpropilamina, N-Cl-metilisopropilamina, en distintas condiciones de acidez, que abarcan desde un medio fuertemente alcalino hasta un medio cuyo valor de pH se sitúa en torno a 5.

7.- El análisis de los productos de la reacción de descomposición revela que las N-cloraminas aquí estudiadas dan lugar a aminas primarias y aldehídos y/o cetonas. En el caso de N-cloraminas no simétricas se produce el aldehído de cadena más larga.

8.- Se ha determinado que las reacciones de descomposición de N-cloraminas alifáticas secundarias en medio alcalino, son procesos de orden dos; orden uno respecto a la N-haloamina y orden uno respecto a la concentración de iones hidróxido. El mismo comportamiento se ha observado cuando se utilizan otras bases distintas del ión hidróxido, mostrando la existencia de un proceso de catálisis general básica en el intervalo de pH comprendido entre 5 y 12.

9.- La descomposición de las N-bromaminas correspondientes ha mostrado ser similar a la de las N-cloraminas, con la particularidad de que la sustitución de bromo por cloro supone que la velocidad de descomposición aumente en torno a un factor de 20.

10.- El orden de reacción respecto a cada reactivo junto con el efecto del grupo saliente antes mencionado y el valor del efecto isotópico, obtenido en la descomposición de la N-Cl-dimetilamina deuterada, sugieren que la etapa lenta de la reacción es un proceso de eliminación a través de un mecanismo E2, ello para todas las bases aquí estudiadas. Esto implica la formación de una imina que rápidamente se hidroliza, siendo los productos de esta hidrólisis los productos observados de la reacción.

11.- Se ha utilizado el modelo de More O'Ferrall-Jencks para la caracterización del estado de transición de la etapa lenta de la reacción de descomposición de las N-haloaminas. Para ello se han determinado los valores de la β_H de Brønsted y la β_{lg} del grupo saliente; los valores obtenidos indican que se trata de un proceso asincrónico; estando la ruptura del enlace entre el nitrógeno y el halógeno adelantada con respecto a la ruptura del enlace carbono-hidrógeno. De todo ello se infiere que en el estado de transición el complejo activado presentará ciertas similitudes con el virtual ion nitrenio y, al mismo tiempo, se parecerá más a los reactivos que a los productos.

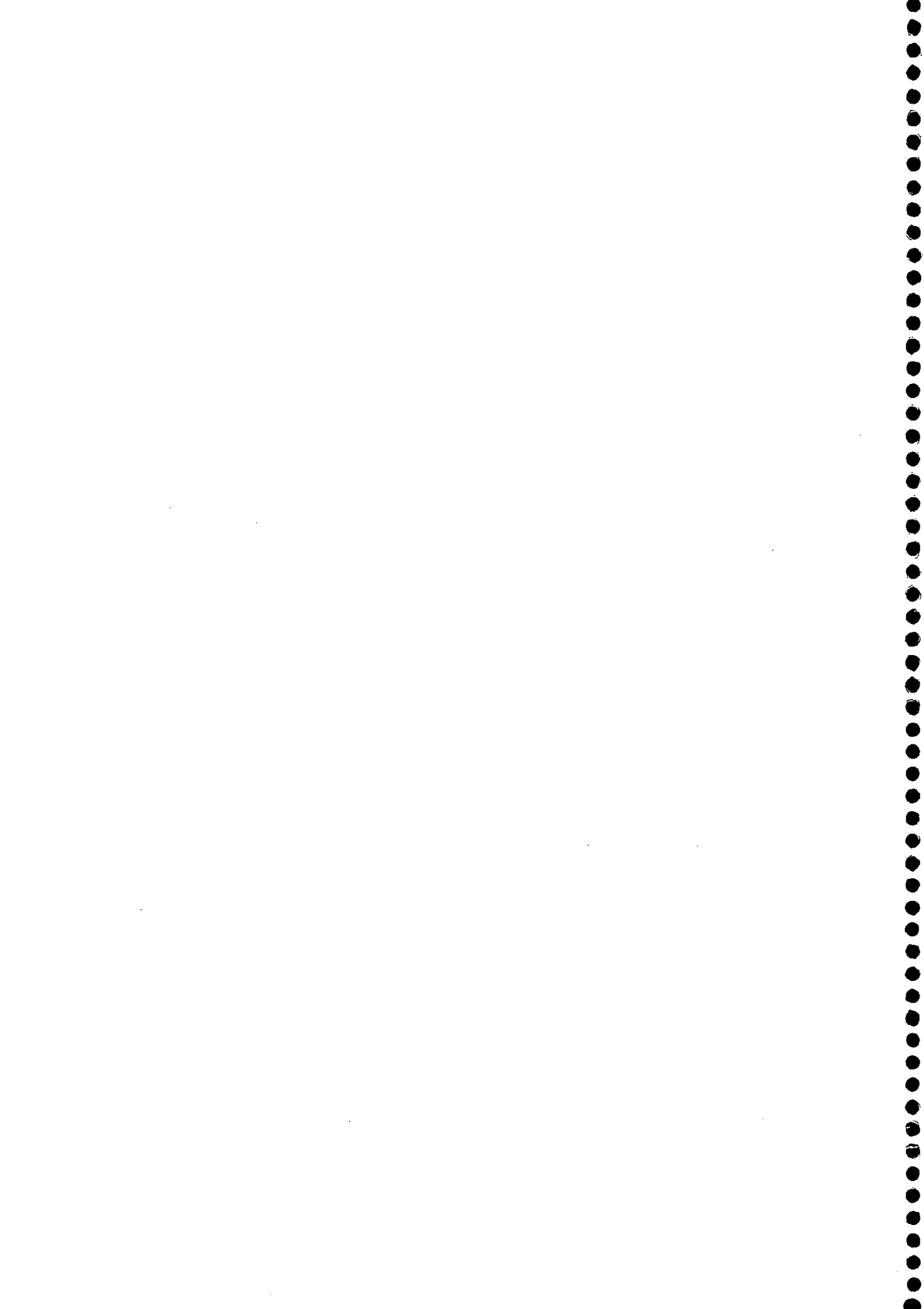
13.- El efecto inductivo y estérico de los sustituyentes sobre el átomo de nitrógeno son acordes con las características del estado de transición antes mencionado. Los efectos estéricos observados junto con lo hallado en el análisis de productos permiten explicar el hecho de que la orientación preferente de la eliminación sea según Saytzeff.

14.- Los valores de los parámetros de activación se justifican aceptablemente a la luz de los otros resultados y, permiten justificar la utilización del modelo de More-O'Ferrall-Jencks tanto para la localización del estado de transición como para la predicción del sentido en el que variará la velocidad de descomposición al cambiar los sustituyentes y/o las bases.

15.- Excepto en medio fuertemente básico las N-cloraminas son muy estables, lo que implica que una vez generadas persistirán largo tiempo en los medios acuosos naturales, tardando mucho en degradarse; siendo la velocidad de degradación función de la naturaleza y concentración de bases presentes en los citados medios. Por su parte, la persistencia de las N-bromaminas será mucho menor.

16.- Finalmente cabe indicar que con este trabajo se presentan de forma conjunta los mecanismos por los que transcurren las reacciones que se inician con el proceso de cloración de disoluciones acuosas en las que se hallen presentes aminas alifáticas secundarias.

8. BIBLIOGRAFIA



Bibliografía del capítulo 2

1. Bell, R. P., Gelles, E., *J. Am. Chem. Soc.*, 2734, 1951.
2. Morris, J. C., *J. Phys. Chem.*, 70 (12), 3798, 1966.
3. Connick, R. E., Chia, Y. T., *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 1280, 1959.
4. Eigen, M., Hustin, K., *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 1355, 1962.
5. Morris, J. C., *Water Chlorination*, Vol. 4, Cáp. 2, pág. 24, Ed. Jolley R. L., et al., Ann Arbor Science, Ann Arbor Mich. 1983.
6. LaPointe, T. F., Inman, G., Johnson, J. D., *Disinfection Water and Wastewater*, pág. 301-338, J. D. Johnson Ed., Ann Arbor, MI: Ann Arbor Science Publishers, Inc., 1975.
7. Farkas, L., Lewin, M., *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 5766-5767, 1950.
8. Hall, L. W., Heltz, G. R., Burton, D. T., *Power Plant Chlorination*, Ann Arbor, MI: Ann Arbor Science Publishers, Inc, 1981.
9. Morris J.C., *Modern Chemical Methods in Water and Wastewater Treatments*, vol. 1, International course in Sanitary engineering (Delft, The Netherlands: International Institute for Hydraulic and Environment Engineering, 1978).
10. Anbar, M., Taube, H., *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 1073-1079, 1958.
11. Lister, M. W., Rosenblum, P., *Can. J. Chem.*, 39, 1645-1653, 1961.
12. Morris, J. C., *Principles and Applications of Water Chemistry*, pág. 23-53, S. D. Faust & Hunter J. V., Eds. New York, John Wiley and Sons, Inc.
13. Friend, A. G., Ph. D. Thesis, Harvard University, Cambridge, MA, 1956.
14. Margerum, D. W., Gray, E. T., Huffman, R. P., *ACS symposium series*, 82, 278, 1978.
15. Lister, M. W., *Can. J. Chem.*, 34, 465-478, 1956.
16. Wong, G. T. F., *Water Res.*, 14, 1263-1268, 1980.
17. Jolley, R. L., Carpenter, J. H., *Water Chlorination, Environmental Impact and Health Effects*, Vol. 4, Cáp. 1, Ed. Jolley R. L., et al., Ann Arbor Science, Ann Arbor Mich. 1983.
18. Lister, M. W., Petterson, R. C., *Can. J. Chem.*, 40, 729-733, 1962.
19. Mellor, J. W., *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, Vol VIII, Longmans, Green & Co., New York, N. Y., 1928.
20. Gmelin, *Gmelin's Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8th Ed. R. J. Meyer, Ed., 6, Verlag Chemie, Berlín, 1927.
21. Berliner, J. F. T., *J. Am. Water Works Assoc.*, 23, 1320, 1931.

Bibliografía del capítulo 2

22. Drago, R. S., *J. Chem. Ed.*, **34**, 541, 1957.
23. Colton, E., Jones, M. M., *J. Chem. Ed.*, **32**, 485, 1955.
24. Schmitz, E., *Angew. Chem.*, **73**, 23, 1961; *Chem. Abstr.*, **55**, 11384, 1961.
25. Kovacic, P., Lowery, M. K., Field, K. W., *Chem. Rev.*, **70**, 639, 1970.
26. Kovacic, P., Goralski, C. T., Hiller, J. J., Levinsky, J. A., Lange, R. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1262, 1965.
27. Dowell, C. T., Bray, W. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **39**, 896, 1917.
28. Palin, A., *Analyst*, **70**, 203, 1945.
29. Kleinberg, J., Tecotzky, M., Audrieth, L. F., *Anal. Chem.*, **26**, 1388, 1954.
30. Czech, F. W., Fuchs, R. J., Antczak, H. F., *Anal. Chem.*, **33**, 6, 1961.
31. Stevenson, D. P., Schomaker, V., *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1913, 1940.
32. Pauling, L., Hugginns, M. L., *Z. Kristallogr.*, **87**, 205, 1934.
33. Stieglitz, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **23**, 797, 1901.
34. Pauling, L., *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 3570, 1932.
35. Allestein, E., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1**, 308, 1961.
36. Lumbroso, H., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 373, 1961.
37. Coleman, G. H., Mullins, G. M., Pickering, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 2739, 1928.
38. Bock, H., Kompa, K., *Chem. Ber.*, **99**, 1357, 1966.
39. Cross, C. F., Bevan, E. J., Bacon, W., *J. Chem. Soc.*, 2402, 1910.
40. Delephine, M., *Acad. Sci.*, **128**, 105, 1899.
41. Lindsay, M., Soper, G., *J. Chem. Soc.*, 791, 1946.
42. Hauser, C. R., Hauser, M. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 2050, 1930.
43. Hauser, C. R., Humble, H. A., Haus, G. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 2476, 1932.
44. Yagil, G., Anbar, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1797, 1962.
45. Jander, J., Kurzbach, E., *Angew. Chem.*, **72**, 919, 1960.
46. Böhme, H., Krause, W., *Chem. Ber.*, **84**, 170, 1951.
47. Anbar, M., Yagil, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1790, 1962.

Bibliografía del capítulo 2

72. Gould, E. S., Mechanism and Structure in Organic Chemistry, p'g. 440, Holt, Rinehart and Wilson, New York, N. Y., 1959.
73. Antelo, J. M., Arce, F., Barbadillo, F., Casado, J., Varela, A., Rev. Port. Quím., **22**, 75, 1980.
74. Morris, J. C., J. Phys. Chem., **70**, 3798, 1966.
75. Cachaza, J. M., Herráez, M. A., Pedrares, M. D., An. R. Soc. Esp. Fis. Quím., **68**, 1341, 1972.
76. Schaal, R., J. Chem. Phys., **52**, 719, 1955.
77. Antelo, J. M., Arce, F., Barbadillo, F., Casado, J., Varela, A., Environmental Science and Technol., **15**, 8, 912-917, 1981.
78. Antelo, J. M., Arce, F., Armesto, L., Casado, J., Varela, A., An. R. Soc. Esp. Fis. Quím., **79**, 196, 1983.
79. Antelo, J. M., Arce, F., Armesto, J. L., Casado, J., Penedo, F. J., Varela, A., Bulletin de la Société Chimie de France, 3-4, 1984.
80. White, E. H., Woodcock, D. J., The Chemistry of the Amino Group, Ed. Saul Patai, Interscience Pub., John Wiley, London, 1968.
81. Dennis, W. H., Hull, L. A., Rosenblatt, D. H., J. Org. Chem. Soc., **33**, 3783, 1967.
82. Poncin, J., Le Cloirec, C., Martin, G., Environmental Technology Letters, **5**, 263-274, 1984.
83. Antelo, J. M., Arce, F., Armesto, J. L., García Verdugo, A., Penedo, F. J., Varela, A., Int. J. Chem. Kin., **17**, 1231-1245, 1985.
84. Ferriol, M., Gazet, J., Saugier-Cohen, Adad M. T., J. Chem. Phys., **86** (9), 1955, 1989.
85. Matte, D., Solastiouk, B., Merlin, A., Deglise, X., Can. J. Chem., **67**, 786-791, 1989.
86. Connick, R. E., Chia, Y. T., J. Am. Chem. Soc., **81**, 1280, 1959.
87. Eigen, M., Kustin, K., J. Am. Chem. Soc., **84**, 1355, 1962.
88. Matte, D., Solastiouk, B., Merlin, A., Deglise, X., Can. J. Chem., **68**, 307, 1990.
89. Matte, D., Solastiouk, B., Merlin, A., Deglise, X., Can. J. Chem., **70**, 89, 1992.
90. Campbell, M. M., Jonhinson, G., Chem. Rev., **78**, 65, 1978.
91. Manhesh, C., Agrawal, C., Mushran, P., J. Chem. Soc. Perk. II, 762-765, 1973.
92. Balasubramanian, V., Thiagarajan, V., Aust. J. Chem., **29**, 1449-1458, 1976.

93. Srinivasan, C., Pitchumani, K., Bull. Chem. Jpn., **55**, 289-292, 1982.
94. Agrawal, M., Mushran, S. P., J. Chem. Soc. Perkin II, 762, 1993.
95. Gowda, B. T., Vijyalakshmi, R., Ind. J. Chem. Soc., 467-473, 1987.
96. Gupta, K. C., Gupta, K., Int. J. Chem. Kin., **17**, 769-785, 1985.
97. Gowda, T. B., Vijyalakshmi, R., Ind. J. Chem., **27A**, 39-43, 1988.
98. Ramaiah, A. K., Rao, P. V. K., Ind. J. Chem., **19A**, 58, 1980.
99. Antelo, J. M., Arce, M., Casado, J., Varela, A., An. R. Soc. Esp. Fis. Quím., **76**, 100, 1980.
100. Gupta, J., Agrawal, M. C., Ind. J. Chem., **28A**, 1100-1102, 1989.
101. Mukherje, J., Benerje, K. K., Ind. J. Chem. **20 A**, 394, 1981.
102. Antelo, J. M., Arce, F., Arnesto, J. L., Casado, J., Varela, A., An. R. Soc. Esp. Fis. Quím., **79**, 90-96, 1983.
103. Antelo, J. M., Arce, F., Franco, J., García López, M. C., Sánchez, M., Varela, A., Int. J. Chem. Kin., **29**, 397-409, 1988.
104. Chandra, M., Lal, S., Bansal, O. P., Ind. J. Chem. Soc., **40**, 1185, 1978.
105. Feigl, F., Spot Test in Organic Analysis, pág. 349, 6th Ed., Elsevier Amsterdam, 1960.
106. Antelo, J. M., Arce, F., Casado, J., Castro, R., Sánchez, M. E., Varela, A., Environmental Science & Technology, **18**, 97, 1984.
107. Valentine, R. L., Jafvert, C. T., Leung, S. W., Wat. Res, **22**, 4, 1147-1153, 1988.
108. Granstrom, L. M., Ph. D., Thesis, Harvard University, Cambridge Mass., 1954.
109. Morris, J. C., Principles and Applications of Water Chemistry, Ed. Faust S. D. & Hunter J. V., Wiley, New York, 1967.
110. Leao, F., Ph. D, Thesis, University of California, Berkeley, 1981.
111. Leao, S. F., Sellec, R. E., Water Chlorination, Vol. 4, Cáp. 9, Ed. Jolley R. L., et al., Ann Arbor Science, Ann Arbor Mich. 1983.
112. APHA, Standard Methods for the Examination of Waters and Wastewaters, 16th Ed., American Public Health Ass., Washington D. C., 1985.
113. Antelo, J. M., Arce, F., Casal, D., Rodríguez, P., Varela, A., Tetrahedron, **4**, 3955, 1989.

Bibliografía del capítulo 2

114. Johannesson, J. K., *Analyst*, **83**, 155, 1958.
115. Johannesson, J. K., *J. Chem. Soc. (London)*, 2998, 1959.
116. Johannesson, J. K., *Chem. Ind., (London)*, 97, 1958.
117. Galal-Gorchev, H., Morris, J., *Inorg. Chem.*, **4**, 899, 1965.
118. Johannesson, J. K., *Nature (London)*, **181**, 1799, 1958.
119. Deno, N. C., Fruit, R. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 3502, 1968.
120. Lee, D. G., Srinivasan, R., *Can. J. Chem.*, **51**, 2546, 1973.
121. Wajon, J. E., Morris, J. C., *Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects*, Vol. 3, págs. 171-181, Jolley R. L., Brungs, W. A., Cumming R. B., Eds., Ann Arbor Science Pub. Inc., Ann Arbor MI, 1980.
122. Gottardi, W., *Monatsh. Chem.*, **108**, 1067, 1977.
123. Wajon, J. E., Morris, J. C., *Inorg., Chem.*, **21**, 4258-4263, 1982.
124. Gopalakrishnan, G., Hogg, J. L., *Int. J. Chem.*, **50**, 1206-1212, 1985.
125. Mahadevappa, D. S., Puttaswamy, Sananda, *Int. J. Chem.*, **26A**, 33-37, 1987.
126. Gowda, T., Vijayalakshmi, R., *J. Int. Chem. Soc.*, **64**, 403-407, 1987.
127. Antelo, J. M., Armesto, J. L., Casado, J., Varela, A., *An. R. Soc. Esp. Fis. Quím.*, **80**, 308-310, 1983.
128. Hoffmann, M. R., *Environ. Sci. Technol.*, **14**, 1061, 1980.
129. Chandra, M., Bansal, O. P., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40**, 1185, 1978.
130. Antelo, J. M., Arce, F., Franco, J., Forneas, M. J., Sanchez, M. E., Varela, A., *Int. J. Chem. Kin.*, **18**, 1249-1258, 1986.
131. Gandler, J. R., *The Chemistry of Double-Bonded Functional Groups*, Ed. Samuel Patai, John Wiley & sons Ltd., 1989.
132. Hughes, E. D., Ingold, C. K., *Trans. Faraday Soc.*, **37**, 657, 1941.
133. Hughes, E. D., Ingold, C. K., Patel, C. S., *J. Chem. Soc.*, 526, 1933.
134. Stirling, C. J. M., *Tetrahedron*, **41**, 1613, 1985.
135. Stirling, C. J. M., *Acc. Chem. Res.*, **12**, 198, 1979.
136. Stirling, C. J. M., *Tetrahedron*, **41**, 1613, 1985.

Bibliografía del capítulo 2

137. Bunnett, J. F., Davis, G. T., Tanida, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1606, 1962.
138. Hilbert, J. M., Fedor, J., *J. Org. Chem.*, **43**, 452, 1978.
139. Marshall, D. R., Thomas, P. J., Stirling C. J. M., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1898, 1977.
140. Marshall, D. R., Thomas, P. J., Stirling, C. J. M., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1914, 1977.
141. Olwegard, M., McEwen, I., Thiblin, A., Ahlberg, P., *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 7494, 1985.
142. More O'Ferrall, S., *J. Chem. Soc. (B)*, 260, 1970.
143. Cann, P. F., Stirling, C. J. M., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II.*, 820, 1974.
144. Zavada, L., Sicher, J., *Collect. Czech. Chem. Comm.*, **32**, 3710, 1967.
145. Sicher, J., Pankova, M., Zavada, J., Knieze, L., Orahovate, A., *Collect. Czech. Chem. Comm.*, **36**, 3128, 1971.
146. Cram, D. J., Rickborn, B., Kingsbury, C. A., Haberfield, P., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3678, 1961.
147. Lord, E., Naan, M. P., Hall, C. D., *J. Chem. Soc., (B)*, 220, 1971.
148. Bunnett, J. F., Paradisi, C., Eck, D. L., *J. Org. Chem.*, **45**, 2507, 1980.
149. Bunnett, J. F., Garbistch, E. W., Pruitt, K. M., *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 385, 1957.
150. Hoffman, R. V., Radom, L., Pople, P., Schleyer, R., Hehre, W. J., Salem, J., *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 6221, 1972.
151. Westheimer, F., *Chem. Rev.*, **61**, 265, 1961.
152. Melander, *Isotope Effects on Reaction Rates*, Ronald, New York, 1960.
153. Santaballa, J. A., Tesis Doctoral, Universidad de Santiago de Compostela, 1985.
154. More O'Ferrall, R. A., Warren, P. J., *J. Chem. Soc. Commun.*, 483, 1975.
155. More O'Ferrall, R. A., *J. Chem. Soc.(B)*, 274, 1970.
156. Jencks, W. P., *Chem. Rev.*, **72**, 705, 1972.
157. Jencks, D. A., Jencks, W. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 7948, 1977.
158. Jencks, W. P., *Chem. Rev.*, **85**, 6, 512, 1985.
159. Marcus, R. A., *J. Phys. Chem. Soc.*, **81**, 891, 1968.

Bibliografía del capítulo 2

185. DePuy, C. H., Storm, D. L., Frey, J. T., Naylor, C. G., *J. Org. Chem.*, **35**, 2746-250, 1970.
186. Oae, S., Sakuri, T., *Bull. Chem. Soc.*, **99**, 8226, 1977.
187. Hoffmann, R. V., Cadena, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 8226-8232, 1977.
188. Hoffmann, R. V., Belfoure, E. L., *J. Am. Chem. Soc.*, 5687, 1979.
189. Hoffman, R. V., *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 6702, 1976.
190. Banger, J., Cockerill, A. F., Davies, G. L. O., *J. Chem. Soc. B*, 498, 1971.
191. Bartsch, R. A., Cho, B. R., Namgoong, S. K., *J. Am. Chem. Soc.*, 1320-1324, 1986.
192. Baciocchi, E., *Acc. Chem. Res.*, **12**, 430, 1979.
193. Cho, B. R., Pyun, S. Y., Kim, T. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 8041, 1987.
194. Benson, S. W., *J. Chem. Educ.*, **42**, 502-518, 1965.
195. Hoffmann, V., Shankweiler, J. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 5536-5539, 1986.
196. Banger, J., Cockerill, A. F., Davis, G. L., *J. Chem. Soc., B*, 498, 1971.
197. Hoffman, R. V., Shankweiler, J. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 4019, 1988.
198. Cho, B. R., Maeng, J. H., Yoon, J. C., Kim, T. R., *J. Org. Chem.*, **52**, 4752-4756, 1987.
199. Brown, H., Moritani, I., Nakagawa, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2190-2193, 1956.
200. Banthorpe, D., Hughes, E. E., Ingold, C., *J. Chem. Soc.*, 4054-4087, 1960.
201. Charton, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 6159, 6161, 1975.
202. Charton, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1152-1156, 1975.
203. Charton, M., *J. Chem. Soc.*, **97**, 3694-3697, 1975.
204. Cho, B. R., Suh, Y. W., *J. Org. Chem.*, **54**, 2855-2858, 1989.
205. Bartsch, R. A., Cho, B. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 2252-2257, 1989.
206. Hoffmann, R. V., Bartsch, R. A., Cho, B. R., *Acc. Chem. Res.*, **22**, 211-217, 1989.

1. Hussain, A., Trudell, P., Repta, A. J., *J. Pharm. Sci.*, **59** (8), 1168, 1970.
2. Bermejo, F., *Química Analítica*, Vol. 1, pág. 821-822, 5ª Ed., Imprenta del Seminario Conciliar, Santiago de Compostela, 1974.
3. Antelo, J. M., Arce, F., Crugeiras, J., Franco, J., Rodriguez, P., Varela, A., *Int. J. Chem. Kin.*, **22**, 1271-1282, 1990.
4. Stolten, H. J., *Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis* Vol. 5, pág 271, Ed. Snell F. D., Hilton G. L., Interscience Pub., New York, 1967.
5. Huber, W., *Titrations in Nonaqueous Solvents*, Academic Press, 1967.
6. Jurs, P. C., Isenhour, T. L., Wilkins, C. L., *BASIC Programming for Chemists*, pág. 163-166, John Wiley & Sons, 1987.
7. Wieland, G., *Le Dosage de l'eau par le Titration de Karl-Fisher, Théorie et Pratique*, Ed. Git Verlag GMBH, 1986.
8. Zimmerman, G., Strong, F. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2963, 1957.
9. Canle, M., Tesina de Licenciatura, Noviembre, 1990, Departamento de Química-Física, Colegio Universitario de La Coruña, Universidad de Santiago de Compostela.
10. Snyder, Martin P., *Diss. Abstr. Int. B.*, **42**, 4408, 1982.
11. Snyder, Martin P., Margerum D. W., *Inorg. Chem.*, **21**, 2545, 1982.
12. García, M. V., Tesina de Licenciatura, Julio 1991, Dep. de Química Fundamental e Industrial, Universidad de La Coruña.
13. Espenson, J. H., *Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms*, McGraw-Hill, 1981.
14. Casado, J., Mosquera, M., *Computers and Chemistry*, **7**, 290, 1983.
15. Davies, Swann, Campey, *J. Chem. Ed.* **54**, 426, 1927.
16. Adby, J. R., Dempster, M. A. H., *Introduction to Optimization Methods*, Ed. Chapman & Hall, 1974.
17. Feigl, F., *Spot Test in Organic Analysis*, pág.191, Elsevier Scientific Pub. Co., 1975.
18. Umbreit, G. R., *Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis*, Vol. 8, pág. 342, Ed. Snell, Hilton G. L., Interscience Pub., New York, 1969.

Bibliografía del capítulo 3

19. Umbreit, G. R., Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, Vol. 8, pág. 344, Ed. Snell, Hilton, G. L., Interscience Pub., New York, 1969.
20. Feigl, F., Spot Test in Organic Analysis, pág. 208, Elsevier Scientific Pub. Co., 1975.
21. Umbreit, G. R., Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, Vol. 8, pág. 345, Ed. Snell, Hilton G. L., Interscience Pub., New York, 1969.
22. March, J., Advanced Organic Analysis, pág. 574, Ed. McGraw-Hill Kogakusha, LTD, 2^a Ed.
23. Umbreit, G. R., Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, Vol. 8, pág. 343, Ed. Snell, Hilton G. L., Interscience Pub., New York, 1969.
24. Garratt, D. C., The Quantitative Analysis of Drugs, pág. 264, Ed. Chapman & Hall LTD., Third Ed., 1964.
25. Eegriwe, E. Z., Anal. Chem., **110**, 22, 1937.
26. Feigl, F., Spot Test in Organic Analysis, pág. 434, Elsevier Scientific Pub. Co., 1975.
27. Método CTFA D 14-1, 1974.
28. Método 31.203, Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists, pág. 599, Ed. Sidney Williams, 14 Ed. AOAC Inc.
29. J. Am. Org. An. Chem., **47**, 548, 1964.
30. J. Am. Org. An. Chem., **56**, 132, 1973.
31. Blank, O., Finkenbeiner, H., Ber., **31**, 2979, 1898.
32. Garratt, D. C., The Quantitative Analysis of Drugs, pág. 263, Ed. Chapman & Hall LTD., Third Ed., 1964.
33. United States Pharmacopeia XIX, pág. 212, Ed. United States Pharmacopeial Convention Inc., 1975.
34. Antelo, J. M., Arce, F., Casal, D., Rodríguez, P., Varela, A., Tetrahedron **45** (12), 3955, 1989.
35. Lohman, F. H., Anal. Chem., **30**, 972, 1958.
36. Umbreit, G. R., Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, Vol. 8, pág. 364, Ed. Snell, Hilton G. L., Interscience Pub., New York, 1969.
37. Garratt, D. C., The Quantitative Analysis of Drugs, pág. 6, Ed. Chapman & Hall LTD., Third Ed., 1964.

Bibliografía del capítulo 3

38. Haughton, C. O., *Ind. Eng. Chem. Anal. Edn.*, **9**, 167, 1937.
39. Rakshit, J., *Analyst*, **41**, 245, 1916.
40. *United States Pharmacopeia XIX*, pág 63, Ed. United States Pharmacopeial Convention Inc. 1975.
41. Teichert, K., Mutschler, E., Rochelmeyer, H., *Dtsch. Apotheker-Ztg.*, **100**, 283, 1960.
42. Stahl, E., Schorn, P. J., *Thin Layer Chromatography*, pág 494, 2^a Ed., Stahl E., Springer Verlag, 1969.
43. Randerath, K., *Thin-Layer Chromatography*, pág 91, Verlag Chem. CmbH., Academic Press, New York and London, 1964.
44. Stahl, E., Schorn P. J., *Thin Layer Chromatography*, pág 889, 2^a Ed. Stahl E., Springer Verlag, 1969.
45. *Anal. Biochem.*, **42**, 220, 1971.
46. *Anal. Biochem.*, **42**, 237, 1971.
47. *Tetrahedron*, **34**, 1285, 1978.

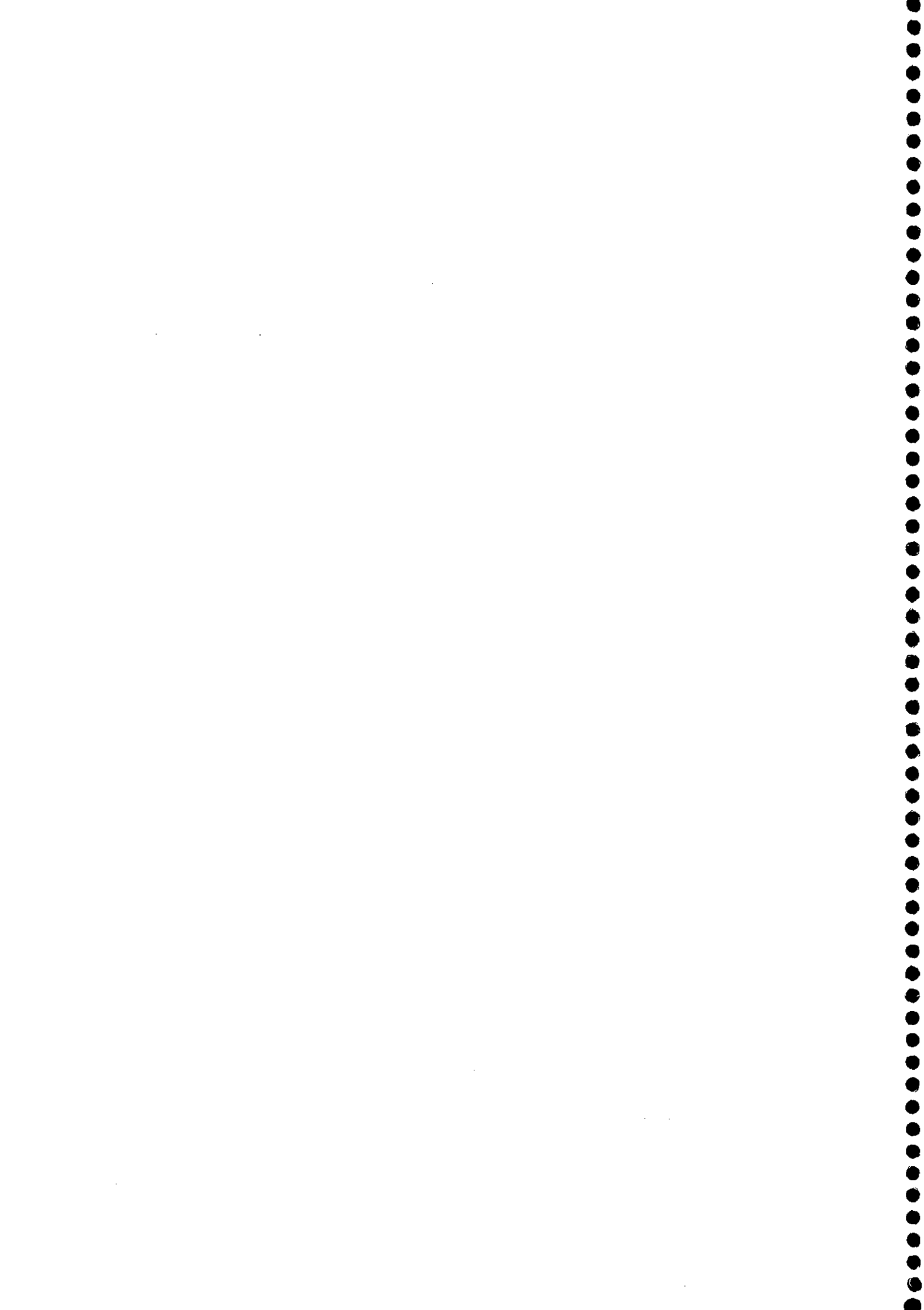
Bibliografía del capítulo 4

1. Weil, I., Morris, J. C., J. Am. Chem. Soc., 71, 1664, 1949.
2. Armesto X. L., Canle M., Santaballa J. A., Tetrahedron, 49, 1275, 1993.
3. March J., Advanced Organic Chemistry, pág.322, Ed. McGraw-Hill Kogakusha, Ltd, 2^a Ed.
4. Casado, J., Castro, A., Leis, J. R., Mosquera, M., Peña, M. E., J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1859, 1985.
5. Charton M., J. Am. Chem. Soc., 97, 3694, 1975.
6. Matte, D., Solastiouk, B., Merlin, A., Deglise, X., Can. J. Chem., 67, 786-791, 1989.

Bibliografía del capítulo 6

1. Kresge, A. J., *Chem. Soc. Rev.*, **2**, 475, 1973.
2. Kresge, A. J., *Acc. Chem. Res.*, **8**, 354, 1975.
3. Hupe, D. J., Wu, D., *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 23, 1977.
4. Bell, R. B., *Acid-Base Catalysis*, Oxford University Press, London, 1941.
5. Lee, I., *Chem. Soc. Rev.*, **19**, 317-333, 1990.
6. Jencks, W. P., Jenks, D. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 7948, 1977.
7. Jencks, W. P., *Chem. Rev.*, **72**, 705, 1972.
8. Hoffman, R. V., Bartsch, R. A., Cho, B. R., *Acc. Chem. Res.*, **22**, 211, 1989.
9. Cram, *Fundamentals of Carbanion Chemistry*, pág 19, Academic Press, Inc., New York, 1965
10. Dessy, Kitching, Psarras, Salinger, Chen, Chivers, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 460, 1966.
11. Bell, R. P., *The Proton in Chemistry*, pág.91, Chapman & Hall, London, 1973.
12. Cho, B. R., Namgoong, S. K., Bartsch, R. A., *J. Org. Chem.* **51**, 1320, 1986.
13. Baciocchi, E., *Acc. Chem. Res.*, **12**, 430, 1979.
14. Bartsch, R. A., Cho, B. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 3587, 1979.
15. Hoffman, R. V., Shankweiler, J. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 5536, 1986.
16. Gandler, J. R., Jencks, W. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1937, 1982.
17. Hoffman, R. V., Belfoure, E. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2183, 1982.
18. Bernasconi, C. F., *Advances in Physical Organic Chemistry*, Vol. 27, pág 120-237, Ed. Bethell, D., Academic Press.
19. Shorter, J., *J. Am. Chem. Soc.*, 437, 1963.
20. Charton, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **97**:13, 3696, 1975.
21. Cho, B. R., Suh, Y. W., *J. Org. Chem.*, **54**, 2855, 1989.
22. Cho, B. R., Maeng, J. H., Yoon, J. C., Kim, T. R., *J. Org. Chem.*, **52**, 4752, 1987.
23. Maskill, H., *The Physical Basis of Organic Chemistry*, pág. 249-253, Oxford University Press, 1985.
24. Lee, I., Park, H. Y., Lee, B., Kong, B. H., Lee, B. C., *J. Phys. Org. Chem.*, **5**, 259-268, 1992.

APENDICE-A



Apéndice A1: Determinación del pK_a del ácido hipocloroso.

Esta determinación se efectuó espectrofotométricamente sobre la base de la diferencia de absorbancia entre el ácido hipocloroso y el anión hipoclorito a la longitud de onda correspondiente a 292 nm, manteniendo la fuerza iónica constante a 0,3 M mediante la adición de NaClO_4 . El hipoclorito utilizado fue preparado justamente antes de las determinaciones. La actividad de los iones H^+ fue medida mediante un electrodo de vidrio calibrándolo previamente a las medidas experimentales. De esta forma se obtuvieron las constantes de equilibrio denominadas mixtas o de Brönsted. Comprobado el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer para el anión hipoclorito, la ecuación que permite la obtención del pK_a es la siguiente:

$$\log \left(\frac{A - A_{\text{ClO}^-}}{A_{\text{HClO}} - A} \right) = pK_a - pH$$

De manera que a partir de los valores experimentales de absorbancia, pH y determinando las absorbancias de las formas ácida y básica, la representación del término logarítmico frente al pH proporciona una línea recta de pendiente -1 cuya ordenada en el origen es el valor del pK_a . De acuerdo con las recomendaciones de Albert y Sergeant (referencia: Albert, A., Serjeant, E. D., *Ionization Constants of Acids and Bases*, Chapman & Hall Ltd., 2ª Ed., 1971), las medidas de absorbancia se realizaron en un intervalo de 2 unidades de pH, aproximadamente una unidad por cada lado del valor de pK a determinar.

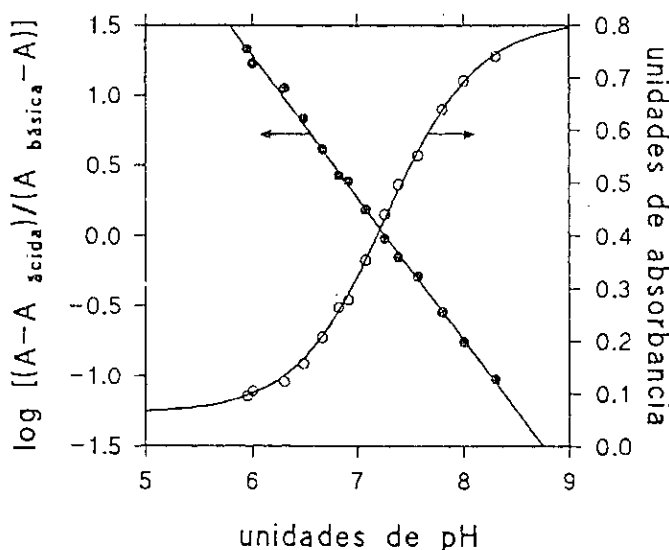


Figura 1. Gráfica correspondiente a la determinación espectrofotométrica del pK_a del ácido hipocloroso a 25°C.

Los resultados obtenidos para las determinaciones del pK del ácido hipocloroso a diferentes temperaturas fueron los siguientes:

Temperatura / (°C)	pK _{HClO}
15	7,33 ± 0,02
20	7,29 ± 0,01
25	7,26 ± 0,02
30	7,21 ± 0,01
35	7,19 ± 0,02

Apéndice A2: Determinación del pK_a de las aminas alifáticas secundarias.

Las determinaciones se efectuaron mediante valoración potenciométrica ácido fuerte-base débil de la amina libre en disolución acuosa frente a ácido perclórico. El ajuste de los resultados experimentales a la ecuación anterior se efectuó mediante un programa de cálculo denominado MINQUAD desarrollado inicialmente por Sabbatini, Vacca y Gans (referencia: Sabbatini, A., Vacca, A., Gans, P., *Talanta*, 21, 53, 1974) y adaptado en nuestro departamento. Un ejemplo de las representaciones experimentales obtenidas en las valoraciones se muestra en la siguiente figura:

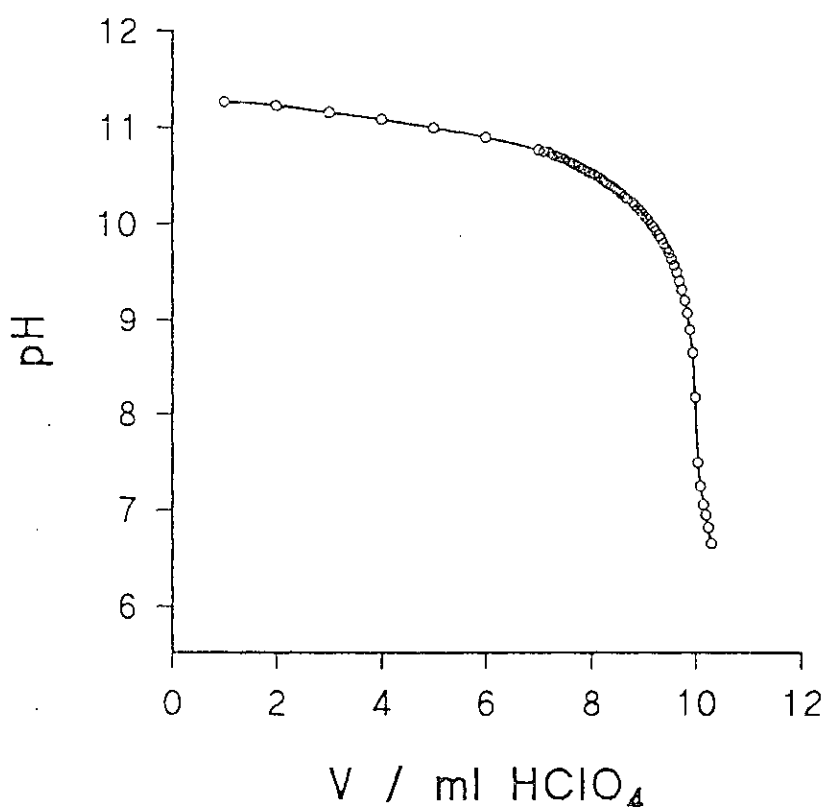


Figura 1. Valoración de la Dietilamina a 25°C.

Los resultados obtenidos para las diferentes aminas a diferentes temperaturas se muestran a continuación:

Determinación pK_a de la DEMETA, $I=0,30 M$

Temperatura / ($^{\circ}C$)	pK_a
25	$10,72 \pm 0,01$
35	$10,50 \pm 0,01$

Determinación pK_a de la DETA, $I=0,30 M$

Temperatura / ($^{\circ}C$)	pK_a
20	$11,21 \pm 0,02$
25	$11,02 \pm 0,02$
30	$10,91 \pm 0,03$
35	$10,83 \pm 0,03$

Determinación pK_a de la MEETA, $I=0,30 M$

Temperatura / ($^{\circ}C$)	pK_a
20	$11,01 \pm 0,02$
25	$10,92 \pm 0,02$
30	$10,82 \pm 0,03$
35	$10,67 \pm 0,03$

Determinación pK_a de la DIPRO, $I=0,30 M$

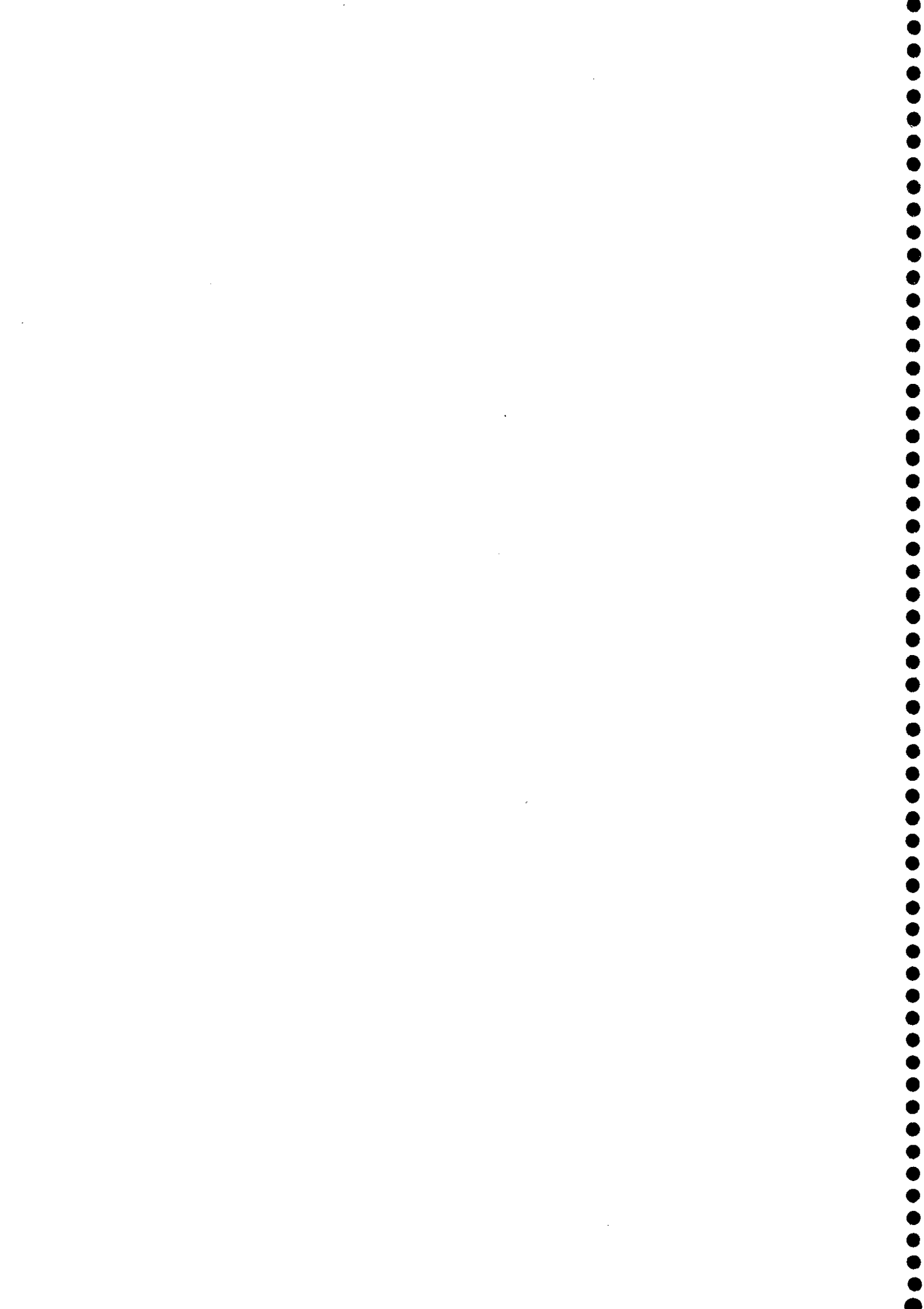
Temperatura / ($^{\circ}C$)	pK_a
20	$11,00 \pm 0,03$
25	$10,94 \pm 0,05$
30	$10,86 \pm 0,06$
35	$10,75 \pm 0,03$

Determinación pK_a de la DIISOP, $I=0,30 M$

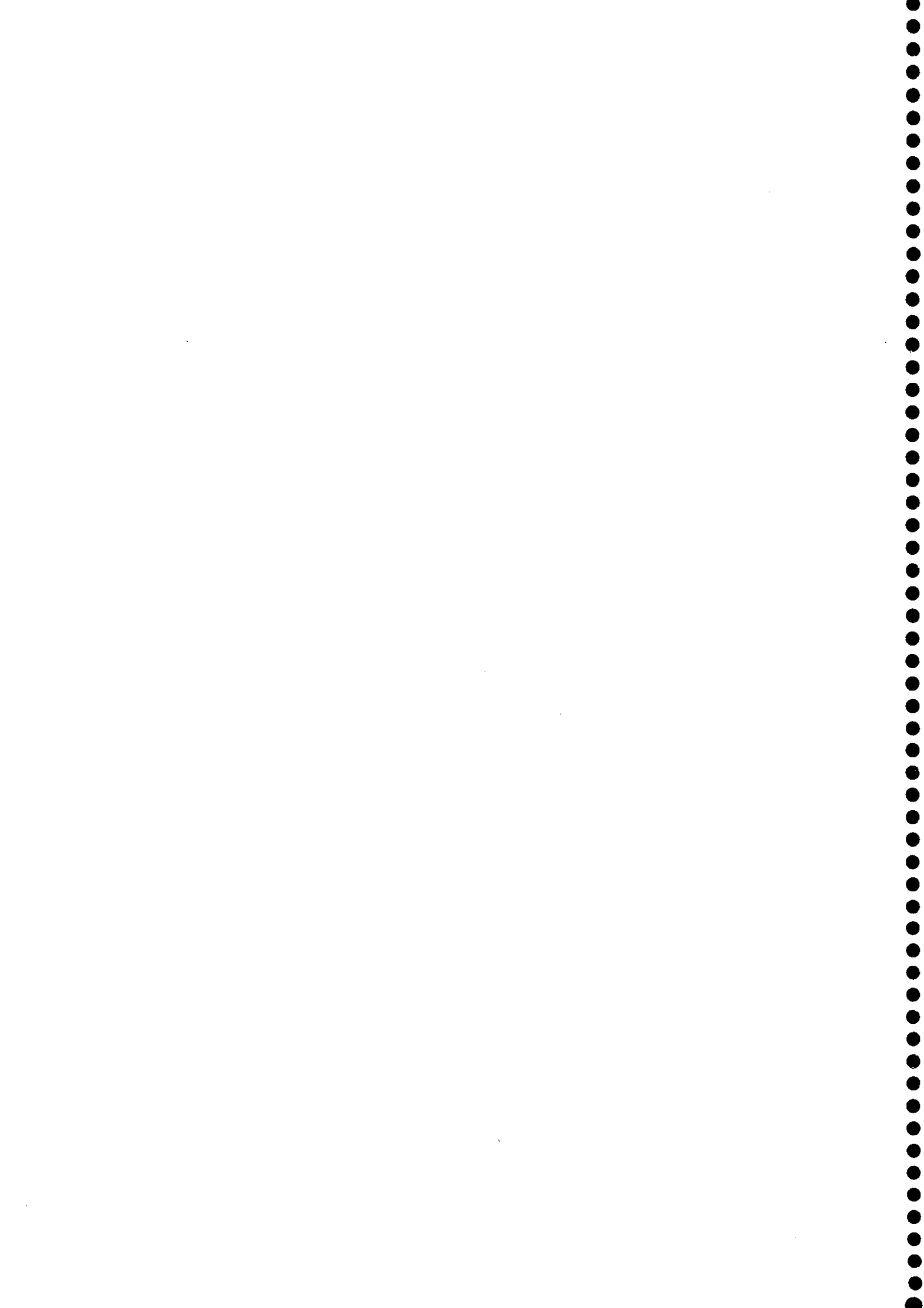
Temperatura / ($^{\circ}C$)	pK_a
20	$11,54 \pm 0,05$
25	$11,48 \pm 0,03$
30	$11,25 \pm 0,03$
35	$11,13 \pm 0,03$

Determinación pK_a del IMINO, $I=0,30 M$

Temperatura / ($^{\circ}C$)	pK_a
20	$5,93 \pm 0,01$
25	$5,30 \pm 0,06$
30	$5,25 \pm 0,01$
35	$5,12 \pm 0,01$



APENDICE-B



Apéndice B 1: Dependencia de la velocidad experimental con el pH para las reacciones de cloración de las aminas secundarias.

Tabla 1.1.- Variación de k_{obs} con el pH para la Dimetilamina.: [DEMETA] = [NaClO] = $2,30 \cdot 10^{-3}$ M, I = 0,30 M, T = 25°C.

Valor de pH	k / M ⁻¹ s ⁻¹
6,5	1868 ± 52
7,0	5646 ± 53
7,5	10.505 ± 71
8,0	15.234 ± 115
8,5	18.845 ± 144
9,0	20.668 ± 305
9,5	20.799 ± 413
10,0	18.614 ± 242
10,5	16.294 ± 231
11,0	9.847 ± 98
11,5	5.186 ± 46

Tabla 1.2.- Variación de k_{obs} con el pH para la Metiletilamina.: [MEETA] = [NaClO] = $2,30 \cdot 10^{-3}$ M, $I = 0,30$ M, $T = 25^{\circ}\text{C}$.

Valor de pH	$k / \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$
6,5	1.352 ± 44
7,0	4.202 ± 98
7,5	7.044 ± 28
8,0	10.645 ± 115
8,5	12.875 ± 168
9,0	14.067 ± 352
9,5	14.162 ± 87
10,0	12.897 ± 132
10,5	11.268 ± 76
11,0	8.156 ± 93
11,5	4.329 ± 66

Tabla 1.3.- Variación de k_{obs} con el pH para la Dietilamina.: [DETA] = [NaClO] = $2,30 \cdot 10^{-3}$ M, I = 0,30 M, T = 25°C.

Valor de pH	k / M ⁻¹ s ⁻¹
6,5	832 ± 17
7,0	2.127 ± 12
7,5	3.953 ± 29
8,0	5.932 ± 45
8,5	6.647 ± 84
9,0	6.915 ± 230
9,5	7.055 ± 354
10,0	6.645 ± 212
10,5	6.000 ± 154
11,0	4.230 ± 65
11,5	2.000 ± 16

Tabla 1.4.- Variación de k_{obs} con el pH para la Dipropilamina: [DIPRO] = [NaClO] = $2,30 \cdot 10^{-3}$ M, I= 0,30 M, T = 25°C.

Valor de pH	k / M ⁻¹ s ⁻¹
6,5	877 ± 18
7,0	2.220 ± 45
7,5	4.248 ± 81
8,0	5.614 ± 93
8,5	6.614 ± 86
9,0	6.753 ± 64
9,5	7.021 ± 96
10,0	6.845 ± 58
10,5	6.051 ± 39
11,0	4.128 ± 26
11,5	1.1567 ± 18

*Tabla 1.5.- Variación de k_{obs} con el pH para la Diisopropilamina: [DIISOPRO]
= [NaClO] = $2,30 \cdot 10^{-3}$ M, I= 0,30 M, T = 25°C.*

Valor de pH	k / M ⁻¹ s ⁻¹
6,5	145 ± 2
7,0	359 ± 3
7,5	685 ± 14
8,0	964 ± 2
8,5	1.070 ± 3
9,0	1.150 ± 4
9,5	1.133 ± 71
10,0	1.057 ± 17
10,5	928 ± 5
11,0	556 ± 3
11,5	1.1567 ± 18

*Tabla 1.6.- Variación de k_{obs} con el pH para la Diisobutilamina: [DIISOBUT]
= [NaClO] = $2,30 \cdot 10^{-3}$ M, $I = 0,30$ M, $T = 25^{\circ}\text{C}$.*

Valor de pH	$k / \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$
6,5	1.350 ± 38
7,0	3.212 ± 46
7,5	8.547 ± 52
8,0	10.402 ± 137
8,5	12.430 ± 331
9,0	12.730 ± 246
9,5	12.596 ± 324
10,0	11.132 ± 261
10,5	8.156 ± 162
11,0	3.268 ± 65
11,5	1.253 ± 21

*Tabla 1.7.- Variación de k_{obs} con el pH para el 3,3'-Iminodipropionitrilo:
 $[IMINO] = [NaClO] = 2,30 \cdot 10^{-3} M$, $I = 0,30 M$, $T = 25^{\circ}C$.*

Valor de pH	$k / M^{-1} s^{-1}$
5,0	101.710 ± 1.212
5,5	157.143 ± 1433
6,0	223.150 ± 1.721
6,5	239.610 ± 1.137
7,15	188.745 ± 1.697
7,5	132.674 ± 864
8,0	43.290 ± 531
8,5	12.769 ± 763
9,0	6.525 ± 597
9,5	2.582 ± 116
10,0	924 ± 12
11,0	110 ± 3
12,0	$7.8 \pm 0,3$

Apéndice B 2: Dependencia de la velocidad experimental con el pH para las reacciones de cloración de las amina secundarias: influencia de la temperatura.

Tabla 2.1.- Variación de k_{obs} con el pH para la Dimetilamina.: [DEMETA] = [NaClO] = $2,30 \cdot 10^{-3}$ M, I = 0,30 M, T = 20°C.

Valor de pH	k / M ⁻¹ s ⁻¹
6,5	955 ± 36
7,0	3.583 ± 28
7,5	6.630 ± 44
8,0	8.991 ± 63
8,5	11.697 ± 87
9,0	12.155 ± 113
9,5	12.457 ± 162
10,0	11.839 ± 203
10,5	10.264 ± 155
11,0	5.510 ± 39
11,5	2.169 ± 16

Tabla 2.2.- Variación de k_{obs} con el pH para la Dimetilamina.: [DEMETA] = [NaClO] = $2,30 \cdot 10^{-3}$ M, $I = 0,30$ M, $T = 30^{\circ}\text{C}$.

Valor de pH	$k / \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$
6,5	2.640 ± 51
7,0	8.248 ± 63
7,5	16.271 ± 94
8,0	22.674 ± 105
8,5	24.974 ± 116
9,0	26.178 ± 132
9,5	26.391 ± 125
10,0	24.157 ± 159
10,5	20.466 ± 167
11,0	10.522 ± 75
11,5	3.647 ± 11

Tabla 2.3.- Variación de k_{obs} con el pH para la Dimetilamina.: [DEMETA] = [NaClO] = $2,30 \cdot 10^{-3}$ M, I= 0,30 M, T = 35°C.

Valor de pH	$k / M^{-1} s^{-1}$
6,5	5.230 ± 75
7,0	11.867 ± 88
7,5	22.795 ± 124
8,0	31.661 ± 119
8,5	36.988 ± 131
9,0	38.564 ± 156
9,5	35.563 ± 162
10,0	30.162 ± 167
10,5	22.886 ± 153
11,0	9.685 ± 83
11,5	2.364 ± 9

Tabla 2.4.- Variación de k_{obs} con el pH para la Metiletilamina.: [MEETA] = [NaClO] = $2,30 \cdot 10^{-3}$ M, I= 0,30 M, T = 20°C.

Valor de pH	k / M ⁻¹ s ⁻¹
6,5	684 ± 21
7,0	2.572 ± 35
7,5	5.384 ± 52
8,0	8.769 ± 91
8,5	9.462 ± 106
9,0	9.846 ± 85
9,5	9.588 ± 62
10,0	8.653 ± 76
10,5	8.2021 ± 68
11,0	4410 ± 52
11,5	1.542 ± 16

Tabla 2.5.- Variación de k_{obs} con el pH para la Metiletilamina.: [MEETA] = [NaClO] = $2,30 \cdot 10^{-3}$ M, I= 0,30 M, T = 35°C.

Valor de pH	k / M ⁻¹ s ⁻¹
6,5	4.480 ± 134
7,0	9.289 ± 146
7,5	17.133 ± 168
8,0	17.896 ± 159
8,5	20.369 ± 213
9,0	21.364 ± 235
10,0	18.645 ± 166
10,5	16.867 ± 152
11,0	11.624 ± 137
11,5	5.231 ± 38

Tabla 2.6.- Variación de k_{obs} con el pH para la Dietilamina.: [DETA] = [NaClO] = $2,30 \cdot 10^{-3}$ M, I = 0,30 M, T = 20°C.

Valor de pH	$k / M^{-1} s^{-1}$
6,5	357 ± 16
7,0	1.288 ± 18
7,5	2.548 ± 21
8,0	3.476 ± 34
8,5	4.210 ± 61
9,0	4.546 ± 39
9,5	4.526 ± 41
10,0	4.315 ± 52
10,5	3.835 ± 32
11,0	2.510 ± 46
11,5	1.523 ± 23

Tabla 2.7.- Variación de k_{obs} con el pH para la Dietilamina.: [DETA] = [NaClO] = $2,30 \cdot 10^{-3}$ M, I= 0,30 M, T = 30°C.

Valor de pH	k / M ⁻¹ s ⁻¹
6,5	1.055 ± 29
7,0	3.016 ± 15
7,5	5.553 ± 19
8,0	8.483 ± 28
8,5	10.282 ± 56
9,0	10.759 ± 49
9,5	9.845 ± 34
10,0	8.320 ± 39
11,0	6.514 ± 61
11,5	3.215 ± 34

Tabla 2.8.- Variación de k_{obs} con el pH para la Dietilamina.: [DETA] = [NaClO] = $2,30 \cdot 10^{-3}$ M, I = 0,30 M, T = 35°C.

Valor de pH	k / M ⁻¹ s ⁻¹
6,5	2.011 ± 63
7,0	4.766 ± 29
7,5	8.867 ± 37
8,0	12.572 ± 61
8,5	13.500 ± 87
9,0	13.857 ± 69
9,5	14.215 ± 84
10,0	13.548 ± 43
10,5	10.546 ± 97
11,0	8.450 ± 76
11,5	5.012 ± 19

Tabla 2.9.- Variación de k_{obs} con el pH para la Dipropilamina.: [DIPRO] = [NaClO] = $2,30 \cdot 10^{-3}$ M, $I = 0,30$ M, $T = 20^{\circ}\text{C}$.

Valor de pH	$k / \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$
6,5	384 ± 2
7,0	1.263 ± 11
7,5	2.740 ± 19
8,0	3.889 ± 22
8,5	4.310 ± 15
9,0	4.500 ± 10
9,5	4.568 ± 23
10,0	4.510 ± 12
10,5	3.754 ± 16
11,0	3.000 ± 20
11,5	1.532 ± 7

Tabla 2.10.- Variación de k_{obs} con el pH para la Dipropilamina.: [DIPRO] = [NaClO] = $2,30 \cdot 10^{-3}$ M, I= 0,30 M, T = 30°C.

Valor de pH	$k / M^{-1} s^{-1}$
6,5	1.263 ± 18
7,0	3.296 ± 35
7,5	6.105 ± 28
8,0	7.938 ± 31
8,5	8.843 ± 24
9,0	9.740 ± 36
9,5	9.745 ± 38
10,0	9.234 ± 43
10,5	8.530 ± 37
11,0	5.012 ± 14
11,5	1.364 ± 56

Tabla 2.11.- Variación de k_{obs} con el pH para la Dipropilamina.: [DIPRO] = [NaClO] = $2,30 \cdot 10^{-3}$ M, I = 0,30 M, T = 35°C.

Valor de pH	$k / M^{-1} s^{-1}$
6,5	1.984 ± 45
7,0	3.993 ± 26
7,5	9.701 ± 68
8,0	13.097 ± 106
8,5	13.296 ± 94
9,0	14.314 ± 166
9,5	14.567 ± 93
10,0	13.254 ± 67
10,5	10.325 ± 113
11,0	5.123 ± 54
11,5	3.254 ± 86

*Tabla 2.12.- Variación de k_{obs} con el pH para la Diisopropilamina: [DIISOPRO]
= [NaClO] = $2,30 \cdot 10^{-3}$ M, I = 0,30 M, T = 20°C.*

Valor de pH	k / M ⁻¹ s ⁻¹
6,5	56 ± 2
7,0	181 ± 5
7,5	423 ± 4
8,0	589 ± 7
8,5	710 ± 3
9,0	752 ± 2
9,5	772 ± 4
10,0	761 ± 5
10,5	712 ± 3
11,0	646 ± 3
11,5	446 ± 5

Tabla 2.13.- Variación de k_{obs} con el pH para la Diisopropilamina: [DIISOPRO]
= [NaClO] = $2,30 \cdot 10^{-3}$ M, I = 0,30 M, T = 30°C.

Valor de pH	k / M ⁻¹ s ⁻¹
6,5	198 ± 5
7,0	576 ± 5
7,5	1.115 ± 6
8,0	1.550 ± 5
8,5	1.930 ± 7
9,0	1.986 ± 8
9,5	2.056 ± 9
10,0	1.918 ± 4
10,5	1.802 ± 3
11,0	1.156 ± 5
11,5	764 ± 2

*Tabla 2.14.- Variación de k_{obs} con el pH para la Diisopropilamina: [DIISOPRO]
 $= [NaClO] = 2,30 \cdot 10^{-3} M, I = 0,30 M, T = 30^{\circ}C.$*

Valor de pH	$k / M^{-1} s^{-1}$
6,5	373 ± 3
7,0	933 ± 5
7,5	1.828 ± 7
8,0	2.575 ± 6
8,5	2.813 ± 14
9,0	3.020 ± 16
9,5	3.110 ± 9
10,0	3.061 ± 11
10,5	2.744 ± 5
11,0	2.013 ± 6
11,5	856 ± 5

*Tabla 2.15.- Variación de k_{obs} con el pH para la Diisobutililamina: [DIISOBUT]
 $= [NaClO] = 2,30 \cdot 10^{-3} M$, $I = 0,30 M$, $T = 30^{\circ}C$.*

Valor de pH	$k / M^{-1} s^{-1}$
6,5	1.359 ± 14
7,15	5.333 ± 31
8,0	13.288 ± 116
8,5	14.378 ± 139
9,0	15.326 ± 216
9,5	13.385 ± 316
10,0	11.530 ± 234
10,5	7.526 ± 162
12,0	1.043 ± 11

Tabla 2.16.- Variación de k_{obs} con el pH para la Diisobutililamina: [DIISOBUT]
= [NaClO] = 2,30 10⁻³ M, I= 0,30 M, T = 35°C.

Valor de pH	k / M ⁻¹ s ⁻¹
6,5	3.012 ± 21
7,15	9.315 ± 38
7,5	11.591 ± 432
8,5	17.543 ± 156
9,0	15.512 ± 223
9,5	16.326 ± 352
10,0	13.164 ± 251
10,5	8.620 ± 143
12,0	518 ± 5

*Tabla 2.17.- Variación de k_{obs} con el pH para el 3,3'-Iminodipropionitrilo:
 $[IMINO] = [NaClO] = 2,30 \cdot 10^{-3} M$, $I = 0,30 M$, $T = 20^{\circ}C$.*

Valor de pH	$k / M^{-1} s^{-1}$
5,0	98.756 ± 2.315
5,5	138.210 ± 1364
6,0	201.597 ± 1.822
6,5	216.397 ± 1.421
7,15	176.987 ± 1264
7,5	121.513 ± 1026
8,0	32.681 ± 1.642
8,5	11.564 ± 867
9,0	5.698 ± 746
9,5	2.159 ± 698
10,0	836 ± 37
11,0	94 ± 2
12,0	$7,1 \pm 0,5$

Tabla 2.18.- Variación de k_{obs} con el pH para el 3,3'-Iminodipropionitrilo:
 $[IMINO] = [NaClO] = 2,30 \cdot 10^{-3} M$, $I = 0,30 M$, $T = 30^{\circ}C$.

Valor de pH	$k / M^{-1} s^{-1}$
5,0	105.432 ± 3.516
5,5	157.759 ± 2.469
6,0	256.578 ± 2.167
6,5	267.815 ± 2.679
7,15	224.235 ± 2.467
7,5	125.460 ± 2.016
8,0	47.698 ± 1.215
8,5	13.240 ± 764
9,0	6.841 ± 319
9,5	2.785 ± 162
10,0	886 ± 29
11,0	117 ± 6
12,0	$7,3 \pm 0,3$

Tabla 2.19.- Variación de k_{obs} con el pH para el 3,3'-Iminodipropionitrilo, $[IMINO] = [NaClO] = 2,30 \cdot 10^{-3} M$, $I = 0,30 M$, $T = 35^{\circ}C$.

Valor de pH	$k / M^{-1} s^{-1}$
5,0	168.000 ± 2.100
5,5	243.000 ± 2.326
6,0	302.500 ± 2.057
6,5	297.000 ± 1.549
7,15	148.000 ± 967
7,5	120.000 ± 1.316
8,5	11.581 ± 619
9,0	6.810 ± 622
10,0	890 ± 16
11,0	109 ± 5

Apéndice B 3: Dependencia de la velocidad experimental con la concentración de reactivos para las reacciones de descomposición de N-cloraminas.

Tabla 3.1 Influencia de la concentración inicial de hipoclorito sódico sobre la pseudoconstante de velocidad de primer orden, para la descomposición de la N-Cl-DEMETA, [Amina]=0,015 M.

[NaClO] / [NaOH]	2 M	1,30 M	0,10 M	0,05 M
2,30 10 ⁻³ M	4,38 10 ⁻³	2,18 10 ⁻³	1,75 10 ⁻⁴	1,57 10 ⁻⁴
2,00 10 ⁻³ M	4,26 10 ⁻³	2,17 10 ⁻³	1,83 10 ⁻⁴	1,55 10 ⁻⁴
1,70 10 ⁻³ M	4,31 10 ⁻³	2,25 10 ⁻³	1,84 10 ⁻⁴	1,61 10 ⁻⁴
1,50 10 ⁻³ M	4,34 10 ⁻³	2,24 10 ⁻³	1,77 10 ⁻⁴	1,62 10 ⁻⁴
1,30 10 ⁻³ M	4,35 10 ⁻³	2,22 10 ⁻³	1,89 10 ⁻⁴	1,59 10 ⁻⁴
<i>k_{obs}</i> media:	4,33 10 ⁻³	2,22 10 ⁻³	1,82 10 ⁻⁴	1,59 10 ⁻⁴

Tabla 3.2 Influencia de la concentración inicial de hipoclorito sódico sobre la pseudoconstante de velocidad de primer orden, para la descomposición de la N-Cl-MEETA, [Amina]=0,015 M.

[NaClO] / [NaOH]	2 M	1,00 M	0,50 M	0,05 M
2,30 10 ⁻³ M	0.0311	0.0122	4,37 10 ⁻³	8,98 10 ⁻⁴
2,00 10 ⁻³ M	0.0285	0.0119	4,52 10 ⁻³	8,76 10 ⁻⁴
1,70 10 ⁻³ M	0.0305	0.0115	4,49 10 ⁻³	8,95 10 ⁻⁴
1,50 10 ⁻³ M	0.0277	0.0124	4,38 10 ⁻³	9,06 10 ⁻⁴
1,30 10 ⁻³ M	0.0291	0.0120	4,48 10 ⁻³	8,75 10 ⁻⁴
<i>k_{obs}</i> media:	0,0294	0,0120	4,45 10 ⁻³	8,90 10 ⁻⁴

Tabla 3.3 Influencia de la concentración inicial de hipoclorito sódico sobre la pseudoconstante de velocidad de primer orden, para la descomposición de la N-Cl-DIISOPRO, [Amina]=0,015 M.

[NaClO] / [NaOH]	2 M	1,00 M	0,50 M	0,05 M
2.30 10 ⁻³ M	0.0256	9,17 10 ⁻³	5,47 10 ⁻³	7,37 10 ⁻⁴
2,00 10 ⁻³ M	0.0256	9,91 10 ⁻³	5,15 10 ⁻³	7,26 10 ⁻⁴
1,70 10 ⁻³ M	0.0239	0,0107	5,08 10 ⁻³	7,22 10 ⁻⁴
1,50 10 ⁻³ M	0.0275	9,57 10 ⁻³	5,34 10 ⁻³	7,36 10 ⁻⁴
1,30 10 ⁻³ M	0.0255	0,0111	5,46 10 ⁻³	7,24 10 ⁻⁴
k _{obs} media:	0,0256	0,0102	5,30 10 ⁻³	7,31 10 ⁻⁴

Tabla 3.4 Influencia de la concentración inicial de hipoclorito sódico sobre la pseudoconstante de velocidad de primer orden, para la descomposición de la N-Cl-DEMETA, [Amina]=0,015 M.

DEMETA/NaOH	2 M	1,00 M	0,50 M	0,05 M
2,30 10 ⁻² M	4,55 10 ⁻³	2,23 10 ⁻³	1,88 10 ⁻⁴	1,62 10 ⁻⁴
1,78 10 ⁻² M	4,38 10 ⁻³	2,34 10 ⁻³	1,99 10 ⁻⁴	1,67 10 ⁻⁴
1,27 10 ⁻² M	4,42 10 ⁻³	2,17 10 ⁻³	1,94 10 ⁻⁴	1,59 10 ⁻⁴
7,46 10 ⁻³ M	4,36 10 ⁻³	2,42 10 ⁻³	1,97 10 ⁻⁴	1,55 10 ⁻⁴
2,30 10 ⁻³ M	4,39 10 ⁻³	2,36 10 ⁻³	1,83 10 ⁻⁴	1,64 10 ⁻⁴
k _{obs} media:	4,42 10 ⁻³	2,30 10 ⁻³	1,92 10 ⁻⁴	1,61 10 ⁻⁴

Tabla 3.5 Influencia de la concentración inicial de hipoclorito sódico sobre la pseudoconstante de velocidad de primer orden, para la descomposición de la N-Cl-MEETA, [Amina]=0,015 M.

MEETA/NaOH	2 M	1,00 M	0,50 M	0,05 M
$2,30 \cdot 10^{-2}$ M	0.0335	0.0124	$4,56 \cdot 10^{-3}$	$8,83 \cdot 10^{-4}$
$1,78 \cdot 10^{-2}$ M	0.0272	0.0121	$4,43 \cdot 10^{-3}$	$8,72 \cdot 10^{-4}$
$1,27 \cdot 10^{-2}$ M	0.0298	0.0120	$4,31 \cdot 10^{-3}$	$8,76 \cdot 10^{-4}$
$7,46 \cdot 10^{-3}$ M	0.0255	0.0135	$4,33 \cdot 10^{-3}$	$8,96 \cdot 10^{-4}$
$2,30 \cdot 10^{-3}$ M	0.0341	0.0132	$4,48 \cdot 10^{-3}$	$9,15 \cdot 10^{-4}$
k_{obs} media:	0,0301	0,0126	$4,42 \cdot 10^{-3}$	$8,88 \cdot 10^{-4}$

Tabla 3.6 Influencia de la concentración inicial de hipoclorito sódico sobre la pseudoconstante de velocidad de primer orden, para la descomposición de la N-Cl-DIISOPRO, [Amina]=0,015 M.

DIISOPRO / NaOH	2 M	1,00 M	0,50 M	0,05 M
$2,30 \cdot 10^{-2}$ M	0.0261	0,0112	$5,38 \cdot 10^{-3}$	$7,21 \cdot 10^{-4}$
$1,78 \cdot 10^{-2}$ M	0.0263	0,0103	$5,25 \cdot 10^{-3}$	$7,32 \cdot 10^{-4}$
$1,27 \cdot 10^{-2}$ M	0.0251	$9,91 \cdot 10^{-3}$	$5,14 \cdot 10^{-3}$	$7,45 \cdot 10^{-4}$
$7,46 \cdot 10^{-3}$ M	0.0252	$9,84 \cdot 10^{-3}$	$5,03 \cdot 10^{-3}$	$7,26 \cdot 10^{-4}$
$2,30 \cdot 10^{-3}$ M	0.0257	0,0111	$5,41 \cdot 10^{-3}$	$7,33 \cdot 10^{-4}$
k_{obs} media:	0,0257	0,0105	$5,24 \cdot 10^{-3}$	$7,31 \cdot 10^{-4}$

Tabla 3.7.-Influencia de la concentración inicial de hipoclorito sobre la reacción de descomposición de N-Cl-DEMETA, [AMINA]= 0,015 M, pH = 12,0 y 11,0 con tampón [Na₂HPO₄/NaOH] = 0,066 M, pH=10,0 con tampón [Na₂CO₃/NaHPO₃]=0,066 M, pH=8,0 ,pH=6,0 ,pH=5,5 con tampón [KH₂PO₄/Na₂HPO₄]=0,044 M

[NaClO]/M	5,98 10 ⁻³	4,78 10 ⁻³	3,59 10 ⁻³	2,39 10 ⁻³	1,20 10 ⁻³
pH=12,0	4,43 10 ⁻⁵	4,31 10 ⁻⁵	4,56 10 ⁻⁵	4,35 10 ⁻⁵	4,38 10 ⁻⁵

[NaClO]/M	3,32 10 ⁻³	2,85 10 ⁻³	1,90 10 ⁻³	1,43 10 ⁻³	9,50 10 ⁻⁴
pH=11,0	2,17 10 ⁻⁵	2,13 10 ⁻⁵	2,18 10 ⁻⁵	2,21 10 ⁻⁵	2,09 10 ⁻⁵

[NaClO]/M	3,33 10 ⁻³	2,78 10 ⁻³	2,22 10 ⁻³	1,67 10 ⁻³	1,11 10 ⁻³
pH=8,0	2,01 10 ⁻⁵	2,11 10 ⁻⁵	1,98 10 ⁻⁵	1,94 10 ⁻⁵	2,14 10 ⁻⁵

[NaClO]/M	3,33 10 ⁻³	2,78 10 ⁻³	2,22 10 ⁻³	1,67 10 ⁻³	1,11 10 ⁻³
pH=6,0	2,11 10 ⁻⁵	2,16 10 ⁻⁵	2,05 10 ⁻⁵	2,08 10 ⁻⁵	2,13 10 ⁻⁵

[NaClO]/M	3,33 10 ⁻³	2,78 10 ⁻³	2,22 10 ⁻³	1,67 10 ⁻³	1,11 10 ⁻³
pH=5,5	2,02 10 ⁻⁵	1,96 10 ⁻⁵	1,89 10 ⁻⁵	2,03 10 ⁻⁵	2,15 10 ⁻⁵

Tabla 3.8.-Influencia de la concentración inicial de hipoclorito sobre la reacción de descomposición de N-Cl-MEETA, [AMINA]= 0,015 M, pH = 12,0 y 11,0 con tampón [Na₂HPO₄/NaOH] = 0,066 M, pH=10,0 con tampón [Na₂CO₃/NaHPO₃]=0,066 M, pH=8,0 ,pH=6,0 y pH=5,5 con tampón [KH₂PO₄/Na₂HPO₄]=0,044 M.

[NaClO]/M	5,98 10 ⁻³	4,78 10 ⁻³	3,59 10 ⁻³	2,39 10 ⁻³	1,20 10 ⁻³
pH=12,0	4,86 10 ⁻⁴	4,73 10 ⁻⁴	4,69 10 ⁻⁴	4,91 10 ⁻⁴	4,88 10 ⁻⁴

[NaClO]/M	3,32 10 ⁻³	2,85 10 ⁻³	1,90 10 ⁻³	1,43 10 ⁻³	9,50 10 ⁻⁴
pH=11,0	1,63 10 ⁻⁴	1,51 10 ⁻⁴	1,52 10 ⁻⁴	1,42 10 ⁻⁴	1,60 10 ⁻⁴

[NaClO]/M	3,33 10 ⁻³	2,78 10 ⁻³	2,22 10 ⁻³	1,67 10 ⁻³	1,11 10 ⁻³
pH=8,0	1,17 10 ⁻⁴	1,12 10 ⁻⁴	1,27 10 ⁻⁴	1,24 10 ⁻⁴	1,26 10 ⁻⁴

[NaClO]/M	3,33 10 ⁻³	2,78 10 ⁻³	2,22 10 ⁻³	1,67 10 ⁻³	1,11 10 ⁻³
pH=6,0	1,24 10 ⁻⁴	1,18 10 ⁻⁴	1,21 10 ⁻⁴	1,15 10 ⁻⁴	1,23 10 ⁻⁴

[NaClO]/M	3,33 10 ⁻³	2,78 10 ⁻³	2,22 10 ⁻³	1,67 10 ⁻³	1,11 10 ⁻³
pH=5,5	1,12 10 ⁻⁴	1,22 10 ⁻⁴	1,25 10 ⁻⁴	1,13 10 ⁻⁴	1,18 10 ⁻⁴

Tabla 3.9.-Influencia de la concentración inicial de hipoclorito sobre la reacción de descomposición de N-Cl-DIISOPRO, [AMINA]= 0,015 M, pH = 12,0 y 11,0 con tampón [Na₂HPO₄/NaOH] = 0,066 M, pH=10,0 con tampón [Na₂CO₃/NaHPO₃]=0,066 M, pH=8,0 ,pH=6,0 y pH=5,5 con tampón [KH₂PO₄/Na₂HPO₄]=0,044 M

[NaClO]/M	5,98 10 ⁻³	4,78 10 ⁻³	3,59 10 ⁻³	2,39 10 ⁻³	1,20 10 ⁻³
pH=12,0	2,04 10 ⁻⁴	2,21 10 ⁻⁴	2,15 10 ⁻⁴	2,03 10 ⁻⁴	1,98 10 ⁻⁴

[NaClO]/M	3,32 10 ⁻³	2,85 10 ⁻³	1,90 10 ⁻³	1,43 10 ⁻³	9,50 10 ⁻⁴
pH=11,0	1,76 10 ⁻⁴	1,85 10 ⁻⁴	1,62 10 ⁻⁴	1,58 10 ⁻⁴	1,75 10 ⁻⁴

[NaClO]/M	3,33 10 ⁻³	2,78 10 ⁻³	2,22 10 ⁻³	1,67 10 ⁻³	1,11 10 ⁻³
pH=8,0	1,41 10 ⁻⁴	1,21 10 ⁻⁴	1,35 10 ⁻⁴	1,46 10 ⁻⁴	1,49 10 ⁻⁴

[NaClO]/M	3,33 10 ⁻³	2,78 10 ⁻³	2,22 10 ⁻³	1,67 10 ⁻³	1,11 10 ⁻³
pH=6,0	1,33 10 ⁻⁴	1,28 10 ⁻⁴	1,11 10 ⁻⁴	1,24 10 ⁻⁴	1,20 10 ⁻⁴

[NaClO]/M	3,33 10 ⁻³	2,78 10 ⁻³	2,22 10 ⁻³	1,67 10 ⁻³	1,11 10 ⁻³
pH=5,5	1,37 10 ⁻⁴	1,26 10 ⁻⁴	1,15 10 ⁻⁴	1,32 10 ⁻⁴	1,36 10 ⁻⁴

Tabla 3.10.- Influencia de la concentración inicial de amina sobre la descomposición de la N-Cl-DEMETA, pH:10,0 con tampón [Na₂CO₃/NaHCO₃]=0,066M, pH=7,0 y pH=6,0 con tampón [H₂KPO₄ / HNa₂PO₄]=0,044 M,

[DEMETA]/M	2,30 10 ⁻²	1,78 10 ⁻²	1,265 10 ⁻²	7,46 10 ⁻³	2,30 10 ⁻³
pH=10,0	2,16 10 ⁻⁵	2,26 10 ⁻⁵	2,43 10 ⁻⁵	2,31 10 ⁻⁵	2,17 10 ⁻⁵
pH=7,0	2,26 10 ⁻⁵	2,17 10 ⁻⁵	2,31 10 ⁻⁵	2,25 10 ⁻⁵	2,24 10 ⁻⁵
pH=6,0	2,18 10 ⁻⁵	2,16 10 ⁻⁵	2,21 10 ⁻⁵	2,19 10 ⁻⁵	2,24 10 ⁻⁵

Tabla 3.11.-Influencia de la concentración inicial de amina sobre la descomposición de la N-Cl-MEETA, pH:10,0 con tampón [Na₂CO₃/NaHCO₃]=0,066 M, pH=7,0 y pH=6,0 con tampón [H₂KPO₄ / HNa₂PO₄]=0,044 M,

[DEMETA]/M	2,30 10 ⁻²	1,78 10 ⁻²	1,265 10 ⁻²	7,46 10 ⁻³	2,30 10 ⁻³
pH=10,0	1,39 10 ⁻⁴	1,32 10 ⁻⁴	1,38 10 ⁻⁴	1,32 10 ⁻⁴	1,37 10 ⁻⁴
pH=7,0	1,17 10 ⁻⁴	1,19 10 ⁻⁴	1,21 10 ⁻⁴	1,15 10 ⁻⁴	1,18 10 ⁻⁴
pH=6,0	1,23 10 ⁻⁴	1,26 10 ⁻⁴	1,19 10 ⁻⁴	1,21 10 ⁻⁴	1,23 10 ⁻⁴

Tabla 3.11.-Influencia de la concentración inicial de amina sobre la descomposición de la N-Cl-DIISOPRO ,pH:10,0 con tampón [Na₂CO₃/NaHCO₃]=0,066M, pH=7,0 y pH=6,0 con tampón [H₂KPO₄ / HNa₂PO₄]=0,044 M,

[DIISOPRO]/M	2,30 10 ⁻²	1,78 10 ⁻²	1,265 10 ⁻²	7,46 10 ⁻³	2,30 10 ⁻³
pH=10,0	1,85 10 ⁻⁴	1,76 10 ⁻⁴	1,8610 ⁻⁴	1,92 10 ⁻⁴	1,90 10 ⁻⁴
pH=7,0	1,52 10 ⁻⁴	1,56 10 ⁻⁴	1,47 10 ⁻⁴	1,49 10 ⁻⁴	1,51 10 ⁻⁴
pH=6,0	1,37 10 ⁻⁴	1,35 10 ⁻⁴	1,39 10 ⁻⁴	1,41 10 ⁻⁴	1,35 10 ⁻⁴

Apéndice B 4: Dependencia de k_{obs} con la concentración de NaOH a 25°C para la descomposición de N-cloraminas.

Tabla 4.1.-Influencia de la concentración de NaOH para la descomposición de la N-Cl-DEMETA, [Amina]=0,015 M, [NaClO]=2,30 10⁻³ M.

[NaOH] / M	$k_{\text{obs}} 10^3 / \text{min}^{-1}$
2,00	4,00
1,70	3,23
1,30	2,21
1,00	1,73
0,70	1,38
0,30	0,368
0,10	0,180
0,08	0,158
0,05	0,157

Pendiente = $(1,93 \pm 0,03) 10^{-3}$

Ordenada en el origen = $(-4 \pm 8) 10^{-5}$

Coefficiente de regresión = 0,9949

Tabla 4.2.-Influencia de la concentración de NaOH para la descomposición de la N-CI-DETA, [Amina]=0,015 M, [NaClO]=2,30 10⁻³ M.

[NaOH] / M	k _{obs} 10 ⁴ / min ⁻¹
1	123
0,80	97,3
0,60	71,0
0,40	49,2
0,31	35,9
0,20	19,6
0,10	13,0
0,063	8,63
0,0316	7,85
0,020	6,09

Pendiente = $(1,220 \pm 0,006) 10^{-2}$
 Ordenada en el origen = $(2 \pm 11) 10^{-4}$
 Coeficiente de regresión = 0,9977

Tabla 4.3.-Influencia de la concentración de NaOH para la descomposición de la N-Cl-MEETA, [Amina]=0,015 M, [NaClO]=2,30 10⁻³ M.

[NaOH] / M	k _{obs} 10 ⁴ / min ⁻¹
2,00	274
1,51	200
1,00	137
0,51	44,7
0,10	15,5
0,049	8,91

Pendiente = $(1,37 \pm 0,02) 10^{-2}$

Ordenada en el origen = $(-4 \pm 7) 10^{-4}$

Coefficiente de regresión = 0,9952

Tabla 4.4.-Influencia de la concentración de NaOH para la descomposición de la N-Cl-DIISOPRO, [Amina]=0,015 M, [NaClO]=2,30 10⁻³ M.

[NaOH] / M	k _{obs} 10 ⁴ / min ⁻¹
2,00	256
1,51	168
1,00	109,8
0,51	52
0,10	9,87
0,049	7,30
0,01	2,00

Pendiente = $(1,23 \pm 0,01) 10^{-2}$

Ordenada en el origen = $(-3 \pm 6) 10^{-4}$

Coefficiente de regresión = 0,9951

Tabla 4.5.-Influencia de la concentración de NaOH para la descomposición de la N-Cl-DIPRO, [Amina]=0,015 M, [NaClO]=2,30 10³ M.

[NaOH] / M	k _{obs} 10 ³ / min ⁻¹
0.50	5.20
0.40	4,40
0.30	3,00
0.21	2,00
0.11	1,28
0.08	1,10

Pendiente = $(1,02 \pm 0,03) 10^{-2}$
 Ordenada en el origen = $(3 \pm 2) 10^{-4}$
 Coeficiente de regresión = 0,9950

Tabla 4.6.-Influencia de la concentración de NaOH para la descomposición de la N-Cl-METPRO, [Amina]=0,015 M, [NaClO]=2,30 10³ M.

[NaOH] / M	k _{obs} 10 ² / min ⁻¹
2,0	34,60
1,7	27,60
1,3	22,00
1,1	18,59
0,7	12,00
0.5	8.50

Pendiente = $(1,69 \pm 0,03) 10^{-2}$
 Ordenada en el origen = $(2 \pm 72) 10^{-5}$
 Coeficiente de regresión = 0,9979

Tabla 4.7.-Influencia de la concentración de NaOH para la descomposición de la N-Cl-METISOPRO, [Amina]=0,015 M, [NaClO]=2,30 10⁻³ M.

[NaOH] / M	k _{obs} 10 ² / min ⁻¹
1,5	10,9
1,2	8,14
0,8	5,58
0,6	4,11
0,2	0,15
0,1	0,082

Pendiente = $(6,97 \pm 0,03) 10^{-2}$

Ordenada en el origen = $(5 \pm 3) 10^{-4}$

Coefficiente de regresión = 0,9966

Apéndice B 5.-Dependencia de k_{obs} con la concentración de TFeO⁻a 25°C para la descomposición de N-cloraminas.

Tabla 5.1.-Variación de k_{obs} con la concentración de anión trifluoretóxido para la descomposición de la N-Cl-DETA, pH=11,8, [Amina]=0,015 M, [NaClO]=2,30 10⁻³ M, I=0,50 M.

[TFeO ⁻] / M	k_{obs} 10 ³ / min ⁻¹
0,37	1,482
0,31	1,230
0,24	1,036
0,18	0,672
0,12	0,492

Pendiente = $(4,164 \pm 0,223) 10^{-3}$

Ordenada en el origen = $(-3 \pm 6) 10^{-5}$

Tabla 5.2.-Variación de k_{obs} con la concentración de anión trifluoretóxido para la descomposición de la N-Cl-DETA, pH=12,3, [Amina]=0,015 M, [NaClO]=2,30 10⁻³ M, I=0,50 M.

[TFeO ⁻] / M	k_{obs} 10 ³ / min ⁻¹
0,54	2,344
0,45	1,976
0,36	1,684
0,27	1,170
0,18	0,816

Pendiente = $(4,33 \pm 0,21) 10^{-3}$

Ordenada en el origen = $(5 \pm 8) 10^{-5}$

Coefficiente de regresión = 0,9940

Tabla 5.3.-Variación de k_{obs} con la concentración de anión trifluoretóxido para la descomposición de la N-CI-DETA, pH=12,6, [Amina]=0,015 M, [NaClO]=2,30 10^{-3} M, I=0,50 M.

[TFEO ⁻] / M	k_{obs} 10^3 / min ⁻¹
0,62	2,930
0,52	2,442
0,41	2,025
0,31	1,468
0,21	1,114

Pendiente = $(4,442 \pm 0,178) 10^{-3}$

Ordenada en el origen = $(2 \pm 1) 10^{-4}$

Coefficiente de regresión = 0,9933

Tabla 5.4.-Variación de k_{obs} con la [TFEO] descontando la catálisis por OH para la reacción de descomposición de la N-CI-DETA.

[TFEO] / M	$k_{obs} \cdot 10^3 / \text{min}^{-1}$
0,62	2,50
0,54	2,18
0,52	2,00
0,45	1,85
0,41	1,57
0,37	1,52
0,36	1,56
0,31	1,08
0,30	1,27
0,27	1,09
0,24	1,07
0,21	0,75
0,18	0,72
0,18	0,70
0,12	0,54

Pendiente = $(4,03 \pm 0,15) \cdot 10^{-3}$

Ordenada en el origen = $(-7 \pm 55) \cdot 10^{-7}$

Coefficiente de regresión = 0,9909

Tabla 5.5.- Variación de k_{obs} con $[TFEO^-]$, descontando la catálisis por OH^- , para la descomposición de N-Cl-DEMETA, $pH= 11,60$, $[Amina]= 0,015 M$, $[NaClO]= 2,3 \cdot 10^3 M$, $I= 0,50 M$.

$[TFEO^-] / M$	$k_{obs} \cdot 10^5 / \text{min}^{-1}$
0,37	10,91
0,31	8,43
0,24	7,17
0,18	5,79
0,12	4,00

Pendiente = $(2,70 \pm 0,20) \cdot 10^{-4}$
 Ordenada en el origen = $(7 \pm 5) \cdot 10^{-6}$
 Coeficiente de regresión = 0,9909

Tabla 5.6.- Variación de k_{obs} con $[TFEO^-]$, descontando la catálisis por OH^- , para la descomposición de N-Cl-DIISOPRO, $pH= 11,60$, $[Amina]= 0,015 M$, $[NaClO]= 2,3 \cdot 10^3 M$, $I= 0,50 M$.

$[TFEO^-] / M$	$k_{obs} \cdot 10^4 / \text{min}^{-1}$
0,37	7,08
0,31	6,20
0,24	4,33
0,18	3,63
0,12	2,27
0,08	1,71

Pendiente = $(1,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$
 Ordenada en el origen = $(-5 \pm 25) \cdot 10^{-6}$
 Coeficiente de regresión = 0,9942

Apéndice B6.-Dependencia de k_{obs} con la concentración de tampón Carbonato/Bicarbonato a 25°C para la descomposición de N-cloraminas.

Tabla 6.1.-Variación de k_{obs} con la concentración de carbonato total para la reacción de descomposición de la N-Cl-DETA a pH=10,63, [Amina]=0,01 M, [NaClO]=2,3 10⁻³M, I=0,50 M.

[Carbonato ⁻] _{total} / M	k_{obs} 10 ⁴ / min ⁻¹
0,20	1,818
0,16	1,517
0,13	1,157
0,08	0,871
0,05	0,056

Pendiente = $(8,21 \pm 0,30) 10^{-4}$

Ordenada en el origen = $(1,7 \pm 0,4) 10^{-5}$

Coefficiente de regresión = 0,9981

Tabla 6.2.-Variación de k_{obs} con la concentración de carbonato total para la reacción de descomposición de la N-Cl-DETA a pH=10,36, [Amina]=0,01 M, [NaClO]=2,3 10⁻³M, I=0,50 M.

[Carbonato ⁻] _{total} / M	k_{obs} 10 ⁴ / min ⁻¹
0,18	1,474
0,16	1,357
0,14	1,194
0,10	0,868
0,075	0,762

Pendiente = $(7,06 \pm 0,34) 10^{-4}$

Ordenada en el origen = $(2,0 \pm 0,5) 10^{-5}$

Coefficiente de regresión = 0,9964

Tabla 6.3.-Variación de k_{obs} con la concentración de carbonato total para la reacción de descomposición de la N-Cl-DETA a pH=10,00, [Amina]=0,01 M, [NaClO]=2,3 10^{-3} M, I=0,50 M.

[Carbonato ⁻] _{total} / M	k_{obs} 10^5 / min ⁻¹
0,15	9,752
0,13	8,632
0,09	6,352
0,05	4,982

Pendiente = $(4,84 \pm 0,40) 10^{-4}$

Ordenada en el origen = $(2,4 \pm 0,4) 10^{-5}$

Coefficiente de regresión = 0,9932

Tabla 6.4.-Regresión lineal de la representación de $k_{catalitica}$ frente a la fracción molar de CO_3^{2-} .

Fracción molar de CO_3^{2-}	$k_{catalitica}$ 10^4 / M ⁻¹ min ⁻¹
0,706	8,279
0,563	7,056
0,360	4,836

Pendiente = $(1,00 \pm 0,07) 10^{-3}$

Ordenada en el origen = $(1,3 \pm 0,4) 10^{-4}$

Coefficiente de regresión = 0,9978

Tabla 6.5.-Variación de la k_{obs} con la $[CO_3^{2-}]$ para la N-Cl-DEMETA ,pH=10,6, I=0,50 M, [Amina]= 0,01 M, [NaClO]=2,3 10^3 .

$[CO_3^{2-}] / M$	$k_{obs} 10^5 / \text{min}^{-1}$
0,16	3,67
0,14	3,24
0,11	2,67
0,088	1,87
0,062	1,47

Pendiente = $(2,48 \pm 0,14) 10^{-4}$
 Ordenada en el origen = $(-1 \pm 2) 10^{-6}$
 Coeficiente de regresión = 0,9952

Tabla 6.6.-Variación de la k_{obs} con la $[CO_3^{2-}]$ para la N-Cl-DIISOPRO, .pH=10,6, I=0,50 M, [Amina]= 0,01 M, [NaClO]=2,3 10^3 .

$[CO_3^{2-}] / M$	$k_{obs} 10^4 / \text{min}^{-1}$
0,141	1,59
0,115	1,35
0,088	1,10
0,062	0,82
0,035	0,61

Pendiente = $(9,4 \pm 0,2) 10^{-4}$
 Ordenada en el origen = $(2,7 \pm 0,2) 10^{-5}$
 Coeficiente de regresión = 0,9992

Apéndice B7.-Dependencia de k_{obs} con la concentración de tampón Hexafluoropropanol/KOHa 25°C para la descomposición de N-cloraminas.

Tabla 7.1-Variación de k_{obs} con la concentración de anión hexafluorpropóxido para la descomposición de la N-Cl-DETA. [Amina]=0,015 M, [NaClO]=2,30 10³ M, I=0,50 M.

[HFPRO ⁻] / M	k_{obs} 10 ⁴ / min ⁻¹
0,380	3,00
0,317	2,53
0,253	2,12
0,190	1,53
0,127	1,08
0,233	1,80
0,195	1,55
0,156	1,34
0,117	1,05
0,078	0,87
0,540	4,13
0,446	3,37
0,357	2,92
0,270	2,22
0.179	1,47

Pendiente = $(7,3 \pm 0,1) 10^{-4}$

Ordenada en el origen = $(2,0 \pm 0,4) 10^{-5}$

Coefficiente de regresión = 0,9976

Apéndice B 8.-Dependencia de k_{obs} con la concentración de tampón Fosfato/Hidrógenofosfato a 25°C para la descomposición de N-cloraminas.

Tabla 8.1.-Variación de k_{obs} con la concentración de tampón fosfato total para la reacción de descomposición de la N-Cl-DETA a pH=6,70, [Amina]=0,01 M, [NaClO]=2,3 10³M, I=0,50 M.

[Fosfato] _{total} / M	k_{obs} 10 ⁵ / min ⁻¹
0,22	5,57
0,19	5,23
0,15	4,34
0,11	3,91
0,06	3,22

Pendiente = $(1,50 \pm 0,01) 10^{-4}$

Ordenada en el origen = $(2,3 \pm 0,2) 10^{-5}$

Coefficiente de regresión = 0,9936

Tabla 8.2.-Variación de k_{obs} con la concentración de tampón fosfato total para la reacción de descomposición de la N-Cl-DETA a pH=7,00, [Amina]=0,01 M, [NaClO]=2,3 10³M, I=0,50 M.

[Fosfato] _{total} / M	k_{obs} 10 ⁵ / min ⁻¹
0,23	6,28
0,20	5,60
0,16	4,76
0,12	4,32
0,09	3,58
0,05	3,25

Pendiente = $(1,7 \pm 0,1) 10^{-4}$

Ordenada en el origen = $(2,2 \pm 0,2) 10^{-5}$

Coefficiente de regresión = 0,9925

Tabla 8.3.-Variación de k_{obs} con la concentración de tampón fosfato total para la reacción de descomposición de la N-Cl-DETA a pH=7,60, [Amina]=0,01 M, [NaClO]=2,3 10^{-3} M, I=0,50 M.

[Fosfato] _{total} / M	k_{obs} 10^5 / min ⁻¹
0,18	5,58
0,14	4,79
0,13	4,46
0,10	3,94
0,07	3,52
0,04	2,77

Pendiente = $(1,95 \pm 0,08) 10^{-4}$

Ordenada en el origen = $(2,0 \pm 0,1) 10^{-5}$

Coefficiente de regresión = 0,9965

Tabla 8.4.-Regresión lineal de la representación de $k_{catalítica}$ frente a la fracción molar de HPO_4^{2-} .

Fracción molar de HPO_4^{2-}	$k_{catalítica}$ 10^4 / M ⁻¹ min ⁻¹
0,710	1,987
0,381	1,693
0,236	1,501

Pendiente = $(1,02 \pm 0,10) 10^{-4}$

Ordenada en el origen = $(1,28 \pm 0,05) 10^{-4}$

Coefficiente de regresión = 0,9950

Apéndice B9.-Dependencia de k_{obs} con la concentración de tampón Acético/Acetato a 25°C para la descomposición de N-cloraminas.

Tabla 9.1.-Variación de k_{obs} con la concentración de ión acetato para la reacción de descomposición de la N-Cl-DETA a pH=5,0, [Amina]=0,01 M, [NaClO]=2,3 10⁻³M, I=0,50 M.

[CH ₃ -COO ⁻] / M	k_{obs} 10 ⁵ / min ⁻¹
0,320	9,31
0,267	9,03
0,213	8,74
0,160	8,61
0,107	8,37
0,053	8,14

Pendiente = $(4,3 \pm 0,2) 10^{-5}$

Ordenada en el origen = $(7,91 \pm 0,04) 10^{-5}$

Coefficiente de regresión = 0,9962

Tabla 9.2.-Variación de k_{obs} con la concentración de ión acetato para la reacción de descomposición de la N-Cl-DETA a pH=5,4, [Amina]=0,01 M, [NaClO]=2,3 10⁻³M, I=0,50 M.

[CH ₃ -COO ⁻] / M	k_{obs} 10 ⁵ / min ⁻¹
0,370	9,39
0,310	9,18
0,230	8,92
0,177	8,53
0,095	8,24
0,040	8,03

Pendiente = $(4,3 \pm 0,2) 10^{-5}$

Ordenada en el origen = $(7,85 \pm 0,05) 10^{-5}$

Coefficiente de regresión = 0,9951

Tabla 9.3.-Variación de k_{obs} con la concentración de ión acetato para la reacción de descomposición de la N-Cl-DEMETA a pH=4,90, [Amina]=0,01 M, [NaClO]= 2,3 10^3 M, I=0,50 M.

[CH ₃ -COO ⁻] / M	k_{obs} 10 ⁵ / min ⁻¹
0,320	1,54
0,267	1,45
0,213	1,40
0,160	1,35
0,107	1,30

Pendiente = $(1,09 \pm 0,09) 10^{-5}$

Ordenada en el origen = $(1,17 \pm 0,02) 10^{-5}$

Coefficiente de regresión = 0,9905

Tabla 9.4.-Variación de k_{obs} con la concentración de ión acetato para la reacción de descomposición de la N-Cl-DIISOPRO a pH=4,70, [Amina]=0,01 M, [NaClO]=2,3 10^3 M, I=0,50 M.

[CH ₃ -COO ⁻] / M	k_{obs} 10 ⁵ / min ⁻¹
0,320	2,00
0,267	1,97
0,213	1,96
0,160	1,93
0,107	1,90

Pendiente = $(4,59 \pm 0,32) 10^{-5}$

Ordenada en el origen = $(1,85 \pm 0,07) 10^{-4}$

Coefficiente de regresión = 0,9927

Apéndice B10.-Dependencia de k_{obs} con la concentración de NaOH a 25°C para la descomposición de N-bromaminas.

Tabla 10.1.-Influencia de la concentración de NaOH sobre la descomposición de la N-Br-DEMETA, [Amina]=0,015 M, [NaBrO]=2,30 10⁻³ M.

[NaOH] / M	k_{obs} 10 ⁴ / min ⁻¹
1,5	573
1,2	481
0,9	351
0,6	273
0,3	150
0,05	4,58

Pendiente = $(3,60 \pm 0,01) 10^{-2}$

Ordenada en el origen = $(2 \pm 2) 10^{-3}$

Coefficiente de regresión = 0,9944

Tabla 10.2.-Influencia de la concentración de NaOH sobre la descomposición de la N-Br-DETA, [Amina]=0,015 M, [NaBrO]=2,30 10⁻³ M.

[NaOH] / M	k _{obs} 10 ³ / min ⁻¹
0,50	128,4
0,30	79,3
0,24	62,6
0,18	55,6
0,12	37,2
0,10	25,2
0,07	17,5
0,04	10,5
0,01	3,1

Pendiente = $(2,65 \pm 0,03) 10^{-1}$

Ordenada en el origen = $(1 \pm 2) 10^{-3}$

Coefficiente de regresión = 0,9970

Tabla 10.3.-Influencia de la concentración de NaOH sobre la descomposición de la N-Br-DIPRO, [Amina]=0,015 M, [NaBrO]=2,30 10⁻³ M.

[NaOH] / M	k _{obs} 10 ² / min ⁻¹
0,29	9,0
0,26	8,2
0,23	7,4
0,20	6,3
0,17	5,4
0,15	4,5
0,12	3,9
0,09	2,6
0,06	1,9

Pendiente = $(3,12 \pm 0,06) 10^{-1}$

Ordenada en el origen = $(4 \pm 12) 10^{-4}$

Coefficiente de regresión = 0,9986

Tabla 10.4.-Influencia de la concentración de NaOH sobre la descomposición de la N-Br-DIISOPRO, [Amina]=0,015 M, [NaBrO]=2,30 10⁻³ M.

[NaOH] / M	k _{obs} 10 ² / min ⁻¹
0,30	9,78
0,24	7,81
0,18	5,71
0,13	4,50
0,07	1,87

Pendiente = $(3,31 \pm 0,08) 10^{-1}$

Ordenada en el origen = $(-1 \pm 4) 10^{-3}$

Coefficiente de regresión = 0,9954

Tabla 10.5.-Influencia de la concentración de NaOH sobre la descomposición de la N-Br-MEETA, [Amina]=0,015 M, [NaBrO]=2,30 10⁻³ M.

[NaOH] / M	k _{obs} 10 ² / min ⁻¹
0,29	6,84
0,26	6,14
0,25	5,89
0,20	4,74
0,17	4,08
0,15	3,36
0,12	2,78
0,09	2,16
0,06	1,33
0,04	0,90

Pendiente = (2,35 ± 0,02,) 10⁻¹

Ordenada en el origen = (1 ± 4) 10⁻⁴

Coefficiente de regresión = 0,9997

Tabla 10.6.-Influencia de la concentración de NaOH sobre la descomposición de la N-Br-METPRO, [Amina]=0,015 M, [NaBrO]=2,30 10⁻³ M.

la N-Br-METPRO, [Amina]=0,015 M, [NaBrO]=2,30 10⁻³ M, k_{obs} 10² / min⁻¹

0,30	7,90
0,24	6,54
0,18	4,73
0,12	3,12
0,10	2,56
0,07	1,55

Pendiente = $(2,77 \pm 0,06) 10^{-1}$

Ordenada en el origen = $(-3 \pm 1) 10^{-3}$

Coefficiente de regresión = 0,9990

Tabla 10.7.-Influencia de la concentración de NaOH sobre la descomposición de la N-Br-METISOPRO, [Amina]=0,015 M, [NaBrO]=2,30 10⁻³ M.

[NaOH] / M	k _{obs} 10 ² / min ⁻¹
0,24	27,1
0,18	20,5
0,12	14,3
0,10	8,6
0,07	6,3
0,5	4,6

Pendiente = $1,235 \pm 0,027$

Ordenada en el origen = $-0,02 \pm 0,01$

Coefficiente de regresión = 0,9924

Apéndice B11.-Dependencia de k_{obs} con la concentración de TFEO⁻ a 25°C para la descomposición de N-bromaminas.

Tabla 11.1.- Variación de k_{obs} con [TFEO⁻], descontando la catálisis por OH⁻, para la descomposición de N-Br-DETA, pH= 11,50, [Amina]= 0,015 M, [NaBrO]= 2,3 10⁻³ M, I= 0,50 M.

[TFEO ⁻] / M	k_{obs} 10 ² / min ⁻¹
0,37	4,44
0,30	3,64
0,24	2,89
0,18	2,23
0,12	1,52

Pendiente = $(1,19 \pm 0,03) 10^{-1}$

Ordenada en el origen = $(4 \pm 7) 10^{-4}$

Coefficiente de regresión = 0,9993

Apéndice B12-Dependencia de k_{obs} con la concentración de tampón Carbonato/Bicarbonato a 25°C sobre la descomposición de N-bromaminas.

Tabla 12.1.-Variación de la k_{obs} con la $[CO_3^{2-}]$, para la N-Br-DETA, pH=10,7, I=0,50 M, [Amina]= 0,01 M, [NaBrO]=2,3 10^{-3} .

$[CO_3^{2-}] / M$	$k_{obs} \cdot 10^3 / \text{min}^{-1}$
0,20	13,1
0,16	9,8
0,13	8,2
0,09	6,1
0,05	3,3

Pendiente = $(6,24 \pm 0,03) 10^{-2}$

Ordenada en el origen = $(3 \pm 5) 10^{-4}$

Coefficiente de regresión = 0,9944

Apéndice B13.-Dependencia de k_{obs} con la concentración de tampón Fosfato/Hidrógenofosfato a 25°C para la descomposición de N-bromaminas.

Tabla 13.1.-Variación de k_{obs} con la concentración de anión hidrógenofosfato para la reacción de descomposición de la N-Br-DETA a pH=7,7, [Amina]=0,015 M, [NaBrO]=2,3 10³M, I=0,50 M.

[HPO ₄ ²⁻] / M	k_{obs} 10 ⁴ / min ⁻¹
0,12	26,8
0,10	23,5
0,08	17,5
0,06	12,7
0,04	9,16

Pendiente = $(2,34 \pm 0,14) 10^{-2}$

Ordenada en el origen = $(-7 \pm 11) 10^{-5}$

Coefficiente de regresión = 0,9950

Apéndice B 14.-Influencia de la concentración de bases y tampones a 25°C para la descomposición de la N-Cl-dimetilamina deuterada.

Tabla 14.1.-Variación de k_{obs} con $[NaOH]$ para la N-Cl-DEMETADEUT, $[Amina]=0,015 M$, $[NaClO] = 2,30 \cdot 10^{-3} M$.

$[NaOH] / M$	$k_{obs} \cdot 10^4 / \text{min}^{-1}$
2,03	7,47
1,73	5,96
1,42	4,36
1,12	3,12
0,81	1,98

Pendiente = $(4,54 \pm 0,19) \cdot 10^{-4}$

Ordenada en el origen = $(-2 \pm 3) \cdot 10^{-5}$

Coefficiente de regresión = 0,9974

Tabla 14.2.-Variación de k_{obs} con $[TFEO]$ para la N-Cl-DEMETADEUT, $[Amina]=0,015 M$, $[NaClO] = 2,30 \cdot 10^{-3} M$.

$[TFEO] / M$	$k_{obs} \cdot 10^5 / \text{min}^{-1}$
0,37	10,5
0,30	8,30
0,25	6,50
0,18	5,11
0,12	3,62

Pendiente = $(2,79 \pm 0,19) \cdot 10^{-4}$

Ordenada en el origen = $(1 \pm 49) \cdot 10^{-8}$

Coefficiente de regresión = 0,9933

Tabla 14.3.-Variación de k_{obs} con $[CO_3^{2-}]$ para la N-Cl-DEMETADEUT, $[Amina]=0,015 M$, $[NaClO] = 2,30 \cdot 10^{-3} M$.

$[CO_3^{2-}] / M$	$k_{obs} \cdot 10^5 / \text{min}^{-1}$
0,14	1,93
0,12	1,63
0,11	1,35
0,90	1,10
0,07	0,75

Pendiente = $(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$

Ordenada en el origen = $(-4 \pm 1) \cdot 10^{-6}$

Coefficiente de regresión = 0,9933

Apéndice B 15.-Influencia de la concentración de NaOH sobre la descomposición de la N-Br-dimetilamina y N-Br-dimetilamina deuterada.

Tabla 15.1.--Variación de k_{obs} con $[NaOH]$ para la reacción de descomposición de la N-Br-DEMETA, $[Amina] = 0,015 M$, $[NaClO] = 2,30 \cdot 10^{-3} M$, $T = 30^{\circ}C$.

$[NaOH] / M$	$k_{obs} 10^2 / \text{min}^{-1}$
2,00	3,56
1,70	2,72
1,40	2,14
1,00	1,40
0,75	1,07
0,50	0,63
0,30	0,40

Pendiente = $(1,82 \pm 0,09) 10^{-2}$

Ordenada en el origen = $(-3 \pm 1) 10^{-3}$

Coefficiente de regresión = 0,9935

Tabla 15.2.--Variación de k_{obs} con $[NaOH]$ para la reacción de descomposición de la N-Br-DEMETADEUT, $[Amina] = 0,015 M$, $[NaClO] = 2,30 \cdot 10^{-3} M$, $T = 30^{\circ}C$.

$[NaOH] / M$	$k_{obs} 10^3 / \text{min}^{-1}$
2,0	151,3
1,7	126,4
1,4	99,3
1,0	73,0
0,7	53,2
0,5	35,4
0,3	21,7
0,1	8,4

Pendiente = $(7,5 \pm 0,1) 10^{-2}$

Ordenada en el origen = $(-6 \pm 16) 10^{-4}$

Coefficiente de regresión = 0,9990

Apéndice B 16.-Dependencia de k_{obs} con la concentración de NaOH a distintas temperaturas sobre las reacciones de descomposición de N-cloraminas.

Tabla 16.1.-Influencia de la concentración de NaOH para la descomposición de la N-Cl-DEMETA, [Amina]=0,015 M, [NaClO]=2,30 10⁻³ M.

[NaOH] / M	$k_{obs} 10^3 / \text{min}^{-1}$ (T= 20,6°C)	$k_{obs} 10^3 / \text{min}^{-1}$ (T= 30°C)	$k_{obs} 10^3 / \text{min}^{-1}$ (T= 34,5°C)	$k_{obs} 10^3 / \text{min}^{-1}$ (T= 41,8°C)
2,0	2,450	7,25	14,70	36,5
1,5	1,700	4,70	9,94	25,6
1,0	1,040	2,81	6,12	16,8
0,5	0,678	1,50	2,98	8,87
0,1	0,087	0,22	0,72	2,50

Tabla 16.2.-Influencia de la concentración de NaOH para la descomposición de la N-Cl-DETA, [Amina]=0,015 M, [NaClO]=2,30 10⁻³ M.

[NaOH]/M	$k_{obs} 10^4$ (T=20°C)	$k_{obs} 10^4$ (T=30°C)	$k_{obs} 10^3$ (T= 35,4°C)	$k_{obs} 10^3$ (T= 38,4°C)	$k_{obs} 10^3$ (T=41°C)
1,00	66,70	215,00	31,40	46,40	60,90
0,60	39,50	129,00	918,80	28,40	35,20
0,30	17,60	62,60	9,24	15,70	19,80
0,10	6,02	20,70	3,17	5,55	7,02
0,05	2,82	11,30	1,78	3,32	3,94
0,02	1,38	4,31	0,85	1,64	2,00

(Nota: $k_{obs} / \text{min}^{-1}$)

Tabla 16.3.-Influencia de la concentración de NaOH para la descomposición de la N-Cl-DIPRO, [Amina]=0,015 M, [NaClO]=2,30 10³ M.

[NaOH] / M	$k_{\text{obs}} 10^4 / \text{min}^{-1}$ (T=22°C)	$k_{\text{obs}} 10^3 / \text{min}^{-1}$ (T=29°C)	$k_{\text{obs}} 10^3 / \text{min}^{-1}$ (T=37°C)
0,50	37,56	11,07	18,42
0,39	30,11	10,00	15,73
0,29	17,51	6,98	10,54
0,16	10,73	4,98	6,91
0,05	3,45	3,23	3,29

Tabla 16.4.-Influencia de la concentración de NaOH para la descomposición de la N-Cl-DIISOPRO, [Amina]=0,015 M, [NaClO]=2,30 10³ M.

[NaOH] / M	$k_{\text{obs}} 10^4 / \text{min}^{-1}$ (T= 20°C)	$k_{\text{obs}} 10^3 / \text{min}^{-1}$ (T= 30°C)	$k_{\text{obs}} 10^3 / \text{min}^{-1}$ (T= 35°C)	$k_{\text{obs}} 10^2 / \text{min}^{-1}$ (T= 40°C)
2,0	146,0	40,8	76,8	12,70
1,5	101,0	30,7	53,2	10,20
1,0	69,6	19,8	32,4	7,32
0,5	31,6	11,5	14,9	3,75
0,1	2,4	4,5	3,8	1,33

Tabla 16.5.-Influencia de la concentración de NaOH para la descomposición de la N-Cl-MEETA, [Amina]=0,015 M, [NaClO]=2,30 10³ M.

[NaOH] / M	$k_{\text{obs}} 10^4 / \text{min}^{-1}$ (T= 20°C)	$k_{\text{obs}} 10^3 / \text{min}^{-1}$ (T= 30°C)	$k_{\text{obs}} 10^3 / \text{min}^{-1}$ (T= 35°C)	$k_{\text{obs}} 10^2 / \text{min}^{-1}$ (T= 40°C)
2,0	143,0	53,30	90,10	13,20
1,5	99,0	38,00	73,10	10,19
1,0	68,2	24,00	50,40	7,22
0,5	30,0	15,00	24,20	3,75
0,1	3,6	4,97	8,13	1,43

Tabla 16.6.-Influencia de la concentración de NaOH para la descomposición de la N-Cl-METPRO, [Amina]=0,015 M, [NaClO]=2,30 10³ M.

[NaOH] / M	$k_{\text{obs}} 10^2 / \text{min}^{-1}$ (T=20°C)	$k_{\text{obs}} 10^2 / \text{min}^{-1}$ (T=30°C)
2,0	8,21	16,30
1,7	6,44	14,68
1,3	4,36	10,96
1,1	3,39	8,86
0,7	2,03	5,20

Tabla 16.7-Influencia de la concentración de NaOH para la descomposición de la N-Cl-METISOPRO, [Amina]=0,015 M, [NaClO]=2,30 10⁻³ M.

[NaOH] / M	$k_{\text{obs}} 10^3 / \text{min}^{-1}$ (T=20°C)	$k_{\text{obs}} 10^2 / \text{min}^{-1}$ (T=30°C)
2,0	14,20	5,23
1,7	11,80	4,51
1,3	8,51	3,28
1,1	7,36	2,90
0,7	3,92	1,83

Apéndice B 17.-Dependencia de k_{obs} con la concentración de NaOH a distintas temperaturas sobre las reacciones de descomposición de N-bromaminas.

Tabla 17.1.-Influencia de la concentración de NaOH sobre la descomposición de la N-Br-DEMETA, [Amina]=0,015 M, [NaClO]=2,30 10³ M.

[NaOH] / M	$k_{obs} 10^3 / \text{min}^{-1}$ (T=20°C)	$k_{obs} 10^2 / \text{min}^{-1}$ (T=30°C)	$k_{obs} 10^1 / \text{min}^{-1}$ (T=35°C)
2,0	24,54	15,4	3,37
1,7	19,48	13,0	2,77
1,4	13,68	10,7	2,28
1,0	9,36	8,4	1,64
0,7	-	5,4	1,24

Tabla 17.2.1.-Influencia de la concentración de NaOH sobre la descomposición de la N-Br-DETA, [Amina]=0,015 M, [NaClO]=2,30 10³ M, T=20°C.

[NaOH] / M	$k_{obs} 10^2 / \text{min}^{-1}$
2,0	25,90
1,7	23,00
1,4	18,60
1,1	14,60
0,8	11,30
0,5	6,65
0,4	4,88
0,3	3,99
0,2	2,44

Tabla 17.2.2.-Influencia de la concentración de NaOH sobre la descomposición de la N-Br-DETA, [Amina]=0,015 M, [NaClO]=2,30 10³ M.

[NaOH] / M	k _{obs} 10 ³ / min ⁻¹ (T=30°C)	k _{obs} 10 ³ / min ⁻¹ (T=35°C)
0,300	135,9	210,6
0,240	107,0	178,6
0,184	76,6	-
0,180	-	141,1
0,130	-	100,3
0,126	51,9	-
0,068	30,7	38,9
0,010	-	5,7

Tabla 17.3.-Influencia de la concentración de NaOH sobre la descomposición de la N-Br-DIPRO, [Amina]=0,015 M, [NaClO]=2,30 10³ M.

[NaOH] / M	k _{obs} 10 ² / min ⁻¹ (T=20°C)	k _{obs} 10 ² / min ⁻¹ (T=30°C)	k _{obs} 10 ² / min ⁻¹ (T=35°C)
0,30	5,02	15,79	26,78
0,25	4,03	13,78	21,08
0,18	2,93	9,04	15,72
0,13	2,20	6,37	11,18
0,07	1,14	3,21	6,36

Tabla 17.4.-Influencia de la concentración de NaOH sobre la descomposición de la N-Br-DIISOPRO, [Amina]=0,015 M, [NaClO]=2,30 10³ M.

[NaOH] / M	$k_{\text{obs}} 10^2 / \text{min}^{-1}$ (T=20°C)	$k_{\text{obs}} 10^2 / \text{min}^{-1}$ (T=30°C)	$k_{\text{obs}} 10^2 / \text{min}^{-1}$ (T=35°C)
0,30	58,48	16,23	27,55
0,25	44,77	12,27	22,00
0,18	35,05	9,61	16,00
0,13	25,11	7,02	11,40
0,07	-	2,92	6,56

Tabla 17.5.-Influencia de la concentración de NaOH sobre la descomposición de la N-Br-MEETA, [Amina]=0,015 M, [NaClO]=2,30 10³ M.

[NaOH] / M	$k_{\text{obs}} 10^2 / \text{min}^{-1}$ (T=20°C)	$k_{\text{obs}} 10^2 / \text{min}^{-1}$ (T=30°C)	$k_{\text{obs}} 10^2 / \text{min}^{-1}$ (T=35°C)
0,30	3,86	12,96	23,70
0,25	3,30	10,10	17,40
0,18	2,40	7,83	13,38
0,13	1,74	5,08	9,36
0,07	0,84	2,67	5,07

Tabla 17.6.-Influencia de la concentración de NaOH sobre la descomposición de la N-Br-METPRO, [Amina]=0,015 M, [NaClO]=2,30 10³ M.

[NaOH] / M	$k_{\text{obs}} 10^2 / \text{min}^{-1}$ (T=20°C)	$k_{\text{obs}} 10^2 / \text{min}^{-1}$ (T=30°C)	$k_{\text{obs}} 10^2 / \text{min}^{-1}$ (T=35°C)
0,30	5,12	13,26	19,50
0,24	3,74	10,26	16,00
0,18	2,98	7,60	12,40
0,12	1,99	5,33	8,00
0,10	1,66	4,33	6,60
0,07	1,11	2,59	4,20

Tabla 17.7.-Influencia de la concentración de NaOH sobre la descomposición de la N-Br-METISOPRO, [Amina]=0,015 M, [NaClO]=2,30 10³ M.

[NaOH] / M	$k_{\text{obs}} 10^2 / \text{min}^{-1}$ (T=20°C)	$k_{\text{obs}} 10^2 / \text{min}^{-1}$ (T=30°C)	$k_{\text{obs}} 10^2 / \text{min}^{-1}$ (T=35°C)
0,30	27,9	50,1	63,7
0,24	23,1	40,4	44,6
0,18	14,4	31,2	37,8
0,12	11,1	20,2	25,2
0,10	9,3	15,6	21,0
0,07	6,7	12,3	11,0

Apéndice B 18.-Dependencia de k_{obs} con la concentración de anión HPO_4^{2-} a distintas temperaturas sobre las reacciones de descomposición de N-Cl-DETA.

Tabla 18.1.-Influencia de la concentración de anión HPO_4^{2-} sobre la descomposición de la N-Cl-DETA , $[Amina]=0,015 M$, $[NaClO]=2,30 \cdot 10^{-3} M$, $I= 0,50 M$.

$[HPO_4^{2-}] / M$	$k_{obs} \cdot 10^5 / \text{min}^{-1}$ ($T=30^\circ C$)	$k_{obs} \cdot 10^5 / \text{min}^{-1}$ ($T=34^\circ C$)	$k_{obs} \cdot 10^5 / \text{min}^{-1}$ ($T=41^\circ C$)
0,136	11,96	20,90	66,87
0,106	10,10	17,56	54,07
0,092	9,47	15,23	47,10
0,076	8,71	13,70	40,41
0,053	7,51	11,10	31,57

UNIVERSIDADE DA CORUÑA
Servicio de Bibliotecas



1700744250