

## Tesis de Posgrado

# Descomposición térmica de la carbonil-borina en presencia de alquilaminas

Villa, Alberto Enrique

1966

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

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

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

**Cita tipo APA:**

Villa, Alberto Enrique. (1966). Descomposición térmica de la carbonil-borina en presencia de alquilaminas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1309\\_Villa.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1309_Villa.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Villa, Alberto Enrique. "Descomposición térmica de la carbonil-borina en presencia de alquilaminas". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1966. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1309\\_Villa.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1309_Villa.pdf)

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Descomposición Térmica de la Carbonil-Borina en presen-  
cia de Alquilaminas.

Lic. Alberto Enrique Villa

1309

q. 2

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

1966

1309  
q. 2 .

Expreso mi reconocimiento al Dr. Eduardo Lissi quien dirigió este trabajo por su continua ayuda y orientación durante la realización del mismo.

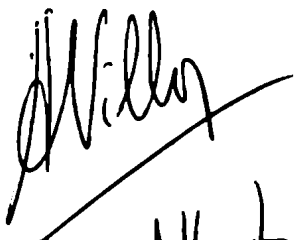
Al Dr. Juan Grotewold por las útiles discusiones mantenidas en el campo de la Cinética Química.

Mi agradecimiento al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas por haberme otorgado una beca de iniciación que permitió la realización de este trabajo y al Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires en cuyos laboratorios fue desarrollado este trabajo.

Mi afectuoso reconocimiento a todos los compañeros del laboratorio de Cinética Química y del Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física por su constante apoyo y aliento.

A mis padres

A mi esposa

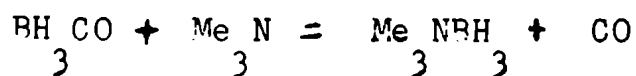
  
Lic. Alberto Ville.

## INDICE DE TEMAS

Cap. 1.-	Resumen de Datos Obtenidos -----	Pág. 1
Cap. 2.-	Resumen de Trabajos Previos -----	" 3
Cap. 3.-	Experimental -----	" 14
Cap. 4.-	Resultados del Sistema BH CO    Me N ----- 3            3	" 24
Cap. 5.-	Discusión del Sistema BH CO    Me N ----- 3            3	" 35
Cap. 6.-	Sistema BH CO    Et N ----- 3            3	" 42
Cap. 7.-	Resultados del Sistema BH CO    Et N ----- 3            3	" 48
Cap. 8.-	Discusión del Sistema BH CO    Et N ----- 3            3	" 55
Cap. 9.-	Conclusiones Generales y Perspectivas --	" 64
	Referencias Bibliográficas -----	" 66
	Tablas 1 a 7 -----	Pág. 69 a 76
	Gráficos 1 a 9 -----	Pág. 77

Sec. 1 RESUMEN DE LOS DATOS OBTENIDOS EN ESTE TRABAJO.

En este trabajo se ha estudiado la reacción en fase gaseosa entre carbonil borina ( $\text{BH}_3\text{CO}$ ) y trimetilamina ( $\text{Me}_3\text{N}$ )



en el rango de temperatura  $207,3^\circ\text{K} - 273,2^\circ\text{K}$ .

La expresión de velocidad correspondiente a esta reacción para temperaturas menores que  $273,2^\circ\text{K}$  es:

$$v = d(\text{CO})/dt = k(\text{BH}_3\text{CO})(\text{Me}_3\text{N})$$

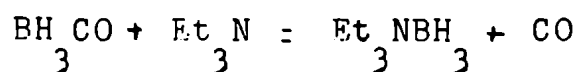
Los parámetros cinéticos asociados a esta reacción de Sustitución Nucleofílica de 2° orden ( $\text{SN}_2$ ) son:

$$E_a = 8,6 \pm 0,3 \text{ kcal/mol}$$

$$A = 10^{9,82 \pm 0,27} \text{ cc./mol seg}$$

A  $273,2^\circ\text{K}$  se observan indicios de que la ruptura unimolecular de la unión boro-carbono en el  $\text{BH}_3\text{CO}$  compete con la reacción bimolecular como paso determinante de la velocidad total.

La descomposición térmica del  $\text{BH}_3\text{CO}$  en fase gaseosa fue estudiada, además, en presencia de trietilamina ( $\text{Et}_3\text{N}$ ) en el rango de temperatura  $266,7^\circ\text{K} - 304,5^\circ\text{K}$ :



Se observa que esta amina es un adecuado "captor" de especies  $\text{BH}_3$ .

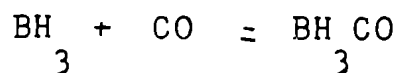
En este sistema, la reacción bimolecular no compite con la ruptura unimolecular de la unión boro-carbono en el  $\text{BH}_3\text{CO}$  como paso determinante de la velocidad.

La dependencia de la velocidad de descomposición térmica del  $\text{BH}_3\text{CO}$  con la presión total fue estudiada a  $273,2^\circ\text{K}$  encontrándose que  $k_{\text{unimolecular}}$  es igual a  $1/2 k_{\infty}$  a 90 torr.

A partir del valor de la constante específica de velocidad a presión "infinita"  $k_{\infty}$ , y suponiendo un valor de  $10^{13,4} \text{ seg}^{-1}$  para el factor A, la energía de activación de esta reacción resulta:

$$E_a = 21,4 \pm 1,2 \text{ kcal/mol}$$

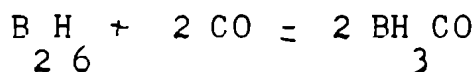
Si se supone que la energía de activación de la reacción



es nula, entonces la energía de disociación de la unión boro-carbono en el  $\text{BH}_3\text{CO}$  resulta ser:

$$D_{(\text{B} - \text{C})} = 21,4 \pm 1,2 \text{ kcal/mol}$$

Combinando este valor con los datos existentes del equilibrio:



se puede estimar la energía de disociación del puente Boro-Boro en el diborano ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) que resulta ser :

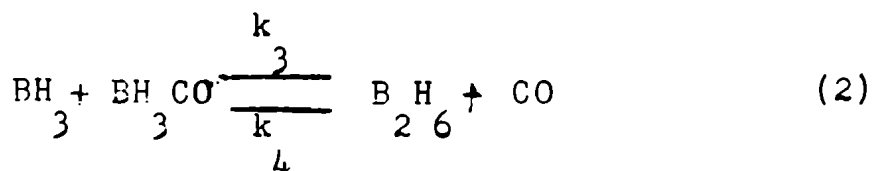
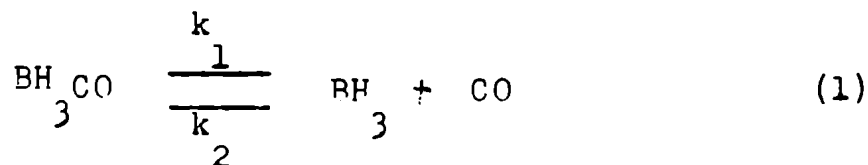
$$D_{(\text{B} - \text{B})} = 33,5 \pm 2,4 \text{ kcal/mol}$$

Sec. 2.0. RESUMEN DE TRABAJOS PREVIOS.

2.1.- Burg y Schlesinger<sup>1</sup> realizaron los primeros estudios de descomposición térmica de la carbonil borina (BH<sub>3</sub>CO) en 1937 y dieron evidencias indirectas de la existencia transitoria del hidruro "normal" de boro BH<sub>3</sub>. Si bien este estudio no fue realizado con un enfoque cinético, proveyó las bases para futuras investigaciones relacionadas con la medición de energías de unión en compuestos de boro.

2.2.- El primer trabajo sobre el mecanismo de descomposición térmica del BH<sub>3</sub>CO fue realizado en 1951 por Burg<sup>2</sup>, quien efectuó la pirólisis de dicho compuesto en fase gaseosa en el intervalo 0° - 30°C y midió la velocidad global de reacción midiendo el cambio de presión producido en función del tiempo.

El mecanismo propuesto por este autor fue:



donde la reacción de abstracción cuya constante de velocidad está indicada como  $k_3$  sería determinante de la velocidad global.

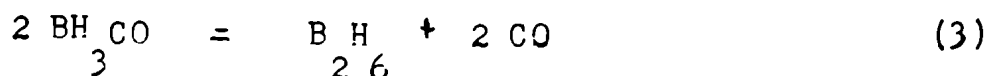
La expresión cinética correspondiente a este mecanismo, si la conversión es baja y se desprecia  $k_4$  resulta:

$$\frac{dx}{dt} = 2 k_3 k_1 (a - x)^2 / k_2 x$$



donde  $a$  es la presión inicial y  $x$  la presión parcial de CO (que es igual al doble del aumento observado de presión, e igual a la disminución de presión de  $BH_3CO$ ).

El autor determinó la energía de activación mediante un gráfico de Arrhenius obteniendo un valor de 27,5 kcal/mol. Este valor representa la suma del  $\Delta H$  para la disociación inicial (1) y el  $\Delta H$  de activación del paso determinante (reacción representada por  $k_3$ ). Entonces, si se pudiera encontrar algún método para determinar separadamente algunas de estas dos magnitudes sería posible estimar el  $\Delta H$  de disociación del diborano ( $BH_2$ )<sup>6</sup> conociendo el valor de  $\Delta H_3$  de la descomposición total:



que se obtiene a partir de los datos de equilibrio obtenidos en este mismo trabajo. Así, Burg obtuvo un valor de 9,14 kcal para  $\Delta H_3$ . Este dato es de gran importancia como veremos posteriormente.

Es preciso señalar que este trabajo presentaba algunas dificultades experimentales como son la imposibilidad de juzgar la naturaleza de la descomposición inicial (1) ya que la evolución de CO es tan rápida en los instantes iniciales de la reacción aún a 0°C, que la presión inicial  $a$  correspondiente a tiempo cero no puede ser medida satisfactoriamente en forma directa teniéndose que recurrir entonces a un proceso de extrapolación. Además, el autor encuentra que las velocidades dependen en alguna medida de la presión total en el sistema y por otra parte la descomposición no es estrictamente homogénea ya que un aumen-

to de la relación superficie/volumen de la celda de reacción causa un aumento en la velocidad.

Estas dificultades provienen, en alguna medida, del tipo de sistema en estudio, es decir el establecimiento del equilibrio inicial (1) puede ser perturbado por la rápida remoción de grupos  $\text{BH}_3$  por el segundo paso (2) especialmente en la parte inicial de la reacción y además al hecho de que se puede establecer un equilibrio entre el  $\text{BH}_3\text{CO}$ , el  $\text{CO}$  y la especie  $\text{BH}_3$ .

Si fuera posible eliminar los grupos  $\text{BH}_3$  del sistema apenas se forman, sería factible en principio aislar y medir el primer paso de la reacción y por lo tanto el sistema resultaría simplificado.

2.3.- S.H. Bauer y colaboradores<sup>3,4,5</sup> atacaron el problema de la determinación de energías de unión en compuestos de Boro, en particular del  $\text{B}_2\text{H}_6$ , con dos enfoques: en el primero<sup>3</sup> basándose en cálculos de cambios de entropía y entalpía de reacciones ácido-base de compuestos de boro a partir de datos espectroscópicos los autores informan el  $\Delta H$  de la reacción (4)



el segundo<sup>4</sup> basándose en los resultados termoquímicos obtenidos midiendo el calor de reacción del diborano con diferentes metilaminas.

En este caso los autores utilizan un método de "extrapolación termoquímica" para obtener el  $\Delta H$  que fue seriamente cuestionado por algunos autores<sup>7,52</sup>.

En este trabajo el  $\Delta H$  ( $\Delta H$  de disociación del diborano)

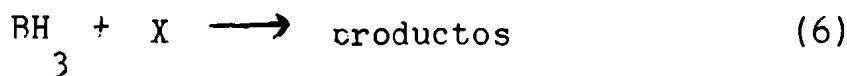
fue estimado en 28,5 kcal/mol.

Finalmente es interesante mencionar el trabajo de S.H. Bauer<sup>5</sup> en el cual se discute la descomposición del  $\text{BH}_3\text{CO}$  sobre la base de un mecanismo general, propuesto por el autor<sup>3</sup>, para las reacciones que involucran la formación de diborano, llegando a una conclusión contradictoria con el mecanismo propuesto por Burg<sup>2</sup> para la descomposición térmica del  $\text{BH}_3\text{CO}$  en fase gaseosa.

El mecanismo propuesto por Bauer<sup>5</sup> es básicamente el siguiente: en toda reacción en la que se produce diborano o especies  $\text{BH}_3$  se establece un rápido equilibrio (5)



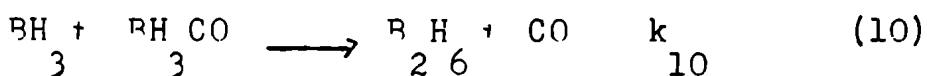
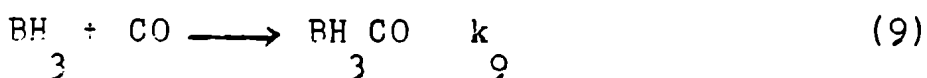
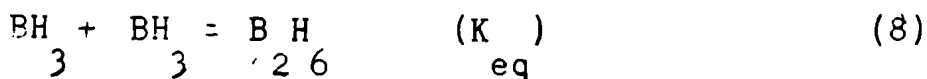
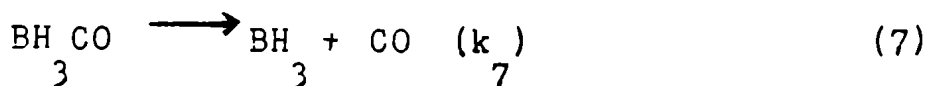
seguido por



El autor cita en apoyo de sus argumentos los datos provenientes de siete trabajos independientes<sup>10,11,29,53,54,55,56,51</sup> y sobre esta base realiza una crítica del mecanismo propuesto por Burg<sup>2</sup> (Véase Sec. 2.2 y Sec. 8.4) proponiendo que el paso determinante de la velocidad de descomposición del  $\text{BH}_3\text{CO}$  sea la reacción de ruptura representada por  $k_1$  en la Sec. 2.2., generándose así una controversia respecto de dicho mecanismo que subsistía al comenzar nuestro trabajo.

2.4.- Sobre la base de las ideas esbozadas por Bauer, Fu y Hill<sup>6</sup> reestudiaron la descomposición térmica del  $\text{BH}_3\text{CO}$  con técnicas de espectroscopía de infrarrojo, esto es midiendo la

velocidad de descomposición de la intensidad de algunas bandas del B H . Estos autores estudiaron el sistema en el rango 54° - 64°<sup>2 6</sup> proponiendo el siguiente mecanismo:



Los autores suponen que  $k_9$  y  $k_{10}$  son del mismo orden de magnitud y entonces proponen como expresión cinética

$$- \frac{d(\text{BH}_3\text{CO})}{dt} = 2 k_7 (\text{BH}_3\text{CO})^2 / (\text{CO}) + (\text{BH}_3\text{CO})$$

y postulan como paso determinante de la velocidad total la reacción (7). Los autores obtienen como energía de activación total para este sistema un valor de 28,4 kcal/mol (coincidente con el resultado de Burg<sup>2</sup>) y adscriben este valor a la energía de activación de la reacción (7) pero dado que Fu y Hill aceptan que la energía de unión boro-carbono en el  $\text{BH}_3\text{CO}$  es igual a 18,8 kcal/mol tal como informara McCoy y Bauer<sup>5 3</sup>, les resulta necesario suponer que la reacción (9) tiene una energía de activación de 9,6 kcal/mol, valor este que resulta sorprendentemente alto para este tipo de reacción (ácido-base). Esta observación junto con el hecho de que en el sistema estudiado se producen hidruros de Boro superiores e hidrógeno por reacciones secundarias hace aparecer dudosas sus conclusiones. Es nuestra impresión que el mecanismo propuesto por estos autores era incorrecto,

suposición esta que se ve apoyada por los resultados obtenidos en nuestro propio trabajo y que serán discutidos en la Sec. 8.4.

2.5.- Garabedian y Benson<sup>7</sup> realizaron un estudio comparativo y crítico de los trabajos mencionados anteriormente llegando a la conclusión de que el mecanismo propuesto por Burg<sup>2</sup> era esencialmente correcto, observación esta que coincide con nuestras conclusiones (Véase Sec. 8.4.). Se puede señalar también que la argumentación presentada por estos autores invalida la mayoría de las conclusiones de los trabajos citados por S.H. Bauer<sup>5</sup> en apoyo de sus argumentos, sobre la base de la falta de un método riguroso para obtener  $\Delta H$  a partir de datos termoquímicos y la duda acerca de si el equilibrio<sup>4</sup>



en todas las reacciones<sup>5</sup> en que es postulado se obtiene homogéneamente.

Por otra parte en este trabajo se estiman los valores de un conjunto de parámetros relacionados con la descomposición del  $\text{BH}_3\text{CO}$ , de los cuales hacemos mención en las discusiones de los capítulos<sup>3</sup> 7 y 8.

Garabedian y Benson<sup>7</sup> llegan a la conclusión, mediante argumentos razonables, de que  $38,3 \text{ kcal/mol} \geq \Delta H_4 \geq 32 \text{ kcal/mol}$

2.6.- Cierta tiempo después de comenzado nuestro trabajo ha aparecido en la bibliografía un trabajo de Felhner y Koski<sup>8</sup> quienes estudiaron la descomposición térmica del  $\text{BH}_3\text{CO}$  a muy bajas conversiones (para poder aislar el proceso de ruptura de la<sup>3</sup>

unión Boro-Carbono) en un sistema de flujo rápido acoplado a un espectrógrafo de masa como sistema de detección. A nuestro juicio este trabajo presenta varios aspectos discutibles en sus datos experimentales así como también en su interpretación de los mismos. Estos aspectos serán considerados con mayor detalle en el Cap. 8. El  $\Delta H$  ( $\Delta H^\circ$  disociación del diborano) estimado por Felhner y Koski<sup>4</sup> es igual a  $37 \pm 4$  kcal/mol que coincide aproximadamente con nuestro valor, pero este acuerdo puede ser considerado fortuito en base a la discusión que se presenta en el Cap. 8 antes mencionado.

2.7.- Los intentos realizados<sup>9,10,11,12,13</sup> para obtener información termodinámica sobre el B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> y compuestos relacionados, en forma directa han sido poco fructíferos debido, principalmente, a que el diborano cuando es sometido a la acción térmica produce polímeros de adición e hidrógeno<sup>10</sup> y esto hace que la interpretación de los resultados que se obtienen sea extremadamente dificultosa. La situación es tal que se han informado valores de la energía de unión del puente boro-boro en el diborano que varían desde<sup>9</sup> 13,6 kcal/mol hasta<sup>58</sup> 55 kcal/mol dependiendo de la técnica utilizada.

En la Tabla 1 hemos hecho un resumen de los diferentes valores publicados hasta el presente para esta magnitud mencionando los diferentes sistemas y técnicas utilizadas.

2.8.- Dentro de este breve resumen de trabajos relacionados con el sistema objeto de nuestro estudio, resulta oportuno destacar las principales fuentes de información sobre las propieda-

des físicas y químicas de algunos compuestos utilizados en este trabajo:

Datos termodinámicos de $BH_3CO$ desde $100^\circ K - 600^\circ K$	en referencia 14
Estructura, distancias interatómicas, momento dipolar del $BH_3CO$	referencia 15 a y b
Espectro de Infrarrojo del $BH_3CO$	referencia 16
Estructura electrónica del $BH_3CO$	referencia 17
Propiedades del trimetilaminoborano ( $Me_3NBH_3$ )	referencia 18
Propiedades del trietilaminoborano ( $Et_3NBH_3$ )	referencia 19.

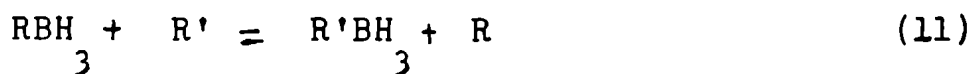
2.9.- Un capítulo muy importante de la Química-Física es la determinación de las energías de unión en los compuestos químicos (o más precisamente de la energía de disociación de unión en condiciones standard), a este respecto resulta de gran interés la consulta del texto de Cottrell<sup>20</sup> y el resumen de Szwarc<sup>21</sup> en donde se discuten con gran detalle y numerosas referencias las diferentes técnicas empleadas en este tipo de medida.

En las determinaciones realizadas sobre compuestos de Boro y en particular en el  $BH_3$  se observan grandes discrepancias como ya señaláramos en la Sec. 2.7. y es por eso que el interés de las investigaciones en este campo se ha concentrado en el estudio cinético de la descomposición térmica de la carbonil borina ( $BH_3CO$ ), ya que una completa interpretación de su mecanismo permitiría que los datos obtenidos fuesen combinados con los datos de equilibrio existentes<sup>2</sup> (como ya se señalara en la Sec. 2.2.) consiguiéndose, de esta manera, una determinación razonablemente buena de la energía de disociación del puente boro-boro en el diborano y el  $\Delta H$  de formación de la especie  $BH_3$ , lo que a su

vez posibilitaría, mediante cálculos termoquímicos obtener una gran cantidad de información termodinámica en compuestos de boro relacionados.

Sin embargo, y como se desprende de las secciones anteriores, la situación de este sistema era poco satisfactoria al iniciarse este trabajo y por eso se buscó una modificación que permitiera superar los problemas existentes de una manera sencilla y definitiva y que al mismo tiempo ofreciera la posibilidad de acrecentar el conocimiento en el campo de las reacciones ácido-base en fase gaseosa que hasta el presente se hallan muy poco estudiadas, y aún en estos casos, <sup>22,23,24,25,26,27,28</sup> las condiciones en que han sido realizadas resultan de difícil comparación con nuestro sistema.

Es necesario tener en cuenta que las principales dificultades que presentaban los trabajos de descomposición térmica del BH<sub>3</sub>CO ya citados residen en la dificultad de aislar el paso inicial de ruptura (reacción (1) de la Sec. 2.2. representada por  $k_1$ ), dado que a este paso siguen otros que dificultan la interpretación del mecanismo, por lo que resolvimos realizar la descomposición del BH<sub>3</sub>CO en presencia de aminas de acuerdo al siguiente esquema:



donde R y R' son dos compuestos que pueden coordinarse con el BH<sub>3</sub> (en nuestro caso R representa al CO y R' a la amina).

Este tipo de sistema presenta la posibilidad de eliminar todo BH<sub>3</sub> que se forma por la descomposición inicial ya que en pre-



sencia de la amina (R') se forma el aducto sólido R'BH<sub>3</sub> que desaparece de la fase gaseosa desplazándose continuamente la reacción hacia la derecha, eliminándose así los inconvenientes antes mencionados a la vez que la medición de R (CO en este caso) en función del tiempo permite la evaluación de los parámetros cinéticos de la reacción.

Conviene aclarar en este punto que este tipo de sistema presenta dos alternativas : a) el estudio de los parámetros de la sustitución nucleofílica de segundo orden (S<sub>N</sub><sup>2</sup>) si la reacción (11) ocurre en un solo paso, ó b) la posibilidad de aislar el paso unimolecular de ruptura de la unión coordinada boro-base si la reacción ocurre en dos pasos:

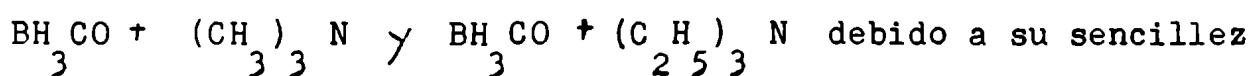


donde la reacción (12) sería el paso determinante de la velocidad total.

El mecanismo dependerá de la estabilidad relativa de los aductos, la temperatura, la concentración de amina, el impedimento estérico para la reacción bimolecular, etc.

Consecuentemente la predicción de cual será el mecanismo efectivo es difícil, sin embargo este tipo de sistema posee la gran ventaja de poder diferenciar entre ambos mecanismos y en caso de que ellos compitieran es posible evaluar ambas constantes de velocidad (k<sub>11</sub> y k<sub>12</sub>).

Los sistemas seleccionados para este estudio fueron



experimental y las posibilidades que ofrecen como se puede ver de los siguientes argumentos:

- i) el  $\text{BH}_3\text{CO}$  es un compuesto relativamente fácil de preparar y purificar y ofrece la interesante perspectiva de suministrar una vía útil para obtener la energía de unión del puente boro-boro en el diborano como mencionáramos anteriormente.
- ii) Tanto la trimetilamina como la trietilamina tienen presiones de vapor en el rango  $-80^\circ\text{C}$  a  $30^\circ\text{C}$  que permiten trabajar en fase gaseosa con cierta comodidad, al mismo tiempo por el hecho de ser aminas alifáticas completamente sustituidas se puede excluir la posibilidad de aparición de reacciones secundarias como ocurre en el caso de mono y dialquilaminas.
- iii) Es necesario que el compuesto que actúa como "captor" de la especie  $\text{BH}_3$  forme una unión con esta cuyo  $\Delta H$  de disociación sea mayor que el de la unión boro-carbono y esta condición se cumple en el caso de las alquilaminas.

Se puede observar que si bien existen otros compuestos potencialmente útiles para actuar como "captoreadores" de  $\text{BH}_3$ , es decir como  $\text{R}'$  en la reacción (11), v.g.  $\text{PH}_3$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ , etc., pero los trabajos realizados sobre compuestos tales como  $\text{BH}_3\text{PH}_3$  y  $\text{BH}_3\text{O}(\text{CH}_3)_2$  <sup>25,29,30,31</sup> y otros relacionados muestran que su utilidad sería dudosa especialmente en lo que hace al argumento del apartado (iii) dado anteriormente.

## Sec. 3.0.- EXPERIMENTAL

### 3.1.1.- Aparato.

El aparato utilizado en este estudio fue una línea de alto vacío convencional que se esquematiza en la Fig. 1 y está compuesto, fundamentalmente, de cuatro partes:

#### a) Sistema de vacío:

Integrado por una bomba mecánica de aceite "Speedivac" que actúa como generadora de pre-vacío y que junto a una difusora de mercurio de dos etapas (a la cual está conectada) trabajan sobre el resto del aparato (enteramente construido de vidrio "Pyrex") a través de una trampa sumergida en aire líquido que protege a las dos bombas de vapores dañinos.

#### b) Sistema de almacenamiento e inyección:

Consistente de cuatro recipientes cilíndricos de aproximadamente 80 cm<sup>3</sup> soldados a la línea de alto vacío a través de llaves para vacío (se utilizó grasa de siliconas especial en todas las conexiones). En estos recipientes se almacenaron los diferentes reactivos, se los purificaba periódicamente y desde ellos se efectuaba la inyección a la celda de reacción. Véase parte (b) de la Fig. 1.

El recipiente donde se guardaba la carbonil borina purificada comunicaba con el sistema de inyección y el resto del aparato a través de válvulas de mercurio tipo Stock ("cut-offs").

Es aconsejable no poner en contacto compuestos volátiles de boro con las grasas de alto vacío.

#### c) Celdas de reacción:

Las diversas celdas de reacción utilizadas fueron de vidrio "pyrex"

cerradas con llaves "o-rings" tipo Delmar de Teflon y están esquematizadas en la Fig. 2.

Las diferentes celdas usadas fueron diseñadas especialmente para estudiar problemas de mezclado de reactivos y la influencia de efectos de superficie sobre la velocidad de reacción. Estos tópicos serán discutidos en detalle en la Sec. 4.

d) Sistema de análisis:

La medición de presión en la línea se realizaba mediante un manómetro tipo **McLeod** calibrado para medir presiones de hasta  $10^{-6}$  torr. (de sustancias diferentes al mercurio).

Los productos de reacción se analizaban y medían en una bomba tipo **Töeppler** cuyos volúmenes fueron previamente calibrados.

En un extremo de la bomba **Töeppler** estaba soldado un tubo de vidrio delgado relleno con alúmina activada para verificar si entre los productos de reacción había hidrógeno, el cual podría provenir, eventualmente, de reacciones secundarias (Véase Sec. 2.9. (iii)).

Dado que el único producto no condensable en aire líquido que aparece en el mecanismo que proponemos es el monóxido de carbono, este gas se medía en la bureta de gases de la bomba **Töeppler** y luego era adsorbido a  $-195^{\circ}\text{C}$  en el tubo delgado antes mencionado, en caso de que se produjera hidrógeno, este gas no condensa a esa temperatura y por lo tanto se lo podía medir en la bureta. Más detalles sobre el procedimiento experimental aparecen descritos en la sec. 3.3.

### 3.1.2.- Baños de baja temperatura:

El comportamiento de los sistemas en estudio fue investigado

a varias temperaturas : 207,3°K; 221,1°K; 245,2°K; 273,2°K y superiores. En los tres primeros casos la temperatura de trabajo fue obtenida preparando baños de cloroformo, piridina y tetracloruro de carbono respectivamente en su punto de fusión dentro de termos convenientemente aislados. Agua en su punto de fusión fue utilizada para obtener el baño a 273,2°K y agua líquida termostatazada para las temperaturas superiores.

Es conveniente aclarar que las tres temperaturas más bajas antes mencionadas, provienen de medidas experimentales realizadas como se indica en la Sec. 3.1.3., pero no coinciden exactamente con los puntos de fusión de las tres sustancias que se informan en las tablas usuales <sup>60</sup>. Esta situación proviene muy probablemente de impurezas contenidas en las drogas y también que las mismas fueron enfriadas con hielo seco directamente. Además como el mismo baño se utilizaba en varios experimentos en días diferentes, los mismos se impurificaban con H<sub>2</sub>O. Así por ejemplo en el caso de la piridina "fresca" (cuya desviación es más notoria: <sup>2</sup> PF tablas = -42°C ; PFijo medido = -52,1°C) enfriada con hielo seco hasta la aparición de fase sólida da un PFijo = -42,5°C pero dejada durante 12 horas en contacto con la atmósfera del laboratorio daba un Punto Fijo = -51°C que luego permanecía razonablemente constante. Como es natural en todos los casos la temperatura medida fue la que se utilizó en todos los cálculos.

### 3.1.3.- Medición de temperaturas.

Las temperaturas de trabajo fueron medidas y controladas mediante termocuplas de cobre-constantan <sup>60</sup>, adosadas a las pare-

des de la celda de reacción, conectadas a un potenciómetro de termocuplas Croydon y con termómetros de tolueno, encontrándose concordancia en ambas medidas.

Una determinación del "perfil" de temperatura en la celda de reacción demostró que la temperatura a diferentes alturas en la celda es prácticamente constante.

Por otra parte, y debido a que al comienzo de la reacción la parte inferior de la celda de reacción (Ver Fig. 2) está sumergida en aire líquido y luego toda la celda se pone en contacto con el baño de punto fijo, se hizo necesario verificar el tiempo que se tarda en alcanzar la temperatura de equilibrio. Así, para el caso más desfavorable, esto es, cuando la reacción se efectuaba a 20°C (tiempos de contacto mínimos) se encontró que eran necesarios aproximadamente 10 seg. para alcanzar la temperatura de equilibrio, además no se observó influencia de este factor sobre la determinación de las constantes de velocidad como se puede comprobar en la Fig. 5. Obviamente si el factor en discusión tuviera alguna influencia las constantes determinadas a más cortos tiempos de contacto serían menores.

Cuando la reacción se realizaba a temperaturas menores que 0°C la influencia de la inercia en alcanzar la temperatura de equilibrio es mucho menos importante aún, dado que los tiempos de contacto (10'- 1 hora) requeridos en estas condiciones son mucho mayores y por lo tanto este factor se minimiza sustancialmente.

### 3.2.0.- Reactivos.

3.2.1.- La carbonil borina fue obtenida siguiendo la técnica

original de Burg y Schlessinger<sup>1</sup> con algunas modificaciones :  
 en lugar de mezclar los reactivos  $BH_3$  y  $CO$  en gran exceso  
 (aprox. 20 atmósferas) en un tubo de acero y llevar a  $90^\circ C$  du-  
 rante 20 minutos, trabajamos en un balón de vidrio Pyrex de 5 li-  
 tros cerrado con una llave sin grasa, a diafragma tipo "Springham",  
 que tenía soldado un pequeño tubo lateral que se podía sumergir  
 en aire líquido.

Aproximadamente 3 milimoles de diborano eran introducidos en  
 dicho tubo y condensados en el tubo lateral con aire líquido; pos-  
 teriormente 1,6 atmósferas de  $CO$  ("Matheson" grado Instrumental)  
 provenientes de un cilindro eran cargados en el balón. El sis-  
 tema se dejaba a temperatura ambiente durante 12 horas para permi-  
 tir un buen mezclado de los reactivos y luego el balón era coloca-  
 do en una estufa a  $90^\circ - 95^\circ C$ . Luego de 1 hora se retiraba el  
 balón y se introducía la mezcla de equilibrio  $BH_3CO$ ,  $BH_3$  y  $CO$   
 así obtenida en la línea de alto vacío. El  $CO$  se bombeaba fue-  
 ra del aparato pasando por un adecuado tren de trampas : la prime-  
 ra a  $-110^\circ C$  para retener cualquier vestigio de humedad, de otra  
 impureza y la segunda y tercera a  $-195^\circ C$  para retener la mezcla  
 $BH_3CO$  y  $BH_3$ . El  $CO$  es un gas permanente. Posteriormente se rea-  
 lizaba una destilación fraccionada a  $-140^\circ C$  para separar el  $BH_3$   
 del  $BH_3CO$  ya que a esa temperatura el  $BH_3$  tiene una presión de  
 vapor de aproximadamente 12 mm de Hg. y el  $BH_3CO$  menor que 1 mm  
 de Hg.

En las condiciones descriptas al principio de esta sección  
 Burg y Schlessinger<sup>1</sup> obtuvieron un 95% de rendimiento de  $BH_3CO$   
 calculado en base a la conversión teórica obtenida a partir de  
 la constante de equilibrio de la reacción (3) que fue determinada

por dichos autores. En nuestro caso el rendimiento obtenido fue del orden de 75% del que se obtendría calculando la conversión teórica en nuestras condiciones (menor presión de CO), sin embargo esta modificación resulta más sencilla y segura desde el punto de vista experimental. Al respecto recordemos que es conveniente no manipular cantidades relativamente grandes de  $B_2H_6$  •  $BH_3CO$  ya que son compuestos bastantes peligrosos especialmente en presencia de oxígeno o humedad.

Es interesante destacar que ultimamente se ha propuesto una nueva técnica<sup>32</sup> para obtener  $BH_3CO$  a partir de boroxina ( $B_3O_3H$ ) que ofrece buenas perspectivas.<sup>3</sup>

Los demás reactivos utilizados fueron obtenidos comercialmente:

- i) Propano - Matheson Grado Instrumental
- ii) Trimetilamina - Fluka Purissimus
- iii) Trietilamina - Fluka Purissimus

### 3.2.1.- Control de Reactivos.

La pureza del  $BH_3CO$  fue controlada por espectroscopía de infrarrojo luego de haber sido fraccionada en la línea de alto vacío. Los espectros obtenidos muestran un buen acuerdo con los datos informados en la bibliografía<sup>16</sup> detectándose como única impureza vestigios de  $B_2H_6$  que no afecta los resultados como se discutirá en el próximo capítulo. El  $BH_3CO$  fue almacenado en un recipiente sumergido constantemente en aire líquido.<sup>3</sup>

El propano proveniente del cilindro fue purificado por destilación fraccionada y almacenada en aire líquido.

El mismo procedimiento fue seguido con la trimetilamina y



trietilamina cuya pureza fue controlada por cromatografía gaseosa en una columna de "Carbowax 1500".

### 3.3.0.- Procedimiento Experimental típico.

En esta sección se describirá una corrida experimental típica para aclarar el método de trabajo utilizado en este estudio.

Los reactivos  $\text{BH CO}$ , la amina correspondiente y el propano se desgasaban <sup>3</sup> cuidadosamente antes y después de ser cargados en la celda de reacción. Este proceso se realizaba desde un volumen muerto de inyección conectado a un manómetro, a la celda de reacción y a la bureta de gases o bomba Töppler. Este volumen muerto de inyección fue previamente calibrado midiendo una dada presión de propano en el mismo y luego midiendo el volumen y la presión de esa masa de gas en la bureta de gases. Dado que ambas partes del aparato se encuentran a igual temperatura se puede determinar el volumen del volumen de inyección mediante una sencilla expresión.

El volumen de la celda de reacción, previamente calibrado del mismo modo, se relaciona con la presión y el volumen del volumen muerto calculándose así la concentración de cada reactivo en la celda de reacción cuya parte inferior está sumergida en aire líquido durante el proceso de carga.

En general y por comodidad experimental el orden en que se cargaban los reactivos era: 1°) amina, 2°) propano, 3°)  $\text{BH CO}$ ; que quedaban colocados en capas separadas (Véase Sec. 4.1.3.) Sin embargo este orden fue cambiado en algunos experimentos comprobándose que este factor no tiene influencia en los resultados. El propano se añade a la mezcla de reactivos con el propósito

de hacer posible la variación de la presión total en la celda de reacción sin modificar la relación de concentraciones de  $\text{BH}_3\text{CO}_3$  y amina.

Una vez cargados todos los reactivos en el reactor, se comenzaba la reacción quitando el termo de aire líquido y colocando rápidamente en su lugar el termo con el baño a la temperatura de trabajo controlándose el tiempo con un cronómetro y la temperatura con las termocuplas y el termómetro de tolueno.

Luego de transcurrido un cierto tiempo, la reacción se "congelaba" sumergiendo nuevamente la parte inferior del reactor en aire líquido. Se bombeaban entonces los gases no condensables a la bureta de gases y se los medía. Luego se cerraba la celda de reacción y se reiniciaba el proceso repitiéndose el mismo hasta que se alcanzaba el 70% de conversión aproximadamente.

Las diversas celdas utilizadas fueron diseñadas como para que la superficie en contacto con aire líquido fuese pequeña y para estudiar problemas relacionados con efectos de superficie y efectividad de mezclado de reactivos en fase gaseosa.

La velocidad de reacción fue seguida midiendo los productos de reacción no condensables en aire líquido, en la bureta de gases en función del tiempo. Se comprobó por análisis cromatográfico sobre "molecular sieves" y adsorción diferencial sobre alúmina a  $-195^\circ\text{C}$  que el único producto de reacción no condensable era el CO. En algunos experimentos a temperaturas superiores a  $25^\circ\text{C}$  se detectaron pequeñas cantidades de hidrógeno (Véase Sec. 7.0).

La presión inicial de carbonil borina nunca fue usada en los cálculos para evitar los errores que surgirían de la pequeña

fracción de diborano presente y de la descomposición de la carbonilborina durante el proceso de carga, que se realizaba a temperatura ambiente. La concentración inicial del reactante fue evaluada a partir de la cantidad de monóxido de carbono acumulada a tiempo "infinito" ya que cada molécula de CO producida representa una de BH CO descompuesta. Esto se conseguía dejando el sistema algunos minutos a temperatura ambiente o utilizando una fórmula que surge de considerar la expresión de velocidad de una reacción unimolecular (esto se puede hacer solo después de demostrarse experimentalmente la validez de dicha expresión). Esta fórmula se obtiene de la siguiente manera:

Si la reacción es unimolecular la expresión de la constante de velocidad a un tiempo  $t_1$  es:

$$\frac{1}{t_1} \ln \frac{P_0}{P_0 - P} = k \quad (1)$$

a un tiempo  $t_2 = 2 t_1$

$$\frac{1}{2 t_1} \ln \frac{P_0}{P_0 - P'} = k \quad (2)$$

Donde  $(P_0 - P)$  representa la presión de CO medida a  $t_1$  y  $(P_0 - P')$  la presión de CO medida a  $t_2 = 2 t_1$

Iguando (1) con (2) resulta

$$\ln \frac{P_0}{P_0 - P} = 1/2 \ln \frac{P_0}{P_0 - P'} \quad (3)$$

luego

$$P_0 = (P_0 - P)^2 / (P_0 - P') \quad (4)$$

Ambos métodos fueron utilizados para medir la concentración inicial de reactivo y además para controlar que los valores obtenidos concordaban con la estimación inicial realizada midiendo la concentración durante el proceso de carga. En los tres casos se encontró un buen acuerdo dentro del error experimental.

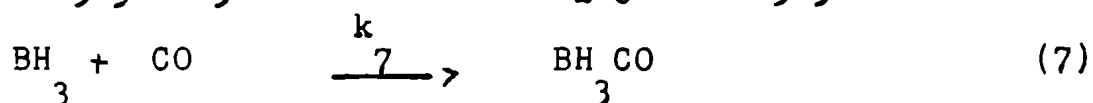
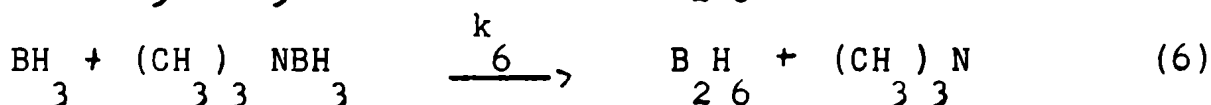
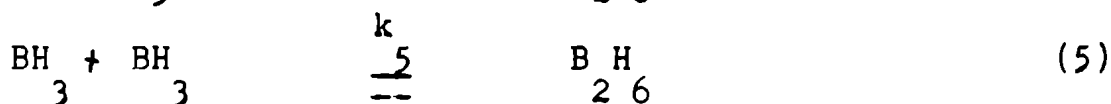
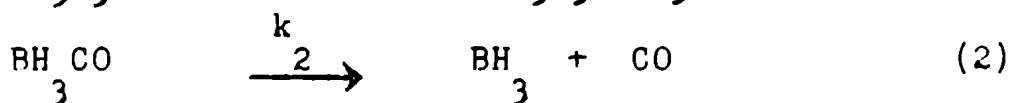
Las cuestiones relacionadas con la efectividad del mezclado en fase gaseosa, reacciones secundarias, efectos de superficie, reacciones en fase condensada y oclusión de CO en el aducto sólido formado, fueron verificadas experimentalmente y serán discutidas en la próxima sección.

Por último en la Tabla 2 se muestra el esquema de cálculo utilizado en cada corrida y la elaboración de los datos. Las expresiones matemáticas utilizadas se describen en la próxima sección.

Sec. 4.0.- SISTEMA  $\text{BH}_3\text{CO} + (\text{CH}_3)_3\text{N}$ .

4.1.- Mecanismo y expresiones utilizadas.

El sistema en estudio puede ser representado por los siguientes pasos elementales:



El conjunto de reacciones enunciado representa, prácticamente, todas las reacciones posibles en este sistema; de ellas solamente las tres primeras son importantes en las condiciones de trabajo ya que los experimentos fueron llevados a cabo con exceso de amina presente. Esto hace que la probabilidad de que las reacciones (4), (5), (6) y (7) ocurran sea muy pequeña dado que todo  $\text{BH}_3$  que se produzca por la reacción (2) es eliminado por vía de la reacción (3).

Por otra parte aunque las reacciones (5) y (6) fueran operativas en alguna magnitud esto no tendría influencia en los resultados ya que el  $\text{BH}_2\text{CH}_3$  formado reacciona inmediatamente con  $\text{CO}$

la amina dando el aducto trimetilaminoborano  $(CH_3)_3NBH_3$  que aparece como un sólido blanco en forma de finas agujas, en la celda de reacción.

Además la reacción (4) tiene por lo menos 5,4 kcal/mol de energía de activación (Véase Sec. 8.4).

Por todo esto es plausible suponer que la reacción (3) es más rápida que cualquier otra reacción de  $BH_3$  en el sistema y por lo tanto considerando las tres primeras reacciones solamente, la expresión cinética de velocidad que surge es:

$$d(CO)/dt = k_1 (BH_3 CO)_3 (Me_3N) + k_2 (BH_3 CO)_3 \quad (8)$$

Definiendo una  $k'$  tal que:

$$k' = k_1 (Me_3N) + k_2 \quad (9)$$

resulta:

$$d(CO)/dt = -d(BH_3 CO)_3/dt = k' (BH_3 CO)_3 \quad (10)$$

que integrada dá

$$\ln \frac{(BH_3 CO)_3 \text{ inicial}}{(BH_3 CO)_3 t} = k' t \quad (11)$$

Por lo tanto los resultados experimentales pueden ser tratados de la siguiente manera:

a) la concentración (o presión) de CO producida en el tiempo de reacción  $t$  se mide en la bureta de gases calibrada.

La concentración de CO así obtenida es igual a la disminución de la concentración de  $BH_3 CO_3$  en el tiempo  $t$ .

La concentración inicial de  $BH_3 CO_3$  se calcula a partir de la

concentración total de CO obtenida en un tiempo "infinito". Esto, prácticamente, involucra la sumatoria de todas las concentraciones de CO obtenidas hasta que el sistema colocado durante algunos minutos a temperatura ambiente no desprenda más CO. Alternativa o conjuntamente (con propósito de control) se puede utilizar la fórmula (4) de la Sec. 3.3.0.

b) Haciendo un gráfico de  $\ln \frac{(BH\ CO)_3\ \text{inic.}}{(BH\ CO)_3\ t}$  en función de t se

obtiene una recta cuya pendiente es  $k'$ . Alternativamente se pueden calcular constantes de velocidad punto a punto en una misma corrida y luego obtener una  $k'$  promedio ( $\bar{k}'$ ). Véase Fig. 3 y Tabla 2.

c) Para comprobar el mecanismo propuesto y determinar el orden de la reacción se procede a cambiar la concentración de amina en sucesivos experimentos, manteniendo la presión total constante mediante el agregado de cantidades adecuadas de propano, y luego haciendo el gráfico de  $k'$  en función de la concentración de amina (Ver Fig. 4), resulta una recta cuya pendiente representa la constante específica de velocidad  $k_1$  de la reacción bimolecular (1) y la ordenada el origen representa la constante específica de velocidad  $k_2$  de la reacción unimolecular (2) como surge de las ecuaciones (8) y (9).

De lo dicho se ve que en esta forma sencilla se puede decidir cual es el mecanismo efectivo de reacción y en caso de que hubiera competencia entre las reacciones (1) y (2) este procedimiento brinda la posibilidad de evaluar  $k_1$  y  $k_2$ .

Se ha encontrado que una manera adecuada de expresar los re-

sultados consiste en calcular los cocientes  $k'/(Me N)_3$  como se muestran en las Tablas 3 y 4 para las diferentes temperaturas a las que se estudió el sistema.

Los valores informados en dichas tablas son un promedio de 4 a 5 determinaciones calculadas en un mismo experimento para intervalos consecutivos de tiempo a partir de la ecuación:

$$k' = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \ln \frac{(BH CO)_3 t_1}{(CO)_3 t_2} \quad (12)$$

donde  $(BH CO)_3 t_1$  se obtiene a partir del CO producido desde  $t_1$  a  $t_\infty$ . La ecuación (12) es análoga a las ecuaciones (1) y (2) de la Sec. 3.3.0.

Los valores de  $k'$  así obtenidos se dividen por la concentración promedio de  $(CH)_3 N$  en el intervalo  $t_1 - t_2$ . Esta concentración se obtiene a partir de la concentración inicial de amina y se **corrige por** las pequeñas cantidades de diborano presente y la cantidad de CO producida en el intervalo  $t_0 - t_1$ .

#### 4.2.- Ensayos Previos.

Se realizaron varios ensayos previos semicuantitativos para determinar el rango de temperatura en el cual el sistema podía ser estudiado con comodidad y para verificar la corrección de las hipótesis previas de la Sec. 2.9.

Se comprobó entonces que la máxima temperatura a la cual se podía obtener una adecuada precisión en la medida de la velocidad de reacción era 0°C quedando fijado el otro extremo del rango por la mínima presión de vapor de la  $Me N_3$  a la que era ra-



zorable trabajar (10 - 12 torr); es decir aproximadamente  $-65^{\circ}$  a  $-75^{\circ}\text{C}$ .

De estos primeros ensayos se llegó a la conclusión, por medio de análisis cromatográfico, de que el único producto gaseoso no condensable en aire líquido era el CO tal como se esperaba y que además el  $\text{B H}_{26}$  presente como impureza en el  $\text{B H}_{31}\text{CO}$  no influía en los resultados ya que reacciona mucho más rápidamente con la  $\text{Me N}_3$  presente que el  $\text{B H}_{31}\text{CO}$ .

Por otra parte se podía estimar la proporción de  $\text{B H}_{26}$  presente de la siguiente manera:

Durante el proceso de carga se podía medir la concentración de la mezcla  $\text{B H}_{31}\text{CO} + \text{B H}_{26}$  como se indicó en la Sec. 3.3.0. Restando de esta cantidad la concentración de CO a tiempo "infinito" que representa la cantidad de  $\text{B H}_{31}\text{CO}$  original se obtiene la conc. inicial de  $\text{B H}_{26}$ .

Es importante destacar que la proporción de  $\text{B H}_{26}$  en los primeros ensayos fue relativamente alta (aprox. 20%), pero luego decrecía hasta valores nulos dentro del error experimental.

La explicación de este hecho es que el  $\text{B H}_{26}$  tiene una presión de vapor mayor que el  $\text{B H}_{31}\text{CO}$  a bajas temperaturas, por lo tanto como el proceso de carga se realizaba dejando expandir la mezcla que estaba condensada a  $-195^{\circ}\text{C}$ , cada proceso de carga era, en realidad, una destilación que purificaba el  $\text{B H}_{31}\text{CO}$  del recipiente de almacenamiento.

Por esta razón las determinaciones cuantitativas se realizaron con  $\text{B H}_{31}\text{CO}$  puro dentro del error experimental.

Otra observación previa, bastante común en los trabajos de

descomposición térmica, fue que a igualdad de condiciones la velocidad de reacción no era inicialmente reproducible sino que disminuía a cada corrida hasta llegar finalmente a un valor constante (por ej. a 0°C y con  $16 \cdot 10^{-7}$  moles/cc de amina el valor de  $k'/(Me N)$  resultó, en las primeras mediciones con la celda fresca, de aproximadamente 22 cc/mol seg pero luego de 7 u 8 experimentos el valor alcanzado en forma reproducible fue de 10,3 cc/mol seg).

Este hecho es atribuible a que las paredes internas de vidrio "frescas" del reactor tienen sitios activos en los cuales se producen reacciones heterogéneas, a medida que se realizan los sucesivos experimentos dichos sitios activos se van ocluyendo.

No obstante, se observó que si las paredes internas de la celda de reacción eran recubiertas con una delgada capa de parafina, que ocluye los sitios activos y que al mismo tiempo es inerte químicamente, entonces una buena reproducibilidad se alcanzaba rápidamente. Este fue el procedimiento utilizado en definitiva con las diversas celdas empleadas.

Por otra parte, una vez que se ha comenzado la serie de experimentos es fundamental no dejar entrar aire o vestigios de humedad a la celda de reacción; precaución esta que fue cuidadosamente observada a lo largo de todo el trabajo.

Concluyendo, se puede afirmar que las experiencias cuantitativas de este estudio se realizaron con drogas prácticamente puras y en adecuadas condiciones de reproducibilidad, a la vez que los resultados previos indicaban la corrección de las hipótesis formuladas.

#### 4.3.- Cuestiones acerca del mezclado de reactivos en fase gaseosa.

El problema del mezclado incompleto de los reactivos puede surgir de la diferente velocidad de evaporación de los mismos al comienzo de la reacción. Esta situación produciría serios errores en el cálculo de la constante de velocidad si el tiempo de mezclado fuera del mismo orden que el tiempo de contacto y si este fuera el caso, la velocidad estaría controlada, en alguna medida por difusión. En consecuencia, esta posibilidad fue verificada encontrándose que este problema no existía, por lo menos dentro del error experimental, como se puede comprobar en las siguientes observaciones:

a) las constantes de velocidad son independientes de los tiempos de contacto. Dentro de un mismo experimento el intervalo  $(t_1 - t_2)$  de la fórmula 12, se puede variar en un amplio rango, observándose que las constantes de velocidad así calculadas muestran una buena reproducibilidad. Esto se puede ver en la Fig. 5.

De existir problemas difusionales, aumentando el tiempo de contacto, se observaría un incremento de la constante de velocidad.

b) Los experimentos marcados con un asterisco en las Tablas 3 y 4 fueron realizados en una celda de reacción esférica (Ver Fig. 2), los restantes fueron llevados a cabo en reactores cilíndricos que aumentarían los problemas de mezclado.

Sin embargo, y como se desprende del examen de dichas tablas las constantes de velocidad son independientes de la forma de la celda de reacción.

c) Los valores de la constante de velocidad no dependen de la distribución inicial de los reactivos en el reactor. La determinación inicial (es decir entre  $t_0$  y  $t_1$ ) se realizaba con los reactivos

inicialmente separados en capas en la fase condensada, con el consiguiente aumento de probabilidad de que se produzca evaporación selectiva. Pero las determinaciones subsiguientes se realizaban con los reactivos inicialmente mezclados en la fase condensada (Véase Sec. 3.3.)

Se verificó que los resultados no eran sensibles a la distribución inicial.

d) Otra prueba directa de que la velocidad de reacción no es afectada por problemas de difusión se puede obtener a partir de los valores obtenidos en los experimentos marcados (d); (e) y (f) en la Tabla 3. Estas corridas fueron hechas con diferentes presiones de propano (y por lo tanto a diferentes presiones totales) sin que se observe diferencia en los valores de la constante de velocidad dentro del error experimental. Obviamente, de existir evaporación selectiva las constantes de velocidad variarían sensiblemente con la cantidad de propano ya que este formaría un "tapón" intermedio entre los dos reactivos.

e) Por último, si se lleva a cabo la resolución de las ecuaciones de transporte de masa a las temperaturas más bajas y en las condiciones de contorno más desfavorables (los tres reactivos en capas separadas) considerando que hay reacción química se puede concluir que:

- i) el gradiente que surge de la reacción química es despreciable y que
- ii) se alcanza una distribución homogénea en un tiempo mucho más corto que los tiempos de contacto (aprox. 10 seg. y 500 seg. respectivamente).

La influencia combinada de (i) e (ii) en las condiciones

descriptas anteriormente no afectarían a los valores de  $k'$  en más de un 4 a 5%.

#### 4.4.- Reacciones secundarias.

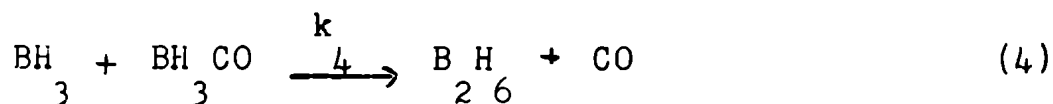
La posibilidad de reacciones secundarias que afectarían el mecanismo propuesto y que provinieran del mismo sistema o de impurezas se puede excluir en base a los siguientes hechos:

a) las corridas indicadas con (a), (b) y (c) en la Tabla 2 fueron realizadas sin cambiar el propano y la amina del experimento anterior, siendo solamente agregado  $\text{BH CO}$  en la celda de reacción.

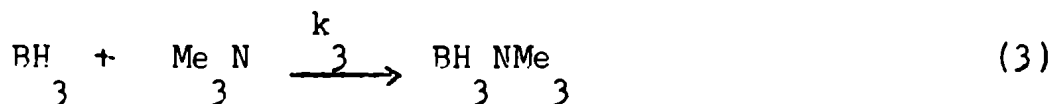
En estos casos se puede ver que la constancia de los valores de  $k' / (\text{Me N})$  muestra que no hay complicaciones provenientes de impurezas en los reactivos.

b) Los valores de  $k' / (\text{Me N})$  no son sensibles a la conversión (Véase Fig. 6). Es fácil ver que de haber reacciones secundarias su importancia relativa aumentaría a medida que la conversión crece

c) los valores de la constante de velocidad presentados en la Tabla 3 para las tres temperaturas más bajas son independientes de la concentración de amina y de carbonil borina de lo cual se sigue que no hay reacciones secundarias sobre el  $\text{BH CO}$ . Más aún, la estimación existente de la velocidad de la reacción



muestra que esta reacción es bastante más lenta que la reacción



d) un experimento realizado en ausencia de amina, es decir  $\text{BH}_3\text{CO}$  en presencia de propano no producía  $\text{CO}$  después de 15 minutos a

245°K. Por lo tanto en el mecanismo propuesto no hay complicaciones provenientes de la descomposición térmica del  $\text{BH}_3\text{CO}$  solo, que conduciría a ciertas ambigüedades como señaláramos en las Sec. 2.2, 2.3 y 2.4.

e) la eventual formación de diborano en el sistema, por reacciones secundarias sobre el aducto sólido, no alteraría los resultados dado que el diborano reaccionaría en forma instantánea con la amina en las condiciones empleadas.

#### 4.5.- Efectos de Superficie.

A temperaturas menores que 273,2°K se obtuvieron resultados reproducibles con facilidad siempre y cuando el aducto sólido formado en la reacción fuera mantenido en el reactor. Este requisito se cumplía si la celda de reacción no era evacuada más allá de 0,1 torr. entre dos corridas sucesivas.

Los experimentos (a), (b) y (c) de la tabla 3 muestran que las constantes de velocidad no son afectadas por las crecientes cantidades de aducto sólido presente (y por lo tanto del aumento de la relación superficie/volumen).

Sin embargo, a 273,2°K los problemas de superficie se tornan más importantes aunque se obtiene una buena reproducibilidad si las paredes internas del reactor se recubren con una delgada capa de parafina como ya se señalara anteriormente.

#### 4.6.- Reacciones en fase condensada y oclusión de monóxido de carbono.

Estos factores fueron verificados experimentalmente de la siguiente manera:

Los valores de  $k'$  obtenidos aplicando la ecuación (12) no varían en función de los tiempos de contacto ( $t_2 - t_1$ ) (Ver Fig. 5); además cuando todo el monóxido de carbono era bombeado fuera del reactor al finalizar una medida, el sistema no liberaba CO adicional si la celda de reacción era sumergida en un baño a 195°K durante unos minutos, comprobándose de esta manera que no había CO ocluido así como tampoco se producían en apreciable medida reacciones en fase condensada.

Sec. 5.0.- RESULTADOS Y DISCUSION DEL SISTEMA  $\text{BH CO} + \text{Me N}$ .

---

5.1.- Orden y mecanismo de reacción.

Si se representan los valores de  $k'$  en función de la concentración de  $\text{Me N}$  a una dada temperatura (Fig. 4) se pueden obtener los valores de  $k_1$  y  $k_2$  de la pendiente y la ordenada al origen, respectivamente.

Los gráficos así obtenidos a las tres temperaturas mas bajas muestran que la ordenada al origen es nula dentro del error experimental.

Esta observación es equivalente a los resultados de la tabla 3 v.g. que los valores de  $k'/(Me N)$  son independientes de la concentración de amina.

El hecho de que la ordenada al origen sea nula indica que a 207,3; 221,1 y 245,2°K la reacción de descomposición unimolecular (2) de la Sec. 4.1. no contribuye en forma apreciable a la formación de monóxido de carbono. Por lo tanto se puede concluir que el sistema de reacción obedece a la siguiente expresión cinética:

$$d(\text{CO})/dt = k_1(\text{RH CO})_3 (\text{Me N})_3 \quad (1)$$

donde

$$k_1 = k'/(Me N)_3 \quad (2)$$

puede ser identificada con  $k_1$  de la Sec. 4.1., es decir la constante de velocidad bimolecular.

Sin embargo a 273,2°K los valores de  $k'/(Me N)$  (Tabla 4)



muestran una fuerte dependencia con la concentración de amina cuando esta es inferior a  $4 \cdot 10^{-7}$  mol/c.c. aproximadamente.

Esta observación se puede relacionar con la producción de CO por un mecanismo de primer orden es decir por las reacciones (2) y (3) de la Sec. 4.1. Además, la gran sensibilidad de la velocidad de reacción con respecto al tratamiento de la pared del reactor que se advierte a  $273,2^\circ\text{K}$  puede ser explicada si la reacción (2) sea heterogénea en una superficie limpia.

Por otra parte el gráfico de  $k'$  en función de la concentración de Me N a  $273,2^\circ\text{K}$ , aunque muy disperso a bajas concentraciones de amina muestra una ordenada al origen finita que discutiremos posteriormente.

De todo esto se puede concluir que es altamente probable que a  $0^\circ\text{C}$  exista una competencia de las reacciones (1) y (2) de la Sec. 4.1 a diferencia de lo que ocurre a temperaturas más bajas.

El comportamiento del sistema en estudio puede ser descrito por la ecuación:

$$d(\text{CO})/dt = k_1 (\text{BH}_3 \text{CO}) (\text{Me N}) + k_2 (\text{BH}_3 \text{CO}) \quad (3)$$

solo si la reacción (3) de la Sec. 4.1 es mucho más rápida que cualquier otra reacción de  $\text{BH}_3$  en el sistema, suposición esta que se ve apoyada por el hecho de que la concentración de Me N es alta así como también por los altos valores encontrados <sup>33,34</sup> para las constantes de velocidad de reacciones similares a la reacción (3) de la Sec. 4.1. Todo esto ya fue discutido en dicha sección.

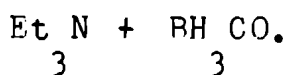
## 5.2.- Parámetros obtenidos. Estado activado.

Haciendo un tratamiento de cuadrados mínimos para el gráfico de  $k'$  en función de la concentración de amina a 273,2°K se obtienen los siguientes valores:

$$k_1 = 1003 \pm 74 \text{ c.c./mol. seg.}$$

$$k_2 = (4.01 \pm 1,65) \cdot 10^{-4} \text{ seg}^{-1} \quad \text{a una presión total de aproximadamente 280 torr.}$$

Dado que la contribución de la reacción unimolecular al mecanismo, a 273,2°K, es pequeña el valor de  $k_2$  no puede ser determinado con suficiente precisión pero su orden de magnitud está de acuerdo con los valores más precisos obtenidos con el sistema



Es por esta razón que postergaremos hasta el próximo capítulo la discusión del valor de  $k_2$ , el cual debe ser independiente de cual sea la amina presente.

Por otra parte los valores de  $k_1$  a las diferentes temperaturas se han colocado en un gráfico de Arrhenius (Fig. 7) que se construye a partir de la conocida ecuación:

$$k = A e^{-F/RT} \quad (4)$$

de donde

$$\ln k = \ln A - F/RT \quad (5)$$

donde  $k$  es la constante de velocidad de la reacción en estudio;  $A$  se denomina factor de frecuencia o preexponencial y representa la frecuencia total de encuentros entre dos moléculas reactivas

y está ligado con el cambio de entropía de activación  $\Delta S^\ddagger$ ; E representa la energía de activación de la reacción y R y T tienen sus significados usuales.

Por consiguiente de la Fig. 7 se obtienen los siguientes valores:

$$E_a = 8,6 \pm 0,3 \text{ kcal/mol} \quad (\text{energía de activación de la reacción (1) de la Sec. 4.1})$$

$$A_1 = 10^{9,82 \pm 0,27} \text{ c.c./mol.seg.}$$

A partir del valor de  $A_1$  obtenido y sabiendo que

$$A = \frac{bT}{h} e^{\Delta S^\ddagger / R} \quad (6)$$

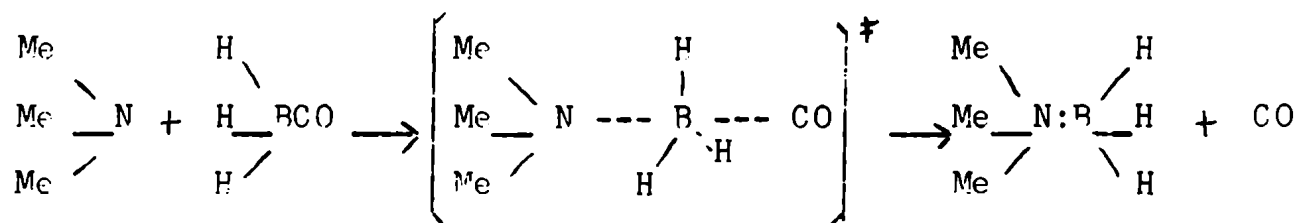
donde b es la constante de Boltzman y h es la constante de Planck, se puede obtener la entropía de activación de la reacción en estudio:

$$\Delta S_1^\ddagger = -13,25 \text{ cal/}^\circ\text{K.mol} \quad \text{a } 250^\circ\text{K}$$

vale decir que esta entropía está calculada a una temperatura media del intervalo estudiado; es factible hacer correcciones en este sentido pero ellas están dentro del error experimental.

Este valor representa la diferencia de entropía entre el "estado activado" y los reactantes todos en sus estados standard a una dada temperatura.

Los datos obtenidos hacen plausible postular que la reacción bimolecular en estudio ocurre según un mecanismo de sustitución nucleofílica de segundo orden ( $SN_2$ ). Esto involucra una inversión sobre el átomo de boro central, entonces la reacción puede ser representada por el siguiente esquema:

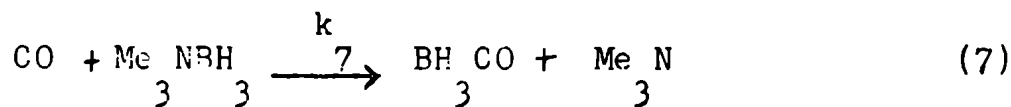


donde los tres átomos de hidrógeno están dispuestos en forma casi planar en el "complejo activado". El valor obtenido para el factor preexponencial  $A$ , está en buen acuerdo con lo que predice la teoría de velocidades absolutas<sup>35</sup> para reacciones de esta complejidad.

Es interesante observar que este sistema constituye uno de los primeros ejemplos de reacción  $\text{S}_{\text{N}}2$  estudiado cinéticamente en fase gaseosa.

### 5.3.- Estimación de los parámetros de la reacción inversa.

A partir de los valores obtenidos para la reacción (1) de la Sec. 4.1 y de los valores de los cambios de entropía y entalpía asociados a esta reacción<sup>3,4</sup>, es posible obtener los parámetros cinéticos, en fase gaseosa, de la reacción

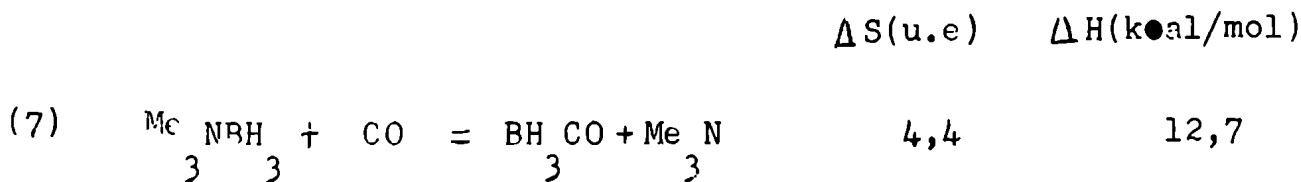


mediante el siguiente cálculo:

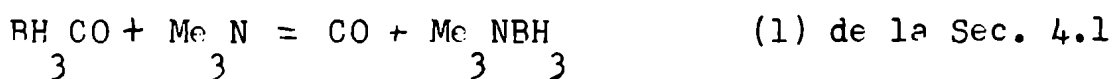
Dados los valores<sup>3,4</sup> de  $\Delta H$  y de  $\Delta S$  a  $273^\circ\text{K}$  para las reacciones (8) y (9)

		$\Delta S(\text{u.e})$	$\Delta H(\text{kcal/mol})$
(8)	$  \begin{array}{c} \text{Me} \\ \diagdown \\ \text{NBH} \\ \diagup \\ \text{3} \end{array} = \frac{1}{2} \begin{array}{c} \text{B} \\ \diagdown \\ \text{H} \\ \diagup \\ \text{2} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{6} \\ \diagdown \\ \text{3} \end{array} + \begin{array}{c} \text{Me} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{3} \end{array}  $	20,7	17,3
(9)	$  \text{CO} + \frac{1}{2} \begin{array}{c} \text{B} \\ \diagdown \\ \text{H} \\ \diagup \\ \text{2} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{6} \\ \diagdown \\ \text{3} \end{array} = \begin{array}{c} \text{BH} \\ \diagdown \\ \text{CO} \\ \diagup \\ \text{3} \end{array}  $	- 16,3	- 4,6

sumando (8) y (9) obtenemos el  $\Delta H$  total y  $\Delta S$  total correspondiente a la reacción (7)



Ahora, la energía de activación de la reacción directa (7), que es lo que estamos estimando se obtiene sumando el  $\Delta H$  total mas la energía de activación de la reacción inversa:



es decir el valor  $E_a^\ddagger$  obtenido anteriormente. Un procedimiento análogo se puede utilizar para calcular  $\Delta S_a^\ddagger$  y de este valor se puede calcular  $A_7$  como se indicó anteriormente.

Así obtenemos

$$E_a^\ddagger = \Delta H_{\text{total}} + E_a^\ddagger = 12,7 + 8,6 = 21,3 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S_a^\ddagger = \Delta S_{\text{total}} + \Delta S_1^\ddagger = 4,4 - 13,25 = -8,85 \text{ u.e.}$$

Finalmente la expresión cinética de la reacción (7) es:

$$\log k_7 = 10,83 - (21.300/2,3 RT)$$

Es conveniente notar que los parámetros de la reacción (1) fueron obtenidos a 250°K (Véase Sec. 5.2) y los hemos combinado con los datos<sup>3,4</sup> a 273°K, sin embargo hacer la corrección necesaria no tiene mucha importancia pues está dentro del error experimental.

#### 5.4.- Discusión de los Valores obtenidos.

Resulta difícil comparar nuestros valores con los datos de

sistemas similares ya que no se encuentran en la bibliografía ejemplos de reacciones de sustitución nucleofílica en fase gaseosa estudiadas cinéticamente.

Sin embargo, podemos mencionar un conjunto de trabajos en los que se estudian reacciones de desplazamiento sobre átomos de boro <sup>22 a 28</sup>, pero dichos trabajos se realizaron en fase líquida y además solamente se consideraba el intercambio de grupos  $\text{BF}_3$  y  $\text{BCl}_3$ ; no el  $\text{BH}_3$ .

Las energías de activación informadas para estos sistemas varían desde 1,8 hasta 13,2 kcal/mol (relacionadas con uniones más débiles que la boro-carbono o boro-nitrógeno) y factores preexponenciales que van desde  $10^{5,9}$  hasta  $10^{15,9}$  cc/mol.seg.

El hecho de que nuestros valores caigan en estos intervalos debe ser considerado fortuito ya que, como hemos señalado, las condiciones experimentales son muy diferentes, no obstante tanto la energía de activación como el factor de frecuencia obtenido para las reacciones (1) y (7) resultan razonables para este tipo de reacciones <sup>35</sup>.

Es interesante notar que las diferencias antes mencionadas surgen de que al intercambiar átomos de halógeno por átomos de hidrógeno en el  $\text{BF}_3$  o en el  $\text{BCl}_3$  aparecen dos efectos nuevos sobre las energías de activación (además del cambio en la energía de unión) a saber a) energías de repulsión más altas entre los reactantes y b) cambios en las energías de reordenamiento del átomo de boro para alcanzar la configuración de "complejo activado" Las posibilidades futuras que ofrece este tipo de sistemas serán discutidos en la Sec. 9.

Sec. 6.0.- SISTEMA  $\text{BH CO} + (\text{C H}) \text{ N}$ .  
3 2 5 3

En base a los resultados obtenidos con el sistema  $(\text{CH}) \text{ N} + \text{BH CO}$  que indican por un lado que el mecanismo de mayor importancia relativa es la reacción bimolecular, al tiempo que se observan ciertos indicios de reacción unimolecular a  $273,2^\circ\text{K}$  y teniendo en cuenta que para obtener datos de energías de unión (Ver Sec. 2.9) es necesario medir la descomposición unimolecular, el criterio que se ha utilizado para seleccionar la amina que se utilizaría en la segunda parte de este estudio fué: un aumento del volumen del radical alquilo que tiende a disminuir la posibilidad de reacción bimolecular (esto es aumentar la energía de activación de dicha reacción y/o factor A), teniendo en cuenta, al mismo tiempo el pequeño aumento de basicidad (referido al protón) de la  $\text{Et N}$  con respecto a la  $\text{Me N}$ , es decir una situación de compromiso, recordando también que la nueva amina que se utilizara debería tener una presión de vapor a las temperaturas de trabajo que brindara una razonable garantía de que la reacción ocurriera en fase gaseosa.

De lo anterior se ve que la elección no ofrece grandes posibilidades y prácticamente la única amina alifática que reúne estas condiciones es la trietilamina.

Afortunadamente, los resultados obtenidos con esta sustancia demuestran que es un muy adecuado "captor" de  $\text{BH}$  y por lo tanto se han podido evaluar los parámetros de la descomposición unimolecular del  $\text{BH CO}$ .

Es conveniente, antes de pasar a los resultados obtenidos con este sistema, realizar una breve discusión de las teorías de reacciones unimoleculares:

### 6.1.- Teoría de reacciones unimoleculares.

Dado que un choque involucra por lo menos dos moléculas, parecería que una reacción unimolecular ocurre sin colisiones, tal vez como una ruptura espontánea de la molécula.

Sea la probabilidad de tal reacción espontánea en el tiempo  $dt$  igual a  $kdt$  donde  $k$  es una constante característica de la molécula y de la temperatura.

Para un número  $n$  grande de moléculas reactivas la fracción de todas ellas que reaccionan en el tiempo  $dt$  se puede hacer igual a la probabilidad  $kdt$  y considerando que  $-dn$  es el número de las que reaccionan se tiene:

$$-dn/n = kdt \quad (1)$$

o lo que es equivalente

$$-dn/dt = kn \quad (2)$$

Dividiendo ambos miembros por el volumen obtenemos

$$-dc/dt = kc \quad (3)$$

donde  $c$  es la concentración. La expresión (3) es la familiar ecuación de primer orden con constante específica de velocidad  $k$ . Esta expresión indica que una reacción unimolecular debe ser de primer orden y que la constante de velocidad puede ser interpretada como la probabilidad de reacción por unidad de tiempo.

Las desintegraciones radioactivas simples siguen esta ley pero las constantes de velocidad son independientes de la tem-



peratura.

Por otra parte en las reacciones químicas que se suponen unimoleculares la temperatura es un parámetro importante, y la constante de velocidad sigue, en este caso, una expresión exponencial de Arrhenius (Ver Sec. 5.1.). La diferencia es que en las reacciones químicas unimoleculares se debe suministrar energía para activar la molécula reactante mientras que en una desintegración nuclear la energía está disponible en los núcleos.

La manera en la cual las moléculas llegaban a un estado activado fue durante un tiempo motivo de discusión, ya que se excluía la activación por choque porque se pensaba que la reacción en tal caso debería ser bimolecular y de segundo orden mas que unimolecular y de primer orden.

Sin embargo la teoría de Lindemann-Hinshelwood mostró como se puede proponer un mecanismo que dé cuenta de los resultados observados <sup>36,37</sup>.

Seg. la reacción estequiométrica



Supongamos que el mecanismo sea

1) Activación por choque



donde  $A'$  es una molécula activada, es decir, con suficiente energía para la reacción,  $k_1$  es la constante de velocidad de la reacción bimolecular (5)

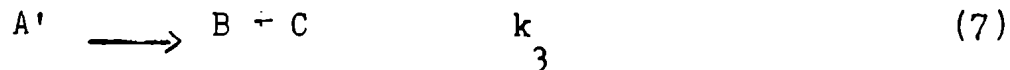
2) Desactivación por choque



Esta es la reacción inversa al proceso de activación (5) y se

supone que ocurre en la primera colisión de  $A'$  después que se formó, si es que no se hubiera descompuesto en el interin;  $k_2$  es mucho mayor que  $k_1$  ya que el proceso de activación está limitado por requerimientos de energía

### 3) Reacción espontánea



Esta es la "verdadera" reacción unimolecular en el mismo sentido que la desintegración radioactiva y  $k_3$  es una constante de primer orden.

Sobre la base de este mecanismo se obtienen las siguientes expresiones para las velocidades de formación de  $A'$  y B:

$$d(A')/dt = k_1(A)^2 - k_2(A)(A') - k_3(A') \quad (8)$$

$$d(B)/dt = k_3(A') \quad (9)$$

Estas ecuaciones son difíciles de resolver, pero una buena simplificación consiste en suponer que existe un estado estacionario, vale decir un estado en que la acumulación de  $A'$  (o sea  $dA'/dt$ ) es despreciable con respecto a las velocidades de formación y desaparición de  $A'$ ; entonces podemos escribir:

$$d(A')/dt = 0 \quad (10)$$

A partir de (8) se obtiene:

$$k_1(A)^2 = (k_2(A) + k_3)(A') \quad (11)$$

de la cual se sigue

$$(A') = k_1(A)^2 / (k_2(A) + k_3)$$

que reemplazada en (9) da:

$$d(B)/dt = k_3 k_1(A)^2 / (k_2(A) + k_3) \quad (12)$$

La ecuación (12) muestra que la velocidad no obedece a una expresión ni de primer orden ni de segundo orden con respecto a A, sin embargo existen dos situaciones límites donde esto se cumple:

i) a altas presiones donde (A) es tan grande que  $k_2(A) \gg k_3$  y entonces la ecuación (12) se transforma en

$$d(B)/dt = \frac{k_3 k_1 (A)}{k_2} \quad (13)$$

y por lo tanto la velocidad es de primer orden, a pesar de que la activación y la desactivación son procesos bimoleculares y

ii) a bajas presiones donde (A) es tan pequeño que  $k_2(A) \ll k_3$ , entonces la ecuación (12) se transforma en

$$d(B)/dt = k_1 (A)^2 \quad (14)$$

y por lo tanto la velocidad es de segundo orden.

Como es sabido, en un mecanismo complejo la velocidad está fijada por el paso más lento, por consiguiente se ve que a altas presiones el proceso unimolecular es el que fija la velocidad global mientras que a bajas presiones lo propio ocurre con el proceso bimolecular de activación:

El mecanismo propuesto puede generalizarse para dar cuenta del hecho de que en la activación y desactivación pueden participar otras especies diferentes de A y esto es lo que hacemos al discutir nuestro sistema en particular.

Es importante notar que, si bien esta teoría es cualitativamente correcta adolece de ciertas omisiones como son no considerar que las moléculas activadas tienen diferentes energías por encima de la crítica (energía de activación), que las moléculas

energizadas tienen que redistribuir internamente la energía para alcanzar la configuración de "Complejo activado" etc.

Es por esto que se han desarrollado mas modernas teorías de reacciones unimoleculares que contienen mayores refinamientos. Estas teorías más elaboradas son en su mayoría difíciles de comprobar ya que requieren datos experimentales de muy alta precisión. El desarrollo de las mismas están fuera del alcance de esta somera introducción pero es útil mencionar que se encuentran tratadas en detalle en los libros de S.W.Benson<sup>38</sup>, A.F. Trotman-Dickenson<sup>39</sup> y N.B.Slater<sup>40</sup>, así como también en el trabajo de Spidler y Wojciechowski<sup>41</sup>.

## Sec. 7.0.- EXPERIMENTAL.

La técnica experimental y el aparato utilizado en el estudio del sistema  $(C H ) N + B H C O$  fueron esencialmente los mismos que los empleados en el sistema anterior (Ver Cap. 3 y siguientes).

Podemos añadir que la pureza de la trietilamina "Fluka Purissimus" utilizada fue controlada cromatográficamente.

Se encontró que el monóxido de Carbono era prácticamente el único producto de reacción no condensable en aire líquido, aunque en algunos experimentos se detectaron cantidades muy pequeñas de hidrógeno particularmente en las corridas realizadas a temperaturas mayores que 25°C. En estos casos se efectuaron correcciones adecuadas. Todos los experimentos fueron llevados a cabo en celdas de reacción cuyas paredes internas estaban recubiertas por una delgada capa de parafina, para minimizar los efectos de superficie. Esto se realizaba disolviendo parafina en éter, mojado las paredes internas del reactor con esta solución y luego dejando evaporar el solvente lentamente a temperatura ambiente.

Se realizaron algunos ensayos previos tal como se describió anteriormente comprobándose que las hipótesis presentadas en la Sec. 6.0 eran correctas ya que la reacción ocurre según un mecanismo unimolecular.

### 7.1.- Resultados.

Se había demostrado en las secciones anteriores que el mecanismo para la descomposición térmica de la carbonil borina a pre-

si3n total constante en presencia de un agente "captor" (trietilamina en este caso) puede ser representada por:

$$\text{BH CO} = \text{BH} + \text{CO} \quad k_1 \quad (1)$$

$$\text{BH + Et N} = \text{Et NBH} \quad k_2 \quad (2)$$

$$\text{BH CO + Et N} = \text{Et NBH} + \text{CO} \quad k_3 \quad (3)$$

y que la velocidad de descomposici3n puede ser seguida por la aparici3n de CO en funci3n del tiempo. Algunos experimentos t3picos a 0°C, a diferentes presiones totales y diferentes concentraciones de Et N se muestran en la Fig. 8 que representa  $\ln \frac{a}{a-x}$  en funci3n del tiempo donde  $a$  es la concentraci3n inicial de BH CO y  $x$  es la concentraci3n de CO al tiempo  $t$ .

Se puede ver que en todos los casos ejemplificados en la Fig. 8 se obtiene un buen acuerdo con la expresi3n cin3tica de primer orden. Los valores de  $k'$  obtenidos a partir de la pendiente de estos gr3ficos son independientes de los tiempos de contacto y de la conversi3n hasta aproximadamente el 60% (V3ase Sec. 4.3), est3n dados en la Tabla 5.

En todas las corridas que se presentan en esta Tabla la presi3n total fue mantenida constante alrededor de 280 torr. por medio del agregado de adecuadas cantidades de propano.

A partir del mecanismo propuesto m3s arriba se deduce la relaci3n:

$$k' = k_1 + k_3 (\text{Et N}) \quad (4)$$

donde  $k'$  est3 definida como la constante de velocidad experimental. Se puede apreciar que los resultados de la Tabla 5 indican

que  $k'$  es independiente de la concentración de amina dentro del error experimental. Esta observación tiene gran importancia ya que indica lo correcto de la elección de la Et N ya que de esta manera podemos medir los parámetros de la descomposición unimolecular tal como se buscaba.

Por consiguiente podemos escribir:

$$d(\text{CO})/dt = k'(\text{BH CO}) = k_1(\text{BH CO})_3 \quad (5)$$

esto es, la constante experimental representa la constante de velocidad de primer orden.

El valor de  $k_1$  obtenido en estas condiciones (280 torr. de presión total y  $0^\circ\text{C}$  de temperatura) es:

$$k_1 = (1,43 \pm 0,07) \cdot 10^{-4} \text{ seg}^{-1}$$

Este valor puede ser comparado con  $k_2$  de la Sec. 5.2; la diferencia entre ambos surge, probablemente del gran error involucrado en la medida de  $k_2$ .

## 7.2.- Efectos de Superficie.

La influencia de reacciones heterogéneas puede ser descartada a partir de los datos de las tablas 5 y 6. Las corridas marcadas con la letra (a) fueron llevadas a cabo con una relación superficie/volumen 300% mayor que en las otras experiencias. Esto se logró relleno el reactor con pequeños trozos de tubo de vidrio "pvrex" (Ver Fig. 2) recubiertos de parafina.

Como se puede advertir los experimentos realizados en estas condiciones no muestran ningún cambio en los valores de  $k'$ , que hubieran variado si la reacción tuviera alguna contribución de un

mecanismo heterogéneo.

Además, los valores de  $k'$  obtenidos son independientes de la cantidad de producto sólido formado que como ya indicamos se va acumulando en la celda de reacción y que naturalmente contribuye a aumentar la relación superficie/volumen.

### 7.3.- Efecto de la presión total.

Tal como se había señalado en la Sec. 6.1, es de esperar que una reacción unimolecular se vea influenciada por la magnitud de la presión total. A partir de las ecuaciones (13) y (14) de dicha sección se verifica que la constante de velocidad es una constante unimolecular a suficientemente altas presiones y se transforma en una constante de un proceso bimolecular a bajas presiones.

Este comportamiento es el que podemos denominar "cambio de orden de una reacción unimolecular" y la región en la cual se verifica la llamaremos "zona del cambio de orden" (fall-off region).

Surge ahora la cuestión de si esta zona de cambio de orden guarda alguna relación con el proceso particular de que se trata, esto es, con el tipo de molécula que se descompone, la temperatura, etc.

La búsqueda de respuesta a este problema constituye la base de las diferentes teorías de reacciones unimoleculares que tratan de encontrar expresiones que vinculen aquellos factores y que correspondan lo más exactamente posible a los resultados experimentales.

Sin entrar en detalle en dichas teorías podemos, sin embargo, citar algunas de sus conclusiones más importantes: en primer lugar

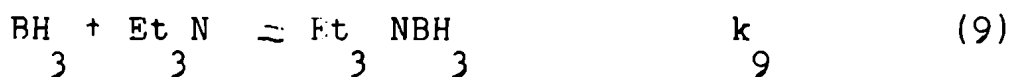
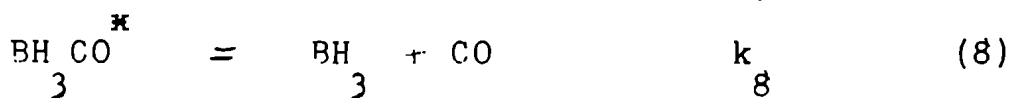
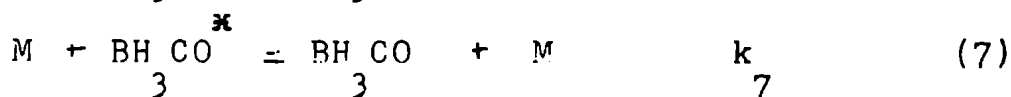
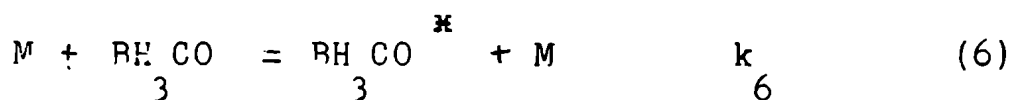


la zona de cambio de orden crece (es decir se corre a presiones más altas) a medida que disminuye la complejidad de la molécula (esto es la molécula tiene un menor número de osciladores) en segundo lugar la zona de cambio de orden crece cuando aumenta la temperatura.

Para comprobar este tipo de conclusiones que surgen fundamentalmente la teoría de Slater<sup>42,43</sup> se requiere una precisión experimental que no siempre es fácil obtener. Cuando la molécula en estudio tiene un número de osciladores efectivos<sup>41</sup> menor que 5 la expresión de Lindemann-Hinshelwood (Ver Sec. 6.1) representa una excelente aproximación.

En la Tabla 6 se informan los resultados obtenidos al estudiar el efecto de la presión total, a 0°C, sobre la constante de velocidad de la descomposición térmica de la carbonil borina en fase gaseosa. En la Fig. 9 se puede ver este efecto gráficamente.

A partir de estos datos es fácil apreciar que hay una fuerte dependencia de  $k'$  con la presión total. Entonces, el mecanismo propuesto en la sección anterior debe ser modificado para dar cuenta de los resultados experimentales y al mismo tiempo servir como ejemplo de generalización al esquema de la Sec. 6.1, de la siguiente manera:



donde M representa cualquier molécula en el sistema y el asterisco indica una molécula "activada".

Si como antes, suponemos que la reacción (3) de la Sec. 7.1 no contribuye apreciablemente, aplicando el método del estado estacionario llegamos a la siguiente expresión cinética:

$$d(\text{CO})/dt = \frac{k_8 \cdot k_6 / k_7}{1 + k_8 / k_7 (M)} \cdot (\text{BH} \cdot \text{CO})_3 = k'_3 (\text{BH} \cdot \text{CO})_3 \quad (10)$$

donde  $k'_3$  permanece constante siempre que no haya un cambio significativo de la presión total durante el experimento.

Para comprobar este mecanismo se ha construido el gráfico  $1/k'_3$  en función de  $1/\text{concentración total}$  que se ve en la Fig. 9 y a partir del cual se observa un buen acuerdo con la expresión (10).

#### 7.4.- Efecto de la temperatura.

El intervalo de temperatura en el cual se puede medir la constante de velocidad unimolecular en las condiciones experimentales utilizadas está limitado por dos factores: la pequeña presión de vapor de la trietilamina y el hecho de que los tiempos de contacto deben ser mayores que 60 seg. para poder obtener así una razonable precisión. Por lo tanto  $k'_3$  se midió entre  $-6^\circ\text{C}$  y  $32^\circ\text{C}$  a una presión total de 90 torr., valor este de la presión para el cual  $k'_3$  es igual a  $1/2 k_{\infty}$  a  $0^\circ\text{C}$ . Decir  $1/2 k_{\infty}$  significa determinar la constante de velocidad  $k'_3$  a una presión cuyo valor es la mitad del valor en el cual la reacción se comporta como unimolecular (este valor de la presión corresponde a una situación en la que  $k'_3$  no varía aunque se siga aumentando la presión).

El valor de  $k_{\infty}$  representa la constante unimolecular "verdadera", esto es, a una presión suficientemente alta como para que cumpla la ecuación (13) de la Sec. 6.1.

Este valor se obtiene como ordenada al origen del gráfico de  $1/k'$  en función de  $1/\text{concentración}$ .

Los datos obtenidos en el intervalo de temperatura estudiado se presentan en la Tabla (7).

Si se hace un gráfico de Arrhenius con estos valores se obtienen los siguientes parámetros para la reacción (1) de este Capítulo

$$\log A' (90 \text{ torr}) = 10,76 \pm 0,6 \text{ seg}^{-1}$$

$$E' (90 \text{ torr}) = 18,6 \pm 0,8 \text{ kcal/mol}$$

Es necesario aclarar en este punto, que estos parámetros no tienen un significado preciso (en particular el factor preexponencial) ya que provienen de un gráfico en el cual se han utilizado valores de  $k'$  que no corresponden a  $k_{\infty}$  para cada temperatura, los cuales resultarían ser los verdaderos valores de la constante unimolecular, por lo tanto se debe entender que tienen una validez solo aproximada y que en las secciones posteriores serán objeto de una mayor discusión.

Sec. 8.0.- DISCUSION DEL SISTEMA BH CO + Et N

8.1.- Dependencia de k' con la presión y Estado activado.

Hasta el presente existía muy poca información sobre el efecto de la presión sobre la ruptura unimolecular de la unión Boro-Carbono en la carbonil borina. Fu y Hill<sup>6</sup> habían modificado la presión total de su sistema añadiendo hidrógeno en algunos de sus experimentos y no encontraron variación en la velocidad de descomposición del BH CO<sub>3</sub> en fase gaseosa. Esta observación aparentemente contradictoria con la nuestra no es tal si se considera que el mecanismo de reacción en las condiciones empleadas por estos autores involucraría un equilibrio del tipo de:



tal como sostenían Burg<sup>2</sup> y Garabedian y Benson<sup>7</sup> que a su vez conduciría a una expresión de velocidad tal que el efecto de la presión total sería difícil de comprobar (Véase Sec. 2.4).

Nuestras observaciones respecto del efecto de la presión total parecen indicar que el mecanismo propuesto por Fu y Hill<sup>6</sup> es incorrecto.

En las próximas sub-secciones discutiremos otros argumentos que prueban la incorrección de dicho mecanismo.

La otra fuente de información respecto de la influencia de la presión proviene del trabajo de Felhner y Koski<sup>8</sup>. Estos autores trabajaron en un sistema en "flujo" (para detalles de esta técnica ver por ej. la ref. 44) a una temperatura de 130°C y a presiones variables entre  $1 \cdot 10^{-3}$  torr. hasta  $2 \cdot 10^{-2}$  torr.; sin

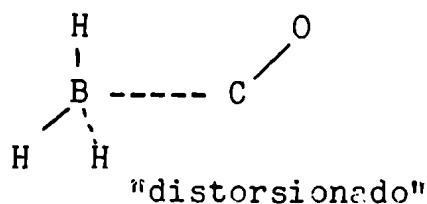
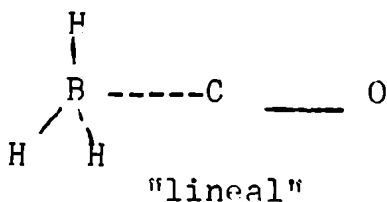
embargo a estas bajas presiones estos investigadores informan no haber encontrado variación de la velocidad con la presión total.

Dadas las condiciones de su trabajo v.g., el reactor es un tubo capilar corto y delgado y el flujo es muy rápido, si se calcula el libre camino medio de los reactantes y se lo compara con el tamaño del reactor se encuentra que se producen muchas más colisiones con las paredes que entre moléculas gaseosas. Esto explica entonces, porqué la reacción es insensible a la adición de terceros cuerpos inertes como son el Xenon o monóxido de carbono (que aumentan la presión total).

Alternativamente, hay otro enfoque que apoya nuestras observaciones en el sentido de que la presión afecta a la velocidad y que además la "zona de cambio de orden" se encuentra aproximadamente a una presión total del mismo orden de magnitud que la que hemos observado:

En las teorías más modernas de reacciones unimoleculares, en especial en el trabajo de Laidler y Wojciechowski<sup>41</sup> se puede ver que existe una relación entre el número de osciladores efectivos (que son aquellos modos normales de vibración que pertenecen a la misma simetría que la coordenada de reacción) y la zona del cambio de orden.

Ahora bien, en nuestro sistema se pueden postular dos configuraciones posibles para el complejo activado que denominaremos "lineal" y "distorsionado" (con libre rotación)



Si se calculan los modos normales de vibración (Ver por ej. ref. 50 45 y 46) del complejo activado se obtiene:

$$\text{Para el modelo "lineal"} \quad (C_{3v}) = 4A_1 + 4E$$

$$\text{Para el modelo "distorsionado"} \quad (C_s) = 8A_1 + 4A_2$$

En base a la estructura electrónica del monóxido de carbono y el tipo de reacción inversa (ácido-base) parecería que el modelo lineal es el más plausible. En este caso la coordenada de reacción (el estiramiento asimétrico B-C-O) pertenece a la simetría  $A_1$ , obteniéndose así 4 osciladores efectivos, pero aunque este no fuera el caso y consideramos el modelo distorsionado el máximo número de osciladores efectivos serían 8 y aún con este valor la zona del cambio de orden no puede estar tan baja en el valor de la presión como sugieren los datos del Felhner y Koski.

A partir de la Fig. 9 hemos obtenido las siguientes relaciones:

$$k_6 = 37,1 \pm 2,4 \text{ cc./mol-seg.}$$

$$k_1 = \frac{k_6 k_8}{k_7} = (1,88 \pm 0,09) \cdot 10^{-4} \text{ seg}^{-1}$$

A partir de la ecuación 10 de la Sec. 7.3 se puede obtener

$$k' = \frac{k_8 \cdot K}{k_7 / (M) + k_6} \quad (2)$$

de la cual se deduce que  $k_\infty$  (la constante de velocidad unimolecular) es:

$$k_\infty = \frac{k_8 k_6}{k_7} \quad (3)$$

y que la presión a la cual  $k'$  es igual a  $1/2 k_\infty$  y que llamaremos

$P_{1/2}$  se obtiene cuando

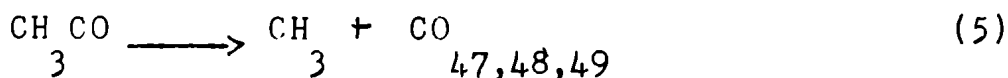
$$k_8 / (M) = k_7 \quad \text{°°} \quad M_{1/2} = k_8 / k_7 \quad (4)$$

Haciendo este cálculo con los datos obtenidos y transformando adecuadamente las unidades llegamos a

$$P_{1/2} = 90 \text{ torr. a } 273 \text{ °K}$$

resultado que indica que a  $1 \cdot 10^{-2}$  torr. se tiene que observar el efecto de la presión sobre  $k'$  con toda claridad, en contra de lo informado por Felhner y Koski.

Por otra parte nuestro valor de  $P_{1/2}$  puede ser comparado con los que se han obtenido en el estudio de la descomposición del radical acetilo que constituye un sistema con el mismo número de osciladores y las mismas simetrías inicial y final que el  $\text{BH CO}_3$ . Los valores obtenidos para la dependencia con la presión de la reacción



en tres trabajos diferentes <sup>47,48,49</sup> muestran bastante dispersión, pero  $P_{1/2}$  para la reacción (5) puede ser estimado como 3 torr. a 0°C. La diferencia con nuestro valor podría ser explicado por un más alto número de "osciladores efectivos" en la reacción (5) (lo que significaría una diferente simetría del estado activado) o por el bajo valor del factor A de  $k_5$ . Si aceptamos el valor de 4,5 calculado por O'Neal y Benson <sup>49</sup> para el número de osciladores vemos que el factor responsable de la diferencia es el bajo valor de  $A_5$ , tal como han informado los mismos autores.

## 8.2.- Energía de activación.

La energía de activación del proceso unimolecular en estudio

puede ser obtenida de dos maneras:

- i) a partir de un gráfico de Arrhenius ó
- ii) suponiendo un factor A razonable y conociendo el valor de la constante de velocidad a una dada temperatura.

El primer método involucra obtener las constantes unimoleculares verdaderas esto es  $k_{\infty}$  para cada una de las temperaturas, es decir habría que hacer un gráfico como el número 9 para cada temperatura y de las ordenadas al origen correspondientes se obtendrían las  $k_{\infty}$ . En nuestras condiciones experimentales esto resultaría muy difícil ya que a medida que la temperatura se hace mayor la velocidad aumenta y el mismo efecto es producido por el aumento de la presión. Esto hace que los tiempos de contacto disminuyan notablemente con el consiguiente aumento de la imprecisión en los resultados. Consecuentemente solamente estudiamos el efecto de la temperatura en condiciones tales que  $0^{\circ}\text{C}$  se obtenía  $1/2 k_{\infty}$  (Véase Sec. 7.4) con un propósito estimativo y de comparación que se discutirá posteriormente.

Debido a estas razones hemos preferido utilizar el segundo método (ii) que a bajas temperaturas (lo que, en trabajos de pirólisis, significa aproximadamente temperatura ambiente) no es muy sensible <sup>21</sup> a los errores que surgen de la incertidumbre en la suposición del factor A.

A título de ejemplo podemos mencionar que un error en un factor 10 en A introduce un error de 1,2 kcal/mol en la energía de activación si se conoce la constante de velocidad a  $0^{\circ}\text{C}$ .

Veamos ahora cuales son los valores obtenidos según el método (i) para luego compararlos con los que se obtienen por el método



(ii). Habíamos visto en la Sec. 7.4 que la energía de activación a 90 torr. era:

$$E_a(90 \text{ torr.}) = 18,6 \pm 0,8 \text{ kcal/mol}$$

Si se efectúan las correcciones que están tabuladas en el texto de Slater<sup>43</sup> para dar cuenta del hecho de que la presión total no corresponde a  $P_\infty$  obtenemos:

$$E_a(\infty) = 19,6 \pm 1 \text{ kcal/mol}$$

Sabiendo que  $k_\infty = 1,88 \cdot 10^{-4} \text{ seg}^{-1}$  a  $0^\circ\text{C}$  y que  $E_a(\infty) = 19,6 \text{ kcal/mol}$  obtenemos el valor de  $10^{11,7} \text{ seg}^{-1}$  para el factor A.

En un análisis crítico realizado por Garabedian y Benson<sup>7</sup> sobre la descomposición del  $\text{BHCO}$ , los autores proponen para el factor A de la reacción (1) de la Sec. 7.1 valores entre  $10^{13,4}$  y  $10^{14,4} \text{ seg}^{-1}$ . Si bien entendemos que nuestra manera de estimar el factor A dada anteriormente no es lo suficientemente precisa como para invalidar los argumentos de los referidos autores, creemos que se puede considerar como favorecido el valor más bajo es decir  $10^{13,4} \text{ seg}^{-1}$ .

Por lo tanto este valor es el que hemos utilizado en el método (ii) y el cual combinado con  $k_\infty$  a  $0^\circ\text{C}$  da:

$$E_a = 21,4 \pm 1,2 \text{ kcal/mol}$$

Como se puede ver la energía de activación obtenida por varios métodos concuerda satisfactoriamente dentro del error involucrado en las aproximaciones realizadas. Además, el valor obtenido concuerda con las estimaciones previas<sup>7</sup> que predecían que esta energía de activación debía ser menor que  $23,1 \text{ kcal/mol}$ .

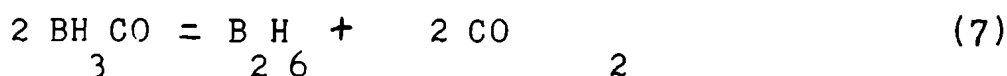
Dado que la energía de activación para la reacción



es desconocida, la misma solo puede ser estimada: de acuerdo a las configuraciones electrónicas del  $\text{BH}_3$  y del  $\text{CO}$  se puede esperar que dicho valor sea bastante bajo o aún nulo.

Si entonces suponemos que  $E(6) = 0$  se puede asignar un valor de 21,4 kcal/mol para la energía de disociación de la unión boro carbono en el  $\text{BH}_3\text{CO}$  ( $D_{\text{B-C}}$ ).

Recordemos ahora lo dicho en la Sec. 2.10 en el sentido de que, si conocemos  $D_{\text{(B-C)}}$  podemos combinar este valor con el  $\Delta H$  del equilibrio



cuyo valor fue determinado por Burg como 9,2 kcal/mol, para obtener  $D_{\text{(B-B)}}$  en el diborano. De esta manera calculamos:

$$D_{\text{(B-B)}} = 2D_{\text{(B-C)}} - \Delta H_7 = 42,8 \text{ kcal/mol} - 9,2 \text{ kcal/mol} = 33,5$$

kcal/mol  $\pm$  2,4 kcal/mol. Este valor también está en buen acuerdo con estimaciones previas.<sup>7</sup> Sería posible tratar de combinar los valores de Felhner y Koski<sup>8</sup> quienes trabajaron a 130°C, con nuestros valores de la descomposición del  $\text{BH}_3\text{CO}$  a 0°C para obtener por otra vía los parámetros de Arrhenius correspondientes.

Sin embargo, creemos que este procedimiento no sería provechoso ni de confianza debido a:

a) ~~los~~ diferentes presiones totales a las que fueron realizados ambos trabajos.

b) la imprecisión en la medición de temperaturas de Felhner y Koski

c) la sorprendente observación de dichos autores acerca de la constancia en el valor de la constante de velocidad con la presión to-

tal.

### 8.3.- La reacción bimolecular entre BH CO + Et N.

A partir de los datos de la Tabla 5 se puede inferir que si la reacción 5 de la Sec. 7.1 contribuyera a la velocidad de formación de CO, esta contribución debería ser del orden del error experimental.

En estas condiciones solo podemos realizar una estimación del valor máximo de  $k_3$ . Haciendo un gráfico de los valores de la Tabla 5 en función de la concentración de amina se puede concluir que

$$k_3 \leq 20 \text{ cc/mol.seg.}$$

Si comparamos este valor con el que hemos encontrado (Véase Sec. 5.1.1) para la reacción bimolecular entre Me<sub>3</sub>N y BH CO se ve que:

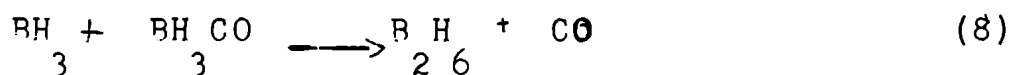
$$k_{\text{Me}_3\text{N}} \gg 50 k_{\text{Et}_3\text{N}} \quad \text{a } 0^\circ\text{C}$$

Esta diferencia se puede relacionar a un más alto impedimento estérico en el complejo activado cuando usamos Et<sub>3</sub>N en lugar de Me<sub>3</sub>N.

### 8.4.- Mecanismo de la Descomposición térmica del BH CO.

Los datos obtenidos en este trabajo permiten decidir cual de los mecanismos propuestos hasta el presente para la descomposición del BH CO es el correcto en base a la siguiente información: En la Sec. 8.1. habíamos mostrado que nuestras observaciones acer-

ca del efecto de la presión total eran encompa-  
 nismo propuesto por Fu y Hill<sup>6</sup> y Bauer<sup>5</sup>. Además es oportuno con-  
 siderar que los datos que obtuvimos para la descomposición del  
 BH CO en presencia de Et N indican un 8% de conversión en aprox.  
 10 minutos a 0°C, mientras que en la descomposición térmica de  
 BH CO sin "captoreadores", esto es los trabajos de Burg<sup>2</sup> y Fu y Hill<sup>6</sup>  
 indicaban un 8% de conversión en aproximadamente 2000 minutos,  
 demostrándose por lo tanto que la ruptura unimolecular no puede ser  
 el paso determinante de la velocidad (ya que si este fuera el caso  
 los datos tendrían que coincidir con los nuestros) como sostenían  
 Bauer<sup>5</sup> y Fu y Hill<sup>6</sup>, mientras que el mecanismo propuesto por Burg<sup>2</sup>  
 está de acuerdo con los hechos experimentales. Podemos relacionar  
 nuestro valor de la Energía de Activación con los datos de Garabod-  
 dian y Benson<sup>7</sup> para obtener la energía de activación de la reacción



que tendría un valor

$$E_{a8} = 5,35 \text{ kcal/mol} + E_6$$

el cual también está de acuerdo con estimaciones previas.

## Sec. 9.- CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS.

En este trabajo se ha desarrollado la técnica de "captoras" de  $\text{BF}_3$  a la que consideramos, en base a los resultados obtenidos, una herramienta eficaz para aclarar algunos mecanismos de reacción en los que participe el  $\text{BH}_3$  como intermediario, es justamente con esta técnica que nuestro trabajo permite dilucidar definitivamente el mecanismo de descomposición del  $\text{BH}_3\text{CO}$ .

Además se han podido obtener valores de  $D_{\text{(B-C)}}$  y  $D_{\text{(B-B)}}$  en el  $\text{BH}_3\text{CO}$  y en el  $\text{BH}_3$  respectivamente, pero estos valores están afectados por la suposición de que la energía de activación de la reacción (6) de la Sec. 8.2 es decir:



es nula. Evidentemente, si se pudiera medir dicha energía, los valores de  $D_{\text{(B-C)}}$  y  $D_{\text{(B-B)}}$  podrían ser determinados con mayor precisión. Este problema está actualmente siendo considerado.

Por otra parte se abren interesantes perspectivas en el estudio teórico de la descomposición unimolecular del  $\text{BH}_3\text{CO}$  ya que esta molécula puede ser comparada con otras especies como  $\text{CH}_3\text{CO}$  y  $\text{CH}_3\text{CN}$  cuyas velocidades de descomposición e isomerización respectivamente han sido estudiadas en relación con la variación de la presión total con vistas a la discusión general de las diversas teorías de reacciones unimoleculares.

Es interesante notar que, la reacción bimolecular entre el  $\text{BH}_3\text{CO}$  y la  $\text{Me}_3\text{N}$  puede servir como base para una futura ampliación en el estudio de las reacciones de sustitución Nucleofílica

con otras aminos o en general otras bases permitiendo así establecer la influencia de los efectos estéricos e inductivos sobre la Energía de Activación y factor preexponencial de dichas reacciones.

REFERENCIAS

- (1) A.B.Burg y H.I.Schlesinger, J.Amer.Chem.Soc. 780, 59 (1937)
- (2) A.B.Burg, J.Amer.Chem.Soc. 3482, 74 (1952)
- (3) A.Shepp y S.H.Bauer, J.Amer.Chem.Soc. 265, 76 (1954)
- (4) R.E.McCoy y S.H.Bauer, J.Amer.Chem.Soc. 2061, 78 (1956)
- (5) S.H.Bauer, J.Amer.Chem.Soc. 5775, 78 (1956)
- (6) Y.C.Fu y G.R.Hill, J.Amer.Chem.Soc. 353, 84 (1962)
- (7) H.F.Garabedian y S.W.Benson, J.Amer.Chem.Soc. 176, 86 (1964)
- (8) T.P.Felhner y W.S.Koski, J.Amer.Chem.Soc. 409, 87 (1965)
- (9) R.P.Bell y H.C.Longuet-Higgins, Proc.Roy.Soc. A 183, 357 (1945)
- (10) R.P.Clark y R.N.Peece, J.Amer.Chem.Soc. 2132, 73 (1951)
- (11) J.K.Bragg, L.V.McCarty y F.J.Norton, J.Amer.Chem.Soc. 2134, 73 (1951)
- (12) A.Stock y E.Kuss, Ber. 56 B, 789 (1923)
- (13) G.C.Pimentel y K.S. Pitzer, J.Chem.Phys. 882, 17 (1949)
- (14) H.J.Galbraith, J.Chem.Phys. 1461, 22 (1954)
- (15) a) T.P.Das, J.Chem.Phys. 1, 27 (1957)  
b) W.Gordy, H.Ring y A.B.Buerg, Phys.Rev. 1482, 7B (1951)
- (16) R.D.Cowan, J.Chem.Phys., 1101, 18 (1950)
- (17) A.N.Webb, J.T.Neu y K.S.Pitzer, J.Chem.Phys., 1218, 17 (1949)
- (18) E.R.Alton, P.D.Brown, J.Carter y R.C.Taylor, J.Amer.Chem.Soc. 3550, 81 (1959)
- (19) H.C.Brown, U.S. 2, 860, 167, Nov. 11 de 1958
- (20) A.Cottrell, "The Strength of the Chemical Bond" 2<sup>a</sup> Edición, Butterworths Editores.
- (21) M.Szwarc, Chem.Rev. 47, 75 (1950)

- (22) A.C.Rutenberg, A.A.Palko y J.S.Drury, J.Amer.Chem.Soc. 2702  
85 (1963)
- (23) A.C.Rutenberg, A.A.Palko y J.S.Drury, J.Phys.Chem., 976,68(1964)
- (24) A.C.Rutenberg y A.A.Palko, J.Phys.Chem., 527, 69 (1965)
- (25) H.Brumberger y R.A.Marcus, J.Chem.Phys. 741, 24 (1956)
- (26) R.W.Parry y T.C.Bissot, J.Amer.Chem.Soc. 1525, 78 (1956)
- (27) W.Dutton, W.G.Patterson y M.Onyszchuk, Proc.Chem.Soc. 149 (1960)
- (28) T.D.Doyle, Proc.Chem.Soc. 172 (1963)
- (29) H.I.Schlesinger y A.B.Burg, J.Amer.Chem.Soc. 296, 60 (1938)
- (30) H.I.Schlesinger y A.B.Burg, Chem.Revs., 1, 31 (1942)
- (31) S.H.Bauer, Chem.Rev. 43, 31 (1942)
- (32) J.Inorganic Chemistry Vol. 5, N° 1, Enero 1966 p.p. 161
- (33) G.B.Kistiakowsky y R.Williams, J.Chem.Phys. 334, 23 (1955)
- (34) F.T.Smith y G.B.Kistiakowski, J.Chem.Phys. 621, 31 (1959)
- (35) S.W.Benson "The Foundations of Chemical Kinetics" McGraw-Hill,  
New York, 1960 pág. 280
- (36) F.A.Lindemann, Trans.Far.Soc. 598, 17 (1922)
- (37) C.N.Hinshelwood, Proc.Roy.Soc. A 113, 230 (1927)
- (38) idem ref (35) pág. 225
- (39) A.F.Trotman-Dickenson, "Gas Kinetics", Butterworths, 1955,  
Cap. 2 pág. 22
- (40) N.B.Slater, "Theory of Unimolecular Reactions", Methuen y Co.  
(1959)
- (41) K.J.Laidler y B.W.Wojciechowski, "The Transition State",  
Special Publication, Chemical Society, N°16, 1962, p. 37
- (42) N.B.Slater, Proc.Roy.Soc. 194 A (1948) 112
- (43) N.B.Slater, Phil.Trans. 246 A (1953) 57



- (44) A.Frost y R.Pearson "Kinetics and Mechanism" John Wiley and Sons Cap. 11
- (45) G.Barrow "Introduction to Molecular Spectroscopy" McGraw-Hill (1962) Cap. 8 y 9.
- (46) E.Wilson, J.Dewis y P.Cross "Molecular Vibrations", McGraw Hill (1955) Cap. 5 y 6.
- (47) J.Grotewold y E.A.Lissi - Resultados no publicados
- (48) J.A.Kerr y J.G.Calvert, J.Phys. Chem. 1022 69 (1965)
- (49) F.O'Neal y S.W.Benson, J.Chem.Phys. 2196, 36 (1962)
- (50) V.Heine "Group Theory in Quantum Mechanics" McMillan Co(1964)
- (51) F.W.Schneider y B.S.Rabinovitch, J.Amer.Chem.Soc. 4215 84 (1962)
- (52) J.Buss y S.W. Benson, J.Chem.Phys. 549, 29 (1958)
- (53) R.A.Marcus, J.Chem.Phys. 1107, 23 (1955)
- (54) P.Maybury y W.Koski, J.Chem.Phys. 742, 21 (1953)
- (55) H.Weiss e I.Shapiro, J.Amer.Chem.Soc. 1221, 75 (1953)
- (56) A.Whatley y R. Pease, J.Amer.Chem.Soc. 835, 76 (1954)
- (57) L.Pauling "The Nature of Chemical Bond", Cornell Univ.Press. 1960 3<sup>a</sup> Ed.
- (58) E.Jierke, G.Pressley, A.Bayliss y F.Stefford, J.Chem.Phys. 2207, 41 (1964)
- (59) A.R.Burg y Y.Fu, J.Amer.Chem.Soc. 1147, 88 (1966)
- (60) Ch.Hodgman "Handbook of Physics and Chemistry" 41<sup>a</sup> Edición

TABLA I.

$\Delta H$  de disociación del puente B-B en el B H  
2 6

Técnica	$\Delta H^\circ$ (kcal/mol)	Referencia	Observaciones
Descomposición térmica del (CH) <sub>3</sub> OBH <sub>3</sub>	$\leq 33,5$	5 basado en ref. 29	interpretación dudosa
Descomposición térmica del B H <sub>2 6</sub>	$< 38$	5 basado en ref. 10 y 11	interpretación dudosa.
Deuteración del B H <sub>2 6</sub>	$< 33$	5 basado en ref. 54	conclusión dudosa.
Reacción entre B H <sub>2 6</sub> + B D <sub>2 6</sub>	$< 27$	5 basado en ref. 53	interpretación dudosa
Termoquímica de B H <sub>2 6</sub> en presencia de metilaminas	$28,4 \pm 2$	4	interpretación dudosa
Reacción entre B H <sub>2 6</sub> + H <sub>2</sub> O	$< 30$	5 basado en ref. 55	interpretación dudosa
Reacción entre B H <sub>2 6</sub> + C H <sub>2 4</sub>	$< 38,4$	5 basado en ref. 56	interpretación dudosa
Reacción entre B H <sub>2 6</sub> + PH <sub>3</sub>	$> 33$	7 basado en ref. 25	posibilidad de reacciones heterogéneas.
Cálculos Teóricos por electronegatividades	23,9	57	valor muy bajo

TABLA 1 (Cont.)

Técnica	$\Delta H^\circ$ (kcal/mol)	Referencias	Observaciones
Descomposición térmica del $BH_2$ ; Análisis por Espectroscopía de masas 2 6	$55 \pm 8$	58	Contradictorio con los resultados experimentales de ref. 10,11,2,7 y este trabajo.
Descomposición térmica del $BH_2CO$ 3	$35 \pm 3$	7 basado en ref. 2 y 6	discusión crítica de los cálculos de ref. 5
Descomposición térmica del $BH_2CO$ en un sistema de flujo 3	$37 \pm 4$	8	interpretación dudosa Véase Sec. 8 de este trabajo
Descomposición térmica del $BH_2PF_3$ , análisis por espectroscopía de infrarrojo 3 3	$35 \pm 1,5$	59	
Descomposición térmica del $BH_2CO$ en presencia de alquilaminas 3	$33,5 \pm 2,4$	este trabajo	

TABLA 2

Procedimiento en un Experimento Típico (Véase Sec.3.3)

Nº Exp.	Temp. Exp.	Temp. Ambiente	Vol. del reactor	Vol.muerto de inyección	Presión BH CO en el react.	Pres. Me <sub>3</sub> N en el react.	Pres. C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> en el reactor
	°K	°K	cc.	cc	torr.	torr.	torr.
20	245,2	288	36,02	27,7	19	85	155

Volumen de la bureta de gases donde se mide el CO	Tiempo de contacto	Presión de CO en la bureta de gases	conver sión %	Presión a tiempo infinito ( $\sum CO$ )	k.10 <sup>-4</sup> seg <sup>-1</sup>	k.10 <sup>-4</sup> k/Me <sub>3</sub> N prom.	k/Me <sub>3</sub> N prom.
cc.	seg.	torr	%	torr	seg <sup>-1</sup>	seg <sup>-1</sup>	cc/mol seg.
0,450	720	504	38		6,61		158
	240	130	48		6,89		153
	240	105	56	1325	6,62	6,71	155
	434	146	65		6,70		150
	∞	440	100				

- i) Los datos de esta tabla corresponden a los del experimento marcado (a) en la Tabla 3.
- ii) La constante k se obtiene a partir de la expresión 8 de la Sec 4.1
- iii) Dado que el volumen de la bureta de gases en que se medía el CO era el mismo, la concentración se puede reemplazar por la presión en las expresiones utilizadas.
- iv) Las concentraciones respectivas se obtienen a partir de las presiones correspondientes mediante un factor de conversión.

TABLA 3  
Valores experimentales  
 de  $k'/\text{Me N}$   
3

Me N $10^{-7.3}$ mol/cc	BH CO $10^{-7.3}$ mol/cc	Propano $10^{-7}$ mol/cc	$k'/\text{Me N}$ $\text{cc} \cdot \text{mol}^{-1} \text{seg}^{-1}$
Temp = 207,3°K			
5.4	2.2	100	7.0
5.9	4.1	110	5.3
8.3	2.1	95	7.1
8.8	4.9	97	6.0
10.1	3.6	100	8.5
			----- Prom. 6,8 ± 0,6
Temp. = 221,1°K			
2.7	2.9	147	31.8
7.6	4.7	147	26.0
15.0	7.4	147	26.2
19.1	6.6	147	23.9
25.8	7.4	147	29.2
			----- Prom. 27.4 ± 1.1
Temp. = 245.2°K			
5.4	1.05	110	142
12.3 *	4.3	100	118
21.7 *	3.0	100	82
23.5 *(c)	6.6	85	154
25.1	4.4	88	123
32.3 *(b)	7.2	85	146
39.5	3.9	78	128
43.5* (a)	9.1	85	154
44.5*	6.4	72	143
47.0*	6.1	85	150
48.0	6.1	85	115
54.0*	6.6	85	119
60.5*(d)	7.7	64	132
66.1*(c)	7.7	195	125
77.2*(f)	10.0	55	125
			----- Prom. 130 ± 5

TABLA 4  
Temp. = 273,2°K

1.55 !	0.83	156	2.80 x 10 <sup>3</sup>
2.60 !	1.4	155	1.90 "
4.20 !	3.7	150	2.60 "
5.15	5.3	150	2.63 "
7.10	1.8	155	1.89 "
7.30 !	4.2	130	1.34
9.30	3.1	155	1.48 "
9.70 !	7.4	130	1.26 "
15.5 !	4.0	125	1.29
16.0	4.1	142	1.03 "
17.4 <sup>*</sup>	1.1	55	1.15
18.9	7.8	150	0.94 "
24.7	3.3	55	1.15 "
25.8	5.6	155	1.10 "
27.9	2.8	155	1.49 "
28.0 <sup>*</sup>	3.9	55	0.97 "
34.2 !	6.7	120	1.07 "
38.0 !	3.7	115	1.35 "
51.5 <sup>*</sup>	10.5	55	1.00

Los errores dados son la desviación standard del promedio.

TABLA 5  
Efecto de variación de Et N  
3

Pun N°	$10^7$ .Et N mol/cc <sup>3</sup>	$10^7$ .BH CO mol/cc <sup>3</sup>	$10^7$ .Conc.Total mol/cc	$10^4$ k' -1 seg
104 <sup>b</sup>	1,65	1,77	145	1,46
106	2,21	1,77	148	1,38
102	4,42	3,09	151	1,46
99 <sup>a</sup>	4,97	2,65	144	1,38
100	5,52	2,65	140	1,38
107	5,52	1,77	146	1,55
108	6,07	4,42	156	1,31
103	6,53	2,65	153	1,48
110 <sup>a</sup>	6,63	4,97	170	1,49
101	6,63	4,42	147	1,46
115 <sup>a</sup>	7,75	2,32	157	1,46
98	7,75	2,65	142	1,38

$$k' \text{ pr.} = (1,43 \pm 0,07) \cdot 10^{-4} \text{ seg}^{-1};$$

$$T^\circ = 273,16^\circ\text{K}$$

a) Celda de reacción con una relación superficie/volumen incrementada.

b) Se agregó Et N fresca luego de alcanzar 40% de conversión.

\*  
TABLA 6

Efecto de la concentración total

Run N°	$10^7$ Ft N mol/cc <sup>3</sup>	$10^7$ BH CO mol/cc <sup>3</sup>	$10^7$ Conc.total mol/cc	$10^4$ k' -1 seg
134	2,20	1,38	13,25	0,39
120	6,63	1,93	16,01	0,49
135	3,31	1,93	21,82	0,53
109	3,90	3,09	35,16	0,66
122	6,07	2,21	36,18	0,78
118	6,07	3,31	57,90	0,82
133	6,63	1,65	63,25	1,07
117 <sup>a</sup>	6,07	2,32	79,89	1,07
121	6,63	4,97	342,9	1,57
132	6,07	1,93	361,8	1,72

T = 273,16°K

\* Es importante notar que todos los experimentos de la Tabla 5 deben también ser incluidos en la Tabla 6.



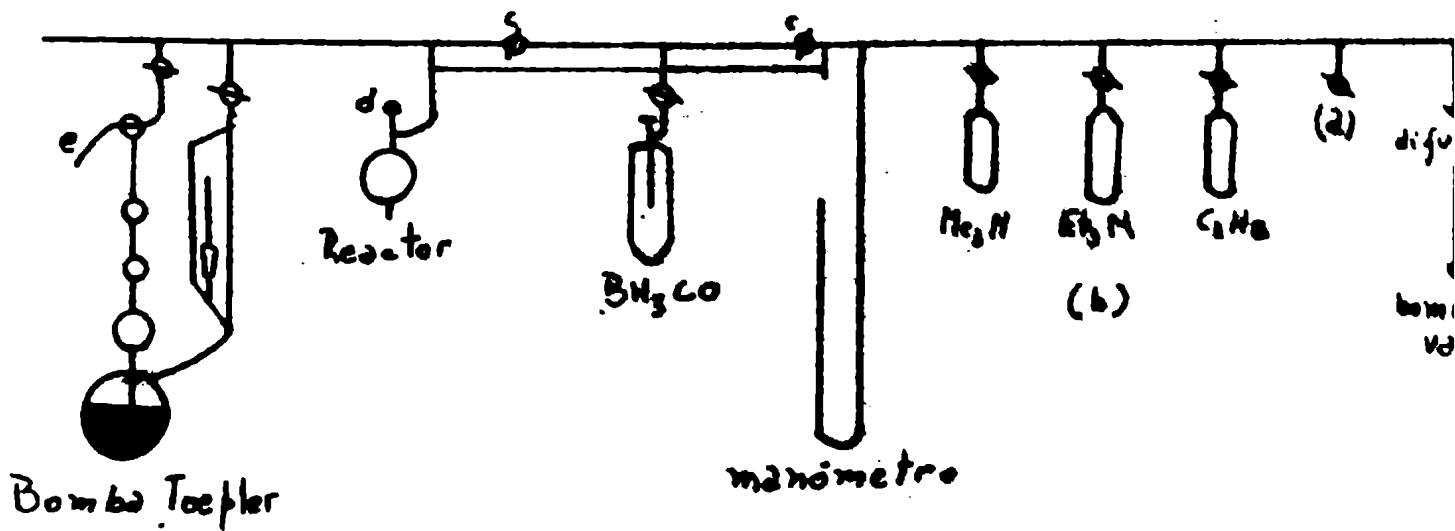
TABLA 7

Efecto de la temperatura

Run N°	$10^7$ Conc.Total mol/cc	T °K	$10^5$ k' (90 torr.) seg <sup>-1</sup>
141	49,0	266,7	5,1
*	50,0	273,2	9,4
136	51,2	288,8	65,8
137	49,7	289,2	55,0
138	50,2	294,4	124,0
139	49,2	299,9	236,0
140	50,5	304,5	311,0

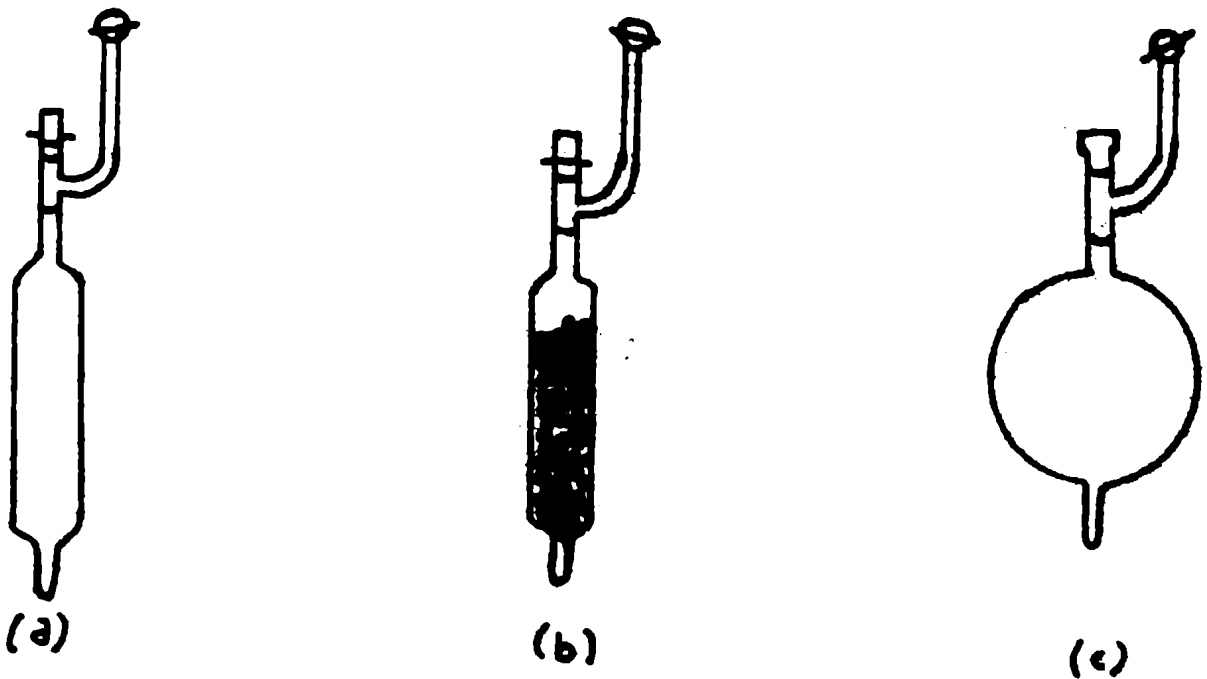
\* Datos interpolados de la Fig. 9

Fig. 1



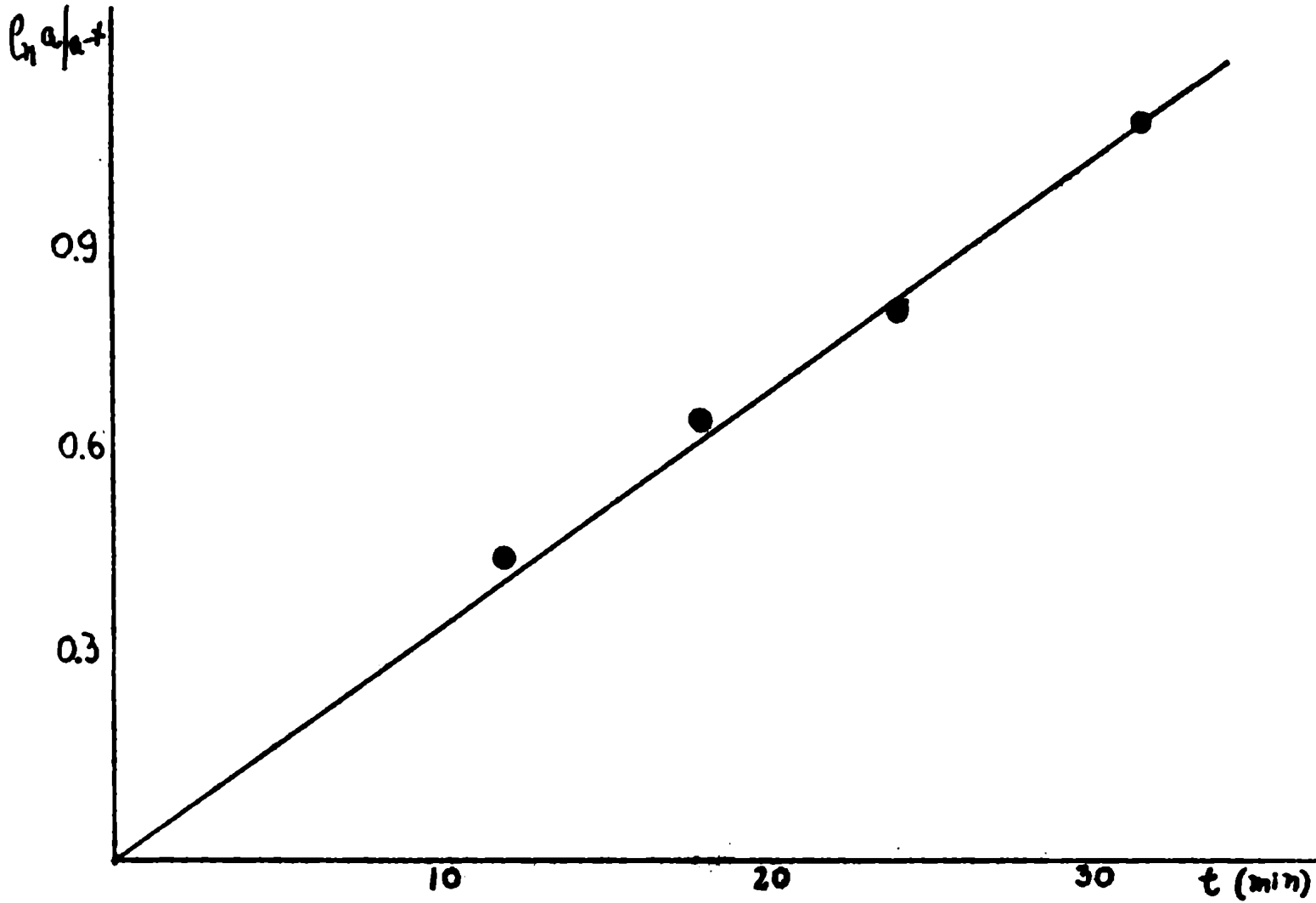
- a) Entrada auxiliar a la linea.      d) Llave "o-ring" Delmar  
b) Sistema de almacenamiento      e) Tubo delgado con alumina.  
c) Válvulas tipo "Stock"

Fig. 2



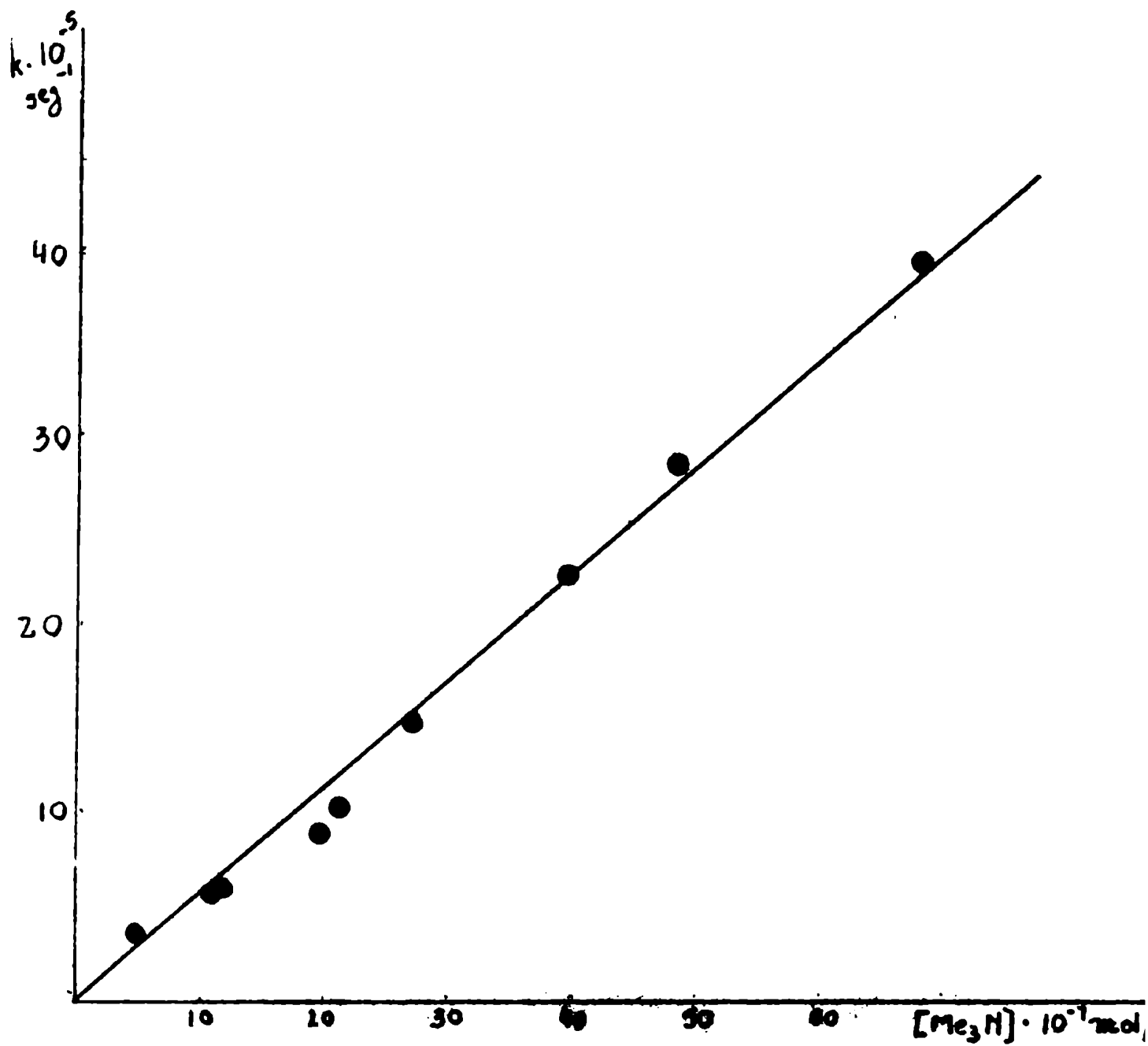
- a) Reactor cilíndrico  
b) Reactor con relación sup/vol. incrementada  
c) Reactor esférico

Fig. 3.



Datos corresp. al Exp. N°20 (Véase Tabla 2)

Fig 4



$T = 245.2^\circ\text{K}$

Fig. 5

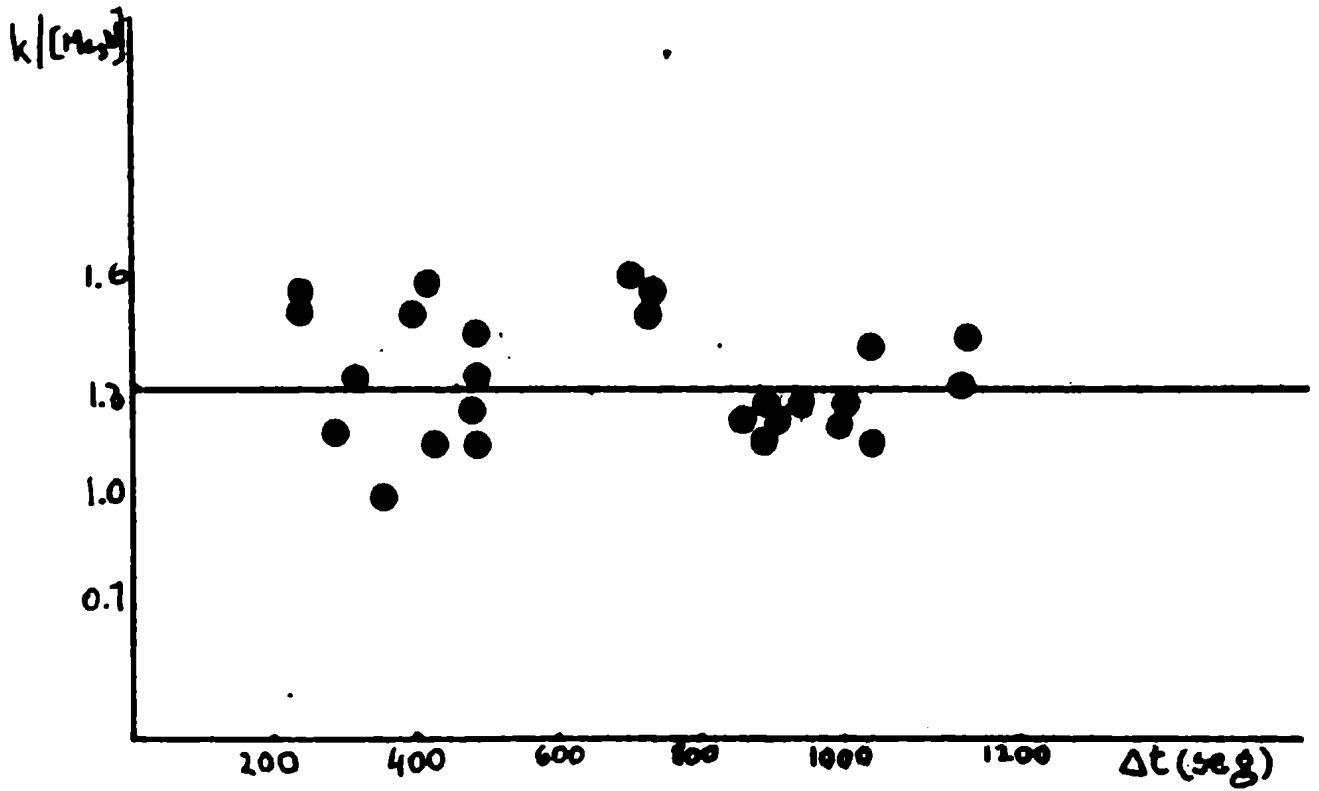
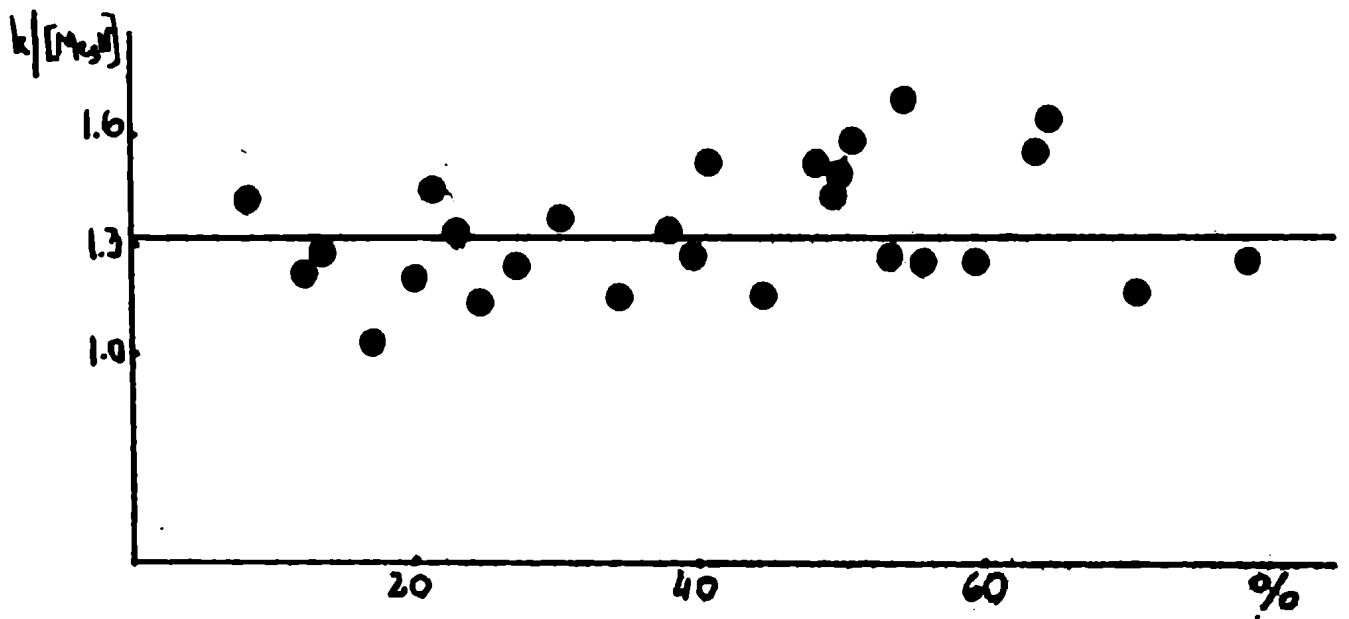


Fig. 6



Valores corresp. a Exp. realizados a 245,2°K.

Fig. 7

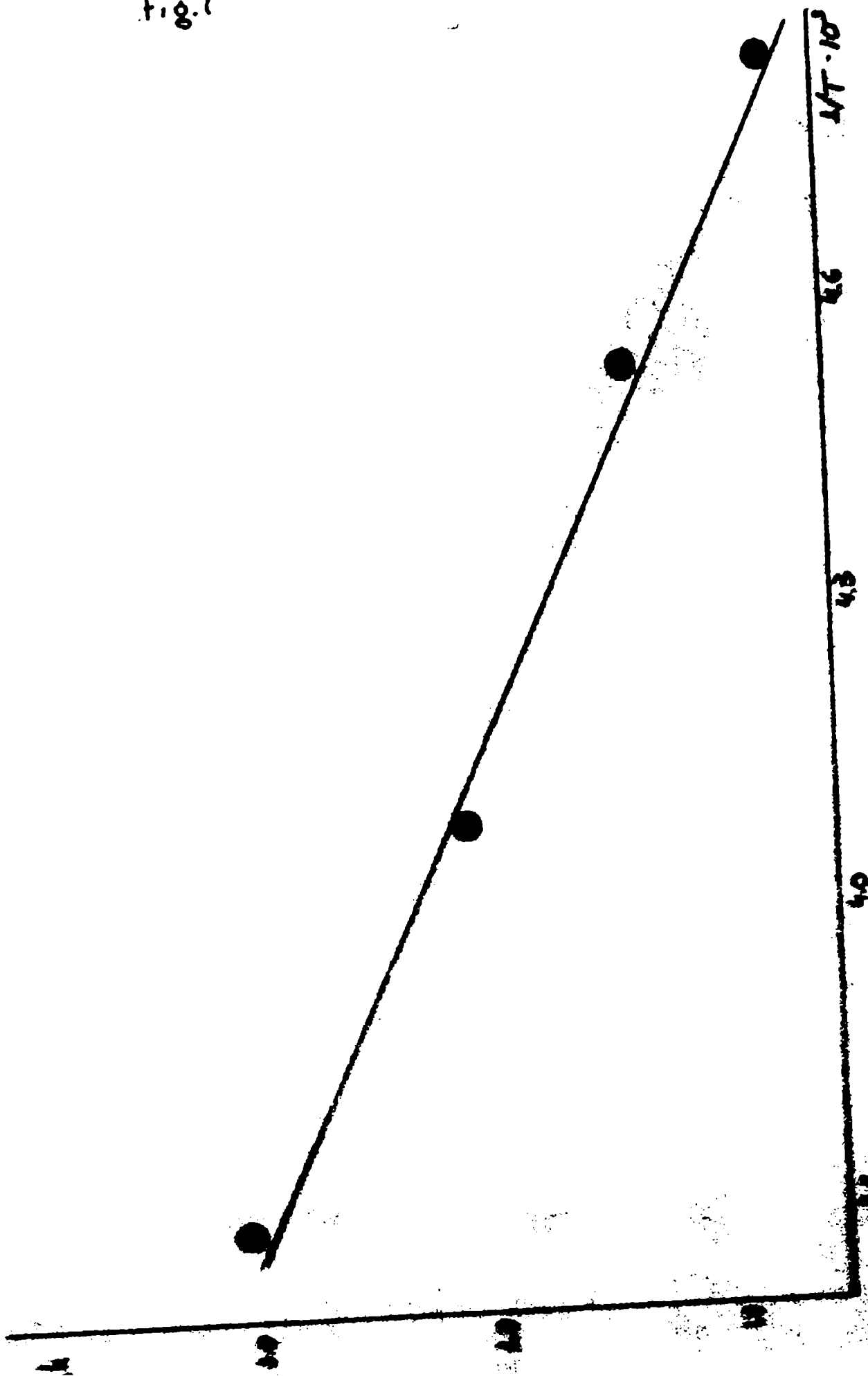
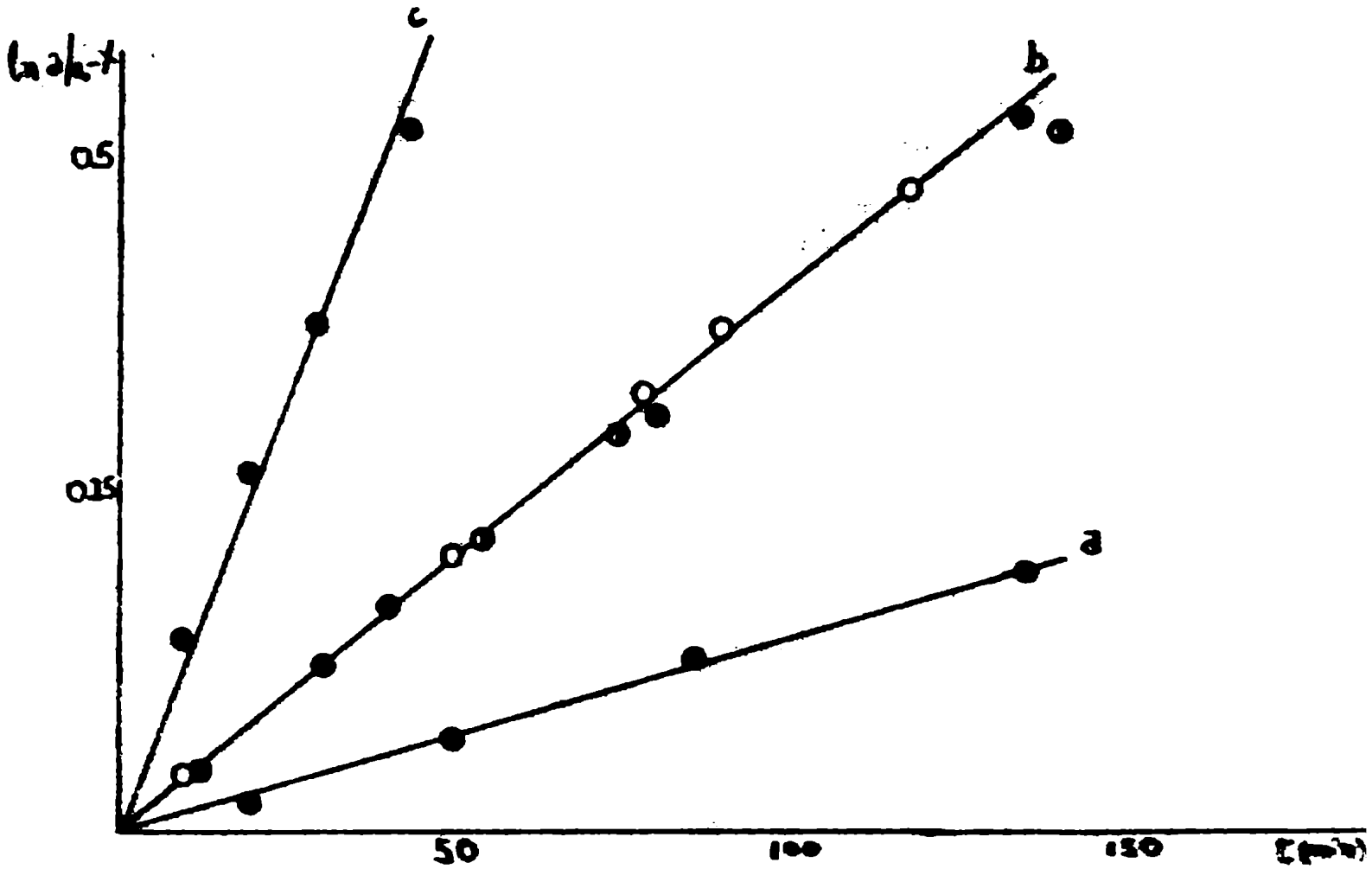


Fig. 6

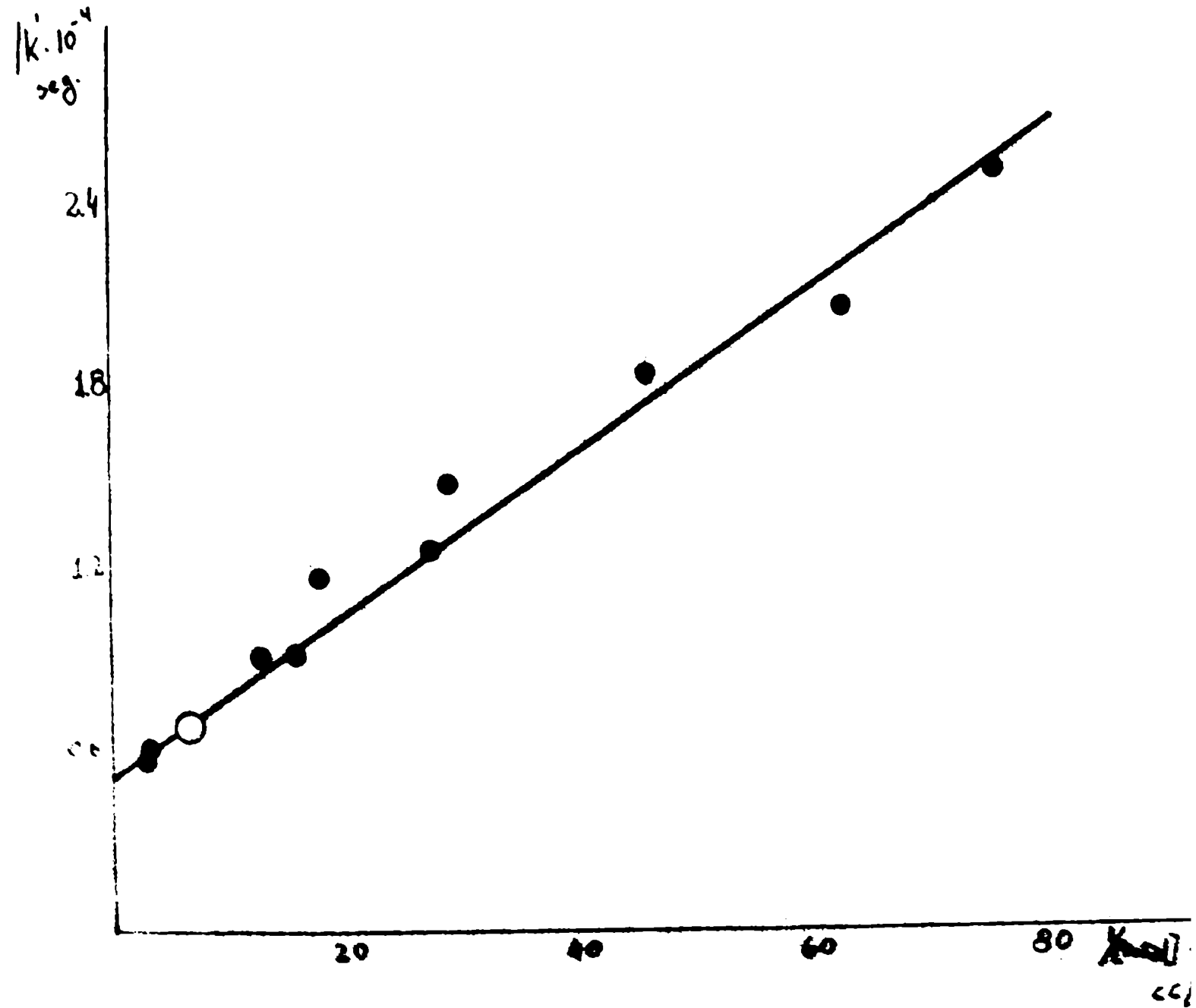


a) Exp. N° 120

b) ○ Exp. N° 107  
● Exp. N° 108  
● Exp. N° 115

c) Exp. N° 132  
N° 133

Fig. 9



○ Promedio de 13 corridas