

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS  
DEPARTAMENTO DE QUIMICA



TERMOLISIS DE PEROXIDOS ORGANICOS CICLICOS SUSTITUIDOS  
MONO, DI Y TRIFUNCIONALES EN SOLUCIÓN DE 1,4-DIOXANO:  
EFECTO DE SUSTITUYENTES.

**Rosa Karina Nesprias**

Prof. en Física y Química (UNCPBA)

Esp. en Enseñanza de las Ciencias Experimentales (UNCPBA)

Director: Dra. Adriana Inés Cañizo  
Co-director: Dr. Lázaro Cafferata.

2009

A mi familia: Lauti, Vale y mamá.

## **Agradecimientos**

A mi directora, la Dra. Adriana Cañizo por su apoyo incondicional y su gran fe en mi, su paciencia, su capacidad para calmar mi propia impaciencia, que posibilitaron la concreción de este sueño.

A mi co-director el Dr. Lázaro Cafferata por su apoyo a la distancia.

A mi directora de grupo de investigación la Dra. Nora Eyler, por inculcarme la "Sal del Investigador"... y su acompañamiento en estos diez años en los que he integrado su grupo.

A la Facultad de Agronomía de la Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires por su apoyo no solo económico sino también humano.

A la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires por facilitar la infraestructura y los medios necesarios para el desarrollo de este trabajo de tesis.

A Maria Estela Ordoñez por creer en mi.

A mis compañeros de trabajo de la Facultad de Ingeniería Carmen, Marita, Mariana, Gastón y Elida.

A mis compañeros de la Facultad de Agronomía: Silvia, Laurita, Ale, Amalia, Leo, Analía, Luciana, Coty, Hugo, Mario, Hernán y Andrea.

A Vivi por estar siempre interesada en como voy con la tesis y darme aliento.

A mis amigas de siempre Silvi, Ceci, Eri, Naty, Lauri, Beatriz y Noe.

A mi mamá que siempre me apoyo en todo momento y en mis malos momentos, gracias de corazón Vieja Querida!!! No lo hubiera logrado sin vos.

A mi papá que seguro desde el cielo me guía.

### TERMOLISIS DE PEROXIDOS ORGANICOS CICLICOS SUSTITUIDOS MONO, DI Y TRIFUNCIONALES EN SOLUCIÓN DE 1,4-DIOXANO: EFECTO DE SUSTITUYENTES.

En los últimos años los peróxidos orgánicos cíclicos con una o más funciones peroxídicas en su molécula, han cobrado gran importancia a nivel mundial debido a las variadas utilidades y aplicaciones encontradas para esta familia de compuestos.

En este trabajo se realizó el estudio cinético correspondiente a la reacción de descomposición térmica de diferentes sustancias pertenecientes a los peróxidos cíclicos mono, di y tri funcionales de la familia de los 1,2,4-trioxaciclohexanos (**RKN-30**, **RKN-125**, **RKN-298**), los 1,2,4,5-tetraoxaciclohexanos (**DPP**, **DPH**, **DPDA**) y los 1,2,4,5,7,8-hexaoxaciclononanos (**TPA**) sustituidos, en solución de 1,4-dioxano.

El comportamiento cinético de los diferentes sistemas está de acuerdo con una ley cinética de pseudo primer orden hasta *ca.* un 87,5 % de conversión final del peróxido.

Se determinaron los parámetros de activación a fin de realizar diferentes correlaciones y tratamientos que involucraron todos los datos cinéticos obtenidos experimentalmente, como así también se incluyeron los

## RESUMEN

---

resultados de diferentes peróxidos estudiados por otros autores en el mismo solvente con el objetivo de establecer comparaciones y generalizaciones entre las tres familias de peróxidos orgánicos cíclicos analizadas.

Se encontró que existen dos series de reacciones de características similares, por un lado aquellos que poseen sustituyentes metilo unidos directamente al ciclo como **TPA**, **DPDA**, **DPAF** y **T**, y por otro lado una serie de compuestos con sustituyentes más voluminosos o con anillos condensados **TPDEC**, **DPH**, **RKN-298**, **RKN-125** y **RKN-30**. Ambas series presentan tendencias y valores de Temperatura Isocinética similares, por lo que se postula que el mecanismo de descomposición térmica es común, y podría considerarse que los sistemas estudiados constituyen cada grupo una *genuina serie de reacciones*.

Al respecto en ambas series, el hecho de que los valores de los parámetros de activación se correlacionen de manera lineal y además que las energías libres de activación sean prácticamente similares, permitió establecer que en el solvente estudiado la descomposición térmica de todos los compuestos peroxídicos analizados ocurriría con el mismo mecanismo de reacción, en etapas e iniciado por la ruptura homolítica de uno de los enlaces

## RESUMEN

---

peroxídicos de la molécula, con la formación del correspondiente birradical intermediario.

Se analizó el efecto que ejercen los diferentes **sustituyentes** unidos directamente al ciclo del compuesto peroxídico sobre la reactividad de los mismos cuando se realiza la descomposición térmica de la especie en consideración en solución de 1,4-dioxano. Las variaciones observadas en las constantes de velocidad unimolecular ( $k_{exp}$ ) correspondientes a la descomposición térmica de los diferentes peróxidos cíclicos, analizadas a una misma temperatura, indicarían efectos de sustituyentes significativos sobre la reactividad de los mismos.

### CAPITULO III: RESULTADOS EXPERIMENTALES

FIGURA **III-1**: Representación grafica de  $\ln P_0 / P$  en función de los diferentes tiempos de reacción para la descomposición térmica a 150 °C del triperóxido de acetona (**TPA**) en solución de 1,4-dioxano. 71

FIGURA **III-2**: Representación grafica de  $\ln P_0 / P$  en función de los diferentes tiempos de reacción para la descomposición térmica a 150 °C del diperóxido de 4-heptanona (**DPH**) en solución de 1,4-dioxano. 75

FIGURA **III-3**: Representación grafica de  $\ln P_0 / P$  en función de los diferentes tiempos de reacción para la descomposición térmica a 150 °C del diperóxido de pinacolona (**DPP**) en solución de 1,4-dioxano. 79

## INDICE DE FIGURAS

---

FIGURA **III-4**: Representación grafica de  $\ln P_0/P$  en función de los diferentes tiempos de reacción para la descomposición térmica a 150 °C del **DPDA** en solución de 1,4-dioxano. 83

FIGURA **III-5**: Representación grafica de  $\ln P_0/P$  en función de los diferentes tiempos de reacción para la descomposición térmica a 140 °C del trioxano **RKN-298** en solución de 1,4-dioxano. 87

FIGURA **III-6**: Representación grafica de  $\ln P_0/P$  en función de los diferentes tiempos de reacción para la descomposición térmica a 140 °C del trioxano **RKN-30** en solución de 1,4-dioxano. 91

FIGURA **III-7**: Representación grafica de  $\ln P_0/P$  en función de los diferentes tiempos de reacción para la descomposición térmica a 140 °C del trioxano **RKN-125** en solución de 1,4-dioxano. 95

## INDICE DE FIGURAS

---

- FIGURA **III-8**: Representación gráfica del efecto de la Temperatura sobre los valores de las constantes de velocidad correspondientes a la termólisis del **TPA** en solución de 1,4-dioxano. 99
- FIGURA **III-9**: Representación gráfica del efecto de la Temperatura sobre los valores de las constantes de velocidad correspondientes a la termólisis del **DPH** en solución de 1,4-dioxano. 101
- FIGURA **III-10**: Representación gráfica del efecto de la Temperatura sobre los valores de las constantes de velocidad correspondientes a la termólisis del **DPP** en solución de 1,4-dioxano. 103
- FIGURA **III-11**: Representación gráfica del efecto de la Temperatura sobre los valores de las constantes de velocidad correspondientes a la termólisis del **DPDA** en solución de 1,4-dioxano. 105

## INDICE DE FIGURAS

---

FIGURA **III-12**: Representación gráfica del efecto de la Temperatura sobre los valores de las constantes de velocidad correspondientes a la termólisis del **RKN-298** en solución de 1,4-dioxano. 107

FIGURA **III-13**: Representación gráfica del efecto de la Temperatura sobre los valores de las constantes de velocidad correspondientes a la termólisis del **RKN-30** en solución de 1,4-dioxano. 109

FIGURA **III-14**: Representación gráfica del efecto de la Temperatura sobre los valores de las constantes de velocidad correspondientes a la termólisis del **RKN-125** en solución de 1,4-dioxano. 111

## CAPITULO IV: DISCUSION DE LOS RESULTADOS.

FIGURA **IV-1**: Representación del  $\ln k_{\text{exp a } 140^\circ\text{C}}$  en función del volumen de Van der Waals para la reacción de termólisis

## INDICE DE FIGURAS

---

unimolecular de diferentes peróxidos orgánicos en solución de 1,4-dioxano. 134

FIGURA IV-2: Representación de la "Relación Isocinética" de acuerdo con el tratamiento de Leffler para la reacción de termólisis unimolecular de diferentes peróxidos orgánicos en solución de 1,4-dioxano. 144

FIGURA IV-3: Representación gráfica de la dependencia de la constante de velocidad con la temperatura para la descomposición térmica de diferentes peróxidos en solución de 1,4-dioxano. 148

### CAPITULO I: INTRODUCCION

TABLA I-1: Parámetros de Activación correspondiente a la reacción de descomposición térmica unimolecular de **T** y constantes de velocidad a 150°C en diferentes solventes. 25

TABLA I-2: Valores de los parámetros de activación y constantes de velocidad ( $k_{exp}$ ) correspondientes a la descomposición térmica a 140 °C de **DPP** en diferentes solventes. 27

TABLA I-3: Valores de los parámetros de activación y constantes de velocidad ( $k_{exp}$ ) correspondientes a la descomposición térmica a 160 °C de **DPAF** en diferentes solventes. 31

TABLA I-4: Parámetros de Activación correspondiente a la Termólisis de **TPA** en diferentes solventes. Constante de velocidad experimental a 140 °C. 33

## INDICE DE TABLAS

---

TABLA <b>I-5</b> : Parámetros de Activación correspondiente a la Termólisis de <b>TPDEC</b> en diferentes solventes. Constante de velocidad experimental calculada a 140 °C.	35
--	----

### CAPITULO III: RESULTADOS EXPERIMENTALES

TABLA <b>III-1</b> : Datos correspondientes al seguimiento de la descomposición térmica de <b>TPA</b> en solución de 1,4-dioxano a una temperatura de 150 °C.	70
---	----

TABLA <b>III-2</b> : Constantes de velocidad de pseudo primer orden a distintas temperaturas correspondientes a la descomposición térmica del triperóxido de acetona ( <b>TPA</b> ) en solución de 1,4-dioxano.	72
---	----

TABLA <b>III-3</b> : Datos correspondientes al seguimiento de la descomposición térmica de <b>DPH</b> en solución de 1,4-dioxano a una temperatura de 150 °C.	73
---	----

## INDICE DE TABLAS

---

TABLA <b>III-4</b> : Constantes de velocidad de pseudo primer orden a distintas temperaturas correspondientes a la descomposición térmica del diperoxido de 4-heptanona en solución de 1,4-dioxano.	76
TABLA <b>III-5</b> : Datos correspondientes al seguimiento de la descomposición térmica de <b>DPP</b> en solución de 1,4-dioxano a una temperatura de 150 °C.	77
TABLA <b>III-6</b> : Constantes de velocidad de pseudo primer orden a distintas temperaturas correspondientes a la descomposición térmica del diperoxido de pinacolona en solución de 1,4-dioxano.	80
TABLA <b>III-7</b> : Datos correspondientes al seguimiento de la descomposición térmica de <b>DPDA</b> en solución de 1,4-dioxano a una temperatura de 150 °C.	81
TABLA <b>III-8</b> : Valores de las constantes de velocidad de pseudo primer orden a distintas temperaturas correspondientes a la	

## INDICE DE TABLAS

---

descomposición térmica del diperoxido de acetona en solución de 1,4-dioxano.	84
TABLA <b>III-9</b> : Datos correspondientes al seguimiento de la descomposición térmica del trioxano <b>RKN- 298</b> en solución de 1,4-dioxano a una temperatura de 140 °C.	86
TABLA <b>III-10</b> : Valores de las constantes de velocidad de pseudo primer orden a distintas temperaturas correspondientes a la descomposición térmica del trioxano <b>RKN-298</b> en solución de 1,4-dioxano.	88
TABLA <b>III-11</b> : Datos correspondientes al seguimiento de la descomposición térmica del <b>RKN-30</b> en solución de 1,4-dioxano a una temperatura de 140 °C.	89
TABLA <b>III-12</b> : Valores de las constantes de velocidad de pseudo primer orden a distintas temperaturas correspondientes a la descomposición térmica del trioxano <b>RKN-30</b> en solución de 1,4-dioxano.	92

## INDICE DE TABLAS

---

TABLA **III-13**: Datos correspondientes al seguimiento de la descomposición térmica de **RKN-125** en solución de 1,4-dioxano a una temperatura de 140 °C. 94

TABLA **III-14**: Valores de las constantes de velocidad de pseudo primer orden a distintas temperaturas correspondientes a la descomposición térmica del trioxano **RKN-125** en solución de 1,4-dioxano. 96

### CAPITULO IV: DISCUSION DE LOS RESULTADOS

TABLA **IV- 1**: Parámetros de activación y valores de las constantes de velocidad de pseudo primer orden a una temperatura de 140 °C para la reacción de descomposición térmica de distintos peróxidos orgánicos cíclicos en solución de 1,4-dioxano. 118

TABLA **IV- 2**: Volúmenes de Van der Waals calculados para diferentes compuestos peroxídicos cíclicos, utilizando la expresión de Y. H. Zhao, expresados en Å<sup>3</sup>/molécula. 122

## INDICE DE TABLAS

---

TABLA IV- 3: Valores de las constantes de velocidad para la descomposición térmica de diferentes peróxidos orgánicos en solución de tolueno a una temperatura de 145 °C. 125

TABLA IV-4: Productos de descomposición térmica de compuestos peroxídicos difuncionales, en solución de 1,4-dioxano, detectados en forma cualitativa por CG-EM. 139

## OBJETIVOS DEL PRESENTE TRABAJO DE TESIS

- Realizar el estudio cinético correspondiente a la reacción de descomposición térmica de diferentes sustancias pertenecientes a la familia de los 1,2,4-trioxaciclohexanos, los 1,2,4,5-tetraoxaciclohexanos y los 1,2,4,5,7,8-hexaoxaciclononanos sustituidos, en solución de 1,4-dioxano.
- Determinar los parámetros de activación a fin de realizar diferentes correlaciones y tratamientos que involucren todos los datos cinéticos obtenidos experimentalmente, como así también incluir los resultados de diferentes peróxidos estudiados por otros autores en el mismo solvente para establecer comparaciones y generalizaciones entre las tres familias de peróxidos orgánicos cíclicos mono, di y trifuncionales.
- Analizar el efecto que ejercen los diferentes **sustituyentes** unidos directamente al ciclo del compuesto peroxídico sobre la reactividad de los mismos y sobre los parámetros de activación cuando se realiza la descomposición térmica de la especie en consideración en solución.



### ANTECEDENTES

En los últimos años los peróxidos orgánicos cíclicos con una o más funciones peroxídicas en su molécula, han cobrado gran importancia a nivel mundial debido a las variadas utilidades y aplicaciones encontradas para esta familia de compuestos.

Estas sustancias poseen propiedades fisicoquímicas interesantes, se ha comprobado por ejemplo que: pueden actuar como oxidantes (Nesprias *et al.*, 2004), poseen un gran poder explosivo (Schulte-Ladbeck *et al.*, 2003), son agentes antimaláricos (Borstnik *et al.*, 2002), son fuente de radicales libres por lo cual son excelentes iniciadores de reacciones de polimerización de diferentes monómeros en procesos industriales (Cañizo *et al.*, 2004-a; Barreto, 2008). Por otro lado, tienen gran utilidad como agentes de entrecruzamiento, blanqueadores, desinfectantes y además, han sido encontrados en investigaciones de polución ambiental (Sanderson *et al.*, 1974).

En la literatura consultada se ha encontrado una extensa cantidad de información relacionada con la temática y referida principalmente a: diferentes métodos de preparación de los peróxidos orgánicos, descripción



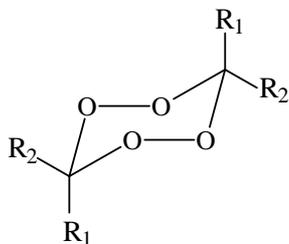
de sus propiedades fisicoquímicas, aplicaciones industriales, estudios de descomposición térmica de estas sustancias en solución, en un ámbito de temperaturas amplio (100-175 °C) y en una gran variedad de solventes de diferentes características. Otros trabajos están orientados a la identificación de los distintos productos de termólisis, determinación del probable mecanismo de reacción, análisis de datos cinéticos y termodinámicos: efecto de sustituyentes y de solvente, análisis de la capacidad de actuar como oxidantes (Nesprias *et al.*, 2004), evaluación de las propiedades farmacológicas (Borstnik *et al.*, 2002; Ploypradith, 2004) o de su potencial aplicación como iniciadores de procesos de polimerización (Barreto, 2008), entre otros. Estos estudios han sido llevados a cabo sobre compuestos peroxídicos mono, di y tri funcionales sustituidos.

### 2- DESCRIPCIÓN DE LOS MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE LOS PERÓXIDOS ORGÁNICOS CÍCLICOS

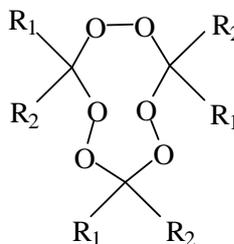
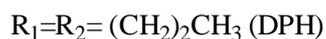
En general los diperóxidos y triperóxidos cíclicos de las familias de los 1,2,4,5-tetraoxaciclohexanos (DPP, DPH, DPDA) y los 1,2,4,5,7,8-hexaoxaciclononanos (TPA, TPDEC) sustituidos cuya fórmula general se presenta en el Esquema I- 1, donde  $R_1$  y  $R_2$  pueden ser grupos atómicos



iguales o diferentes, incluir heteroátomos o ser cíclicos, pueden ser preparados por reacción de compuestos carbonílicos (cetonas y aldehídos) con peróxido de hidrógeno en medio ácido (que actúa como catalizador) y en un ámbito de temperatura que oscila entre 20 y  $-20^{\circ}\text{C}$ . Es posible obtener uno u otro tipo de compuesto cíclico como así también algunos peróxidos de cadena abierta al variar y controlar estas condiciones.



Diperoxidos



Triperóxidos



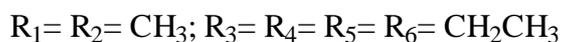
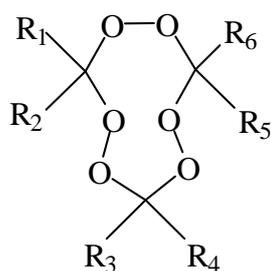
### Esquema I-1

Resulta interesante realizar una comparación entre los métodos de síntesis de un triperóxido y un diperóxido con los mismos sustituyentes unidos al ciclo peroxídico. Para la preparación del **TPA** y el **DPDA** se parte de los mismos reactivos y en proporciones parecidas: acetona, ácido sulfúrico concentrado, peróxido de hidrógeno 250 vol (62%). En ambos casos la relación cetona-peróxido de hidrógeno es equimolar, sin embargo



existen dos diferencias significativas, por un lado la temperatura de trabajo a la cual se lleva a cabo el proceso de obtención del compuesto (0 °C para el **TPA** y - 10 °C para el **DPDA**) y por otro lado, el medio donde ocurre la reacción, para la síntesis del **DPDA**, la acetona se solubiliza previamente en Acetonitrilo mientras que para obtener el **TPA** se agrega pura al sistema. Estas diferencias en los respectivos métodos de preparación condicionan la obtención de los distintos productos de reacción.

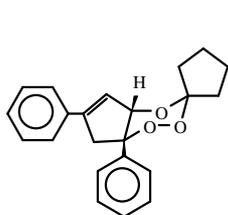
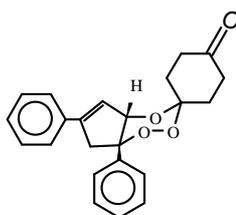
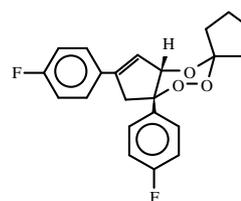
Barreto *et al.* (2006) han preparado otros *peróxidos orgánicos* cíclicos a partir de mezclas de cetonas, obteniéndose compuestos con diferentes sustituyentes en cada átomo de carbono que forman el ciclo. Así, por ejemplo, cuando se comienza la síntesis a partir de acetona y dietilcetona se obtienen varios productos con enlaces peroxídicos en los que los sustituyentes pueden ser iguales (**TPA** y **TPDEC**) o diferentes dando lugar a peróxidos con sustituyentes mixtos según se muestra en el Esquema **I-2**. Estos compuestos fueron identificados por Cromatografía Gaseosa a través de la determinación de los índices de Kováts (1965).



Esquema **I- 2**



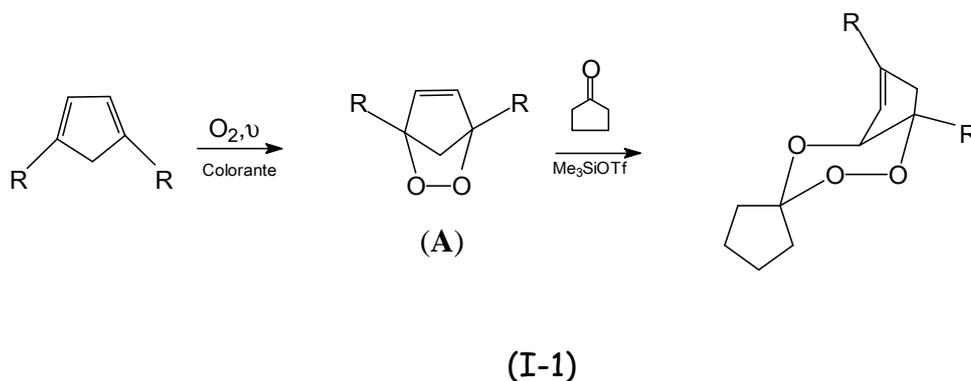
Los 1,2,4-trioxacyclohexanos (Esquema I-3) utilizados en este trabajo fueron preparados y purificados originalmente por Jefford *et al.*, (1995). Muestras de los mismos fueron facilitadas por dicho investigador para su estudio cinético en solución. Para identificar cada uno de estos compuestos se decidió renombrarlos usando las iniciales de la autora de este trabajo y los números empleados originalmente para distinguirlos, de esta forma el *cis*-6-fenil-5,6-(2-fenilpropiliden)-3,3-tetrametilen-1,2,4-trioxacyclohexano es el **RKN-30**, el *cis*-6-fenil-5,6-(2-fenilpropiliden)-3,3-(pentan-3-ona)-1,2,4-trioxacyclohexano es el **RKN-298** y finalmente el *cis*-6-*p*-fluorfenil-5,6-(2-*p*-fluorfenilpropiliden)-3,3-tetrametilen-1,2,4-trioxacyclohexano es el **RKN-125**. (Esquema I-3)

**RKN-30****RKN-298****RKN-125**

Esquema I- 3



El 1,2,4-trioxaciclohexano **RKN-30** se preparó a partir de 1,4-difenil-1,3-ciclopentadieno en dos etapas. Primero se trató este compuesto mediante fotooxigenación con un sensibilizador de color (colorante), obteniéndose un endoperóxido (**A**), el cual sufre condensación *in situ* con ciclopentanona, en presencia de trimetil silil trifluorometano sulfonato ( $\text{Me}_3\text{SiOTf}$ ) utilizado como catalizador, de esta forma se obtiene como producto la mezcla racémica (R y S) del **RKN-30** con un 89 % de rendimiento. (Ec. I-1)



El compuesto identificado como **RKN-125** se preparó utilizando una técnica de manera similar desde 1,4-di(4-fluorfenil)ciclopenta-1,3-dieno con un rendimiento de la mezcla racémica del 66 %, mientras que para obtener el **RKN-298** se empleó 1,4-ciclohexanodiona.



### 3- PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LOS COMPUESTOS PEROXIDICOS.

En general cuando se los manipula en estado sólido, los peróxidos cíclicos derivados de cetonas o aldehídos son muy sensibles a choques, fricciones y cambios bruscos de temperaturas (Nesprias *et al.*, 2007). Se ha encontrado que algunos explotan fácilmente cuando se determina su punto de fusión por calentamiento directo, aún empleando cantidades muy pequeñas de este tipo de sustancias. Sin embargo, los riesgos involucrados en su manipulación pueden ser reducidos considerablemente cuando se trabaja con el peróxido en solución.

En los últimos años ha cobrado gran importancia y notoriedad en las investigaciones forenses el análisis y detección de nuevas sustancias explosivas, involucradas predominantemente en casos de ataques y crímenes terroristas. Esta nueva variedad de explosivo utilizada pertenece a la familia de los *peróxidos orgánicos cíclicos*, específicamente se trata del **TPA** (Esquema I- 1), este compuesto manifiesta un poder explosivo de la magnitud del trinitrotolueno (TNT), así por ejemplo 10 g de **TPA** tienen un poder de expansión comparable con el de 300 mL de TNT (Dubnikova *et al.*, 2005). El **TPA** es una sustancia relativamente fácil de sintetizar y de bajo



---

costo ya que puede prepararse a partir del ácido de las baterías de los automóviles (ácido sulfúrico), acetona y agua oxigenada (peróxido de hidrógeno), materiales de partida que se encuentran al alcance de cualquier persona y que pueden ser adquiridos en comercios comunes. Además el **TPA** tiene una apariencia poco sospechosa, parecida al azúcar, no absorbe significativamente en el UV, ni tampoco es fluorescente, por esta razón la detección de los explosivos de fabricación casera realizados con este tipo de sustancias resulta bastante dificultosa si se emplean métodos convencionales. Sin embargo a pesar de estas características el **TPA** no es utilizado para ningún propósito comercial ni militar, como ya se mencionó, debido a que presenta una gran sensibilidad mecánica a los rozamientos (Schulte *et al.*, 2003). Dubnikova y colaboradores (2005) proponen que el origen del poder explosivo del triperóxido de acetona en estado sólido radica en suponer que el peróxido descompuesto genera productos gaseosos (oxígeno, metano,  $\text{CO}_2$ ), los cuales provocan gran aumento en la presión del sistema, este hecho lleva asociado un cambio energético muy grande de *c.a* 2500 kcal/mol.

Debido a la peligrosidad de este tipo de sustancias y al uso cada vez más frecuente de las mismas, se requiere el empleo de métodos de análisis e



---

identificación de trazas de **TPA** en mezclas de residuos generados después de las explosiones, entre los más utilizados se encuentra la Espectroscopia IR, la Espectrometría de Ionización de Masa y la Cromatografía Gaseosa (este último método es el que se emplea en este trabajo de tesis para cuantificar el peróxido remanente y sus productos de descomposición).

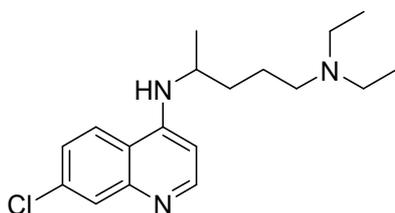
### 4- APLICACIONES FARMACOLOGICAS

La malaria es una enfermedad muy frecuente confinada en los países tropicales y subtropicales. El parásito que causa la malaria es inoculado al ser humano por la hembra del mosquito "Anopheles" infectado. Los agentes causantes en el ser humano son cuatro especies de parásitos, los dos más importantes son: Plasmodium falciparum: el más difundido, y el que causa la versión más virulenta de la enfermedad (terciaria maligna), que se extiende por la selva amazónica y por el sudeste Asiático y Plasmodium vivax: responsable de la terciaria benigna, se localiza en América Central, Medio Oriente y en el subcontinente indiano. El riesgo de contraer la enfermedad es mayor en la época de las lluvias, en las zonas periféricas, al atardecer y en las horas nocturnas. Se calculan unos 300 millones de casos graves en



todo el mundo, cobrándose más de un millón de muertes. El 90 % de estas muertes tienen lugar en Africa, siendo los niños los más vulnerables.

Si el tratamiento se inicia pronto, la **cloroquina** (4-aminoquinolina) (Esquema I-4) suele curar dos de los cuatro tipos de malaria en pocos días. Sin embargo, algunos tipos de *plasmidios* se han hecho resistentes a esta terapia clásica, es por ello que las últimas investigaciones se encuentran orientadas a encontrar otras drogas alternativas que puedan combatir esta enfermedad que se propaga a nivel mundial y que mata anualmente a tantas personas (Cointeaux *et al.*, 2003).



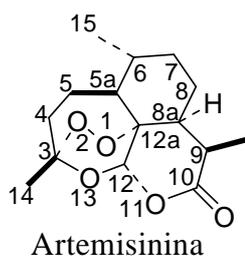
Esquema I-4

La corteza de la planta *Artemisia annua L*, fue usada por muchos siglos en China, como hierba medicinal muy potente y de baja toxicidad humana, para el tratamiento de la fiebre y de la malaria (Casteel, 1992). Pero recién en el año 1971, los científicos chinos lograron aislar de una porción de la planta, el activo principal con propiedades antimaláricas más potente encontrado hasta el momento (Xu *et al.*, 1991 ), a esta sustancia descubierta la llamaron artemisinina (qinghaosu, arteannuin) (Esquema I-5).



La estructura de la molécula de Artemisinina fue determinada utilizando datos espectroscópicos, análisis de Rayos X y RMN (Blaskó *et al.*, 1988). Este compuesto resultó ser una lactona sesquiterpénica, que contenía en su interior un endoperóxido.

La utilidad de la artemisinina se ha visto limitada debido a que puede manifestarse la recrudescencia, bajo tiempo de vida media en el plasma y baja solubilidad tanto en medio acuoso como oleoso.



Esquema I-5

Debido a estas dificultades, actualmente los científicos continúan buscando alternativas para mejorar la eficiencia de ésta droga pues se trata de uno de los compuestos más potentes que existe en la lucha antimalárica, también investigan las potenciales propiedades farmacológicas de otros compuestos relacionados que poseen características estructurales similares.

La actividad antipalúdica del extracto de *Artemisia annua*, se asocia a la presencia del anillo **1,2,4-trioxaciclohexano** en las moléculas de estos



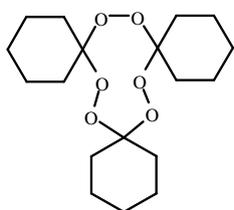
compuestos. Por este motivo, en los últimos años se han sintetizado un gran número de derivados de esta familia (oxoartimisina, dímeros, trímeros y tetrámeros de la artemisina, cianoarilmetilartimisina y otros) (Efferth, 2005) utilizando diferentes métodos y además se han evaluado *in vitro* y *in vivo* su potencial acción terapéutica, a fin de obtener sustitutos de última generación de la droga antimalárica natural (Borstnik *et al.*, 2002; Ploypradith, 2004). Los compuestos sintéticos presentan un alto poder antimalárico, especialmente frente a los parásitos que se han vuelto resistentes a la cloroquina (droga originalmente utilizada para combatir la enfermedad), siendo los derivados fluorados los más efectivos.

### 5- APLICACIONES INDUSTRIALES

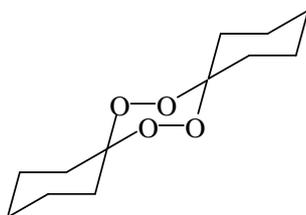
Recientemente se han profundizado las investigaciones relacionadas con procesos de polimerización radicalaria de diferentes monómeros insaturados tales como estireno, metacrilato de metilo, cloruro de vinilo, etileno, etc. en masa y en solución, a elevadas temperaturas; utilizando como iniciadores alternativos a los peróxidos cíclicos di o trifuncionales derivados de cetonas (Cañizo, 2004-a; Cerna *et al.*, 2002). Los primeros estudios se



realizaron con diperoxidos cíclicos de pinacolona (**DPP**) y de ciclohexanona (**DPCH**), y triperóxidos cíclicos de acetona (**TPA**), dietilcetona (**TPDEC**) y de ciclohexanona (**TPCH**) y permitieron concluir que en el caso del **DPP** y **TPDEC** (Esquemas **I-1** y **6**), estas sustancias se comportan como iniciadores polifuncionales típicos, obteniéndose en el proceso de polimerización elevadas masas molares y mayor porcentaje de conversión del monómero. Se lograría de esta forma incrementar la funcionalidad del polímero, mejorar el proceso, generar menores cantidades de materiales de desperdicio y reducir costos; lo que se traduciría en un beneficio económico para la industria.



**TPCH**



**DPCH**

Esquema **I-6**

La polimerización vía radicales libres se describe como una reacción en cadena que involucra varios pasos: Iniciación, Propagación, Transferencia de cadena y Terminación. En la etapa de iniciación los radicales libres son formados generalmente por descomposición térmica del iniciador, luego



---

estas especies radicalarias se unen a las unidades monoméricas para dar lugar a la iniciación propiamente dicha. La etapa siguiente de propagación comprende una secuencia de adiciones del monómero, hasta que el crecimiento se detiene por reacciones de terminación o transferencia de cadena generando un polímero "muerto". Un proceso de estas características puede ser llevado a cabo en un amplio ámbito de temperaturas trabajando en masa o en solventes de características variadas, se consiguen velocidades de reacción más elevadas que las obtenidas para procesos de polimerización espontáneos o térmicos.

Los di y triperóxidos pueden descomponerse térmicamente por ruptura homolítica de uno de los enlaces O-O para rendir un birradical intermediario, el cual inicia la polimerización del monómero, como ya se mencionó. La naturaleza del birradical formado depende de la estructura del peróxido y tiene una profunda influencia sobre las propiedades finales del polímero (Cañizo *et al.*, 2004-a). Se ha comprobado que la introducción de iniciadores peroxídicos di y trifuncionales, es una nueva alternativa para producir de manera simultánea, mayor conversión del monómero, polímeros con elevadas masas molares (lo cual implica una baja polidispersidad) y además altas velocidades de reacción. Esto se logra controlando la



---

concentración de radicales generados por la descomposición secuencial de los 2 o 3 grupos lábiles de la molécula del iniciador (en este caso los enlaces O-O), a través de la temperatura óptima del reactor donde se lleva a cabo el proceso.

Aparentemente la ventaja de éstos iniciadores multifuncionales consiste en que la descomposición secuencial y gradual de los sitios activos del iniciador, ocurriría en distintas etapas del proceso de polimerización, dando origen a sucesivos y múltiples ciclos de iniciación-propagación y terminación, se obtiene de esta forma un incremento en la conversión del monómero. Las elevadas masas molares observadas en los productos finales está asociada con especies intermedias temporalmente muertas que contienen en su estructura grupos peroxídicos sin disociar, los cuales pueden hacerlo en diferentes momentos del proceso, generando especies que cumplen la función de ser **macroiniciadores** capaces de iniciar la formación de nuevas cadenas (Cerna *et. al*, 2002). Otra ventaja importante de este tipo de iniciadores es la posibilidad de introducir ramificaciones en el producto final.

Villalobos y colaboradores (1991) concluyeron que si se usa este tipo de iniciadores a una temperatura convenientemente determinada es posible



reducir entre un 20-75 % el tiempo del ciclo de polimerización, y al mismo tiempo mejorar sustancialmente las propiedades finales de los materiales obtenidos.

Estos compuestos peroxídicos presentan además otras aplicaciones industriales tales como agentes de entrecruzamiento, blanqueadores, desinfectantes, como componentes activos en la industria cosmética y farmacéutica (Bedoukian, 1965), como detonantes (Bellamy, 1999; Zitrin, *et al.*, 1983), como oxidantes (Nesprias, *et al.*, 2004) y además han sido encontrados en estudios de polución ambiental (Story *et al.*, 1970), entre otros.

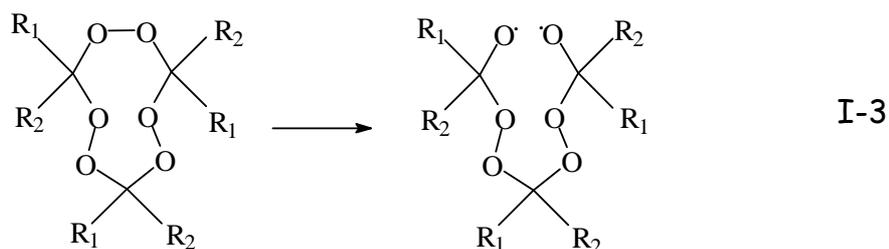
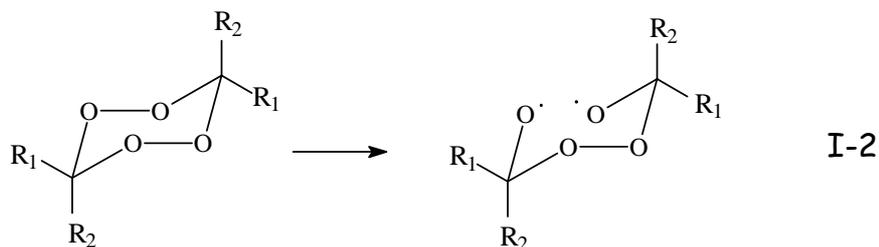
### 6- PROBABLE MECANISMO DE REACCION

Investigaciones anteriores revelan que la descomposición térmica en solución de los peróxidos cíclicos derivados de cetonas tales como el **TPA** (Eyler, 2006), **TPCH** (Sanderson *et al.*, 1974), **TPDEC** (Cañizo, 2006), **DPP** (Cafferata *et al.*, 1990; Cafferata *et al.*: 1991, Eyler *et al.*, 2002), **DPAF** (Eyler *et al.*, 2004), **DPDA** (Cafferata *et al.*, 1984), etc., analizados en un amplio ámbito de temperaturas (100-175 °C) y en una gran variedad de



solventes de diferentes características fisicoquímicas, originan distintos productos de termólisis, presentan diferencias en la cinética de reacción, en los parámetros termodinámicos, en su capacidad de actuar como oxidantes (Nesprias *et al.*, 2004) o como iniciadores de procesos de polimerización (Cerna *et al.*, 2002) etc., dependiendo de las características particulares de los sustituyentes **R** presentes en cada molécula y además del medio donde se lleva a cabo la reacción.

Bajo ciertas condiciones extremas tales como fricciones o roces, calentamientos directos, etc. este tipo de compuesto es de naturaleza inestable, sin embargo para efectuar la descomposición térmica de los peróxidos orgánicos cíclicos en solución es necesario elevar la temperatura por encima de los 100 °C, lo cual indicaría que los mismos son relativamente estables en solución. Numerosos estudios previos (Mc Cullough *et al.*, 1980; Cafferata *et al.*, 1990) han postulado que en general la descomposición térmica de todos los peróxidos orgánicos cíclicos di y trifuncionales ocurriría a través de un mismo tipo de mecanismo, el cual es en etapas e iniciado por la ruptura homolítica de uno de los enlaces peroxídicos de la molécula, con la formación del correspondiente birradical intermediario (Ec. I-2 y Ec. I-3).



Se ha encontrado en la bibliografía datos cinéticos a diferentes temperaturas, datos termodinámicos y además se han identificado algunos productos de reacción para la descomposición térmica de diferentes trioxaciclohexanos que sustentarían un mecanismo como el postulado en este trabajo para diperoxidos y triperóxidos y que permitiría asegurar que para estas sustancias mono peroxídicas la ruptura inicial de la molécula también corresponde al enlace O-O (Eyler *et al.*, 1999).

En todos los casos este hecho puede justificarse si se considera que la energía de disociación del enlace O-O determinada en fase gaseosa (34 kcal mol<sup>-1</sup>) es baja comparada con la correspondiente a la disociación del resto de los enlaces presentes en la molécula, esto hace que la reacción de descomposición de los compuestos peroxídicos se inicie a través de la



apertura de uno de dichos enlaces, y que este proceso prevalezca frente a un proceso concertado. Los resultados encontrados a partir del análisis de productos de reacción y de los parámetros termodinámicos de activación apoyarían esta afirmación. La formación del radical intermediario sería la etapa determinante de la velocidad de la reacción (Cafferata *et al.*, 1990) y su tiempo de vida media puede verse afectado por la presencia de los diferentes sustituyentes del anillo en la molécula del peróxido o por el cambio de propiedades fisicoquímicas del solvente utilizado para llevar a cabo los estudios cinéticos debido a las interacciones específicas del birradical en la caja del solvente.

Es lógico suponer que el birradical formado se recombina para generar nuevamente el peróxido cíclico (caja de reacción), siendo este proceso tan rápido que no es determinante de la velocidad de la reacción.

Se ha encontrado en la literatura que generalmente cuando se trabaja con sistemas de este tipo se emplean concentraciones iniciales del peróxido de alrededor de  $10^{-2}$  M, y se realizan los estudios cinéticos en un ámbito de temperaturas relativamente amplio ( $\Delta T = 30$  °C). En todos los casos estudiados la reacción de descomposición del peróxido es de pseudo



primer orden hasta conversiones del mismo generalmente entre 60 y 90 por ciento.

### 7- PRODUCTOS DE REACCION GENERADOS A PARTIR DE LA TERMOLISIS DE LOS DIFERENTES PEROXIDOS ORGANICOS CICLICOS

Para ambas familias de compuestos: los diperóxidos y los triperóxidos el birradical inicialmente formado (Ec. **I-2** y **3**) sufre una posterior descomposición a través de rupturas del tipo C-O y C-C generando la correspondiente cetona y radicales alquílicos respectivos. Estos radicales originarían otros productos derivados de la extracción de hidrógeno al solvente o productos derivados de reacciones de combinación entre ellos cuya identidad depende de la naturaleza del grupo R presente en cada molécula de peróxido.

A modo de ejemplo, en la descomposición del **TPA** se ha encontrado entre otros productos acetona, metano y etano. Los radicales metilo generados en el medio de reacción participarían en reacciones de extracción de hidrógeno del solvente formando metano y radicales derivados del solvente, los cuales posteriormente se acoplan o recombinan con otros



radicales presentes en el medio y generan productos derivados del mismo, por ejemplo bibencilo en tolueno. La presencia minoritaria de etano se justificaría a través del acoplamiento de dos radicales metilo (Eyler, 2006).

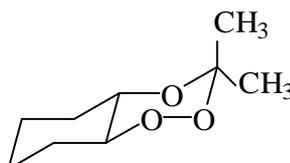
Cañizo (2006) propuso la existencia de un mecanismo de reacción inicial similar para el **TPDEC** en el cual la posterior ruptura de uniones C-O daría origen a la correspondiente cetona: dietilcetona y un birradical diperoxídico que eventualmente podría rendir oxígeno. Además, la disociación de enlaces C-C generaría radicales etilo, los cuales serían capaces de extraer hidrógeno al solvente para formar etano y otros radicales. Algunos compuestos detectados se formarían por combinación de radicales provenientes del mismo peróxido o del solvente, así por ejemplo el butano encontrado se justifica a través del acoplamiento de dos radicales etilo.

El **DPP** rinde pinacolona, metano y 2-metilpropano (Eyler *et al.*, 2002) y a partir de la descomposición del **DPH** se obtiene 4-heptanona y propano (Cañizo *et al.*, 2004-b).

Eyler y colaboradores (1999) postularon que para el *trans*-3,3-dimetil-5,6-tetrametilen-1,2,4-trioxaciclohexano (**T**) (Esquema **I-7**) ocurre la ruptura unimolecular del enlace O-O, siendo esta efectivamente la etapa



determinante de la reacción, generándose por posteriores rupturas productos tales como acetona, adipaldehído y trazas de trans-1,2-ciclohexanodiol.



Esquema I-7

## 8- ESTUDIOS DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE 1,2,4-TRIOXACICLOHEXANOS EN DIFERENTES SOLVENTES.

Eyler y colaboradores (1999) analizaron el efecto de solvente en la termólisis del *trans*-3,3-dimetil-5,6-tetrametilen-1,2,4-trioxaciclohexano (T, Esquema I- 7) a distintas temperaturas. La descomposición térmica del trioxano T se estudió en solución de 1,4-dioxano, 2-propanol, 2-metoxietanol, benceno y tolueno en un ámbito de temperaturas relativamente amplio ( $\Delta T$ : 30 °C), para concentraciones iniciales del orden  $10^{-2}$  M.



En todos los casos la reacción de termólisis de **T** cumple con una ley cinética de pseudo primer orden hasta conversiones del peróxido de *c.a.* 80 por ciento. Esto demuestra que no existen efectos de reacciones inducidas de segundo orden que aceleren la descomposición térmica del mismo.

TABLA I-1: Parámetros de Activación correspondiente a la reacción de descomposición térmica unimolecular de **T** y constantes de velocidad a 150°C en diferentes solventes.

Solvente	$\Delta H^\ddagger$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S^\ddagger$ [cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	$\Delta G^\ddagger$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	$10^5 \times k_{\text{exp}}$ [s <sup>-1</sup> ]
2-propanol	30,7 ± 2,0	-5,40 ± 4,6	33,0 ± 2,0	2,12
2-metoxietanol	24,6 ± 1,8	-18,3 ± 4,3	32,6 ± 1,8	6,63
Benceno	37,6 ± 1,1	8,60 ± 2,6	33,8 ± 1,1	2,24
Tolueno	34,9 ± 1,1	1,10 ± 1,0	34,0 ± 1,0	0,400
1,4-dioxano	24,0 ± 1,1	-19,8 ± 2,6	32,6 ± 1,1	7,20



Los parámetros de activación correspondientes a la reacción de descomposición térmica unimolecular son comparables con los obtenidos para otros peróxidos análogos en solución. Las variaciones observadas en los valores de entalpía y entropía de activación, en las constantes de velocidad a una determinada temperatura (TABLA I-1) y los productos de reacción encontrados dan cuenta de un marcado efecto de solvente sobre la reacción estudiada. La coincidencia mostrada cuando se aplican diferentes tratamientos sobre los datos cinéticos obtenidos para la descomposición térmica de **T** en solución permiten corroborar la afirmación anterior.

### 9- ESTUDIOS DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE 1,2,4,5-TETRAOXACICLOHEXANOS EN DIFERENTES SOLVENTES

#### Termólisis de DPP

Estudios anteriores muestran que la constante de velocidad correspondiente a la descomposición térmica de **DPP** (Esquema I-1) no es sensiblemente afectada cuando la reacción se lleva a cabo en benceno, acetonitrilo, *n*-octano y tolueno. (Cafferata, *et al.*, 1990; Cafferata, *et al.* 1991), sin embargo puede observarse que si aumenta la polaridad del



solvente, por ejemplo ácido acético (Cafferata *et al.*, 1991) o 2-metoxietanol (Eyler *et al.*, 2002), se acelera la descomposición de la especie analizada. Las interacciones específicas que se establecen entre soluto-solvente afectarían la reactividad de **DPP** en solución.

TABLA I-2: Valores de los parámetros de activación y constantes de velocidad ( $k_{exp}$ ) correspondientes a la descomposición térmica a 140 °C de **DPP** en diferentes solventes.

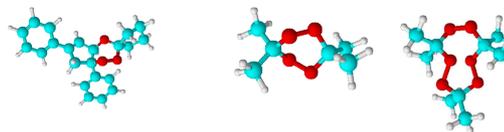
Solvente	$10^5 \times k_{exp}$ [s <sup>-1</sup> ]	$\Delta H^\ddagger$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S^\ddagger$ [cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	$\Delta G^\ddagger$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	Referencia
Benceno	27,4	29,8 ± 0,6	-1,5 ± 1,5	30,4 ± 0,6	Cafferata, 1990
Ac. Acético	43,4	32,2 ± 1,4	5,3 ± 3,6	30,0 ± 1,4	Cafferata, 1991
Acetonitrilo	30,5	34,6 ± 0,6	10,8 ± 1,5	30,1 ± 0,6	Cafferata, 1991
<i>n</i> -octano	23,2	37,5 ± 0,2	12,3 ± 0,5	32,4 ± 0,2	Cafferata, 1991
2-metoxietanol	75,8	43,8 ± 1,0	31,9 ± 2,6	30,7 ± 1,0	Eyler, 2002
Tolueno	29,6	34,6 ± 1,2	8,80 ± 3,0	31,0 ± 1,2	Cafferata, 1991

Los datos cinéticos obtenidos para la termólisis de **DPP** en cada solvente se han realizado en un extenso intervalo de temperaturas de al



menos 30 °C, los errores en los parámetros de activación (TABLA I-2) son despreciables frente a las diferencias observadas entre los mismos ( $\Delta\Delta H^\ddagger \cong 14,0 \text{ kcal mol}^{-1}$  y  $\Delta\Delta S^\ddagger \cong 33,4 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ).

La literatura (Eyler *et al.*, 2002) demuestra la existencia de una compensación lineal entre los parámetros de activación para la descomposición térmica del peróxido en distintos solventes (TABLA I-2) de acuerdo con el criterio de Leffler (1955) (ver Capítulo II). El valor de la "temperatura isocinética" ( $\beta$ ) es de 426 K (153 °C), este valor cae dentro del ámbito de temperaturas experimentales, por lo cual no resulta sorprendente encontrar inversión en el comportamiento cinético de los diferentes sistemas estudiados a temperaturas inferiores o superiores a  $\beta$ . La reacción de descomposición térmica de **DPP** es afectada por solventes de diferentes características fisicoquímicas, este efecto de solvente se explica a través de distintos procesos de interacción DPP-solvente que hacen variar su estabilidad pero no afectan el mecanismo de reacción el cual es en etapas e iniciado por la ruptura homolítica de uno de los enlaces peroxídicos para dar el birradical (Ec. I-2).



### Termólisis del DPH

El diperoxido de 4-heptanona (**DPH**, Esquema **I-1**) fue estudiado por Cañizo *et al.* (2004-b) en solución de tolueno junto con una serie de compuestos peroxídicos sustituidos con el objetivo de analizar el efecto de sustituyentes y el tamaño del anillo sobre la homólisis del enlace O-O.

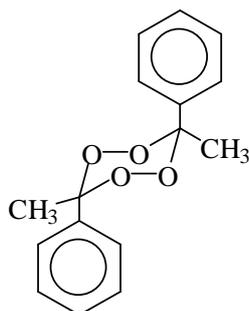
El comportamiento cinético de **DPH** sigue una ley cinética de pseudo primer orden hasta conversiones del peróxido de tres vidas medias y para concentraciones iniciales de la especie reactiva del orden de  $10^{-2}$  M demostrando que no hay contribuciones de procesos de segundo orden que induzcan la descomposición a altas conversiones. El solvente en el que se llevaron a cabo los estudios es un excelente atrapador de radicales libres y en gran exceso inhibe las reacciones en vía radicalaria.

Los valores de entalpía ( $\Delta H^\ddagger$  :  $39,8 \pm 1,2$  kcal mol<sup>-1</sup>) y entropía ( $\Delta S^\ddagger$ :  $17,0 \pm 2,9$  cal mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) de activación para el **DPH**, obtenidos con la ecuación de Eyring (Ec. **II-7**) correspondientes a la reacción de descomposición térmica unimolecular en solución de tolueno, son comparables con los datos reportados para otros peróxidos estudiados en este mismo solvente.



### Termólisis de DPAF

La descomposición térmica unimolecular del diperoxido cíclico de acetofenona (*trans*-3,6-dimetil-3,6-difenil-1,2,4,5-tetraoxaciclohexano, DPAF, Esquema I- 8) fue estudiada en solución de acetonitrilo, mezclas 2-propanol/benceno 1:1 (V/V), 1,4-dioxano y metanol, para concentraciones iniciales comprendidas en el intervalo  $4,2-10,5 \times 10^{-3}$  M, y en un amplio ámbito de temperaturas 140-185 °C (Eyler *et al.*, 1999).



Esquema I- 8

En todos los casos la descomposición de este compuesto sigue una cinética de pseudo primer orden hasta conversiones de *c.a.* 70%, por lo cual se descarta que en estas condiciones de trabajo existan reacciones inducidas de segundo orden que aceleren la descomposición térmica de la especie peroxídica. Se comprobó la existencia de un efecto de solvente sobre las constantes de velocidad, los parámetros de activación y los productos de la reacción considerada, de modo que un aumento en la polaridad del solvente acelera la reacción (TABLA I-3) a la vez que genera



mayor cantidad de acetofenona. Los cambios observados en las constantes de velocidad en los diferentes medios de reacción se deben a las interacciones específicas que se establecen en la "caja del solvente". Las modificaciones tanto en la entalpía como en la entropía de activación, tienden a compensarse y en consecuencia los valores de la energía libre de activación resultan prácticamente constantes (Eyler *et al.* 2004).

TABLA I-3: Valores de los parámetros de activación y constantes de velocidad ( $k_{exp}$ ) correspondientes a la descomposición térmica a 160 °C del DPAF en diferentes solventes.

Solvente	$10^5 \times k_{exp}$ [s <sup>-1</sup> ]	$\Delta H^\ddagger$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S^\ddagger$ [cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	$\Delta G^\ddagger$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]
Metanol	12,8	26,8 ± 1,0	-15,3 ± 2,3	33,1 ± 1,0
2-propanol/benceno	19,5	27,8 ± 1,3	-12,1 ± 3,2	32,8 ± 1,3
Acetonitrilo	4,11	37,6 ± 0,5	6,7 ± 1,2	34,8 ± 0,5
Benceno	1,70	37,5 ± 0,2	12,3 ± 0,5	32,4 ± 0,2
1,4-dioxano	3,85	38,8 ± 1,0	8,0 ± 1,2	35,1 ± 1,0



## 10- ESTUDIOS DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE 1,2,4,5,7,8- HEXAOXACICLONONANOS EN SOLUCION

### Termólisis de TPA

La descomposición térmica de **TPA** (Esquema **I-1**) se estudió en diferentes solventes tales como tolueno, acetona, clorobenceno, 2-metoxietanol, 2-propanol, *n*-butilamina, dietilamina, trietilamina. Para cada sistema se determinaron las constantes de velocidad a diferentes temperaturas, los parámetros de activación y los productos de reacción (Eyler, 2006).

En todos los casos la descomposición térmica del **TPA** en los distintos solventes se llevó a cabo en un intervalo de temperaturas entre 140 y 175 °C, con una concentración inicial del peróxido del orden de  $10^{-2}$ M (TABLA **I-4**).

Se postula que el complejo activado tiene un marcado carácter polar resultando en un incremento de la velocidad de reacción cuando aumenta la polaridad del solvente caracterizada a través del parámetro  $E_{\text{T}}(30)$  determinado por Dimroth (1963) para una gran variedad de solventes y mezclas de ellos.



TABLA I-4: Parámetros de Activación correspondiente a la Termólisis del TPA en diferentes solventes. Constante de velocidad experimental a 140 °C.

Solvente	$\Delta H^\ddagger$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S^\ddagger$ [cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	$\Delta G^\ddagger$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	$k_{exp} \cdot 10^{-5}$ [s <sup>-1</sup> ]
Tolueno	41,8 ± 1,6	18,5 ± 3,8	34,2 ± 1,6	0,100
Acetona	41,7 ± 2,5	18,3 ± 5,6	34,1 ± 2,5	0,280
Clorobenceno	39,9 ± 1,4	13,7 ± 1,2	34,4 ± 1,4	0,650
2-metoxietanol	25,1 ± 1,5	-20,3 ± 3,2	33,4 ± 1,5	1,48
2-propanol	36,7 ± 0,6	7,00 ± 1,3	33,8 ± 0,6	1,12
<i>n</i> -butilamina	49,2 ± 2,4	37,7 ± 5,7	33,6 ± 2,4	1,20
Dietilamina	41,3 ± 0,5	16,0 ± 1,2	34,7 ± 0,5	0,380
Trietilamina	40,7 ± 3,4	14,1 ± 4,0	34,9 ± 3,4	0,300

El parámetro  $E_t(30)$  es una medida de las interacciones entre soluto y solvente en la región cibotáctica y no tiene equivalencia directa con otras propiedades macroscópicas del solvente como la constante dieléctrica o el momento dipolar. Se basa en la energía de transición, medida en kcal mol<sup>-1</sup>, asociada a la banda de absorción solvatocrómica de mayor longitud de onda del colorante betaína piridinio N-fenóxido o de algún otro derivado de la



betaína. Al respecto si se analiza la constante de velocidad a una temperatura de 140 °C para la reacción de descomposición térmica de **TPA** (TABLA I-4) la reactividad del mismo en solventes próticos como 2-metoxietanol, 2-propanol y aminas es 5 veces mayor que en solventes apróticos o de baja polaridad como por ejemplo tolueno y clorobenceno.

Los datos experimentales obtenidos para la reacción de descomposición térmica de **TPA** presentan una buena correlación isocinética y validan la existencia de un efecto de solvente sobre la reacción homolítica unimolecular.

### Termólisis del TPDEC

La descomposición térmica del **TPDEC** se estudió en diferentes solventes tales como benceno, tolueno, acetona, clorobenceno y 1,4-dioxano y se determinó en cada sistema las constantes de velocidad a diferentes temperaturas, los parámetros de activación y los productos de reacción (Cañizo, 2006).

En todos los casos la descomposición térmica del **TPDEC** en los distintos solventes se llevó a cabo en un amplio ámbito de temperaturas  $\Delta T$ :



49 °C, con una concentración inicial del orden de  $10^{-2}$  M y hasta conversiones del 80 % del peróxido.

TABLA I-5: Parámetros de Activación correspondientes a la Termólisis del TPDEC en diferentes solventes. Constante de velocidad experimental calculada a 140 °C.

Solvente	$\Delta H^\ddagger$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S^\ddagger$ [cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	$\Delta G^\ddagger$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	$K_{exp}^{140\text{ °C}} \cdot 10^{-5}$ [s <sup>-1</sup> ]
Tolueno	48,2 ± 1,4	37,2 ± 3,4	32,5 ± 1,4	3,0 <sup>a</sup>
Benceno	42,3 ± 1,4	23,6 ± 3,2	32,3 ± 1,4	4,5 <sup>a</sup>
Acetona	30,0 ± 2,6	-3,1 ± 1,1	31,3 ± 2,6	13,0
Clorobenceno	32,3 ± 0,4	1,0 ± 0,9	31,9 ± 0,4	10,4 <sup>a</sup>
1,4-dioxano	45,5 ± 1,7	31,4 ± 4,6	32,2 ± 1,7	4,5

<sup>a</sup> Valor calculado por extrapolación a partir de la Ecuación de Arrhenius (Ec.

II-6)

Cañizo (2006) encontró efecto del solvente sobre los parámetros cinéticos y termodinámicos de la reacción de descomposición térmica de TPDEC.



---

PARTE EXPERIMENTAL

1 - PURIFICACIÓN DE SOLVENTES Y REACTIVOS

Los solventes y reactivos empleados en este trabajo de investigación fueron purificados según técnicas descriptas en la literatura.

- **1,4-dioxano:** El producto comercial (Mallinkrodt, p.a.) se dejó secar sobre sodio metálico durante 24 h y luego se destiló sobre sodio recogiendo la fracción que destila entre 95-96 °C (Riddick y Bunger, 1970). El control de pureza se realizó por HPLC y CG.
- **Naftaleno:** El producto comercial (Mallinkrodt, p.a.) se purificó por sublimación a presión atmosférica.
- **n-octano:** El producto comercial (Mallinkrodt, p.a.) se lavó dos veces con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado, luego con agua, se secó con K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, se filtró y se destiló, recogándose la fracción de punto de ebullición 126 °C (Perrin y Armarego, 1988). La pureza de esta sustancia se controló por CG.



- **Éter de petróleo:** El producto comercial (Cicarelli, p. a., rango de ebullición 35-60 °C) se dejó sobre ácido sulfúrico concentrado (Merck, p. a.) durante 24 h, agitándose frecuentemente para eliminar la presencia de olefinas. La fase ácida (color caramelo) se descartó y la fase orgánica se lavó con una solución saturada de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , luego con agua destilada, y se secó sobre sodio metálico antes de destilarlo (Riddick y Bunger, 1970).

## 2- PREPARACIÓN Y PURIFICACIÓN DEL 3,3,6,6-TETRA-*n*-PROPILO-1,2,4,5-TETRAOXACICLOHEXANO (DPH).

El diperoxido de 4-heptanona se preparó utilizando una técnica diferente a la informada en la literatura (Dilthey *et al.*, 1940) para la obtención de diperoxidos cíclicos derivados de cetonas y se alcanzó un rendimiento de casi 60 por ciento. Se logró una mejora considerable respecto al rendimiento informado en la literatura.

En un erlenmeyer enfriado a  $-1\text{ }^\circ\text{C}$  se colocaron 14 g (8,6 mL) de ácido sulfúrico (Merck, p.a), 70 % (vol), sobre éste se agregaron 7 mL (0,050 moles) de 4-heptanona (Fluka, AG) y se mantuvo el sistema en agitación



constante. A esta mezcla, que se torna amarillenta, se le adicionaron gota a gota desde una ampolla de decantación y en el transcurso de una hora y media 5,7 mL (0,056 moles) de peróxido de hidrógeno (Riedel-de Haën) 30% (100 Vol).

La mezcla de reacción se trasvasó a una ampolla de decantación. Se realizaron dos extracciones con 50 mL cada una de éter de petróleo (Cicarelli, p. a.) (rango de ebullición: 35-60 °C), seguidamente se realizaron dos lavados de la fase orgánica con 50 mL de una solución saturada de cloruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) para eliminar el exceso de peróxido de hidrógeno y cuatro lavados (4 x 10 mL) con agua destilada. Se secó sobre sulfato de sodio anhidro ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) durante aproximadamente 3 días. Se filtró. Se dejó en cristizador bajo campana. Al cabo de unos días se observó la presencia de cristales con forma de placas. (Masa obtenida: 3,723 g, 57,2 % de rendimiento). El producto crudo se purificó por recristalización con metanol. Se determinó el punto de fusión: 46-47 °C el cual coincidió con el informado en la literatura (Dilthey *et al.*, 1940). Su pureza se chequeó por CG y su identificación se realizó por RX y IR (Nesprias *et al.*, 2009).



### 3- PREPARACIÓN DE OTROS PERÓXIDOS

#### Preparación del 3,3,6,6,9,9-hexametil-1,2,4,5,7,8- hexaoxaciclononano, TPA.

Este compuesto (Esquema I-1) fue sintetizado por Milas y Golubovic (1959-a) dejando reaccionar peróxido de hidrógeno al 50 % con acetona a 0°C, en medio ácido y agitando durante una hora. Bajo estas condiciones de trabajo se obtuvo una mezcla de productos de reacción entre los cuales se encontraba el TPA.

En 1998 un nuevo método de preparación del TPA fue desarrollado por Mateo *et al.* a partir de acetona enfriada a 0 °C, con peróxido de hidrógeno (62 %) en ácido sulfúrico concentrado. Se obtuvo un sólido de color blanco como principal producto de reacción (rendimiento en crudo 75 %), el cual se lavó reiteradamente con agua destilada, se secó al vacío y posteriormente se recristalizó desde éter de petróleo. El punto de fusión es 96,0-97,0 °C, valor que coincide con el informado por Milas y Golubovic (1959-a).



Este nuevo método de preparación implicó menores tiempos de reacción, mayor rendimiento y una disminución de los costos comparados con otros métodos informados en la literatura.

**Preparación del 3,3,6,6,9,9-hexaetil-1,2,4,5,7,8-hexaoxaciclononano, TPDEC.**

Fue obtenido por primera vez por Milas y Golubovic en 1959-b de manera muy similar al **TPA** pero a partir de dietilcetona y peróxido de hidrógeno (50 %) en presencia de ácido sulfúrico y a una temperatura de trabajo de 0°C. En estas condiciones se obtuvo una mezcla de productos, siendo el **TPDEC** el mayoritario. Eyler *et al.* (1993) introdujeron importantes modificaciones sobre esta técnica que permitieron mejorar sensiblemente el rendimiento de este peróxido trifuncional.

Desde una ampolla de decantación se adicionó la cetona correspondiente sobre una mezcla que contenía peróxido de hidrógeno al 30 % (100 vol) y ácido sulfúrico al 70 %, enfriada a -10 °C, la cual se mantenía en agitación constante. Se realizó una extracción de la fase orgánica con éter de petróleo (p. eb.: 30-65 °C), luego se lavó con una solución saturada



de cloruro de amonio para eliminar el exceso de peróxido de hidrógeno y finalmente se lavó reiteradas veces con agua destilada y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. La solución etérea se dejó en desecador a presión reducida apareciendo, al cabo de un tiempo, unos cristales incoloros los cuales se purificaron por recristalización sobre metanol. El sólido obtenido (rendimiento 80 %) de p. f. 59-60°C se identificó como **TPDEC**.

### **Preparación del 3,3-diterbutil-3,6-dimetil-1,2,4,5-tetraoxaciclohexano (DPP).**

El diperoxido de pinacolona (**DPP**) se preparó utilizando la técnica desarrollada por Eyley *et al.* (2002).

En un elermeyer enfriado a -15 °C se colocó ácido sulfúrico 70 % (vol), sobre éste se agregó pinacolona (0,048 moles), y se mantuvo el sistema en agitación constante. A esta mezcla, que se tornó amarillenta, se le adicionaron gota a gota desde una ampolla de decantación y en el transcurso de una hora y media peróxido de hidrógeno al 30 % (0,056 moles). El precipitado blanco obtenido se filtró y se lavó con agua destilada



hasta eliminar el exceso de ácido, finalmente se lavó con un pequeño volumen de acetona y se colocó en el desecador (3,23 g, 67% de rendimiento). El producto crudo se purificó por recristalización con metanol (p. f.: 122-124 °C, el cual coincidió con el informado en la literatura).

Los peróxidos **DPAF** (Shine *et al.*, 1959) y **DPDA** (Cafferata *et al.*, 1984) utilizados en este trabajo fueron sintetizados según técnicas descritas en la literatura. Los compuestos pertenecientes a la familia de los trioxaciclohexanos (Esquema **I- 3**) fueron preparados en un laboratorio del exterior y donados para efectuar su estudio cinético: **RKN-298** (Jefford *et al.*, 1995), **RKN-30** (Jefford *et al.*, 1995), **RKN-125** (Jefford *et al.*, 1995), **T** (Payne *et al.*, 1957). La pureza de todos estos compuestos fue chequeada por HPLC o CG.

#### 4- DESCRIPCIÓN DE LOS EQUIPOS UTILIZADOS

##### 1) Baño termostático.

La termólisis de las muestras en estudio se llevó a cabo en un baño termostático marca Poly Science (Esquema **II- 1**) con sistema electrónico



digital de programación y control de temperatura ( $\pm 0,1$  °C). El baño funciona con circulación de aceite de silicona (marca Dow Corning,  $\eta = 50$  cstk)



**Esquema II- 1**

## **2) Cromatógrafo de gases.**

Los análisis cromatográficos cuantitativos para determinar el peróxido remanente y/o los productos de reacción, se llevaron a cabo con un cromatógrafo de gases marca Konik, modelo KNK 2000 C, (Esquema **II- 2**) provisto de un inyector para columna capilar con división de muestra (modo split) calentado a 150 °C, utilizando nitrógeno como gas portador a una



presión constante de  $1,2 \text{ Kg / cm}^2$ , con un venteo de  $10,5 \text{ mL/min}$ , atenuación  $4 \times 10^{-11}$  y detector de ionización de llama a  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Se utilizó una columna capilar DB-5 de 30 m de longitud, 0,32 mm de diámetro interno y  $0,25 \text{ }\mu\text{m}$  de espesor de fase estacionaria (5 % bifenil, 95 % dimetilpolisiloxano).



Esquema II- 2

### 3) Cromatógrafo Líquido de Alta Resolución HPLC.

Los análisis cromatográficos cuantitativos para determinar el peróxido remanente y/o los productos de reacción de algunos sistemas se realizaron por Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC) en un equipo Hewlett- Packard, serie 1050 C, (Esquema II- 3) utilizando una



columna de fase reversa (OGS Hypersil, 5  $\mu\text{m}$ ., 100 x 4,6 mm.) y detector de longitud de onda variable UV- Visible ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ) . Este equipo posee inyector manual con capacidad para 20 $\mu\text{L}$  y bomba cuaternaria para mezcla de solventes.



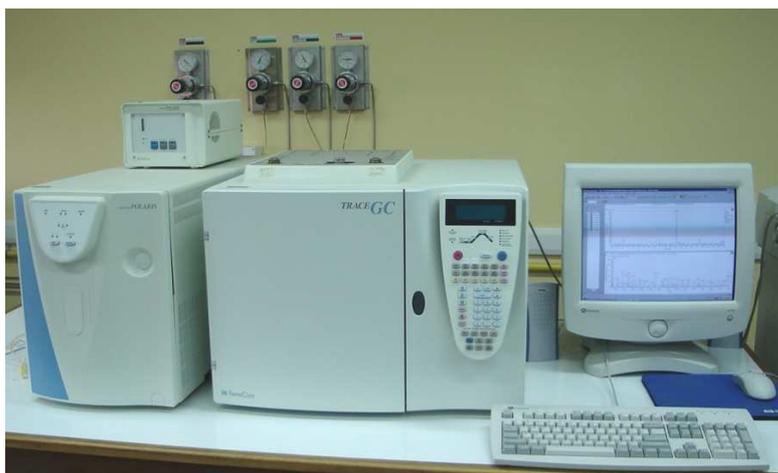
Esquema **II- 3**

#### **4) Cromatógrafo de gases acoplado a un Espectrómetro de Masa.**

Los análisis de identificación de productos generados por la descomposición total del respectivo peróxido en solución de 1,4-dioxano, se realizaron por CG-EMasa en un equipo Termo Quest Trace 2000 (Esquema **II- 4**) con Helio como gas portador con un flujo constante de 0,5 mL/min y una columna capilar Rtx-5MS (bajo sangrado) de 30 m de longitud x 0,25



mm de diámetro interno y 0,25  $\mu\text{m}$  de espesor de fase estacionaria (5 % bifenil, 95 % dimetilpolisiloxano). El modo de inyección empleado fue split y la temperatura del inyector se programó en 150°C. El detector utilizado fue un espectrómetro de masas Finnigan Polaris equipado con un analizador tipo Trampa de Iones. Los análisis realizados fueron con una energía de ionización (EI) de 70 eV.



Esquema II-4

## 5- PREPARACION DE LAS AMPOLLAS

Ampollas de vidrio Pyrex cerradas en un extremo (8 cm de largo x 4 mm diám. int.) se cargaron con *ca.* 0,5 mL de la solución de concentración

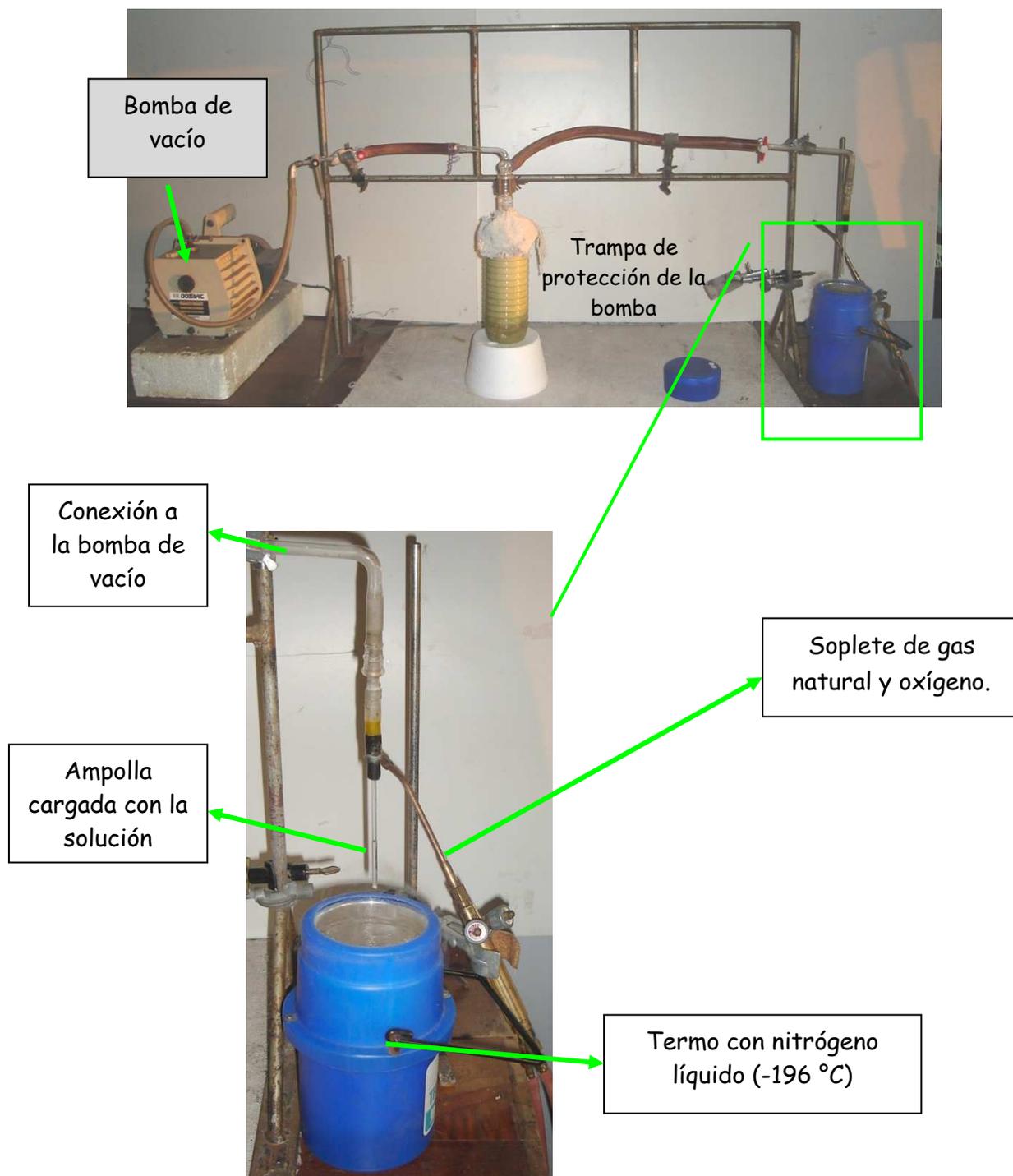


conocida del peróxido en el solvente correspondiente. Estas ampollas se enfriaron a  $-196^{\circ}\text{C}$  con nitrógeno líquido un periodo de tiempo apropiado para asegurar la solidificación (aproximadamente 1 min) y se desgasificaron en la línea de vacío, posteriormente se retiraron del nitrógeno líquido y se dejó que alcancen nuevamente temperatura ambiente, posibilitando la fusión lenta del contenido de la ampolla. Esta operación para extraer gases del sistema se repitió tres veces y finalmente manteniendo la solución a baja temperatura, se cerraron a la llama de un soplete que funcionaba con una mezcla de gas natural y oxígeno (Esquema **II- 5**).

Las ampollas selladas fueron sumergidas en un baño de aceite de silicona termostatzado ( $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ ). Se eligieron los tiempos de reacción y las temperaturas en función de los datos cinéticos disponibles para compuestos con características semejantes estudiados en diferentes solventes. Transcurrido este tiempo se detuvo la reacción de descomposición de los peróxidos sumergiendo las ampollas en un baño de agua/hielo a  $0^{\circ}\text{C}$ .



**Esquema II- 5:** Dispositivo utilizado para cargar las ampollas que contienen las soluciones a analizar.





## 6- DETERMINACIONES CINÉTICAS CUANTITATIVAS

### ANÁLISIS POR CG

Una vez termostatizadas las soluciones, la determinación cuantitativa de la concentración del peróxido (di y triperóxidos) remanente a cada tiempo de reacción y/o los productos generados en la descomposición del compuesto peroxídico se llevó a cabo utilizando el método de patrón interno. La solución inicial se preparó agregando alguna sustancia conocida como patrón interno o estándar la cual es químicamente estable en las condiciones de trabajo, en este caso en particular *naftaleno*, presente en una concentración aproximada del 0,5 % P/V respecto al volumen de solución a preparar.

En todos los casos analizados se inyectó la solución contenida en la ampolla donde se llevó a cabo la descomposición térmica total o parcial, según se pretendía estudiar la cinética de la descomposición o los productos de reacción finales de cada peróxido en solución de 1,4-dioxano.

Los datos experimentales se obtuvieron a partir de las relaciones entre las áreas absolutas de la especie remanente analizada y del estándar,



valores que fueron convertidos previamente en términos de concentración molar para el pico obtenido de la especie de interés en cada cromatograma en particular.

En todos los casos los datos cromatográficos empleados para los estudios cinéticos fueron el resultado de promediar las determinaciones realizadas por triplicado.

### **Análisis del Diperóxido de Heptanona (3,3,6,6-tetra-*n*-propil-1,2,4,5-tetraoxaciclohexano, DPH)**

La descomposición térmica de DPH (Esquema I-1) en solución de 1,4-dioxano se estudió en un intervalo de temperaturas entre 140°C y 170 °C y con una concentración inicial del peróxido de  $2,08 \times 10^{-2}$  M. El programa empleado para el análisis por CG consistió en mantener la temperatura constante durante 4 min a 80 °C, con una velocidad de calentamiento de 25 °C/ min hasta una temperatura final de 160 °C. En estas condiciones el tiempo de retención del peróxido fue aproximadamente 10 min.



---

**Análisis del Diperóxido de acetona (3,3,6,6-tetrametil-1,2,4,5-tetraoxaciclohexano, DPDA).**

La descomposición térmica de DPDA (Esquema I- 1) en solución de 1,4-dioxano se estudió en un intervalo de temperaturas entre 140°C y 170 °C y con una concentración inicial del peróxido de  $1,99 \times 10^{-2}$  M. El programa empleado para el análisis por CG consistió en mantener la temperatura constante durante 5 min a 60 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/ min hasta una temperatura final de 250 °C. En estas condiciones el tiempo de retención del peróxido fue aproximadamente 5,9 min.

**Análisis del Diperóxido de pinacolona (3,6-diterbutil-3,6-dimetil-1,2,4,5-tetraoxaciclohexano, DPP)**

La descomposición térmica de DPP (Esquema I- 1) en solución de 1,4-dioxano se estudió en un intervalo de temperaturas entre 120°C y 150 °C y con una concentración inicial del peróxido de  $1,93 \times 10^{-2}$  M. El programa empleado para el análisis por CG consistió en mantener la temperatura constante a 60 °C durante 6 min, con una velocidad de calentamiento de 15



---

°C/ min hasta una temperatura final de 160 °C. En estas condiciones el tiempo de retención del peróxido fue aproximadamente 12,7 min.

**Análisis del Triperóxido de acetona (3,3,6,6,9,9-hexametil-  
1,2,4,5,7,8-hexaoxaciclononano, TPA).**

La descomposición térmica de TPA (Esquema I- 1) en solución de 1,4-dioxano se estudió en un intervalo de temperaturas entre 140°C y 170 °C y con una concentración inicial del peróxido de  $2,23 \times 10^{-2}$  M. El programa empleado para el análisis por CG consistió en mantener la temperatura constante a 60 °C durante 5 min, con una velocidad de calentamiento 20 °C/ min hasta una temperatura final de 160 °C. En estas condiciones el tiempo de retención del peróxido fue aproximadamente 8,6 min.

**ANALISIS POR HPLC**

Este método de análisis se empleó para los peróxidos no volátiles y con sustituyentes que absorben en UV, bajo condiciones de trabajo



diferentes que se especifican a continuación, de acuerdo a cada sistema en estudio.

Los compuestos analizados en este trabajo por HPLC pertenecen a la familia de los trioxanos: el *cis*-6-fenil-5,6-(2-fenilpropiliden)-3,3-tetrametilen-1,2,4-trioxaciclohexano (**RKN-30**), el *cis*-6-fenil-5,6-(2-fenilpropiliden)-3,3-(pentan-3-ona)-1,2,4-trioxaciclohexano (**RKN-298**) y finalmente el *cis*-6-*p*-fluorfenil-5,6-(2-*p*-fluorfenilpropiliden)-3,3-tetrametilen-1,2,4-trioxaciclohexano (**RKN-125**) (Esquema I- 3).

La fase móvil utilizada consistió en: metanol/acetonitrilo/agua en proporción 40:30:30, con flujo de 0,5 mL/min para el análisis del peróxido **RKN-30** y en una mezcla de metanol/acetonitrilo/agua en proporción 40:40:20, con un flujo de 0,8 mL/min para el análisis de los peróxidos **RKN- 298** y **RKN-125**.

La descomposición térmica del **RKN-30** en solución de 1,4-dioxano se estudió en un intervalo de temperaturas entre 110°C y 140 °C y con una concentración inicial del peróxido de  $5,5 \times 10^{-4}$  M.



El estudio cinético de la descomposición térmica del **RKN-298** en solución de 1,4-dioxano se realizó en un intervalo de temperaturas entre 120°C y 150 °C y con una concentración inicial del peróxido de  $4,6 \times 10^{-4}$  M.

Finalmente la descomposición térmica del **RKN-125** en solución de 1,4-dioxano se llevó a cabo en un intervalo de temperaturas entre 110°C y 140 °C y con una concentración inicial del peróxido de  $6,6 \times 10^{-4}$  M.

En estas condiciones los tiempos de retención fueron 5,6 min para el **RKN-30**, para el **RKN-298** 8,1 min y para el **RKN-125** 6,3 min.

## 7- ANALISIS DE LOS PRODUCTOS DE REACCION

El análisis de los correspondientes productos de reacción de la descomposición térmica de los diferentes diperóxidos y triperóxidos se realizó por Cromatografía Gaseosa acoplada a Espectrometría de Masa (CG-EM) mientras que para los trioxanos se empleó HPLC. La pirólisis de las diferentes ampollas se llevó a cabo en todos los casos a tiempos convenientemente seleccionados hasta aproximadamente diez vidas medias para asegurarse la descomposición total del peróxido estudiado.



La identificación de los productos se realizó por comparación de los tiempos de retención con los obtenidos para las muestras puras inyectadas.

En el CAPITULO III de **RESULTADOS EXPERIMENTALES** se detallan con profundidad los productos obtenidos para cada sistema de estudio.

## **8- MÉTODOS DE CÁLCULO EMPLEADOS**

### **MÉTODOS CINÉTICOS**

En todos los sistemas estudiados el solvente se halla en exceso respecto a la concentración del peróxido por lo tanto se puede llegar a considerar que el mismo permanece constante durante el proceso de descomposición de la especie estudiada. Para la reacción considerada la expresión matemática de la ley de velocidad sería:



$$-dP/dt = k. [P]. [S] \quad (\text{I- 1})$$

Donde:

[P]: concentración de peróxido

[S]: concentración de solvente

Sin embargo, teniendo en cuenta como se dijo al principio que la concentración del solvente cambia muy poco, es posible escribir que  $k' = k \cdot [S] = \text{constante}$ . Entonces la expresión anterior (Ec. **II- 1**) queda:

$$-dP/dt = k'. [P] \quad (\text{II- 2})$$

Como consecuencia el orden de la reacción estaría determinado solamente por la concentración del peróxido correspondiente. Esta simplificación se realiza con fines analíticos y permite suponer que la reacción es de pseudo primer orden.

Si se reordena la expresión de la Ec. **II- 2** se obtiene:

$$d[P]/ [P] = - k' t \quad (\text{II- 3})$$



La integral de la Ec. **II-3** desde el tiempo cero hasta el tiempo  $t$  es:

$$\ln ([P]_t/[P]_0) = -k' \cdot t$$

Donde  $[P]_0$  es la concentración del peróxido en un tiempo inicial  $t_0$  y  $[P]_t$  representa la concentración del peróxido remanente a los diferentes tiempos de reacción ( $t$ ) en la solución.

La expresión anterior puede sufrir un acomodamiento matemático para obtener gráficos con pendientes positivas:

$$-\ln ([P]_t/[P]_0) = k' \cdot t = \ln ([P]_0/[P]_t) \quad (\text{II- 4})$$

Cuando la reacción es de primer orden o pseudo primer orden, la representación gráfica de  $\ln ([P]_0/[P]_t)$  versus  $t$  [s], es lineal y la pendiente de la recta es el valor de la constante experimental ( $k' = k_{\text{exp}}$ ) que está presente en la expresión de la velocidad de la reacción (Ec. **II- 4**) y cuyas dimensiones son  $s^{-1}$ .



## 9- CALCULO DE LOS PARAMETROS DE ACTIVACION

Se ha encontrado experimentalmente que la velocidad de reacción y específicamente la constante de velocidad experimental, depende de la temperatura (T) y esta dependencia es a menudo muy fuerte, la expresión matemática de esta relación es la siguiente:

$$k_{\text{exp}} = A \exp (- E_a /RT) \quad (\text{II- 5})$$

Donde **A** es el factor preexponencial, **E<sub>a</sub>** representa la **energía de activación**, en cal, este es un valor positivo, **R** es la constante general de los gases (1,9872 cal mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>), **k<sub>exp</sub>** en este caso es la constante de velocidad experimental correspondiente a la descomposición térmica unimolecular del peróxido en solución a la temperatura absoluta **T**. Como puede observarse matemáticamente y además comprobarse experimentalmente la constante de velocidad se incrementa con el aumento de temperatura.

$$\ln k_{\text{exp}} = \ln A - E_a /RT \quad (\text{II- 6})$$



La ecuación (II-6) representa la dependencia de la constante de velocidad de una reacción con la temperatura y se conoce con el nombre de **Ecuación de Arrhenius**, quien demostró que un amplio rango de reacciones que dependen de la temperatura responden adecuadamente a la mencionada ecuación.

A partir de la representación gráfica de  $\ln k_{\text{exp}}$  vs  $1/T$  de acuerdo a la Ec. II- 6, se obtienen los valores del Factor Preexponencial (ordenada al origen) y la Energía de Activación (pendiente de la recta) multiplicado por la constante general de los gases.

Es importante considerar que la expresión de Arrhenius surge de determinaciones experimentales y que es válida en un rango finito de temperaturas de trabajo.

Los parámetros de activación ( $\Delta H^\ddagger$  y  $\Delta S^\ddagger$ ) correspondientes a la etapa inicial de descomposición homolítica de la especie peroxídica estudiada se calculan empleando la Ecuación de Eyring:

$$\ln (k_{\text{exp}}/T) = (-\Delta H^\ddagger /R) \cdot 1/T + \Delta S^\ddagger /R + \ln (R/N_A \cdot h) \quad (\text{II- 7})$$



Donde  $k_{\text{exp}}$  es la constante de velocidad experimental,  $T$  representa la temperatura media de trabajo (expresada en kelvin),  $R$  es la constante general de los gases ( $8,3144 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),  $N_A$  es el número de Avogadro ( $6,02 \times 10^{23} \text{ moléculas mol}^{-1}$ ) y  $h$  es la constante de Planck ( $6,6252 \times 10^{-34} \text{ J s}$ ) y finalmente  $\Delta H^\ddagger$  y  $\Delta S^\ddagger$  son la entalpía y entropía de activación respectivamente.

Si se realiza la representación gráfica de la Ec. **II- 7** de  $\ln (k_{\text{exp}} / T)$  en función de  $1/T$  se obtiene una recta donde es posible calcular los valores de los parámetros de activación correspondientes a cada reacción en estudio analizada. A partir de la expresión de la pendiente de la recta se obtiene  $\Delta H^\ddagger$  y a partir la ordenada al origen, el valor de  $\Delta S^\ddagger$ .

El valor de la Energía Libre de activación ( $\Delta G^\ddagger$ ) se calcula a la temperatura media experimental ( $T$ , expresada en Kelvin) utilizando la relación representada en la Ec. **II-8** que se deduce de la Teoría del Complejo Activado (Glasstone *et al.*, 1941; Lin *et al.*, 1975)

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \cdot \Delta S^\ddagger \quad (\text{II- 8})$$



## 10- CALCULO DEL VOLUMEN DE VAN DER WAALS

Zhao y colaboradores (2003) desarrollaron un método de cálculo rápido y sencillo que no requiere de programas computarizados especializados, para saber el volumen de una molécula. En este método sólo se requiere conocer las contribuciones de cada átomo individual, el número de átomos, la cantidad de enlaces, y el total de anillos aromáticos y no aromáticos.

La expresión matemática es:

$$\text{Volumen}_{\text{Van der Waals}} = \Sigma \text{Contribuciones atómicas} - 5,92 N_B - 14,7 R_A - 3,8 R_{NR}$$

Donde:  $N_B$ : número de enlaces  
 $R_A$ : número de anillos aromáticos  
 $R_{NR}$ : cantidad de anillos no aromáticos

El cálculo de cada contribución atómica también es simple y se basa en los radios atómicos y las distancias de los enlaces covalentes, suponiendo a cada átomo como una esfera ideal.



## 11- PARAMETROS DE ACTIVACION: RELACION ISOCINETICA

Leffler (1955) propone que existe una relación lineal entre los valores de los parámetros de activación  $\Delta H^\ddagger$  y  $\Delta S^\ddagger$  calculados a partir de datos experimentales para un grupo de reacciones orgánicas de características similares, en este caso la termólisis de los distintos peróxidos en solución de 1,4-dioxano. Esta relación ha sido considerada de fundamental importancia en estudios de reactividad y cinética, aunque también ha sido muy criticada.

La pendiente de la recta que resulta de representar gráficamente los valores de  $\Delta H^\ddagger$  (en cal mol<sup>-1</sup>) vs.  $\Delta S^\ddagger$  (en cal mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) se conoce como **Temperatura Isocinética** ( $\beta$ ) (temperatura absoluta, Kelvin). Esta denominación significa que a esa temperatura todas éstas reacciones proceden con la misma velocidad, independientemente del solvente empleado (Ec. II-9).

$$\Delta H^\ddagger = \Delta H_0^\ddagger + \beta \Delta S^\ddagger \quad (\text{II-9})$$



En la expresión anterior  $\Delta H_0^\ddagger$  es la ordenada al origen y no tiene sentido físico. Esta relación isocinética se denomina *Efecto de compensación* porque la variación de entalpía a través de la serie de reacciones es exactamente compensada por los cambios entrópicos.

Este tratamiento fue ampliamente criticado por varios autores, entre ellos Exner (1970) quién demostró que la linealidad de los gráficos que relacionan los parámetros de activación  $\Delta H^\ddagger$  y  $\Delta S^\ddagger$  se debe probablemente a que ambas variables son mutuamente dependientes y/o además a los posibles errores cometidos cuando estos valores son estimados a partir de resultados experimentales.

El autor propuso una técnica estadística apropiada que posibilita calcular la temperatura isocinética, representando en el plano de Arrhenius todos los datos cinéticos obtenidos en la serie de reacciones consideradas, la "región" o "punto" donde las rectas se interceptan, corresponde al valor de la inversa de la temperatura isocinética ( $\beta^{-1}$ ) en este punto todas las reacciones deberían tener la misma  $k_{exp}$ . La aplicación de un método estadístico (Petersen, 1964; Linert y Jameson, 1989) permite obtener la función  $S_u$  (suma residual de cuadrados) cuyo mínimo corresponde a la



inversa de la temperatura isocinética y coincide con la "región" o "punto" de intersección en el plano de Arrhenius.

## 12- ERRORES EN LAS DETERMINACIONES

Cuando se realizan determinaciones experimentales los resultados obtenidos están sujetos a errores o incertidumbres que al combinarse pueden producir una dispersión de los resultados, por lo tanto es necesario definir los límites entre los que se puede hallar el valor verdadero de una medición (Skoog *et al.*, 2000).

Los **errores sistemáticos** tienen un valor definido, una causa conocida y una magnitud semejante al valor de las mediciones, entre estos tipos de errores se encuentran los que se deben al **instrumento de medida**, por el **método** erróneo empleado o no adecuado para el sistema de estudio y los **errores personales**, que se deben al mal manejo del analista por falta de precaución, atención, experiencia, etc. Por ejemplo: Evaporación del solvente en el cargado de las ampollas, integración manual de los picos del cromatograma, falla en los equipos utilizados, determinación y medición de



los tiempos de reacción, errores en la preparación por gravimetría de los reactivos y soluciones utilizadas, etc.

Los **errores aleatorios** o **indeterminados** se deben a numerosas variables no controladas y que son inevitables.

Para disminuir o evitar este tipo de errores se aumentó la cantidad de determinaciones realizadas para cada uno de los sistemas en estudio, así como también se amplió el ámbito de temperaturas de análisis de los diferentes sistemas, trabajando en todos los casos con una variación mínima de aproximadamente 30 °C. Además se tomó especial precaución en el cargado de ampollas y manipulación de las mismas, en la preparación de las soluciones iniciales de concentración conocida, en la purificación de los reactivos empleados, etc.

Teniendo en cuenta estas consideraciones se estima que el error cometido en el cálculo de la  $k_{exp}$ , se encuentra dentro del rango tolerable para este tipo de determinaciones (3%) (Schaleger y Long, 1963).

La determinación estadística cuantitativa de los errores experimentales para los parámetros de activación ( $\Delta H^\ddagger$  y  $\Delta S^\ddagger$ ) se realiza por aplicación del método de los cuadrados mínimos descrito por

## CAPITULO II: PARTE EXPERIMENTAL

---



Huyberechts *et al.* (1955) para establecer los intervalos de confianza correspondientes y de esta forma la precisión con que se han obtenido los valores de estos parámetros experimentales.

Para la obtención de los errores es necesario conocer los valores de las constantes de velocidad de reacción experimental y las temperaturas de trabajo expresadas en Kelvin.



---

**RESULTADOS EXPERIMENTALES**

**1- PARÁMETROS CINÉTICOS CORRESPONDIENTES A LA  
DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LOS DIFERENTES PEROXIDOS EN  
SOLUCIÓN DE 1,4-DIOXANO**

A continuación se muestran los resultados experimentales obtenidos para la termólisis de diferentes trioxanos, diperoxidos y triperóxidos en solución de 1,4-dioxano.

**III-1-1) TPA en solución de 1,4-dioxano.**

En todas las experiencias realizadas los datos obtenidos cumplen con una ley cinética de pseudo primer orden (Ec. **II-2**; FIGURA **III-1**) hasta conversiones máximas del peróxido de *ca.* 79 por ciento.

A modo de ejemplo en la TABLA **III-1** se presentan los resultados obtenidos para una experiencia típica.

### CAPITULO III: RESULTADOS EXPERIMENTALES



TABLA III-1: Datos correspondientes al seguimiento de la descomposición térmica de TPA en solución de 1,4-dioxano a una temperatura de 150 °C.

Tiempo [h]	[TPA] <sup>a</sup> × 10 <sup>-2</sup> M	Conversión [%]
0	2,23	0
8,6	1,91	14
24	1,28	43
42	0,89	60
67	0,47	79

<sup>a</sup> Concentración de peróxido remanente.

Si se tiene en cuenta la Ec. II-4 y se representan gráficamente los datos obtenidos experimentalmente para la reacción de descomposición térmica de TPA en solución de 1,4-dioxano a una temperatura de 150 °C, se obtiene una relación lineal en la que la pendiente de la recta es la constante de velocidad y cuyo valor es en este caso  $6,43 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  (FIGURA III-1).

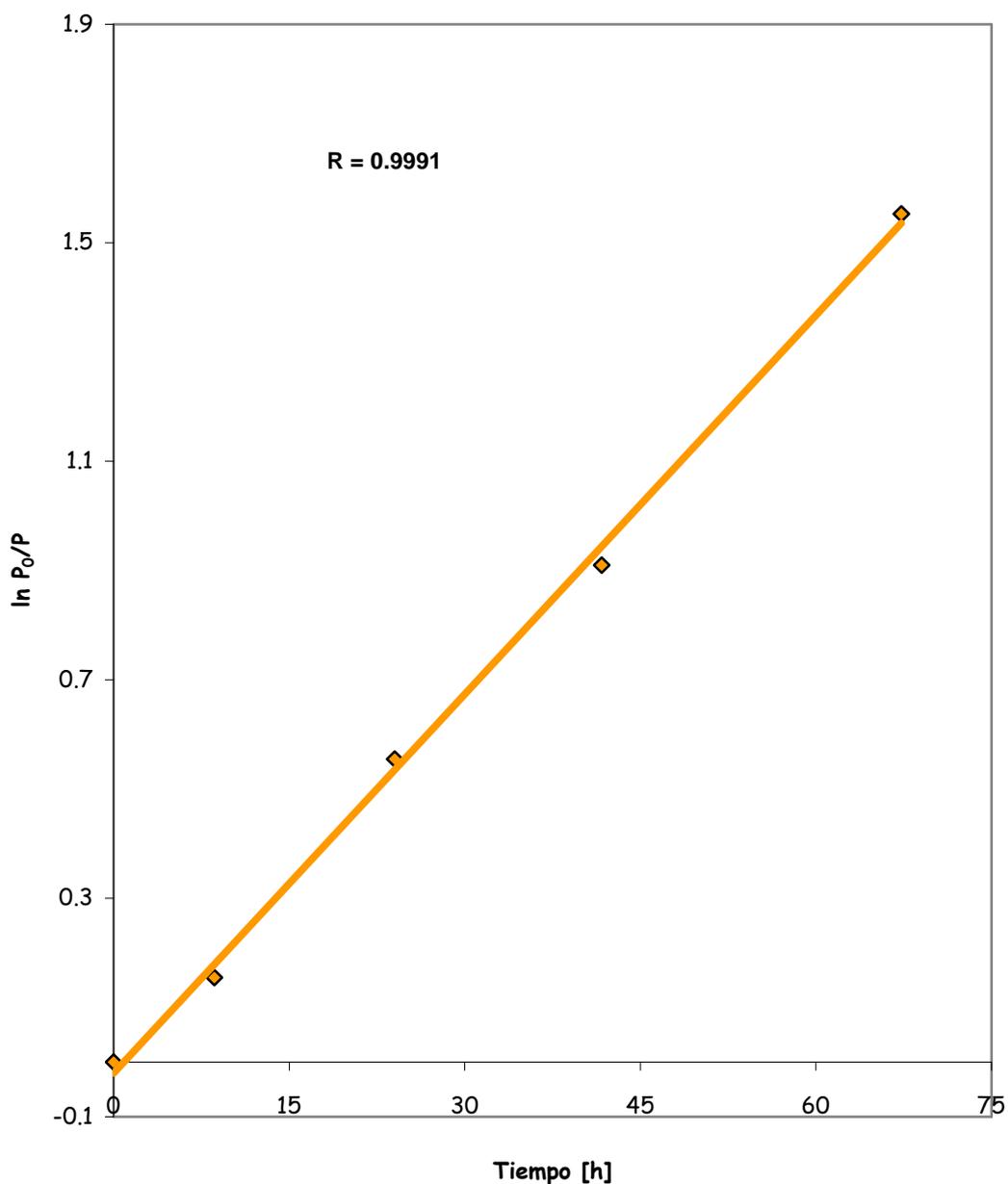


FIGURA III-1: Representación grafica de  $\ln P_0 / P$  en función de los diferentes tiempos de reacción para la descomposición térmica a 150 °C del triperóxido de acetona (TPA) en solución de 1,4-dioxano.

### CAPITULO III: RESULTADOS EXPERIMENTALES



Las constantes de velocidad experimental ( $k_{exp}$ ) determinadas a distintas temperaturas y calculadas utilizando la Ec. II- 4 se muestran en la TABLA III-2.

TABLA III-2: Constantes de velocidad de pseudo primer orden a distintas temperaturas correspondientes a la descomposición térmica del triperóxido de acetona (TPA) en solución de 1,4-dioxano.

Temperatura [°C]	$k_{exp} \times 10^6$ [s <sup>-1</sup> ]	Tiempo máximo de reacción [h]	Conversión [%]	$r^a$ (n) <sup>b</sup>
140	1,18	69	25	0,9979 (5)
150	6,43	67	79	0,9991 (5)
160	14,1	12	46	0,9990 (5)
170	70,7	5,0	72	0,9919 (5)

<sup>a</sup>- Coeficientes de correlación obtenidos por tratamiento de los resultados por el método de los cuadrados mínimos.

<sup>b</sup>- Número de determinaciones experimentales realizadas.



**III-1-2) DPH en solución de 1,4-dioxano.**

En todas las experiencias realizadas los datos obtenidos cumplen con una ley cinética de pseudo primer orden (Ec. II- 2; FIGURA III- 2) hasta conversiones máximas del peróxido de *ca.* 60 por ciento.

A modo de ejemplo en la TABLA III-3 se presentan los resultados obtenidos para una experiencia típica.

TABLA III-3: Datos correspondientes al seguimiento de la descomposición térmica de DPH en solución de 1,4-dioxano a una temperatura de 150 °C.

Tiempo [h]	[DPH] <sup>a</sup> × 10 <sup>-2</sup> M	Conversión [%]
0	2,08	0
0,7	1,74	16,6
1	1,62	22,1
2	1,27	38,9
3,5	0,83	60,2

<sup>a</sup> Concentración de peróxido remanente.

### CAPITULO III: RESULTADOS EXPERIMENTALES



---

Si se considera nuevamente la Ec. **II-4** y se representan gráficamente los datos obtenidos experimentalmente para la reacción de descomposición térmica de **DPH** en solución de 1,4-dioxano a una temperatura de 150 °C, se obtiene una relación lineal en la que la pendiente de la recta es decir la constante de velocidad tiene un valor en este caso de  $73,0 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ .

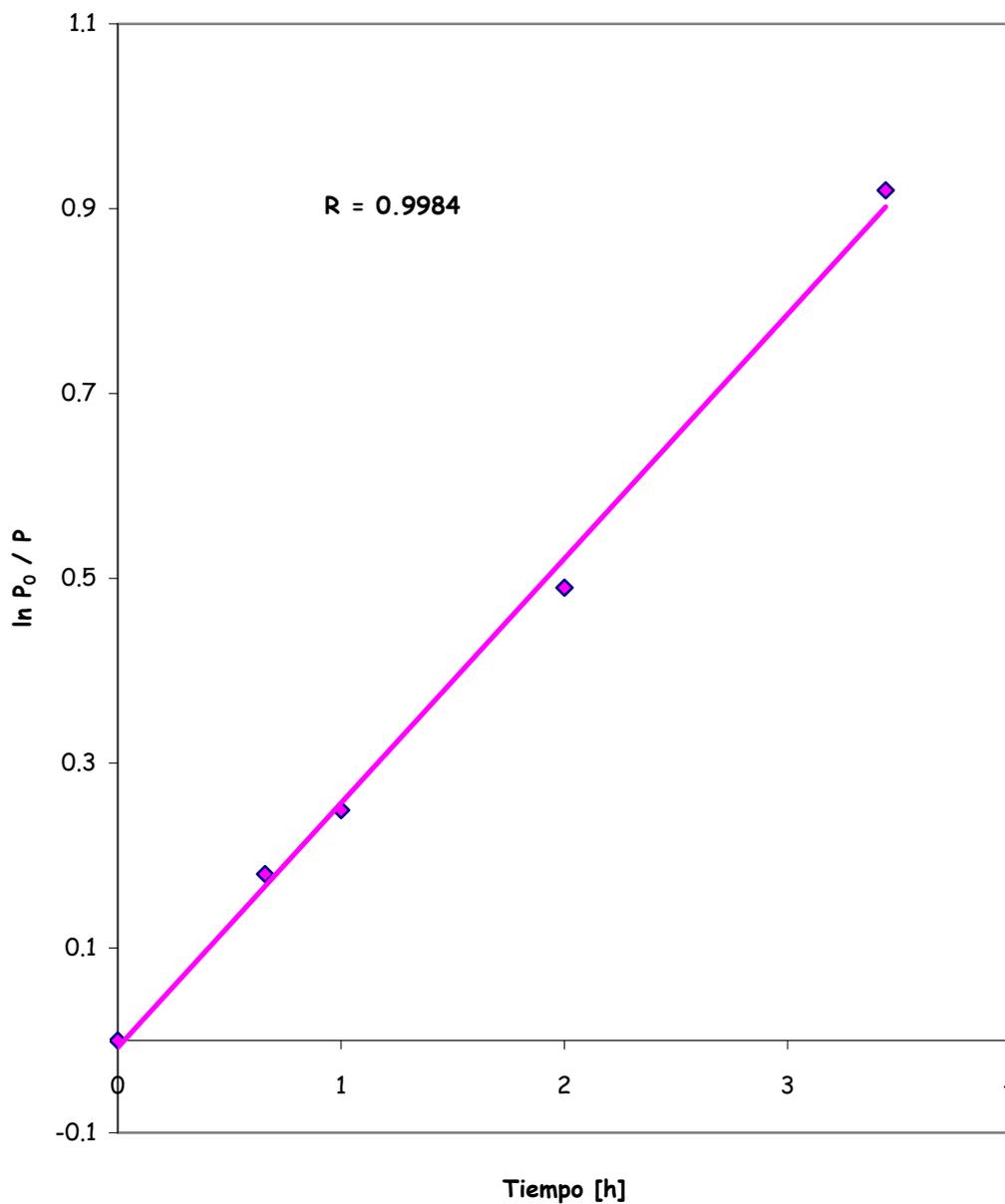


FIGURA III-2: Representación grafica de  $\ln P_0 / P$  en función de los diferentes tiempos de reacción para la descomposición térmica a 150 °C del diperoxido de 4-heptanona (DPH) en solución de 1,4-dioxano.

### CAPITULO III: RESULTADOS EXPERIMENTALES



Las constantes de velocidad experimental ( $k_{exp}$ ) determinadas a distintas temperaturas y calculadas utilizando la Ec. **II-4** se muestran en la **TABLA III-4**.

**TABLA III-4:** Constantes de velocidad de pseudo primer orden a distintas temperaturas correspondientes a la descomposición térmica del diperoxido de 4-heptanona en solución de 1,4-dioxano.

Temperatura [°C]	$k_{exp} \times 10^{-6}$ [s <sup>-1</sup> ]	Tiempo máx. de reacción [h]	Conversión [%]	$r^a$ (n) <sup>b</sup>
140	16,6	17,5	65	0,9989 (5)
150	73,0	3,5	60	0,9985 (5)
160	216	2,0	79	0,9985 (5)
170	792	0,5	75	0,9949 (5)

<sup>a</sup>- Coeficientes de correlación obtenidos por tratamiento de los resultados por el método de los cuadrados mínimos.

<sup>b</sup>- Número de determinaciones experimentales realizadas.



**III- 1-3) DPP en solución de 1,4-dioxano.**

Los datos obtenidos en las experiencias realizadas para la descomposición térmica de DPP en solución de 1,4-dioxano a diferentes temperaturas cumplen con una ley cinética de pseudo primer orden (Ec. II-2; FIGURA III-3) hasta conversiones máximas del peróxido de ca. 92 por ciento.

A modo de ejemplo en la TABLA III-5 se presentan los resultados obtenidos para una experiencia típica a una temperatura de 150 °C.

TABLA III-5: Datos correspondientes al seguimiento de la descomposición térmica de DPP en solución de 1,4-dioxano a una temperatura de 150 °C.

Tiempo [min]	[DPP] <sup>a</sup> × 10 <sup>-2</sup> M	Conversión [%]
0	1,93	0
12	1,41	27,1
30	1,02	47,3
43	0,78	59,7
60	0,53	72,4

<sup>a</sup> Concentración de peróxido remanente.

### CAPITULO III: RESULTADOS EXPERIMENTALES



---

La representación gráfica (FIGURA **III-3**) de los datos obtenidos en la descomposición térmica de **DPP** en solución de 1,4-dioxano a una temperatura de 150 °C, responden a la Ec. **II-4** y se correlacionan de manera lineal. En este caso la constante de velocidad experimental es  $349 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ .

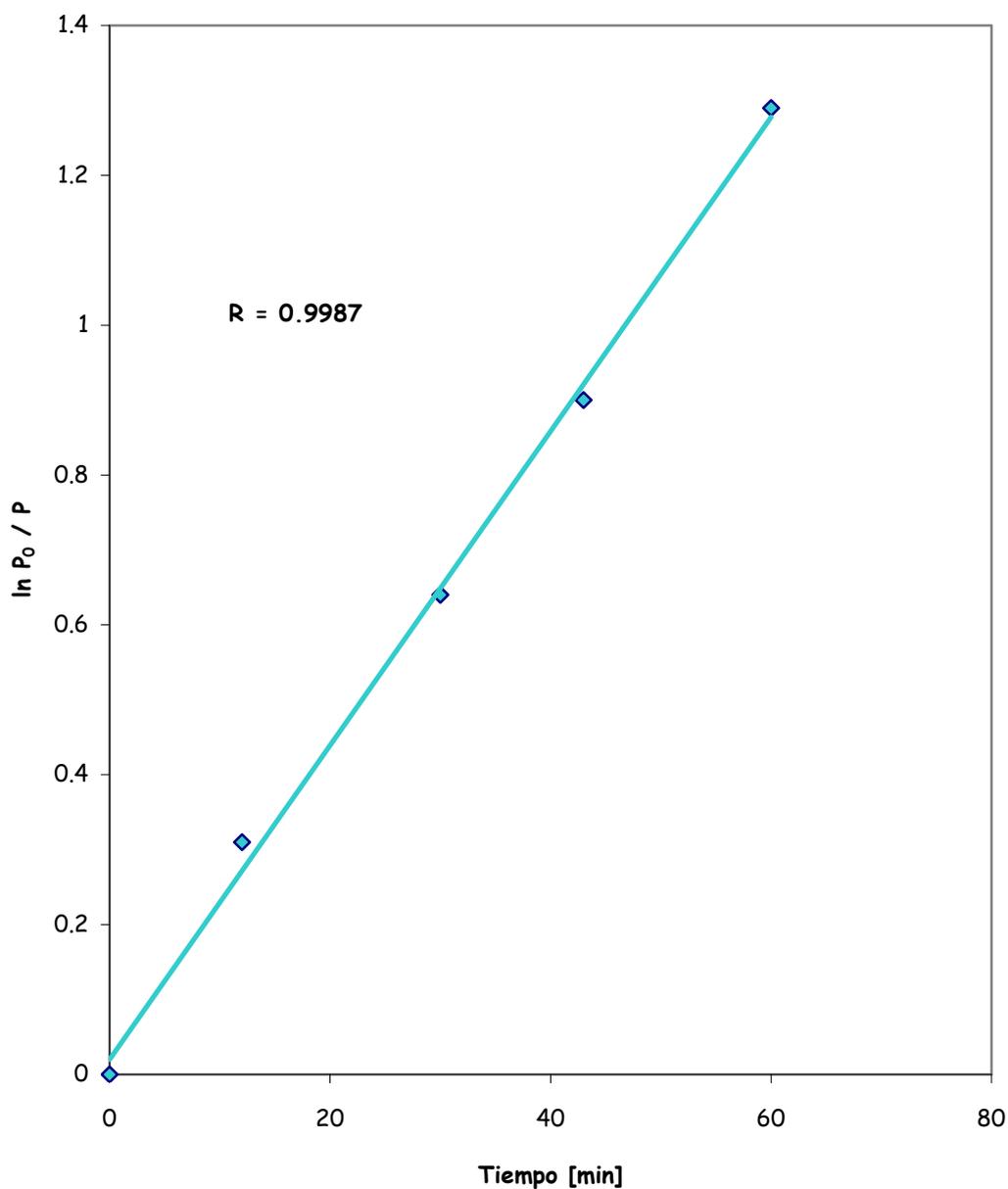


FIGURA III-3: Representación grafica de  $\ln P_0/P$  en función de los diferentes tiempos de reacción para la descomposición térmica a 150 °C del diperoóxido de pinacolona (DPP) en solución de 1,4-dioxano.

### CAPITULO III: RESULTADOS EXPERIMENTALES



Las constantes de velocidad experimental ( $k_{exp}$ ) determinadas a distintas temperaturas y calculadas utilizando la Ec. **II-4** se muestran en la **TABLA III-6**.

**TABLA III-6:** Constantes de velocidad de pseudo primer orden a distintas temperaturas correspondientes a la descomposición térmica del diperoxido de pinacolona en solución de 1,4-dioxano.

Temperatura [°C]	$k_{exp} \times 10^6$ [s <sup>-1</sup> ]	Tiempo máx. de reacción [h]	Conversión [%]	$r^a$ (n) <sup>b</sup>
120	18,5	15,9	62	0,9965 (4)
130	70,4	8,0	92	0,9965 (4)
140	132	1,7	55	0,9955 (5)
150	349	1,0	72	0,9985 (5)

<sup>a</sup>- Coeficientes de correlación obtenidos por tratamiento de los resultados por el método de los cuadrados mínimos.

<sup>b</sup>- Número de determinaciones experimentales realizadas.



**III-1-4) DPDA en solución de 1,4-dioxano.**

Para la termólisis del compuesto peroxídico difuncional **DPDA** en solución de 1,4-dioxano en un amplio rango de temperaturas los datos obtenidos cumplen con una ley cinética de pseudo primer orden (Ec. **II-2**, FIGURA **III-4**). La reacción se continuó hasta una conversión máxima del peróxido de *ca. 98* por ciento.

En la TABLA **III-7** se presentan los resultados obtenidos para una experiencia típica.

TABLA **III-7**: Datos correspondientes al seguimiento de la descomposición térmica de **DPDA** en solución de 1,4-dioxano a una temperatura de 150 °C.

Tiempo [h]	[DPDA] <sup>a</sup> × 10 <sup>-3</sup> M	Conversión [%]
0	19,9	0
6	14,1	29
12	8,95	55
24	6,13	69
72	0,40	98

<sup>a</sup> Concentración de peróxido remanente.

### CAPITULO III: RESULTADOS EXPERIMENTALES



---

La representación de los datos cinéticos obtenidos para la reacción de descomposición térmica del diperoóxido de acetona en solución de 1,4-dioxano a una temperatura de 150 °C empleando la Ec. **II-4**, muestra una correlación lineal. El valor de la constante de velocidad experimental es  $14,8 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  (FIGURA **III-4**).

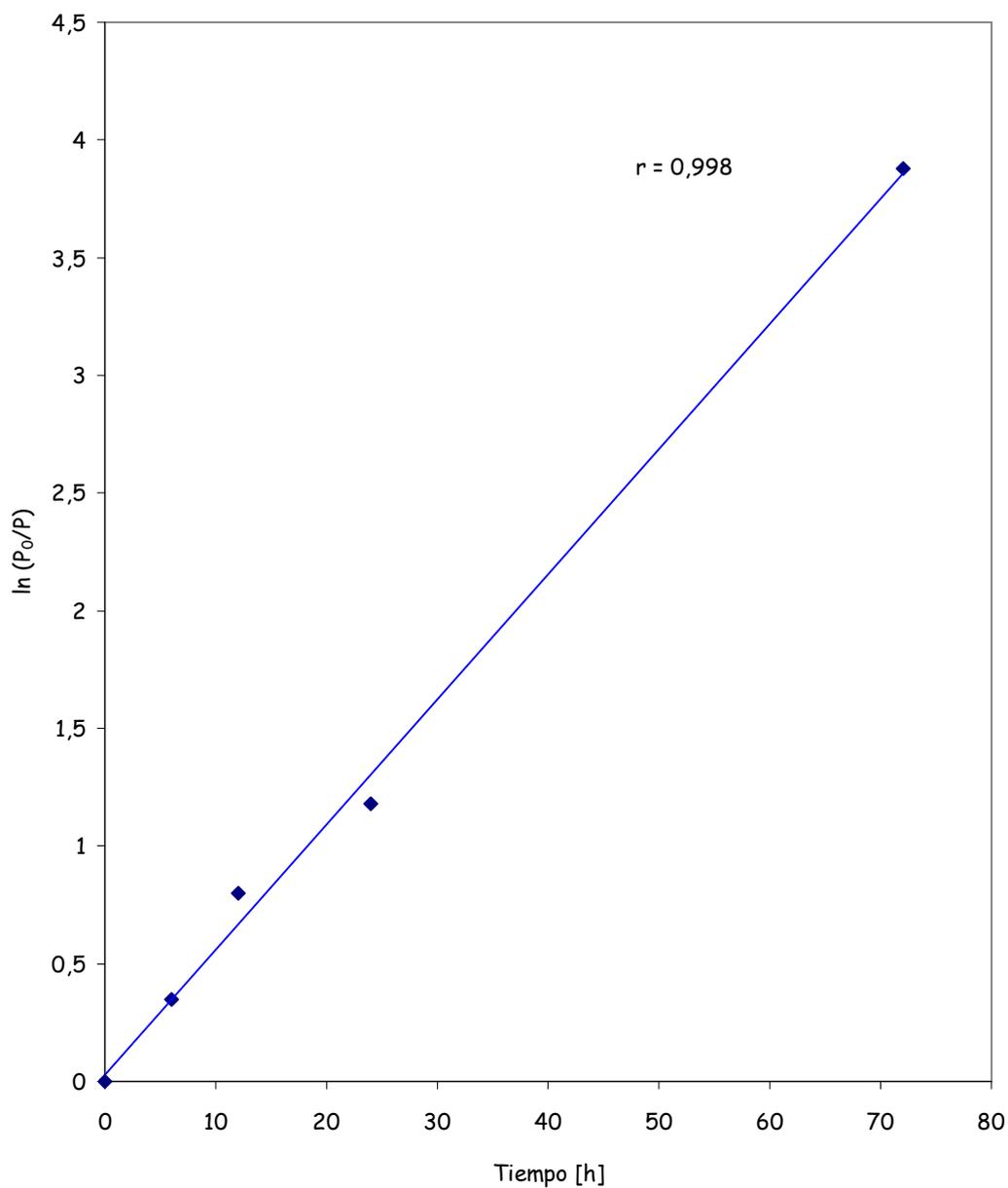


FIGURA III-4: Representación grafica de  $\ln P_0/P$  en función de los diferentes tiempos de reacción para la descomposición térmica a 150 °C del DPDA en solución de 1,4-dioxano.

### CAPITULO III: RESULTADOS EXPERIMENTALES



En la TABLA **III-8** se muestran los resultados obtenidos para la descomposición de **DPDA** en solución de 1,4-dioxano a diferentes temperaturas de termólisis.

TABLA **III-8**: Valores de las constantes de velocidad de pseudo primer orden a distintas temperaturas correspondientes a la descomposición térmica del diperoxido de acetona en solución de 1,4-dioxano.

Temperatura [°C]	$k_{exp} \times 10^6$ [s <sup>-1</sup> ]	Tiempo máximo de reacción [h]	Conversión [%]	$r^a$ (n) <sup>b</sup>
140	4,84	72	89	0,984 (5)
150	14,8	72	98	0,998 (5)
160	23,2	16	63	0,988 (4)
170	68,2	6,5	71	0,998 (5)

<sup>a</sup>- Coeficientes de correlación obtenidos por tratamiento de los resultados por el método de los cuadrados mínimos.

<sup>b</sup>- Número de determinaciones experimentales realizadas.

## CAPITULO III: RESULTADOS EXPERIMENTALES



---

### III-1-5) RKN-298 en solución de 1,4-dioxano.

En todas las experiencias realizadas los datos obtenidos cumplen con una ley cinética de pseudo primer orden (Ec. **II-2**; FIGURA **III- 5**) hasta una conversión máxima del peróxido de tres vidas medias (ca. 86,2 por ciento).

A modo de ejemplo en la TABLA **III-9** se presentan los resultados obtenidos para una experiencia típica.

### CAPITULO III: RESULTADOS EXPERIMENTALES



TABLA III-9: Datos correspondientes al seguimiento de la descomposición térmica del trioxano RKN- 298 en solución de 1,4-dioxano a una temperatura de 140 °C.

Tiempo [min]	[RKN-298] <sup>a</sup> × 10 <sup>-4</sup> M	Conversión [%]
0	4,63	0
5	3,33	28,2
10	2,25	51,3
15	1,55	66,5
23	0,98	78,8
30	0,64	86,2

<sup>a</sup> Concentración de peróxido remanente.

La representación gráfica (Ec. II-4) de los datos experimentales para la reacción de descomposición térmica del 1,2,4-trioxaciclohexano RKN-298 en solución de 1,4-dioxano a una temperatura de pirólisis de 150 °C, muestra una relación lineal en la que la pendiente de la recta, es decir la constante de velocidad tiene un valor de  $1105 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ , FIGURA III-5.

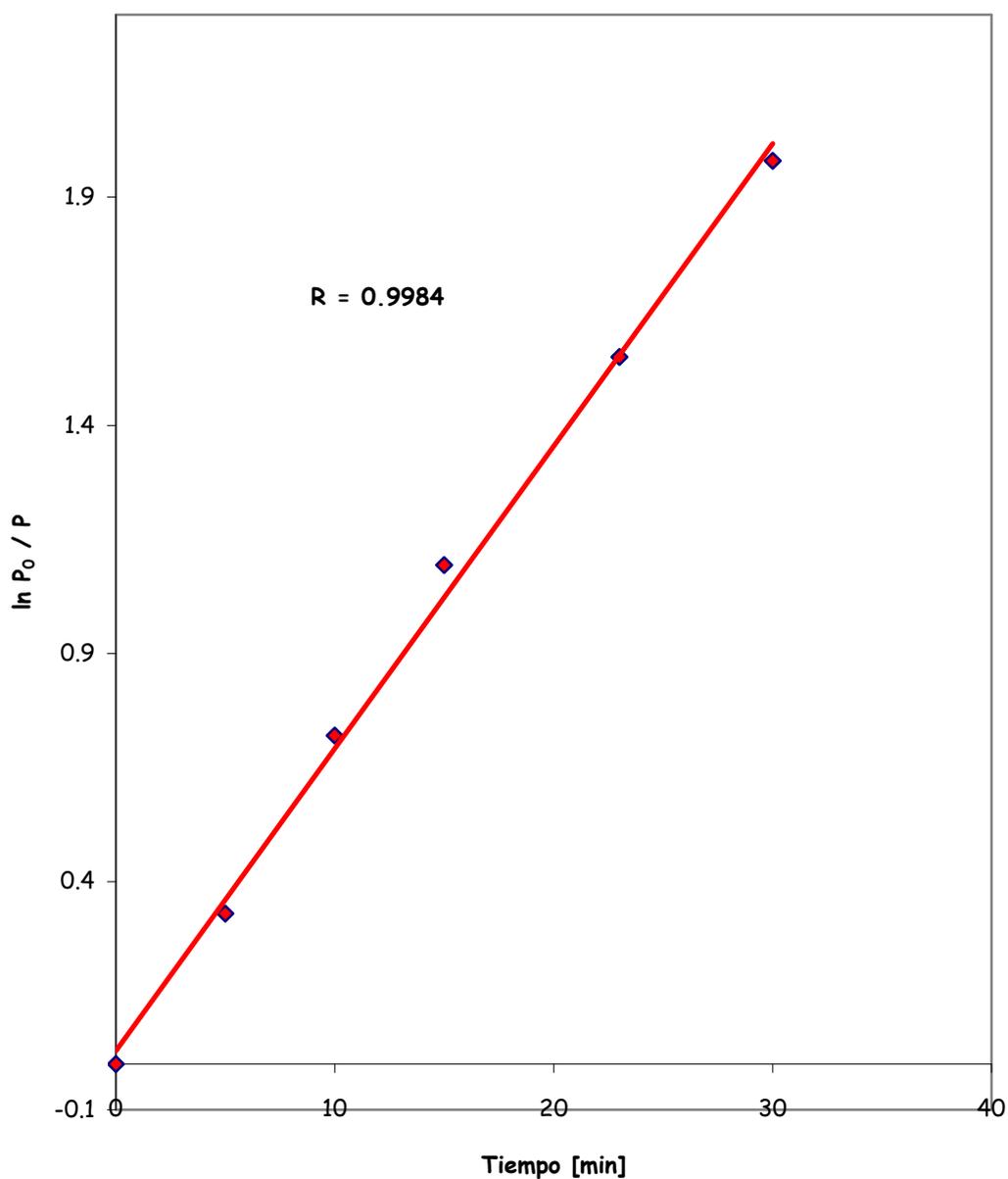


FIGURA III-5: Representación grafica de  $\ln P_0/P$  en función de los diferentes tiempos de reacción para la descomposición térmica a 140 °C del trioxano **RKN-298** en solución de 1,4-dioxano.

### CAPITULO III: RESULTADOS EXPERIMENTALES



En la TABLA **III-10** se detallan los valores de las constantes experimentales obtenidas para la descomposición del trioxano **RKN-298** en solución de 1,4-dioxano a otras temperaturas de trabajo.

TABLA **III-10**: Valores de las constantes de velocidad de pseudo primer orden a distintas temperaturas correspondientes a la descomposición térmica del trioxano **RKN-298** en solución de 1,4-dioxano.

Temperatura [°C]	$k_{exp} \times 10^6$ [s <sup>-1</sup> ]	Tiempo máximo de reacción [h]	Conversión [%]	$r^a$ (n) <sup>b</sup>
120	61,7	5,0	67	0,9969 (5)
130	213	2,5	85	0,9959 (6)
140	672	1,0	93	0,9935 (5)
150	1105	0,5	86	0,9985 (6)

<sup>a</sup>- Coeficientes de correlación obtenidos por tratamiento de los resultados por el método de los cuadrados mínimos.

<sup>b</sup>- Número de determinaciones experimentales realizadas.



**III-1-6) RKN-30 en solución de 1,4-dioxano.**

Para la termólisis del trioxano **RKN-30** en solución de 1,4-dioxano en un amplio rango de temperaturas los datos obtenidos cumplen con una ley cinética de pseudo primer orden (Ec. **II-2**, FIGURA **III-6**). La reacción se continuó hasta una conversión máxima del peróxido de ca. 99 por ciento.

En la TABLA **III-11** se presentan los resultados obtenidos para una experiencia típica.

TABLA **III-11**: Datos correspondientes al seguimiento de la descomposición térmica del **RKN-30** en solución de 1,4-dioxano a una temperatura de 140 °C.

Tiempo [min]	[RKN-30] <sup>a</sup> × 10 <sup>-4</sup> M	Conversión [%]
0	5,50	0
6	4,13	24,9
12	3,20	41,8
25	1,69	69,3
53	0,45	91,8

<sup>a</sup> Concentración de peróxido remanente.

### CAPITULO III: RESULTADOS EXPERIMENTALES



---

La representación de los datos cinéticos obtenidos para la reacción de descomposición térmica del trioxano **RKN-30** en solución de 1,4-dioxano a una temperatura de 140 °C empleando la Ec. **II-4**, muestra una correlación lineal. El valor de la constante de velocidad experimental es  $788 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  (FIGURA **III-6**).

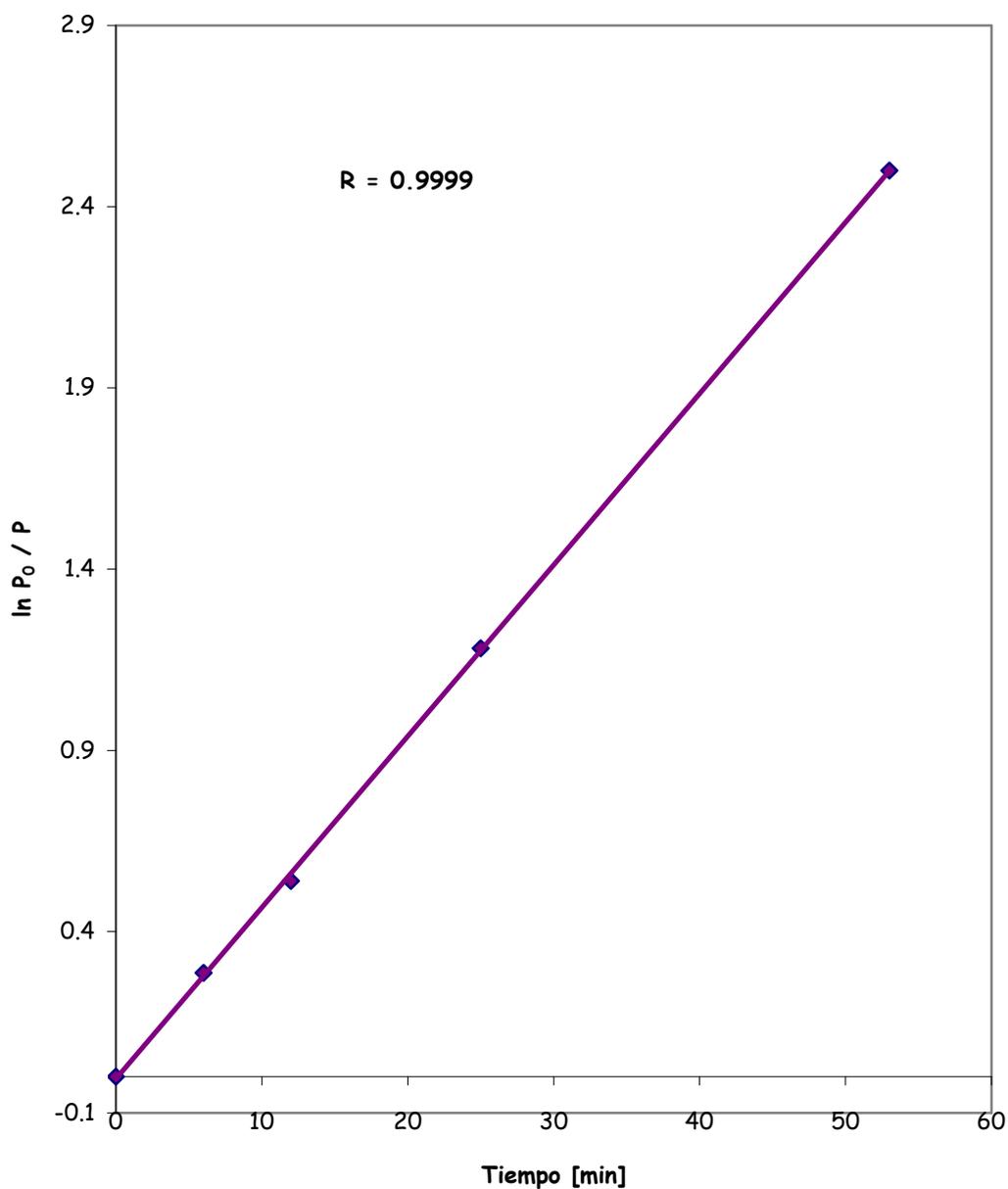


FIGURA III-6: Representación grafica de  $\ln P_0/P$  en función de los diferentes tiempos de reacción para la descomposición térmica a 140 °C del trioxano RKN-30 en solución de 1,4-dioxano.

### CAPITULO III: RESULTADOS EXPERIMENTALES



En la TABLA **III-12** se muestran los resultados obtenidos para la descomposición del trioxano **RKN-30** en solución de 1,4-dioxano a diferentes temperaturas de termólisis.

TABLA **III-12**: Valores de las constantes de velocidad de pseudo primer orden a distintas temperaturas correspondientes a la descomposición térmica del trioxano **RKN-30** en solución de 1,4-dioxano.

Temperatura [°C]	$k_{exp} \times 10^6$ [s <sup>-1</sup> ]	Tiempo máximo de reacción [h]	Conversión [%]	$r^a (n)^b$
110	39,1	15	88	0,9989 (4)
120	117	6,0	99	0,9989 (5)
130	327	1,0	69	0,9995 (4)
140	788	0,9	92	1,000 (5)

<sup>a</sup>- Coeficientes de correlación obtenidos por tratamiento de los resultados por el método de los cuadrados mínimos.

<sup>b</sup>- Número de determinaciones experimentales realizadas.

## CAPITULO III: RESULTADOS EXPERIMENTALES

---



### III-1-7) RKN-125 en solución de 1,4-dioxano.

Las experiencias realizadas a diferentes temperaturas para lograr la descomposición del compuesto mono funcional de la familia de los trioxaciclohexanos (**RKN-125**) permitieron obtener datos experimentales que si se correlacionan utilizando la Ec. **II-2** cumplen con una ley cinética de pseudo primer orden hasta una conversión máxima del peróxido de *ca.* 95 por ciento.

En la TABLA **III-13** se muestran los resultados obtenidos para una experiencia típica a una temperatura de descomposición de 140 °C.

### CAPITULO III: RESULTADOS EXPERIMENTALES



TABLA **III-13**: Datos correspondientes al seguimiento de la descomposición térmica del **RKN-125** en solución de 1,4-dioxano a una temperatura de 140 °C.

Tiempo [min]	[RKN-125] <sup>a</sup> × 10 <sup>-4</sup> M	Conversión [%]
0	6,5	0
10	3,44	47,4
25	1,39	78,8
42	0,54	91,2
50	0,33	95,0

<sup>a</sup> Concentración de peróxido remanente.

La representación de los datos cinéticos obtenidos para la reacción de descomposición térmica del trioxano **RKN-125** en solución de 1,4-dioxano a una temperatura de 140 °C empleando la Ec. **II-4**, es prácticamente lineal siendo la pendiente de la misma  $991 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  (constante de velocidad). (FIGURA **III-7**).

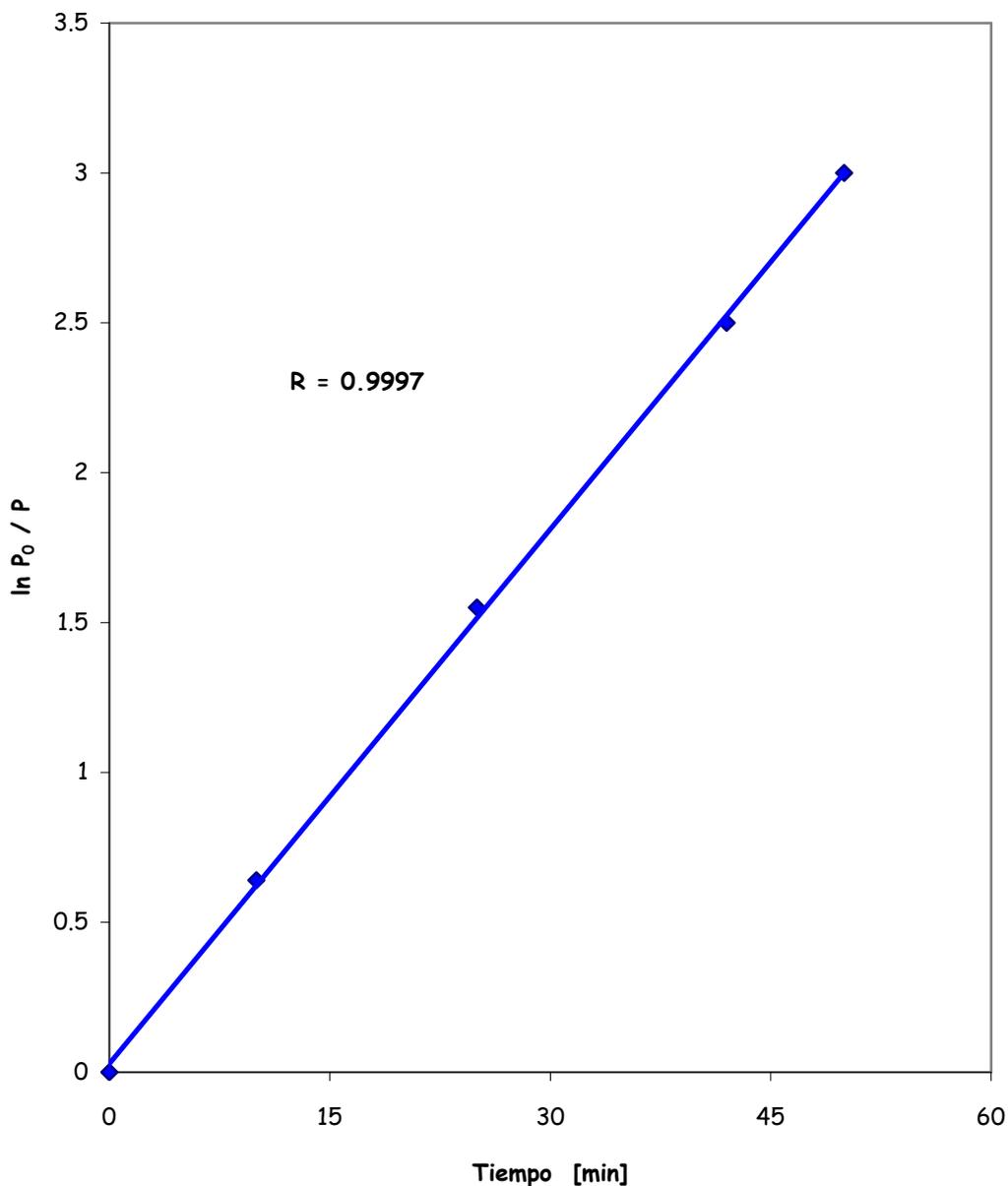


FIGURA III-7: Representación grafica de  $\ln P_0/P$  en función de los diferentes tiempos de reacción para la descomposición térmica a 140 °C del trioxano **RKN-125** en solución de 1,4-dioxano.

### CAPITULO III: RESULTADOS EXPERIMENTALES



Las constantes de velocidad experimental ( $k_{exp}$ ) determinadas a distintas temperaturas y calculadas utilizando la Ec. **II-4** se muestran en la **TABLA III-14**.

**TABLA III-14:** Valores de las constantes de velocidad de pseudo primer orden a distintas temperaturas correspondientes a la descomposición térmica del trioxano **RKN-125** en solución de 1,4-dioxano.

Temperatura [°C]	$k_{exp} \times 10^6$ [s <sup>-1</sup> ]	Tiempo máximo de reacción [h]	Conversión [%]	$r^a$ (n) <sup>b</sup>
110	59,9	15,5	97	0,9995 (5)
120	143	6,0	95	0,9975 (4)
130	342	1,4	82	0,9989 (4)
140	991	0,8	95	1,000 (5)

<sup>a</sup>- Coeficientes de correlación obtenidos por tratamiento de los resultados por el método de los cuadrados mínimos.

<sup>b</sup>- Número de determinaciones experimentales realizadas.



## 2- PARÁMETROS DE ACTIVACION CORRESPONDIENTES A LA REACCION DE DESCOMPOSICIÓN TERMICA DE PEROXIDOS MONO, DI Y TRIFUNCIONALES EN SOLUCION DE 1,4-DIOXANO

### III-2-1) TPA en solución de 1,4-dioxano.

El efecto de la temperatura sobre el valor de la constante de velocidad experimental ( $k_{\text{exp}}$ ) (TABLA **III-2**) de la reacción de descomposición térmica del triperóxido derivado de acetona, **TPA** (Esquema **I-1**) puede ser representado a través de la ecuación de Arrhenius (Ec. **III-1**) donde la energía de activación está expresada en  $\text{cal mol}^{-1}$  y los errores corresponden a las desviaciones estándares derivadas de un tratamiento de los datos cinéticos por un método de cuadrados mínimos (Huyberegts, *et al.*, 1955).

$$\ln k_{\text{exp}} (\text{s}^{-1}) = (46,03 \pm 4,8) - (48981 \pm 2052) / RT \quad (\text{III-1})$$

Los valores de la entalpía ( $\Delta H^{\#} = 48,12 \pm 2,10 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) y de la entropía de activación ( $\Delta S^{\#} = 30,2 \pm 4,8 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) en solución de 1,4-dioxano para la reacción investigada fueron determinados utilizando la

### CAPITULO III: RESULTADOS EXPERIMENTALES



---

ecuación de Eyring (Ec. **II-7**), cuya representación gráfica (FIGURA **III-8**) es prácticamente lineal ( $R: 0,9929$ ) en un amplio ámbito de temperaturas ( $\Delta T: 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

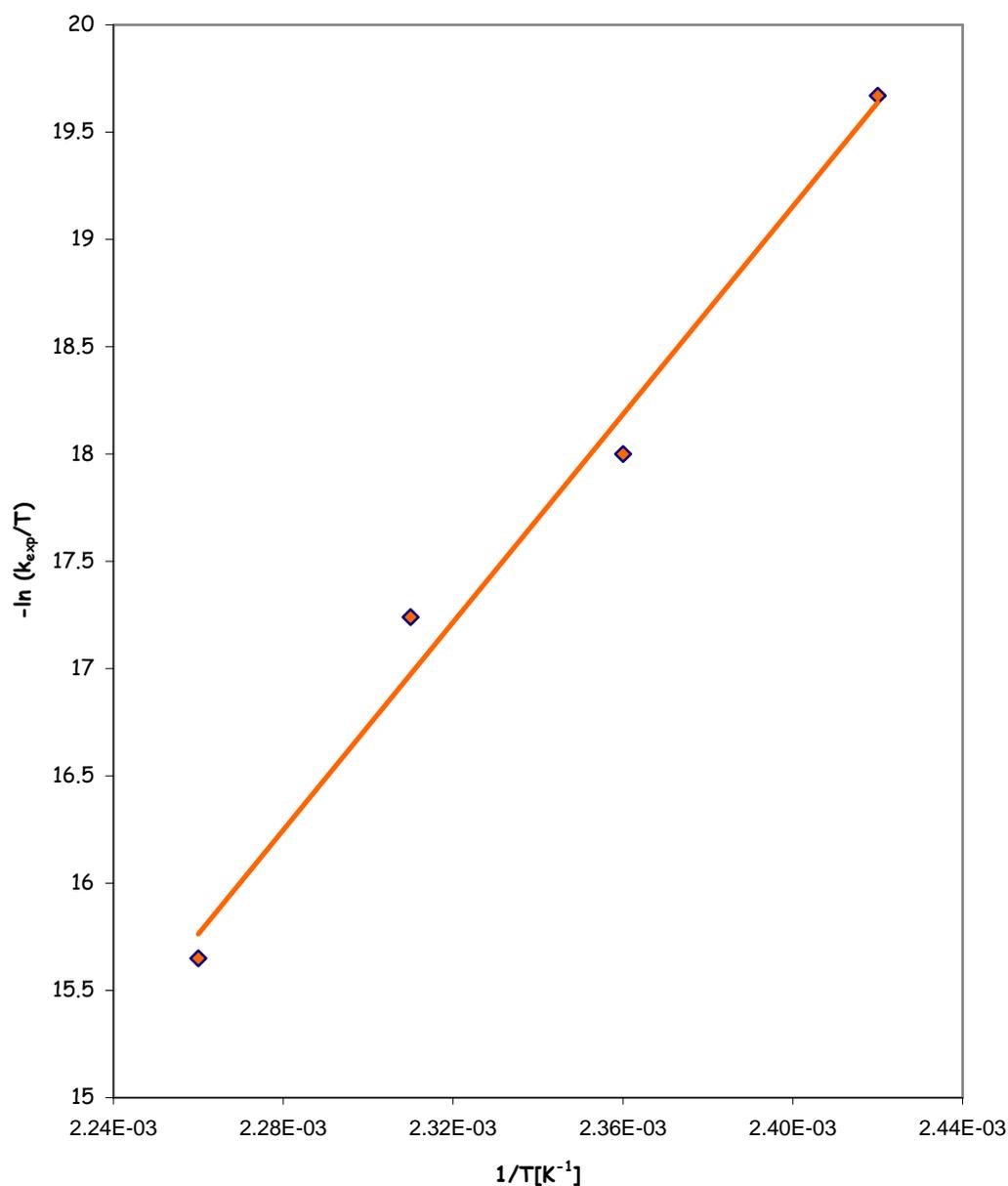


FIGURA III-8: Representación gráfica del efecto de la temperatura sobre los valores de las constantes de velocidad correspondientes a la termólisis de TPA en solución de 1,4-dioxano.



**III-2-2) DPH en solución de 1,4-dioxano.**

El efecto de la temperatura sobre el valor de la constante de velocidad experimental ( $k_{exp}$ ) (TABLA **III-4**) de la reacción de descomposición térmica del diperoxido derivado de la 4-heptanona, (DPH, Esquema **I-1**) estudiada en este trabajo de investigación puede ser representado a través de la ecuación de Arrhenius (Ec. **III-2**) donde la energía de activación está expresada en  $\text{cal mol}^{-1}$  y los errores corresponden a las desviaciones estándares derivadas de un tratamiento de los datos cinéticos por un método de mínimos cuadrados (Huyberegts *et al.*, 1955).

$$\ln k_{exp} (\text{s}^{-1}) = (46,99 \pm 1,7) - (47621 \pm 711) / RT \quad (\text{III- 2})$$

Los valores de los parámetros de activación ( $\Delta H^\ddagger = 46,7 \pm 0,7 \text{ kcal mol}^{-1}$  y  $\Delta S^\ddagger = 32,0 \pm 1,7 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) correspondientes a la termólisis de DPH en solución de 1,4-dioxano fueron determinados utilizando la ecuación de Eyring (Ec. **II-7**), cuya representación gráfica (FIGURA **III-9**) es prácticamente lineal ( $r: 0,9995$ ) en un gran intervalo de temperaturas ( $\Delta T: 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

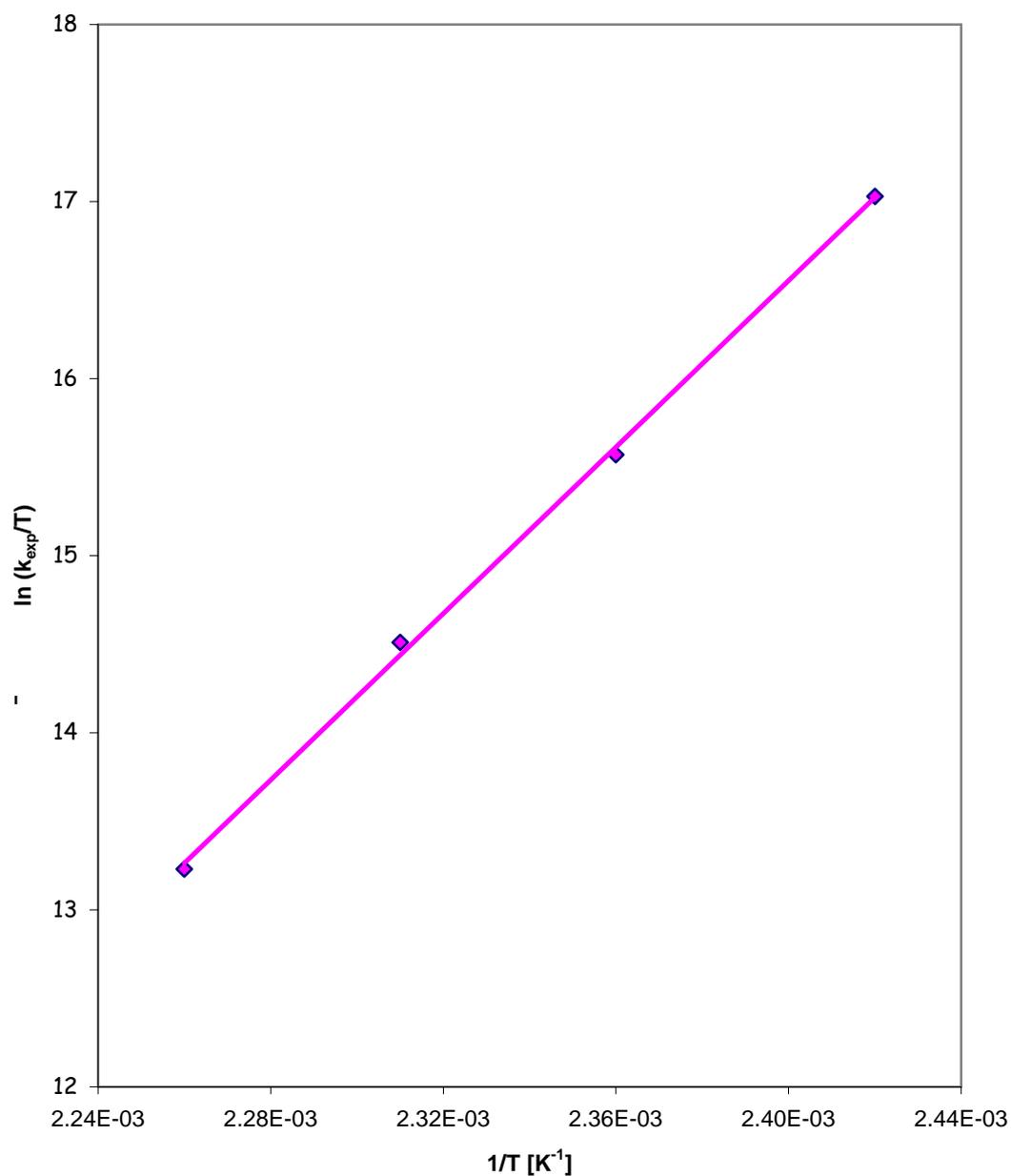


FIGURA III-9: Representación gráfica del efecto de la temperatura sobre los valores de las constantes de velocidad correspondientes a la termólisis de DPH en solución de 1,4-dioxano.



**III-2-3) DPP en solución de 1,4-dioxano.**

El efecto de la temperatura sobre el valor de la constante de velocidad experimental ( $k_{exp}$ ) (TABLA **III-6**) de la reacción de descomposición de termólisis investigada puede ser representado a través de la ecuación de Arrhenius (Ec. **III-3**) donde la energía de activación está expresada en  $\text{cal mol}^{-1}$  y los errores corresponden a las desviaciones estándares derivadas de un tratamiento de los datos cinéticos por un método de cuadrados mínimos (Huyberegts *et. al.*, 1955).

$$\ln k_{exp} (\text{s}^{-1}) = (29,25 \pm 3,0) - (31298 \pm 1241) / RT \quad (\text{III- 3})$$

Los valores de los parámetros de activación ( $\Delta H^\ddagger = 30,4 \pm 1,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^\ddagger = -3,2 \pm 3,0 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) para la reacción de descomposición térmica del diperoxido derivado de la pinacolona (**DPP**, Esquema **I-1**) en solución de 1,4-dioxano fueron determinados utilizando la ecuación de Eyring (Ec. **II-7**). En la FIGURA **III-10** se observa claramente que la relación es prácticamente lineal ( $r:0.9902$ ) en un amplio intervalo de temperaturas de trabajo ( $\Delta T: 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

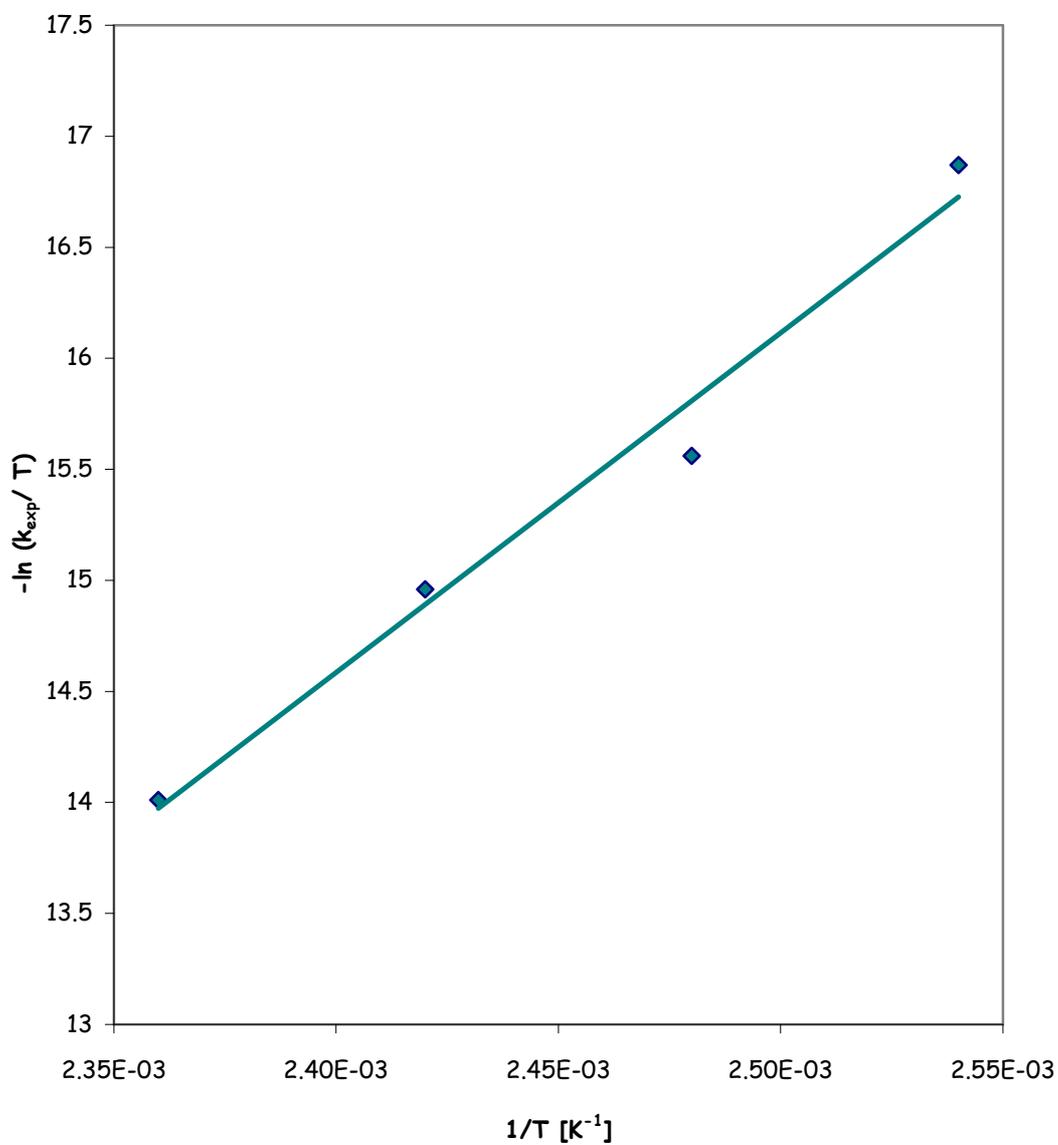


FIGURA III-10: Representación gráfica del efecto de la temperatura sobre los valores de las constantes de velocidad correspondientes a la termólisis de DPP en solución de 1,4-dioxano.



**III-2-4) DPDA en solución de 1,4-dioxano.**

El efecto de la temperatura sobre el valor de la constante de velocidad experimental ( $k_{exp}$ ) (TABLA **III-8**) de la reacción de descomposición de termólisis investigada puede ser representado a través de la ecuación de Arrhenius (Ec. **III-4**) donde la energía de activación está expresada en  $\text{cal mol}^{-1}$  y los errores corresponden a las desviaciones estándares derivadas de un tratamiento de los datos cinéticos por un método de cuadrados mínimos (Huyberegts *et al.*, 1955).

$$\ln k_{exp} (\text{s}^{-1}) = (26,2 \pm 3,1) - (31535 \pm 1320) / RT \quad (\text{III- 4})$$

Los valores de los parámetros de activación ( $\Delta H^\ddagger = 30,7 \pm 1,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^\ddagger = -9,2 \pm 3,1 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) para la reacción de descomposición térmica del diperoxido derivado de la acetona (DPDA, Esquema **I-1**) en solución de 1,4-dioxano fueron determinados utilizando la ecuación de Eyring (Ec. **II-7**). En la FIGURA **III-11** se observa claramente que la relación es prácticamente lineal ( $r:0,9899$ ) en un amplio intervalo de temperaturas de trabajo ( $\Delta T: 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

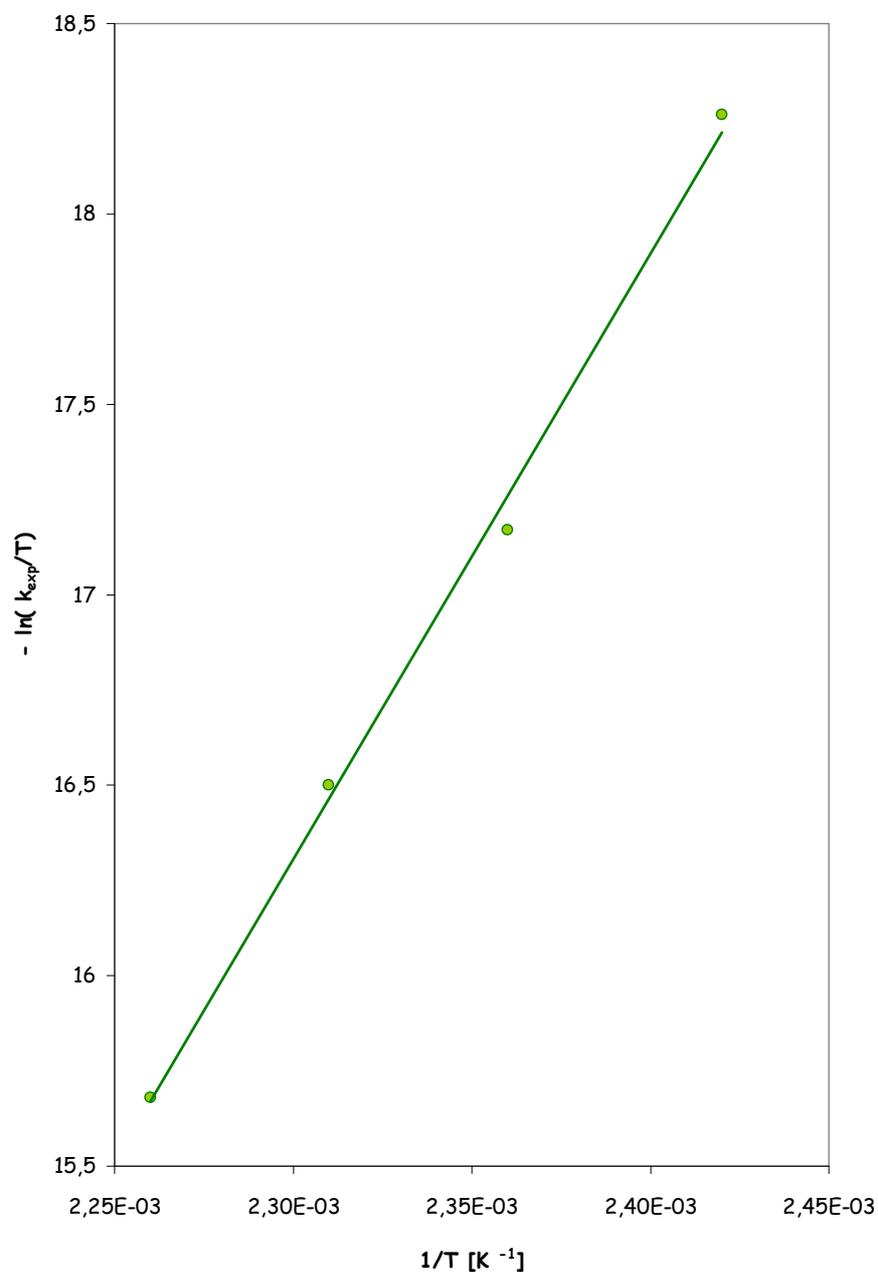


FIGURA III-11: Representación gráfica del efecto de la temperatura sobre los valores de las constantes de velocidad correspondientes a la termólisis de DPDA en solución de 1,4-dioxano.



**III-2-5) RKN-298 en solución de 1,4-dioxano.**

El efecto de la temperatura sobre el valor de la constante de velocidad experimental ( $k_{exp}$ ) (TABLA **III-10**) de la reacción de termólisis unimolecular investigada, se puede representar a través de la ecuación de Arrhenius (Ec. **III-5**) donde la energía de activación está expresada en  $\text{cal mol}^{-1}$  y los errores corresponden a las desviaciones estándares derivadas de un tratamiento de los datos cinéticos por un método de cuadrados mínimos (Huyberegts *et al.*, 1955).

$$\ln k_{exp} (\text{s}^{-1}) = (31,9 \pm 3,9) - (32391 \pm 1264) / RT \quad (\text{III-5})$$

Los parámetros de activación ( $\Delta H^\ddagger = 31,6 \pm 1,2 \text{ kcal mol}^{-1}$  y  $\Delta S^\ddagger = 2,3 \pm 3,9 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) correspondientes a la reacción de descomposición unimolecular del trioxano **RKN-298** (Esquema **I-3**) en solución de 1,4-dioxano fueron determinados utilizando la ecuación de Eyring (Ec. **II-7**), cuya representación gráfica (FIGURA **III-12**) es prácticamente lineal ( $r:0,9945$ ) en un amplio rango de temperaturas ( $\Delta T: 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

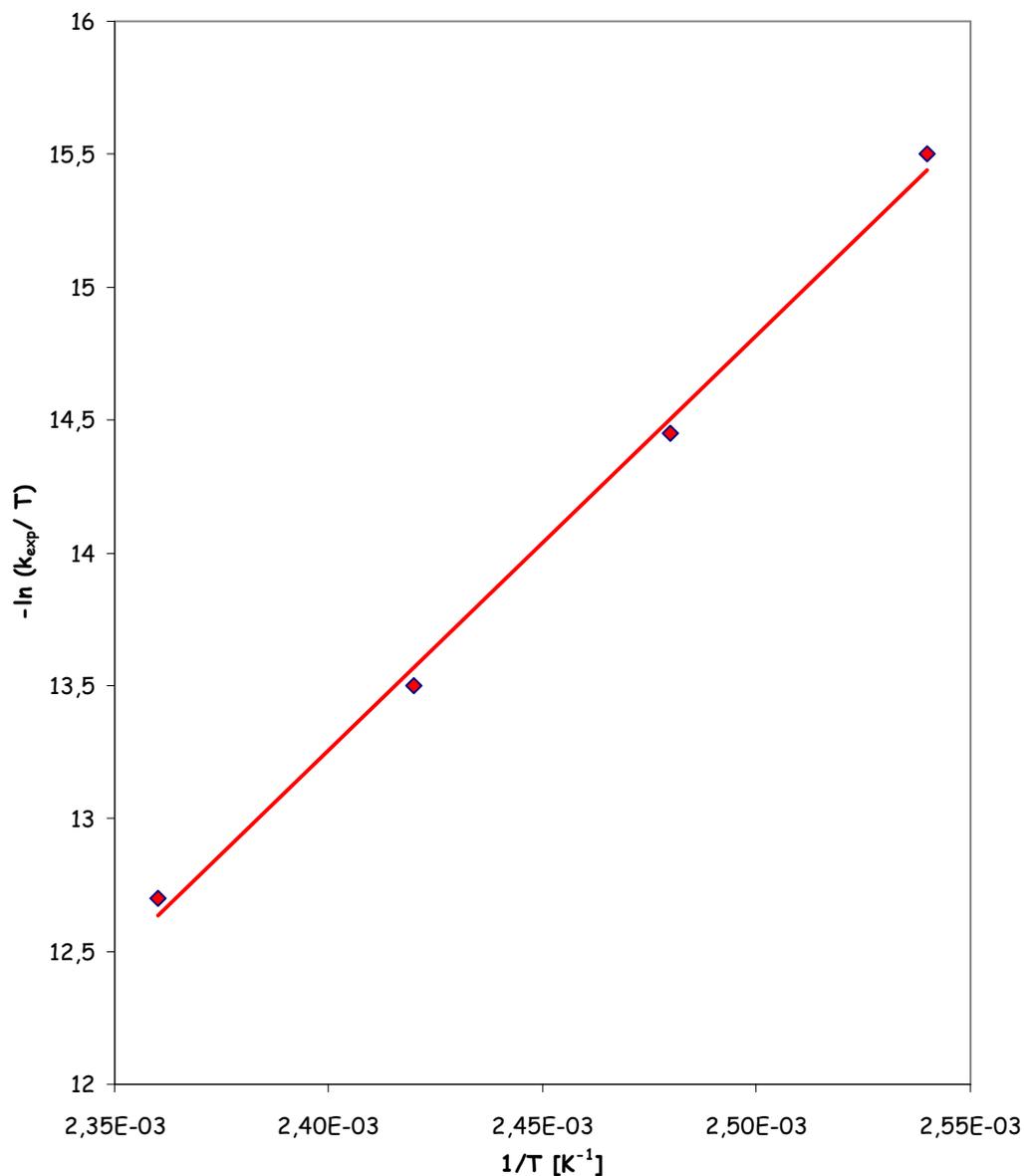


FIGURA III-12: Representación gráfica del efecto de la temperatura sobre los valores de las constantes de velocidad correspondientes a la termólisis de **RKN-298** en solución de 1,4-dioxano.



**III-2-6) RKN-30 en solución de 1,4-dioxano.**

El efecto de la temperatura sobre el valor de la constante experimental ( $k_{exp}$ ) (TABLA **III-12**) de la reacción de descomposición térmica investigada puede ser representado a través de la ecuación de Arrhenius (Ec. **III-6**) donde la energía de activación está expresada en  $\text{cal mol}^{-1}$  y los errores corresponden a las desviaciones estándares derivadas de un tratamiento de los datos cinéticos por un método de cuadrados mínimos (Huyberegts *et al.*, 1955).

$$\ln k_{exp} (\text{s}^{-1}) = ( 31,4 \pm 0,7) - (31610 \pm 292) / RT \quad (\text{III- 6})$$

Los valores de la entalpía ( $\Delta H^\ddagger = 30,9 \pm 0,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) y de la entropía de activación ( $\Delta S^\ddagger = 1,3 \pm 0,7 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) para la descomposición térmica del trioxano **RKN-30** (Esquema **I-3**) en solución de 1,4-dioxano fueron determinados utilizando la ecuación de Eyring, cuya representación gráfica (FIGURA **III-13**) es prácticamente lineal ( $r:0,9997$ ) en un intervalo de temperaturas considerable ( $\Delta T: 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

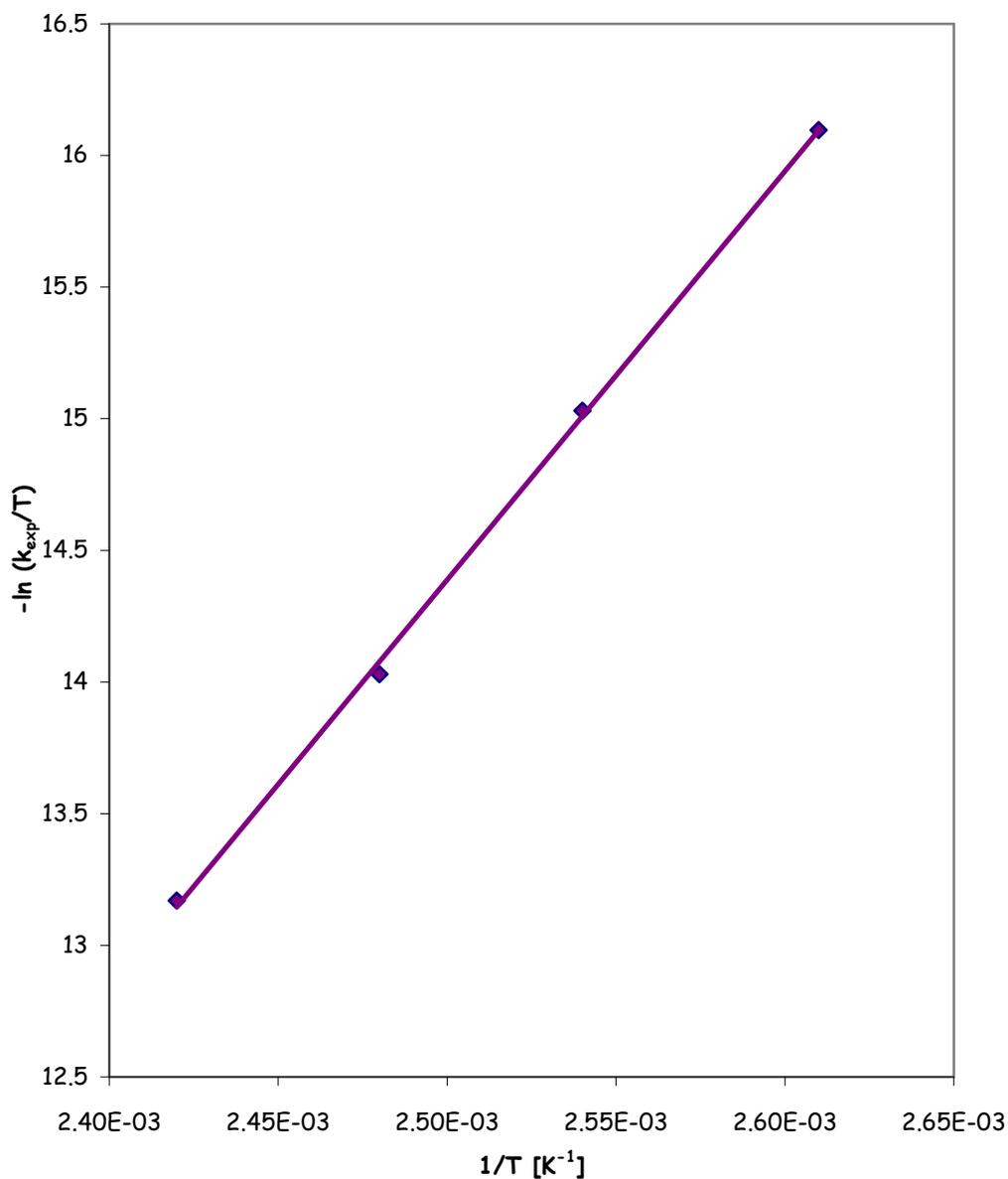


FIGURA III-13: Representación gráfica del efecto de la temperatura sobre los valores de las constantes de velocidad correspondientes a la termólisis de **RKN-30** en solución de 1,4-dioxano.



**III-2-7) RKN-125 en solución de 1,4-dioxano.**

El efecto de la temperatura sobre el valor de la constante de velocidad experimental ( $k_{exp}$ ) (TABLA **III-14**) de la reacción de descomposición térmica de **RKN-125** (Esquema **I-3**) puede ser representado a través de la ecuación de Arrhenius (Ec. **III-7**) donde la energía de activación está expresada en  $\text{cal mol}^{-1}$  y los errores corresponden a las desviaciones estándares derivadas de un tratamiento de los datos cinéticos por un método de cuadrados mínimos (Huyberegts *et al.*, 1955).

$$\ln k_{exp} (\text{s}^{-1}) = (28,5 \pm 1,7) - (29158 \pm 690) / RT \quad (\text{III-7})$$

Los valores de los parámetros de activación ( $\Delta H^\ddagger = 28,4 \pm 0,7 \text{ kcal mol}^{-1}$  y  $\Delta S^\ddagger = -4,3 \pm 1,7 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) calculados para la reacción de estudio en solución de 1,4-dioxano fueron determinados utilizando la ecuación de Eyring (Ec. **II-7**), cuya representación gráfica (FIGURA **III-14**) es prácticamente lineal ( $r: 0,9967$ ) en un amplio rango de temperaturas ( $\Delta T: 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

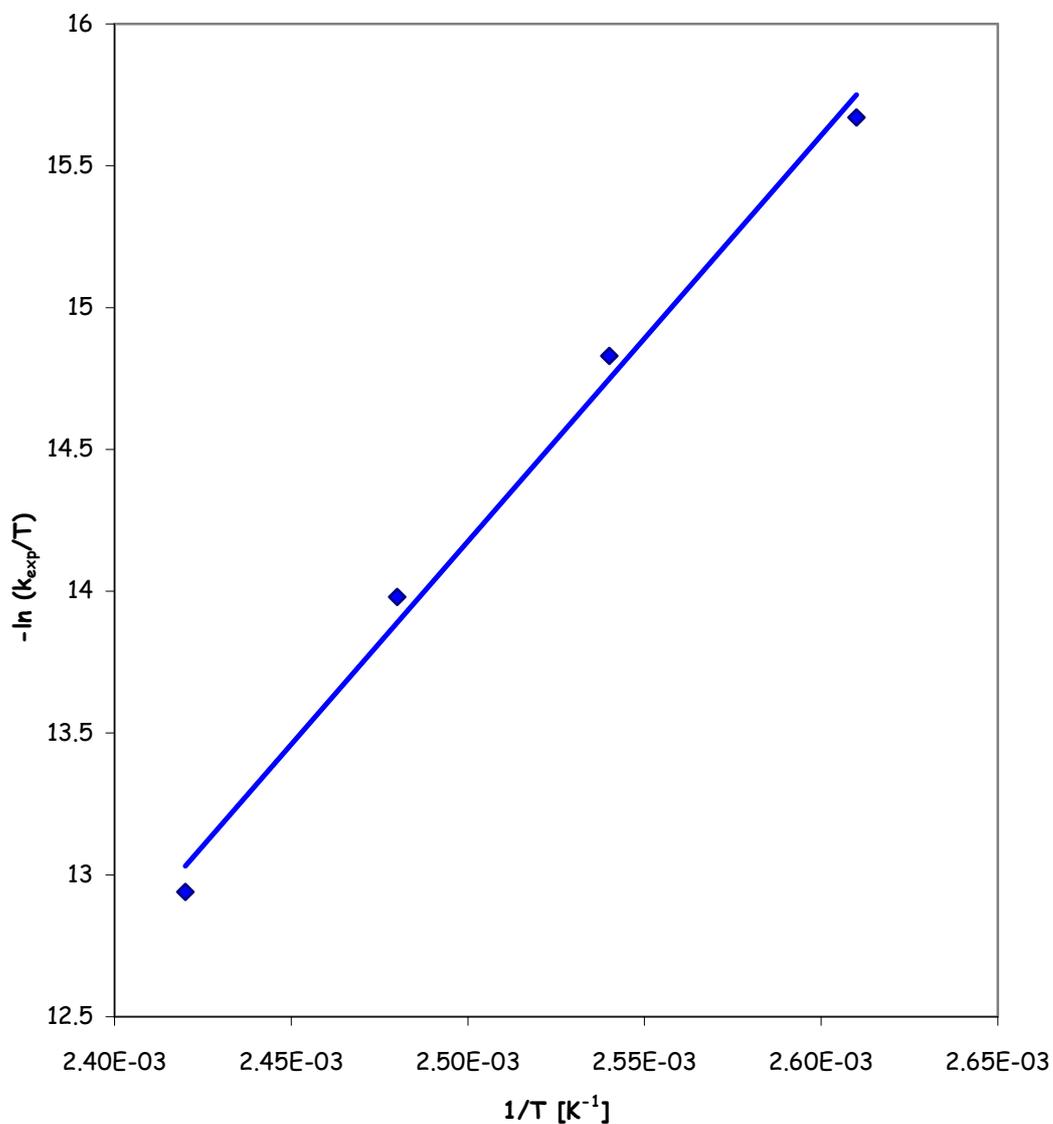


FIGURA III-14: Representación gráfica del efecto de la temperatura sobre los valores de las constantes de velocidad correspondientes a la termólisis de **RKN-125** en solución de 1,4-dioxano.



**3- ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE LA REACCIÓN DE  
TERMÓLISIS DE PEROXIDOS CICLICOS MONO, DI Y  
TRIFUNCIONALES EN SOLUCIÓN DE 1,4-DIOXANO.**

**III-3-1) Descomposición de Trioxanos.**

En la descomposición de los compuestos **RKN-125** y **RKN-30** ha sido posible identificar por HPLC ciclopentanona y además en el **RKN-30**, trazas de benceno.

**III-3-2) Descomposición de Diperóxidos.**

Entre los productos mayoritarios generados en la descomposición del diperóxido de 4-heptanona (**DPH**) en solución de 1,4-dioxano se detectó la presencia de 4-heptanona, butanoato de propilo y hexano. Para el diperóxido de pinacolona (**DPP**) se pudo encontrar pinacolona, isobutano y 2-terbutil-1,4-dioxano y en el caso de la descomposición del diperóxido de Acetona (**DPDA**) se detectó la presencia de acetona y etano.



---

**III-3-3) Descomposición de Triperóxidos.**

Entre los productos mayoritarios de descomposición del triperóxido de acetona (TPA) en solución de 1,4-dioxano se detectó la presencia de metano y etano como productos gaseosos y acetona.

En todos los sistemas estudiados la formación de los diferentes productos de reacción identificados se justifican en el **CAPITULO IV: DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS** y se propone un probable mecanismo de reacción.



## **DISCUSION DE LOS RESULTADOS**

### **1- DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA UNIMOLECULAR DE DIFERENTES PEROXIDOS CÍCLICOS EN SOLUCIÓN DE 1,4-DIOXANO.**

Se realizó el estudio cinético correspondiente a la reacción de descomposición térmica de diferentes peróxidos cíclicos mono, di y tri funcionales de la familia de los 1,2,4-trioxaciclohexanos (**RKN-30**, **RKN-125**, **RKN-298**) los 1,2,4,5-tetraoxaciclohexanos (**DPP**, **DPH**, **DPDA**) y los 1,2,4,5,7,8-hexaoxaciononanos (**TPA**) sustituidos, en solución de 1,4-dioxano.

Se incluyen en este capítulo datos cinéticos obtenidos para otros peróxidos estudiados por diferentes autores en el mismo solvente: **T** (Eyler *et al.*, 1999), **DPAF** (Eyler *et al.*, 2004), **TPDEC** (Cañizo, 2006). (TABLA **IV- 1**) a fin establecer comparaciones con los resultados obtenidos en este trabajo.

Todas las experiencias se llevaron a cabo en un ámbito de temperaturas relativamente amplio entre 110 y 170°C dependiendo de cada sistema (TABLA **IV- 1**). Los di y triperóxidos se estudiaron a una concentración inicial del orden de  $10^{-2}$  M, mientras que la concentración inicial de los trioxanos fue del orden de  $10^{-4}$  M. El comportamiento cinético



de los diferentes sistemas está de acuerdo con una ley cinética de pseudo primer orden hasta *ca.* un 87,5 % de conversión final del peróxido (tres vidas medias), por lo cual se descarta que en las condiciones experimentales en las que se llevaron a cabo los análisis existan procesos de descomposición inducidos por ataques de especies radicalarias reactivas derivadas del propio peróxido que aceleren la descomposición térmica del mismo. Las concentraciones relativamente bajas a las que se trabajó justifican este comportamiento. Por lo tanto los valores de constante de velocidad obtenidos experimentalmente (TABLA IV-1) pueden adjudicarse a la descomposición unimolecular de la especie estudiada.

Al respecto los peróxidos orgánicos cíclicos mono, di y trifuncionales se descompondrían a través de un mecanismo en etapas e iniciado por la ruptura homolítica de uno de los enlaces peroxídicos de la molécula, con la formación del correspondiente birradical intermediario (Ec. I-2; Ec. I-3). Este hecho puede justificarse si se considera la baja energía de disociación del enlace O-O en comparación con las uniones C-C y C-O, que hace que estos compuestos reaccionen a elevadas temperaturas a través de la disociación de dicho enlace, prevaleciendo este mecanismo por sobre el proceso concertado.

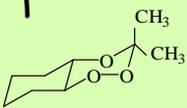
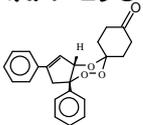
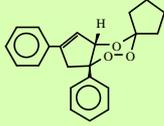
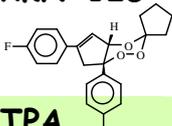
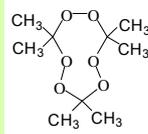
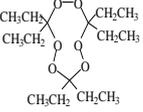


Es lógico suponer que antes de que se produzca la "propagación" de la especie radical en el solvente para dar lugar a la formación de productos, este birradical se recombine para generar nuevamente el peróxido ciclado el cual permanece transitoriamente "encerrado" en un entorno de moléculas del solvente conocido comúnmente como "caja de reacción" o "efecto jaula", siendo este proceso de re- ciclación tan rápido que no es el determinante de la velocidad de la reacción (Ec. I-2 y Ec. I-3). La etapa inicial de formación del birradical sería entonces la determinante de la velocidad de la reacción (Cafferata *et al.*, 1990).

**CAPITULO IV:  
DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS**

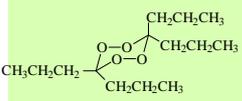
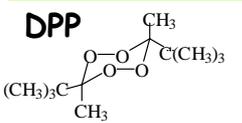
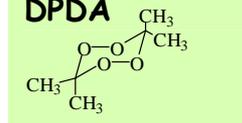
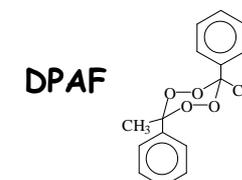


**TABLA IV-1:** Parámetros de activación y valores de las constantes de velocidad de pseudo primer orden a una temperatura de 140 °C para la reacción de descomposición térmica de distintos peróxidos orgánicos cíclicos en solución de 1,4-dioxano.

Peróxido	$\Delta H^\ddagger$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S^\ddagger$ [cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	$\Delta G^\ddagger$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	$10^6 \times k_{exp}$ [s <sup>-1</sup> ] a 140°C	Referencias
<b>T</b> 	24,0 ± 1,1	-19,8 ± 2,6	32,6 ± 1,1	41,1	Eyler <i>et al.</i> (1999)
<b>RKN-298</b> 	31,6 ± 1,6	2,3 ± 3,9	30,7 ± 1,6	672	Este trabajo
<b>RKN-30</b> 	30,9 ± 0,3	1,3 ± 0,7	30,3 ± 0,3	788	Este trabajo
<b>RKN-125</b> 	28,4 ± 0,7	-4,3 ± 1,7	30,2 ± 0,7	991	Este trabajo
<b>TPA</b> 	48,1 ± 2,1	30,2 ± 4,8	35,2 ± 2,1	1.18	Este trabajo
<b>TPDEC</b> 	45,5 ± 1,7	31,4 ± 3,9	32,2 ± 1,7	45,0	Cañizo (2006)



Continuación TABLA IV-1

Peróxido	$\Delta H^\ddagger$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S^\ddagger$ [cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	$\Delta G^\ddagger$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	$10^6 \times$ $k_{exp}$ [s <sup>-1</sup> ] a 140°C	Referencias
<b>DPH</b> 	46,7 ± 0,7	32,0 ± 4,8	33,0 ± 0,7	16,6	Este trabajo
<b>DPP</b> 	30,4 ± 1,2	-3,2 ± 3,0	31,7 ± 1,2	132	Este trabajo
<b>DPDA</b> 	30,7 ± 1,5	-9,2 ± 3,5	34,6 ± 1,5	4,84	Este trabajo
<b>DPAF</b> 	30,6 ± 1,3	-8,5 ± 3,1	34,1 ± 1,3	9,00	Eyler <i>et al.</i> (2004)

## 2- EFECTO DE SUSTITUYENTES Y DEL TAMAÑO DEL CICLO SOBRE LA CONSTANTE DE VELOCIDAD DE LA REACCION DE DESCOMPOSICION TERMICA UNIMOLECULAR DE PEROXIDOS ORGANICOS CICLICOS.

Las variaciones observadas en las constantes de velocidad unimolecular ( $k_{exp}$ ) correspondientes a la descomposición térmica de diferentes peróxidos mono, di y trifuncionales en solución de 1,4-dioxano



analizadas a una misma temperatura, indicarían efectos de sustituyentes significativos sobre la reactividad de los mismos (TABLA IV-1).

En general una variación en el solvente o en el tipo de sustituyentes presente en la molécula puede cambiar considerablemente la velocidad de la reacción estudiada. Según la teoría del estado de transición, los solventes pueden modificar los parámetros de activación por diferencias en la solvatación de los reactivos iniciales y el complejo activado, en nuestro caso el peróxido cíclico y el birradical intermediario generado en la primera etapa del proceso. El solvente tiene la necesidad de reorientar sus moléculas durante el proceso de activación y el complejo activado formado está en equilibrio con el solvente, este fenómeno depende de la frecuencia con que colisiona el compuesto peroxídico con las moléculas del solvente que lo rodean.

La teoría de Arrhenius se basa en la asunción de que los reactivos tienen que vencer la barrera energética (la energía de activación) para ser transformados en productos. La variación en la energía de activación que se observa de un peróxido a otro, se puede interpretar por las diferencias existentes en la solvatación de los reactivos y del complejo activado. La velocidad de la reacción está determinada por la velocidad con la cual el



complejo activado pasa la barrera energética en la dirección de formación de productos. Si la reacción se lleva a cabo en solución, los diferentes reactivos en este caso los compuestos peroxídicos mono, di y trifuncionales pueden ser solvatados con diferente alcance, de acuerdo al poder de solvatación del solvente utilizado y además de acuerdo al tipo y tamaño de sustituyentes presente en cada molécula. Estas diferentes solvataciones pueden acelerar o retardar la reacción y determinan la velocidad de reacción en solución.

El **TPDEC** presenta sustituyentes etilo (Esquema **I- 1**) y es 38 veces más reactivo que el **TPA** con grupos metilo (Esquema **I- 1**), en este caso el tamaño del anillo es el mismo por lo que las diferencias encontradas en la reactividad estarían ocasionadas probablemente por el menor tamaño de los sustituyentes y las posibles conformaciones que adopta cada molécula.

En la **TABLA IV-2** se indican los volúmenes de Van der Waals calculados para una serie de compuestos peroxídicos utilizando un método sencillo propuesto por Zhao *et al.* (2003) el cual se basa en una suma de contribuciones atómicas y de longitudes de enlaces (Ver **CAPITULO II: Parte Experimental**).



TABLA IV-2: Volúmenes de Van der Waals calculados para diferentes compuestos peroxídicos cíclicos, utilizando la expresión de Y. H. Zhao, expresados en Å<sup>3</sup>/molécula.

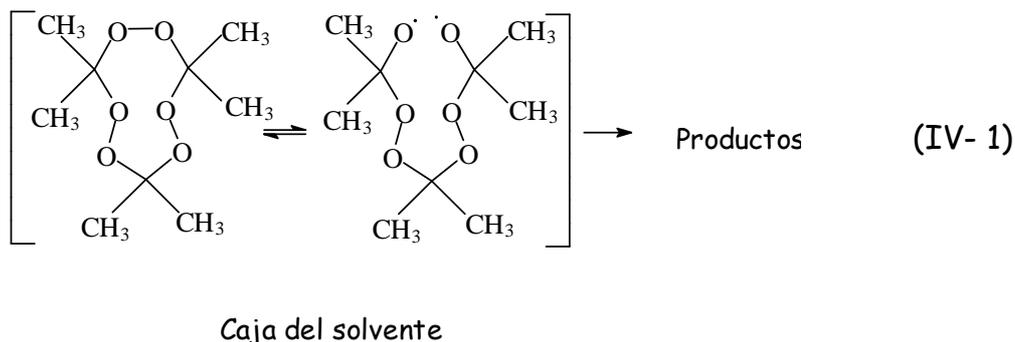
Peróxido	Volumen de Van der Waals [Å <sup>3</sup> ]
DPH	273,6
DPDA	135,2
DPP	238,9
DPAF	245,8
TPA	203,9
TPDEC	412,2
T	165,9
RKN-298	336,9
RKN-30	313,5
RKN-125	318,4

El volumen obtenido para el **TPDEC** prácticamente duplica en magnitud al del **TPA**. En este último el mecanismo de interacción peróxido-solvente seguramente es diferente al que se podría postular para otros triperóxidos debido al pequeño volumen de los sustituyentes metilo unidos directamente al anillo peroxídico del **TPA**. Cuanto más chica es la molécula de soluto las moléculas de solvente podrían aproximarse más a él, interaccionar más fuertemente, adquirir un empaquetamiento cerrado y



ocupar un menor volumen. La molécula de **TPA** estaría de esta forma confinada en una pequeña "jaula de solvente" con una importante energía de interacción. Esta primera capa de moléculas del solvente que rodea al soluto se denomina capa de solvatación interna y como ya se dijo se conoce también como "efecto jaula" o efecto Franck-Rabinowitch" (Laidler *et al.*, 1997).

En la "caja del solvente" (Ec. **IV- 1**) se produciría un equilibrio entre la forma abierta y cerrada del ciclo (reciclación), en el caso del **TPA** este proceso prevalece frente a la formación del intermediario radicalario, de esta forma se retardaría la descomposición térmica del compuesto peroxídico, el cual finalmente por posteriores rupturas de tipo C-C y C-O dará lugar a los productos correspondientes. Esta situación particular originaría que el **TPA** sea más estable que el **TPDEC**. En este último, una vez que se ha formado el birradical intermediario, la molécula tendería a adoptar distintas conformaciones de mayor estabilidad generadas por rotaciones a través de enlaces sencillos que impedirían la reciclación dentro de la "caja del solvente", en consecuencia la reacción se desplazaría en el sentido de los productos alcanzando mayores valores de  $k_{exp}$  como se muestra en la TABLA **IV- 1**.



Cañizo *et al.*, (2004-b) observaron la misma tendencia cuando realizaron el estudio cinético de **TPA**, **TPDEC** y **TPCH** en solución de tolueno. Nuevamente el **TPA** muestra un comportamiento similar siendo el menos reactivo de la familia según se puede apreciar en la TABLA **IV-3**.

Para el **DPDA**, **DPH** y **DPP** es posible establecer relaciones similares entre la reactividad de los mismos y el tipo-tamaño de los sustituyentes unidos directamente al ciclo en la molécula de peróxido.

El **DPDA** presenta el menor volumen de todos los compuestos difuncionales investigados (TABLA **IV- 2**) y probablemente las moléculas de solvente vecinas al peróxido se aproximen íntimamente a él y adquieran un empaquetamiento ordenado y con una gran estabilidad.



TABLA IV-3: Valores de las constantes de velocidad para la descomposición térmica de diferentes peróxidos orgánicos en solución de tolueno a una temperatura de 145 °C.

Peróxido	$k_{exp} \cdot 10^5 [s^{-1}]$	Referencia
DPH	5,9	Cañizo <i>et al.</i> (2004-b)
DPP	56	Cañizo <i>et al.</i> (2004-b)
DPDA	0,28	Cafferata <i>et al.</i> (1991)
DPCH	5,5	Sanderson <i>et al.</i> (1974)
TPA	0,49	Eyler <i>et al.</i> (2000)
TPDEC	6,6	Eyler <i>et al.</i> (1994)
TPCH	14,3	Sanderson y Story (1974)
T	0,40	Eyler <i>et al.</i> (1999)
RKN-30	117	Cañizo <i>et al.</i> (2004-b)

Parecería razonable asumir que la molécula de DPDA estaría confinada por más tiempo en una estrecha "jaula de solvente" con una importante energía de interacción y ésto retardaría la posterior descomposición del birradical para dar lugar a los correspondientes productos de reacción. En consecuencia el diperóxido de acetona es el



menos reactivo de esta familia cuando se estudia su descomposición térmica en 1,4-dioxano.

En el caso del diperoóxido de pinacolona (**DPP**) una vez que se ha formado el intermediario radicalario, como la molécula posee sustituyentes terbutilo muy voluminosos tendería a adoptar distintas conformaciones de mayor estabilidad que no permitirían la reciclación dentro de la "caja del solvente", en consecuencia la reacción se desplazaría en el sentido de los productos alcanzando valores de  $k_{exp}$  muy elevados en comparación con el resto de los diperoóxidos investigados, según se observa en la TABLA **IV- 1**.

Estos resultados y consideraciones concuerdan con los obtenidos por Cañizo *et al.* (2004-b), en este caso también el **DPDA** es el compuesto peroxídico que se descompone más lentamente de los diperoóxidos correlacionados (TABLA **IV-3**) probablemente debido a que también está ocurriendo un mecanismo de interacción **DPDA**-tolueno similar al planteado en este trabajo de tesis para el sistema **DPDA**- 1,4-dioxano. En el **DPP** estas interacciones con el solvente en la etapa inicial no serían relevantes, por lo que se muestra como el más reactivo de los diperoóxidos cuando se estudia su descomposición térmica en tolueno al igual que en 1,4-dioxano.

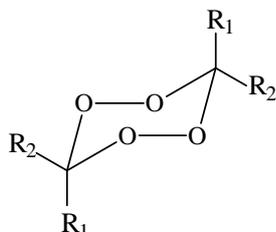


Es posible generalizar y decir que tanto el **TPA** como el **DPDA** pertenecientes a familias peroxídicas diferentes pero que poseen sustituyentes metilo unidos directamente al anillo (y que en consecuencia son moléculas pequeñas comparadas con las del resto de su familia), se comportan como los menos reactivos. Este resultado se justifica como ya se dijo, a través de los distintos mecanismos de interacción específicos peróxido-solvente y/o birradical-solvente que se pondrían de manifiesto en cada caso.

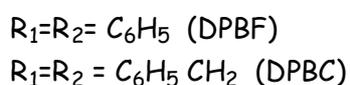
El análisis de la descomposición de estos peróxidos en solución de 1,4-dioxano permite extraer conclusiones semejantes a las de otros autores. Cafferata *et al.* (1990), analizaron y compararon los comportamientos cinéticos de los diperóxidos de acetona (**DPDA**), de benzofenona (**DPBF**), de ciclohexanona (**DPCH**), de pinacolona (**DPP**), de dibencil cetona (**DPBC**) y de acetofenona (**DPAF**), y encontraron que existe un marcado efecto de sustituyentes sobre los parámetros cinéticos y de activación de casi todos los diperóxidos excepto para el **DPDA** el cual se aleja de las relaciones isocinéticas planteadas. Este resultado se justificaría nuevamente a través de las distintas interacciones que se evidencian debido al pequeño volumen de los sustituyentes metilo (TABLA IV- 1) en comparación con los



sustituyentes de DPP (Esquema I-1), DPAF (Esquema I- 8), DPBF y DPBC (Esquema IV- 1).



Esquema IV- 1



El análisis conformacional adquiere particular importancia en el estudio de moléculas de compuestos cíclicos saturados como los peróxidos orgánicos cíclicos, especialmente con anillos de seis y nueve miembros, principalmente porque sus propiedades fisicoquímicas y más específicamente la reactividad dependerían de la conformación que adoptan dichos anillos.

El estudio por Rayos X también ha permitido determinar que todas las moléculas de 1,2,4-trioxaciclohexanos exhiben dos configuraciones extremas: silla y bote (Nardelli, 1983). La conformación silla es una estructura algo rígida y más estable, pero la forma bote es más flexible y menos estable, pudiendo pasar bajo ciertas condiciones, a una forma con estabilidad intermedia conocida como conformación twist.



En el trioxano **RKN-125** fluorado el anillo adopta una conformación silla levemente deformada, en la que el grupo fenilo sustituyente se encuentra en posición axial o ecuatorial y en donde el anillo de cinco miembros unido al ciclo 1,2,4-trioxano provocaría la adopción de una conformación silla-twist.

Estudios recientes realizados por Jubert *et al.* (2001) sobre el trioxano **RKN-30** permitieron determinar que existen 18 conformeros diferentes, geométricamente óptimos dentro de un rango de energía de 14 kcal/mol y que se corresponden a una mezcla de conformaciones silla y bote de la molécula estudiada. Se supone que durante la interconversión bote-silla, el anillo de la molécula de trioxano pasa por un estado de transición aplanado para luego evolucionar hacia una estructura más flexible (twist), la cual pasaría por otro estado de transición aplanado para dar finalmente la estructura silla.

En solución de 1,4-dioxano existiría una menor interacción entre las moléculas de soluto y de solvente que permitiría la libre interconversión de los conformeros de los trioxanos. La existencia de distintas conformaciones para los 1,2,4-trioxaciclohexanos sumado al gran tamaño de los sustituyentes que presentan esta familia de moléculas (Esquema **I-3**),

---



podrían dar lugar a diferencias en la solvatación y en consecuencia en la reactividad que poseen las mismas.

Los 1,2,4-trioxaciclohexanos **RKN-298**, **RKN-30** y **RKN-125** (Esquema **I-3**) resultaron ser más reactivos que los diperóxidos y los triperóxidos estudiados. En los trioxanos y diperóxidos el tamaño del ciclo es el mismo, en este caso 6 miembros, pero según se observa en la **TABLA IV- 2** el **RKN-125** es aproximadamente tres veces más voluminoso que el diperóxido de acetona y sin embargo es 112 veces más reactivo que el **DPDA** (**TABLA IV- 1**). Probablemente la presencia de grupos voluminosos, tales como grupos fenilos o sustituyentes cíclicos unidos directamente al anillo afectaría considerablemente la velocidad de descomposición de estos compuestos peroxídicos. La elevada reactividad de estos trioxanos estaría asociada al gran tamaño de los sustituyentes, una vez abierto el anillo a través de la ruptura inicial del enlace O-O estas moléculas adoptarían otras conformaciones de mayor estabilidad que dificultarían la reciclación dentro de la caja del solvente con lo cual la reacción se desplazaría en la dirección de formación de los productos correspondientes detectándose mayores valores de  $k_{exp}$ .



El comportamiento cinético de la familia de los 1,2,4-trioxaciclohexanos estudiados es bastante similar (TABLA IV-1), quizás debido a sus semejanzas estructurales: los tres poseen en la molécula dos anillos aromáticos, un anillo insaturado unido directamente al ciclo que presenta la unión peroxídica y además un sustituyente cíclico de cinco o seis miembros respectivamente como puede observarse en el Esquema I-3.

Según se muestra en la TABLA IV-2, los trioxanos **RKN-298**, **RKN-30** y **RKN-125** aproximadamente duplican su volumen respecto al trioxano identificado como **T** (Esquema I-7) estudiado por otros investigadores (Eyler *et al.*, 1999) y también en este caso el compuesto peroxídico con menor tamaño molecular se comporta como el más estable de su familia cuando se analiza su descomposición térmica en solución a elevadas temperaturas, como puede verse en la TABLA IV-1.

El compuesto **T** presenta en su molécula grupos metilo como sustituyentes unido directamente al ciclo peroxídico y es 24 veces menos reactivo que el **RKN-125**, 19 veces menos reactivo que el **RKN-30** y se descompone 16 veces más lento que el **RKN-298**.



Se podría postular que el mecanismo de interacción T-solvente, sería diferente al planteado para los otros trioxanos, debido al pequeño volumen de los sustituyentes metilo que presenta la molécula de T. La especie radical generada en la primera etapa por la ruptura homolítica de la unión O-O permanecería por más tiempo en equilibrio con la forma cerrada del ciclo en la caja del solvente, retardando de esta forma la formación de los productos correspondientes. Esto originaría que este compuesto presente la mayor estabilidad en esta familia.

### **3- RELACION ENTRE EL TAMAÑO DE LA MOLECULA (VOLUMEN DE VAN DER WAALS) Y REACTIVIDAD**

En la FIGURA IV-1 se relaciona el  $\ln k_{\text{exp}}$  a 140 °C de los diferentes compuestos peroxídicos en función de los datos de la TABLA IV-2 de los volúmenes moleculares de Van der Waals medidos en unidades de Amstroms<sup>3</sup> para cada uno de los peróxidos correlacionados en este trabajo. Se aprecia a simple vista algunas regiones diferenciadas en las que se agrupan por un lado los triperóxidos, diperóxidos y trioxanos con sustituyentes metilo unidos directamente al ciclo (T, TPA, DPDA)

## CAPITULO IV: DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

---



encerrados en la figura con un círculo celeste, que se comportan como los menos reactivos de su familia, se ubican en el gráfico con menores valores de ordenada y se corresponden con los compuestos que presentan menor Volumen de Van der Waals. Por otro lado, marcado con un círculo de color azul, se agrupan los peróxidos con mayor tamaño del ciclo (**TPDEC**) o con sustituyentes más voluminosos que se descomponen a mayor velocidad dentro de su familia y donde sus moléculas presentan mayores volúmenes (**RKN-298**, **RKN-30** y **RKN-125**). Y finalmente una región central (señalada con color lila) con volúmenes y velocidades de descomposición intermedias, donde se ubican los diperóxidos con sustituyentes voluminoso.

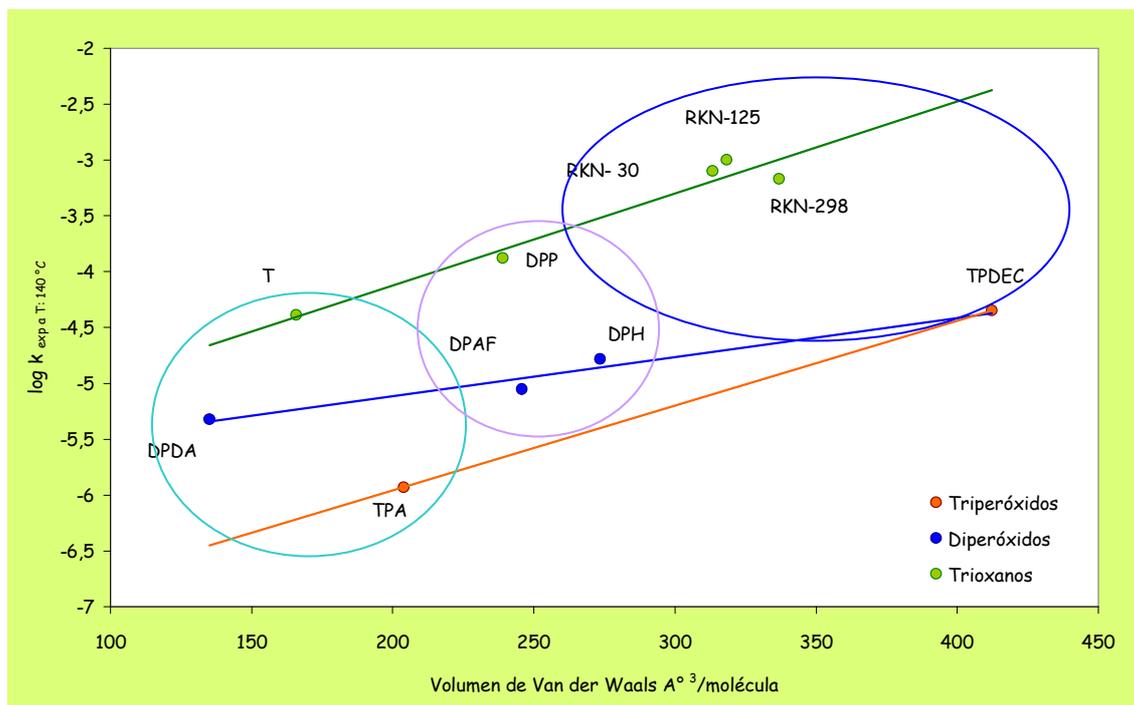


FIGURA IV-1: Representación del  $\ln k_{\text{exp}}$  a 140 °C en función del volumen de Van der Waals para la reacción de termólisis unimolecular de diferentes peróxidos orgánicos en solución de 1,4-dioxano.

En la FIGURA IV-1 se han trazado líneas que conectan a los trioxanos entre sí o a los diperóxidos entre sí o a los dos triperóxidos, con la finalidad de mostrar en cada familia una correlación directa entre reactividad y volumen del peróxido cíclico, sin embargo el DPP se aleja de la tendencia que presentan los diperóxidos. Los resultados indican que es más reactivo que cualquiera de ellos. Probablemente aquí opera más un efecto de



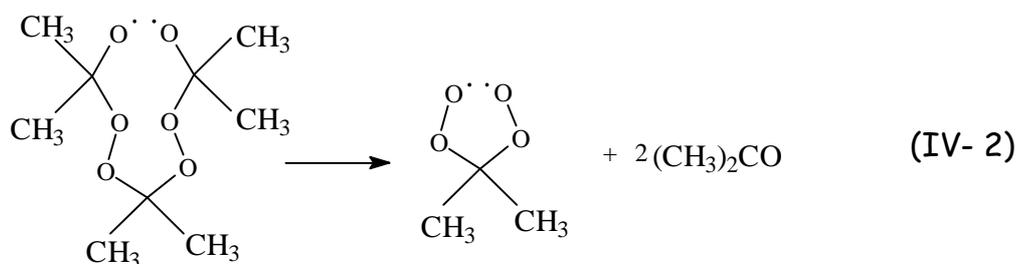
volumen de los sustituyentes terbutilo que el volumen molecular como ya se ha discutido con anterioridad. Este compuesto presenta una gran reactividad en solución de 1,4-dioxano la cual es comparable con la de los trioxanos.

#### **4- LOS PRODUCTOS DE REACCION OBTENIDOS EN LA TERMOLISIS DE DIPEROXIDOS, TRIPEROXIDOS Y TRIOXANOS. PROBABLE MECANISMO DE REACCION**

En general para los diperóxidos y triperóxidos la formación de los correspondientes productos de reacción y los resultados cinéticos obtenidos podrían interpretarse como se ha mencionado anteriormente en términos de la ruptura homolítica inicial de uno de los enlaces O-O de la molécula del peróxido. Este birradical formado (Ec. I-2 y Ec. I-3) sufriría una posterior descomposición a través de rupturas del tipo C-O dando como producto la correspondiente cetona y radicales libres derivados de rupturas C-C. El ataque de radicales alquílicos al solvente o la combinación de ellos genera otros productos cuya identidad depende de la naturaleza del grupo R presente en cada molécula de peróxido. Así por ejemplo el análisis de los productos de reacción realizado por Cromatografía Gaseosa muestra



que durante la descomposición térmica del **TPA** se forma acetona (Ec. **IV-2**), metano (Ec. **IV-3**) y etano (Ec. **IV-5**).



Se han encontrado evidencias entre los productos de reacción identificados que permiten asegurar que los radicales metilo formados participarían en reacciones de extracción de átomos de hidrógeno del 1,4-dioxano generando metano (Ec. **IV-3**) y nuevos radicales derivados del solvente los cuales se combinan y dan productos derivados del mismo (2,2'-bi-1,4-dioxano) (Ec. **IV-4**). Los radicales formados a partir de la descomposición del peróxido también intervienen en reacciones de acoplamiento para formar etano (Ec. **IV-5**).



Estos resultados son comparables con lo informado por Eyler (2006) para la descomposición del mismo triperóxido en otros solventes.

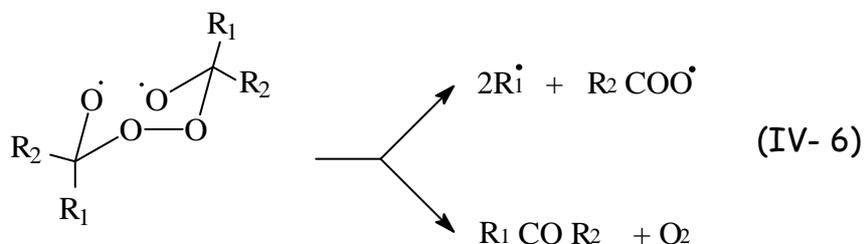
En el **TPDEC** (Cañizo, 2006) posteriores rupturas C-O darían lugar a la formación de dietilcetona. El análisis de otros productos de reacción demuestra que la descomposición térmica de este compuesto trifuncional es una importante fuente de radicales etilo generados a partir de rupturas C-C, los cuales extraerían hidrógeno del solvente para formar etano y otros productos derivados del solvente. En solución de benceno o tolueno los productos mayoritarios informados corresponden a etilbenceno y bifenilo o *n*-propilbenceno y bibencilo, respectivamente (Eyler *et al.*, 1997). Al igual que los ejemplos anteriores los radicales etilo se pueden recombinar para formar butano, detectado también cualitativamente.

En general la presencia de los diferentes productos de descomposición evidenciaría la existencia de etapas de reacción posteriores a la ruptura inicial de uno de los enlaces peroxídicos (Ec. **I-3**).

Como se dijo al principio de esta sección la termólisis de los diperóxidos (Ec. **I-2**) ocurre a través de un mecanismo similar al planteado para la familia de los triperóxidos, rindiendo como uno de los productos la



correspondiente cetona (pinacolona para el **DPP**, acetona en el **DPDA** y 4-heptanona en el caso del **DPH**) (Ec. **IV-6**) además de otros productos derivados del ataque de radicales alquílicos al 1,4-dioxano (2-terbutil-1,4-dioxano, en el caso de **DPP**) o derivados de reacciones de acoplamiento de radicales generados por la propia descomposición del peróxido como se muestra en la **TABLA IV-4**.



Para el **DPH** la presencia de hexano como uno de los productos de reacción, se justifica a través del acoplamiento de radicales propilo generados por la propia descomposición del peróxido a través de rupturas del tipo C-C (Ec. **IV-7**) éstos radicales también participarían procesos de extracción de hidrógeno del 1,4-dioxano dando lugar a la formación de propano, detectado de manera cualitativa (Ec. **IV- 8**).





TABLA IV-4: Productos de descomposición térmica de compuestos peroxídicos difuncionales, en solución de 1,4-dioxano, detectados en forma cualitativa por CG-EM.

Peróxido	Productos detectados en forma cualitativa
DPH	4-heptanona Hexano Propano Butanoato de propilo
DPP	Pinacolona isobutano
DPDA	Acetona Metano etano

Se ha comprobado experimentalmente que el **DPDA** es fuente de radicales metilo los cuales por posterior reacción de acoplamiento generan etano (Ec. IV-7) éstos radicales también participarían en procesos de extracción de hidrógeno del 1,4-dioxano dando lugar a la formación de metano (Ec. IV-8) y productos derivados del solvente (Ec. IV-9).

Los productos detectados hasta el momento cuando se realiza la descomposición térmica total de los 1,2,4-trioxaciclohexanos, son insuficientes para asegurar que la ruptura inicial corresponde al enlace O-O



sin embargo existen datos cinéticos a varias temperaturas y en diferentes solventes, datos termodinámicos y estudios de productos de reacción relacionados con la temática (Eyler *et al.*, 1999 y Rimada, 2003) que sustentarían un mecanismo de descomposición como el postulado en este trabajo.

Para los compuestos monofuncionales **RKN-125** y **RKN-30** ha sido posible identificar mayoritariamente por HPLC ciclopentanona la cual se originaría por rupturas del tipo C-O de birradical inicial y además en el **RKN-30** se obtuvo trazas de benceno, producto cuya aparición se justifica por la existencia de rupturas C-C de la molécula de trioxano.



## 5- EFECTO DE LOS SUSTITUYENTES SOBRE PARAMETROS DE ACTIVACION: RELACION ISOCINETICA.

Los compuestos peroxídicos estudiados presentan una gran variedad estructural que influye no sólo sobre la reactividad de dichas moléculas en solución, sino que además generan una importante variación de los parámetros de activación ( $\Delta\Delta H^\ddagger = 24,1 \text{ kcal mol}^{-1}$  y  $\Delta\Delta S^\ddagger = 51,8 \text{ cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) en comparación con el máximo error experimental cometido en las determinaciones;  $2,1 \text{ kcal mol}^{-1}$  y  $4,8 \text{ cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  respectivamente.

La relación existente entre la entropía y la entalpía de activación de una reacción no resulta sencilla de analizar, sin embargo cuando se evalúan los datos obtenidos en este trabajo (TABLA IV- 1) se puede apreciar que una modificación en el valor de la entalpía ( $\Delta H^\ddagger$ ) está acompañada de un cambio en el mismo sentido de la entropía de activación ( $\Delta S^\ddagger$ ) correspondiente, mientras que la energía libre ( $\Delta G^\ddagger$ ) es prácticamente constante y del orden del error experimental calculado para este parámetro ( $\Delta\Delta G^\ddagger = 5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Este fenómeno se conoce como Efecto de Compensación o Relación Isocinética (Leffler, 1955).



En la FIGURA IV- 2 se muestra la representación de los valores de  $\Delta H^\ddagger$  vs  $\Delta S^\ddagger$  para los distintos peróxidos en solución de 1,4-dioxano correspondientes a los datos presentados en la TABLA IV- 1.

Resulta interesante resaltar que en dicha representación se ha observado la existencia de dos series de reacciones, por un lado los compuestos peroxídicos que presentan sustituyentes metilo unidos directamente al ciclo (TPA, DPDA, DPAF y T) los cuales se correlacionan de manera notablemente lineal y por otro lado una serie que agrupa a los demás compuestos peroxídicos con sustituyentes más voluminosos (TPDEC, DPH, RKN-298, RKN-125 y RKN-30) y que también presentan una excelente correlación.

La linealidad de ambas rectas y el hecho de que sean prácticamente paralelas permitiría considerar a los sistemas estudiados como dos *series de reacciones* de características similares (Leffler, 1955), para las cuales se verifica un mismo mecanismo de reacción, en este caso en etapas e iniciado por la ruptura homolítica de uno de los enlaces O-O. Esta etapa inicial se encuentra influenciada por las diferentes interacciones específicas que se establecen entre el solvente y la gran variedad de sustituyentes unidos directamente al ciclo en cada molécula de peróxido,



como así también el tamaño de los sustituyentes, del anillo peroxídico y las distintas conformaciones que pueden presentar estos compuestos. Los valores de los parámetros de activación obtenidos, así como la naturaleza de los diferentes productos de reacción analizados en párrafos anteriores apoyan que la reacción avanza por este mecanismo propuesto.

Ambas series presentan muy poca diferencia (4,3%) entre los valores de Temperatura Isocinética,  $\beta$ : 470 K para el grupo de los compuestos metilados (recta color verde) y  $\beta'$ : 491 K para el grupo de compuestos peroxídicos con sustituyentes más voluminosos (recta color azul), estos valores se encuentran fuera del ámbito de temperaturas experimentales seleccionadas para llevar a cabo las determinaciones cinéticas. El hecho de que ambos grupos presenten muy poca diferencia entre los valores de Temperatura Isocinética y sin embargo amplias variaciones en sus parámetros de activación, podría justificarse a través de los distintos mecanismos de interacción que se establecerían entre cada molécula de peróxido o el birradical en particular y las moléculas de 1,4-dioxano.

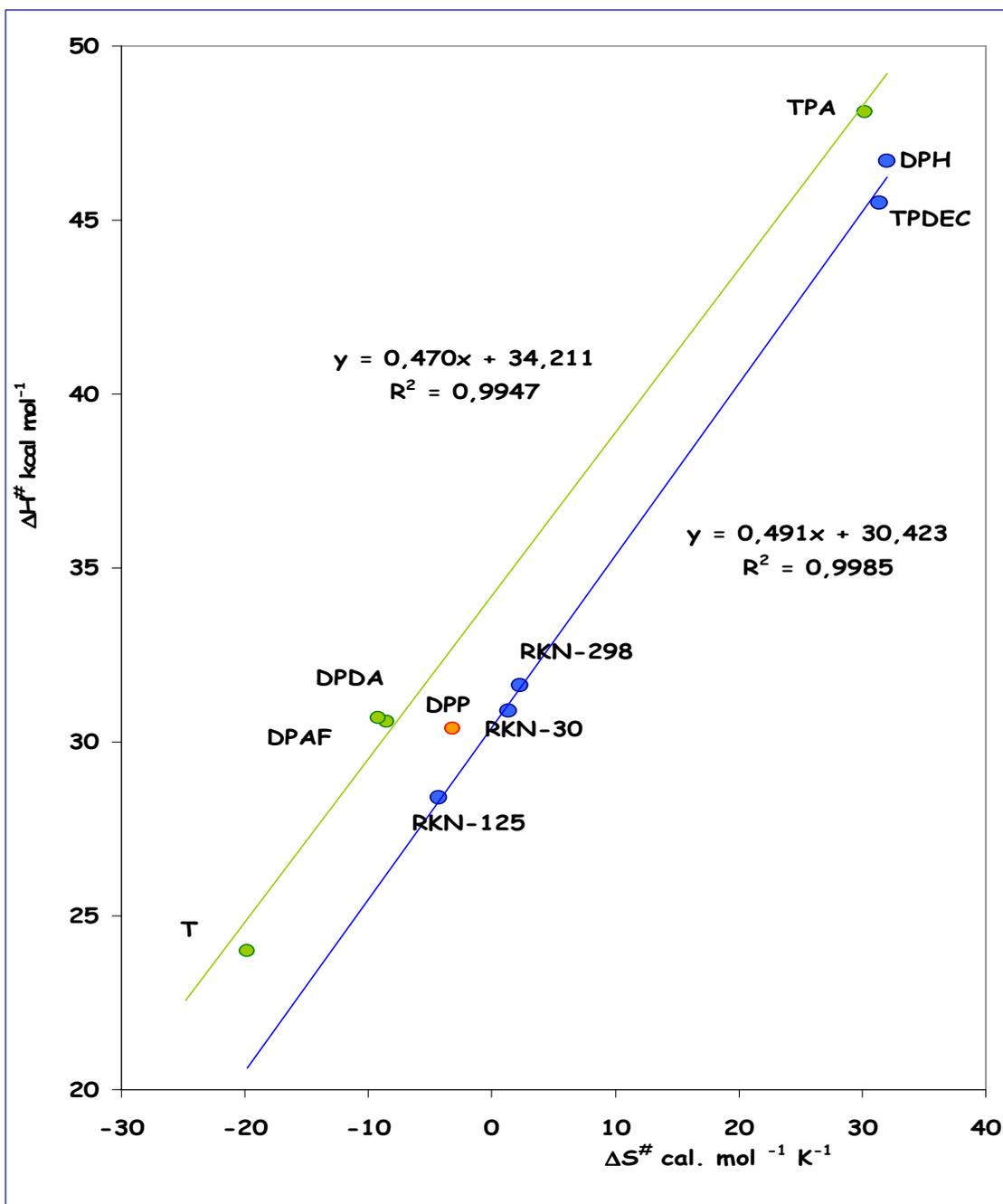


FIGURA IV-2: Representación de la "Relación Isocinética" de acuerdo con el tratamiento de Leffler para la reacción de termólisis unimolecular de diferentes peróxidos orgánicos en solución de 1,4-dioxano.



Puede observarse en la FIGURA IV- 2 que el DPP no ha sido incluido en ninguna de las dos rectas trazadas. Este compuesto manifiesta alta reactividad en solución y parámetros de activación comparables con los de los trioxaciclohexanos (RKN-298, RKN-125 y RKN-30) más que con los de los otros miembros de su familia de diperóxidos cíclicos. El DPP tiene también metilo como sustituyentes del ciclo peroxídico por lo cual no resulta sorprendente que sus parámetros de activación se ubiquen en una zona intermedia entre 1,2,4-trioxaciclohexanos y diperóxidos con sustituyentes metilados.

Los peróxidos cíclicos trifuncionales que contienen anillos de 9 miembros, en este caso TPA y TPDEC, muestran valores de entalpía y entropía de activación más elevados que los obtenidos en la descomposición térmica de los compuestos peroxídicos cíclicos mono (RKN-125, RKN-30 y RKN-298) y difuncionales (DPAF, DPDA y DPP). Al respecto, conclusiones similares fueron extraídas por Cañizo y colaboradores (2004-b) cuando se estudió la descomposición térmica de diferentes peróxidos en solución de tolueno para analizar también el efecto de sustituyentes sobre la ruptura homolítica de uno de los enlaces O-O.



El **DPH** presenta grupos *n*-propilo unidos directamente al ciclo de seis miembros, el mayor tamaño de estos sustituyentes hace que el volumen de la molécula también sea mayor (TABLA **IV-2**), por lo que las interacciones específicas con el solvente en el estado de transición quizás se asemejen a las que presentan los triperóxidos; esto justificaría la similitud entre sus parámetros de activación según se ve en la TABLA **IV-1**.

La relación mostrada en la FIGURA **IV- 2** ha sido ampliamente criticada por varios autores, entre ellos Exner (1970) quién demostró que la linealidad de los gráficos que relacionan los parámetros de activación  $\Delta H^\ddagger$  y  $\Delta S^\ddagger$  se debe probablemente a que ambas variables son mutuamente dependientes, sumado a los posibles errores cometidos cuando estos valores son estimados a partir de resultados experimentales. El tratamiento propuesto por Leffler (1955) no ha sido considerado completamente correcto desde el punto de vista estadístico.

Cuando la Relación Isocinética es válida para una serie de reacciones, la representación gráfica general de las ecuaciones de Arrhenius ( $\ln k_{\text{exp}}$  en función de  $1/T$ , FIGURA **IV-3**) para cada sistema en estudio, deben mostrarse como correlaciones lineales de acuerdo a la Ec. **II-6** y todas las líneas deben interceptarse en un "punto" o una "región" que corresponde a



un intervalo reducido de temperaturas. Este valor es conocido como la inversa de la temperatura isocinética ( $\beta^{-1}$ ), temperatura a la cual todas las reacciones deberían tener la misma  $k_{exp}$ , es decir se descompondrían con la misma velocidad de reacción. Según lo planteado por Exner (1970) este punto de intersección en el plano de Arrhenius presenta mayor confiabilidad y validez ya que  $\ln k_{exp}$  y  $T$  son estadísticamente independientes.

La aplicación de un método estadístico a los datos cinéticos obtenidos experimentalmente basándose en un método de los mínimos cuadrados (Exner, 1970; Linert y Jameson, 1989) permite obtener la función  $S_u$  suma residual de cuadrados cuyo mínimo corresponde a la inversa de la temperatura isocinética ( $\beta^{-1}$ ). Normalmente el máximo de la función cae dentro de la zona de temperaturas experimentales donde se han realizado las diferentes experiencias cinéticas. La correlación no resulta válida si la función no presenta dicho mínimo y se admite si el mínimo de la función coincide con el punto de intersección de las rectas en el plano de Arrhenius.

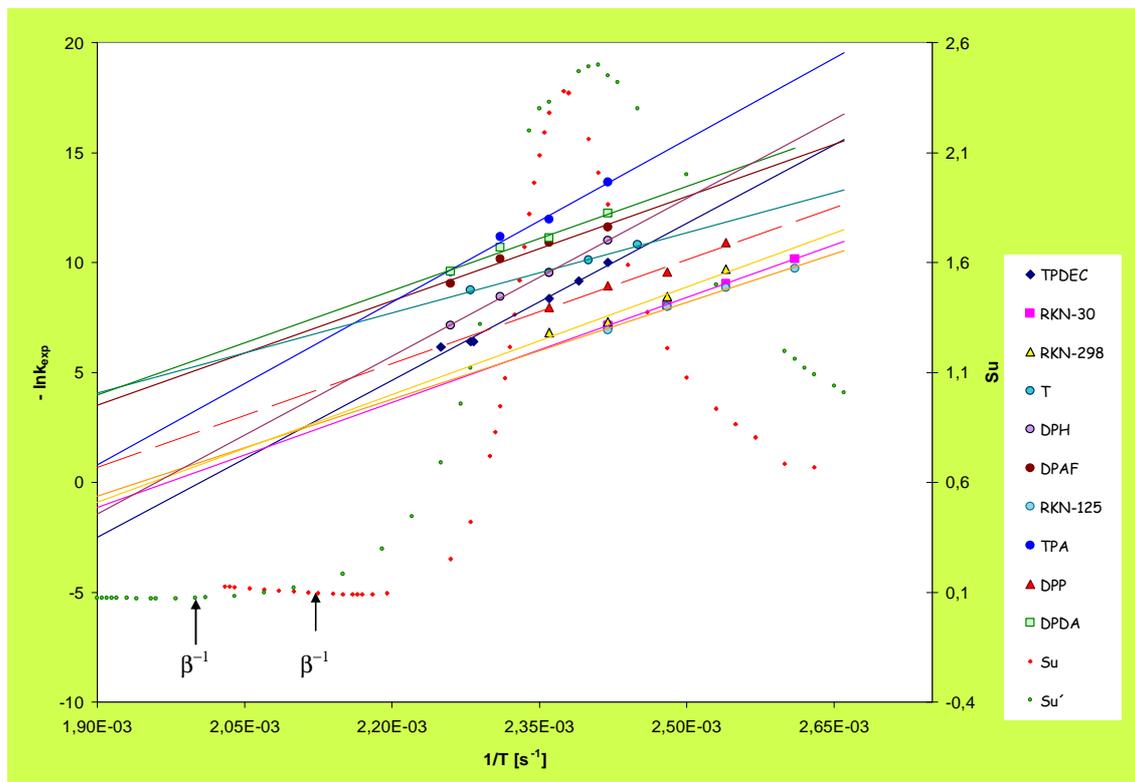


FIGURA IV-3: Representación gráfica de la dependencia de la constante de velocidad con la temperatura para la descomposición térmica de diferentes peróxidos en solución de 1,4-dioxano.

En la FIGURA IV-3, se observan superpuestas las representaciones correspondientes al efecto de la temperatura sobre la constante de velocidad y sobre la  $S_u$ . Se encontró (al igual que ocurrió en el tratamiento de Leffler) que existen dos series de reacciones, (por un lado aquellos peróxidos que poseen sustituyentes metilo unidos directamente al ciclo



como TPA, DPDA, DPAF y T, y por otro lado una serie de compuestos con sustituyentes más voluminosos, o que presentan anillos condensados (TPDEC, DPH, DPP, RKN-298, RKN-125 y RKN-30), cuyas rectas se interceptan a una temperatura parecida pero en distintas regiones en el plano. Esto indicaría que ambas series presentan similar Temperatura Isocinética pero que la velocidad con que se descomponen estos compuestos en cada serie a esa temperatura, es diferente. Los compuestos peroxídicos con grupos metilo, presentan menor reactividad mientras que el resto se descompone a una velocidad considerablemente mayor.

De acuerdo con este tratamiento matemático el valor de la Temperatura Isocinética para la termólisis de los compuestos T, TPA, DPDA y DPAF en solución de 1,4-dioxano es 461 K, el máximo de la función  $S_u$  para estos datos como puede observarse en la FIGURA IV-3 cae en la zona de temperaturas experimentales. La diferencia observada en esta serie de reacciones para los valores de  $\beta$  calculados a través de los diferentes tratamientos descritos, es mínima (1,9%), lo cual permite postular la existencia de un verdadero Efecto de Sustituyentes sobre la descomposición térmica de los compuestos peroxídicos que presentan algún grupo metilo como sustituyente en solución de 1,4-dioxano.



El mismo tratamiento aplicado sobre **RKN-30**, **RKN-125**, **RKN-298**, **TPDEC** y **DPH** estudiados en el mismo solvente arroja un valor de Temperatura Isocinética de **508 K**, valor algo mayor que el obtenido por el tratamiento de Leffler, aunque nuevamente la discrepancia existente entre ambos valores de Temperatura Isocinética es prácticamente despreciable (3,3%) frente a los errores cometidos en las determinaciones experimentales de este trabajo.

La descomposición térmica de los diferentes peróxidos investigados en solución de 1,4-dioxano presenta un importante efecto de sustituyentes, y dada la excelente concordancia de ambos tratamientos y entre los valores de Temperatura Isocinética obtenidos, podría considerarse que los sistemas estudiados constituyen cada grupo una genuina serie de reacciones.

En ambas series de reacciones estudiadas, el hecho de que los valores de los parámetros de activación se correlacionen de manera lineal y que las energías libres de activación sean prácticamente similares, permite establecer que en el solvente estudiado la descomposición térmica de todos los compuestos peroxídicos analizados ocurre con el mismo mecanismo de reacción, pero que, sin embargo, la reactividad de los mismos depende del sustituyente unido directamente al ciclo, presente en cada molécula.

## CONCLUSIONES

- El diperoóxido de 4-heptanona, uno de los peróxidos cíclicos bifuncionales estudiados, se preparó utilizando una técnica diferente a la descrita en la bibliografía (Dilthey *et al.*, 1940) para la obtención de diperoóxidos cíclicos derivados de cetonas y se logró una mejora considerable respecto al rendimiento informado de casi 60 por ciento.
- El comportamiento cinético de los diferentes sistemas está de acuerdo con una ley cinética de pseudo primer orden hasta ca. un 87,5 % de conversión final del peróxido (tres vidas medias), por lo cual se debe descartar razonablemente que en las condiciones de trabajo en las que se llevaron a cabo los experimentos existan procesos de descomposición inducidos por ataques de especies radicalarias reactivas derivadas del propio peróxido que aceleren la descomposición térmica del mismo. Las concentraciones relativamente bajas a las que se trabajó corroboran este comportamiento.

- Las variaciones observadas en las constantes de velocidad unimolecular ( $k_{exp}$ ) correspondientes a la descomposición térmica de diferentes peróxidos mono, di y trifuncionales en solución de 1,4-dioxano analizadas a una misma temperatura, indicarían efectos de sustituyentes significativos sobre la reactividad de los mismos. Los compuestos **T**, **DPDA** y **TPA** pertenecientes a familias peroxídicas diferentes, (trioxanos, diperóxidos y triperóxidos respectivamente), que poseen sustituyentes metilos unidos directamente al anillo, y que en consecuencia son moléculas pequeñas comparadas con las del resto de su familia, se comportan como los menos reactivos. Este resultado se justifica a través de los distintos mecanismos de interacción peróxido-solvente y/o birradical-solvente que se ponen de manifiesto, los cuales retardarían la velocidad de salida de la "caja" del birradical, para formar productos.

La elevada reactividad de los 1,2,4-trioxaciclohexanos estaría asociada al tamaño de los sustituyentes. Una vez abierto el anillo a través de la ruptura inicial del enlace O-O estas moléculas adoptarían otras conformaciones de mayor estabilidad que dificultarían la

## CAPITULO V: CONCLUSIONES

---

*reciclación* dentro de la caja del solvente, con lo cual la reacción se desplazaría en la dirección de formación de los productos correspondientes detectándose mayores valores de  $k_{exp}$ .

El DPP se aleja de la tendencia que presentan los diperoxidos y triperoxidos ya que los resultados indican que es más reactivo que cualquiera de ellos. Probablemente aquí el tamaño de los sustituyentes *terbutilo* justifica que su comportamiento cinético y los valores de sus parámetros de activación sean comparables con los de la familia de los trioxaciclohexanos.

- El hecho de que los valores de los parámetros de activación se correlacionen de manera lineal (*Efecto de compensación*) dentro de la amplia variación de valores obtenidos y además que las energías libres de activación sean prácticamente similares, permite establecer que en el solvente estudiado la descomposición térmica de los compuestos peroxídicos analizados ocurre con el mismo tipo de mecanismo de reacción.
- La aplicación de diferentes tratamientos sobre los datos cinéticos obtenidos permitió establecer la existencia de dos series de

## CAPITULO V: CONCLUSIONES

---

reacciones de características similares, por un lado aquellos que poseen sustituyentes metilo unidos directamente al ciclo como **TPA**, **DPDA**, **DPAF** y **T**, y por otro lado una serie de compuestos con sustituyentes más voluminosos o con anillos condensados **TPDEC**, **DPH**, **RKN-298**, **RKN-125** y **RKN-30**. Ambas series presentan una tendencia similar y existe muy poca diferencia (4,3%) entre los valores de Temperatura Isocinética calculados; por lo tanto se postula que el mecanismo de descomposición térmica es común. Podría además considerarse que los sistemas estudiados constituyen cada grupo una genuina serie de reacciones; sin embargo la reacción dependería de la naturaleza y características particulares de los sustituyentes unidos directamente al anillo peroxídico y de las diferentes interacciones que posiblemente se establezcan con el 1,4-dioxano.

**CAPITULO VI:  
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS**

---

**REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS**

**B**

- Barreto, G. P., Cañizo, A. I. y Eyler, G. N., *Chromographia*, **63**, 261, 2006.
- Barreto, G. P., Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, Buenos Aires, Argentina, 2008.
- Bedoukian, Z., *Am. Perfumery Cosmet.*, **80**, 23, 1965.
- Bellamy, A. J. *J. Forensic. Sci.*, **44**, 603, 1999.
- Blaskó, G., Cordell, G. A. y Lankin, D. C., *J. Nat. Prod.*, **51**, 1273, 1988.
- Borstnik, C., Paik, I., Shapiro, T. A. y Posner, G. H. *Int. J. Parasitol.*, **32**, 1661, 2002.

**C**

- Cafferata, L. F. R.; Eyler, G. N.; Cañizo, A. I.; Svartman, E. L.; Borkowski, E. J.; *J. Org. Chem.*, **55**, 1058, 1990.

## CAPITULO VI: REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

---

- Cafferata, L. F. R., Eyler, G. N. y Mirífico, M. V., *J. Org. Chem.*, **49**, 2107, 1984.
- Cafferata, L. F. R.; Eyler, G. N.; Svartman, E. L.; Cañizo, A. I. y Alvarez, E. E.; *J. Org. Chem*, **56**, 411, 1991.
- Cafferata, L. F. R. y Mirífico, M. V., *An. Asoc. Quím. Argent*, **74**, 501, 1986.
- Cañizo, A. I., *Trends in Organic Chemistry*, **11**, 55, 2006.
- Cañizo, A. I., Eyler, N. E., Mateo, C. M., Alvarez, E. E. y Nesprias R. K. *Heterocycle.*, **3** (10), 2231, 2004-b.
- Cañizo, A. I., Eyler, G. N., Morales, G. y Cerna, J. R. *J. Phys. Org. Chem.*, **17**,1 , 2004-a.
- Casteel, A., *Natural Product Reports*, 301, 1992.
- Cerna, J. R., Morales, G., Eyler, G. N. y Cañizo, A. I. *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 1, 2002.

## CAPITULO VI: REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

---

- Cointeaux, L., Berreen, J. F., Peyrou, V., Provot, O., Ciceron, L., Danis, M., Robert, A., Meunier, B. y Mayrargue, J., *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, **13**, 75, 2003.

### D

- Dilthey, W., Inckel, M. y Stephan, H., *J. Prakt. Chem.*, **154**, 219, 1940.
- Dimroth, K., Reichardt, C., Siepmann, T., Bohlmann, F., *Liebigs Ann. Chem.*, **1**, 661, 1963.
- Dubnikova, F., Kosloff, R., Almog, J., Zeiri, Y., Boese, R., Itzhaky, H., Alt, A. y Keinan, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 1146, 2005.

### E

- Efferth, T., *Drug Resistance Updates*, **8**, 85, 2005.
- Exner, O., *Nature*, **227**, 366, 1970.
- Eyler, G. N., *J. Of Phys. Org. Chemistry*, **19** (9), 776, 2006.

## CAPITULO VI: REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

---

- Eyler, G. N., Cañizo, A.I., Alvarez, E.E. y Cafferata, L. F. R., *Tetrahedron Letters*, **34** (11), 1745, 1993.
- Eyler, G. N., Cañizo, A.I., Alvarez, E.E. y Mateo, C. M., *Información Tecnológica*, **8** (5), 153, 1997.
- Eyler, G. N., Cañizo, A. I. y Mateo, C. M., *Quim. Nova*, **27** (6), 920, 2004.
- Eyler, G. N., Cañizo, A. I., Mateo, C. M., Alvarez, E. E. y Cafferata, L. F. R., *J. Org. Chem.*, **64** (23), 8457, 1999.
- Eyler, G. N., Cañizo, A. I. y Nesprias, R. K., *Quím. Nova*, **25** (3), 364, 2002.

### G

- Glasstone, S., Laidler, K. J. y Eyring, H., en "*The Theory of Rates Processes*", McGraw Hill, New York, 40, 1941.

## CAPITULO VI: REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

---

### H

- Huyberegts S., Halleux A. y Kruys P., *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **64**, 203, 1955.

### J

- Jefford, C. W., Kohmoto, S., Jaggi, D., Timári, G., Rosier, J.C., Kudaz, M., Barbuzzi, O., Gerard, D., Burger, U., Kamalaprija, L., Mareda, J, Bernardinelli, G., Manzanares, I., Ganfield, C. J., Fleck, S. L., Robinson, R. y Peters, W., *Helv. Chim. Acta*, **78**, 647, 1995.
- Jubert, A., Piz Diez, R. y Cafferata L. F., *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, **545**, 167, 2001.

### K

- Kováts E In: Giddings JC, Keller RA (eds) *Advances in Chromatography*, Marcel Dekker, New York, Chap 7, 1965.

## CAPITULO VI: REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

---

### L

- Laidler K. J. y Meiser J. H. en *Fisicoquímica*, Compañía Editorial Continental, Mexico, 1997.
- Leffler, J. E. y Grunwald, E., *J. Org. Chem.*, **20**, 1202, 1955.
- Lin, S. H.; Li, K. P. y Eyring, H. en "*Theory of Reaction Rates in Condensed Phases*", en H. Heyring, New York, San Francisco, London, Vol VII, 1975.
- Linert, W. y Jameson, R.F., *Chem. Soc. Rev.*, **18**, 477, 1989.

### M

- Mateo C. M., Eyler, G. N., Alvarez, E. E. y Cañizo A. I., *Información Tecnológica*, **9** (2), 19, 1998.
- Mc. Cullough, K. J., Morgan, A. R., Nonhebel, D. C., Pauson, P. L., White, G. J., *J. Chem. Res. Synop.*, **34**, M0601, 1980.
- Milas, N. A. y Golubovic, A. *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 6461, 1959-a.

## CAPITULO VI: REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

---

- Milas, N. A. y Golubovic, A. *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5824, 1959-b

### N

- Nardelli, N., *Acta Crystallografic, Sect. C*, **42**, 829, 1983.
- Nesprias, K., trabajo inédito, 2009.
- Nesprias, K., Cañizo, A, Eyler, N. y Mateo, C. *Afinidad*, **61**(514), 471, 2004.
- Nesprias, K., Cañizo, A. I., Eyler, G. N., Mateo, C. M. y Nelly, L. J., *Journal of Energetic Materials*, **25**, 69, 2007.

### P

- Payne, G. B. y Smith, C. W., *J. Org. Chem*, **22**, 1682, 1957.
- Perrin, P.P. y Armarego, W. L. F., en "Purification of Laboratory Chemicals", Pergamon Press, 3° Ed., Oxford, Inglaterra, 1988.
- Petersen, R. C. , *J. Org. Chem.*, **29**, 3133, 1964.

## CAPITULO VI: REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

---

- Pilling Michael J. y Seakins Paul W., en "Reaction Kinetics", Oxford University Press, 1° Ed., New York, 1995.
- Ploypradith, P., *Acta Trópica*, **89**, 329, 2004.

### R

- Riddick, J. A. Y Bunger, W. B., en "*Organic Solvent*", Vol II, A., Weissberger Ed., Wiley Interscience, N. Y., 1970.
- Rimada R., Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, Buenos Aires, Argentina, 2003.

### S

- Sanderson J.R. y Story P.R., *J. Org. Chem.*, **39**, 3463, 1974.
- Schaleger, L. L. y Long F. A., *Adv. Phys. Org. Chem.*, **1**, 1, 1963.
- Schulte-Ladbeck, R., Kolla, P., Karst, U. *Anal. Chem.*, **75**, 731, 2003.
- Shine, H.J. y Slayle, J. R., *J. An. Chem. Soc.*, **81**, 6309, 1959.

## CAPITULO VI: REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

---

- Skoog D. A., West D. M., Holler F. J. y Crouch S. R., en "*Fundamentos de Química Analítica*", Mc Graw Hill, 7° Ed. México, 2000.
- Story, P. R.; Lee, B.; Bishop, C.; Denson D. D. y Bush, P., *J. Org. Chem.*, **35**, 3059, 1970.

### V

- Villalobos M. A., Hamielec A. E. y Word P. E. , *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 629, 1991.

### X

- Xu, X. X., Zhu, J., Huang, D. Z. Y Zhou W. S., *Acta Chem. Sinica*, **41**, 574, 1983.

## CAPITULO VI: REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

---

### Z

- Zhao, Y. H., Abraham, M. H. y Zissimos, A. M., *J. Org. Chem.*, **68**, 7368, 2003.
- Zitrin, S., Kraus S. y Glattstein, B., *Proc. Int. Symp. Anal. Detect. Explos.*, **137**, 1983.

**TRABAJOS DERIVADOS DE ESTA TESIS QUE FUERON PRESENTADOS EN REUNIONES CIENTIFICAS NACIONALES E INTERNACIONALES**

1. PARÁMETROS CINÉTICOS Y DE ACTIVACION DE 1,2,4-TRIOXACICLOHEXANOS SUSTITUIDOS EN SOLUCION. Autores: **R. K. Nesprías**, C.M. Mateo, A. I., Cañizo, y G. N., Eyler, 4<sup>to</sup> Encuentro Nacional de Investigadores en Temas Relacionados con Sustancias Peroxídicas, junio 2006, Complejo de Vaquerías (Universidad Nacional de Córdoba), Valle Hermoso, Córdoba.
2. DESCOMPOSICION TERMICA DE TRIOXANOS EN SOLUCION DE 1,4-DIOXANO. Autores: Carmen M. Mateo, **Karina Nesprías**, Adriana I. Cañizo y Nora Eyler, XXVI Congreso Argentino de Química, San Luis, septiembre 2006.
3. ESTUDIO POR CROMATOGRAFÍA GASEOSA DE LA ESTABILIDAD TERMICA DEL 3,3,6,6-TETRA-*n*-PROPIL-1,2,4,5-TETRAOXACICLOHEXANO EN SOLUCION: EFECTO DE SOLVENTE. **Nesprías, R. K.**, Cañizo, A. I. y Eyler, G. N., XVI Simposio Nacional de Química Orgánica, Mar del Plata, Noviembre del 2007.
4. HETEROCYCLES WITH O-O BOND. OPENING OF CYCLE OF ORGANIC PEROXIDES: SUBSTITUENTS AND RING SIZE EFFECTS. **Karina Nesprías**, Adriana I. Cañizo, Nora Eyler y Carmen M. Mateo. 9<sup>o</sup> CONFERENCIA LATINOAMERICANA DE

FISICOQUIMICA ORGANICA, Los Cocos, Córdoba, 30 de Septiembre al 5 de Octubre del 2007.

5. ANALISIS DE LOS PRODUCTOS DE DESCOMPOSICION TERMICA DE COMPUESTOS PEROXIDICOS CICLICOS MONO, DI Y TRIFUNCIONALES: PROBABLE MECANISMO DE REACCION. Nesprias, R. K., Barreto G. , Eyler, G. N. y Cañizo, A. I. XXVII Congreso Argentino de Química, 17 al 19 de septiembre del 2008.
  
6. TERMOLISIS DE 1,2,4-TRIOXACICLOHEXANOS; 1,2,4,5-TETRAOXACICLOHEXANOS Y 1,2,4,5,7,8-HEXAOXACICLONONANOS SUSTITUIDOS EN SOLUCIÓN DE 1,4-DIOXANO: EFECTO DE SUSTITUYENTES, Nesprias, R. K. y Cañizo, A. I., 5<sup>to</sup> Encuentro Nacional de Investigadores en Temas Relacionados con Sustancias Peroxídicas, Olavarría, 2008.