



---

**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).

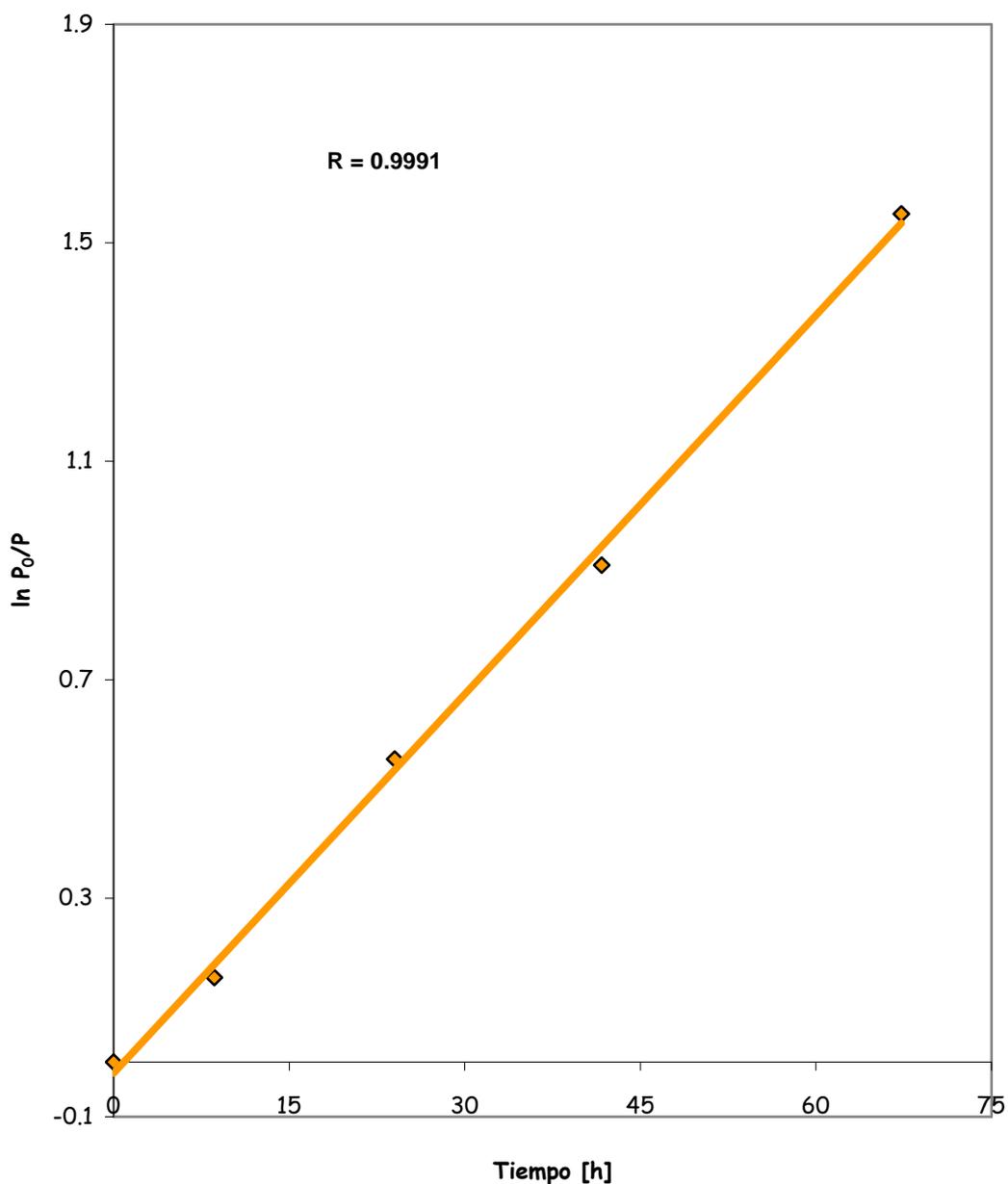


FIGURA III-1: Representación grafica de  $\ln P_0 / P$  en función de los diferentes tiempos de reacción para la descomposición térmica a 150 °C del triperóxido de acetona (TPA) en solución de 1,4-dioxano.

### 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  $73,0 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ .

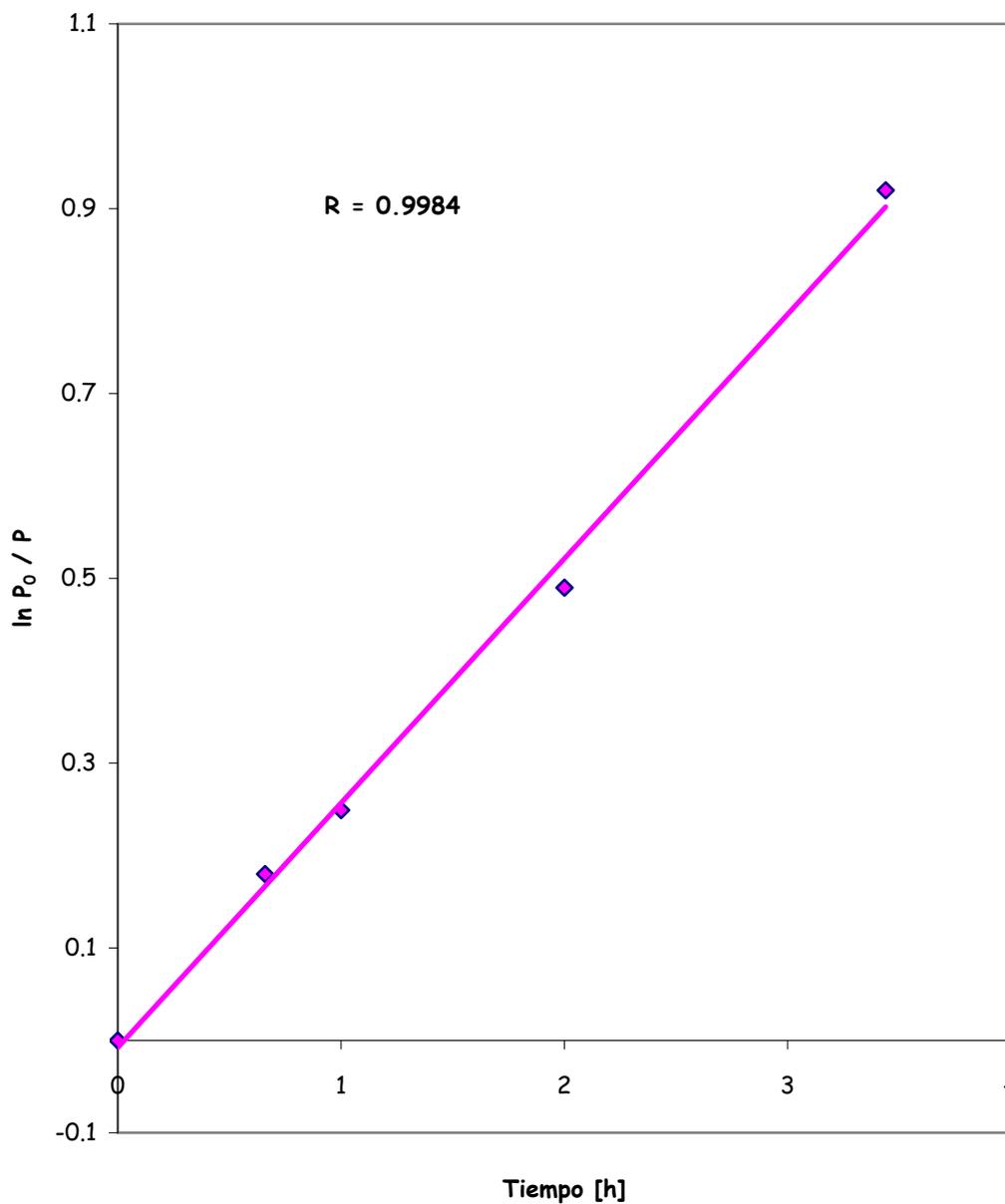


FIGURA III-2: Representación grafica de  $\ln P_0 / P$  en función de los diferentes tiempos de reacción para la descomposición térmica a 150 °C del diperoxido de 4-heptanona (DPH) en solución de 1,4-dioxano.

### 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  $349 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ .

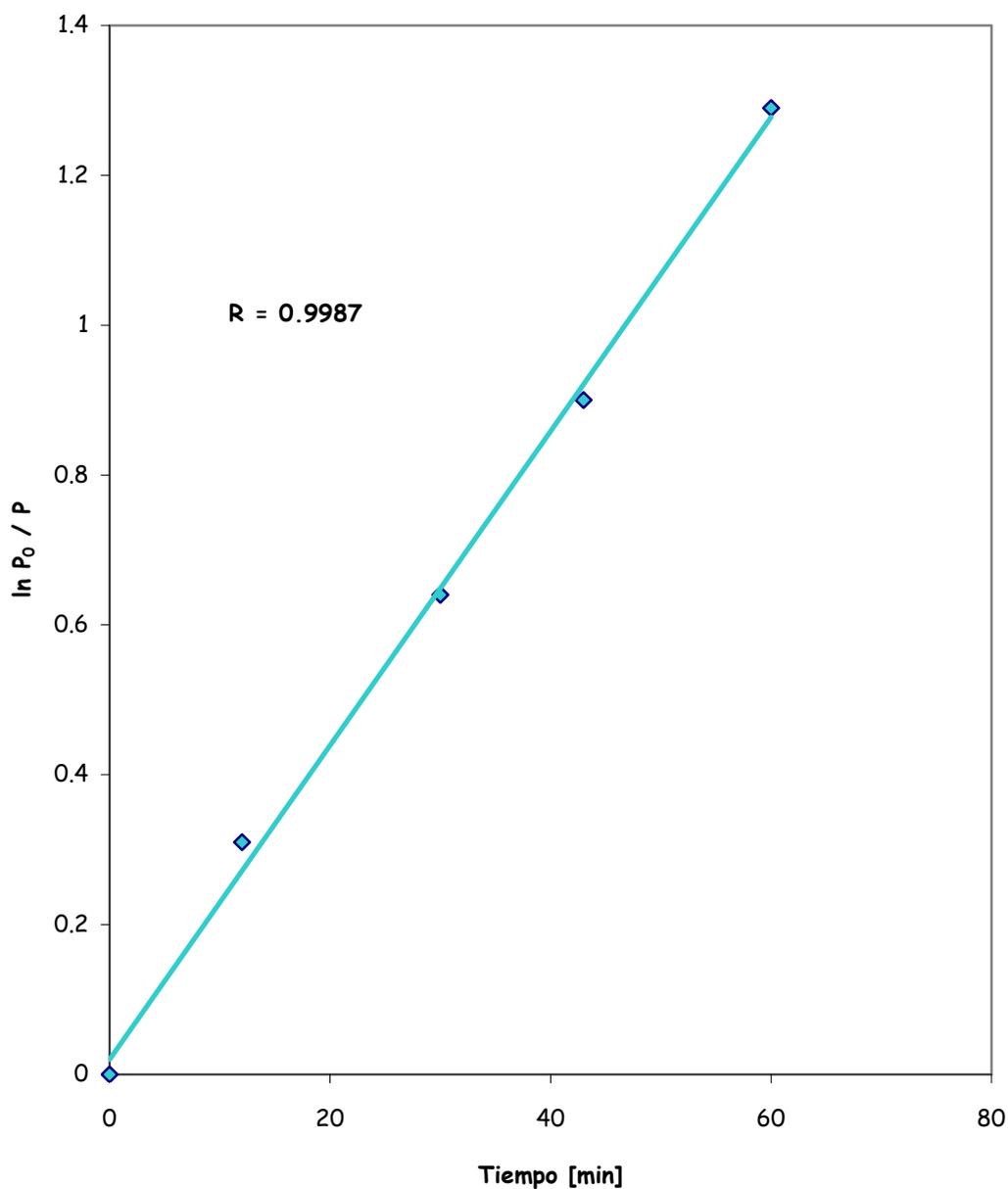


FIGURA III-3: Representación grafica de  $\ln P_0/P$  en función de los diferentes tiempos de reacción para la descomposición térmica a 150 °C del diperoóxido de pinacolona (DPP) en solución de 1,4-dioxano.

### 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**).

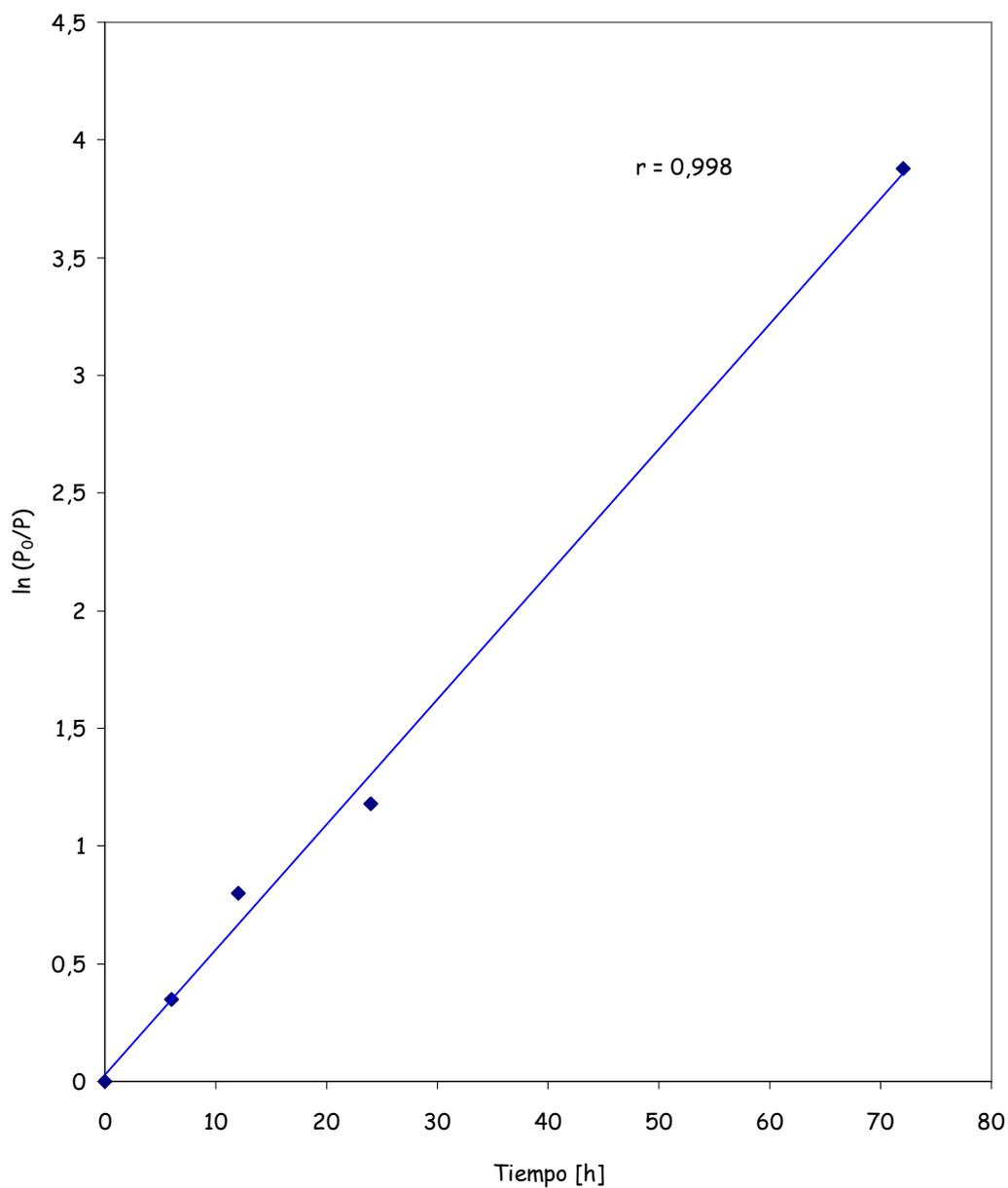


FIGURA III-4: Representación grafica de  $\ln P_0/P$  en función de los diferentes tiempos de reacción para la descomposición térmica a 150 °C del DPDA en solución de 1,4-dioxano.

### 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.

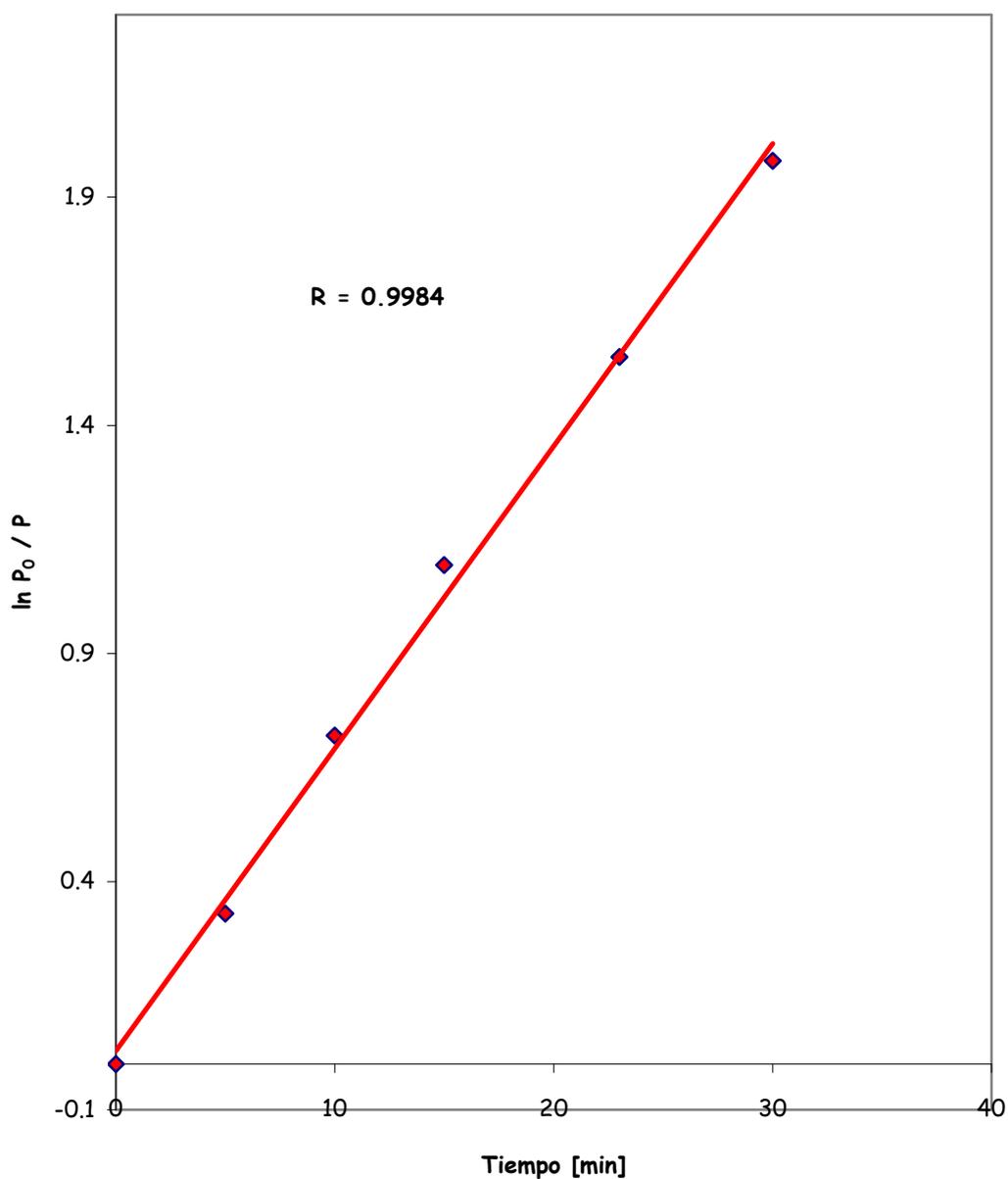


FIGURA III-5: Representación grafica de  $\ln P_0/P$  en función de los diferentes tiempos de reacción para la descomposición térmica a 140 °C del trioxano **RKN-298** en solución de 1,4-dioxano.

### 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**).

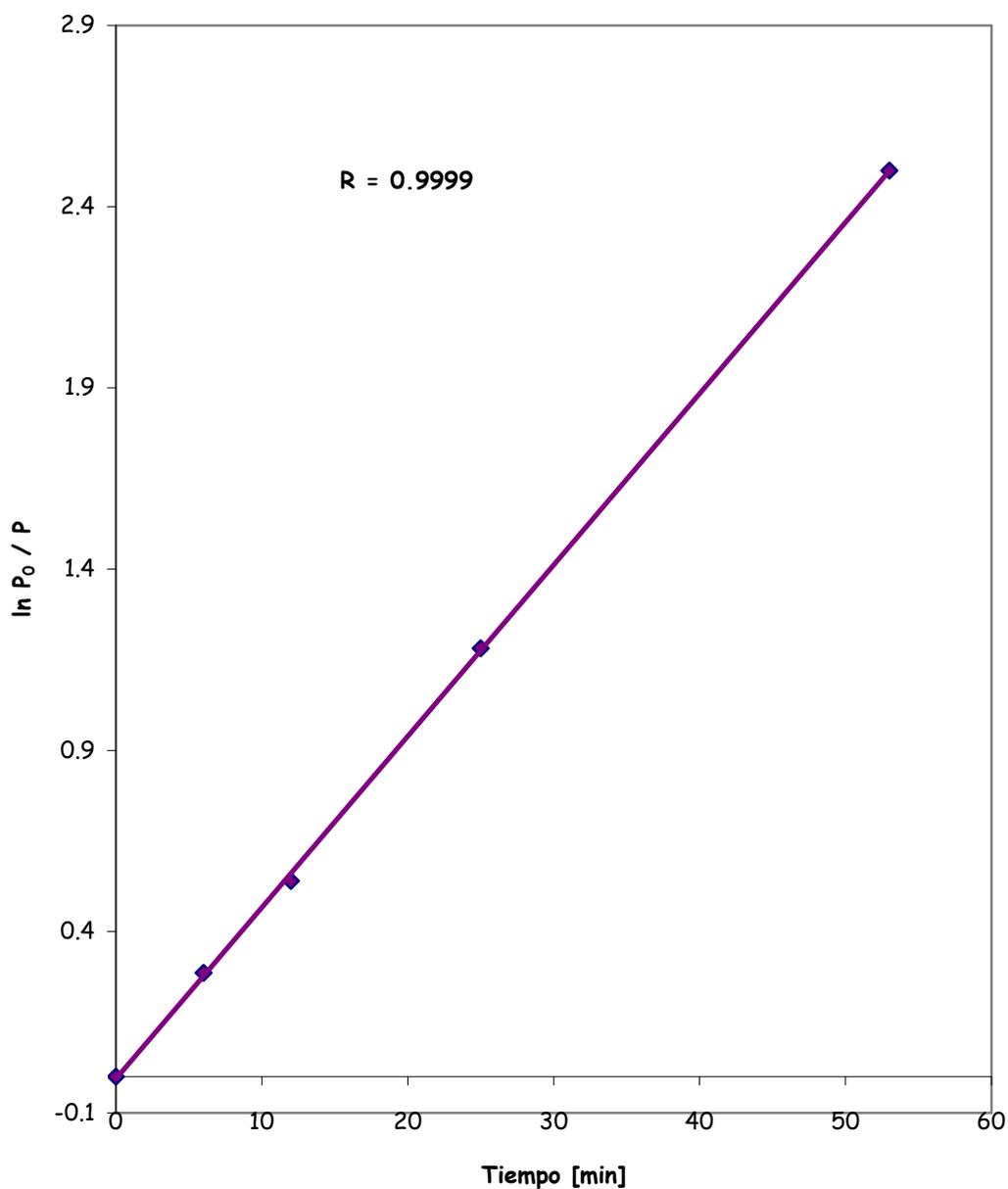


FIGURA III-6: Representación grafica de  $\ln P_0/P$  en función de los diferentes tiempos de reacción para la descomposición térmica a 140 °C del trioxano RKN-30 en solución de 1,4-dioxano.

### 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).

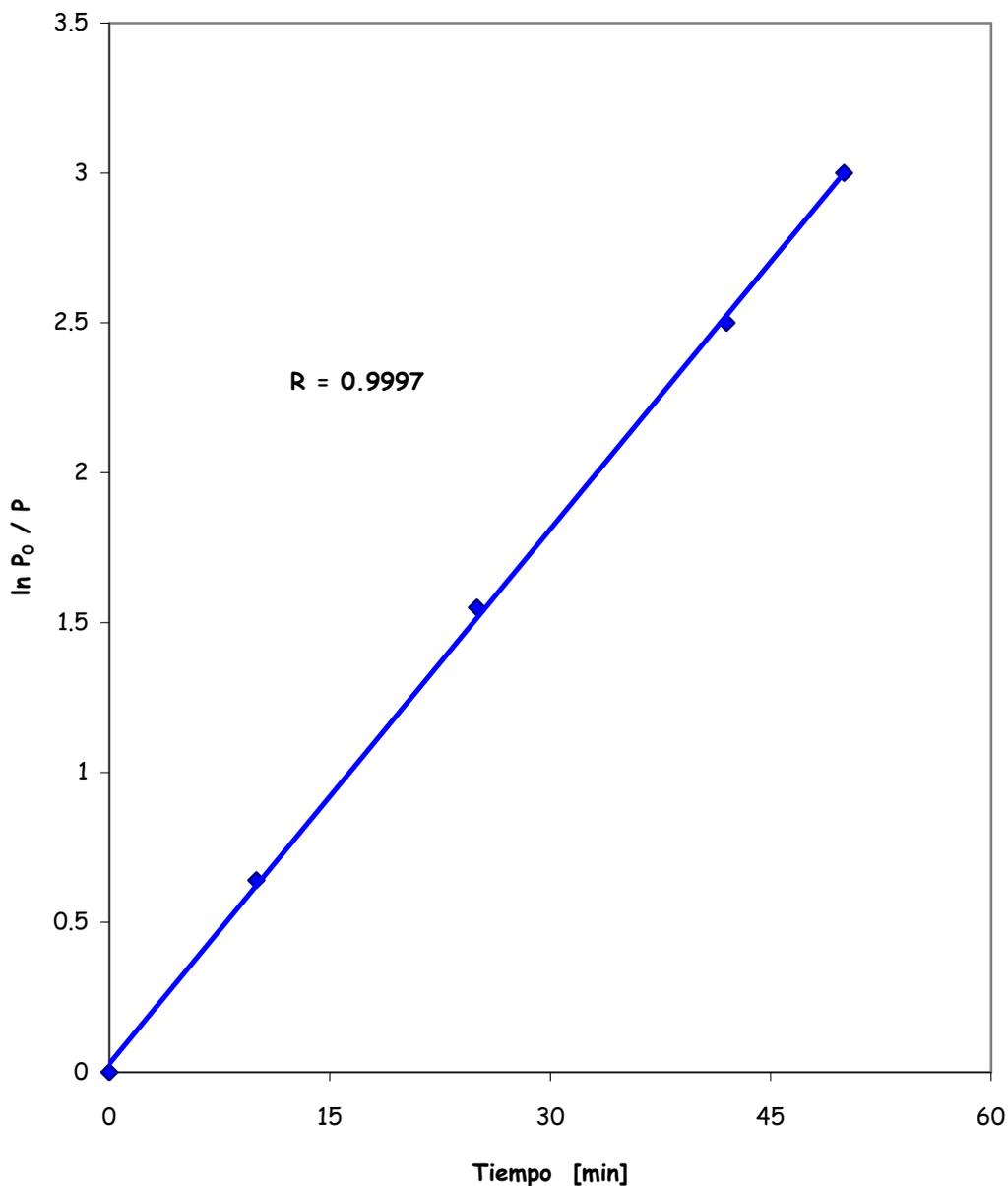


FIGURA III-7: Representación grafica de  $\ln P_0/P$  en función de los diferentes tiempos de reacción para la descomposición térmica a 140 °C del trioxano **RKN-125** en solución de 1,4-dioxano.

### 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 ( $k_{exp}$ ) (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).

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

Los valores de la entalpía ( $\Delta H^\ddagger = 48,12 \pm 2,10 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) y de la entropía de activación ( $\Delta S^\ddagger = 30,2 \pm 4,8 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) 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 ( $\Delta T: 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

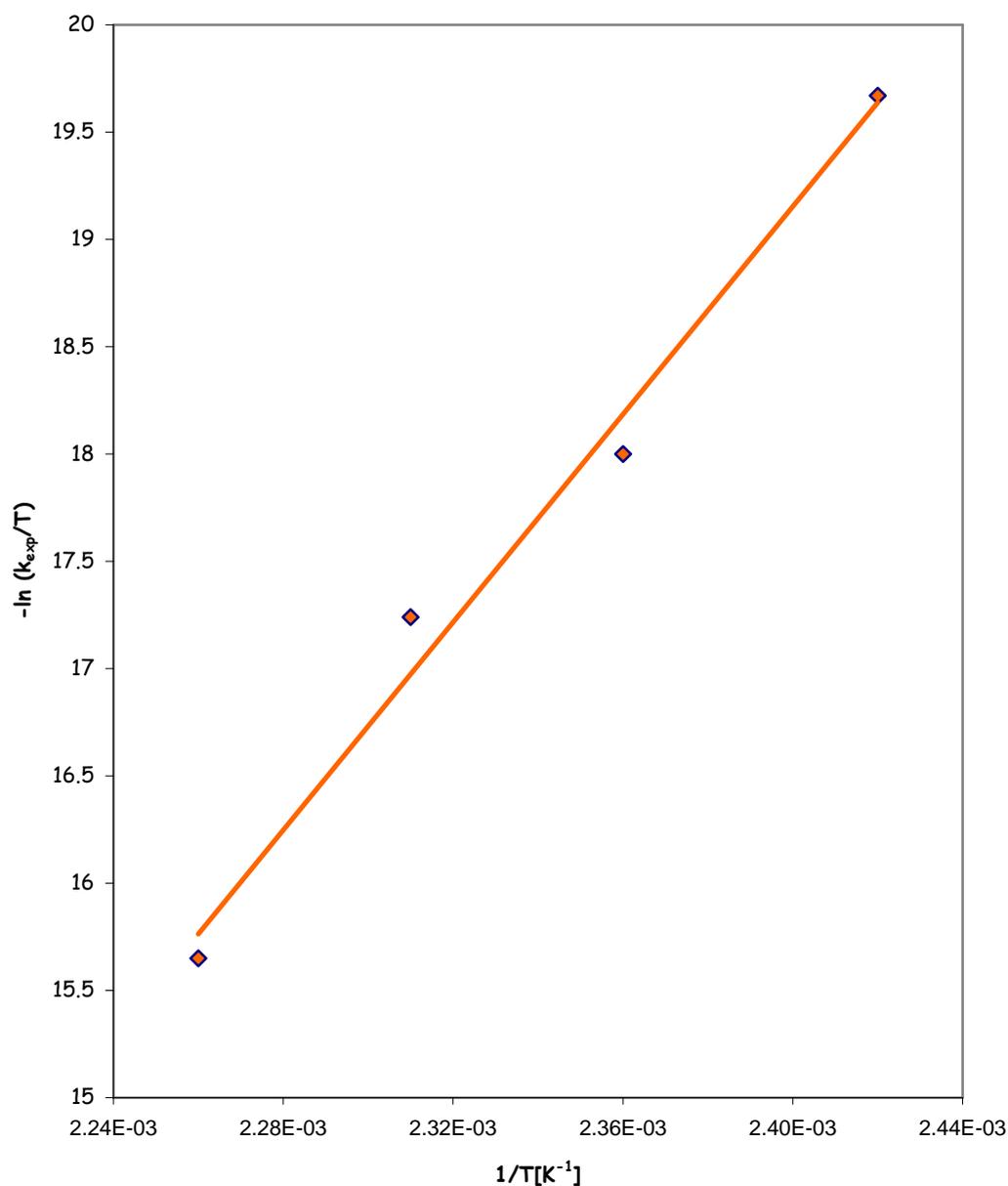


FIGURA III-8: Representación gráfica del efecto de la temperatura sobre los valores de las constantes de velocidad correspondientes a la termólisis de TPA en solución de 1,4-dioxano.



**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 ( $\Delta T: 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

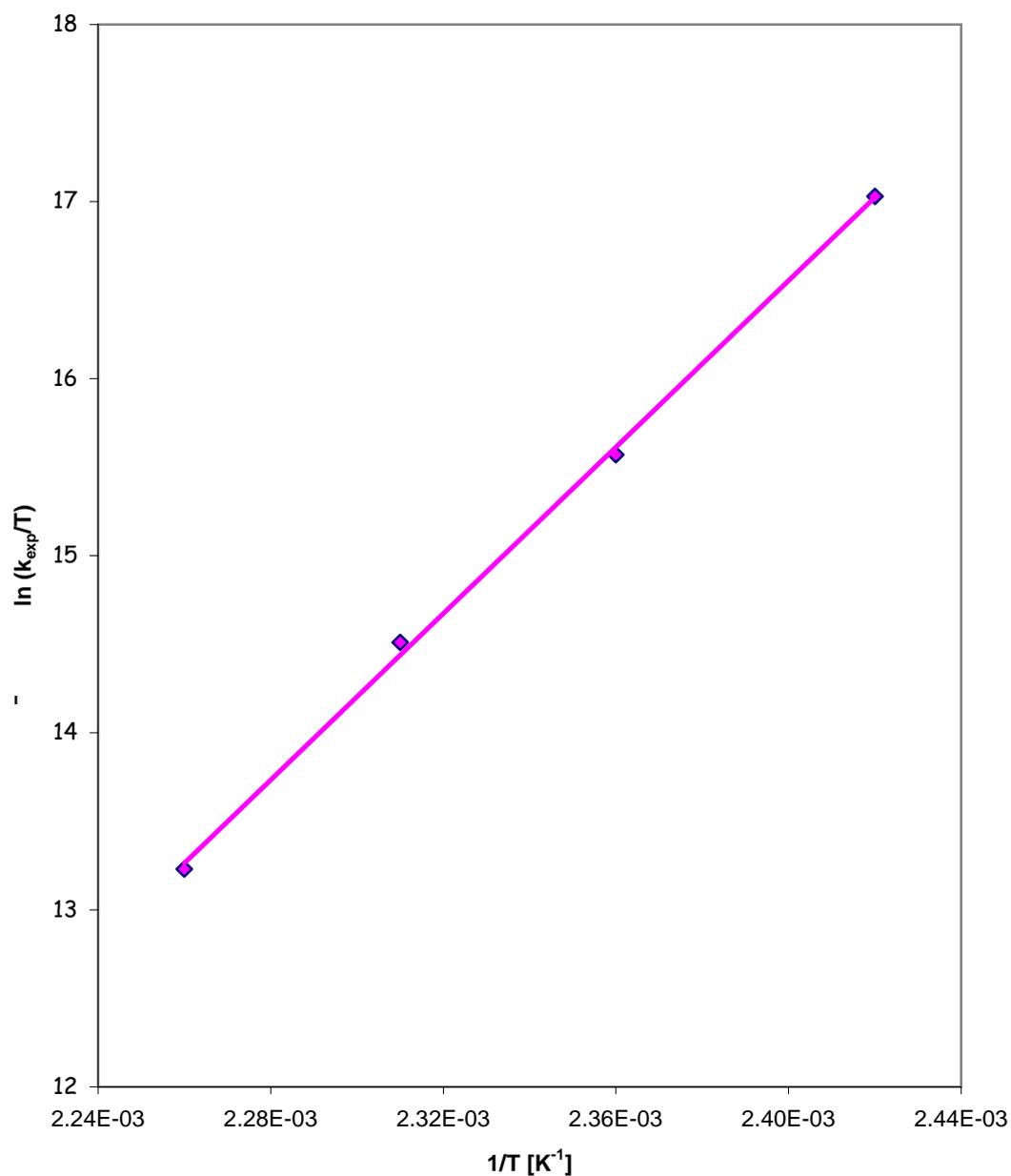


FIGURA III-9: Representación gráfica del efecto de la temperatura sobre los valores de las constantes de velocidad correspondientes a la termólisis de **DPH** en solución de 1,4-dioxano.



**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 ( $\Delta T: 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

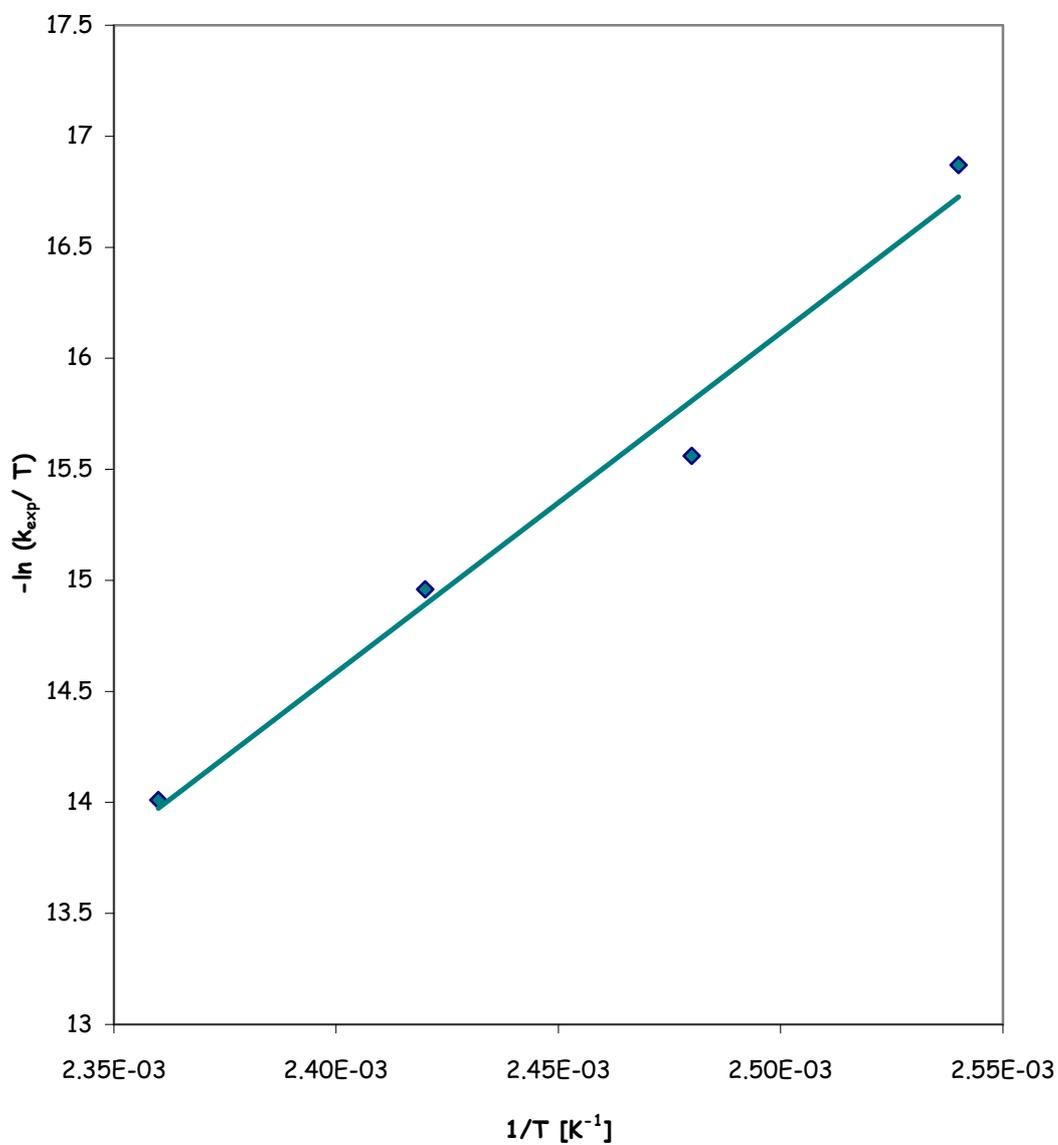


FIGURA III-10: Representación gráfica del efecto de la temperatura sobre los valores de las constantes de velocidad correspondientes a la termólisis de DPP en solución de 1,4-dioxano.



**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 ( $\Delta T: 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

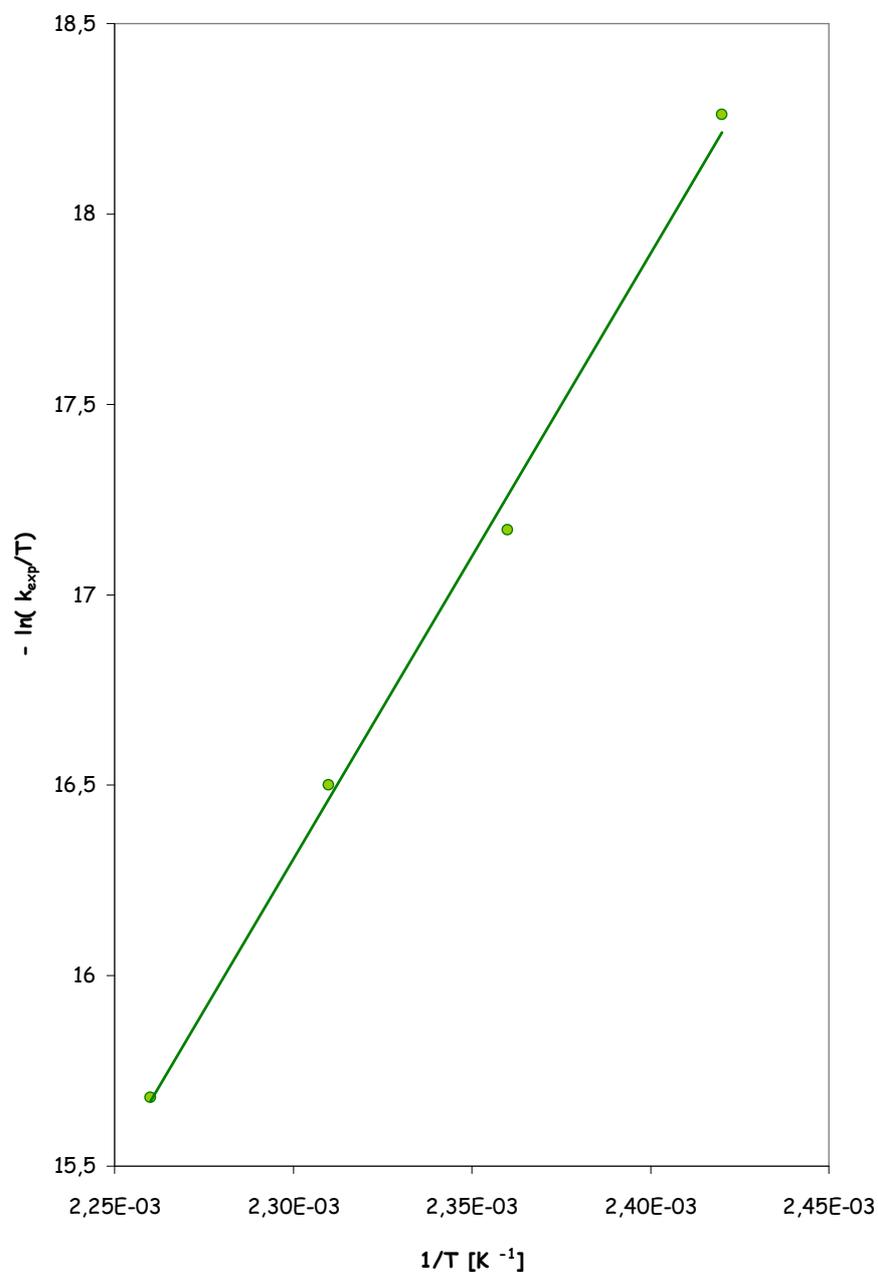


FIGURA III-11: Representación gráfica del efecto de la temperatura sobre los valores de las constantes de velocidad correspondientes a la termólisis de DPDA en solución de 1,4-dioxano.



**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 ( $\Delta T: 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

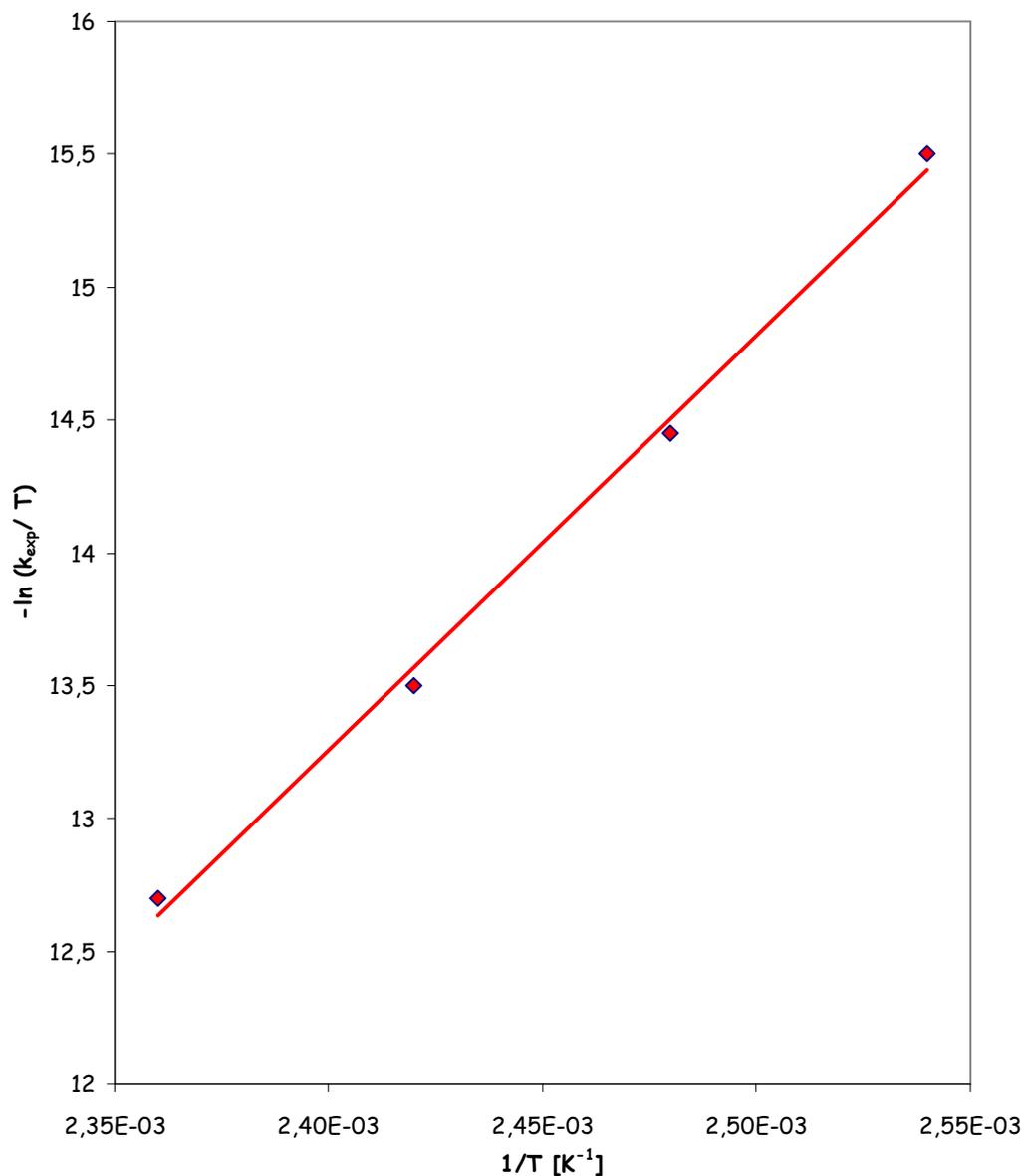


FIGURA III-12: Representación gráfica del efecto de la temperatura sobre los valores de las constantes de velocidad correspondientes a la termólisis de **RKN-298** en solución de 1,4-dioxano.



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

El efecto de la temperatura sobre el valor de la constante experimental ( $k_{\text{exp}}$ ) (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).

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

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 ( $\Delta T: 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

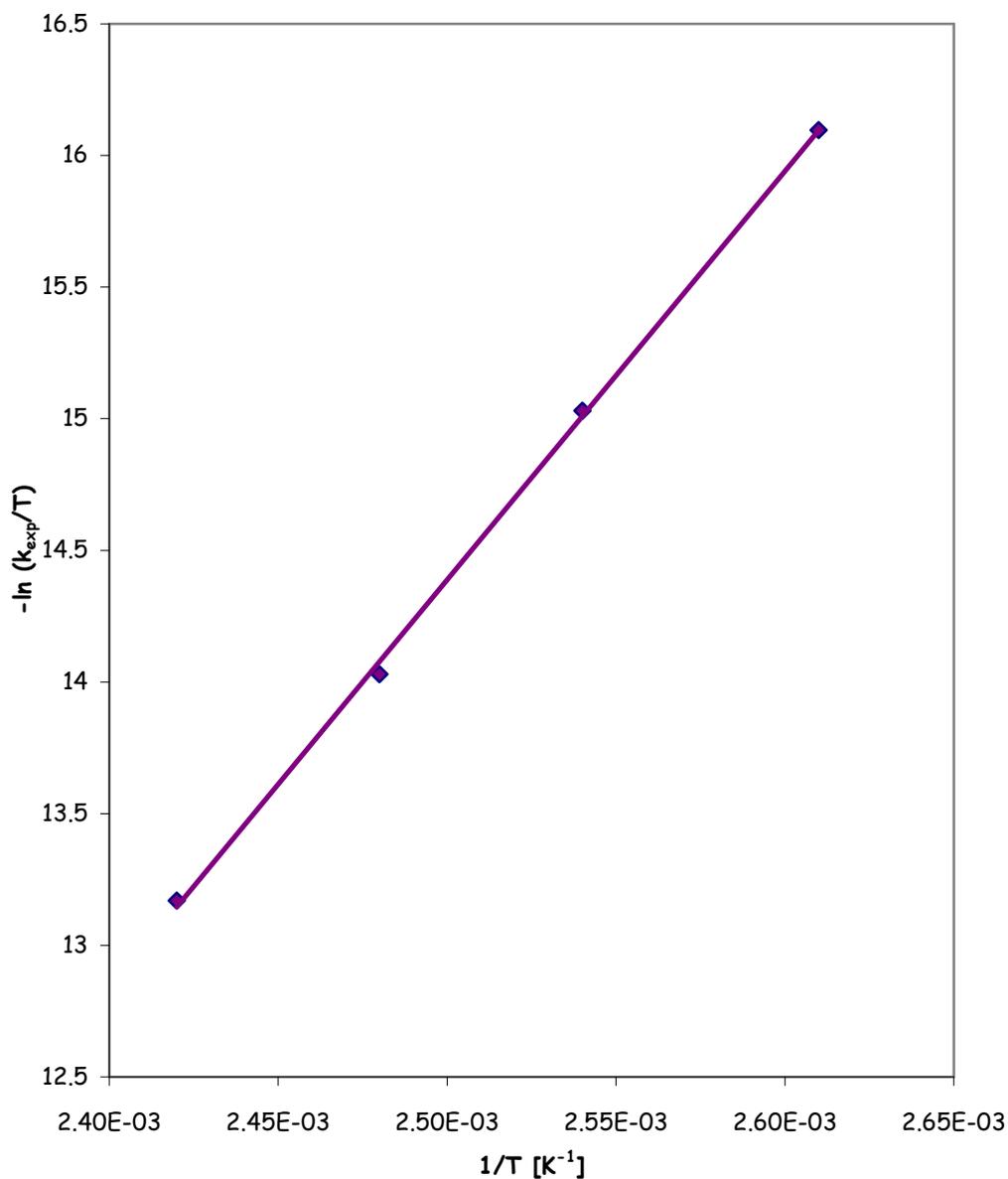


FIGURA III-13: Representación gráfica del efecto de la temperatura sobre los valores de las constantes de velocidad correspondientes a la termólisis de **RKN-30** en solución de 1,4-dioxano.



**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 ( $\Delta T: 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

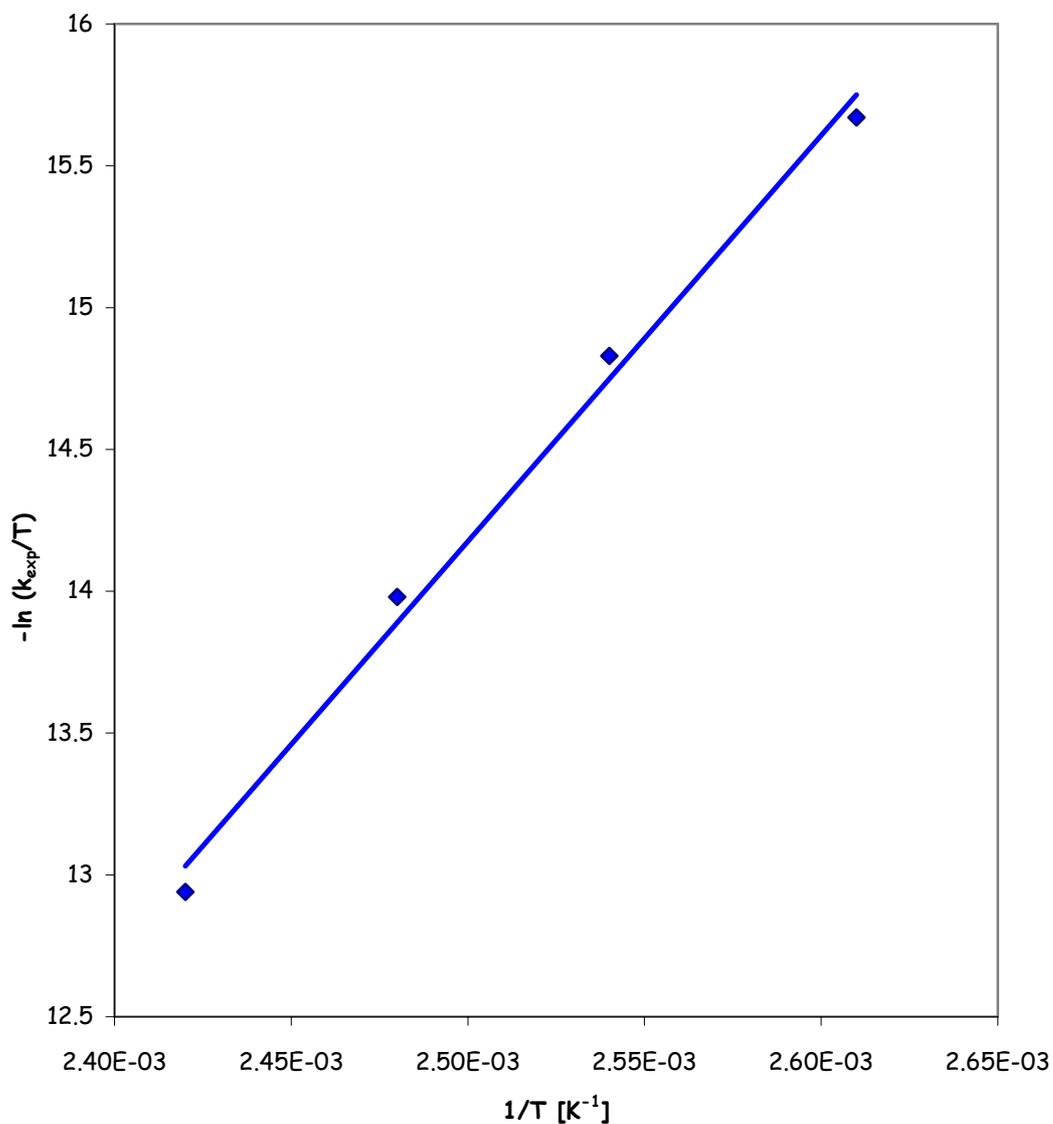


FIGURA III-14: Representación gráfica del efecto de la temperatura sobre los valores de las constantes de velocidad correspondientes a la termólisis de **RKN-125** en solución de 1,4-dioxano.



**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.