



---

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, recogiendo 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 Eyler *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.



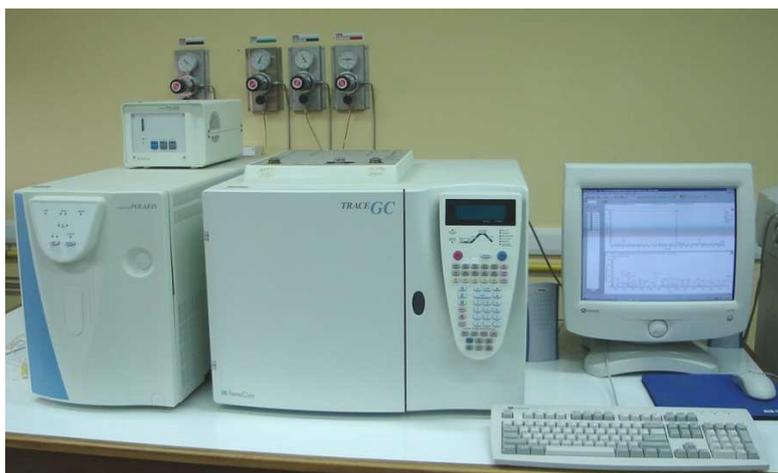
Esquema **II- 3**

#### **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

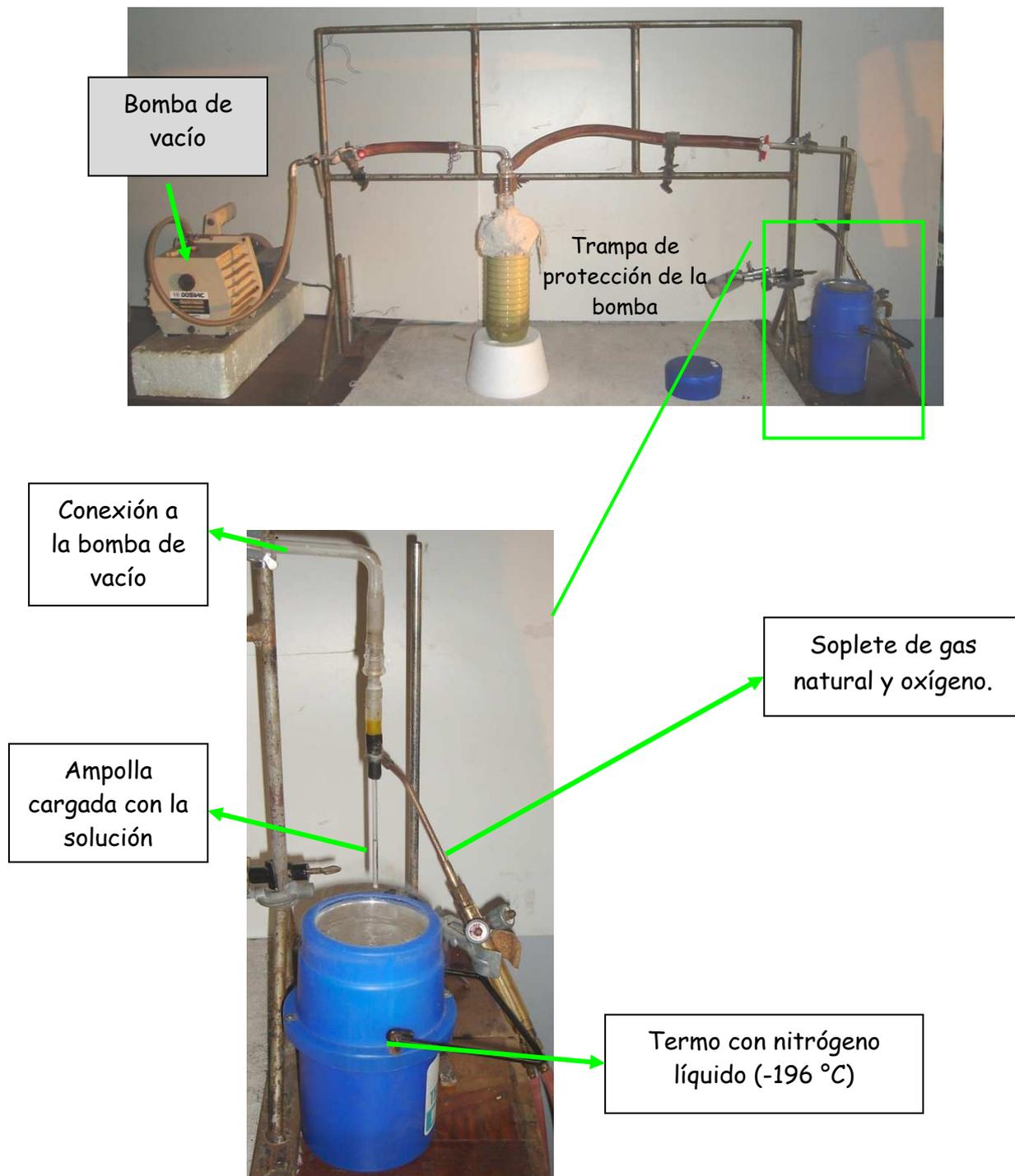


conocida del peróxido en el solvente correspondiente. Estas ampollas se enfriaron a  $-196^{\circ}\text{C}$  con nitrógeno líquido un periodo de tiempo apropiado para asegurar la solidificación (aproximadamente 1 min) y se desgasificaron en la línea de vacío, posteriormente se retiraron del nitrógeno 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**, quién 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.