



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.

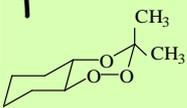
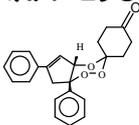
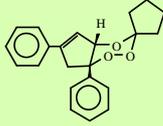
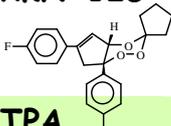
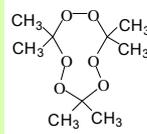
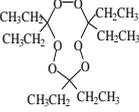


Es lógico suponer que antes de que se produzca la "propagación" de la especie radical en el solvente para dar lugar a la formación de productos, este birradical se recombine para generar nuevamente el peróxido ciclado el cual permanece transitoriamente "encerrado" en un entorno de moléculas del solvente 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**

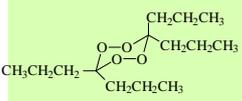
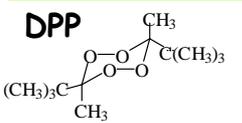
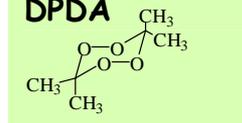
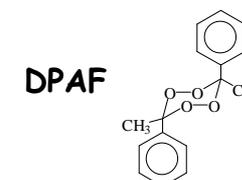


TABLA IV-1: Parámetros de activación y valores de las constantes de velocidad de pseudo primer orden a una temperatura de 140 °C para la reacción de descomposición térmica de distintos peróxidos orgánicos cíclicos en solución de 1,4-dioxano.

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



Continuación TABLA IV-1

Peróxido	ΔH^\ddagger [kcal mol ⁻¹]	ΔS^\ddagger [cal mol ⁻¹ K ⁻¹]	ΔG^\ddagger [kcal mol ⁻¹]	$10^6 \times$ k_{exp} [s ⁻¹] a 140°C	Referencias
DPH 	46,7 ± 0,7	32,0 ± 4,8	33,0 ± 0,7	16,6	Este trabajo
DPP 	30,4 ± 1,2	-3,2 ± 3,0	31,7 ± 1,2	132	Este trabajo
DPDA 	30,7 ± 1,5	-9,2 ± 3,5	34,6 ± 1,5	4,84	Este trabajo
DPAF 	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 Å³/molécula.

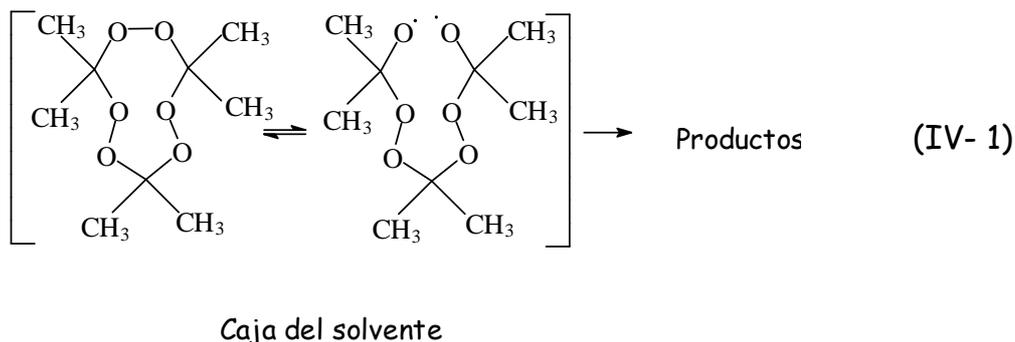
Peróxido	Volumen de Van der Waals [Å ³]
DPH	273,6
DPDA	135,2
DPP	238,9
DPAF	245,8
TPA	203,9
TPDEC	412,2
T	165,9
RKN-298	336,9
RKN-30	313,5
RKN-125	318,4

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.

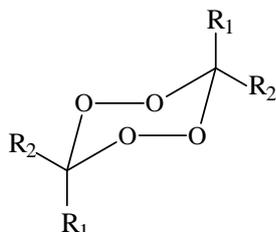


Es posible generalizar y decir que tanto el **TPA** como el **DPDA** pertenecientes a familias peroxídicas diferentes pero que poseen sustituyentes metilo unidos directamente al anillo (y que en consecuencia son moléculas pequeñas comparadas con las del resto de su familia), se comportan como los menos 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.

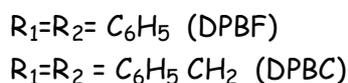
El análisis de la descomposición de estos peróxidos en solución de 1,4-dioxano permite extraer conclusiones semejantes a las de otros autores. Cafferata *et al.* (1990), analizaron y compararon los comportamientos cinéticos de los diperóxidos de acetona (**DPDA**), de benzofenona (**DPBF**), de ciclohexanona (**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 Amstroms³ 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.

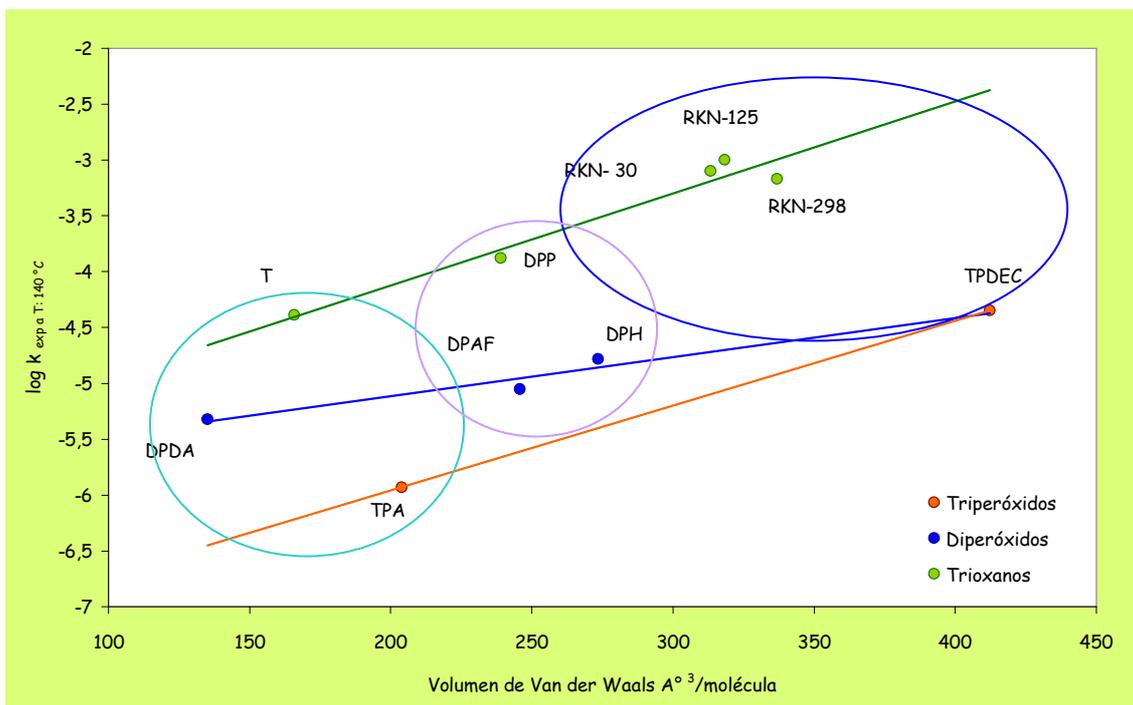


FIGURA IV-1: Representación del $\ln k_{\text{exp}}$ a 140 °C en función del volumen de Van der Waals para la reacción de termólisis unimolecular de diferentes peróxidos orgánicos en solución de 1,4-dioxano.

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



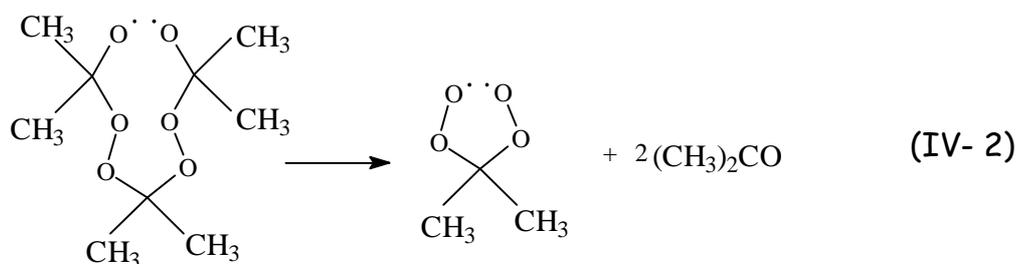
volumen de los sustituyentes terbutilo que el volumen molecular como ya se ha discutido con anterioridad. Este compuesto presenta una gran reactividad en solución de 1,4-dioxano la cual es comparable con la de los trioxanos.

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.

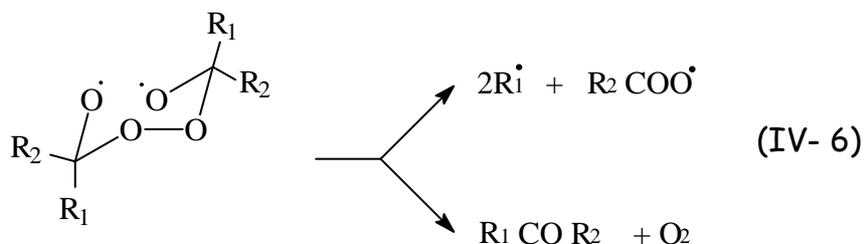
En el **TPDEC** (Cañizo, 2006) posteriores rupturas C-O darían lugar a la formación de dietilcetona. El análisis de otros productos de reacción demuestra que la descomposición térmica de este compuesto trifuncional es una importante fuente de radicales etilo generados a partir de rupturas C-C, los cuales 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 (ΔH^\ddagger) está acompañada de un cambio en el mismo sentido de la entropía de activación (ΔS^\ddagger) correspondiente, mientras que la energía libre (ΔG^\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 ΔH^\ddagger vs ΔS^\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, β : 470 K para el grupo de los compuestos metilados (recta color verde) y β' : 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.

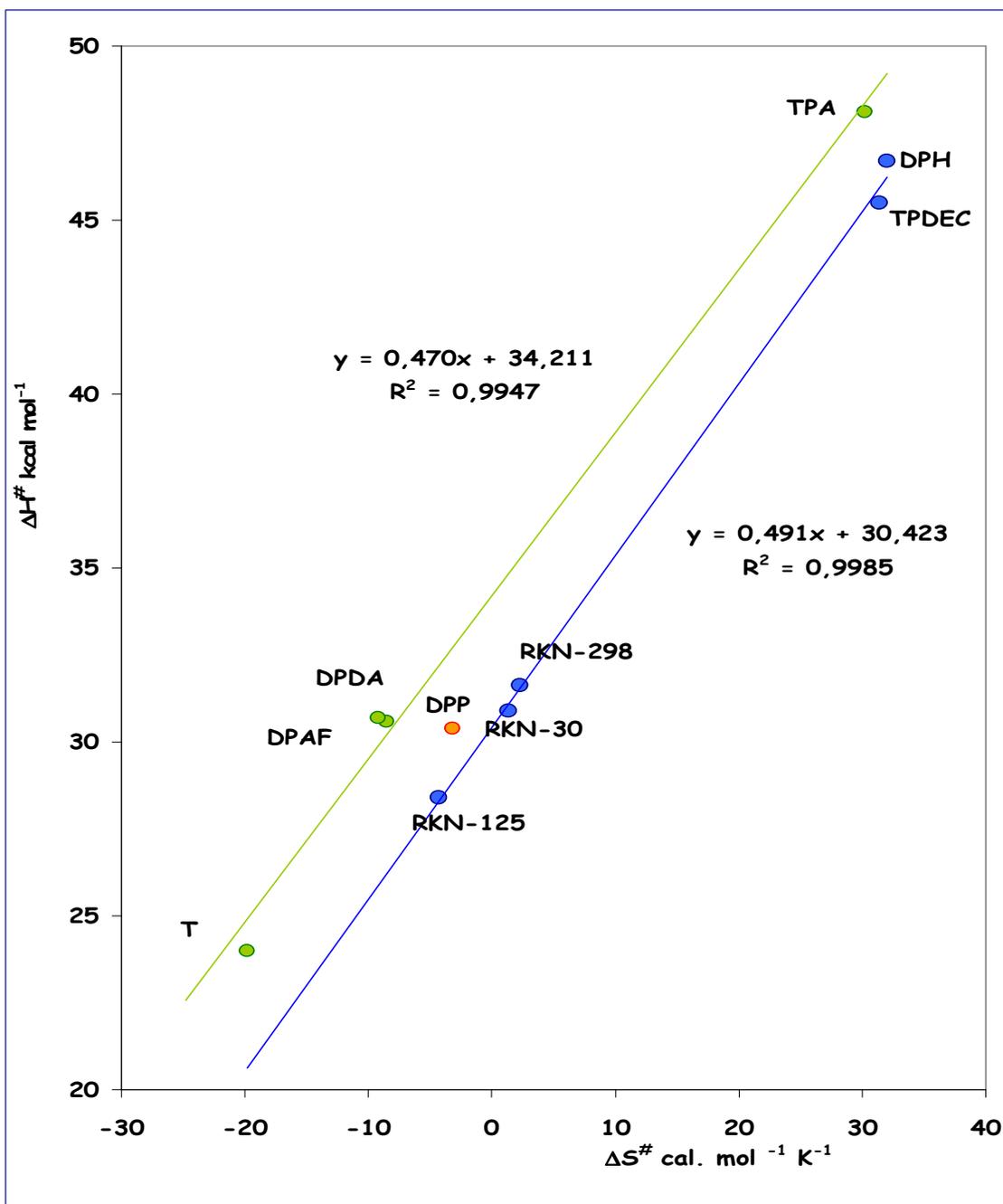


FIGURA IV-2: Representación de la "Relación Isocinética" de acuerdo con el tratamiento de Leffler para la reacción de termólisis unimolecular de diferentes peróxidos orgánicos en solución de 1,4-dioxano.



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 ΔH^\ddagger y ΔS^\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 (β^{-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 (β^{-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.

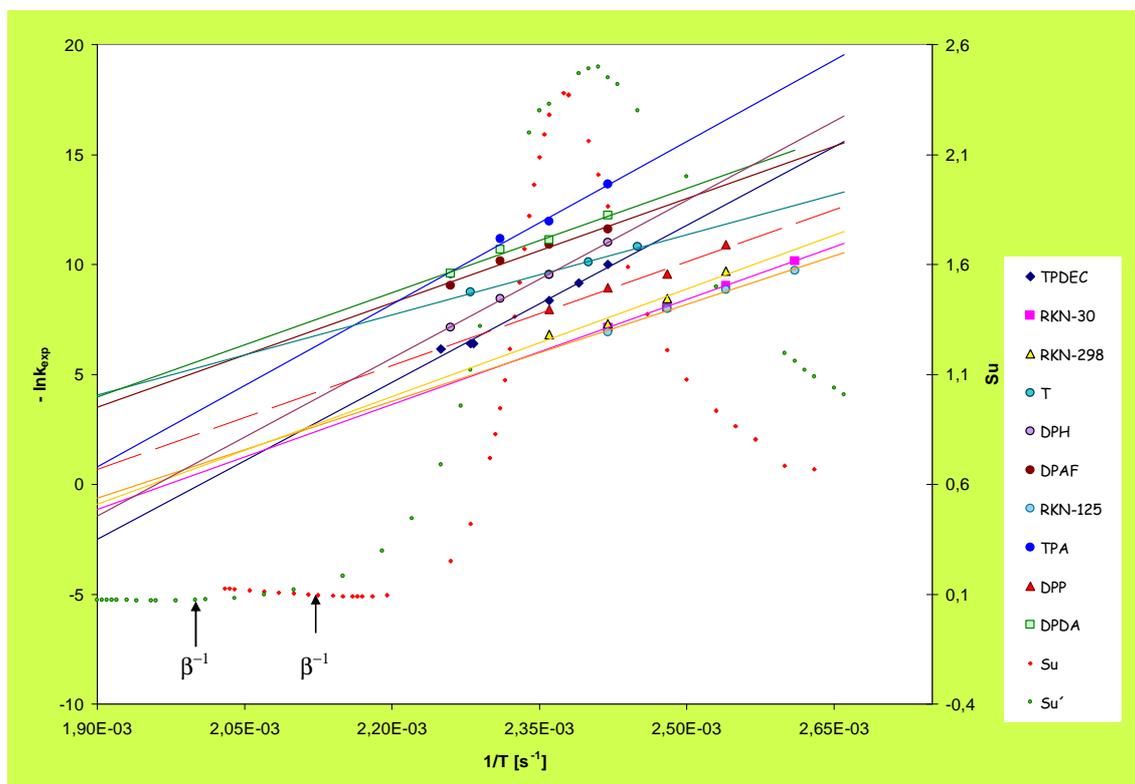


FIGURA IV-3: Representación gráfica de la dependencia de la constante de velocidad con la temperatura para la descomposición térmica de diferentes peróxidos en solución de 1,4-dioxano.

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 β calculados a través de los diferentes tratamientos descriptos, 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.