

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL NORDESTE



Facultad De Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura

**DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DEL
DIPERÓXIDO CÍCLICO DE
BENZALDEHÍDO EN SOLUCIÓN.
ESTUDIO EXPERIMENTAL Y
TEORICO.**

2018

TESIS DOCTORAL

Bioquímica Mariela Inés Profeta

Directora: Dra. Nelly L. Jorge

Mi especial agradecimiento a la Dra. Nelly Lidia Jorge por su apoyo incondicional, el empuje, la paciencia, la generosidad y el cariño con que me acompaño en el desarrollo de este trabajo.

INDICE GENERAL

PRIMERA PARTE: ESTUDIO EXPERIMENTAL

CAPITULO 1: INTRODUCCIÓN A LOS PERÓXIDOS CICLICOS

1.1.- APLICACIONES.....	1
1.2.- SINTESIS.....	3
1.3.- CARACTERIZACION.....	4
1.4.- TERMÓLISIS Y PROBABLE MECANISMO DE LA REACCIÓN.....	4
1.5.- PRODUCTOS DE LA REACCION.....	6
1.6.- EFECTO DEL SOLVENTE EN LA CINETICA DE REACCIONES.....	6
1.7.- OBJETIVOS DEL PRESENTE TRABAJO.....	9

CAPITULO 2: ESTUDIO EXPERIMENTAL

2.1.- PURIFICACIÓN DE SOLVENTES.....	10
2.2.- PREPARACION Y PURIFICACION DEL 3,6-DIFENIL-1, 2, 4,5-TETROXANO (DFT).....	11
2.3.- PREPARACION DE LAS AMPOLLAS DE REACCIÓN.....	11
2.4.- REACCION DE TERMÓLISIS.....	12
2.5.- DETERMINACIÓN CUALITATIVA Y CUANTITATIVA DEL DFT.....	12
2.6.- MÉTODOS DE CÁLCULOS EMPLEADOS.....	13
2.7.- CALCULO DE LOS PARAMETROS DE ACTIVACION.....	14
2.8.- RELACION ISOCINETICA.....	15
2.9.- ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN.....	16
2.10.- ERROR EN LAS DETERMINACIONES.....	17

CAPITULO 3: RESULTADOS Y DISCUSION

3-1.- CLASIFICACION DE SOLVENTES ESTUDIADOS.....	19
3-2.- DESCOMPOSICION TERMICA DEL DFT EN SOLUCION DE ACETONITRILO.....	19
3-3.- DESCOMPOSICION TERMICA DEL DFT EN SOLUCION DE NITROMETANO.....	25
3-4.- DESCOMPOSICION TERMICA DEL DFT EN SOLUCION DE METILCELOSOLVE.....	30
3-5.- DESCOMPOSICION TERMICA DEL DFT EN SOLUCION DE ISOPROPANOL.....	35
3.6.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	39
3.6.1.- REACCIÓN DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DEL DFT EN SOLUCIÓN.....	39
3.6.2.- PRODUCTOS DE LA REACCIÓN.....	41
3-7.- ANALISIS DE LA INFLUENCIA DEL SOLVENTE.....	41

CAPITULO 4: CONCLUSIONES ESTUDIO EXPERIMENTAL.....	48
--	----

SEGUNDA PARTE: ESTUDIO TEORICO

CAPITULO 5: INTRODUCCION AL ESTUDIO TEÓRICO

5.1.- SUPERFICIES DE ENERGÍA POTENCIAL	49
5.2.- REACTIVIDAD QUIMICA	50
5.3.- APROXIMACIÓN ESTÁTICA	50
5.4.- PUNTOS CRITICOS	51
5.5.- CAMINOS DE REACCION	53

CAPITULO 6: RESULTADOS Y DISCUSION

6.1.- REACCIÓN DE TERMÓLISIS TEÓRICA	55
6.2.- MÉTODOS Y PROGRAMAS UTILIZADOS	55
6.3.- DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DEL 3-METIL-1,2,4,5-TETROXANO (MT)	56
6.3.1.- Puntos críticos sobre PES' del estado singulete.	56
6.3.2.- Puntos críticos sobre PES del estado triplete.	67
6.4.- DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DEL 3-6-DIMETIL-1, 2, 4,5-TETROXANO (DMT)	74
6.4.1- Puntos críticos sobre PES del estado singulete	75
6.4.2- Puntos críticos sobre PES del estado triplete.	85
6.5.- DATOS COMPARATIVOS ENERGIAS RELATIVAS DE PEROXIDOS ESTUDIADOS.....	95
6.5.1.- INFLUENCIA DEL SUSTITUYENTE.....	96
6.5.2.- INFLUENCIA POSICIÓN DEL SUSTITUYENTE EN EL DMT.	102

CAPITULO 7: CONCLUSIONES ESTUDIO TEORICO.....	105
--	------------

CAPÍTULO 8: CONCLUSIONES GENERALES.....	106
--	------------

CAPITULO 9: BIBLIOGRAFIA.....	107
--------------------------------------	------------

9.1.- PRIMERA PARTE. ESTUDIO EXPERIMENTAL	107
9.2.- SEGUNDA PARTE. ESTUDIO TEORICO	110

RESUMEN

PUBLICACIONES ORIGINADAS DE ESTA TESIS DOCTORAL

PRIMERA PARTE

ESTUDIO EXPERIMENTAL

CAPITULO 1
INTRODUCCIÓN
PEROXIDOS CICLICOS

1.1.- APLICACIONES

1.2.- SINTESIS.

1.3.- CARACTERIZACION

1.4.- TERMÓLISIS Y PROBABLE MECANISMO DE REACCIÓN

1.5.- PRODUCTOS DE LA REACCION

1.6.- EFECTO DEL SOLVENTE EN LA CINETICA DE LA REACCION

1.7.- OBJETIVOS DEL PRESENTE TRABAJO

PEROXIDOS CICLICOS

1.1.- APLICACIONES

Los peróxidos orgánicos cíclicos con una o más funciones peroxídicas en su molécula constituyen una familia de compuestos con interesantes propiedades fisicoquímicas y abarcan un gran campo de acción con numerosas aplicaciones.

Aplicaciones industriales: al ser fuente de radicales libres se transforman en excelentes iniciadores de reacciones de polimerización. [1,2] Los peróxidos pueden descomponerse térmicamente por ruptura homolítica de uno de los enlaces O-O para rendir un birradical intermediario, el cual iniciaría la polimerización del monómero. La naturaleza del birradical formado depende de la estructura del peróxido y tiene una profunda influencia sobre las propiedades finales del polímero. [1] Se ha comprobado que la introducción de iniciadores peroxídicos, es una nueva alternativa para producir de manera simultánea, mayor conversión del monómero, polímeros con elevadas masas molares y además altas velocidades de reacción. También son utilizados en la industria como agentes de entrecruzamiento, blanqueadores y desinfectantes. [3]

Aplicaciones biológicas: los peróxidos cíclicos, intervienen en transformaciones de degradación celular, ocasionada por una auto oxidación enzimática debida a especies peroxídicas intermediarias. Su producción en la célula implica también consecuencias bioquímicas, siendo las más pronunciadas las relacionadas con el envejecimiento o ciertas patologías como isquemia, diabetes y cáncer. Estos efectos son, generalmente, provocados por los denominados oxígenos activos y radicales libres del oxígeno que atacan a lípidos, proteínas, hidratos de carbono, enzimas y al mismo DNA, induciendo un perjuicio de tipo oxidativo. [4-11]. Sin embargo, la célula está bien equipada biológicamente para combatir a los iniciadores peroxídicos por desactivación en un sistema de protección que incluye al glutatión, ácido ascórbico y tocoferoles, los cuales intervienen en procesos bioquímicos considerados normales del metabolismo [12-15].

Aplicaciones farmacológicas: los peróxidos cíclicos son potencialmente antimaláricos. La malaria, es una enfermedad causada por parásitos del género Plasmodium que se transmiten al ser humano por la picadura de mosquitos infectados. Si el tratamiento se inicia pronto, la cloroquina (4-aminoquinolina) suele curar dos de los cinco tipos de malaria en pocos días. Sin embargo, algunos tipos de plasmodios se han hecho resistentes a esta terapia clásica, es por

ello que las últimas investigaciones se encuentran orientadas a encontrar otras drogas alternativas que puedan combatir esta enfermedad que se propaga a nivel mundial. [16] En los últimos años se han sintetizado un gran número de derivados tetroxanos y se han evaluado in vitro y aún están siendo controlados in vivo a fin de obtener sustitutos de última generación de la droga antimalárica natural, la artemisinina. [17-19]

Explosivos: el análisis y detección de nuevas sustancias explosivas, involucradas predominantemente en casos de ataques y crímenes terroristas han cobrado gran importancia y notoriedad. La nueva variedad de explosivos utilizada pertenece a la familia de los peróxidos orgánicos cíclicos, y son de gran preocupación general por ser sustancias relativamente fáciles de sintetizar y de bajo costo ya que puede prepararse a partir de materiales que se encuentran al alcance de cualquier persona y que pueden ser adquiridos en comercios comunes. Además suelen tener una apariencia poco sospechosa, parecida al azúcar, no absorben significativamente en el UV, ni tampoco son fluorescentes, razón por la cual la detección de estos explosivos de fabricación casera resulta bastante dificultosa si se emplean métodos convencionales. [20]

Dentro de la familia de los peróxidos cíclicos, se han realizado trabajos de investigación con muchos de ellos, justamente para tratar de generalizar sus características y a su vez individualizar aquellas que sean particulares a cada peróxido, encontrándose información referida principalmente a los métodos de preparación, descripción de propiedades fisicoquímicas, múltiples aplicaciones y estudios de descomposición térmica a fin de identificar los distintos productos de reacción, el probable mecanismo de reacción, datos cinéticos y termodinámicos, efecto de sustituyentes y de solvente, evaluando la capacidad de actuar como oxidantes [21], las propiedades farmacológicas [18,19] y su aplicación como iniciadores de procesos de polimerización [1],

En el estudio experimental de este trabajo de Tesis Doctoral se centra la atención sobre el Diperóxido Cíclico De Benzaldehído 3,6-difenil-1,2,4,5-tetroxano (**DFT**) compuesto que se consiguió sintetizar, identificar y caracterizar en el laboratorio, a fin de corroborar si su comportamiento, en solventes con diferentes características fisicoquímicas, es idéntico al del resto de los peróxidos cíclicos.

1.2.- SINTESIS

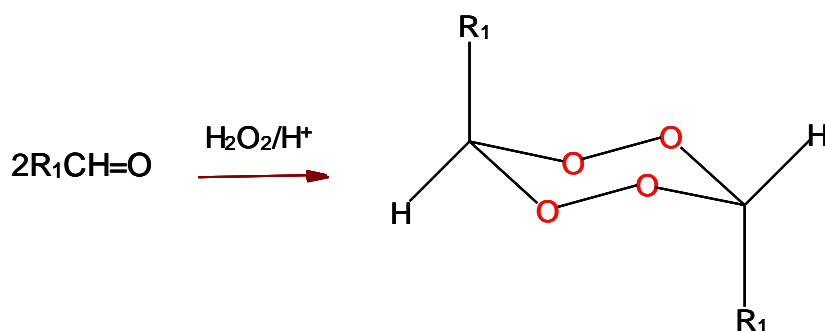
Los compuestos con una o más funciones peróxido en la molécula pueden ser obtenidos mediante la reacción de oxidación ácida de compuestos carbonílicos con peróxido de hidrógeno, en presencia de catalizadores. [22]. En la literatura se los denominó antiguamente “peróxidos cíclicos de cetonas”, que fue su primera fuente de obtención. Hoy se pueden obtener también a partir de aldehídos. La reacción de aldehídos y cetonas con peróxido de hidrógeno puede ser controlada y producir, con un alto rendimiento, 1,2,4,5 -tetroxanos (diperóxidos cíclicos de aldehídos y/o cetonas). [23-25] Si bien hay una vasta bibliografía en cuanto a la obtención de éstos peróxidos, el conocimiento con respecto a su estabilidad y reactividad aun es limitado.

Según trabajos consultados, también pueden producirse peróxidos cíclicos por ozonólisis de la correspondiente olefina sustituida como sustrato, en solución con fluoroalcanos, a bajas temperaturas [26,27]. El rendimiento es bajo de los peróxidos sustituidos preparados por esta vía, ya que son productos secundarios.

STORY y col., por otro lado, han conseguido sintetizar también diperóxidos derivados a partir de cicloalcanonas. [28]

JEFFORD y colaboradores han sintetizado, 3,6-disustituídos y 3,3,6,6-tetrasustituídos-1,2,4,5-tetroxanos por condensación de bis-trimetilsilicioperóxidos con ciertos aldehídos y cetonas en presencia de sulfonato de trimetilsiliciotrifluorometano.[29,30]

El Diperóxido Cíclico De Benzaldehído (DFT) se consiguió sintetizar en el laboratorio mediante la primitiva reacción general de formación de peróxidos cíclicos de aldehídos.



Esquema 1.1.- Reacción general de formación de peróxidos cíclicos de aldehídos.

1.3.- CARACTERIZACION

La configuración molecular de los 1,2,4,5-tetroxanos con grupos sustituyentes, como el DFT, pueden en principio ser cis o trans. Estas configuraciones fueron confirmadas por espectroscopia RMN. [24]

Los estudios espectrales revelaron que el anillo tetroxano tiene una estructura rígida de silla, con los hidrógenos en posición ecuatorial y los grupos fenilo en posición axial. En ciertos casos se postula que el anillo de tetroxano adopta una forma más flexible: la conformación twist. [31-34] Algunos estudios de Rayos X, indican que diperoxidos cíclicos derivados de benzaldehído tienen estructuras con el grupo fenilo en posición axial y ecuatorial, respectivamente [33].

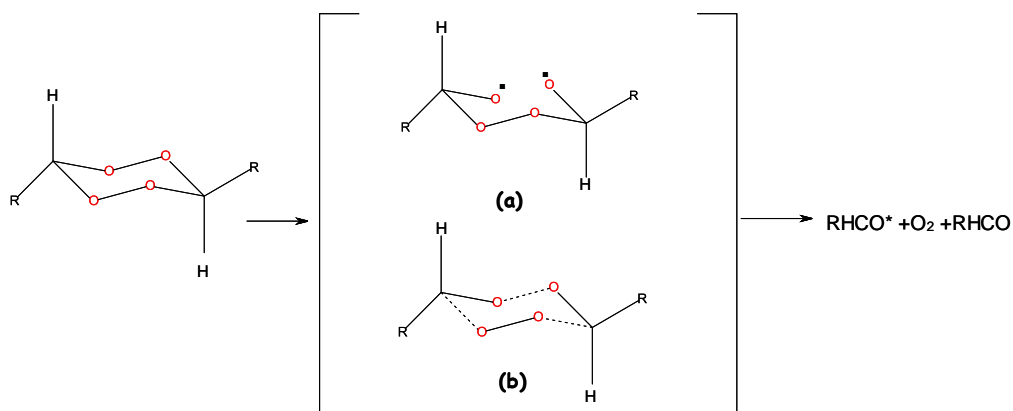
1.4.- TERMÓLISIS Y PROBABLE MECANISMO DE LA REACCIÓN

Se realizaron estudios sobre la termólisis de diversos 1,2,4,5-tetroxanos, analizando por un lado, la influencia de los sustituyentes presentes en el anillo de sus moléculas y por otro, la influencia del medio donde la reacción se lleva a cabo. De esta manera, se han establecido los parámetros cinéticos que gobiernan sus reacciones, incluso en la fase gaseosa. [35-38]

Los efectos estéricos, inductivos, mesoméricos, estereoelectrónicos de los diferentes sustituyentes sobre el anillo peroxídico son considerados en relación con la fortaleza del enlace O-O, es decir, la energía de ruptura del enlace puesta en juego, la que determina la etapa inicial unimolecular de la termólisis.

El mecanismo de las reacciones en solución es aplicable en general a todos los miembros de la familia de los 1,2,4,5-tetroxanos e involucraría dos posibilidades.

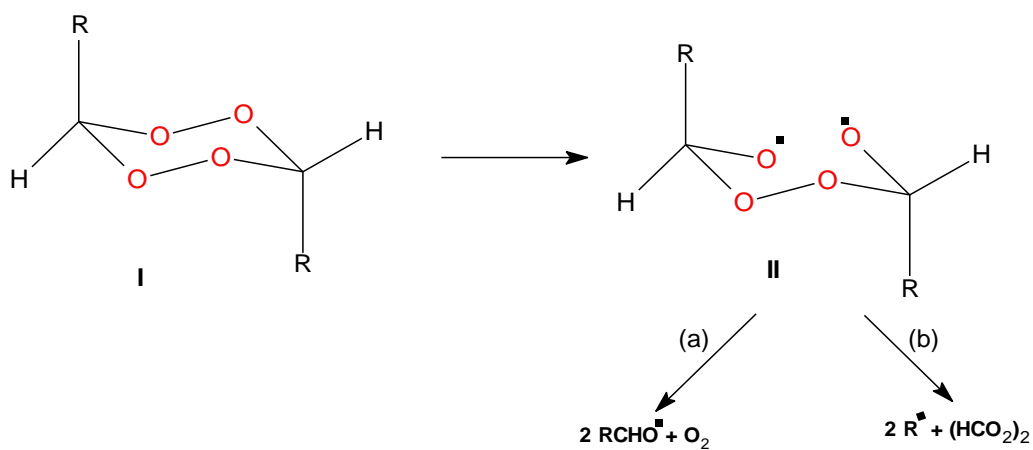
- (a) un mecanismo en etapas que origina un birradical intermediario.
- (b) un mecanismo "concertado", en el cual el enlace peroxídico puede ser elongado en el estado de transición, con la concomitante ruptura de los dos enlaces C-O de la molécula de tetroxano (Esquema 1.2).



Esquema 1.2.- Posibles mecanismos de Termólisis de tetroxanos.

Las experiencias cinéticas de las reacciones de descomposición térmica de los 1,2,4,5-tetroxanos deben realizarse a temperaturas relativamente mayores que en el caso de peróxidos acíclicos, lo que indica la relativa mayor estabilidad de sus moléculas. No obstante, si bien, pueden ser considerados estables a temperatura ambiente se los debe manejar con el cuidado habitual para este tipo de sustancias. [39-42],

Nonhebel y colaboradores [22], fueron los primeros autores en estudiar y analizar los productos mayoritarios de descomposición térmica de los peróxidos cíclicos derivados de cetonas, determinando sus rendimientos en numerosos solventes, pero sin llegar a evaluar los parámetros cinéticos de las reacciones investigadas. Apoyaron la termólisis en etapas de diperóxidos iniciada con la ruptura homolítica del enlace O-O de sus moléculas, dando un birradical intermediario que vuelve a escindirse a través de dos caminos competitivos (a) y (b) que originarían los productos observados en cada caso particular (Esquema 1.3).



Esquema 1.3.- Descomposición térmica de los peróxidos cíclicos en etapas

El camino de reacción (b), en el cual también se producen radicales libres y un peróxido de diacilo, resulta más importante al aumentar la estabilidad de los radicales intermediarios.

Estudios cinéticos sistemáticos de la descomposición térmica de una serie de diperóxidos derivados de cetonas sustituidas han permitido verificar en realidad el mecanismo seguido por el intermediario birradical de cada uno de los peróxidos estudiados. [1,21-25,35-38] Lo que podría confirmarse mediante el estudio teórico computacional.

1.5.- PRODUCTOS DE LA REACCION

En general los diperóxidos sufren una ruptura homolítica inicial del enlace O-O dando el birradical, luego este sufre una ruptura del enlace C-O para originar dos moléculas de cetonas y oxígeno molecular ó una ruptura del enlace C-C para originar productos radicalarios. En este último caso los radicales originarían otros productos derivados de la extracción de hidrógeno al solvente o productos derivados de reacciones de combinación entre ellos cuya identidad depende de la naturaleza del grupo R presente en cada molécula de peróxido.

Se observa que en los derivados de diperóxidos de cetonas simétricos con grupos alquilo como sustituyentes, el producto de cetona, disminuye con el incremento de la estabilidad de los fragmentos radicalarios. Para los peróxidos obtenidos de cetonas radical alquilo más estable, con diferentes grupos alquilo, el productocetona es determinado por la estabilidad del grupo alquilo.

Por ejemplo si el R=Ph el porcentaje de acetona obtenido es mayor que si R=alquilo, debido a que la fragmentación del birradical formado conteniendo grupos fenilo, en conjugación con el grupo carbonilo, estabiliza al compuesto carbonílico derivado de la fragmentación del radical alcoxi, el cual es un factor importante en el control del desarrollo de la fragmentación de estos radicales [39].

1.6.- EFECTO DEL SOLVENTE EN LA CINETICA DE REACCIONES

En general, las reacciones químicas tienen lugar en fase homogénea, ya que, para que dos especies entren en contacto, deben estar en la misma fase. En disolución, las especies reactivas gozan de mayor libertad de movimiento y se difunden en el volumen total del solvente, aumentando así la probabilidad de colisión entre ellas.

Una reacción homogénea puede verse afectada tanto en la velocidad de reacción como en el orden cinético de la misma según el solvente utilizado y ésta dependencia de la cinética con la naturaleza del solvente se puede estudiar en general de dos maneras, la primera comparando las velocidades de reacción determinadas en fase gaseosa con las correspondientes en solución y la segunda estudiando la cinética de la reacción en diferentes

medios que es la más utilizada ya que son pocas las reacciones en solución que también han podido ser estudiadas en fase gaseosa.

Los efectos del solvente son menos pronunciados cuando se consideran las reacciones homolíticas con respecto a los correspondientes procesos heterolíticos puesto que las interacciones entre soluto y solvente son de menor importancia debido a la ausencia de los efectos de solvatación de naturaleza electrostática. Sin embargo se han demostrado [22] efectos del medio sobre cinéticas y mecanismo de algunas reacciones formadoras de radicales libres.

Cuando el solvente interacciona con el estado de transición de una reacción, la cual conduce a productos del tipo radical libre, la variación de la naturaleza del medio se manifestará en las velocidades de reacción observadas o en la proporción relativa de los productos formados. La solvatación de un intermediario de tipo radical puede afectar la reactividad del mismo si la asociación que se puede producir entre un radical libre y el solvente puede ser lo suficientemente rápida como para competir con las reacciones entre radicales iguales o diferentes que tienen lugar dentro la caja del solvente.

El solvente debe actuar sobre el soluto solvatándolo y venciendo las fuerzas intermoleculares que lo mantienen unido, pero sin dar lugar a la reacción. En función de la naturaleza del soluto y del solvente, las fuerzas de solvatación entre ambos pueden ser de diferentes tipos: puentes de hidrógeno, interacciones polares y fuerzas de London.

El solvente idóneo suele tener unas características químicas y estructurales similares a las del compuesto a disolver. La polaridad y, consecuentemente, la solubilidad de los compuestos orgánicos en solventes polares, aumenta con la disminución de la longitud de la cadena hidrocarbonada, la presencia de grupos funcionales polares y la capacidad de formación de puentes de hidrógeno con el solvente.

En disolución, las interacciones no específicas soluto-disolvente no sólo serán debidas a los momentos dipolares permanentes de soluto y disolvente sino también a su polarizabilidades. El término "polaridad" es utilizado para expresar el complejo panorama de todos los tipos de interacciones soluto disolvente que sufre una molécula, tanto aquéllas que son específicas como las inespecíficas. De aquí que la polaridad no pueda ser definida satisfactoriamente por un único parámetro, aunque se asocie a veces de forma demasiado simplista con la constante dieléctrica o el momento dipolar. Se han desarrollado desde hace tiempo escalas empíricas de polaridad basadas en cambios solvatocrómicos de determinados compuestos.

En particular Reichardt y Dimroth, propusieron un parámetro empírico denominado $E_T(30)$ que tiene en cuenta interacciones específicas tales como las solvofóbicas ó de formación de

punto de hidrógeno y la actividad del solvente como aceptor-donador de pares de electrones. [43-46]

Para un solvente determinado, el parámetro $E_T(30)$ se define simplemente como la energía de transición electrónica asociada a la banda de mayor longitud de onda del colorante 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenil-1-piridinio) fenóxido, más conocido como betaína N-piridinio, disuelto en ese solvente.

Según los valores que correspondan al parámetro $E_T(30)$, los solventes se pueden dividir en: solventes polares próticos ($E_T(30)$ entre 47 y 63), solventes polares apróticos ($E_T(30)$ entre 40 y 47) y solventes apolares apróticos ($E_T(30)$ entre 30 y 40). [46]

Leffler en 1955 propone que existe una relación lineal entre los valores de los parámetros de activación ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger calculados a partir de datos experimentales. La pendiente de la recta que resulta de representar gráficamente los valores de ΔH^\ddagger (en kJ mol^{-1}) vs. ΔS^\ddagger (en $\text{Joule mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) nos daría la temperatura a la cual todas las reacciones proceden con la misma velocidad, independientemente del solvente empleado, llamada Temperatura Isocinética (β). [47,48]

$$\Delta H^\ddagger = \Delta H^{0\ddagger} + \beta \Delta S^\ddagger \quad (\text{II})$$

Donde $\Delta H^{0\ddagger}$ es la ordenada al origen y no tiene sentido físico. Esta relación Isocinética se conoce como “Efecto de compensación” porque la variación de entalpía a través de la serie de reacciones es exactamente compensada por los cambios entrópicos.

Exner en 1970 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 y/o además a los posibles errores cometidos cuando estos valores son estimados a partir de resultados experimentales. [49,50]

Propuso entonces, una técnica estadística apropiada que posibilita calcular la temperatura Isocinética, representando en el plano de Eyring 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 (β^{-1}) y, en este punto todas las reacciones deberían tener la misma k_{exp} .

1.7.- OBJETIVOS DEL PRESENTE TRABAJO

Estudio experimental:

- ✓ Estudiar la reacción de descomposición térmica unimolecular del 3,6-difenil-1,2, 4,5-tetroxano (diperóxido cíclico de benzaldehído, (DFT) en solventes con diferentes características fisicoquímicas.
- ✓ Comparar la reactividad del DFT en los medios elegidos y discutir el efecto del solvente sobre los parámetros de activación.
- ✓ Postular un mecanismo general para la reacción de descomposición térmica en solución

Estudio teórico:

- ✓ Estudiar la reacción de descomposición térmica unimolecular de peróxidos cíclicos sustituidos, MT y DMT en fase gaseosa mediante la química computacional.
- ✓ Postular un mecanismo general para la reacción de descomposición térmica en dicha fase para ambos.
- ✓ Compararlo con el obtenido experimentalmente

CAPITULO 2

ESTUDIO EXPERIMENTAL

2.1.- PURIFICACIÓN DE SOLVENTES

2.2.- PREPARACIÓN Y PURIFICACIÓN DEL 3,6-DIFENIL-1,2,4, 5-TETROXANO (DFT)

2.3.- PREPARACION DE LAS AMPOLLAS DE REACCIÓN

2.4.- REACCION DE TERMÓLISIS

2.5.- DETERMINACIÓN CUALITATIVA Y CUANTITATIVA DEL DFT

2.6.- MÉTODOS DE CÁLCULOS EMPLEADOS

2.7.- CALCULO DE LOS PARAMETROS DE ACTIVACION

2.8.- RELACION ISOCINETICA

2.9.- ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN

2.10.- ERROR EN LAS DETERMINACIONES

2.1.- PURIFICACIÓN DE SOLVENTES

En el campo de la investigación uno de los trabajos más delicados, es la inspección de la pureza de las sustancias con las que se trabaja. La impureza menos valorada puede ser suficiente para cambiar totalmente el resultado esperado.

Los solventes y reactivos empleados en este trabajo fueron purificados según técnicas descritas en la literatura

Acetonitrilo: el solvente comercial marca Merck se utilizó sin purificar. Su pureza se controló por Cromatografía Gaseosa.

Isopropanol: el solvente comercial Fluka (p.a.) se trató con la sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético ($\text{Na}_2\text{-EDTA}$, marca Merck p.a.), dejándolo en reposo en un erlenmeyer tapado 24 horas con agitación ocasional. Luego se destiló, recogiendo la fracción de punto de ebullición 83°C . Su pureza se controló por Cromatografía Gaseosa.

Metilcellosolve: marca comercial Fluka (p.a.) se probó si contenía peróxidos por el test de peróxidos, el cual dio negativo. Se secó con K_2CO_3 anhidro, se filtró y se purificó por destilación fraccionada, recogiendo la fracción de punto de ebullición 125°C , controlando su pureza por Cromatografía Gaseosa.

Nitrometano: Se sometió al solvente comercial marca Merck (p.a.) a destilación a presión reducida en una columna fraccionada, hasta su punto de ebullición, recogiendo la fracción media. Se lo guarda en frasco oscuro. Su pureza se controló por Cromatografía Gaseosa.

n-Octano: utilizado como patrón interno (Marca: Fluka), fue purificado por destilación fraccionada, recogiendo la fracción de punto de ebullición 126°C . (Perrin y Armarego, 1988). Su análisis por cromatografía no reveló la presencia de impurezas orgánicas.

2.2.- PREPARACION Y PURIFICACION DEL 3,6-DIFENIL-1, 2, 4,5-TETROXANO (DFT)

La síntesis del diperoxido se realizó según la metodología citada en la bibliografía [23-25], con pequeñas modificaciones que se traducen en una menor dificultad operacional.

Reactivos utilizados

Benzaldehído, marca FluKa (p.a.)

Alcohol etílico, marca Merck (p.a.).

Acetato de etilo, marca Merck (p.a.)

Peróxido de hidrógeno 100 Volúmenes (30% v/v) marca Raudo.

Ácido sulfúrico concentrado, marca Merck (p.a.)

n-Octano: (Marca: Fluka).

El DFT, se preparó haciendo reaccionar una solución de 7,2 mL benzaldehído en 20 mL alcohol etílico, agregada (durante una hora) gota a gota sobre una solución agitada y enfriada a -20°C preparada de la siguiente manera 7 mL de peróxido de hidrógeno (30% v/v) , 50 mL ácido sulfúrico concentrado y 60 mL de etanol. La mezcla se continuó agitando por 2 horas. Una vez finalizada esta operación, el sólido fue aislado por centrifugación, lavado varias veces con agua hasta neutralidad y finalmente con etanol; secado en un desecador al vacío y a temperatura ambiente. Se purificó luego por recristalización desde acetato de etilo (p.F.:202°C; lit.:202°C, rendimiento crudo 60%). Se obtuvo un sólido blanco que en acetato de etilo cristaliza en forma de prismas.

El grado de pureza del producto obtenido se comprobó por dos técnicas:

- a) Determinación del punto de fusión, en un equipo de punto de fusión con una velocidad de calentamiento de $\pm 1^\circ\text{C}/\text{min}$ (en la zona del punto de fusión),
- b) Por cromatografía gaseosa capilar.

Se trabajó con el método del patrón interno para lo cual se preparó una solución del peróxido en metanol con n-octano y se verificaron sus picos característicos por cromatografía gaseosa.

2.3.- PREPARACION DE LAS AMPOLLAS DE REACCIÓN

La reacción se llevó a cabo en ampollas de vidrio Pyrex de 14 cm de longitud y 7 mm de diámetro interno con un extremo cerrado, fabricadas por el laboratorio de vidrio de la facultad. Fueron cargadas mediante pipeta Pasteur, con c.a. 1mL de solución de DFT en el solvente a

estudiar y el extremo abierto se conectó a un sistema de vacío, conteniendo una trampa-enfriada con N₂ líquido, que permite aislar la ampolla del resto del sistema.

Se sumergió la ampolla en un termo con N₂ líquido (-196 °C) durante 2 ó 3 minutos y luego se hizo vacío ($p < 1$ torr) durante otros 2 ó 3 minutos más. Se cerró el paso de vacío y se retiró la ampolla del termo hasta fusión completa de la solución.

Este proceso de desgasificación se repitió 3 veces con objeto de eliminar todos los gases presentes en la solución. Finalmente, manteniendo la ampolla sumergida en nitrógeno líquido, se cerró el extremo con soplete de gas natural y O₂.

2.4.- REACCION DE TERMÓLISIS

Las ampollas preparadas, conteniendo la solución del DFT en el solvente apropiado, se sumergieron en un baño termostático de aceite de silicona estabilizado a la temperatura elegida ($\pm 0,1^\circ\text{C}$) durante un periodo de tiempo estipulado con anterioridad. Al extraerlas, se detuvo la reacción de termólisis sumergiéndolas en un baño de agua/hielo a 0°C.

2.5.- DETERMINACIÓN CUALITATIVA Y CUANTITATIVA DEL DFT

El DFT remanente de las soluciones pirolizadas se cuantificó por Cromatografía Gaseosa.

Se utilizó un cromatógrafo de gases marca Agilent 7890A, con un puerto de inyección y un detector de ionización de llama.

El equipo posee programador de temperatura del horno, como así también de un regulador de la presión, permitiendo de ese modo variar la velocidad lineal, con N₂ como gas portador. Con una columna capilar de 30 m de longitud, 0,320 mm de diámetro interno y 0,25 μm de espesor de fase estacionaria (5 % fenil, 95 % metilpolisiloxano).

Las condiciones cromatográficas bajo las cuales se llevó a cabo la determinación de reactivo y productos intervinientes en la termólisis son:

Temperatura del inyector: 180°C

Temperatura del detector: 300°C

Presión del gas portador: 25 psi

Temperatura del horno (programada)

Temperatura inicial: 40°C Tiempo inicial: 3 min.

Temperatura final: 190°C Tiempo final: 6 min.

Velocidad de calentamiento: 20°/min.

La descomposición térmica se realizó en un rango de temperatura de 130 a 166°C

Volumen de muestra inyectada: 1 μL

El tiempo de retención del DFT en estas condiciones fue de 12 min.

La medida de las áreas de los picos cromatográficos se realizó mediante el empleo del software Z-Crom.

El análisis cualitativo se realizó mediante la determinación de los tiempos de retención relativos de los picos cromatográficos observados, comparando los mismos con los obtenidos utilizando muestras auténticas (patrones comerciales). El análisis cuantitativo del DFT remanente como así también de los productos formados en la reacción se efectuó aplicando la técnica del patrón interno, para lo cual se construyeron curvas de calibración para cada uno de los compuestos analizados.

Los datos experimentales se obtuvieron a partir de las relaciones entre las áreas absolutas de la especie remanente analizado 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.

2.6.- MÉTODOS DE CÁLCULOS EMPLEADOS

Determinación de las constantes de velocidad de la descomposición térmica del DFT

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

$$-\frac{dC_{DP}}{dt} = k C_{DP} C_s \quad (III)$$

Donde C_{DP} es la concentración del diperoxido en estudio y C_s es la concentración del solvente.

Como el solvente permanece constante, la ecuación se reduciría a:

$$-\frac{dC_{DP}}{dt} = k' C_{DP} \quad (IV)$$

Así el orden de la reacción estaría determinado solamente por la concentración del diperoxido. Si se reordena la expresión anterior se obtiene:

$$\frac{dC_{DP}}{C_{DP}} = -k' dt \quad (V)$$

En integrando la reacción, queda:

$$\ln C_{DP,t} = \ln C_{DP,0} - k' t \quad (VI)$$

Donde $C_{DP,0}$ es la concentración inicial del diperoxido y $C_{DP,t}$ es la concentración del diperoxido remanente a los diferentes tiempos de reacción (t) en la solución.

En una reacción de primer orden esta ecuación da una recta de cuya pendiente se determina el valor de la constante de velocidad, $k' = k_{exp}$, cuya unidad es s^{-1} .

2.7.- CALCULO DE LOS PARAMETROS DE ACTIVACION

La velocidad de reacción y específicamente la constante de velocidad experimental, depende de la temperatura (T), la expresión matemática de esta relación se conoce como la Ecuación de Arrhenius y es la siguiente:

$$k_{exp} = A e^{-E_a/RT} \quad (VII)$$

Donde A es el factor preexponencial, E_a representa la energía de activación, en Joule, R es la constante general de los gases ($8,314 \text{ Joule mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), k_{exp} es la constante de velocidad experimental correspondiente a la descomposición térmica unimolecular del peróxido en solución a la temperatura absoluta T.

A través de esta ecuación puede observarse y comprobarse en forma experimental, que la constante de velocidad se incrementa con el aumento de temperatura. La expresión lineal de la ecuación de Arrhenius es la siguiente:

$$\ln k_{exp} = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (VIII)$$

Si se representa gráficamente el $\ln k_{exp}$ vs $1/T$ se obtiene una recta cuya ordenada daría el Factor Preexponencial (A, s^{-1}) y la pendiente la Energía de Activación ($E_a, \text{kJ mol}^{-1}$).

Los parámetros de activación entalpia y entropía ($\Delta H^{\#0}$ y $\Delta S^{\#0}$) correspondientes a la etapa inicial de descomposición homolítica del DFT se calculan empleando la Ecuación de Eyring:

$$k_{exp} = \frac{k_b T}{h} \exp\left(\frac{\Delta H^{\#0} - T \Delta S^{\#0}}{R T}\right) \quad (IX)$$

Donde k_{exp} es la constante de velocidad experimental, T representa la temperatura media de trabajo (K), k_b es la constante de Boltzman ($1,38064 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$), h es la constante de Planck ($6,6252 \times 10^{-34} \text{ J s}$) y, finalmente, $\Delta H^{\#0}$ y $\Delta S^{\#0}$ son la entalpía y entropía de activación respectivamente.

La misma, linealizada sería:

$$\ln \left(\frac{k_{\text{exp}}}{T} \right) = \ln \frac{k_b}{h} + \frac{\Delta S^{\#0}}{R} - \frac{\Delta H^{\#0}}{RT} \quad (\text{X})$$

Si se realiza la representación gráfica de la Ec. (X): $\ln (k_{\text{exp}} / T)$ 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, de la ordenada al origen se determinaría la $\Delta S^{\#0}$, y de la pendiente de la recta se obtiene $\Delta H^{\#0}$.

El valor de la Energía Libre de activación $\Delta G^{\#0}$ se calcula a la temperatura media experimental (T , expresada en Kelvin) utilizando la relación representada en la Ec. (XI) que se deduce de la Teoría del Complejo Activado. [41,42]

$$\Delta G^{\#0} = \Delta H^{\#0} - T \cdot \Delta S^{\#0} \quad (\text{XI})$$

2.8.- RELACION ISOCINETICA

Existe una relación lineal entre los valores de los parámetros de activación $\Delta H^{\#}$ y $\Delta S^{\#}$ calculados a partir de datos experimentales para un grupo de reacciones orgánicas de características similares, como es la termólisis de los peróxidos en solución con diferentes solventes, la misma fue propuesta por Leffler.

La pendiente de la recta que resulta de representar gráficamente los valores de $\Delta H^{\#}$ (en kJ mol^{-1}) vs. $\Delta S^{\#}$ (en $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) se conoce como Temperatura Isocinética (β) (Kelvin).

Esta denominación significa que a esa temperatura todas las reacciones proceden con la misma velocidad, independientemente del solvente empleado

$$\Delta H^{\#} = \Delta H^{\#0} + \beta \Delta S^{\#} \quad (\text{XII})$$

Donde $\Delta H^{\#0}$ es la ordenada al origen y no tiene sentido físico. Esta relación Isocinética se conoce como "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 criticado por varios autores, entre ellos Exner quién en 1970 demostró que la linealidad de los gráficos que relacionan los parámetros de activación $\Delta H^{\#}$ y $\Delta S^{\#}$ se debe probablemente a que ambas variables son mutuamente dependientes y/o además

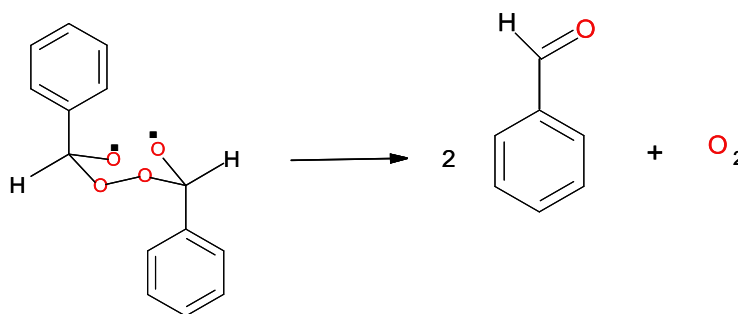
a los posibles errores cometidos cuando estos valores son estimados a partir de resultados experimentales.

Propuso entonces, una técnica estadística apropiada que posibilita calcular la temperatura Isocinética, representando en el plano de Arrhenius o de Eyring 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 (β^{-1}) y, en este punto todas las reacciones deberían tener la misma k_{exp} . [51,52]

2.9.- ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN

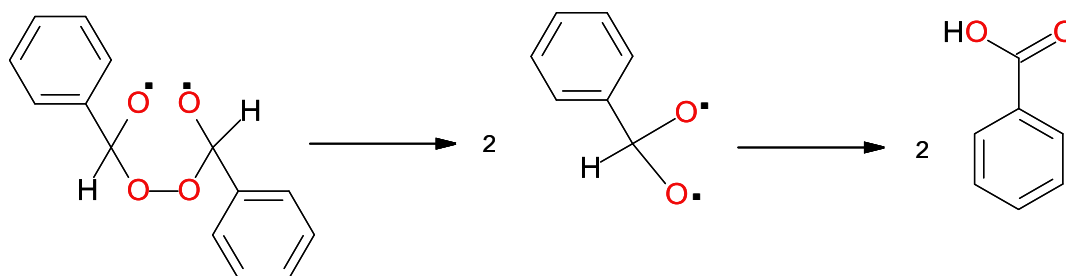
Los productos obtenidos de la reacción de termólisis del (DFT) en solución fueron comprobados por Cromatografía Gaseosa.

El benzaldehído como producto principal, se cuantificó, expresándose los resultados como rendimiento molar de benzaldehído, con cifras más altos para la cinética a la temperatura, más alta.



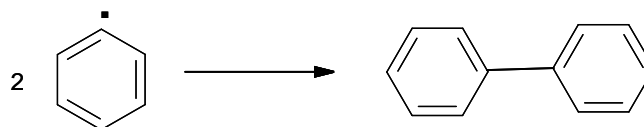
Esquema 2.1.- Formación de benzaldehído y oxígeno molecular

Se comprobó por cromatografía gaseosa la presencia de ácido benzoico. El mismo puede deberse a la oxidación del benzaldehído en presencia de oxígeno molecular o a la ruptura del segundo enlace peroxidico de acuerdo al esquema 2.2.



Esquema 2.2.- Formación de ácido benzoico.

Por el mismo método, se observó un pico a un tiempo de retención que comparado con datos experimentales obtenidos de reacciones del DFT en otros solventes, se asume que corresponde al bifenilo que se formaría de acuerdo al esquema 2.3.



Esquema 2.3.- Formación de bifenilo

2.10.- ERROR EN LAS DETERMINACIONES

Todas las medidas experimentales están condicionadas por posibles errores que pueden ser sistemáticos, aleatorios o simplemente relacionados con la sensibilidad de un equipo.

Errores sistemáticos, aquellos que se repiten constantemente y afectan al resultado en un sólo sentido (aumentando o disminuyendo la medida), tienen un valor definido, y una causa conocida, se deben al instrumento de medida, al empleo de un método erróneo o no adecuado o a errores personales, por mal manejo del analista por falta de precaución, atención o experiencia. Ejemplos: evaporación del solvente en el cargado de las ampollas, falla en los equipos utilizados, determinación y medición de los tiempos de reacción, errores en la preparación de los reactivos y soluciones utilizadas, etc.

Errores aleatorios, aquellos donde no es posible determinar su causa. Se deben a numerosas variables no controladas e inevitables. Afectan al resultado en ambos sentidos. Se pueden disminuir por tratamiento estadístico: realizando varias medidas para que las desviaciones por encima y por debajo del valor que se supone verdadero.

En este Trabajo se trató de minimizarlos haciendo cada cinética por triplicado y analizando un rango amplio de temperaturas, 36 °C.

El cálculo de los valores de los parámetros cinéticos, se han realizado por tratamientos matemáticos (método de los cuadrados mínimos descrito por Huyberechts y col., 1955). [51,52]

Se estima, por ejemplo, que el error cometido en el cálculo de la k_{exp} es del 4%, el cual es un valor aceptable para estudios cinéticos, concluyendo que la precisión de los valores se encuentra dentro de los límites deseados para trabajos experimentales. [52]

CAPITULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3-1.- CLASIFICACION DE SOLVENTES ESTUDIADOS

3-2.- DESCOMPOSICION TERMICA DEL DFT EN SOLUCION DE ACETONITRILO

3-3.- DESCOMPOSICION TERMICA DEL DFT EN SOLUCION DE NITROMETANO

3-4.- DESCOMPOSICION TERMICA DEL DFT EN SOLUCION DE METILCELLOSOLVE

3-5.- DESCOMPOSICION TERMICA DEL DFT EN SOLUCION DE ISOPROPANOL

3-6.- INFLUENCIA DEL SOLVENTE

3-7.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3-8.- DISCUSIÓN DE LA INFLUENCIA DEL SOLVENTE

3-1.- CLASIFICACION DE SOLVENTES ESTUDIADOS

Existen numerosas clasificaciones para los solventes químicos, una de ellas es de acuerdo a su polaridad.

En este trabajo se estudiaron solventes polares es decir, con constante dieléctrica alta.

La descomposición térmica del DFT se realizó en solventes polares Apróticos y Próticos.

- Los Polares Apróticos carecen de grupos funcionales capaces de ceder protones, por lo cual no pueden formar puentes de hidrógeno. Se estudiaron las reacciones en Acetonitrilo y Nitrometano.
- Los Polares Próticos: son moléculas en general muy polares que poseen un grupo funcional capaz de ceder protones (OH, NH, SH).y por lo tanto pueden formar puentes de hidrógeno con los solutos. Fueron estudiadas las reacciones en Metilcellosolve e Isopropanol.

3-2.- DESCOMPOSICION TERMICA DEL DFT EN SOLUCION DE ACETONITRILO

Nombre químico: Acetonitrilo

Sinónimos: Cianuro de metilo/ Cianometano/ Etanonitrilo

Nº CAS: 75-05-8

Fórmula: C_2H_3N/CH_3CN

Propiedades fisicoquímicas:

Solvente Polar Aprótico

Aspecto y color: Líquido incoloro.

Presión de vapor: 9,60 kPa a 20°C

Densidad 1,4 g/cm³

Solubilidad en agua: Miscible.

Punto de ebullición: 81°C

Punto de fusión: -45°C

Peso molecular: 41,0 g/mol

Constante Dieléctrica: 37,5

$E_T(30)$:45,6

Estabilidad y reactividad: El vapor es más denso que el aire y puede extenderse a ras del suelo; posible ignición en punto distante. El vapor se mezcla bien con el aire, formándose fácilmente mezclas explosivas.

Cinética de la reacción

La curva de calibración de la relación de áreas de diperoxido (DFT) y estándar (n-octano) en función de la concentración del DFT, para el Acetonitrilo resulto lineal. Con la misma se determinó la concentración del DFT remanente o sin reaccionar. (Figura 3.2.1)

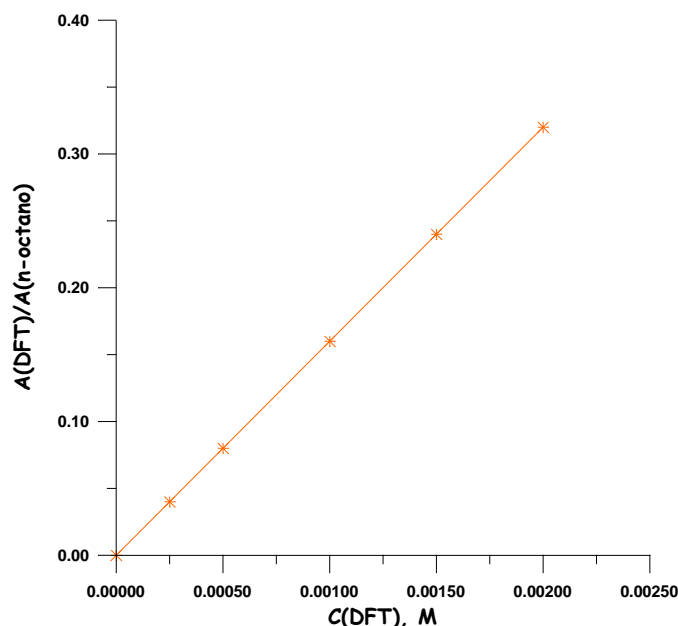


Figura 3.2.1- Curva de calibración Acetonitrilo

Se realizó la termólisis del DFT en Acetonitrilo a temperatura comprendidas entre 130 y 166°C.

A la mayor temperatura, se estudió la cinética partiendo de distintas concentraciones iniciales (1,0-30,0 x10⁻³M) para analizar la existencia de una reacción inducida del peróxido.

Tabla 3.2.1.- Constantes de velocidad de la descomposición térmica de DFT en solución de Acetonitrilo a diferentes temperaturas y variando la concentración inicial a 166°C.

TEMPERATURA (°C)	C(DFT) 10 ³ (M)	k _{exp} 10 ⁴ (s ⁻¹)
130	1,0	1,8
140	1,0	4,2
150	1,0	10,4
166	1,0	38,5
	3,0	37,6
	10,0	39,4
	30,0	38,1

Se constató que las constantes de reacción no varían con la concentración inicial del peróxido. El estudio que se realiza entonces para el resto de los solventes es a una única e idéntica concentración inicial de $1,0 \times 10^{-3} \text{M}$.

La descomposición térmica del DFT en solución de Acetonitrilo en el ámbito de concentraciones $(1,0-30,0 \times 10^{-3} \text{M})$ y temperaturas estudiadas $(130-166^\circ\text{C})$, cumple satisfactoriamente una ley de primer orden hasta conversiones del 58% de diperóxido.

Tabla 3.2.2.- Constantes de velocidad de la descomposición térmica de DFT ($1,0 \times 10^{-3} \text{M}$) en solución de Acetonitrilo a diferentes temperaturas.

T ($^\circ\text{C}$)	k 10^4 (s^{-1})
130	1,8
140	4,2
150	10,4
166	38,5

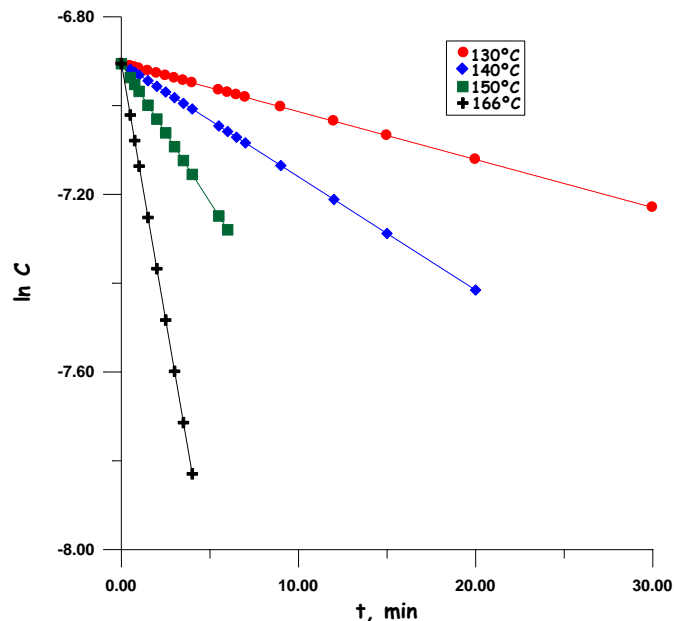


Figura 3.2.2.- Cinética de la descomposición térmica del DFT ($1,0 \times 10^{-3} \text{M}$) en solución de Acetonitrilo a diferentes temperaturas.

Tabla 3.2.3.- Datos experimentales de la termólisis del DFT ($1,0 \times 10^{-3}$ M) en solución de Acetonitrilo a 166°C.

t (min)	C(DFT) 10^4 (M)	% conv.	Ln C(DFT)
0	10,00.	0,0	-6,9055
0,5	8,93	10,7	-7,0210
0,75	8,43	15,0	-7,0788
1	7,95	20,0	-7,1365
1,5	7,09	29,0	-7,2520
2	6,31	37,0	-7,3675
2,5	5,62	43,6	-7,4830
3	5,01	49,5	-7,5985
3,5	4,46	55,0	-7,7140
4	3,98	60,2	-7,8295

Parámetros de activación

La influencia de la temperatura sobre los valores de la constante de velocidad a la concentración de DFT de 1×10^{-3} M (k_{exp}) correspondientes a la reacción de descomposición unimolecular, puede representarse mediante la ecuación de Arrhenius, donde el valor de la energía de activación esta expresado en kJ mol^{-1} y los errores corresponden a las desviaciones estándares derivadas de un tratamiento de los datos cinéticos por un método de cuadrados mínimos.

$$\text{Ecuación de la recta } \ln k = (28,99 \pm 1) - (15171,0 \pm 4,2)/T$$

Los valores de los parámetros de activación ($\Delta H^\ddagger = 122,2 \pm 2,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $\Delta S^\ddagger = -8,8 \pm 0,7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) fueron determinados utilizando la ecuación de Eyring, cuya gráfica es prácticamente lineal ($r^2: 0,9995$) en el intervalo de temperaturas estudiado ($\Delta T: 36^\circ\text{C}$).

Tabla 3.2.4.- Datos para la gráfica de Arrhenius de la termólisis del DFT ($1,0 \times 10^{-3}$ M) en solución de Acetonitrilo.

$1/T \cdot 10^3 \text{ (K}^{-1}\text{)}$	$\text{Ln}k$
2,278	-5,5590
2,364	-6,8685
2,420	-7,7634
2,481	-8,6225

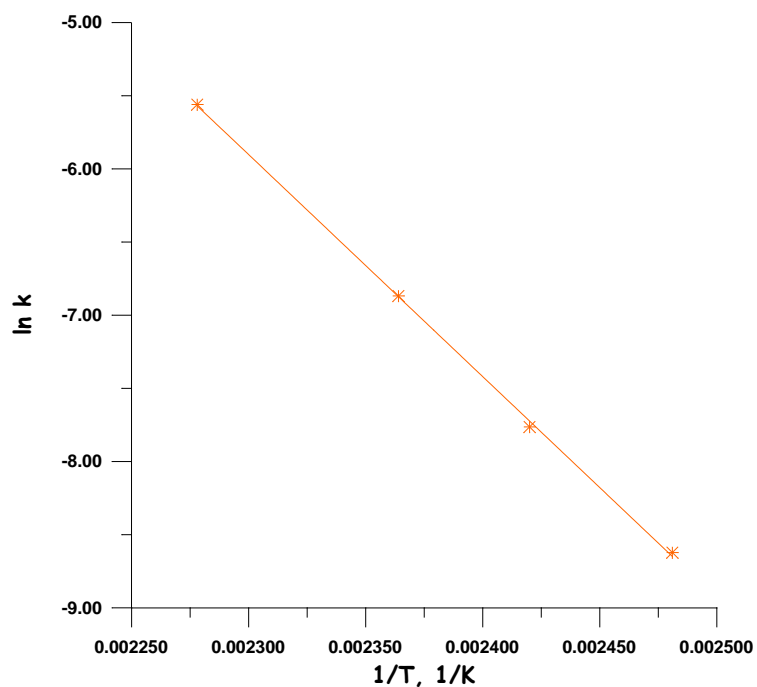


Figura 3.2.3.- Representación de Arrhenius para la termólisis del DFT $1,0 \times 10^{-3}$ M en Acetonitrilo.

Tabla 3.2.5.- Datos para la gráfica de Eyring termólisis de DFT ($1,0 \times 10^{-3}$ M) en solución de Acetonitrilo.

$k \cdot 10^4 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	T (K)	$k/T \cdot 10^6 \text{ (s}^{-1} \text{K}^{-1}\text{)}$	$1/T \cdot 10^3 \text{ (K}^{-1}\text{)}$	$\text{Ln}k/T$
1,8	403	0,45	2,481	-14,6215
4,2	413	1,03	2,421	-13,7868
10,4	423	2,46	2,364	-12,9159
38,5	439	8,77	2,277	-11,6441

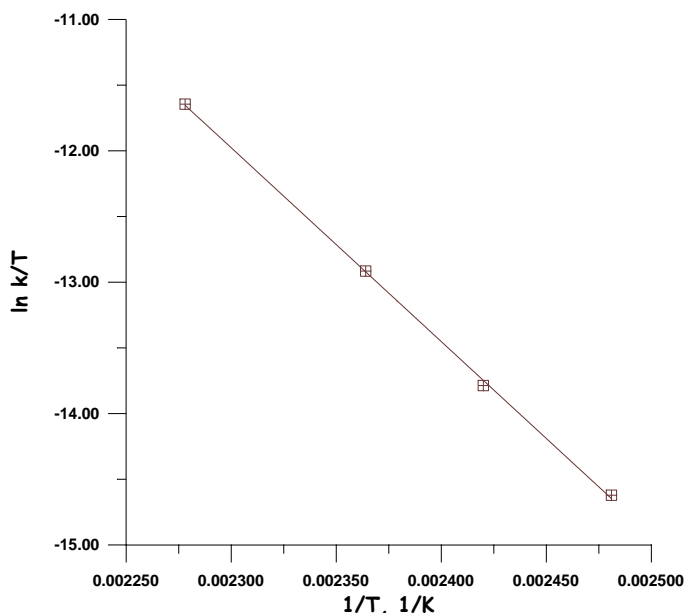


Figura 3.2.4.- Representación de Eyring para la termólisis del DFT ($1,0 \times 10^{-3}$ M) en Acetonitrilo.

Productos de reacción

El análisis de los productos de reacción de termólisis en Acetonitrilo fue realizado por cromatografía en fase gaseosa (GC).

El análisis cualitativo, mediante la determinación de los tiempos de retención relativos de los picos cromatográficos observados, comparándolos con los datos de muestras auténticas.

El análisis cuantitativo del principal producto formado en la reacción (benzaldehído) se efectuó aplicando la técnica del patrón interno, para lo cual se construyó la curva de calibración correspondiente. (Figura 3.2.1). Se identificó ácido benzoico como otro producto de reacción. Comparando datos cromatográficos con estudios realizados por otros autores, se postula también la formación de bifenilo, pero no se cuenta con la muestra auténtica para corroborarlo.

Tabla 3.2.6.- Rendimiento molar de los productos de la termólisis de DFT en solución de Acetonitrilo.

T (K)	C(DFT) 10^3	C (Benzald) 10^3	C (Ac. benzoico) 10^3
403	1,0	1,1	0,8
413	1,0	1,2	0,8
423	1,0	1,3	0,6
439	1,0	1,3	0,6

3-3.- DESCOMPOSICION TERMICA DEL DFT EN SOLUCION DE NITROMETANO

Nombre químico: Nitrometano

Nº CAS: 75-52-5

Fórmula: CH_3NO_2

Solvente Polar Aprotico

Aspecto y color: liquido incoloro

Densidad: 1,1371g/cm³

Solubilidad en agua: Miscible.

Punto de ebullición: 102°C

Punto de fusión: -29 °C

Peso molecular: 61,04 g/mol

Constante Dieléctrica: 35,9

$E_T(30)$:46,3

Estabilidad y reactividad: Condiciones que deben evitarse: El contacto con oxidantes fuertes y ácidos. Materiales a evitar: Oxidantes fuertes, ácidos, vapor de agua, agua y plásticos.

Cinética de la reacción

La curva de calibración de la relación de áreas de diperoxido (DFT) y estándar (n-octano) en función de la concentración del DFT, para el Nitrometano resulto lineal.

Con la misma se determinó la concentración del DFT remanente. (Figura 3.3.1)

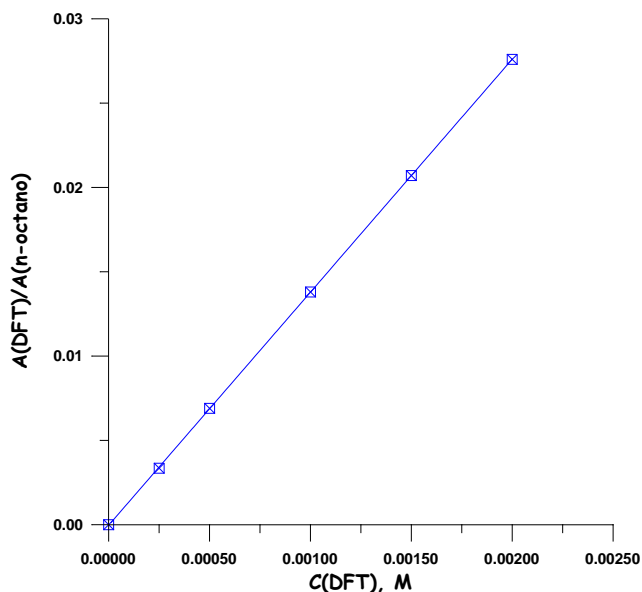


Figura 3.3.1.- Curva de calibración Nitrometano.

La descomposición térmica del DFT en solución de Nitrometano, en el ámbito de temperaturas estudiado (130-166°C), cumple satisfactoriamente una ley de primer orden hasta conversiones del 70% de diperóxido.

Tabla 3.3.1.- Constantes de velocidad de la descomposición térmica de DFT en solución de Nitrometano a diferentes temperaturas.

T (°C)	k 10 ⁴ (s ⁻¹)
130	1,0
140	2,2
150	5,8
166	14,2

Tabla 3.3.2.- Datos experimentales de la termólisis del DFT en solución de Nitrometano a 130°C.

t (min)	C(DFT) 10 ⁴ (M)	% conv.	Ln C(DFT)
0	10,0	0,0	-6,9080
0,5	9,73	2,7	-6,9347
0,75	9,60	4,0	-6,9482
1	9,47	5,3	-6,9617
1,5	9,22	7,8	-6,9887
2	8,97	10,2	-7,0157
2,5	8,73	12,6	-7,0427
3	8,50	15,0	-7,0697
3,5	8,27	17,3	-7,0967
4	8,05	18,5	-7,1237
5,5	7,43	25,7	-7,2047
6	7,23	27,7	-7,2317
6,5	7,03	29,6	-7,2587
7	6,85	31,5	-7,2857
9	6,15	38,5	-7,3937
12	5,23	47,7	-7,5557
15	4,44	55,6	-7,7177
20	3,39	66,1	-7,9877

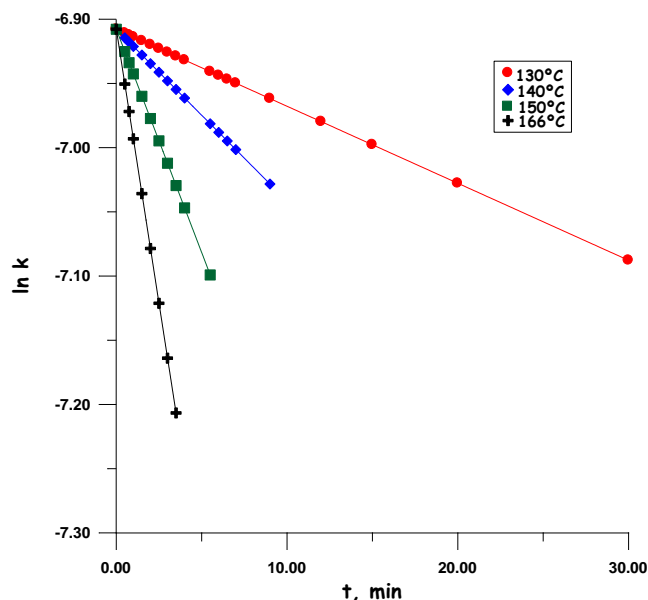


Figura 3.3.2.- Cinética de la descomposición térmica del DFT $1,0 \times 10^{-3}$ M. en solución de Nitrometano a diferentes temperaturas.

Parámetros de activación

La influencia de la temperatura sobre los valores de la constante de velocidad a la concentración de DFT de 1×10^{-3} M (k_{exp}) correspondientes a la reacción de descomposición unimolecular, puede representarse mediante la ecuación de Arrhenius, donde el valor de la energía de activación está expresado en kJ mol^{-1} y los errores corresponden a las desviaciones estándares derivadas de un tratamiento de los datos cinéticos por un método de cuadrados mínimos.

Tabla 3.3.3.- Datos para la gráfica de Arrhenius de la termólisis del DFT $1,0 \times 10^{-3}$ M. en solución de Nitrometano.

$1/T \cdot 10^3 \text{ (K}^{-1}\text{)}$	$\text{Ln } k$
2,278	-9,2103
2,364	-8,4218
2,420	-7,4525
2,481	-6,5574

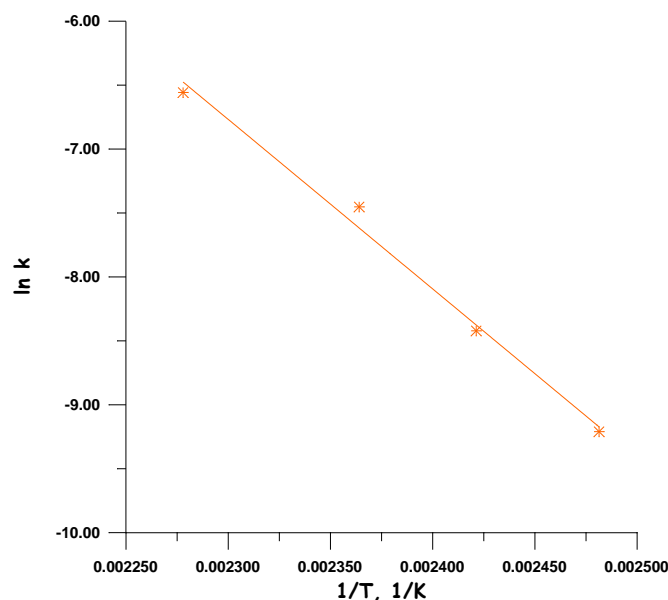


Figura 3.3.3.- Representación de Arrhenius para la termólisis del DFT $1,0 \times 10^{-3}$ M en Nitrometano.

Ecuación de la recta: $\ln k = (23,72 \pm 1) - (13255,0 \pm 1)/T$

Los parámetros de activación $\Delta H^\ddagger = 102,9 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $\Delta S^\ddagger = -49,8 \pm 1,1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ fueron determinados utilizando la ecuación de Eyring, cuya representación gráfica es prácticamente lineal ($r^2 = 0,9906$) en el intervalo de temperaturas estudiado ($\Delta T: 36^\circ\text{C}$).

Tabla 3.3.4.- Datos para la gráfica de Eyring termólisis de DFT $1,0 \times 10^{-3}$ M en solución de Nitrometano.

$k \cdot 10^4 (\text{s}^{-1})$	T (K)	$k/T \cdot 10^7 (\text{s}^{-1} \text{ K}^{-1})$	$1/T \cdot 10^3 (\text{K}^{-1})$	$\ln k/T$
1,0	403	2,48	2,481	-15,2094
2,2	413	5,33	2,421	-14,4453
5,8	423	13,71	2,360	-13,4998
14,2	439	32,35	2,277	-12,6416

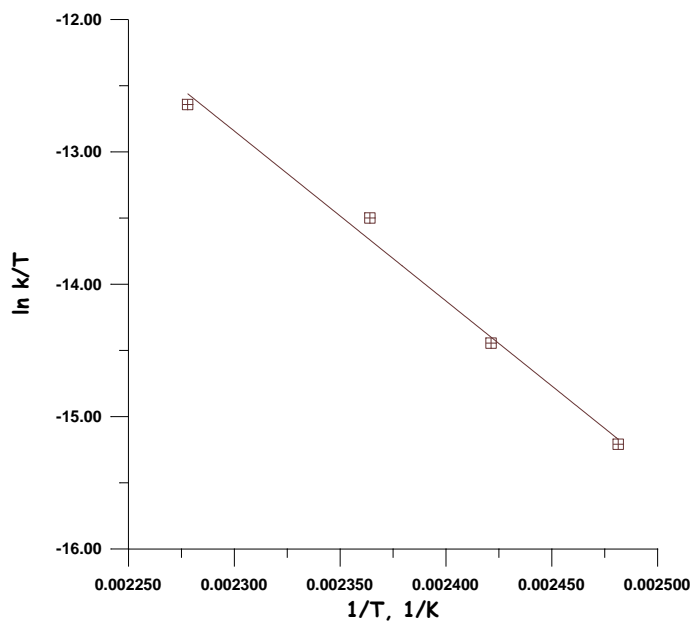


Figura 3.3.4.- Representación de Eyring para la termólisis del DFT $1,0 \times 10^{-3}$ M en

Productos de reacción

El análisis de los productos de reacción de termólisis en Nitrometano indica la formación de benzaldehído y ácido benzoico como productos principales, Oxígeno molecular y bifenilo como secundarios.

Tabla 3.3.5.- Rendimientos molares de los productos de la termólisis de DFT en solución de Nitrometano.

T (K)	C(DFT) 10^3	C (Benzald) 10^3	C (Ac benzoico) 10^3
403	1,0	0,9	1,0
413	1,0	1,0	0,8
423	1,0	1,0	0,7
439	1,0	1,0	0,7

3-4.- DESCOMPOSICION TERMICA DEL DFT EN SOLUCION DE METILCELOSOLVE

Nombre químico: 2-Metoxietanol, Éter monometílico de etilenglicol/ Metilglicol/ Metilcellosolve.

Fórmula: $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

Solvente Polar Prótico

Aspecto y color: Líquido incoloro.

Presión de vapor: 0,83 kPa a 20°C

Densidad: 0,96

Solubilidad en agua: Miscible.

Punto de ebullición: 125°C

Punto de fusión: -85°C

Peso molecular: 76,1 g/mol

Constante Dieléctrica: 10,36

$E_T(30)$: 52,0

Estabilidad y reactividad: puede formar peróxidos explosivos, se descompone al arder y en contacto con cáusticos fuertes, produciendo gases tóxicos. Reacciona con oxidantes fuertes.

Cinética de la reacción

La curva de calibración de la relación de áreas de diperoxido (DFT) y estándar (n-octano) en función de la concentración del DFT, resulto lineal y con la misma se determinó la concentración del DFT remanente o sin reaccionar. (Figura 3.4.1)

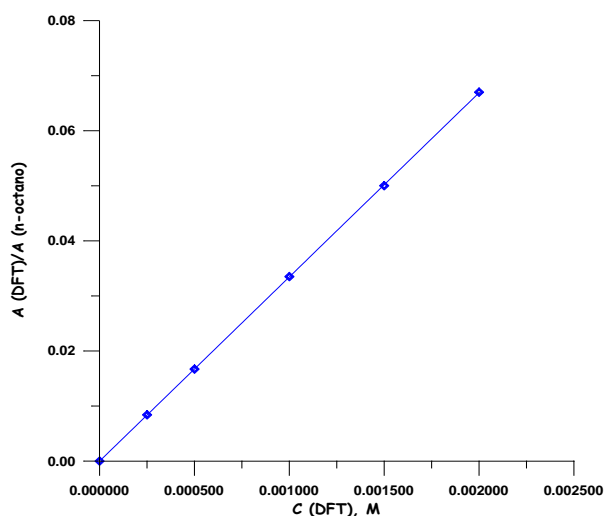


Figura 3.4.1- Curva de calibración Metilcellosolve.

Se presentan los resultados experimentales obtenidos a las distintas temperaturas de trabajo con datos de concentración remanente del DFT y porcentajes de conversión del peróxido a los diferentes tiempos de reacción elegidos para cada temperatura. (Tabla 3.4.1)

Tabla 3.4.1.- Datos para determinación de la constante de velocidad de la termólisis del DFT $1,0 \times 10^{-3}$ M en solución de Metilcellosolve a 130°C .

t (min)	C(DFT) 10^4 (M)	% conv.	Ln C(DFT)
0	10,0	0,0	-6,9077
5	9,00	7,7	-7,0131
10	8,52	14,8	-7,0679
15	7,98	20,2	-7,1334
20	7,26	27,4	-7,2279
25	6,80	33,0	-7,2934
30	6,19	38,1	-7,3874
35	5,71	42,9	-7,4681
40	5,27	47,3	-7,5483
45	4,87	51,3	-7,6271
55	4,15	58,5	-7,7872

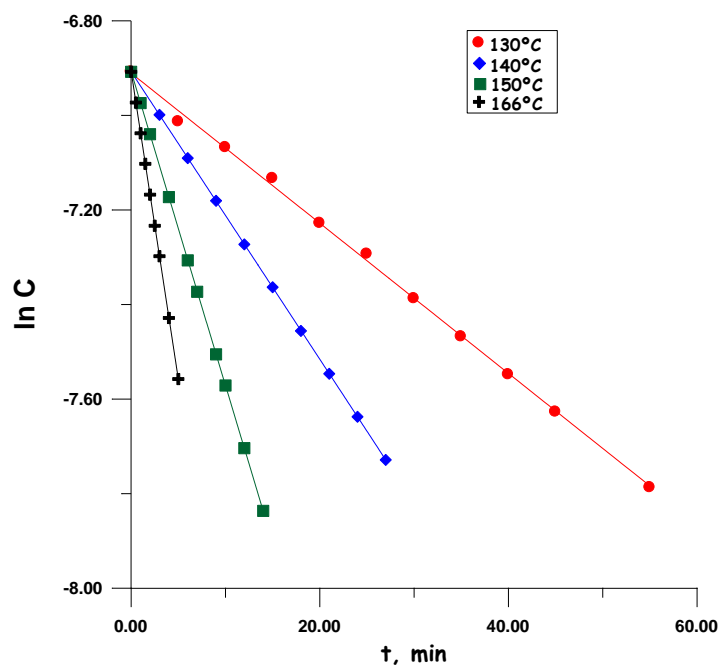


Figura 3.4.2.- Cinética de la descomposición térmica del DFT $1,0 \times 10^{-3}$ M. en solución de Metilcellosolve a diferentes temperaturas.

Tabla 3.4.2.- Constantes de velocidad de la descomposición térmica de DFT $1,0 \times 10^{-3}$ M en solución de Metilcellosolve a diferentes temperaturas.

T (°C)	k 10^4 (s ⁻¹)
130	2,65
140	5,07
150	11,11
166	21,70

Parámetros de activación

La influencia de la temperatura sobre los valores de la constante de velocidad a la concentración de DFT de 1×10^{-3} M (k_{exp}) correspondientes a la reacción de descomposición unimolecular, puede representarse mediante la ecuación de Arrhenius, el valor de la energía de activación expresado en kJ mol⁻¹ y los errores corresponden a las desviaciones estándares derivadas de un tratamiento de los datos cinéticos por un método de cuadrados mínimos.

Tabla 3.4.3.- Datos para la gráfica de Arrhenius termólisis de DFT $1,0 \times 10^{-3}$ M en solución de Metilcellosolve.

$1/T \times 10^3$ (K ⁻¹)	Ln k
2,278	-6,1338
2,364	-6,8067
2,420	-7,587
2,481	-8,2377

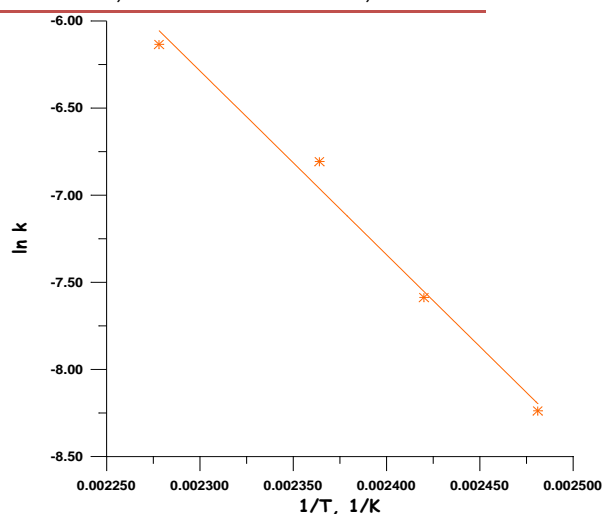


Figura 3.4.3.- Representación de Arrhenius para la termólisis del DFT $1,0 \times 10^{-3}$ M en Metilcellosolve

Ecuación de la recta: $\ln k = (17,97 \pm 1) - (10548,4 \pm 1)/T$

Los valores de los parámetros de activación ($\Delta H^\ddagger = 83,7 \pm 1,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $\Delta S^\ddagger = -107,5 \pm 1,4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) fueron determinados utilizando la ecuación de Eyring, cuya representación gráfica es prácticamente lineal ($r: 0,9918$) en el intervalo de temperaturas estudiado ($\Delta T: 36^\circ\text{C}$).

Tabla 3.4.4.- Datos para la gráfica de Eyring termólisis de DFT $1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ en solución de Metilcellosolve.

$k \cdot 10^4 (\text{s}^{-1})$	T (K)	$k/T \cdot 10^6 (\text{s}^{-1} \text{ K}^{-1})$	$1/T \cdot 10^3 (\text{K}^{-1})$	$\ln k/T$
2,65	403	0,66	2,481	-14,2366
5,07	413	1,23	2,421	-13,6104
11,10	423	2,61	2,360	-12,8543
21,70	439	4,94	2,277	-12,2184

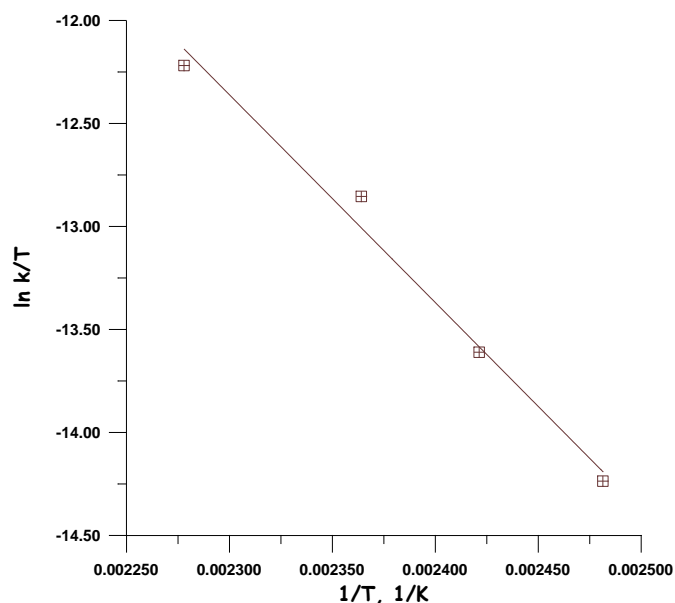


Figura 3.4.4.- Representación de Eyring para la termólisis del DFT $1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ en Metilcellosolve.

La descomposición térmica del DFT en solución de Metilcellosolve en el ámbito de temperaturas estudiado ($130\text{-}166^\circ\text{C}$), cumple satisfactoriamente una ley de primer orden hasta conversiones del 58% de diperoxido.

La concentración a la que se estudió la reacción de termólisis del DFT fue muy baja, con lo cual los efectos de reacciones secundarias de descomposición inducida por radicales libres originados en el medio de reacción, pueden considerarse mínimos o despreciables

Productos de reacción

El análisis de los productos de reacción de termólisis en Metilcellosolve indica la formación de benzaldehído y ácido benzoico como productos principales, y bifenilo como secundario, que no se pudo cuantificar.

Tabla 3.4.5.- Rendimientos molares de los productos de la termólisis de DFT en solución de Metilcellosolve.

T (K)	C(DFT) 10 ³	C (Benzald) 10 ³	C (Ac. benzoico) 10 ³
403	1,0	1,2	0,6
413	1,0	1,3	0,6
423	1,0	1,3	0,6
439	1,0	1,4	0,5

3-5.- DESCOMPOSICION TERMICA DEL DFT EN SOLUCION DE ISOPROPANOL

Nombre químico: Propan-2-ol-Sinónimos: 2- propanol/ Alcohol isopropílico/ Isopropanol

Nº CAS: 67-63-0

Fórmula: C_3H_8O / $(CH_3)_2CHOH$

Solvente Polar Aprotico

Aspecto y color: Líquido incoloro, claro, móvil.

Presión de vapor: 4,4 k Pa a 20° C

Densidad: 2,1g/cm³

Solubilidad en agua: miscible

Punto de ebullición: 83° C

Peso molecular: 60,1 g/mol

Constante Dieléctrica: 17,9

$E_T(30)$:49,2

Reacciona con oxidantes fuertes, deben evitarse:fuentes de calor e ignición, oxidantes.

Cinética de la reacción

La curva de calibración de la relación de áreas de diperoxido (DFT) y estándar (n-octano) en función de la concentración del DFT, resulto lineal y con la misma se determinó la concentración del DFT remanente o sin reaccionar. (Figura 3.5.1)

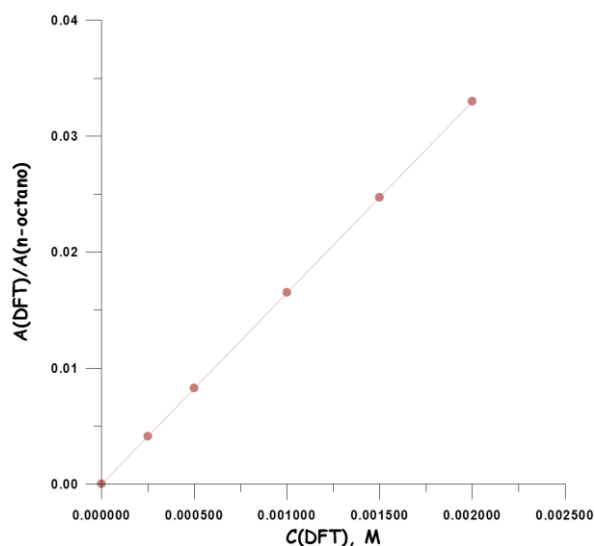


Figura 3.5.1- Curva de calibración Isopropanol

La descomposición térmica del DFT en solución de isopropanol en el ámbito de temperaturas estudiado (130-166°C), cumple satisfactoriamente una ley de primer orden hasta conversiones del 70% de diperoxido. (Figura 3.5.2)

La concentración a la que se estudió la reacción de termólisis fue muy baja, con lo cual los efectos de reacciones secundarias de descomposición inducida por radicales libres originados en el medio de reacción, pueden considerarse despreciables.

Tabla 3.5.1.- Datos experimentales de la termólisis del DFT $1,0 \times 10^{-3}$ M en solución de Isopropanol a 130°C.

t (min)	C(DFT) 10^4 M	% conv.	Ln C(DFT)
0	10,0	0,0	-6,908
1	9,40	6,0	-6,9687
2	8,82	11,0	-7,0323
3	8,28	17,2	-7,0959
4	7,77	22,3	-7,1596
5	7,29	27,1	-7,2230
6	6,84	31,6	-7,2867
7	6,42	35,8	-7,3500
10	5,31	46,9	-7,5410
15	3,90	61,0	-7,8502

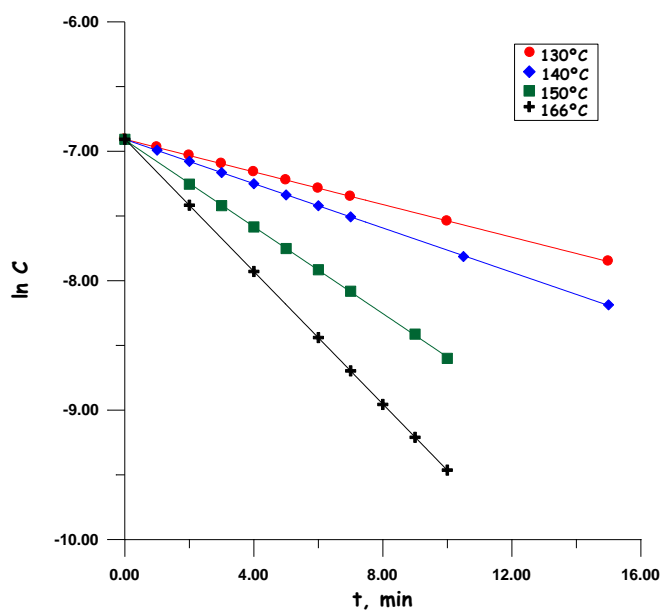


Figura 3.5.2.- Cinética de la descomposición térmica del DFT $1,0 \times 10^{-3}$ M. en solución de Isopropanol a diferentes temperaturas.

Tabla 3.5.2.- Constantes de velocidad de la descomposición térmica de DFT $1,0 \times 10^{-3}$ M en solución de Isopropanol a diferentes temperaturas.

T (°C)	k $10^4(\text{s}^{-1})$
130	10,6
140	14,4
150	28,0
166	42,7

Parámetros de activación

La influencia de la temperatura sobre los valores de la constante de velocidad a la concentración de DFT de 1×10^{-3} M (k_{exp}) correspondientes a la reacción de descomposición unimolecular, puede representarse mediante la ecuación de Arrhenius, donde el valor de la energía de activación está expresado en kJ mol^{-1} y los errores corresponden a las desviaciones estándares derivadas de un tratamiento de los datos cinéticos por un método de cuadrados mínimos.

Tabla 3.5.3.- Datos para la gráfica de Arrhenius de la termólisis del DFT $1,0 \times 10^{-3}$ M en solución de Isopropanol.

$1/T \ 10^3 \ (\text{K}^{-1})$	Ln k
2,278	-5,4573
2,364	-5,8799
2,420	-6,5419
2,481	-6,8500

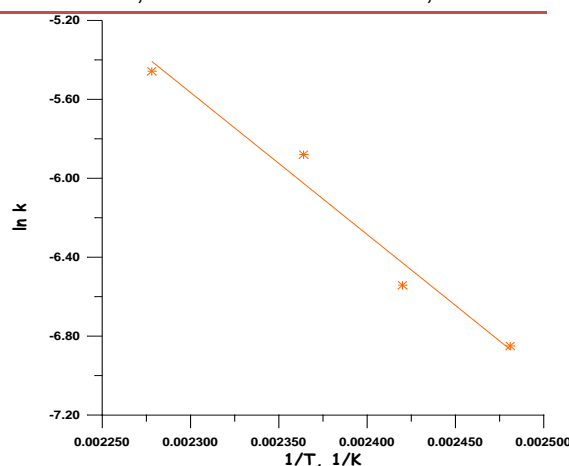


Figura 3.5.3.- Representación de Arrhenius para la termólisis del DFT $1,0 \times 10^{-3}$ M en Isopropanol.

Ecuación de la recta: $\ln k = (10,98 \pm 1) - (7193,0 \pm 0,9) / T$

Los valores de los parámetros de activación ($\Delta H^\ddagger = 56,1 \pm 0,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $\Delta S^\ddagger = -164,8 \pm 0,9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) fueron determinados utilizando la ecuación de Eyring, cuya representación gráfica es prácticamente lineal ($r^2: 0,9818$) en el intervalo de temperaturas estudiado ($\Delta T: 36^\circ\text{C}$).

Tabla 3.5.4.- Datos para la gráfica de Eyring termólisis de DFT $1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ en solución de Isopropanol.

$k \text{ } 10^4(\text{s}^{-1})$	T (K)	$k/T \text{ } 10^6(\text{s}^{-1} \text{ K}^{-1})$	$1/T \text{ } 10^3(\text{K}^{-1})$	$\ln k/T$
10,60	403	2,62	2,481	-12,8522
14,40	413	3,49	2,421	12,5665
28,00	423	6,61	2,360	-11,9273
42,70	439	9,71	2,277	-11,5418

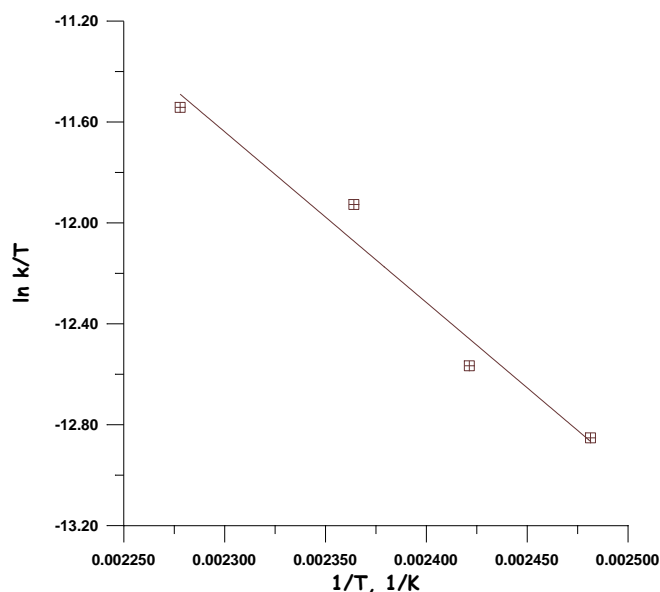


Figura 3.5.4.- Representación de Eyring para la termólisis del DFT $1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ en Isopropanol.

Productos de reacción

El análisis de los productos de reacción de termólisis en Isopropanol indica la formación de benzaldehído y ácido benzoico como productos principales, Oxígeno molecular y bifenilo como secundarios, que no se cuantificaron.

Tabla 3.5.5.- Rendimientos molares de los productos de la termólisis de DFT en solución de Isopropanol.

T (K)	C(DFT) 10 ³	C(Benzald) 10 ³	C (Ac. benzoico) 10 ³
403	1,0	1,2	0,6
413	1,0	1,3	0,6
423	1,0	1,3	0,6
439	1,0	1,4	0,5

3.6.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.6.1.- REACCIÓN DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DEL DFT EN SOLUCIÓN

La reacción de termólisis del DFT en Acetonitrilo a 166° fue estudiada a distintas concentraciones iniciales a fin de descartar una reacción de descomposición inducida por radicales como un mecanismo competitivo. Los resultados muestran que la constante de velocidad es independiente de la concentración inicial de DFT (Tabla 3.2.1), por lo tanto, para el resto de los solventes se trabajó a concentración inicial constante de 1×10^{-3} M.

El comportamiento cinético del DFT en los diferentes sistemas se ajusta con una ley cinética de primer orden hasta conversiones del DFT que superen la vida media, por lo cual se descarta que en las condiciones experimentales en las que se llevaron a cabo los análisis, existan procesos de descomposición inducida por ataques de especies radicalarias reactivas derivadas del propio DFT que aceleren la descomposición térmica del mismo.

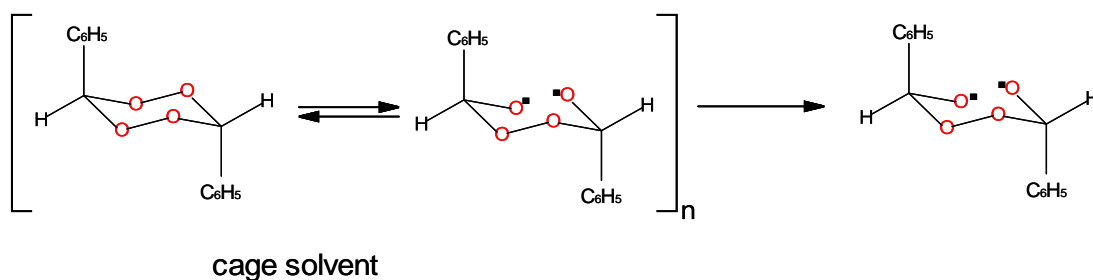
Analizando los valores de relación entre las constantes de velocidad (k_{exp}) experimentales a dos temperaturas en los diferentes solventes estudiados ($k_{140^{\circ}C}/k_{130^{\circ}C}$) se observa que, un aumento de 10°C en la temperatura de termólisis provoca comportamiento diferente, según el tipo de solvente. En los polares apróticos prácticamente el efecto sobre la constante de velocidad de descomposición es mínimo, y se hace más evidente cuando se comparan entre si los solventes polares próticos.

Se evidencia un real efecto del solvente sobre las constantes de velocidad, tal que a medida que aumenta la polaridad del mismo aumenta la velocidad de descomposición del DFT. A 130°C, por ejemplo, se aprecia una constante de velocidad 10 (diez) veces más grande en Isopropanol que en Nitrometano (Tabla 3.6.1).

Tabla 3.6.1.- Constantes de velocidad (k_{exp}) de la termólisis de DFT en diferentes solventes a dos temperaturas de trabajo. Relación entre ambas.

SOLVENTE	$k_{exp} 10^4 (s^{-1})$	$k_{exp} 10^4 (s^{-1})$
	T=130°C	T=140°C
Nitrometano	1,0	2,2
Acetonitrilo	1,8	4,2
Metilcellosolve	2,6	5,1
Isopropanol	10,6	14,4

La identificación de los productos obtenidos en la reacción de termólisis del DFT, permite postular para su descomposición térmica en solución, un mecanismo en etapas iniciado por la ruptura homolítica del enlace O-O de la molécula, con la formación del correspondiente birradical intermediario (Esquema 3.6.1).



Esquema 3.6.1.- Ruptura del enlace peroxídico (O-O)

En esta primera etapa el birradical generado permanece transitoriamente encerrado en un entorno de moléculas del solvente conocido comúnmente como “caja de reacción” o caja de solvente. Es posible que el birradical pueda recombinarse para dar nuevamente el peróxido cíclico, antes de que se produzca la difusión desde la caja de reacción. Sin embargo este proceso es muy rápido, por lo que se acepta que la etapa inicial de formación del birradical sería entonces la determinante de la velocidad de la reacción.[53] Posteriormente esta especie sufrirá rupturas C-C o C-O originando los productos observados para cada sistema en particular.

Este comportamiento es comparable al observado en otros 1,2,4,5-tetroxanos [23-25] y es lógico, teniendo en cuenta que la energía de disociación del enlace O-O es considerablemente menor que las energías correspondientes a los enlaces restantes C-O, C-C o C-H.

3.6.2.- PRODUCTOS DE LA REACCIÓN DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DEL DFT EN SOLUCIÓN

De acuerdo a los resultados obtenidos, en la descomposición térmica del DFT en solución se pueden postular reacciones que son consistentes con la formación de los productos observados, respondiendo a un típico mecanismo en etapas.

El birradical inicialmente formado dentro de la “caja de reacción” experimentaría la ruptura del enlace C3-O4 dando lugar a la formación de benzaldehído que fue detectado en todos los solventes, como producto mayoritario. (Esquema 2.1)

Otro producto detectado en todos los solventes es el ácido benzoico, que se postula su presencia a través de dos caminos, la oxidación por el Oxígeno molecular o bien la ruptura del segundo enlace peroxídico según Esquema 2.2.

Se obtuvo otro producto que no pudo ser identificado por no contar con el patrón para hacerlo, pero analizando resultados en otros solventes estudiados anteriormente, se asumió de acuerdo al tiempo de retención que se trata del bifenilo, formado por la recombinación de dos radicales fenilos del diperoxido. (Esquema 2.3)

3-7.- ANALISIS DE LA INFLUENCIA DEL SOLVENTE

Los sistemas líquidos son sistemas muy complejos, y se debe trabajar con grandes aproximaciones para interpretar determinadas teorías físicas debido a que las interacciones entre soluto y solvente son muy complicadas. La predicción del efecto de solvente sobre las velocidades de reacción y la correlación de estos efectos con las propiedades intrínsecas del solvente resultan muy difíciles.

Fueron analizados diferentes criterios y correlaciones aplicadas a los diferentes sistemas DFT-solvente a fin de evaluar el efecto del solvente en su descomposición térmica.

Al estudiar efectos de solvente sobre la velocidad de reacción de termólisis del DFT, no resulta suficiente considerar únicamente el cambio en la energía libre de activación ($\Delta G^{\circ\#}$) correspondiente, ya que la misma está determinada por las contribuciones de los términos entálpico y entrópico y la correlación entre ambos parámetros es lineal para esa serie de reacciones en particular.

La linealidad de la representación del criterio de Leffler, $\Delta H^{\#}$ vs. $\Delta S^{\#}$ ($r^2=0,989$) confirmaría la compensación entalpía-entropía también conocida como “efecto de compensación”, definiendo para el DFT estudiado, la existencia de una genuina “serie de reacciones” en los distintos solventes considerados.

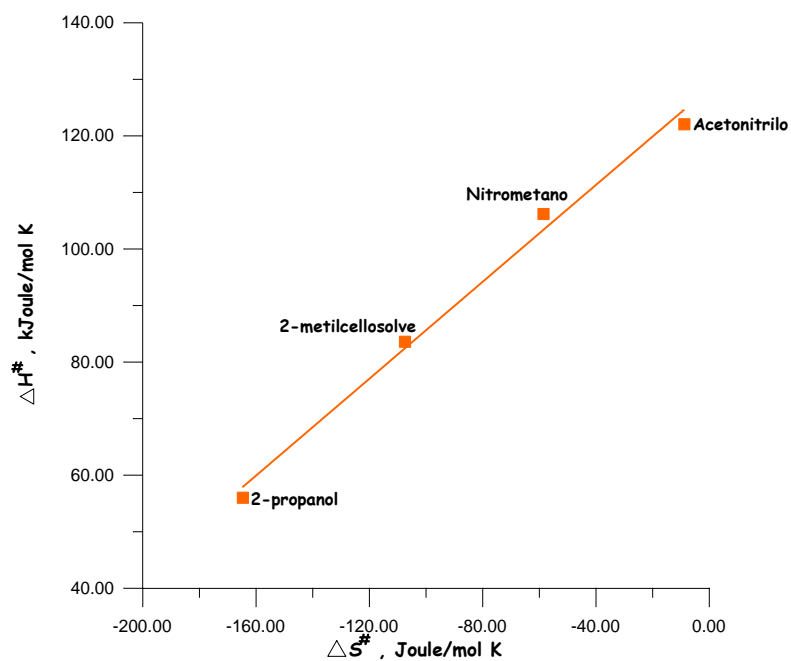


Figura 3.7.1.- Representación gráfica del criterio de Leffler para la descomposición térmica de DFT en solución.

Ahora bien, se reconoce que los errores en ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger están correlacionados porque se calculan a partir del mismo conjunto de datos.

Petersen postuló que una relación de entalpía-entropía lineal nunca puede ser, por sí misma, una demostración suficiente de una relación isocinética. Analizando los errores en ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger , comprobó que son directamente proporcionales entre sí.

Exner demostró que el efecto de compensación también requiere una función lineal entre las coordenadas transformadas y viceversa (E^\ddagger vs. $\ln A$) de acuerdo a la siguiente ecuación: (Figura 3.7.2)

$$\ln A_i = \alpha + \frac{E_{a,i}}{R\beta}$$

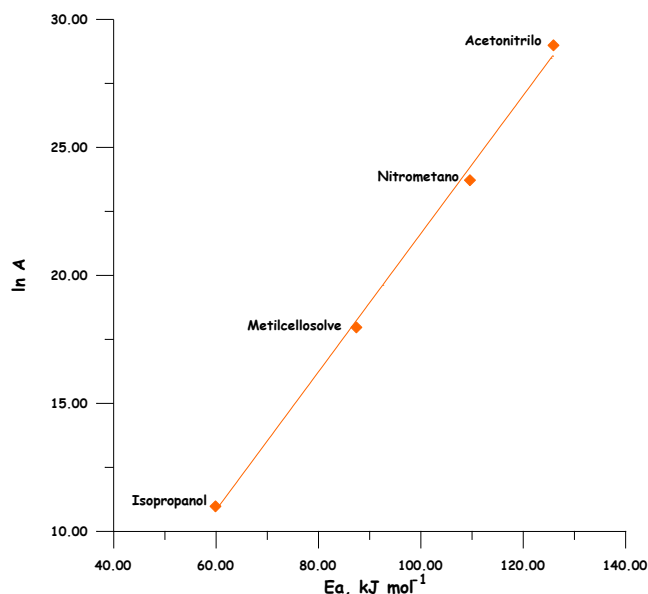


Figura 3.7.2.- Representación gráfica de $\log A$ vs E_a correspondiente a la descomposición térmica del DFT en los diferentes solventes.

Los efectos de compensación hasta aquí definidos solo justifican que existe una relación lineal entre las entalpías y las entropías de activación o el logaritmo de los factores pre exponencial y las energías de activación de una serie de reacciones similares.

Liu y Guo demostraron que el efecto de compensación y el efecto isocinético no son necesariamente sinónimos y que la ocurrencia de uno no implica necesariamente la ocurrencia del otro.

Exner sugirió un método simple para evaluar la relación isocinética. Consistió en trazar los logaritmos de las constantes de velocidad a dos temperaturas ($T_2 > T_1$) de acuerdo con la ecuación

$$\log k_2 = a + b \log k_1$$

Dado que las determinaciones de estas constantes son independientes, sus errores también lo son, por lo tanto la existencia de una relación lineal implicaría una relación Isocinética para la serie estudiada. Desde la pendiente b calculada gráficamente se obtiene fácilmente la temperatura isocinética β . [54,55] (Figura 3.7.3).

$$\beta = T_1 T_2 (b - 1) / (b T_2 - T_1)$$

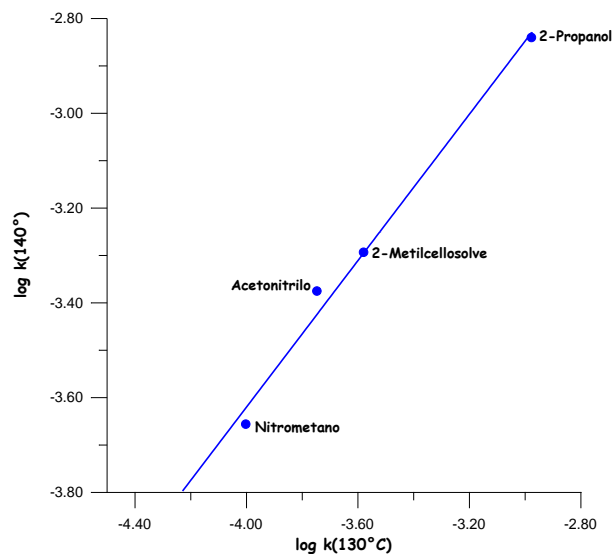


Figura 3.7.3.- Representación gráfica de $\log k_{(130^{\circ}\text{C})}$ vs $\log k_{(140^{\circ}\text{C})}$ correspondiente a la descomposición térmica del DFT en los diferentes solventes

Según la gráfica, la temperatura isocinética para la termólisis del DFT en solución sería igual a 451 K. Este método es correcto en las estadísticas pero tiene el inconveniente de que solo es aplicable a las mediciones a dos temperaturas.

Exner aplica un tratamiento estadístico más estricto (libre de errores) para probar la teoría isocinética, basado en los cuadrados mínimos. Este modelo propuesto es representado gráficamente por la ecuación de Arrhenius con las regresiones lineales en forma independiente para cada solvente (Figura 3.7.4). La existencia de un punto de intersección entre las líneas correspondería a la Temperatura isocinética (β) donde todas las reacciones de la serie estudiada deben tener la misma velocidad o constante de equilibrio.

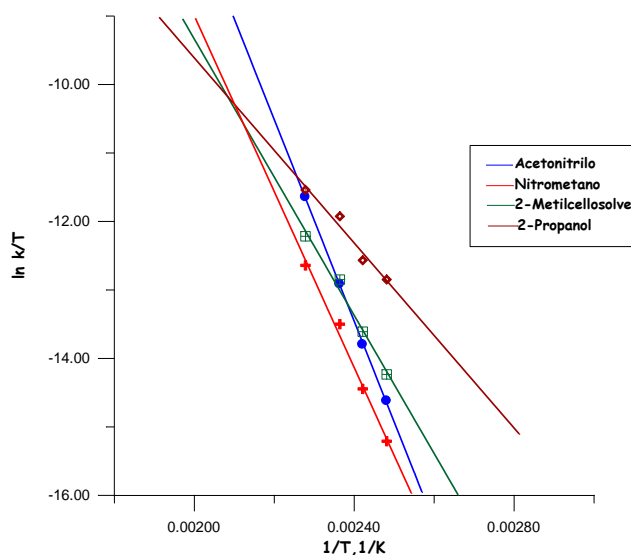


Figura 3.7.4.- Criterio de Exner. Relación Isocinetica.

El valor obtenido en estas condiciones es de 458 K, pero convergen en dicho punto solo tres de los solventes estudiados. Es evidente que la reacción de descomposición térmica del DFT es afectada por diferentes mecanismos de interacción soluto /solvente debido a sus características fisicoquímicas, en este caso el Acetonitrilo no cumple con dicho criterio.

La diferencia entre el efecto de compensación y el efecto isocinético proviene de los diferentes criterios estadísticos que se utilizan para decidir su existencia. Para el efecto de compensación, el coeficiente de correlación de la gráfica lineal se usa generalmente como criterio para juzgar su existencia. Sin embargo, para el efecto isocinético, el juicio se basa en cuán cerca pueden estar las velocidades de reacción entre sí a la temperatura isocinética.

Las ecuaciones que conducen a la compensación y la representación de las ecuaciones de Arrhenius que conducen al efecto isocinético se obedecen solo estadísticamente y los dos tipos de validez estadística no son necesariamente equivalentes en matemática.

De hecho, el efecto de compensación y el efecto isocinético pueden ser equivalentes solo cuando el coeficiente de correlación en la gráfica de compensación es exactamente 1 o cuando el conjunto de reacciones similares tiene estrictamente la misma velocidad de reacción en una cierta temperatura. Estas situaciones son raramente posibles en los experimentos reales.

El análisis del efecto del solvente sobre la k_{exp} , para solventes polares, puede realizarse a través de la representación gráfica del logaritmo natural de la constante de velocidad para la descomposición del DFT en distintos solvente en función de algún parámetro empírico de polaridad de los mismos, por ejemplo el E_T (30) determinado por Dimroth y Reichardt [43-46]. (Figura 3.7.5)

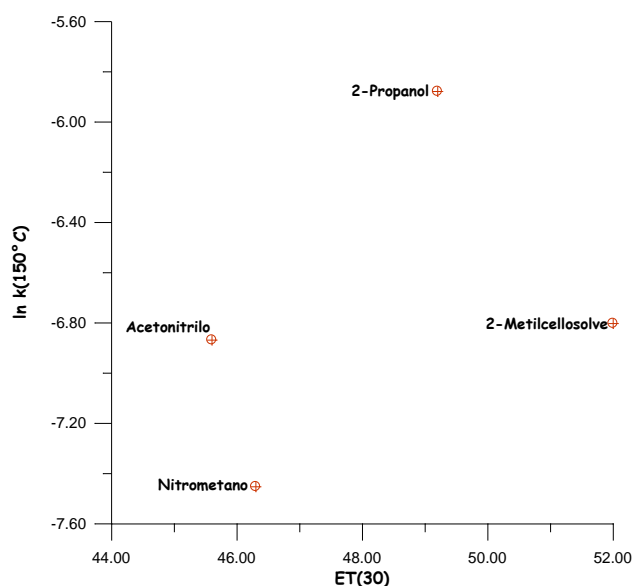


Figura 3.7.5.- Relación de la constante de velocidad de descomposición térmica de DFT a 150 °C con el parámetro de polaridad del solvente $E_T(30)$.

A medida que aumenta la polaridad del solvente, determinada a través del parámetro $E_T(30)$, aumenta la velocidad de descomposición del peróxido, sin embargo esta correlación, en conjunto, no es lineal. Este hecho nos permite sugerir que las interacciones específicas soluto/solvente son condicionantes de la reactividad del DFT en solución. Se ha demostrado en la bibliografía que para diferentes peróxidos cíclicos estas interacciones corresponden a enlace puentes de hidrógeno entre el solvente prótico y la unión O-O. En el caso de los apróticos, donde no existe esta interacción, la cinética estaría relacionada directamente con la polaridad del solvente. [43-46]

Estos resultados experimentales confirman una mayor reactividad de los compuestos con enlace peroxídico en solución de solventes polares próticos, que en solventes polares apróticos, tal como ha sido demostrado en estudios anteriores para otros diperóxidos orgánicos cíclicos. [23-25]

Todos los tratamientos realizados ponen en evidencia que la cinética de la descomposición térmica del DFT se ve afectada por la naturaleza del solvente utilizado como medio de reacción, que se comprueba en los valores bien marcados de los parámetros de activación.

Tabla 3.7.1.- Valores de los parámetros de activación de la termólisis del DFT en diferentes solventes. *) Polar Prótico **) Polar Aprótico.

	ET(3)	ΔH^\ddagger kJ mol ⁻¹	ΔS^\ddagger J.mol ⁻¹ K ⁻¹	Ea kJ mol ⁻¹	ΔG^\ddagger kJ mol ⁻¹
Acetonitrilo **	45,6	122,2 ± 2,9	-8,8 ± 1,0	125,9 ± 2,9	125,5 ± 2,9
Nitrometano **	46,3	106,3 ± 1,0	-58,6 ± 1,1	109,6 ± 1,0	130,9 ± 1,0
Metilcellosolve*	52,0	83,7 ± 1,0	-107,5 ± 1,4	87,4 ± 1,0	128,4 ± 1,0
Isopropanol *	49,2	56,1 ± 0,8	-164,8 ± 0,9	59,8 ± 0,8	125,1 ± 0,8

Los parámetros de activación correspondientes a las determinaciones cinéticas en Isopropanol (Tabla 3.7.1) son muy inferiores a aquellos observados en los otros solventes. El bajo valor hallado para la energía y la entropía de activación, en comparación con los datos en los demás solventes, puede deberse a que la interacción soluto-solvente es alta formando un aducto a través de puentes de hidrógeno. A medida que aumenta la polaridad se observa una disminución en la energía de activación y en la entalpía de activación debido a que el estado de transición está más solvatado que los reactivos. Esto se corrobora con los valores de entropía de activación más negativos.

Los valores bajos de variación de Energía libre ($\Delta\Delta G^\ddagger = 5,85 \text{ kJ mol}^{-1}$) confirman el efecto de compensación, por lo cual la serie de reacciones consideradas tienen un mecanismo de reacción común.

CAPITULO 4

CONCLUSIONES ESTUDIO EXPERIMENTAL

- ✓ Los resultados experimentales que se presentan permiten afirmar que la termólisis del DFT en solución en los solventes estudiados en los rangos de temperatura de 130,0° a 166,0°C y concentración de $1,0 \times 10^{-3}$ M sigue una ley cinética de primer orden hasta conversiones que superan el tiempo de vida media del diperoxido.
- ✓ La linealidad de la ecuación de Arrhenius en todos los casos, sugiere que los parámetros de activación calculados (energía de activación y factor pre exponencial), para la reacción del DFT en los solventes estudiados corresponden a un proceso simple representado por la ruptura homolítica del enlace O-O.
- ✓ Los parámetros de activación difieren de acuerdo a las características fisicoquímicas del solvente por diferencias en la solvatación de los reactivos y del complejo activado.
- ✓ La entalpia de activación resulta mayor en solventes polares apróticos. Este efecto podría justificarse por una menor solvatación del estado de transición, lo cual aumentaría la entalpia de activación de la reacción. El valor de entropía menos negativo así lo confirma.
- ✓ Para el DFT en los solventes estudiados y dentro del rango de temperaturas elegidas, pudo comprobarse un claro Efecto de Compensación por la correlación de los parámetros calculados. Se demostró la existencia de un Efecto Isocinetico mediante el criterio de Exner., confirmando que la serie de reacciones seguirían un mismo mecanismo.
- ✓ Si bien no existe una dependencia lineal, un aumento en la polaridad del medio, evaluada a través del ET_{30} , aumenta la velocidad de termólisis del DFT en solución.
- ✓ El hecho de que alguno de los solventes quede fuera de cualquier correlación, pone en evidencia que existen múltiples factores, además de la polaridad, condicionantes de la reactividad.
- ✓ El DFT en solución, se descompondría a través de un mecanismo en etapas iniciado por la ruptura homolítica de uno de los enlaces peroxídicos de la molécula, con la formación del correspondiente birradical intermediario. De acuerdo al análisis de los productos de reacción, se producirían luego rupturas en etapas de los enlaces C-O.

SEGUNDA PARTE:
ESTUDIO TEÓRICO

CAPITULO 5

INTRODUCCIÓN AL ESTUDIO TEORICO

5.1.- SUPERFICIES DE ENERGÍA POTENCIAL

5.2.- REACTIVIDAD QUIMICA

5.3.- APROXIMACIÓN ESTÁTICA

5.4.- PUNTOS CRITICOS

5.5.- CAMINOS DE REACCION

5.1.- SUPERFICIES DE ENERGÍA POTENCIAL

Una de las tareas más importantes de la química ha sido la de intentar comprender por qué, cómo y en qué condiciones dos o más sustancias sufren transformaciones inducidas por procesos físicos, dando origen a una o más sustancias diferentes de las anteriores.

Esto constituye el problema de la **reactividad química** que, a su vez, puede estudiarse en tres niveles de comprensión.

En primer lugar, la descripción cualitativa: qué productos se obtienen, de cuáles reactivos y bajo qué condiciones. En este nivel se obtiene información, pero de escaso poder predictivo, debido a que la transformación global es únicamente producto de un conjunto incompleto de pasos elementales.

El segundo nivel es la identificación de estos pasos elementales y la determinación cuantitativa de las constantes de velocidad, y de los parámetros cinéticos en la ecuación de Arrhenius.

$$k = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

Siendo las variables empleadas a este nivel, la concentración y la temperatura.

El tercer nivel es la dinámica molecular íntima de las colisiones reactivas individuales entre átomos y moléculas.

Así, la Química ha dejado en claro a lo largo de este siglo que todos los procesos químicos macroscópicos consisten en un conjunto de reacciones químicas elementales, que son, en sí mismas, simplemente una serie de colisiones entre especies atómicas y moleculares.

La ecuación de Arrhenius nos permite hacer un análisis cuantitativo en los procesos macroscópicos, y el trabajo de Henry Eyring y Michael Polanyi [1] nos permite ingresar al mundo microscópico a nivel molecular.

Una reacción química es, fundamentalmente, un suceso mecánico que involucra un arreglo de átomos y moléculas durante una colisión, por lo cual se puede obtener una información detallada sobre la dinámica de las reacciones químicas simples, realizando en primer lugar, cálculos mecanocuánticos del potencial de interacción, en función de las distancias interatómicas, y resolviendo luego las ecuaciones de Hamilton sobre las superficies de energías potencial obtenidas. La introducción de la idea del estado de transición en las hipersuperficies de energías potencial (resultantes de la aproximación de Born - Oppenheimer),

por Eyring constituye la base del 80% del trabajo computacional en reacciones químicas, realizado en los últimos años. [2]

En un tiempo se pensó que los estudios teóricos y computacionales de la reactividad química permitirían resolver problemas que la experimentación no podría abordar. Sin embargo, no puede existir una sin la otra. Ellas son complementarias y no se podría hacer teoría pura ya que carecería de la necesaria corroboración experimental.

El estudio teórico es muy útil en la fisicoquímica orgánica, en la inorgánica y en la electroquímica, donde trata problemas de reactividad química de procesos complicados. En estos casos, es importante encontrar cualquier ayuda que permita determinar el o los mecanismos de reacciones globales, y la determinación precisa de constantes de equilibrio o de reacción. Por otro lado, se trata de estudiar sistemas sencillos, en los cuales se pretende elucidar con exactitud, aspectos cuantitativos, como ser, constantes de velocidad de reacción entre estados energéticos específicos, redistribución de energía, acoplamiento entre rotación y vibración, tiempos de vida media de complejos y muchas otras variables.

5.2.- REACTIVIDAD QUIMICA

La reactividad química puede encararse básicamente desde tres aproximaciones.

Primera, la predicción o explicación de problemas de reacción por extrapolación de propiedades de los reactivos involucrados y los productos generados.

Segunda, la aproximación estática, donde la reacción química es reducida fundamentalmente al estudio de puntos sobre las hipersuperficies de energía potencial.

Tercera, la aproximación dinámica, donde el tiempo es introducido de manera más o menos explícita en los cálculos.

Se utiliza en este trabajo la aproximación estática que calcula la energía electrónica, función de onda y propiedades moleculares, usando el funcional de la densidad.

5.3.- APROXIMACIÓN ESTÁTICA

La reacción química entre dos o más moléculas es un proceso dinámico. Las densidades electrónica y nuclear varían con el tiempo, y la función de onda que describe la evolución del sistema es solución de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo. Sin embargo la aproximación teórica más usual de la reactividad química se restringe, al estudio de uno o más estados estacionarios del sistema. Además de lo referido, excepto en casos especiales de cruzamiento de hipersuperficies de energía potencial (HEPs), los cálculos se realizan dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer [2].

Se puede adoptar como definición de mecanismo de reacción, como un cierto conjunto de configuraciones del sistema de átomos, que evoluciona desde una configuración inicial dada, a través de un determinado proceso, hasta una cierta configuración final [3].

Esto implica que:

- a) Hemos dejado al tiempo en un papel secundario, más como parámetro de orden de las configuraciones intermedias que como variable física.
- b) Que el concepto de estructura química, un concepto más clásico que cuántico, está implícito en el mecanismo de reacción [4]. Ambas limitaciones pueden corregirse, en mayor o menor grado.

De aquí surgen dos posturas sobre el mecanismo de reacción: una considera sólo la configuración inicial del sistema de átomos, y desarrolla un conjunto de índices o funciones de dicha estructura que den información sobre su evolución futura. La otra basa su posición en calcular las configuraciones intermedias del sistema de átomos y extraer información del conjunto de estructuras así obtenidas.

5.4.- PUNTOS CRITICOS

El químico cuántico en los últimos tiempos intenta comprender y predecir las reacciones químicas en base al conocimiento de las Hipersuperficies de Energía Potencial.

Los mínimos absolutos en la Hipersuperficie de Energía Potencial (HEP) nos dan las estructuras isoméricas estables. Las mismas $V_n(R)$ dependen de $3N-6$ parámetros geométricos, donde N es el número de átomos. Esto implica, que para una molécula no demasiado grande ($N \approx 10$) existen ≈ 24 parámetros geométricos independientes que integran R . Por lo tanto, la construcción de una HEP sería imposible de realizar, ya que tendría un alto costo computacional. Así, la solución es calcular únicamente la energía de aquellos puntos importantes de la HPE, (ya que existen infinitas formas de conectar los reactivos con los productos, si bien, no todas ellas serán útiles para explicar la formación de los productos) con el criterio de contención de los pasos razonables que conecten las estructuras más estables de reactivos, con las estructuras más estables de productos. Los pasos se denominan coordenadas de reacción, presentan en su trayectoria un mínimo secundario, esto es, un valle bordeado por colinas pequeñas, respecto de aquellas que separan a los reactivos de los productos. La estructura asociada a dicho mínimo recibe el nombre de intermediario de reacción.

Los puntos mínimos representan estructuras moleculares estables en el tiempo del sistema considerado y los puntos de ensilladura (saddle points), caracterizados por una matriz de derivadas segundas de $V_n(R)$ respecto de R con un único valor propio negativo, que se asocian a los estados de transición en las reacciones químicas [5]. Un análisis de estas energías para todos los puntos importantes dentro de un mecanismo de reacción, permite hacer estimaciones primarias de las constantes de equilibrio y de la velocidad de reacción, y comparar mecanismos alternativos.

Para ello, se debe encontrar o localizar los puntos críticos, esto es, encontrar las geometrías R_j que se caracterizan por tener gradiente nulo, cuyos Hessianos tengan todos sus valores propios positivos (mínimos) o un único valor propio negativo. Dado que calcular todas las posibles disposiciones espaciales de R es impracticable, juega un rol importante el conocimiento previo del sistema. Es decir, se trata de conseguir un número de configuraciones R^i topológicamente razonables y aplicarles luego procedimientos numéricos de optimización, que no son más que procedimientos de minimización de funciones de varias variables [6].

La mayoría de los métodos modernos actualizan la inversa de la matriz Hessiana, H_k . Actualmente se usan formas de actualización del tipo

$$H^k = H^{k-1} + \frac{\Delta R^k (\Delta R^k)^+}{(\Delta R^k)^+ \Delta g^k} - \frac{H^{k-1} \Delta g^k (\Delta g^k)^+ H^{k-1}}{(\Delta g^k)^+ H^{k-1} \Delta g^k} + \pi^k (\Delta g^k)^+ H^{k-1} \Delta g^k W^k (W^k)^+ \quad (2)$$

$$W^k = \frac{\Delta R^k}{(\Delta R^k)^+ \Delta g^k} - \frac{H^{k-1} \Delta g^k}{(\Delta g^k)^+ H^{k-1} \Delta g^k} \quad (3)$$

Si $\pi^k=0$ obtenemos el método de Davidon -Fletcher -Powell (DFP) muy usado. Si $\pi^k = 1$ tenemos el método de Broyden - Fletcher - Goldfarb - Shanno (BFGS), que es uno de los mejores métodos empleados en la actualidad, y si π^k se elige de manera que la relación entre el mayor y el menor valor propio de B^k sea mínimo, tenemos el llamado método óptimamente condicionado (OC) [7], que es el otro método adecuado que se emplea actualmente.

El caso de los estados de transición es más difícil de tratar que el de los mínimos. Esto se debe a que la energía de los estados de transición no es mínima, sino que existe una dirección en la HEP, en que la energía disminuye aún más. Por ello, no son aplicables los métodos de minimización tal cual se usaron previamente.

La forma más antigua de localizar estados de transición es la de Komornicki y col. [8] en la que se minimiza la entidad escalar, que no es negativa y vale cero en todos los puntos críticos.

Existen varios métodos de localización de estados de transición [9] y se desarrollan otros nuevos [10], pero su localización en la actualidad no es tan sencilla como la de los mínimos. Entre los métodos existentes se destacan aquellos que son más tradicionales, que seleccionan un parámetro geométrico (distancia de enlace, ángulo de enlace o ángulo diedro) como coordenada de reacción y la siguen hasta encontrar un máximo que luego se localiza directamente, y el de “caminar” sobre la HEP “subiendo” por el camino de máxima pendiente desde un mínimo hasta un estado de transición [11,12].

5.5.- CAMINOS DE REACCION

Una de las maneras de localizar estados de transición es seleccionar un parámetro geométrico como una coordenada de reacción, calcular la energía en función de dicho parámetro y considerar la geometría para la cual la función es máxima, como una aproximación a la geometría del estado de transición.

La coordenada de reacción es una aproximación primitiva a un concepto más riguroso que es el de camino de reacción [13,14]. El concepto se origina como extrapolación del criterio de seguir el fondo del valle en la HEP, sobre el cual se asienta un mínimo hasta llegar a un estado de transición. Este camino de mínima curvatura tiene el problema de poder conducir por el fondo de valles ciegos, errando, por lo tanto, el sentido químico del proceso. La verdadera definición de camino de reacción de energía mínima (MEP) se origina en los trabajos de Fukui [15], Morokuma [16] y Basilevski [17]. Se trata de una trayectoria ortogonal que conecta dos mínimos energéticos vía un estado de transición común. Está compuesto por dos caminos de máxima pendiente que van desde un punto silla hacia los mínimos, y sólo es válido cuando se usan coordenadas pesadas por la masa. (Esto es cierto para el IRC, pero no en el caso general [14])

$$u_i^\alpha = m_\alpha^{1/2} x_i^\alpha$$

Donde x_i^α son las coordenadas cartesianas del núcleo α . El camino (o coordenada) intrínseco de reacción (IRC) es una trayectoria imaginaria sobre la HEP, por la cual se desliza el sistema con disipación continua de energía y movimiento casi infinitamente lento. Debe establecerse que el MEP no es una trayectoria real del sistema, es decir, no tiene significado dinámico alguno. Se trata sólo de una curva, definida matemáticamente, que lleva de una

región de energía potencial alta a otra de baja energía potencial. La definición será de la siguiente manera: el IRC es una solución $q(t)$ del sistema

$$\frac{dq^k}{dt} = - \sum_{l=1}^n g^{kl} (R) \frac{\partial V(R)}{\partial R^l} \quad ; \quad k=1, \dots, n \quad (4)$$

$$\sum_{l=1}^n g^{kl} \frac{dR^l}{dt} = - \frac{\partial V(R)}{\partial R^k} \quad ; \quad [g^{kl}] = [g^{kl}]^{-1} \quad (5)$$

Donde las $3N-6(5)$ coordenadas internas están relacionadas con las $3N$ coordenadas cartesianas, por una transformación lineal

$$q^k = q^k(R^1, R^2, \dots, R^{3N}) \quad k = 1, \dots, 3N - 6 \quad (6)$$

Que empieza desde un punto silla mediante un desplazamiento infinitesimal pequeño, en la dirección del vector propio asociado al valor propio negativo de la matriz hessiana.

La importancia del IRC es que, aparte de permitir una observación gráfica del desplazamiento conjunto de los núcleos con el transcurso del tiempo (que es simplemente una aproximación cero debido a la carencia de significado dinámico del IRC), también sirve como guía para delimitar un canal en la HEP, por el cual sí transcurrirá dinámicamente la reacción para bajas energías traslacionales y rotovibratoriales.

CAPITULO 6

RESULTADOS Y DISCUSION

6.1.- REACCIÓN DE TERMÓLISIS TEÓRICA

6.2.- MÉTODOS Y PROGRAMAS UTILIZADOS

6.3.- REACCIÓN DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DEL MT

6.3.1.- Puntos críticos sobre PES del ESTADO SINGULETE

6.3.2.- Puntos críticos sobre PES del ESTADO TRIPLETE

6.4.- REACCIÓN DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DEL DMT

6.4.1.- Puntos críticos sobre PES del ESTADO SINGULETE

6.4.2.- Puntos críticos sobre PES del ESTADO TRIPLETE

6.5.- DATOS COMPARATIVOS DE LAS ENERGÍAS RELATIVAS DE LOS PEROXIDOS ESTUDIADOS

6.5.1.- Influencia del sustituyente en el MT

6.5.2.- Influencia de la posición del sustituyente en el DMT

6.1.- REACCIÓN DE TERMÓLISIS TEÓRICA

El gran tamaño de la molécula del peróxido en estudio sumado a las limitadas posibilidades informáticas del lugar de trabajo, hicieron imposible el estudio teórico computacional del DFT tal cual fue previsto en el Plan de Tesis.

En su lugar se analizaron estructuras peroxídicas cíclicas con sustituyentes más pequeños (grupos metilos, en lugar de fenilos) asumiendo que seguirían un comportamiento similar.

En una primera etapa, se estudió el 3-metil-1,2,4,5-tetroxano (MT) y luego el 3,6-dimetil-1,2,4,5-tetroxano (DMT).

6.2.- MÉTODOS Y PROGRAMAS UTILIZADOS

Los cálculos fueron realizados usando el Método del Funcional de la Densidad, con la base 6-311+G**y el funcional de correlación-intercambio BHandHLYP [18-20] para determinar los puntos críticos del PES de la reacción de termólisis.

Se utilizó el programa GAUSSIAN 09. [21]

Los Puntos Críticos de la superficie potencial (PES') fueron localizados usando el método de Berny [22] y las estructuras de transición (TS') se localizaron con la ayuda del método de Eigenvalue Following. [23]

Mínimos y TS' se caracterizaron por las frecuencias armónicas vibracionales. Para calcular las energías relativas, a las energías totales se les sumo ZPE.

Los vectores de transición de las coordenadas normales de las frecuencias imaginarias de los TS' y de algunos puntos críticos fueron dibujados con el programa GausWiew. [24]

Algunas estructuras del singulete y todas las del triplete han sido calculadas en unrestricted BHandHLYP.

Todos los procesos estudiados se representan en esquemas.

Las energías de todos los puntos críticos en los mecanismos del estado singulete y triplete se plasman en tablas.

En las figuras se describen los diferentes caminos de reacción. Se representan con esferas grises, blancas y rojas: átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno respectivamente.

Las energías de activación expresadas en kJ mol^{-1} , longitudes de enlace en Å.

Las flechas representan los modos normales de los vectores de transición. La densidad de espín para las especies radicalarias son mostrados entre paréntesis al lado del átomo correspondiente.

Las contribuciones del acoplamiento spin-órbita se calcularon en CASSCF(6,6) / 6-311+ G**, [25-28] considerando dos estados electrónicos:

- (i) una configuración electrónica del estado singlete (S) $^1(4\pi)$
- (ii) una configuración electrónica de estado triplete (T) $^3(3\pi)$

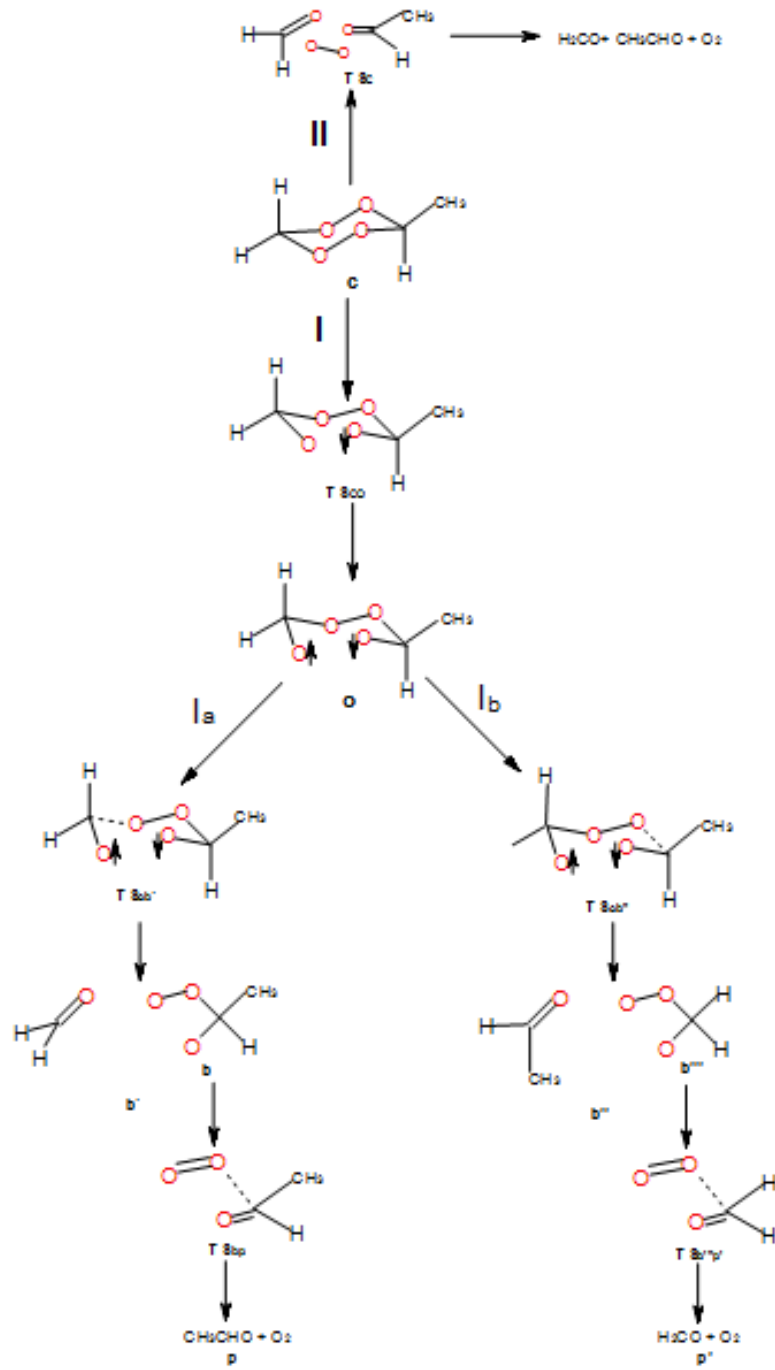
6.3.- REACCIÓN DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DEL 3-METIL-1,2,4,5-TETROXANO (MT)

El MT muestra un isómero axial y otro ecuatorial dependiendo de la posición que adquiera el grupo metilo en el anillo peróxido.

6.3.1.- Puntos críticos sobre PES' del estado singlete.

En la de termólisis del MT a través del estado singlete, se describen dos hipotéticos caminos de reacción a los que llamamos I y II obteniéndose los mismos productos.

(Esquema 6.3.1).



Esquema 6.3.1.- Termólisis del MT a través del estado singlete

Análisis por etapas del camino de reacción propuesto

Camino I

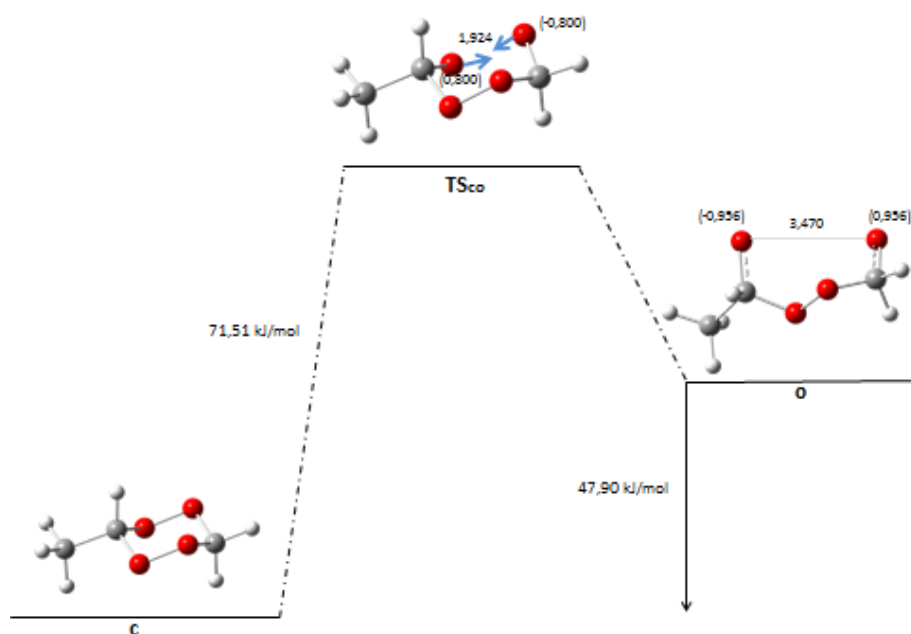
El reactivo **c** es un anillo de diperoxido cíclico cerrado con conformación de silla. Existen dos isómeros, que siguen el mismo camino de reacción, el isómero ecuatorial es $13,42 \text{ kJ mol}^{-1}$ más estable que el isómero axial, aunque pueda producirse un intercambio entre ellos.

La escisión de uno de los enlaces peroxídicos en **c**, a través del **TS_{co}**, conduce a un intermedio abierto birradical llamado **o** ($\text{O} \downarrow \cdots \uparrow \text{O}$). Este sigue luego por un camino **la** o **lb** según el enlace C-O que se escinda en segundo lugar. Las energías de activación son $71,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ (ecuatorial) y $68,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ (axial). (Tabla 6.3.1 y Fig. 6.3.1)

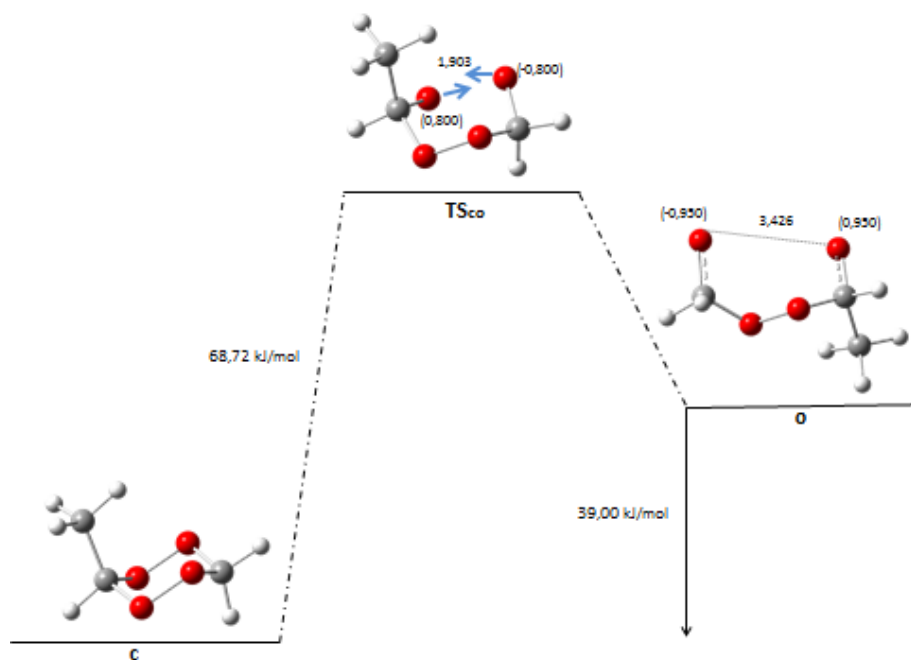
La presencia del metilo en la posición ecuatorial estabiliza ligeramente el enlace peroxídico, lo que significa que se requiere una mayor energía de activación para romperlo. La distancia del enlace roto $\text{O} \downarrow \cdots \uparrow \text{O}$ en este TS es $1,92 \text{ \AA}$ (ecuatorial) y $1,90 \text{ \AA}$ (axial). El vector de transición está relacionado principalmente con la apertura del enlace O-O. En esta estructura, la densidad de espín es cercana a $\pm 0,8$ en los oxígenos abiertos, confirmando el carácter birradical del estado singulete de este **TS**. (Tabla 6.3.1 y Figura 6.3.1)

Analizando el intermediario birradical **o**, vemos que es $47,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ (ecuatorial) y $39,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ (axial) menos estable que **c** en ambos casos. El **o** ecuatorial abierto presenta una distancia $\text{O} \downarrow \cdots \uparrow \text{O}$ de $3,47 \text{ \AA}$ y un ángulo diedro (O-C-O-O) de $73,2^\circ$. Se considera que tiene conformaciones *gauche* y *syn* de los dos enlaces C-O, de acuerdo con el resto de los tetroxanos. El **o** axial abierto presenta una distancia $\text{O} \downarrow \cdots \uparrow \text{O}$ de $3,42 \text{ \AA}$ y un ángulo diedro (O-C-O-O) de $73,5^\circ$. Se considera que tiene conformaciones *gauche* y *anti* de los dos enlaces C-O. El isómero axial **o** tiene una distancia $\text{O} \downarrow \cdots \uparrow \text{O}$ más corta y una energía endotérmica menor que el isómero ecuatorial. Las densidades de espín de ambos radicales son cercanas a ± 1 , mostrando el carácter birradical de ambas estructuras abiertas. (Tabla 6.3.1 y Figura 6.3.1)

El isómero ecuatorial tiene la energía de activación más alta para la disociación del enlace peroxídico más reactivo y alcanza un intermedio **o** menos estable que el isómero axial.



(a) Isómero Ecuatorial



(b) Isómero axial

Figura 6.3.1.- Perfil de reacción **primera etapa común del camino I** ambos isómeros.

(*) **En todas las figuras:** Esferas grises, blancas y rojas: átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno respectivamente. Las energías de activación calculadas desde **c** a **o**. Longitudes de enlace en Å. Densidad de espín entre paréntesis y sobre sus respectivos átomos.

Después de esta etapa inicial común, la reacción de termólisis continúa por dos caminos alternativos la o lb.

Camino la

El primer paso se produce con la escisión del enlace H₂C-O en el intermedio **o** para dar una molécula de formaldehído y birradical peroxiacetaldehído abierto, **b'**, que es 29,7 kJ mol⁻¹ (ecuatorial) y 20,0 kJ mol⁻¹ (axial) menos estable que **c**.

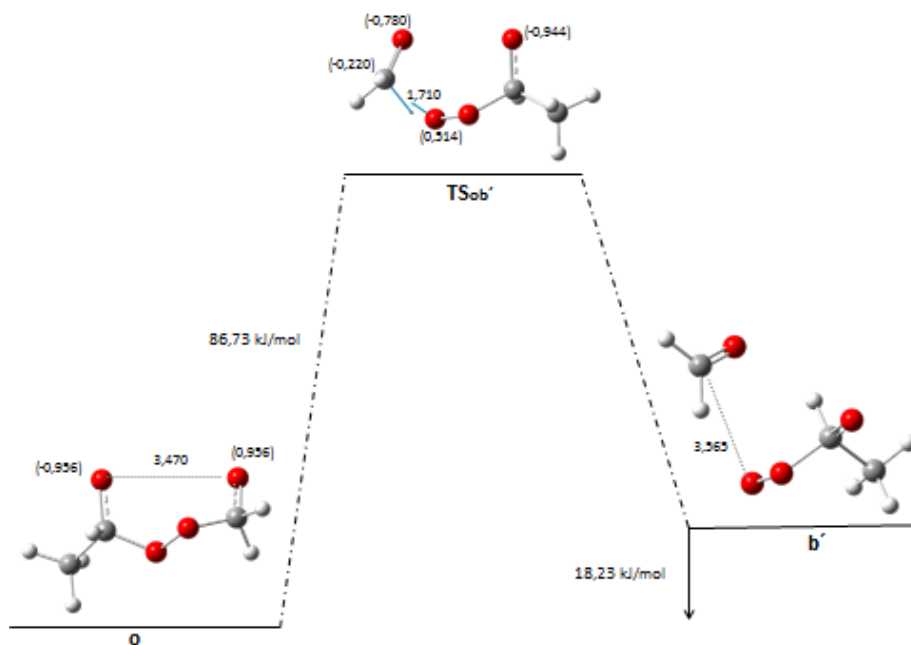
Ocurre a través del **TS_{ob'}**, por la ruptura del enlace C...OOCH (CH₃) O. Esto requiere aproximadamente la misma energía de activación 86,7 (ecuatorial) y 86,8 kJ mol⁻¹ (axial) y conduce a una distancia C ... OO de 1,71 Å para ambos isómeros. (Tabla 6.3.1 y Figura 6.3.2)

Tabla 6.3.1.- Datos de los puntos críticos del estado fundamental singlete PES' del Camino la de la reacción de termólisis del MT, para ambos isómeros. (**)

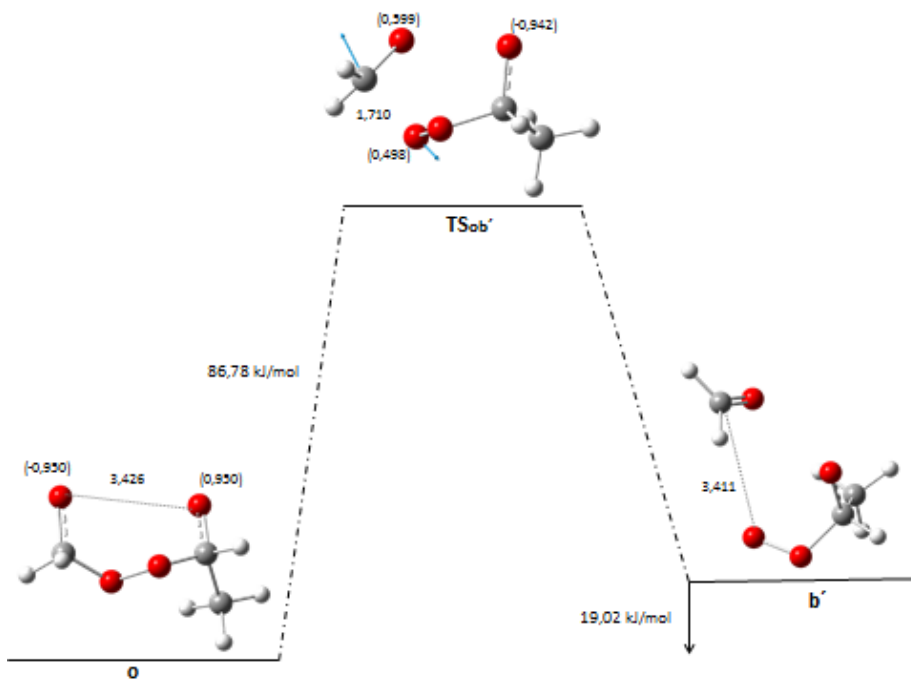
Estruc	E ^a	ZPE ^a	v ^b	(S ²)	ΔE ^c
(a) ecuatorial					
c	-418,5196	0,10414		0,00	0,00
TS _{co}	-418,4880	0,09984	298	0,027	71,51
o	-418,4949	0,09759		0,081	47,90
TS _{ob'}	-418,4595	0,09542	908	0,469	134,68 (86,73) ^d
b'	-418,4979	0,09376		0,099	29,67
b	-304,0188	0,06487		0,099	0,00
TS _{bp}	-303,9973	0,06156	4396	0,389	47,65
p	-304,0613	0,06172		0,072	-119,71
(b) axial					
c	-418,5146	0,10422		0,00	0,00
TS _{co}	-418,4840	0,09985	351	0,026	68,72
o	-418,4931	0,09768		0,082	39,00
TS _{ob'}	-418,4579	0,09551	901	0,469	125,73 (86,78) ^d
b'	-418,4966	0,09391		0,096	20,02
b	-304,0182	0,06501		0,094	0,00
TS _{bp}	-303,9967	0,06219	3892	0,377	49,11
p	-304,0612	0,06176		0,072	-121,26

(**)En todas las Tablas:

^aEnergías Totales en Hartree. ^bFrecuencia imaginaria en cm^{-1} . ^cEnergía relativa en kJ mol^{-1}
^d Energía relativa en kJ mol^{-1} respecto al punto crítico **o**. (S^2)-contaminación de espín.



(a) Isómero Ecuatorial

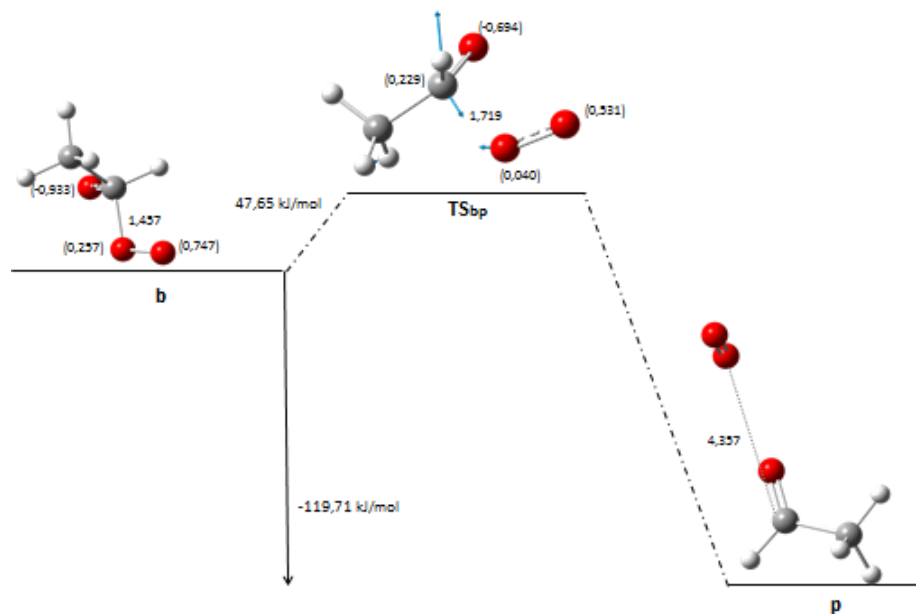


(b) Isómero axial

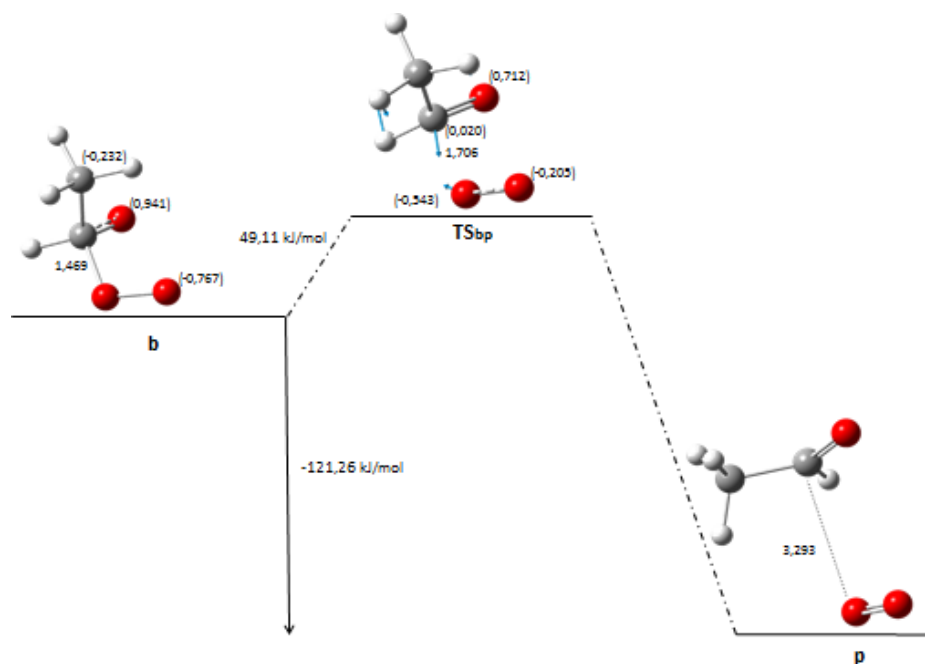
Figura 6.3.2.- Perfil de reacción de la **primera parte** del caminol para cada isómero.

Si se considera la estructura birradical, **b**, en un segundo paso, se escinde el otro enlace C-O para producir oxígeno molecular y una molécula de acetaldehído, **p**.

Este producto es exotérmico por 119,7 kJ mol⁻¹ (ecuatorial) y 121,3 kJ mol⁻¹ (axial) con respecto al paso previo del mecanismo de reacción. Se genera vía **TS_{bp}**, que tiene una energía de activación de 47,6 kJ mol⁻¹ (ecuatorial) y 49,1 kJ mol⁻¹ (axial). (Tabla 6.3.1 y Figura 6.3.3)



(a) Isómero Ecuatorial



(b) Isómero axial

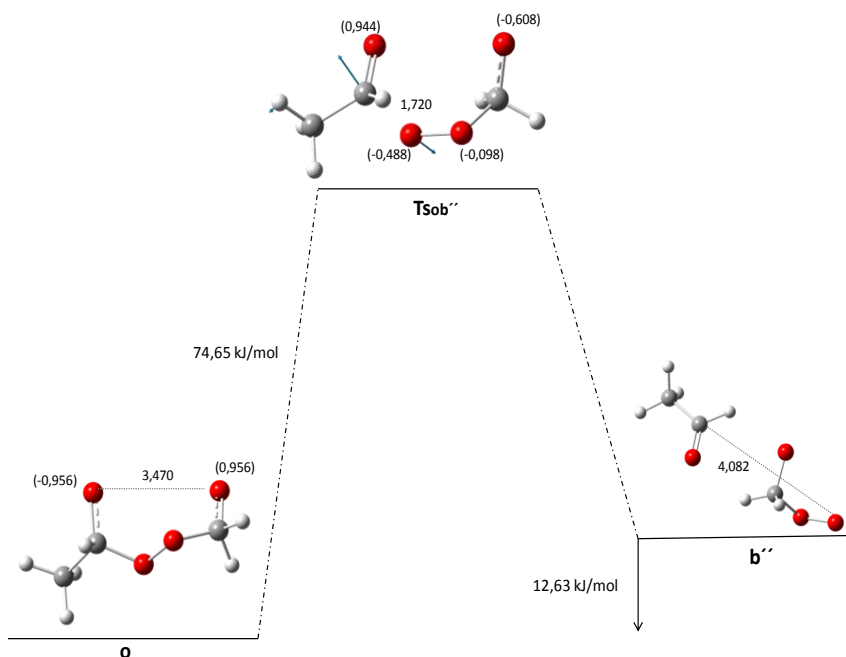
Figura 6.3.3.- Perfil de reacción de la **segunda parte** del camino **la** para cada isómero**Camino lb.**

Este camino de reacción es muy similar al anterior, con la excepción de que la primera molécula en escindirse luego de formado el intermedio **o**, es acetaldehído en lugar de formaldehído.

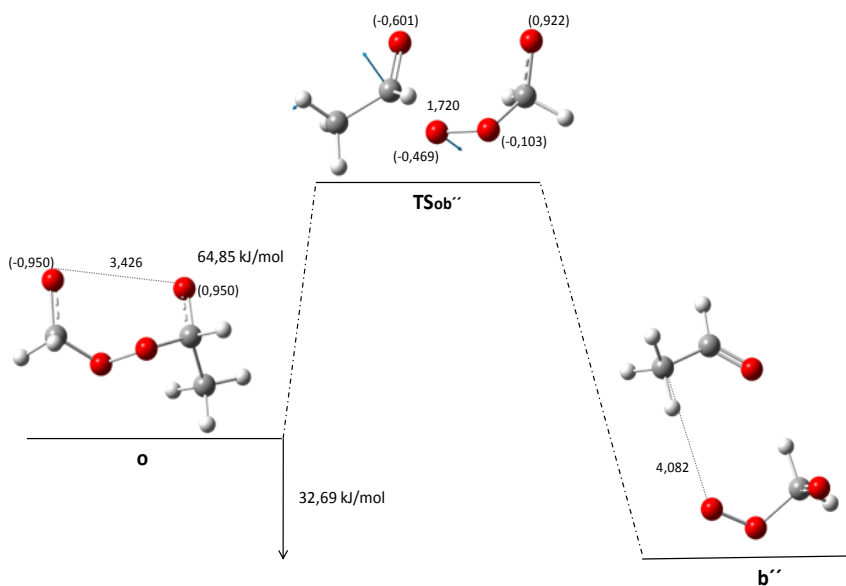
Por lo tanto, la primera etapa implica la escisión de un enlace $\text{H}_3\text{C}\text{H}\text{C}\cdots\text{O}$ en **o** para dar una molécula de acetaldehído y un birradical abierto peroxiformaldehído, **b''**. Implica una estructura de transición, **TS_{ob''}**, generada cuando se rompe el enlace $\text{C}\cdots\text{OO}$, con una distancia de 1,72 Å para ambos isómeros (similar a la distancia equivalente encontrada para **TS_{ob}** del camino la) La energía de activación es $74,6\text{ kJ mol}^{-1}$ (ecuatorial) y $64,9\text{ kJ mol}^{-1}$ (axial). (Tabla 6.3.2 y Figura 6.3.4)

Tabla 6.3.2.- Datos de los puntos críticos del estado fundamental singlete PES' el Camino lb de la reacción de termólisis del MT, para ambos isómeros. (*)

Estructura	E ^a	ZPE ^a	v ^b	(S ²)	ΔE ^c
(a) ecuatorial					
TS _{ob''}	-418,46386	0,09509	867	0,454	122,55 (74,65) ^c
b''	-418,48808	0,09565		0,099	60,53
b'''	-264,71320	0,03590		0,095	0,00
TS _{b'''p}	-264,68812	0,03294	3950	0,417	58,02
p'	-264,70056	0,03233		0,000	23,78
(b) axial					
TS _{ob''}	-418,46592	0,09517	884	0,418	103,91 (64,91) ^c
b''	-418,50711	0,09432		0,098	6,31
b'''	-264,71320	0,03590		0,095	0,00
TS _{b'''p}	-264,68812	0,03294	3950	0,417	58,02
p'	-264,70056	0,03233		0,000	23,78



(a) Isómero Ecuatorial



(b) Isómero Axial

Figura 6.3.4.- Perfil de reacción de la **primer paso** del camino **lb** para cada isómero.

El segundo paso también implica una estructura de transición, **TS_{b''p'}**, con una energía de activación de 58,0 kJ mol⁻¹ para ambos isómeros. Aquí se involucra sólo al birradical de

peroxiformaldehído, donde el otro enlace C-O se escinde para producir oxígeno molecular y una molécula de formaldehído, p' , con una endotermicidad de $23,78 \text{ kJ mol}^{-1}$. Presentando idéntico comportamiento ambos isómeros. (Tabla 6.3.2 y Figura 6.3.5)

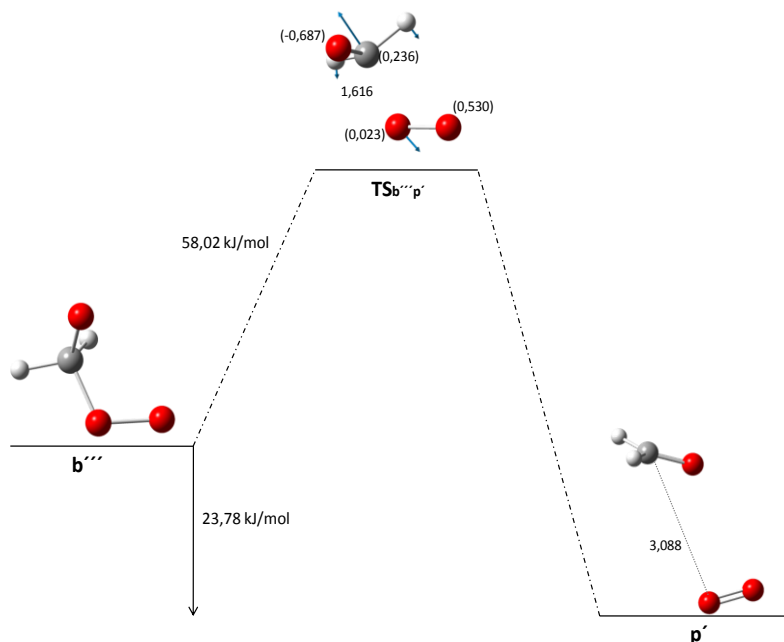


Figura 6.3.5.- Perfil de reacción **segundo paso** del camino **lb** común para ambos.

Comparando las Energías de activación, el camino lb presenta valores más bajos, pero, resulta ser una reacción endotérmica. En contraparte el camino la con mayores valores de Energía de activación es exotérmica convirtiéndose entonces en el más probable.

Camino II

Tabla 6.3.3.- Datos de los puntos críticos del estado fundamental singlete PES' el Camino II de la reacción de termólisis del MT, para ambos isómeros. (*)

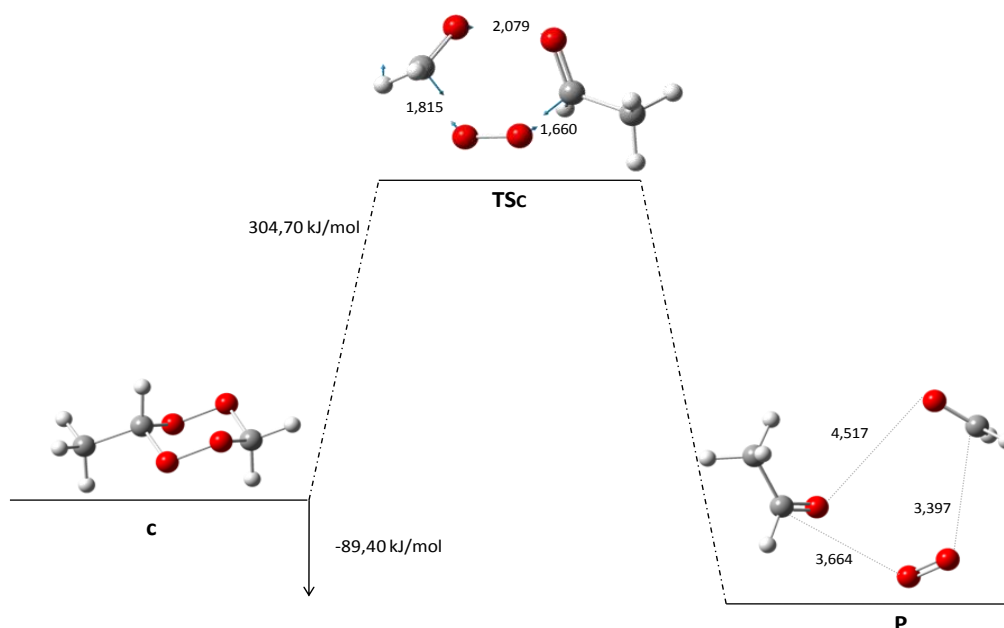
Estructu	E^a	ZPE ^a	v^b	(S^2)	ΔE^c
(a) ecuatorial					
c	-418,51964	0,10414		0,000	0,00
TS _C	-418,39492	0,09563	831	0,000	304,7
P	-418,54087	0,09123		0,072	-89,4
(b) axial					
c	-418,51460	0,10422		0,000	0,00
TS _C	-418,39393	0,09557	858	0,000	293,4
P	-418,49476	0,09111		0,072	17,5

Los productos de reacción se generan a partir del compuesto **c** a través de un mecanismo concertado de un solo paso mediante un estado de transición, **TSc**, cuyos vectores se encuentran en una apertura de uno de los enlaces O-O de 2,08 Å (ecuatorial) y 2,05 Å (axial), un acortamiento del otro enlace peroxídico y la apertura de los dos C-O, 1,81 Å y 1,66 Å (ecuatorial) y 1,89 Å y 1,86 Å (axial),

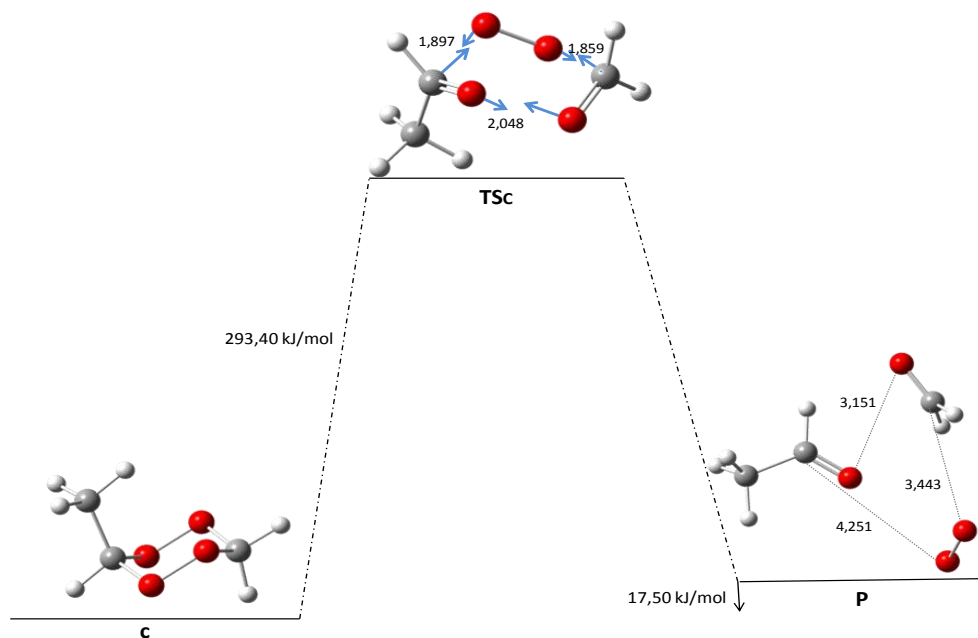
La energía de activación es de 304,7 kJ mol⁻¹ (ecuatorial) y 293,4 kJ mol⁻¹ (axial). Estos valores son más altos que los correspondientes al mecanismo en etapas.

La reacción es exotérmica en 89,4 kJ mol⁻¹ para el isómero ecuatorial y endotérmica en 17,5 kJ mol⁻¹ para el axial.

Este camino de reacción ha sido propuesto hipotéticamente, pero no pudo probarse en forma experimental. Teniendo en cuenta la alta energía de activación, es poco probable que ocurra.



(a) Isómero Ecuatorial



(b) Isómero axial

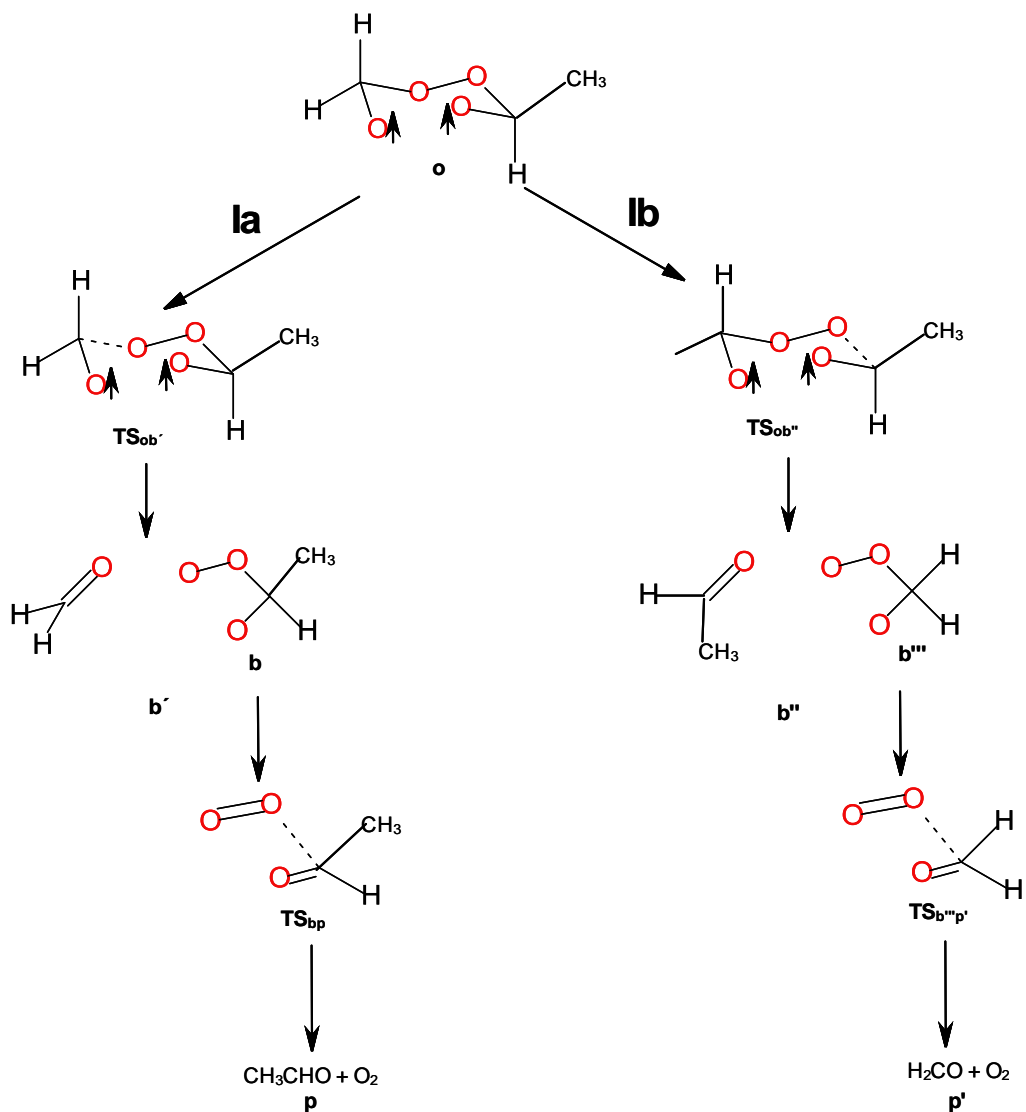
Figura 6.3.6.- Perfil de reacción del camino II para ambos isómeros.

6.3.2.- Puntos críticos sobre PES del estado triplete

Estructura:	E^a	ZPE ^a	ν^b	(S^2)	ΔE^c
(a) ecuatorial					
o	-418,49479	0,09759		2,000	0,00
TS _{ob'}	-418,45987	0,09546	905	2,000	86,19
b'	-418,49904	0,09389		2,000	-20,87
b	-304,01987	0,06486		2,000	0,00
TS _{bp}	-304,00433	0,06191	3503	2,000	33,05
p	-304,08067	0,06172		2,000	-167,86
(b) axial					
o	-418,49317	0,09769		2,000	0,00
TS _{ob'}	-418,45820	0,09555	894	2,000	86,91
b'	-418,49803	0,09378		2,000	-23,01
b	-304,01871	0,06506		2,000	0,00
TS _{bp}	-304,00356	0,06242	3784	2,000	32,89
p	-304,08058	0,06174		2,000	-171,17

Tabla 6.3.4.- Puntos críticos del estado fundamental triplete PES' el Camino Ia (primera y segunda etapa) de la reacción de termólisis del MT, para ambos isómeros. (*)

En la de termólisis del MT a través del estado triplete, solo se postula un mecanismo que es similar al I del singulete y que también puede seguir una de las dos ramas diferentes la y lb. (Esquema 6.3.2)



Esquema 6.3.2.- Termólisis del MT a través del estado triplete.

Análisis por etapas del camino de reacción propuesto

En el primer estado triplete se encontró una estructura inicial abierta birradical, **o**, similar a la estructura correspondiente al del estado singulete, con una distancia O↑... ↑O de 3,48 Å (ecuatorial) y 3,43 Å (axial). Los intermedios **T-o** y **S-o** también muestran estabilidades

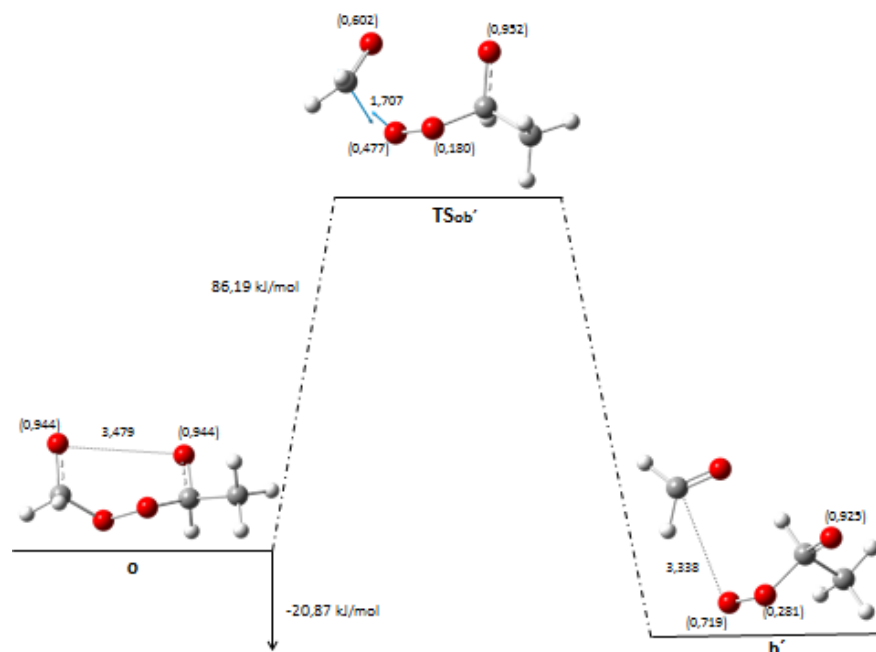
semejantes ($\Delta E = 0,338$ y $0,079$ kJ mol^{-1} entre los isómeros ecuatoriales y axiales S y T, respectivamente, siendo el estado **S-o** ecuatorial el más estable, Tabla 6.3.1 y 6.3.2).

Siguiendo la metodología descrita para el tetroxano, dadas las estabilidades y estructuras similares de los intermedios **T-o** y **S-o**, se espera un punto de cruce entre los intermedios en ambas superficies. La reacción podría proceder desde este punto crítico por cualquiera de los dos estados.

Camino Ia

De acuerdo al Esquema 6.3.2, la primera etapa del mecanismo de reacción, ocurre a través de un estado de transición **TS_{ob'}**, el birradical **o**, pasa a un birradical peroxiacetaldehído y una molécula de formaldehído, **b'**, para ambos isómeros. El vector de transición está sobre una coordenada C ... O de forma directa para formar la primera molécula de formaldehído y el birradical peroxiacetaldehído.

Al igual que en el singulete, las densidades de espines es cercana a 0,95 y se localiza sobre el oxígeno que no reacciona. Las otras densidades de espín se extienden sobre el resto del grupo birradical. La energía de activación con respecto al reactivo **o** es de $86,19$ kJ mol^{-1} (ecuatorial) y $86,91$ kJ mol^{-1} (axial). La reacción es exotérmica para ambos isómeros, $20,87$ kJ mol^{-1} (ecuatorial) y $25,01$ kJ mol^{-1} (axial).



(a) Isómero Ecuatorial

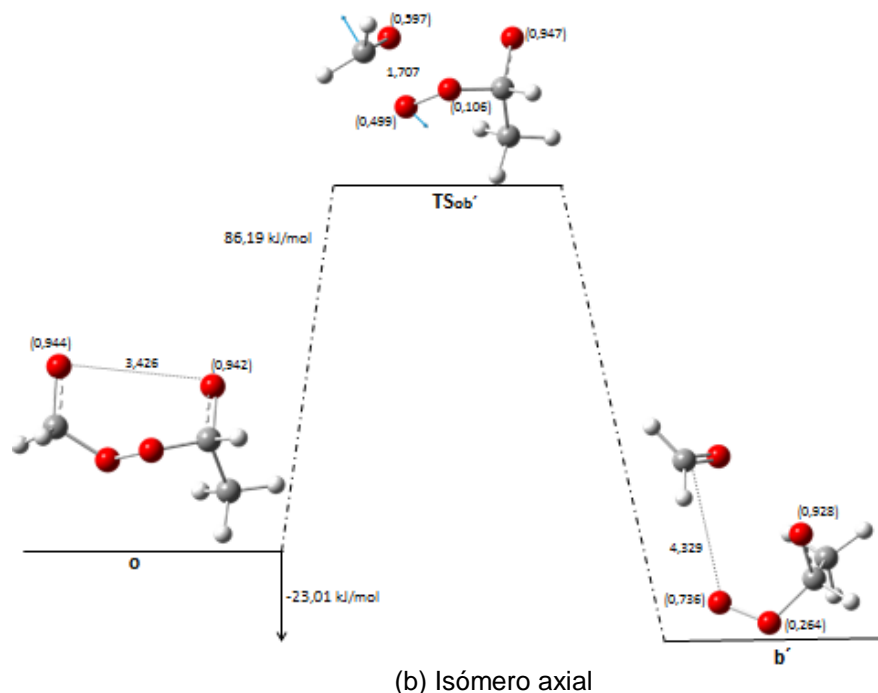
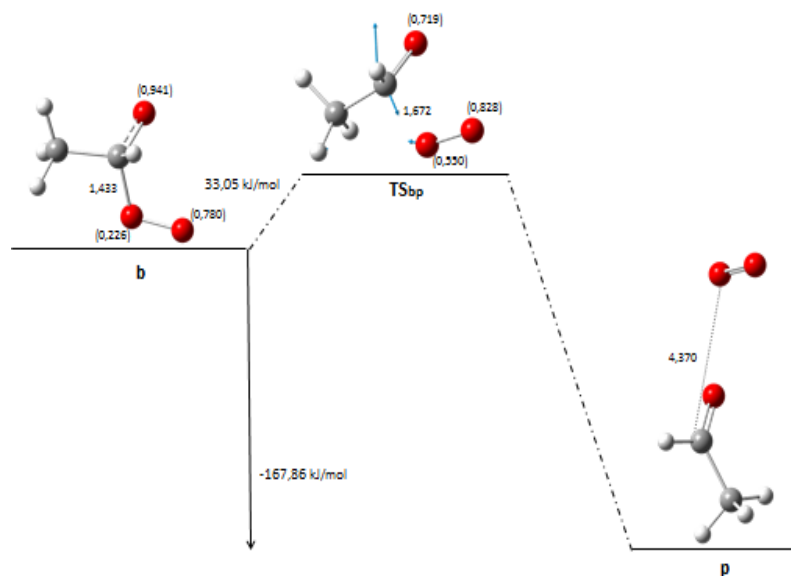
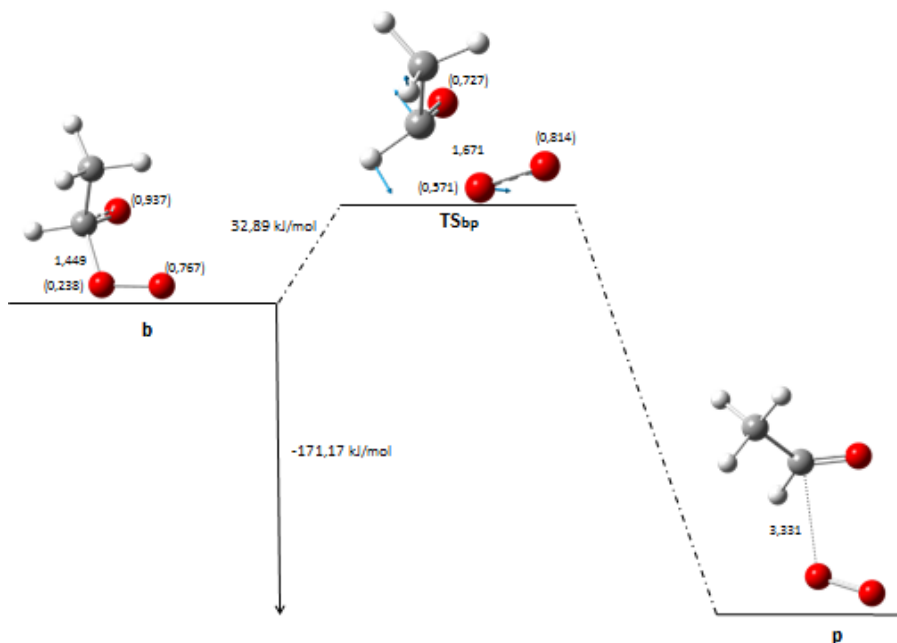


Figura 6.3.7.- Perfil de reacción de la **primera etapa** del camino **la** para cada isómero.

Si se considera ahora, el intermediario birradical peroxiacetaldehído, **b**, vemos que a partir de esta estructura mínima, la reacción evoluciona a una molécula de oxígeno y a una molécula de acetaldehído, **p**, por medio del estado de transición **TS_{bp}** con una energía de activación de 33,05 kJ mol⁻¹ (ecuatorial) y 32,89 kJ mol⁻¹ (axial). La reacción es exotérmica en 167,86 kJ mol⁻¹ (ecuatorial) y de 171,17 kJ mol⁻¹ (axial). (Tabla 6.3.4, Figura 6.3.8).



(a) Isómero Ecuatorial



(b) Isómero axial

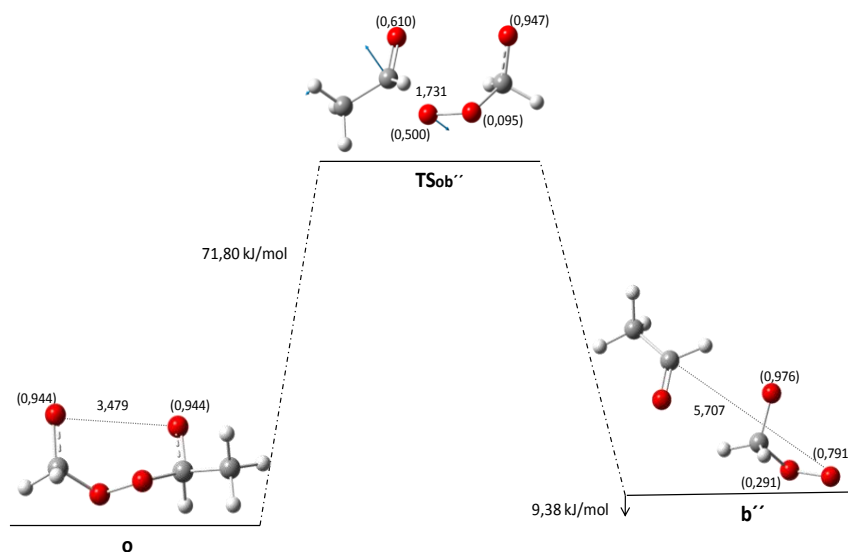
Figura 6.3.8.- Perfil de reacción de la Segunda etapa del camino la para cada isómero.

Camino Ib

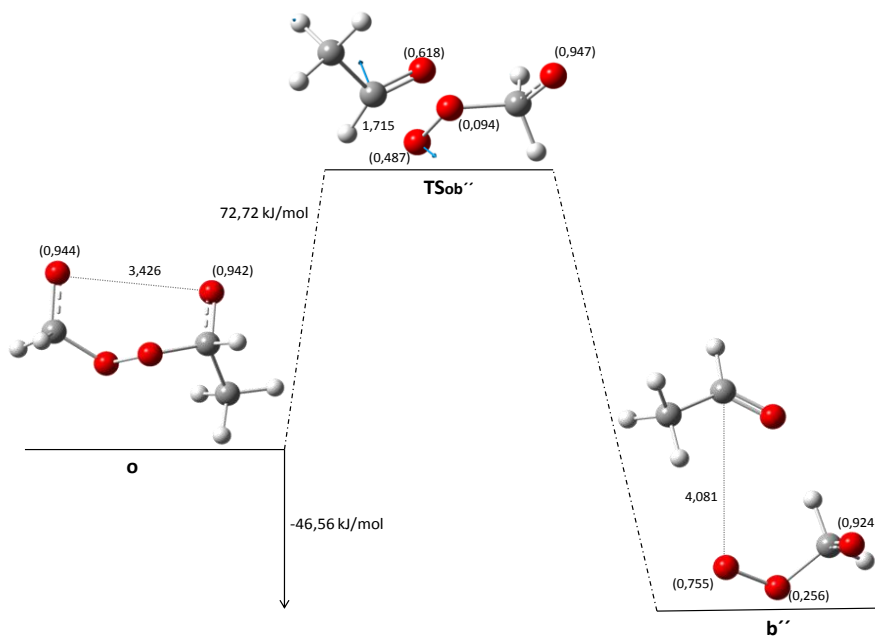
De acuerdo al Esquema 6.3.2, a través de un estado de transición **TS_{ob''}**, el birradical **o**, pasa a un birradical peroxiformaldehído más una molécula de acetaldehído intermediaria, **b''**, para ambos isómeros. La energía de activación con respecto al reactivo **o**, es de 71,80 kJ mol⁻¹ (ecuatorial) y 72,80 kJ mol⁻¹ (axial). Podemos apreciar que hay una baja dependencia de las conformaciones en las energías de activación del estado triplete. Estos valores son similares al de las estructuras correspondientes en **S-PES** (S-TS_{ob''}).

Tabla 6.3.5.- Datos de los puntos críticos del estado fundamental triplete PES' el Camino Ib (primera y segunda etapa) de la reacción de termólisis del MT para ambos isómeros. (*)

Estructura	E ^a	ZPE ^a	v ^b	(S ²)	ΔE ^c
(a) ecuatorial					
o	-418,49475	0,09759		2,000	0,00
TS _{ob''}	-418,46411	0,09514	864	2,000	71,80
b''	-418,48918	0,09555		2,000	9,38
b'''	-264,71345	0,03591		2,000	0,00
TS _{ob'''p'}	-264,69545	0,03325	3459	2,000	40,32
p'	-264,76754	0,03207		2,000	152,06
(b) axial					
o	-418,49317	0,09769		2,000	0,00
TS _{ob''}	-418,46311	0,09532	892	2,000	72,72
b''	-418,50756	0,09437		2,000	46,56
b'''	-264,71345	0,03591		2,000	0,00
TS _{ob'''p'}	-264,69545	0,03325	3459	2,000	40,32
p'	-264,76754	0,03207		2,000	152,06



(a) Isómero Ecuatorial



(b) Isómero Axial

Figura 6.3.9.- Perfil de reacción de la **Primera etapa** del camino **lb** para cada isómero.

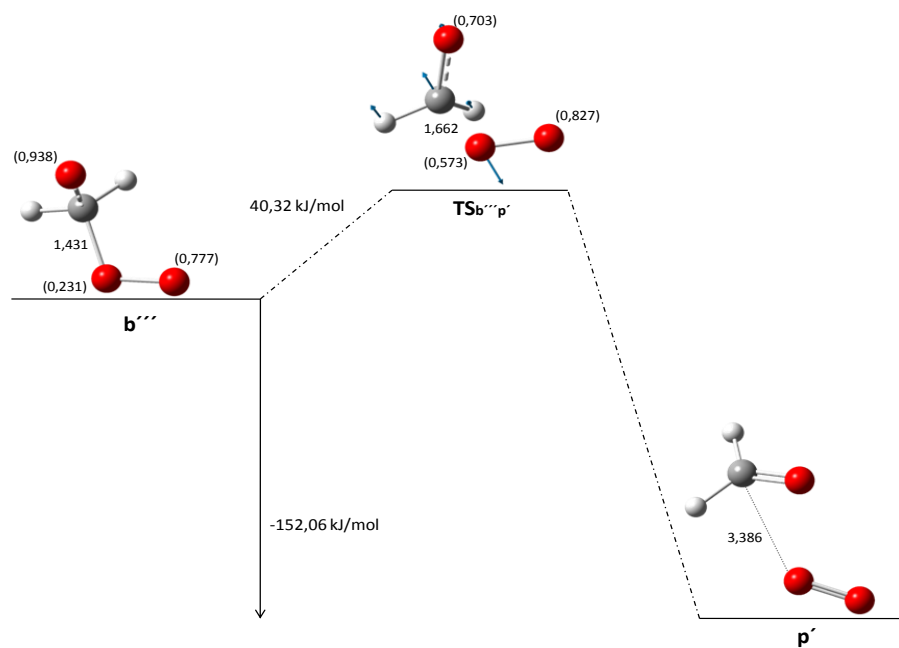


Figura 6.3.10.- Perfil de reacción de la **Segunda etapa** del camino **lb** común a ambos isómeros. (T)

A partir de esta estructura mínima, \mathbf{b}'''' , la reacción evoluciona a una molécula de oxígeno y a una molécula de formaldehído, \mathbf{p}' , por medio del estado de transición $\mathbf{TS}_{\mathbf{b}''''\mathbf{p}'}$, con una energía de activación de $40,32 \text{ kJ mol}^{-1}$ para ambas isómeros. El vector de transición muestra flechas divergentes en la distancia C ... O. Los productos (una molécula de formaldehído más una molécula de oxígeno T) son $151,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ más estables que los reactivos anteriores.

Análisis global de los mecanismos propuestos

Si analizamos ambos estados de multiplicidad, se observa que el complejo $\mathbf{b}'(\mathbf{T})$ es similar a la estructura equivalente en la superficie del estado singulete para ambos isómeros, produciendo una reacción exotérmica de $20,93 \text{ kJ mol}^{-1}$ (ecuatorial) y $23,03 \text{ kJ mol}^{-1}$ (axial). Mientras tanto, a lo largo de la vía S-1a, los puntos críticos equivalentes dan reacciones endotérmicas, $29,67 \text{ kJ mol}^{-1}$ (ecuatorial) y $20,02 \text{ kJ mol}^{-1}$ (axial). Si la reacción se produce con $\mathbf{S-o}$ cruzando al $\mathbf{T-oPSE}'$ (dado que existe acoplamiento de spin-órbita entre ambas superficies), $\mathbf{T-TS}_{\mathbf{ob}'}$ tiene una energía de activación que es más alta que los pasos anteriores, por lo que se puede considerar como el paso limitante en el mecanismo en etapas del camino la.

A partir del $\mathbf{TS}_{\mathbf{bp}}(\mathbf{T})$, la reacción va al producto, \mathbf{p} , que resulta ser $-167,90 \text{ kJ mol}^{-1}$ (ecuatorial) y $-171,25 \text{ kJ mol}^{-1}$ (axial) más estable que \mathbf{b} , para ambas conformaciones, con un oxígeno triplete y acetaldehído, que es $50,66 \text{ kJ mol}^{-1}$ más estable que las mismas estructuras en la superficie de energía potencial del singulete, debido a la mayor estabilidad de la molécula de oxígeno triplete. Este mecanismo en el estado triplete está más de acuerdo con la reactividad conocida de los compuestos peroxídicos.

6.4.- REACCIÓN DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DEL 3-6-DIMETIL-1, 2, 4,5-TETROXANO (DMT)

El DMT presenta tres isómeros dependiendo de la posición que adquieran los grupos metilo en el anillo peroxídico axial-axial, ecuatorial-ecuatorial y axial-ecuatorial.

La descomposición de todos los isómeros ocurre a través de birradicales intermedios que se forman después de la escisión inicial del enlace O-O.

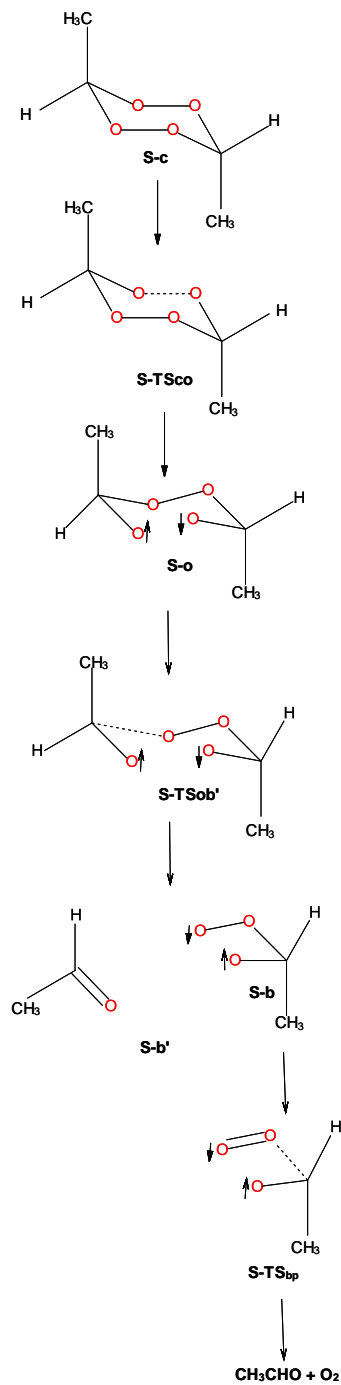
6.4.1- Puntos críticos sobre PES del estado singlete

En la de termólisis del DMT a través del estado singlete, se describe un hipotético mecanismo de reacción para cada isómero obteniéndose los mismos productos finales. Se analizan por separado los diferentes isómeros.

Tabla 6.4.1.- Datos de los puntos críticos del estado fundamental singlete PES' de la termólisis del DMT para los tres Isómeros. (*)

Estructura	E ^a	ZPE ^a	v ^b	(S ²)	ΔE ^c
(a) axial-axial					
c	-457,81779	0,132480		0,000	0,00
TS _{co}	-457,78682	0,128321	343	0,713	70,37
o	-457,79614	0,126599		0,081	41,38
TS _{ob'}	-457,76630	0,124306	891	0,440	113,72 (72,34) ^c
b'	-457,81064	0,122968		0,101	-6,19
b	-304,01829	0,065010		0,094	0,00
TS _{bp}	-303,99673	0,062190	3892	0,377	49,16
p	-304,06126	0,061760		0,072	-121,38
(b) ecuatorial-ecuatorial					
c	-457,82780	0,132426		0,000	0,00
TS _{co}	-457,79475	0,128333	224	0,756	76,02
o	-457,79947	0,126407		0,080	58,58
TS _{ob'}	-457,76899	0,124038	876	0,445	132,38 (73,80) ^c
b'	-457,81331	0,123190		0,097	-13,81
b	-304,01888	0,064870		0,099	0,00
TS _{bp}	-303,99738	0,061560	4396	0,389	47,70
p	-304,06137	0,061720		0,072	-119,83
(c) axial-ecuatorial "i" (cuando se escinde el enlace C-O con el CH ₃ axial)					
c	-457,82281	0,132474		0,000	0,00
TS _{co}	-457,79086	0,128356	290	0,029	73,05
o	-457,79779	0,126537		0,080	50,12
TS _{ob'}	-457,76796	0,124247	899	0,440	122,42 (72,30) ^c
b'	-457,81071	0,123038		0,101	6,99
b	-304,01888	0,064870		0,099	0,00
TS _{bp}	-303,99738	0,061560	4396	0,389	47,70
p	-304,06137	0,061720		0,072	-119,83
(d) axial- ecuatorial "ii" (cuando se escinde el enlace C-O con el CH ₃ ecuatorial)					
c	-457,82281	0,132474		0,000	0,00
TS _{co}	-457,79086	0,128356	290	0,029	73,05
o	-457,79779	0,126537		0,080	50,12
TS _{ob'}	-457,76736	0,124128	868	0,446	123,68 (73,55) ^c
b'	-457,81309	0,123180		0,097	1,13
b	-304,01829	0,065010		0,094	0,00
TS _{bp}	-303,99673	0,062190	3892	0,377	49,16
p	-304,06126	0,061760		0,072	-121,38

a) ISOMEROS AXIAL –AXIAL(S) y ECUATORIAL – ECUATORIAL (S)



Esquema 6.4.1.- Termólisis del DMT a través del estado singlete isómero axial –axial-(S).
(Corresponde el mismo mecanismo de reacción para el isómero Ecuatorial-Ecuatorial).

Análisis por etapas del camino de reacción propuesto.

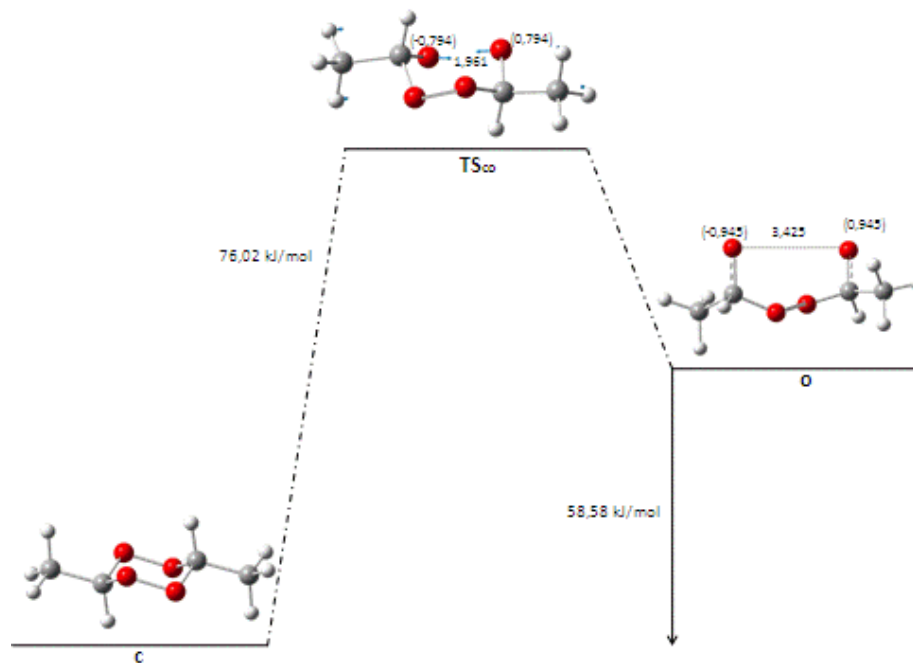
El reactivo **c** para ambos isómeros, es un anillo de diperoxido cíclico cerrado con conformación de silla, con ambos grupos metilos en posición axial o ecuatorial, respectivamente. El isómero ecuatorial-ecuatorial es más estable que el axial-axial en 24,40 kJ mol⁻¹.

La escisión de uno de los enlaces peroxídicos en **c**, a través del **TS_{co}**, conduce a un intermedio abierto birradical llamado **o** (O ↓ ··· ↑ O), con una energía de activación de 70,37 kJ mol⁻¹ (axial-axial) y 76,02 kJ mol⁻¹ (ecuatorial-ecuatorial). Analizando el intermediario birradical **o**, vemos que es 41,38 kJ mol⁻¹ (axial-axial) y 58,58 kJ mol⁻¹ (ecuatorial-ecuatorial) menos estable que el correspondiente **c**. (Tabla 6.4.1 y Figura 6.4.1)

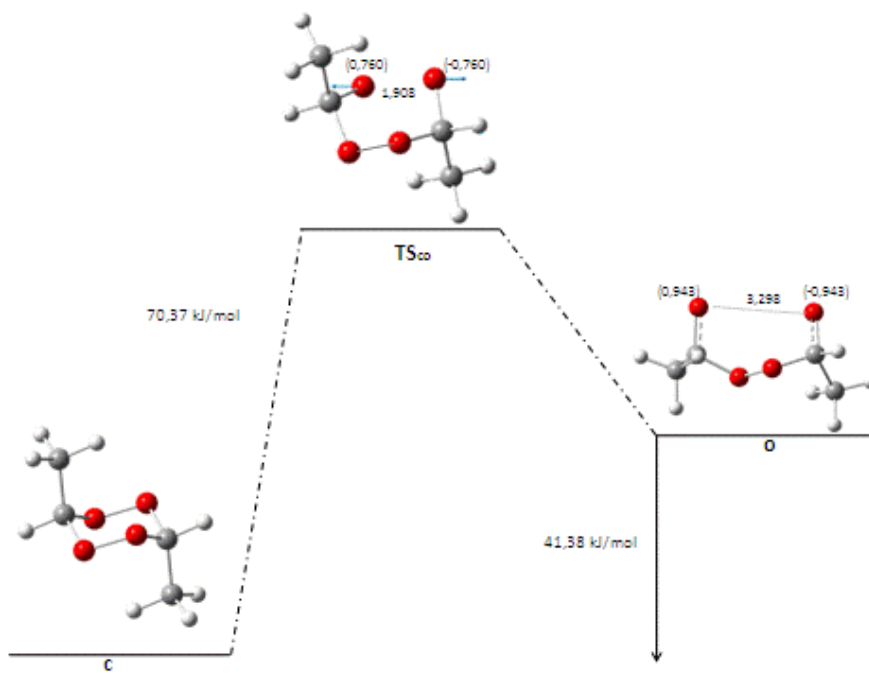
El **o** abierto presenta una distancia O ↓ ··· ↑ O de 3,30 Å (axial-axial) y de 3,42 Å (ecuatorial-ecuatorial). Se considera que tienen conformaciones *gauche* y *syn* de los dos enlaces C-O, de acuerdo con el resto de los tetroxanos. Las densidades de spin cercanas a ± 1, confirman el carácter birradical de estructura abierta. (Figura 6.4.1)

Si consideramos la estructura birradical **o**, en un segundo paso, uno de los enlace C-O se escinde para dar una molécula de acetaldehído y una de peroxiacetaldehído, **b'**. Este producto es exotérmico por 35,19 kJ mol⁻¹ (axial-axial) y 44,77 kJ mol⁻¹ (ecuatorial-ecuatorial) con respecto al paso previo del mecanismo de reacción. Se genera en ambos isómeros vía **TS_{ob}**, con una energía de activación de 72,34 kJ mol⁻¹ (axial-axial) y de 73,80 kJ mol⁻¹ (ecuatorial-ecuatorial). (Figura 6.4.2)

El peroxiacetaldehído, **b**, en la tercera etapa del mecanismo de reacción, escinde el enlace C O, para formar acetaldehído y oxígeno, **p**, con una liberación de 121,38 kJ mol⁻¹ (axial-axial) y 119,83 kJ mol⁻¹ (ecuatorial-ecuatorial) a través de un **TS_{bp}**, con una energía de activación de 49,16 kJ mol⁻¹ (axial-axial) y de 47,70 kJ mol⁻¹ (ecuatorial-ecuatorial). (Tabla 6.4.1 y Figura 6.4.3).

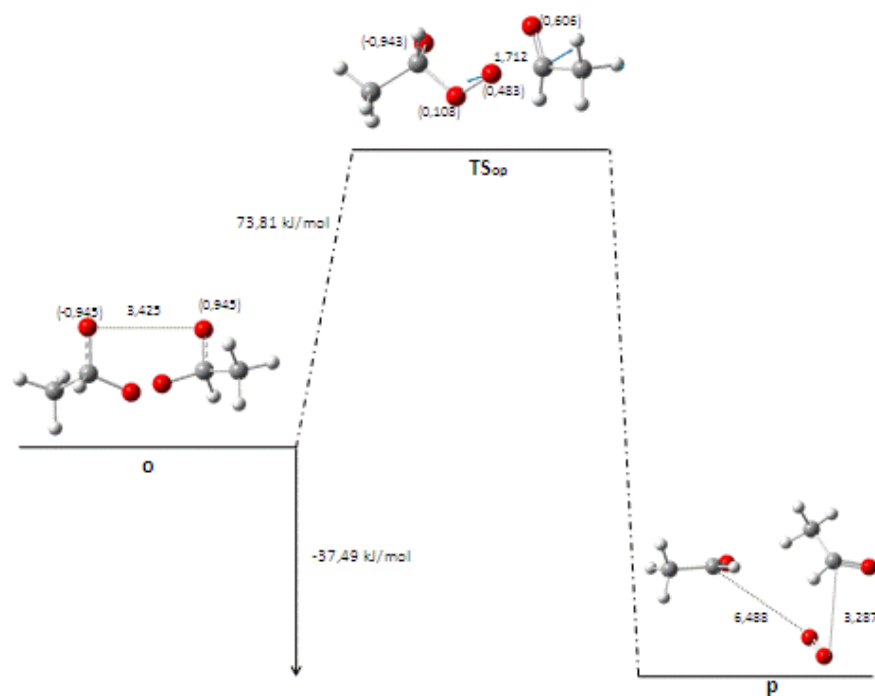


(a) Isómero ecuatorial-ecuatorial

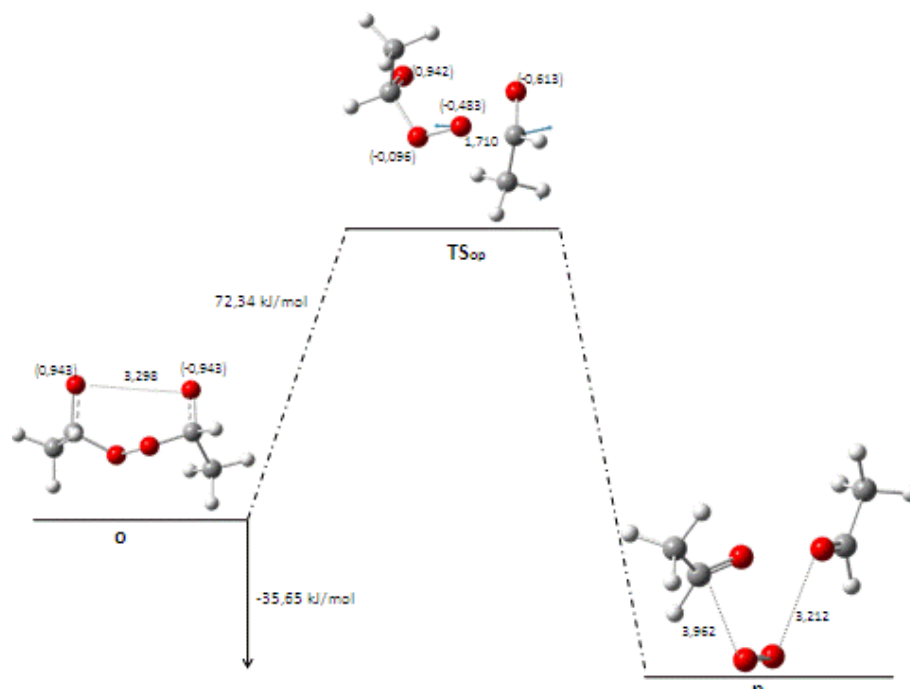


(c) Isómero axial-axial

Figura 6.4.1.- Perfil de reacción de la primera etapa del camino propuesto para cada isómero.

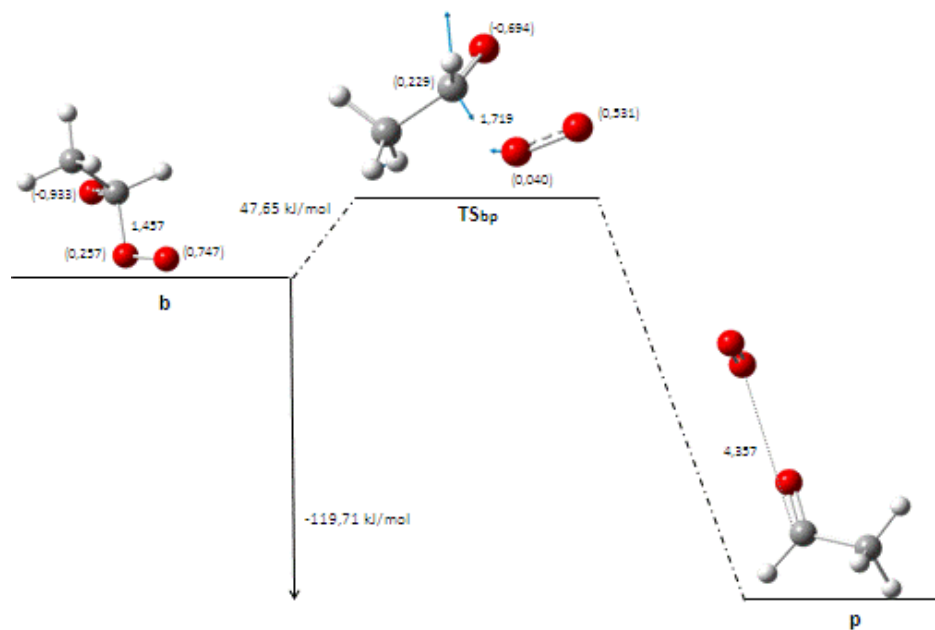


(a) Isómero ecuatorial-ecuatorial

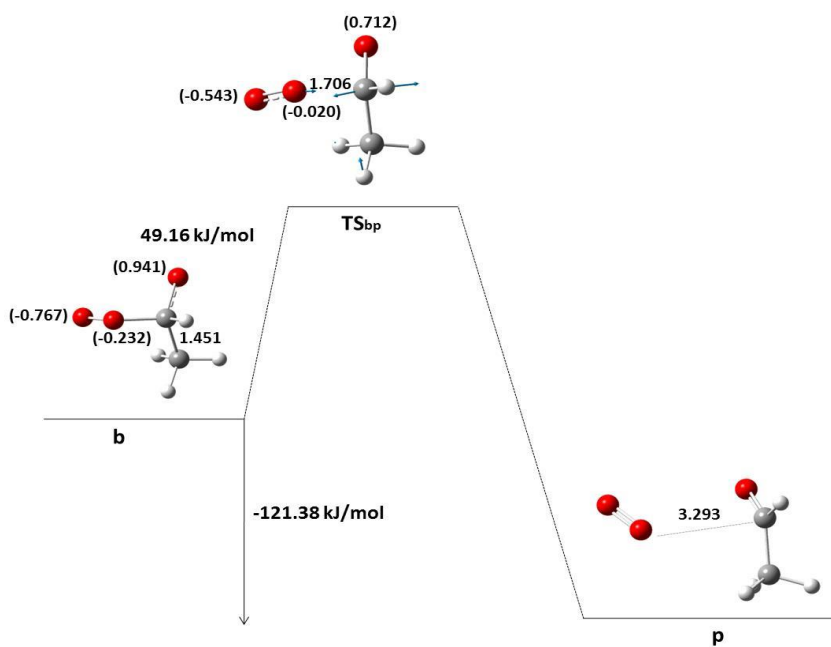


(b) Isómero axial-axial

Figura 6.4.2.- Perfil de reacción de la segunda etapa del camino propuesto para cada isómero.



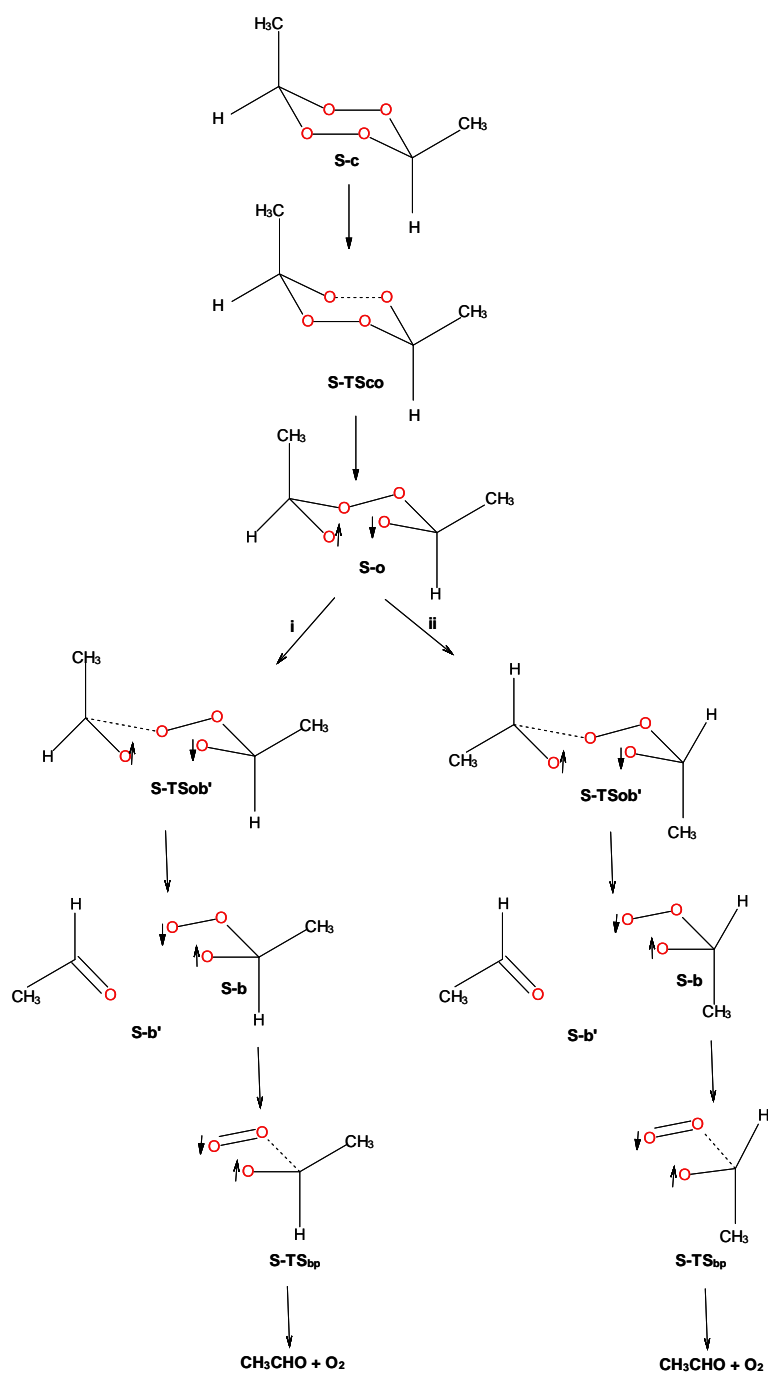
(a) Isómero ecuatorial-ecuatorial



(c) Isómero axial-axial

Figura 6.4.3.- Perfil de reacción de tercera etapa del mecanismo propuesto para cada isómero.

(b) ISOMERO AXIAL-ECUATORIAL (S)



Esquema 6.4.2- Termólisis del DMT a través del estado singlete (isómero axial –ecuatorial).

El reactivo **c** es un anillo de diperoxido cíclico cerrado con conformación de silla, con un metilo en posición axial y otro metilo en posición ecuatorial o viceversa.

La escisión de uno de los enlaces peroxídicos en **c**, a través del **TS_{co}**, conduce a un intermedio abierto birradical llamado **o** ($O \downarrow \cdots \uparrow O$), con una energía de activación de 73,05 kJ mol⁻¹. (Tabla 6.4.1, Figura 6.4.4)

Analizando el birradical vemos que es 50,12 kJ mol⁻¹ menos estable que **c**.

El **o** abierto presenta una distancia ($O \downarrow \cdots \uparrow O$) de 3,36 Å. Se considera que tiene conformaciones gauche y syn de los dos enlaces C-O, de acuerdo con el resto de los tetroxanos. Las densidades de spin cercanas a ± 1 , confirman el carácter birradical de estructura abierta, al igual que los otros isómeros.

En el Esquema 6.4.2 vemos que el birradical **o** puede seguir dos caminos alternativos dependiendo de cuál sea el enlace C-O que se escinda en primer lugar, si es el que está cercano al metilo axial o cercano al ecuatorial. Se analizaron ambas posibilidades y se obtuvieron idénticos perfiles de reacción para las siguientes etapas del mecanismo propuesto.

Entonces, en un segundo paso, si el enlace C-O del birradical **o** que se escinde esta adyacente al metilo en posición axial (i), a través de **TS_{ob'}** produce un birradical peroxiacetaldehído y una moléculas de acetaldehído, **b'**, con una energía de activación de 72,23 kJ mol⁻¹. Este paso es endotérmico en 6,98 kJ mol⁻¹. (Tabla 6.4.1, Figura 6.4.5)

Por otro lado, si el enlace C-O del birradical **o** que se escinde esta adyacente al metilo en posición ecuatorial (ii), a través de **TS_{ob''}** produce un birradical peroxiacetaldehído y una moléculas de acetaldehído, **b''**, con una energía de activación de 73,48 kJ mol⁻¹. Este paso es endotérmico en 1,13 kJ mol⁻¹. (Tabla 6.4.1, Figura 6.4.5)

En una tercera y última etapa el birradical peroxiacetaldehído, **b**, vuelve a escindir su unión C-O para formar acetaldehído y oxígeno como producto final de la reacción, **p**. Nuevamente considerando cual sea la posición del grupo metilo sustituyente se produce con una liberación de 119,71 kJ mol⁻¹ (i) y 121,26 kJ mol⁻¹ (ii). Esta etapa ocurre a través de un **TS_{bp}**, con una energía de activación de 47,63 kJ mol⁻¹ (i) y 49,11 kJ mol⁻¹ (ii). (Tabla 6.4.1 yFigura 6.4.6)

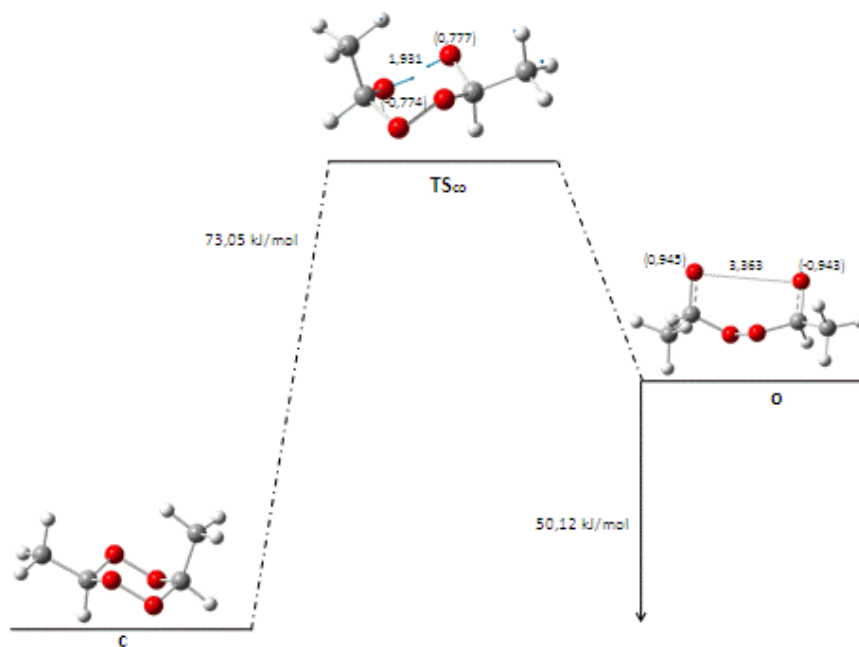
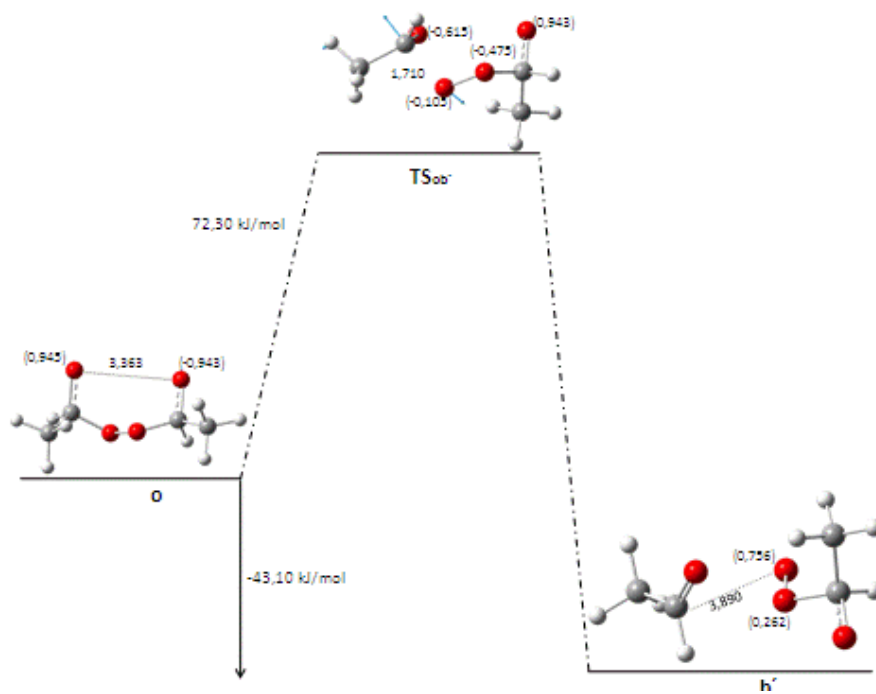
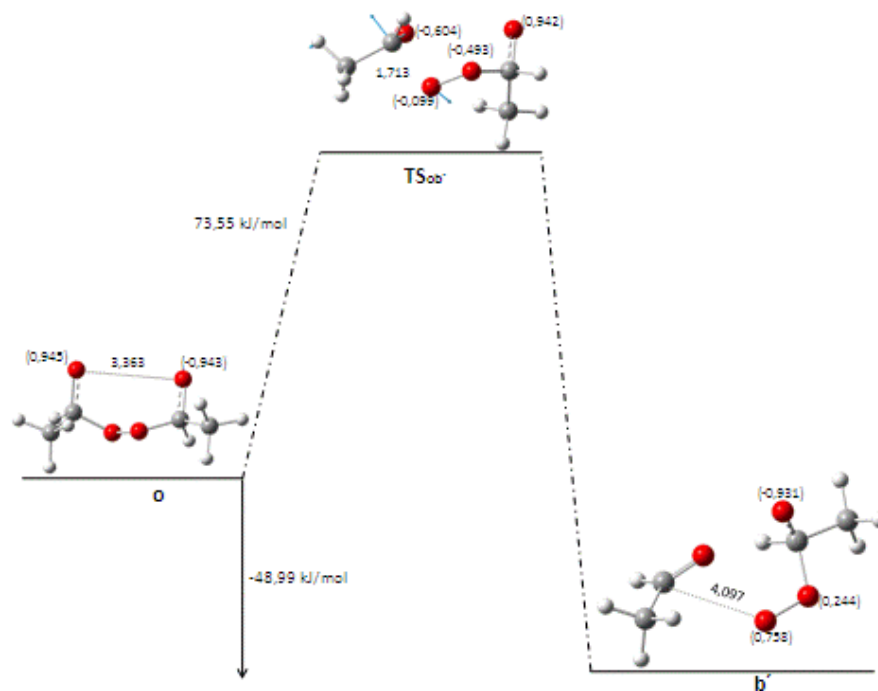


Figura 6.4.4.- Perfil de reacción de la **primera etapa** del mecanismo propuesto.

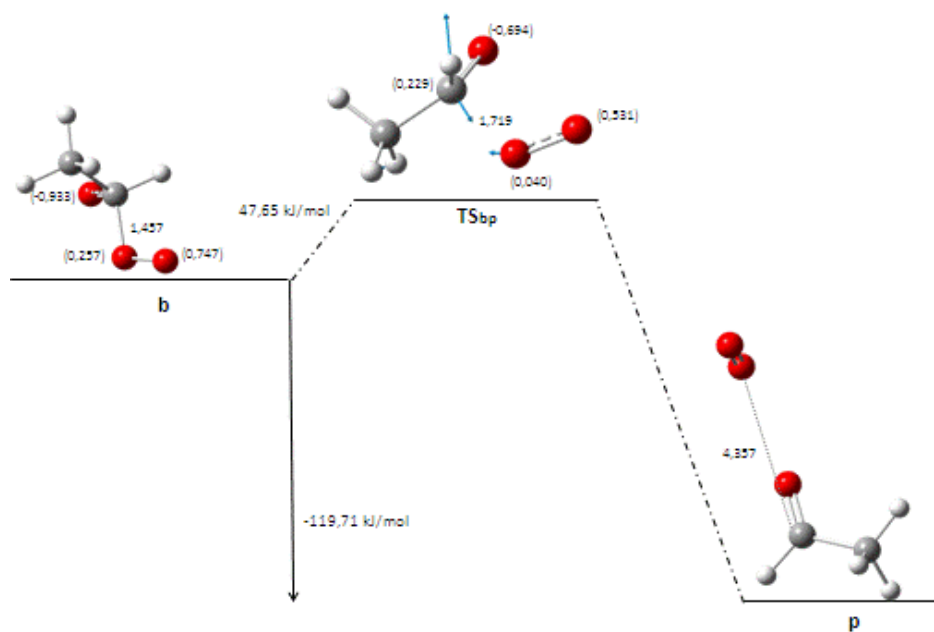


(i)

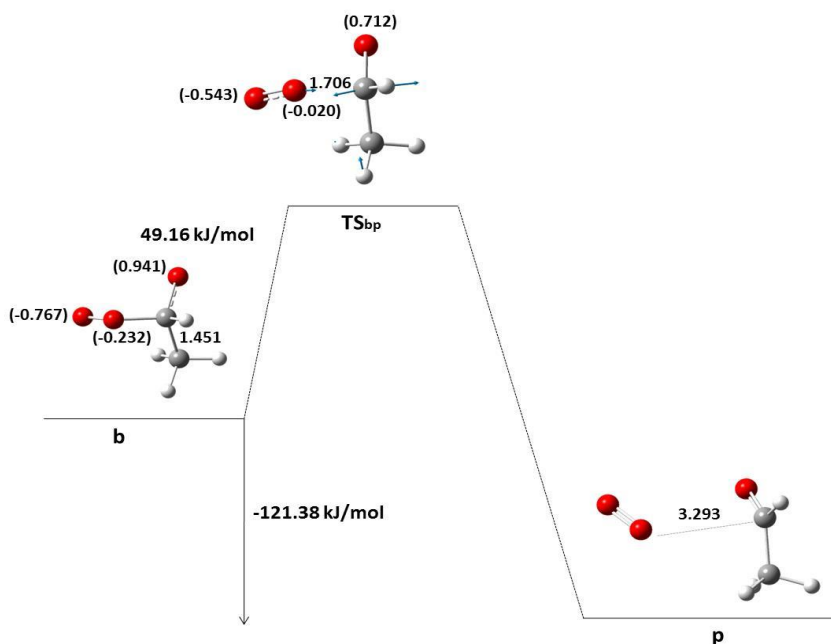


(ii)

Figura 6.4.5.- Perfil de reacción de la segunda etapa del mecanismo propuesto para el isómero axial-ecuatorial.



(i)



(ii)

Figura 6.4.6.- Perfil de reacción de la tercera etapa del mecanismo propuesto para el isómero axial-ecuatorial.

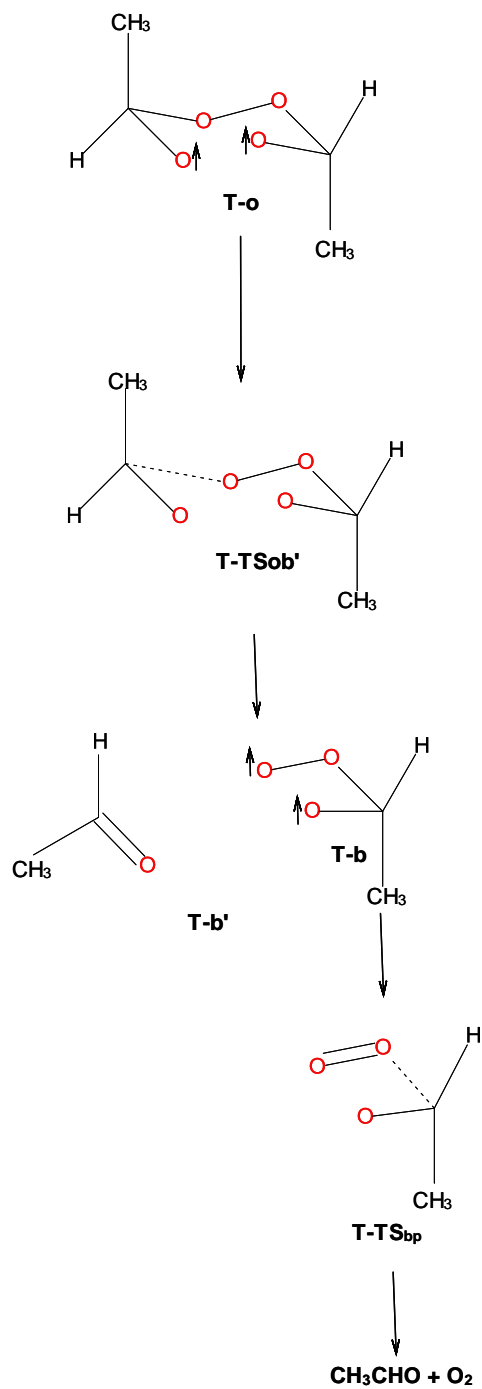
6.4.2- Puntos críticos sobre PES del estado triplete.

En la termólisis del DMT a través del estado triplete, se describe el mismo hipotético mecanismo de reacción para cada isómero que el del estado singulete, obteniéndose los mismos productos finales,

Tabla 6.4.2.- Datos de los puntos críticos del estado fundamental triplete PES' de la reacción de termólisis del DMT para los tres Isómeros. (*)

Estructura	E ^a	ZPE ^a	v ^b	(S ²)	ΔE ^c
(a) axial-axial					
o	-457,796124	0,126608		2,010	0,00
TS _{ob'}	-457,766597	0,124364	882	2,056	71,63
b'	-457,811180	0,123142		2,012	-48,62
b	-304,018710	0,065060		2,000	0,00
TS _{bp}	-304,003560	0,062420	3784	2,000	32,84
p	-304,080580	0,061740		2,000	-171,17
(b) ecuatorial-ecuatorial					
o	-457,799439	0,126395		2,000	0,00
TS _{ob'}	-457,769292	0,124079	873	2,000	73,05
b'	-457,812613	0,123181		2,000	-43,01
b	-304,019870	0,064860		2,000	0,00
TS _{bp}	-304,004330	0,061910	3503	2,000	33,05
p	-304,080670	0,061720		2,000	-167,86
(c) axial-ecuatorial,(i) (cuando se escinde el enlace C-O con el CH ₃ axial)					
o	-457,797763	0,126537		2,000	0,00
TS _{ob'}	-457,767649	0,124211	863	2,000	72,97
b'	-457,810022	0,123276		2,000	-40,75
b	-304,019870	0,064860		2,000	0,00
TS _{bp}	-304,004330	0,061910	3503	2,000	33,05
p	-304,080670	0,061720		2,000	-167,86
(d) axial - ecuatorial,(ii) (cuando se escinde el enlace C-O con el CH ₃ ecuat.)					
o	-457,797763	0,126538		2,000	0,00
TS _{ob'}	-457,767643	0,124189	866	2,000	72,93
b'	-457,899882	0,123145		2,000	-41,00
b	-304,018710	0,065060		2,000	0,00
TS _{bp}	-304,003560	0,062420	3784	2,000	32,84
p	-304,080580	0,061740		2,000	-171,17

a) ISÓMEROS AXIAL –AXIAL(T) Y ECUATORIAL-ECUATORIAL (T)

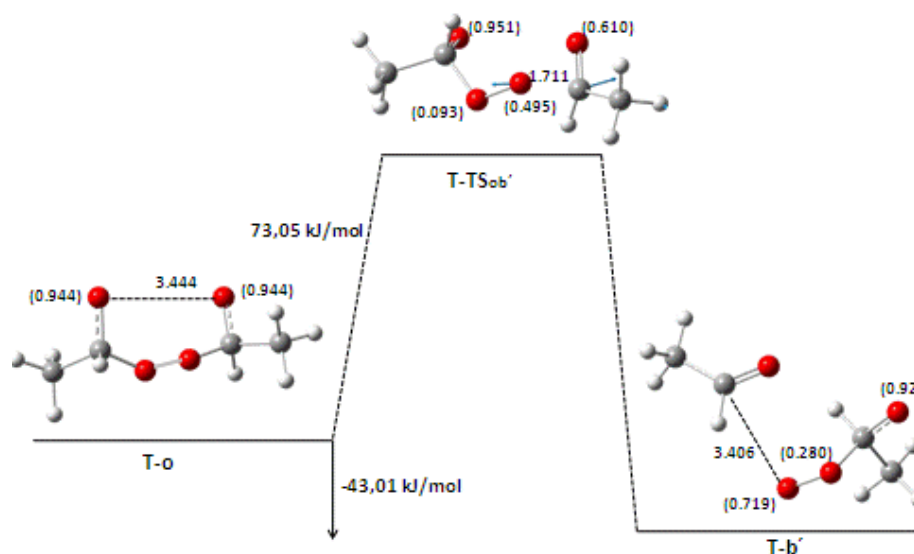


Esquema 6.4.3.- Termólisis del DMT a través del estado triplete, isómero Axial –Axial. (T)
(mismo mecanismo de reacción para el isómero Ecuatorial-Ecuatorial).

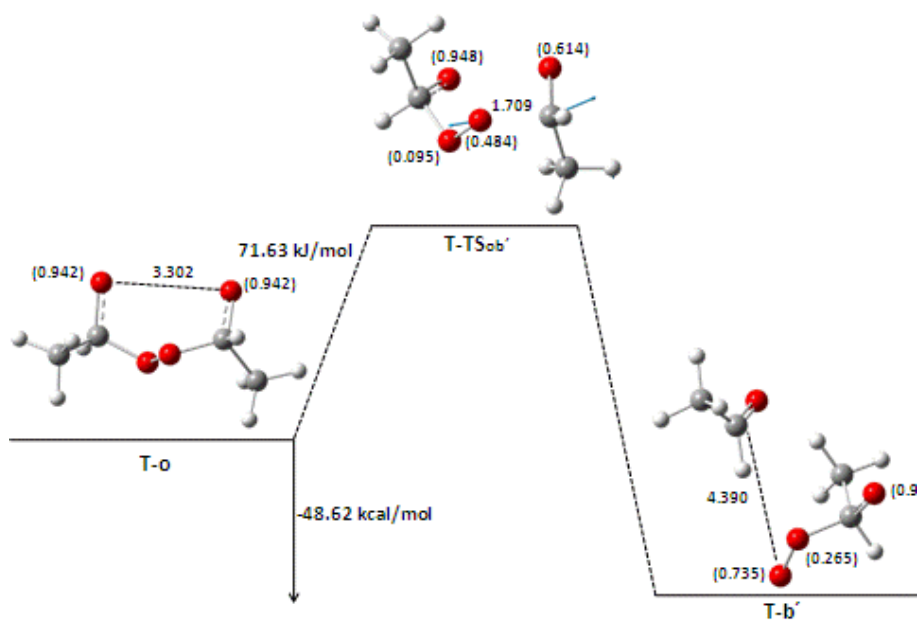
El mecanismo de reacción se inicia con el birradical, **o**, esta estructura presenta una distancia $O\uparrow \cdots \uparrow O$ de 3,30 Å (axial-axial) y de 3,44 Å (ecuatorial-euatorial). Se considera que tienen conformaciones *gauche* y *anti* de los dos enlaces C-O, de acuerdo con el resto de los tetroxanos. Las densidades de spin cercanas a ± 1 , confirman el carácter birradical de estructura abierta. (Figura 6.4.7)

La estructura birradical **o**, en un primer paso, uno de los enlace C-O se escinde para dar una molécula de acetaldehído y una de peroxiacetaldehído, **b'**. Este producto es exotérmico por 48,62 kJ mol⁻¹ (axial-axial) y 43,01kJ mol⁻¹ (ecuatorial-euatorial) con respecto al paso previo del mecanismo de reacción. Se genera en ambos isómeros vía **TS_{ob'}**, con una energía de activación de 71,63 kJ mol⁻¹ (axial-axial) y de 73,05 kJ mol⁻¹ (ecuatorial-euatorial). (Tabla 6.4.2, Figura 6.4.7)

El peroxiacetaldehído, **b**, en la segunda etapa del mecanismo de reacción, escinde el enlace C-O, para formaracetaldehído y oxígeno, como producto final de la reacción **p**, con una liberación de 171,17kJ mol⁻¹ (axial-axial) y 167,86kJ mol⁻¹ (ecuatorial-euatorial) a través de un **TS_{bp}**, con una energía de activación de 32,84 kJ mol⁻¹(axial-axial) y de 33,05 kJ mol⁻¹ (ecuatorial-euatorial). (Tabla 6.4.2 y Figura 6.4.8).

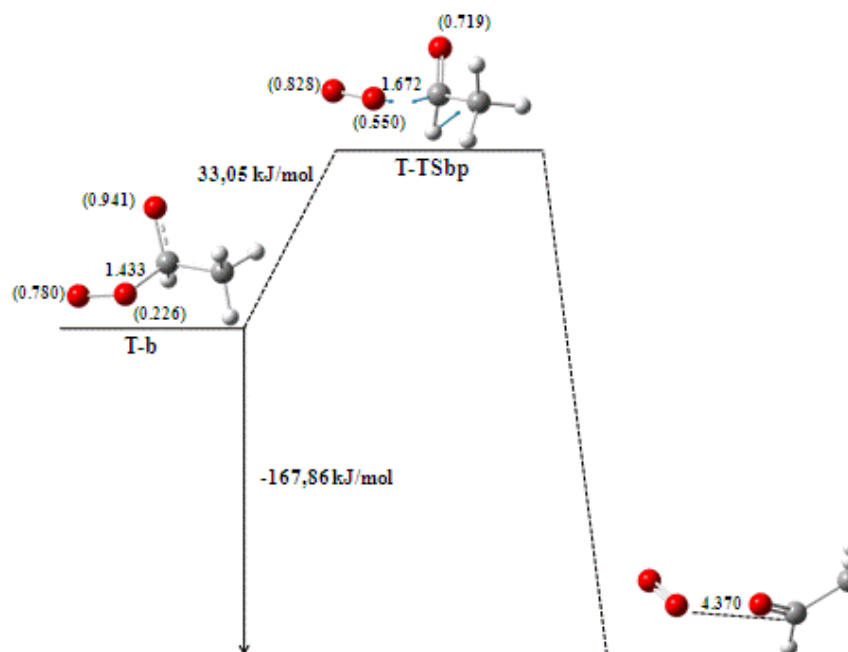


(a) Isómero ecuatorial-euatorial

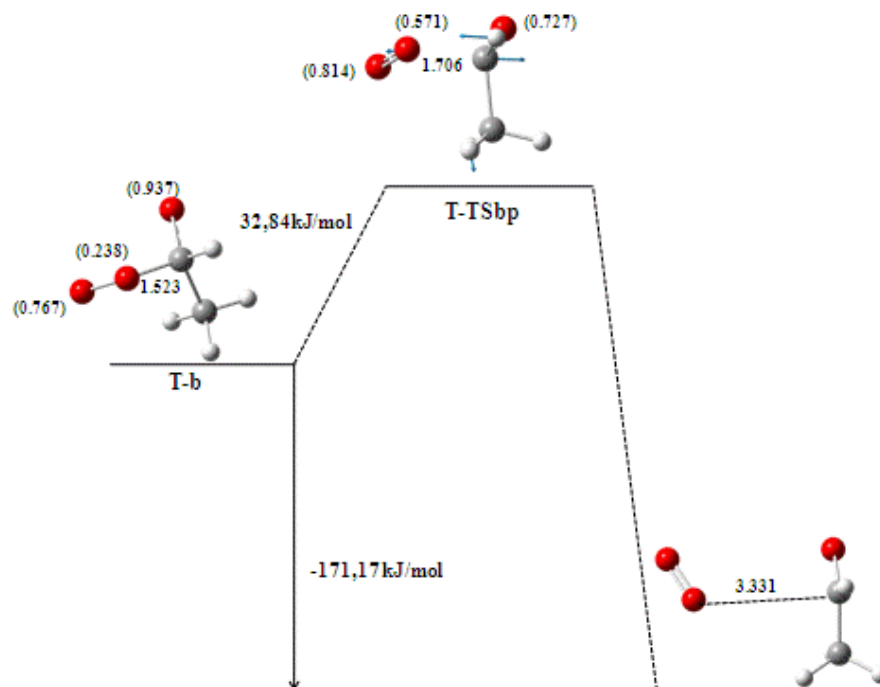


(b) Isómero axial-axial

Figura 6.4.7.- Perfil de reacción de la primera etapa del mecanismo de reacción para cada isómero. (T)



(a) Isómero ecuatorial-ecuatorial



(b) Isómero axial-axial

Figura 6.4.8.- Perfil de reacción de segunda etapa del mecanismo de reacción para cada isómero. (T)

b) ISOMERO AXIAL-ECUATORIAL (T)

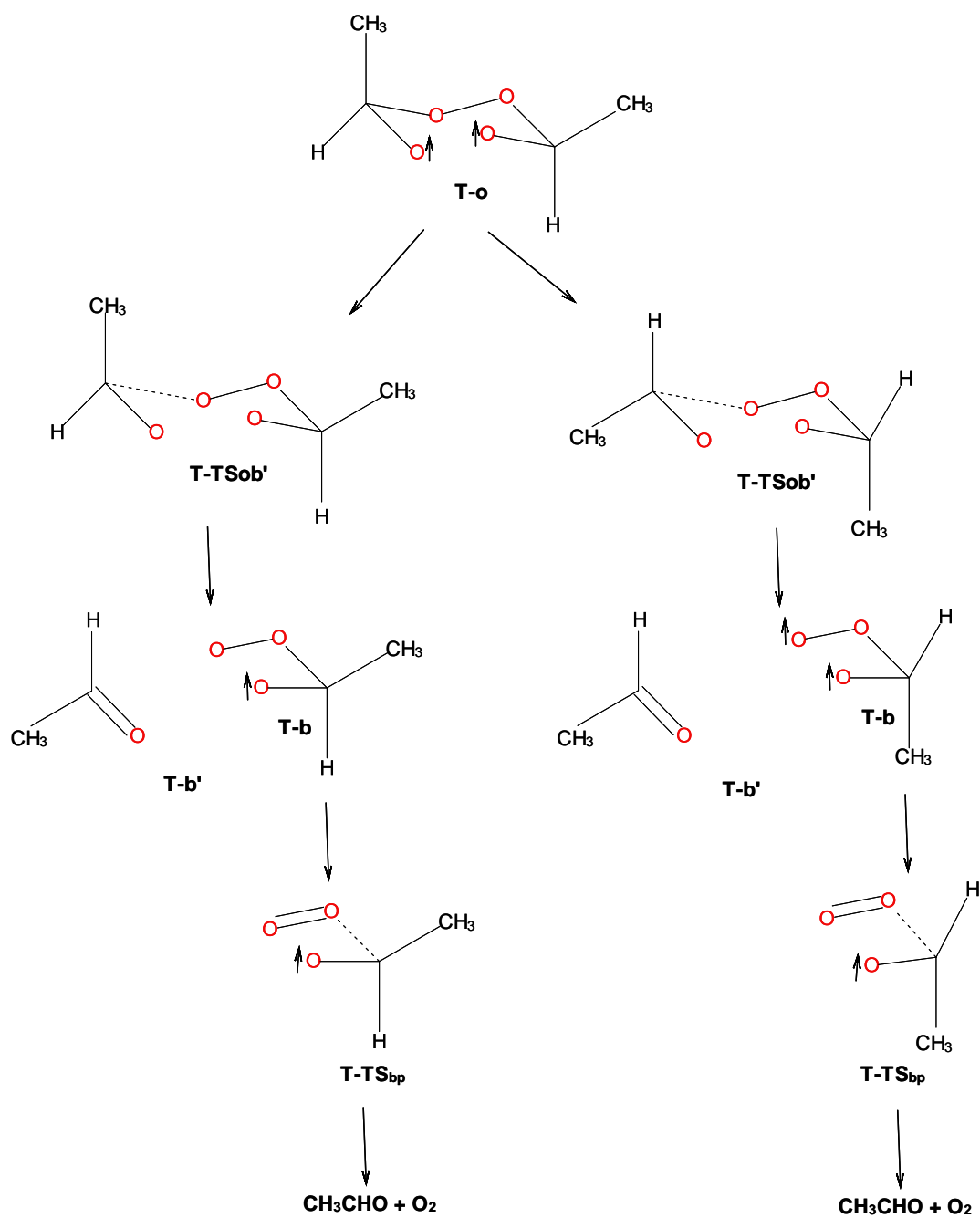
El mecanismo de reacción se inicia con el birradical, **o**, que presenta una distancia $O\uparrow \cdots \uparrow O$ de 3,37 Å. Se considera que tienen conformaciones *gauche* y *anti* de los dos enlaces C-O, de acuerdo con el resto de los tetroxanos. Las densidades de spin cercanas a ± 1 , confirman el carácter birradical de estructura abierta. (Figura 6.4.9)

El birradical **o** puede seguir dos caminos alternativos dependiendo de cuál sea el enlace C-O que se escinda en primer lugar, si es el que está cercano al metilo axial o cercano al ecuatorial. Se analizaron ambas posibilidades y se obtuvieron idénticos perfiles de reacción para las siguientes etapas del mecanismo propuesto.

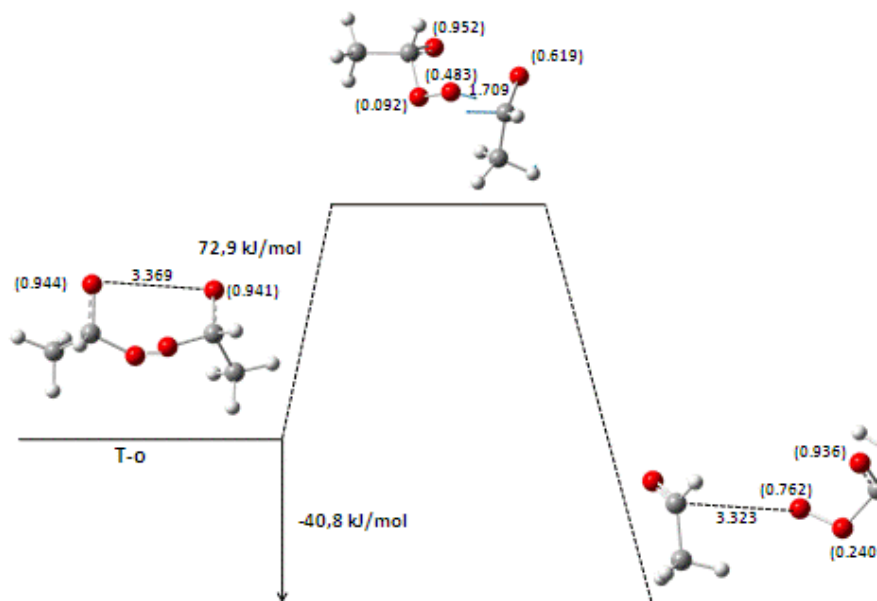
La estructura birradical **o**, en un primer paso, cuando se escinde el enlace C-O adyacente al metilo en posición axial, (i) da una molécula de acetaldehído y una de peroxiacetaldehído, **b'**. Este producto es exotérmico por $40,75 \text{ kJ mol}^{-1}$ con respecto al paso previo.. Se genera vía un **TS_{ob'}**, con una energía de activación de $72,93 \text{ kJ mol}^{-1}$

El peroxiacetaldehído, **b**, en la segunda etapa del mecanismo de reacción, escinde el enlace C-O, para formar acetaldehído y oxígeno, como producto final de la reacción, **p**, con una

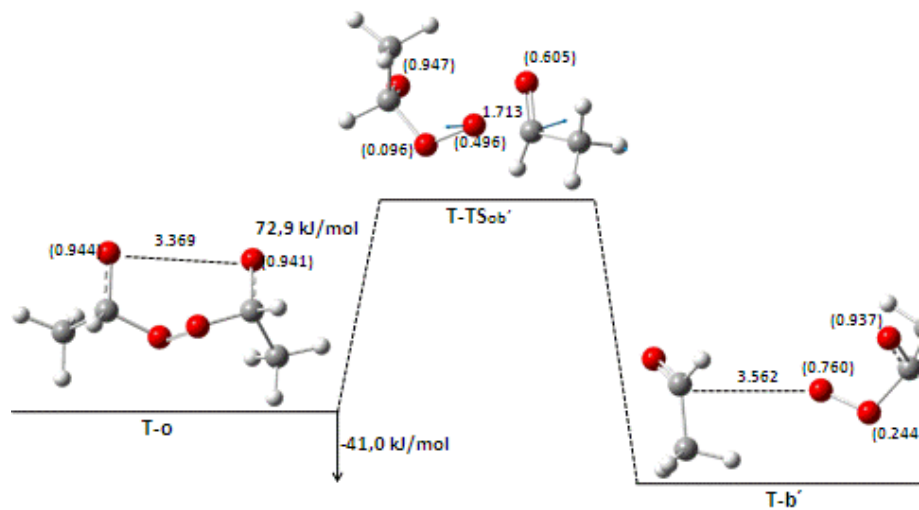
liberación de $167,86 \text{ kJ mol}^{-1}$ a través de un TS_{bp} , con una energía de activación de $33,05 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Tabla 6.4.2, Figuras 6.4.9y 6.4.10, Esquema 6.4.4)



Esquema 6.4.4- Termólisis del DMT a través del estado triplete, isómero Axial – Ecuatorial

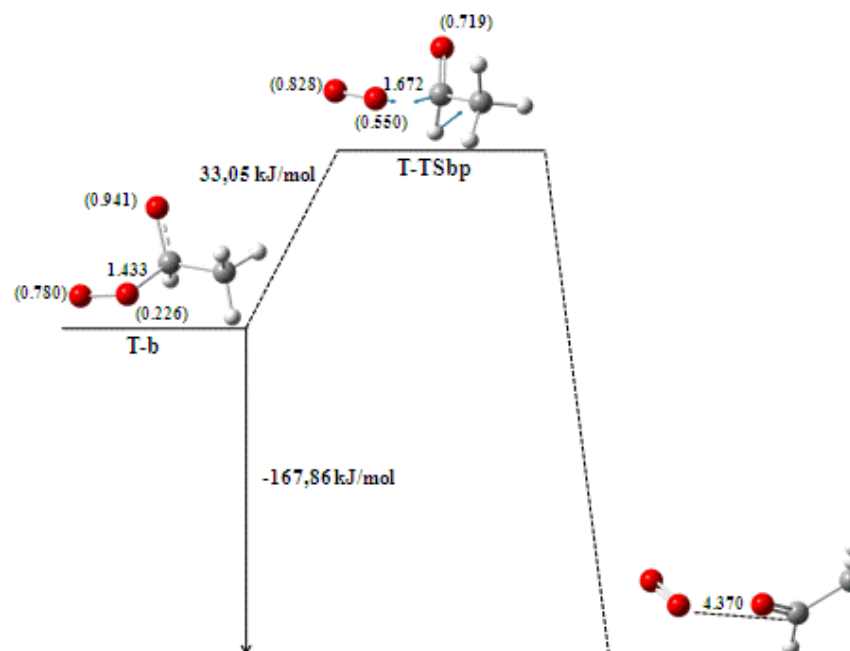


(i)

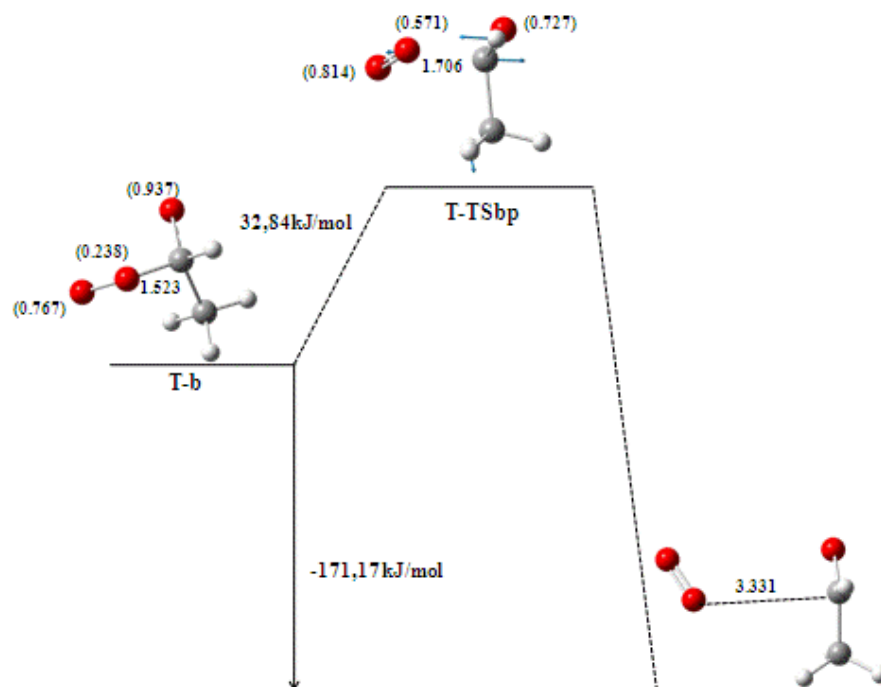


(ii)

Figura 6.4.9.- Perfil de reacción de primera etapa del mecanismo de reacción isómero axial-ecuatorial- (T)



(i)



(ii)

Figura 6.4.10.- Perfil de reacción de segunda etapa del mecanismo de reacción isómero axial-ecuatorial- (T)

Cuando se escinde el enlace CO adyacente al metilo en posición ecuatorial, (ii) da una molécula de acetaldehído y una de peroxiacetaldehído, **b'**. Este producto es exotérmico por 41,00 kJ mol⁻¹ con respecto al paso previo del mecanismo de reacción. Se genera vía un **TS_{ob}**, con una energía de activación de 72,93 kJ mol⁻¹ (Figura 6.4.9)

El peroxiacetaldehído, **b**, en la segunda etapa del mecanismo de reacción, escinde el enlace C-O, para formar acetaldehído y oxígeno, como producto final de la reacción, **p**, con una liberación de 171,17 kJ mol⁻¹ a través de un **TS_{bp}**, con una energía de activación de 32,84 kJ mol⁻¹ (Tabla 6.4.2 y Figura 6.4.10).

Análisis global de los mecanismos propuestos

Si analizamos ambos estados de multiplicidad, se observa que el complejo **b'(T)** es similar a la estructura equivalente en el estado singulete **b'(S)** para todos los isómeros.

A través del triplete la reacción es siempre exotérmica en 48,62 kJ mol⁻¹ (axial-axial), 43,01 kJ mol⁻¹ (ecuatorial-ecuatorial) y 40,75 kJ mol⁻¹ y 41,00 kJ mol⁻¹ (axial-ecuatorial).

Mientras tanto, a lo largo del singulete, los puntos críticos equivalentes dan reacciones exotérmicas, de 6,18 kJ mol⁻¹ (axial-axial) y 13,79 kJ mol⁻¹ (ecuatorial-ecuatorial), y endotérmicas para ambas posibilidades del isómero axial-ecuatorial (6,98 kJ mol⁻¹ y 1,13 kJ mol⁻¹)

Las estructuras del birradical, **o**, son también similares en todos los casos. Si la reacción se produce con **o(S)** cruzando al **o(T)** (dado que existe acoplamiento de spin-órbita entre ambas superficies de 74,6 cm⁻¹), es en esta estructura, donde se produce el cruce de superficie.

A partir del **TS_{bp(T)}**, la reacción va al producto, **p**, que resulta ser -167,86 kJ mol⁻¹ (ecuatorial-ecuatorial y una de las posibilidades del axial –ecuatorial) y -171,17 kJ mol⁻¹ (axial-axial y otra de las posibilidades del axial –ecuatorial) más estable que **b**, con un oxígeno triplete y un acetaldehído, que es 49,91 kJ mol⁻¹ más estable que las mismas estructuras en la superficie de energía potencial del singulete, debido a la mayor estabilidad de la molécula de oxígeno triplete.

Si bien el mecanismo de reacción es exotérmico para ambos estados de multiplicidad, en el estado singulete da un balance de energías entre -63 y -86 kJ mol⁻¹, menor que el estado triplete con valores entre -210 y -220 kJ mol⁻¹.

6.5.- DATOS COMPARATIVOS DE LAS ENERGIAS RELATIVAS DE LOS PEROXIDOS ESTUDIADOS

Tabla 6.5.1.- Datos del estado **singlete** para las reacciones de termólisis de TETROXANO (Trabajo Publicado), MT y DMT, con cada uno de sus correspondientes isómeros.

Estruc.	ΔE^c tetrox	ΔE^c MT-eq	ΔE^c MT-ax	ΔE^c DMTeq-eq	ΔE^c DMTax-a	ΔE^c DMTax-eq	ΔE^c DMTax-eq
c	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
TS _{co}	67,24	71,51	68,78	75,95	70,30	75,98	68,71
o	36,86	47,90	39,04	58,52	41,34	50,08	39,00
TS _{ob}	125,02 (88,11)	134,68 (86,73)	125,85 (86,86) ^d	132,25 (73,73)	113,6 ^c (72,27)	122,42 (72,23) ⁱ	123,56 (73,48) ^d
(b')	17,82 (-17,08) ⁱ	29,67 (-18,24) ⁱ	20,04 (-18,99) ⁱ	-13,79 (-72,31) ⁱ	-6,18 (-47,52)	6,98 (-43,10)	1,13 (-37,87) ^d
b	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
TS _{bp}	58,08	47,65	49,11	47,65	49,11	47,65	49,11
p	23,81	-119,7 ^c	-121,38	-119,7 ^c	-121,3	-119,7 ^c	-121,38

^c Energías relativas en kJ mol^{-1}

^d Energía relativa en kJ mol^{-1} con respecto al punto crítico "o".

Si analizamos los datos obtenidos, la etapa determinante de la velocidad de la reacción es la formación del TS_{ob} ya que muestra el mayor valor de energía de Activación. A medida que se agregan sustituyentes, esta va disminuyendo y se va acercando al valor energético de la formación del primer birradical, el TS_{co}, con lo cual al agregar más sustituyentes o sustituyentes más voluminosos podría transformarse la primera etapa la determinante de la velocidad de la reacción.

Podemos también visualizar que las reacciones se vuelve exotérmica al añadir el primer sustituyente al anillo peroxidico. La reacción típica de diperoxidos cíclicos, a través del estado de singlete es exotérmica.

En el tetroxano la energía total de la reacción es de $78,49 \text{ kJ mol}^{-1}$, en metiltetroxano es de $-42,14 \text{ kJ mol}^{-1}$ (ecuatorial) y $-62,30 \text{ kJ mol}^{-1}$ (axial) y en el dimiltetroxano es de $-74,98 \text{ kJ mol}^{-1}$ (ecuatorial- ecuatorial), $-86,22 \text{ kJ mol}^{-1}$ (axial-axial), $-62,65 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $-81,25 \text{ kJ mol}^{-1}$ (axial-ecuatorial, ambas posibilidades).

Tabla 6.5.2.- Datos del estado triplete para las reacciones de termólisis del TETROXANO (Trabajo Publicado), MT y DMT, con cada uno de sus correspondientes isómeros.

Est.	ΔE^c tetrox	ΔE^c MT-eq	ΔE^c MT-ax	ΔE^c DMTeq-eq	ΔE^c DMTax-ax	ΔE^c DMTax-eq	ΔE^c DMTeq-ax
o	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
TS _{ot}	107,95	71,76	73,93	73,05	71,63	72,97	72,,93
b'	-20,12	-20,88	-23,01	-43,01	-48,62	-40,75	-41,00
b	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
TS _b	40,29	33,05	32,84	33,05	32,84	33,05	32,84
p	-151,96	-167,86	-171,17	-167,86	-171,17	-167,86	-171,17

^c Energías relativas en kJ mol^{-1} , $\Delta E = E_{total}(c \text{ or } b) - E_{total}(i) + ZPE$ donde i, representa un punto crítico de la especie en la tabla

^d Energía relativa en kJ mol^{-1} con respecto al punto crítico "o".

A medida que aumenta el número de sustituyente, la energía de activación de la primera etapa varía muy poco. Las reacciones son siempre exotérmicas.

En el tetroxano la energía total de la reacción es de $-172,08 \text{ kJ mol}^{-1}$, en MT es de $-188,74 \text{ kJ mol}^{-1}$ (ecuatorial) y $-194,18 \text{ kJ mol}^{-1}$ (axial) y en el DMT es de $-210,87 \text{ kJ mol}^{-1}$ (ecuatorial-euatorial), $-219,79 \text{ kJ mol}^{-1}$ (axial-axial), $-208,61 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $-212,17 \text{ kJ mol}^{-1}$ (axial-euatorial, ambas posibilidades). A medida que aumenta el número de sustituyente, el aumento de la energía total de la reacción es más relevante que en el estado singulete.

6.5.1.- INFLUENCIA DEL SUSTITUYENTE

- Singulete

En el estado fundamental singulete las energías de activación de la primera etapa de la reacción guardan una relación lineal con respecto al número de sustituyentes del anillo peroxídico, permitiendo predecir el comportamiento de este parámetro de activación al agregar más sustituyentes. (Figura 6.5.1)

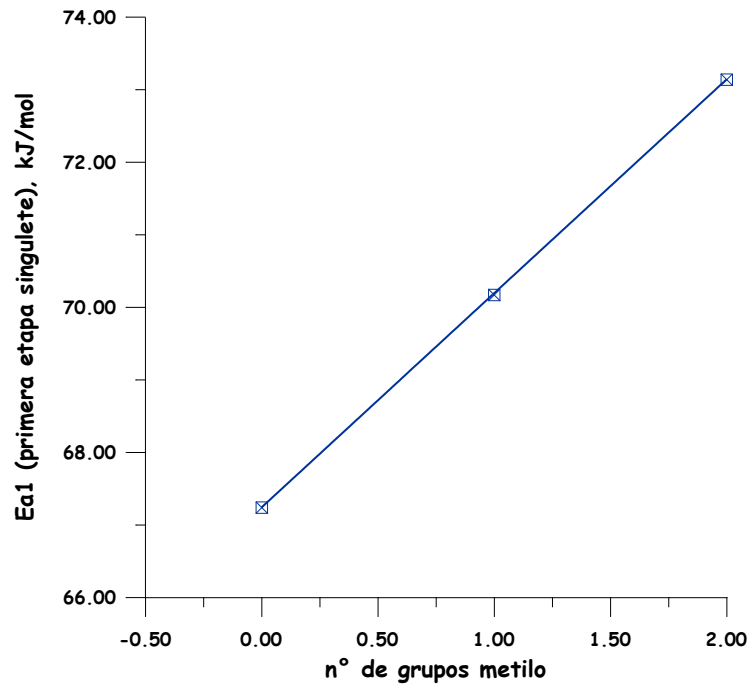


Figura 6.5.1.- Relación entre la energía de activación de la primera etapa(S) con respecto al número de grupos metilo.

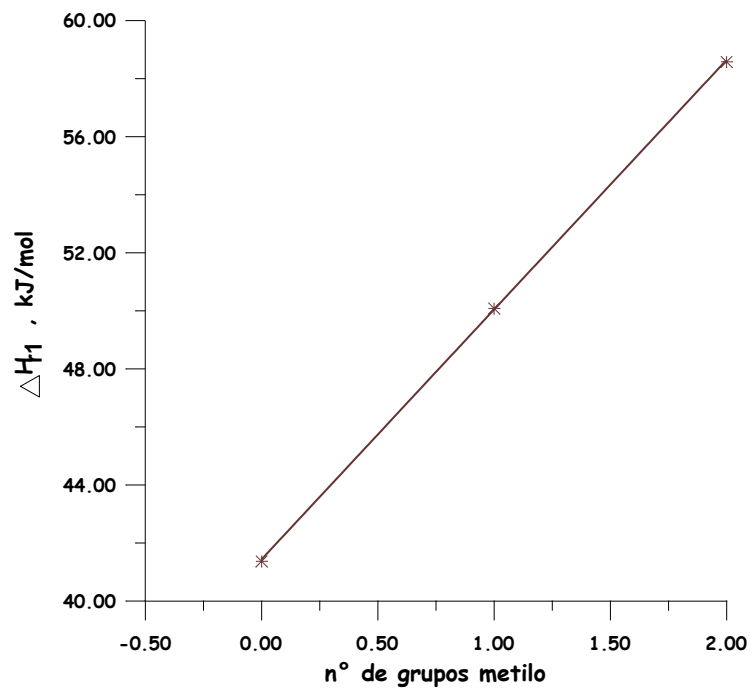


Figura 6.5.2.- Relación entre la entalpía de reacción de la primera etapa(S) con respecto al número de grupos metilo.

La entalpía de la reacción de esta primera etapa también guarda una relación lineal con respecto al número de sustituyentes del anillo peroxídico. (Figura 6.5.2)

Al haber relación lineal entre la energía de activación y la energía de la reacción con el número de sustituyentes, existe a su vez una relación lineal entre ambas, lo que nos permite visualizar como variaría una con respecto a la otra convirtiéndose, por lo tanto en otra relación predictiva. (Figura 6.5.3)

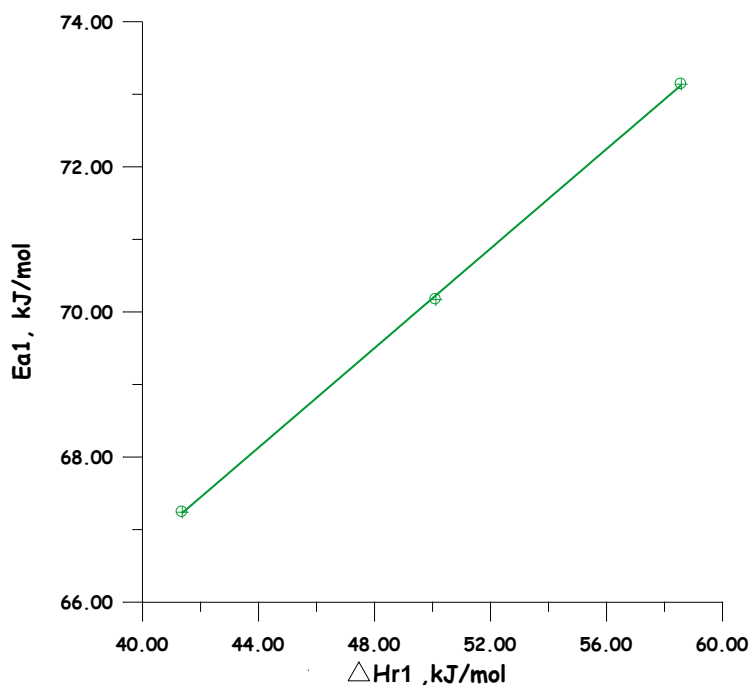


Figura 6.5.3.- Relación lineal entre las energías involucradas en la primera etapa del mecanismo de reacción del singulete.

En la segunda etapa de la reacción en el estado singulete, las energías de activación disminuyen con el agregado de sustituyentes, pero no guardan una relación lineal. (Figura 6.5.4)

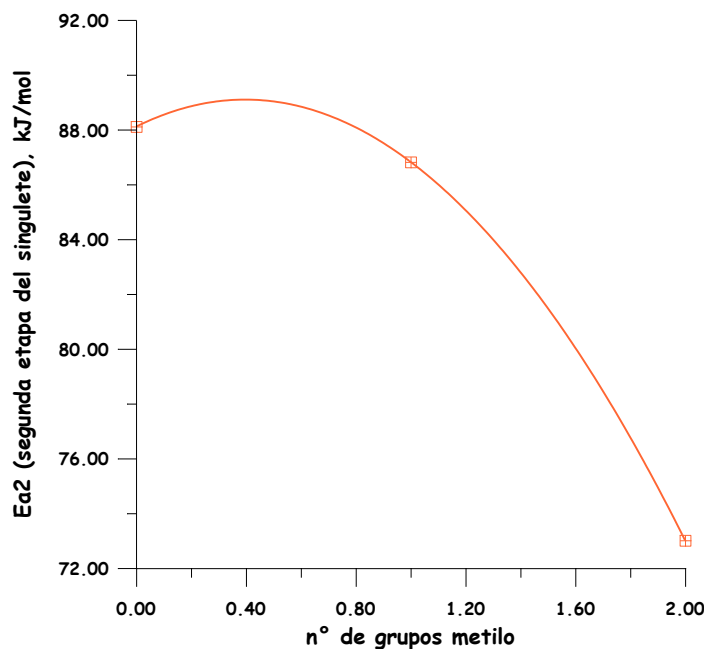


Figura 6.5.4.- Relación entre la energía de activación de la segunda etapa(S) con respecto al número de grupos metilo.

El calor de la reacción con respecto al número de grupos metilos es lineal. (Figura 6.5.5)

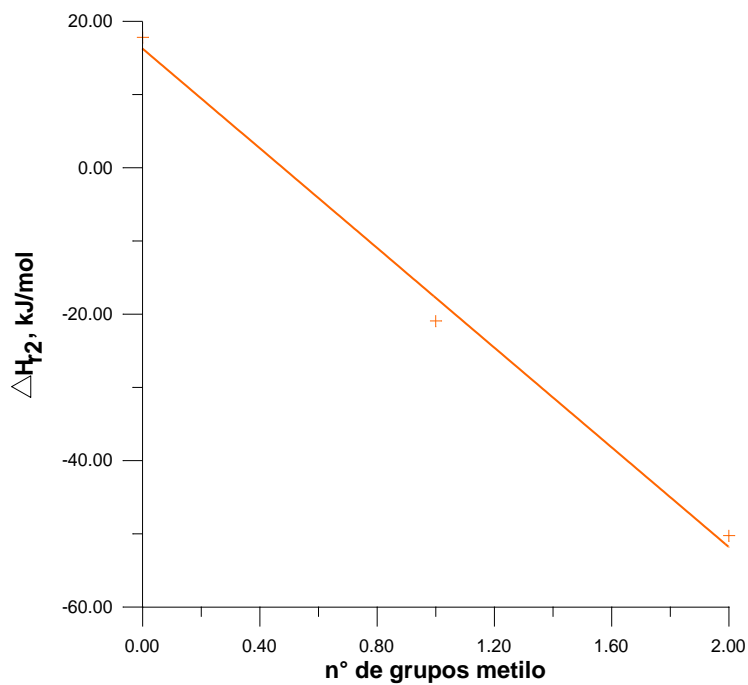


Figura 6.5.5.- Relación entre la entalpía de reacción de la segunda etapa (S) con respecto al número de grupos metilo.

En esta segunda etapa del singulete, la relación entre la energía de activación y el calor de reacción también es lineal, por lo tanto si se determina uno de los calores se puede predecir el otro. (Figura 6.5.6)

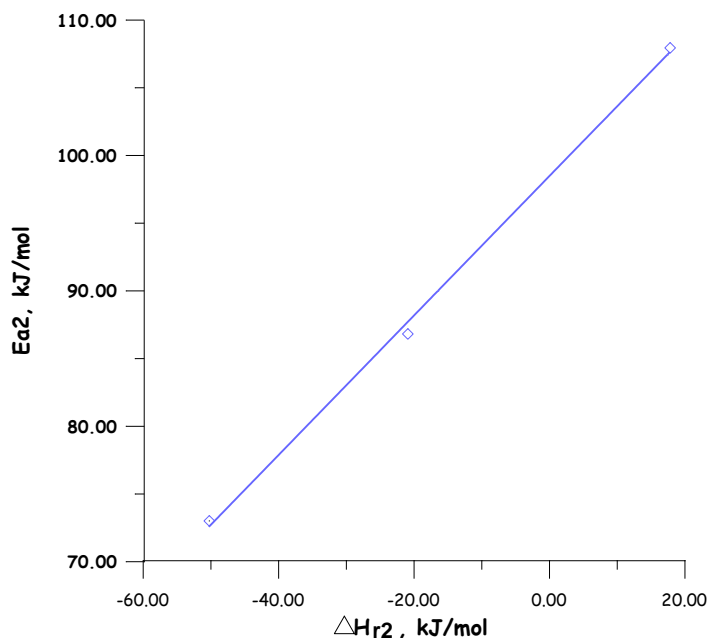


Figura 6.5.6.- Relación lineal entre las energías involucradas en la segunda etapa del mecanismo de reacción del singulete.

- Triplete

En la primera etapa de la reacción en el estado triplete (que es similar a la segunda etapa del singulete) la energía de activación disminuye drásticamente al agregar el primer sustituyente y con el agregado de un segundo metilo como sustituyente permanece prácticamente constante. Indicaría que el aumento del número de sustituyentes, no afecta la energía de activación. (Figura 6.5.7) Lo mismo ocurre con el calor de la reacción. (Figura 6.5.8) La relación entre ambas energías no es lineal, con lo que en el estado triplete no se puede predecir el comportamiento de las mismas con el número de sustituyentes. (Figura 6.5.9)

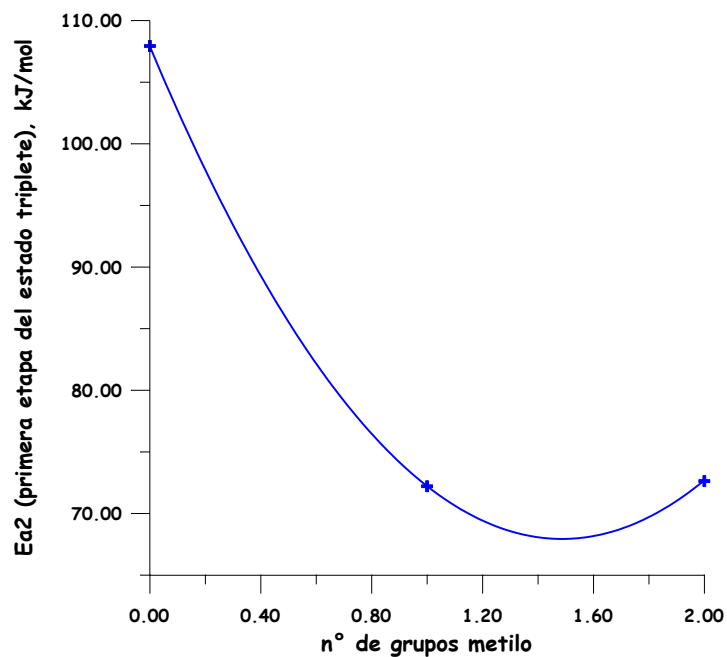


Figura 6.5.7.- Relación entre la energía de activación de la segunda etapa con respecto al número de grupos metilo en el estado triplete.

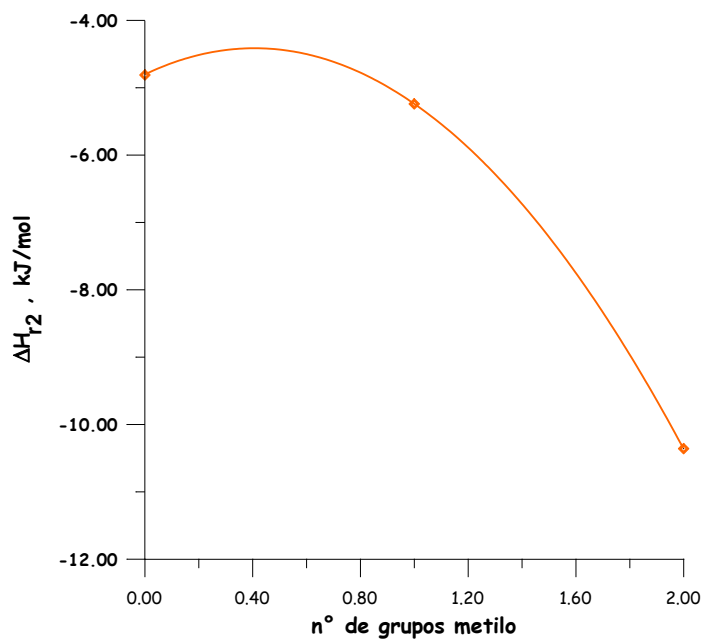


Figura 6.5.8.- Relación entre la entalpía de reacción de la segunda etapa con respecto al número de grupos metilo en el estado triplete.

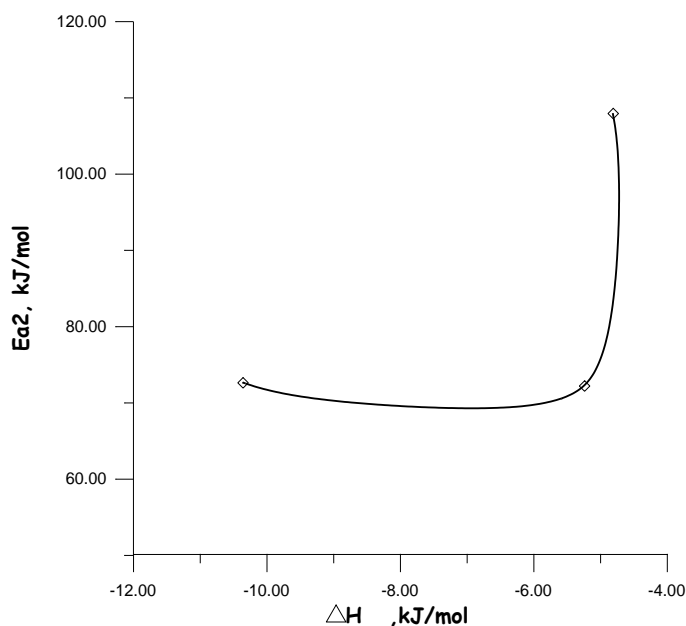


Figura 6.5.9.- Relación entre las energías involucradas en la segunda etapa del mecanismo de reacción del estado triplete.

6.5.2.- INFLUENCIA DE LA POSICIÓN DEL SUSTITUYENTE EN EL DMT

Para el DMT en el estado singulete la etapa determinante de la reacción es el segundo paso. Según la posición del metilo con respecto al primer enlace C...O en escindir se muestran comportamientos diferentes. El intermediario TS que forma el acetaldehído en posición ecuatorial, presenta energías de activación más altas y los isómeros ae y ee gráficamente forman una línea recta ascendente. El intermediario TS que forma el acetaldehído en posición axial, presenta energías de activación más bajas y los isómeros ae y aa, guardan una relación lineal descendente. (Figura 6.5.10)

De acuerdo a los valores de energía de la reacción de esta etapa, si el producto birradical es ecuatorial, son más altas que cuando el producto birradical es axial. (Figura 6.5.11). Esto permite concluir que es más reactivo el isómero axial-axial.

En esta etapa el estado triplete se comporta de manera muy diferente, las energías de activación para los isómeros ae (con sus dos opciones) y ee, dan valores muy altos y similares, y se observa un cambio muy drástico en el isómero aa, con un valor más bajo. (Figura 6.5.12)

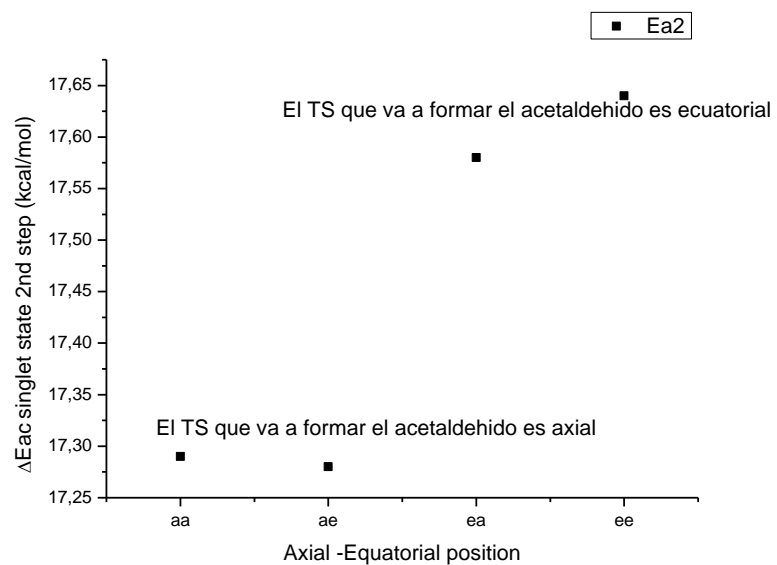


Figura 6.5.10.- Relación entre la posición del sustituyente y la energía de activación de la etapa determinante de la reacción. Singlete

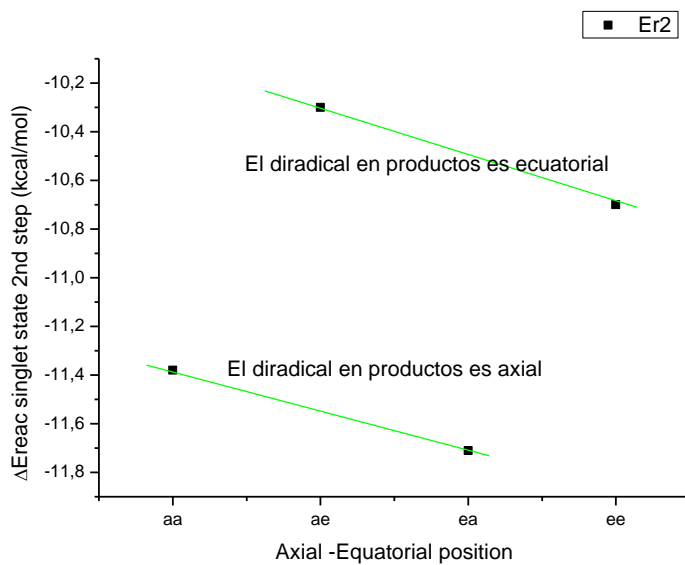


Figura 6.5.11.- Relación entre la posición del sustituyente en la formación el birradical y la energía de activación de la etapa determinante de la reacción. Singlete

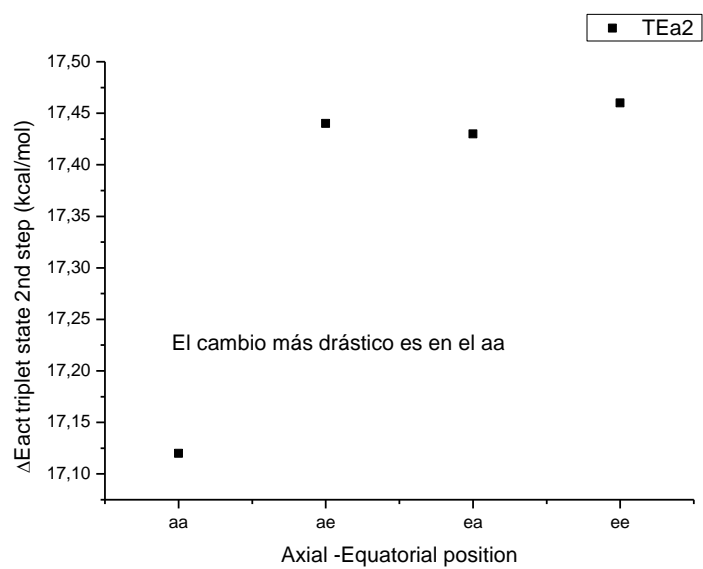
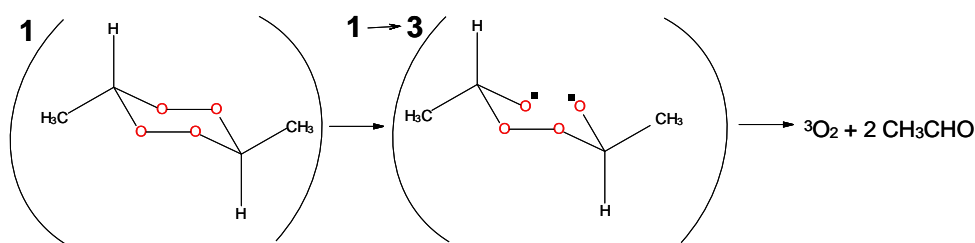


Figura 6.5.12.- Relación entre la posición del sustituyente y al energía de activación de la etapa determinante de la reacción. Triplete

CAPITULO 7

CONCLUSIONES ESTUDIO TEORICO

- ✓ La termólisis del MT y DMT pueden proceder por un mecanismo en etapas que involucra dos estados de multiplicidad singulete fundamental y primer estado triplete. Existe baja probabilidad de que ocurra un mecanismo concertado debido a su elevado valor de energía de activación.
- ✓ En el estado singulete, el carácter exotérmico de la reacción para ambos tetroxanos sustituidos está de acuerdo con la conocida reactividad de este tipo de compuestos.
- ✓ La etapa limitante de la velocidad de la reacción es la formación del producto intermedio, b', a través del $TS_{ob'}$.
- ✓ Ocurre un acoplamiento spin orbita entre los intermediarios o (S) y o (T) con valores similares para todos los isómeros de los tetroxanos estudiados. A partir de este punto crítico la reacción podría ir ya sea por el estado singulete fundamental o por el primer estado triplete.
- ✓ Las energías de activación del estado triplete son más bajas que las del estado singulete. Por lo tanto, el punto del cruce está en la primera estructura abierta, o, siguiendo la reacción por el Triplete, camino más bajo en energía.



- ✓ El aumento del número de sustituyentes es más relevante en el estado singulete. Los valores de energía de reacción sugieren que el derivado DMT es más reactivo que el MT y este último más aún que el TETROXANO sin sustituir.
- ✓ El mecanismo de reacción teórico, permite justificar el mecanismo en etapas propuesto en la parte experimental. Si bien en un primer momento, la etapa determinante de la reacción no es la ruptura del enlace O-O, se puede observar, que a medida que aumenta el número de sustituyentes, esta primera etapa empieza a ser relevante y podría convertirse en la determinante de la reacción.

CAPÍTULO 8

CONCLUSIONES GENERALES

- ✓ El comportamiento cinético del DFT en todos los solventes estudiados está de acuerdo con una ley cinética de primer orden hasta conversiones superiores al tiempo de vida media del peróxido
- ✓ Las variaciones observadas en las constantes de velocidad de las cinéticas en distintos solventes a la misma temperatura, evidencian un claro efecto del mismo sobre la reactividad del anillo del tetroxano.
- ✓ Existe una clara compensación de los parámetros de activación a través de los diferentes criterios analizados, presentando ΔG^\ddagger similares confirmando que se trata de una verdadera serie de reacciones. Se pudo determinar una posible relación isocinetica a través del criterio de Exner.
- ✓ Se confirma una mayor reactividad del DFT en solventes polares proticos, como son el isopropanol y el metilcellosolve. Probablemente relacionado con las diferentes interacciones tetroxano-solvente.
- ✓ Los productos identificados experimentalmente permiten postular para la descomposición térmica del DFT en solución, un mecanismo en etapas, iniciado por la ruptura homolítica del enlace O-O con la formación del correspondiente birradical intermediario.
- ✓ Al realizar cálculos a través de la química cuántica aplicando el funcional de la densidad para el estado singulete (S) y primer triplete (T) para el MT y DMT, se confirma el mecanismo en etapas para peróxidos cíclicos. Se descarta la probabilidad de un mecanismo concertado debido a su elevado valor de energía de activación.
- ✓ Se considera que el DFT con sus sustituyentes fenilos seguiría un comportamiento similar al del DMT, correlacionándose así con el mecanismo propuesto experimentalmente

CAPITULO 9

BIBLIOGRAFIA

9.1.- PRIMERA PARTE. ESTUDIO EXPERIMENTAL

- [1] Cañizo AI, Eyler GN, Morales G y Cerna JR. 2004. Diethyl ketone triperoxide: thermal decomposition reaction in chlorobenzene solution and its application as initiator of polymerization. *J. Phys. Org. Chem.* 17(1):215–220.
- [2] Barreto G P. Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, Buenos Aires, Argentina, 2008.
- [3] Jones CW. *The chemistry of peroxides*; Patai, S., Ed.; Wiley: New York 1983.
- [4] Pryor W A (Ed). *Free Radicals in Biology*, Vols I-VI, Academic Press, New York (1976-84).
- [5] Yagi K. (Ed), *Lipid Peroxides in Biology and Medicine*, Academic Press, New York (1982).
- [6] McBrien D C H, Slater TF. (Eds), *Free Radicals, Lipid Peroxidation and Cancer*, Academic Press, London (1982).
- [7] Halliwell B, Gutteridge JMC. *Free Radicals in Biology and Medicine*, Clarendon Press, Oxford (1984).
- [8] Sies H (Ed). *Oxidative Stress*, Academic Press, London (1985).
- [9] Sevanian A (Ed). *Lipid Peroxidation in Biology Systems*, American Oil Chemists' Society, Champaign, I. L. (1988).
- [10] Simic MG, Taylor KA, Ward JF, Von Sonntag C. (Eds). *Oxygen Radicals in Biology and Medicine*, Plenum Press, New York (1988).
- [11] Hayaishi O, Niki E, Kondo M, Yoshikawa T (Eds), *Medical Biochemical and Chemical Aspects of Free Radicals*, Elsevier, Amsterdam (1990).
- [12] Burton GW, Foster DO, Perly B, Slater TF, Smith I, Ingold CP, Philos KU. 1985. Biological antioxidants. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. B*, 311: 565-578.
- [13] Halliwell B. 1990. How to characterize a biological antioxidant. *Free Rad. Res. Commun.* 9: 1-32.
- [14] Niki E, Davies KJ. (Ed), *Oxidative Damage and Repair*, Pergamon Press, Oxford (1992).
- [15] Flohe L, Pryor WA. (Ed), *Free Radicals in Biology*, Vols V, Academic Press, New York (1982), pp 223-254.
- [16] Cointeaux L, Berreen JF, Peyrou V, Provot O, Ciceron L, Danis M, Robert A, Meunier B. y Mayrargue J. 2003. Synthesis and antimalarial activity of 2-methoxyprop-2-yl peroxides derivatives. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters.* 13: 75-77.

- [17] Efferth T. 2005. Mechanistic perspectives for 1,2,4-trioxanes in anti-cancer therapy. *Drug Resistance Updates*. 8(1-2): 85-97.
- [18] Borstnik C, Paik I, Shapiro TA y Posner GH. 2004. Antimalarial chemotherapeutic peroxides: artemisinin, yingzhaosu A and related compounds. *Int. J. Parasitol.* 32: 1661-1667.
- [19] Ploypradith, P. Development of artemisinin and its structurally simplified trioxane derivatives as antimalarial drugs. *Acta Trópica*. 89: 329-342.
- [20] Oxley J.C., Smith J. Chen H. 2002. Decomposition of Multi-Peroxidic Compound: Triacetone Triperoxides (TATP). *Propellants, Explosives and Pyrotechnics*. 27: 209-216.
- [21] Nesprias K, Cañizo A, Eyler NG y Mateo C. 2004. Oxidación de alcoholes utilizando peróxidos orgánicos cíclicos polifuncionales. *Afinidad*. 61(514): 471-475.
- [22] Mc. Cullough KJ, Morgan AR, Nonhebel DC, Pauson PL, White GJ. 1980. Ketones-derived Peroxides. Part. III. Decompositions of Cyclic Peroxides derived from Dialkyl Ketones. *J. Chem. Res. Synop.* M0601: 36-38,
- [23] Jorge NL, Leiva LCA, Romero JM, and Gómez Vara ME. 2002. Síntesis y Descomposición Térmica Del Diperoxido De Formaldehído. *Rev. Int. Inform. Tecnol.* 13(2): 23-26.
- [24] Jorge NL, Gómez Vara ME, Castro EA, Autino JC, and Cafferata LFR. 1999. Experimental and theoretical study of trans-3,6-diphenyl 1,2,4,5-tetroxane molecule. *J. Mol. Struct. (Theochem)*. 459: 29-35.
- [25] Jorge NL, Leiva LCA, Romero JM, Gómez-Vara ME, Hernández-Laguna A, and Cafferata LFR., <http://www1.unne.edu.ar/cyt/2002/cyt.htm>. e037.
- [26] Milas NA, Davis P, Nolan JT Jr. 1955. Organic Peroxides. XX. Peroxides from the Ozonization of Olefins in the Presence of Carbonium Ions. *J. Am. Chem. Soc.* 77: 2536-2541.
- [27] Bailey P. S. *Ozonation in Organic Chemistry*, Academic: New York, 1 1978; 2 1982.
- [28] Story PR, Denson DD, Bishop CE, Clark BC, Farine J C. 1968. A new general synthesis of macrocyclic compounds *J. Am. Chem. Soc.* 90(3): 817-818.
- [29] Jefford C. W., Boukouvalas J. 1988. "Efficient Preparation of 1,2,4,5-Tetroxanes from Bis(trimethylsilyl) Peroxide and Carbonyl Compounds. *Synthesis*. 391-393.
- [30] Jefford C. W., McGoran E. C., Boukouvalas J., Richardson G., Robinson B. L., Peters W. 1988. Synthesis of New 1,2,4-Trioxanes and their Antimalarial Activity. *Helvetica Chem. Acta*. 71: 1805-1812.
- [31] Groth P. 1967. Crystal Structure of 3,6-Spiro-dicyclohexylidene-1,2,4,5-tetraoxacyclohexane ("Dimeric Cyclohexanone Peroxide"). *Acta Chem. Scand.* 21: 2608-2630.
- [32] Groth P. Crystal Structure of 3,6-Spiro-dicycloheptylidene-1,2,4,5-tetra-oxyacyclohexane ("Dimeric Cycloheptanone Peroxide"). *Acta Chem. Scand.* 21: 2631-2641.

- [33] Groth P. 1967. Crystal Structure of 3,6-Spiro-dicyclooctylidene-1,2,4,5-tetraoxacyclohexane ("Dimeric Cyclooctanone Peroxide"). *Acta Chem. Scand.* 21: 2695-2710.
- [34] Groth P. 1967. Crystal Structure of 3,6-Diphenyl-1,2,4,5-tetraoxacyclohexane. *Acta Chem. Scand.* 21: 2711-2720.
- [35] Leiva LAC, Castellanos GB, Jorge NL, Cafferata LFR, Gómez Vara ME. 1998. Kinetics and mechanism of the thermal decomposition reaction of 3,3,6,6-tetramethyl-1,2,4,5-tetroxane in methanol solution. *Revista de la Sociedad Química de México.* 42(5): 223-227.
- [36] Leiva LCA, Jorge NL, Romero JM, Cafferata LFR, Gómez Vara ME, Castro EA. 2009. Decomposition of the acetone cyclic diperoxide in octanol solution. *The Journal of the Argentine Chemical Society.* 96(1-2): 110-122.
- [37] L Cafferata LFR, Jorge NL. 1999. Determinación directa de parámetros de activación de reacciones unimoleculares por cromatografía gaseosa. *Anales de la Asociación Química Argentina.* 87(1/2):37 - 42.
- [38] Reguera MB, Frette SG, Romero JM, Jorge NL, Castro EA. 2012. Synthesis and Thermal Decomposition Reaction of 3,6-Dibutanoic-1,2,4,5-Tetroxane in Solution. *BenSci.* 4(1): 1-4.
- [39] Walling C, Clark RT. 1974. Reactions of primary and secondary alkoxy radicals derived from hypochlorites. *J. Amer. Chem.Soc.* 96(14): 4530-4534.
- [40] Jorge NL, Leiva LAC, Romero JM, Gómez Vara ME. 2002. Síntesis Y Descomposición Térmica Del Diperoxido De Formaldehído. *Rev. Int. Inf. Tec. (CIT).* 13(2): 23-26.
- [41] Glasstone, S., Laidler, K. J. y Eyring, H., en "The Theory of Rates Processes", McGraw Hill, New York, 40, 1941.
- [42] Lin, SH, Li KP., Eyring H. en "Theory of Reaction Rates in Condensed Phases", en H. Heyring, New York, San Francisco, London, Vol VII, 1975.
- [43] Dimroth K; Reichardt C; Siepmann T; Bohlmann F. 1963. Über pyridinium-n-phenol-betaine und ihre verwendung zur charakterisierung der polarität von Lösungsmitteln. *Liebigs Ann. Chem.* 661: 1-37.
- [44] Dimroth K, Reichardt C, Siepmann T, Bohlmann F, 1969. Erweiterung der Lösungsmittelpolaritätsskala durch Verwendung Alkyl-substituierter Pyridinium-N-phenol-betaine. *Liebigs Ann. Chem.* 727: 93-105.
- [45] Reichardt C. En *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2^o ed. (Suiza), Cambridge; New York, NY: VCH, 1988, cap. 7, p. 359.
- [46] Reichardt C. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, Third Edition. Christian Reichardt. Copyright. 2003 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

- [47] Leffler JE. 1955. The Enthalpy Entropy Relationship and its implications for Organic Chemistry. *J. Org. Chem.* 20: 1202-1231.
- [48] Leffler JE. 1966. The Interpretation of Enthalpy and Entropy Data. *J. Org. Chem.* 31: 533-537.
- [49] Exner O. 1990. Physicochemical Predictions of linear free- energies relationship. *Prog. Phys. Org. Chem.* 18: 129-162.
- [50] Exner O. 1997. How to get wrong results from good experimental data: a survey of incorrect applications of regression. *J. Phys. Org. Chem.* 10: 797-813.
- [51] Huyberechts S, Halleux A, Kruys P. 1955. Une application de calcul statistique à la cinétique chimique. *Bull. Soc. Chim. Belg.* 64: 203-209.
- [52] Schaleger LL, Long FA. 1963. Entropies of Activation and Mechanisms of Reactions in Solution. *Adv. Phys. Org. Chem.* 1: 1-33.
- [53] Cafferata LFR, Eyler NG, Svartman EL, Cañizo AI, Alvarez EE. 1991. Solvent effects in the thermal decomposition reactions of cyclic ketone diperoxidos. *J. Org. Chem.* 56: 411-414.
- [54] Exner O. 1964. Concerning the Isokinetic Relationship. *Nature*, 201: 488-490.
- [55] Connors KA. *Chemical Kinetics: the study reactions rate in solution*, Ed. BCH, Cap. 7, p 368, (1990).

9.2. - SEGUNDA PARTE. ESTUDIO TEORICO

- [1]. Eyring H, Polanyi M. 1931. On Simple Gas Reactions. *Z. phys. Chem.* B12: 279-285.
- [2]. Born M, Oppenheimer JR. 1927. On The Quantum Theory of Molecules, *Ann. Phys.* 84: 457-468.
- [3]. Del Re G, Barone V, Lelj F. 1984. The mechanisms of elementary physicochemical processes: An introductory report. *Int. J. Quantum Chem.*, 26(5): 563 - 591.
- [4]. Woolley RG. 1978. Must a Molecule Have a Shape?. *J. Am. Chem. Soc.* 100: 1073-1078.
- [5] Morokuma K, Kato S. *Potential Energy Surfaces and Dinamycs Calculations*, D. G. Truhlar (de), Plenum, New York, 243, 1981.
- [6] Fletcher R. *Practical Methods of Optimization*, 1, Wiley, Chichester, 1981.
- [7] Deslongchamps P. *Stereoelectronic Effects In Organic Chemistry*, Pergamon Press, London, 1983.
- [8] Binkley JS, Frisch MJ, Raghavachari, K D, DeFrees J, Schlegel HB, Whiteside RA, Fluder EM, Seeger R, Pople JA, *GAUSSIAN 82*, Carnegie Mellon University, Pittsburgh, PA, 1982.
- [9] Thatcher GRJ. *The Anomeric Effect and Associated Stereoelectronic Effects*, ACS Symposium Series 539, American Chemical Society, Washington, D. C., 1993.

- [10] Boyden CG. 1970. The Convergence of a Class of Double-rank Minimization Algorithms: 2. The New Algorithm. *J. Inst. Math. Its Appl.* 6: 222-231.
- [11] Fletcher R, Powell MJ. 1963. A Rapidly Convergent Descend Method for Minimization, *Comp. J.* 6: 166-168.
- [12] Goldfarb D. 1970. A Family of Variable Metric Methods Derived by Variational means, *Math. Comp.* 24: 23-26.
- [13] Shanno DF. 1980. On Variable Metric Methods For Sparce Hessians, *Math. Comp.* 34(150): 499-514.
- [14] Anderson JE, Bloodwort AJ, Shah A. 1993. Chair–chair interconversion in some highly substituted 1,2,4-trioxanes and 1,3-dioxanes. A dynamic NMR study of a striking effect of skeletal substitution. *J. Chem. Soc., Perkin Trans., 2.* 1927-1929.
- [15] Ingold CK. *Structure and Mechanism in Organic Chemistry.*, Cornell. University Press, Ithaca, N. Y., 1969. Cap.2.
- [16] Pinchas A, Yitzhak A, Ellencwieg A, Fuchs B, Goldberg Y, Karni M, Tartakovsky E. 1987. Probing the Anomeric Effect. Trimethylsilyloxy and tert-Butoxy Substituents in 1,4-Dioxane Derivatives: Theory vs. Experiment, *J. Am. Chem. Soc.* 109: 1486-1495.
- [17] Eliel EL, Nader FW. 1970. Conformational Analysis. XXII. Conformational Equilibria in 2-Substituted 1,3-Dioxanes¹, *J. Am. Chem. Soc.* 92: 3050-3055.
- [18] Becke A.D. *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098.
- [19] Slater J.C. *Quantum Theory of Molecules and Solids, The Self-Consistent Field for Molecules and Solids*, vol. 4, McGraw-Hill, New York, 1974.
- [20] Yang L.W., Par R.G. *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785.
- [21] Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson GA et al (2009) Gaussian 09, revision C.01. Gaussian Inc.
- [22] Schlegel H.B. *J. Comput. Chem.* 3 (1982) 214.
- [23] Baker J. *J. Comput. Chem.* 7 (1986) 385;
- [24] Flükiger P, Lüthi HP, Portmann S, Weber J (2000) Gaussview 5.0. Swiss Center for Scientific Computing, Manno
- [25] Eade R.H.E., Robb M.A. *Chem. Phys. Lett.* 83 (1981) 362.
- [26] Siegbahn E.M. *Chem. Phys. Lett.* 109 (1984) 417.
- [27] Robb M.A., Niazi U. *Rep. Mol. Theory* 1 (1990) 23.
- [28] Klene M., Robb M.A., Frisch M.J., Celani P. *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 5653..

RESUMEN

Los peróxidos orgánicos cíclicos con una o más funciones peroxídicas en su molécula constituyen una familia de compuestos con interesantes propiedades fisicoquímicas y abarcan un gran campo de acción con numerosas aplicaciones: en la industria como iniciadores de reacciones de polimerización. En Farmacología, se están estudiando cómo agentes potencialmente antimalaricas. En la actualidad el análisis y detección de nuevas sustancias explosivas pertenece a la familia de los peróxidos orgánicos cíclicos, y son de gran preocupación general por ser sustancias relativamente fáciles de sintetizar y de bajo costo.

En este Trabajo de Tesis Doctoral se realizaron estudios experimentales y teóricos de la reacción de descomposición térmica de peróxidos cíclicos.

En el estudio experimental se centra la atención sobre el Diperóxido Cíclico De Benzaldehído 3,6-difenil-1,2,4,5-tetroxano (DFT) compuesto que se consiguió sintetizar, identificar y caracterizar en el laboratorio. Se analizó su comportamiento cinético en solventes con diferentes propiedades físico químicas, a fin de corroborar si es similar al resto de los peróxidos cíclicos.

Se realizó la termólisis del DFT en un rango amplio de temperaturas manteniendo constante la concentración inicial ya que se constató que las constantes de reacción no varían con la concentración inicial del peróxido.

Se determinaron experimentalmente las energías y los parámetros de activación. El hecho de que las energías libres de activación sean prácticamente similares en todos los solventes y que los valores de los parámetros de activación se correlacionen de manera lineal en cada uno de ellos, permitió establecer que la descomposición térmica del **DFT** ocurriría con el esperado mecanismo de reacción en etapas. El mismo se inicia por la ruptura homolítica de uno de los enlaces peroxídicos de la molécula, con la formación del correspondiente birradical intermediario.

Por otro lado, las variaciones observadas en los valores obtenidos de las constantes de velocidad (k_{exp}) en los distintos solventes analizados, indicarían efectos significativos de los mismos sobre la reactividad química.

Se realizó el análisis de la influencia del solvente según el criterio de diferentes autores referentes en el tema calculándose la Temperatura Isocinética en cada caso. También se

evaluó el efecto de los mismos en función de un parámetro empírico de polaridad como el E_T (30) determinado por Dimroth y Reichardt.

Los resultados experimentales confirman una mayor reactividad de los compuestos con enlace peroxídico en solución de solventes polares próticos, que en solventes polares apróticos, tal como ha sido demostrado en estudios anteriores para otros diperoxidos orgánicos cíclicos.

Todos los tratamientos realizados ponen en evidencia que la cinética de la descomposición térmica del DFT se ve afectada por la naturaleza del solvente utilizado como medio de reacción, que se comprueba en los valores bien marcados de los parámetros de activación por diferencias en la solvatación de los reactivos y del complejo activado.

Valores de los parámetros de activación de la termólisis del DFT en diferentes solventes. *) Polar Prótico **) Polar Aprótico.

SOLVENTE	ET(30)	Cte. dieléct	ΔH^\ddagger kJ mol ⁻¹	ΔS^\ddagger J.mol ⁻¹ K ⁻¹	Ea kJ mol ⁻¹	ΔG^\ddagger kJ mol ⁻¹
Acetonitrilo **	45,6	37,50	122,2 ± 2,9	- 8,8 ± 1,0	125,9 ± 2,9	125,5 ± 2,9
Nitrometano **	46,3	35,87	106,3 ± 1,0	- 58,6 ± 1,1	109,6 ± 1,0	130,9 ± 1,0
Isopropanol *	49,2	17,90	56,1 ± 0,8	-164,8 ± 0,9	59,8 ± 0,8	125,1 ± 0,8
Metilcellos. *	52,0	10,36	83,7 ± 1,0	-107,5 ± 1,4	87,4 ± 1,0	128,4 ± 1,0

El análisis de los productos de reacción en cada solvente fue realizado por cromatografía en fase gaseosa (GC). Cualitativamente, mediante la determinación de los tiempos de retención relativos de los picos cromatográficos observados, comparándolos con los datos de muestras auténticas y el análisis cuantitativo del principal producto de la reacción se efectuó aplicando la técnica del patrón interno

En el estudio teórico computacional se analizaron estructuras con sustituyentes pequeños, estudiándose en una primera instancia el 3-metil-1,2,4,5-tetroxano (MT) y luego el 3,6-dimetil-1,2,4,5-tetroxano (DMT).

Se realizaron cálculos a través de la química cuántica para buscar posibles mecanismos de reacción utilizando el paquete Gaussian 09 [13], y aplicando el método del funcional de la

densidad (DFT), con la base 6-311+G** y el funcional de correlación-intercambio BHandHLYP [1-3] para determinar los puntos críticos del PES.

Se propusieron caminos hipotéticos de la reacción y se calcularon los puntos críticos del PES del estado singulete (S) y primer triplete (T), confirmándose el mecanismo en etapas observado experimentalmente. Existe baja probabilidad de que ocurra un mecanismo concertado debido a su elevado valor de energía de activación.

Datos, a modo de ejemplo, del estado singulete para las reacciones de termólisis de tetroxano, MT y DMT, con cada uno de sus correspondientes isómeros.

Est.	ΔE^c tetrox	ΔE^c mtetrox-eq	ΔE^c mtetrox-ax	ΔE^c eq-eq	ΔE^c ax-ax	ΔE^c ax-eq	ΔE^c ax-eq
c	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
TS _{co}	67,24	71,51	68,78	75,95	70,30	75,98	68,71
o	36,86	47,90	39,04	58,52	41,34	50,08	39,00
TS _{ob'}	125,02 (88,11) ^d	134,68 (86,73) ^c	125,85 (86,86) ^d	132,25 (73,73) ^d	113,61 (72,27) ^d	122,42 (72,23) ^d	123,56 (73,48) ^d
(b')	17,82 (-17,08) ^c	29,67 (-18,24) ^c	20,04 (-18,99) ^d	-13,79 (-72,31) ^d	-6,18 (-47,52) ^d	6,98 (-43,10) ^c	1,13 (-37,87) ^c
b	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
TS _{bç}	58,08	47,65	49,11	47,65	49,11	47,65	49,11
p	23,81	-119,71	-121,38	-119,71	-121,38	-119,71	-121,38

^c Energías relativas en kJ mol⁻¹

^d Energía relativa en kJ mol⁻¹ con respecto al punto crítico "o".

A medida que aumenta el número de sustituyente, la energía de activación de la segunda etapa de la reacción, que es la determinante de la velocidad, disminuye y la reacción se vuelve más exotérmica, como es de esperar para este tipo de compuestos peroxídicos.

Los estudios teóricos computacionales coinciden con los experimentales en que la termólisis de los tetroxano ocurre por un mecanismo en etapas.

Se considera que para el DFT analizado experimentalmente, con sus sustituyentes fenilos, el comportamiento general sería similar al del DMT estudiado en forma teorica.

PUBLICACIONES ORIGINADAS DE ESTA TESIS DOCTORAL

-KINETIC OF THE THERMAL DECOMPOSITION OF DISUBSTITUTED TETROXANES. International Journal of Current Research.2016 vol.8 n°10.p39788 - 39791. .

-THERMAL DECOMPOSITION OF BENZALDEHYDE DIPEROXIDE IN ISOPROPYL ALCOHOL, EFFECT OF SOLVENT POLARITY. Asian Journal of Science and Technology.: 2015 vol.6 n°10. p1928 - 1932. .

- THEORETICAL STUDY OF THE GAS-PHASE THERMOLYSIS OF 3-METHYL-1,2,4,5-TETROXANE. Journal Of Molecular Modeling - (Print).Berlin: SPRINGER. 2014 vol.20 n°6.p2224 - 2235.issn 1610-2940.

-KINETICS AND MECHANISM OF THE THERMAL DECOMPOSITION REACTION OF 3,6-DIPHENYL- 1,2,4,5-TETROXANE IN 2-METHYLCELLOSOLVE SOLUTION. Current Organic Synthesis.: Bentham Science Publ Ltd. 2014 vol.11 n°6. p902 -906.issn 1570-1794.

-KINETICS AND MECHANISM OF THE THERMAL DECOMPOSITION REACTION OF 3,6-DIPHENYL- 1,2,3,5-TETROXANE IN SOLUTION. International Journal of Chemical Modeling.: Nova Science Publishers, Inc.. 2013 vol.4 n°4.P 405 - 411.issn 1941-3955.

-THERMOLYSIS REACTION IN DIPEROXIDE AND THE EFFECT OF FUNCTIONAL GROUPS. International Journal of Chemical Modeling.: Nova Science Publishers. 2013 vol.5 n°4.p 1-4 . issn 1941-3955.