

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

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

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

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

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

RESUMEN

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

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

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

RESUMEN

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

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