

CONCLUSIONES

- El diperoxido de 4-heptanona, uno de los peróxidos cíclicos bifuncionales estudiados, se preparó utilizando una técnica diferente a la descrita en la bibliografía (Dilthey *et al.*, 1940) para la obtención de diperoxidos cíclicos derivados de cetonas y se logró una mejora considerable respecto al rendimiento informado de casi 60 por ciento.
- El comportamiento cinético de los diferentes sistemas está de acuerdo con una ley cinética de pseudo primer orden hasta ca. un 87,5 % de conversión final del peróxido (tres vidas medias), por lo cual se debe descartar razonablemente que en las condiciones de trabajo en las que se llevaron a cabo los experimentos existan procesos de descomposición inducidos por ataques de especies radicalarias reactivas derivadas del propio peróxido que aceleren la descomposición térmica del mismo. Las concentraciones relativamente bajas a las que se trabajó corroboran este comportamiento.

- Las variaciones observadas en las constantes de velocidad unimolecular (k_{exp}) correspondientes a la descomposición térmica de diferentes peróxidos mono, di y trifuncionales en solución de 1,4-dioxano analizadas a una misma temperatura, indicarían efectos de sustituyentes significativos sobre la reactividad de los mismos. Los compuestos **T**, **DPDA** y **TPA** pertenecientes a familias peroxídicas diferentes, (trioxanos, diperóxidos y triperóxidos respectivamente), que poseen sustituyentes metilos unidos directamente al anillo, y que en consecuencia son moléculas pequeñas comparadas con las del resto de su familia, se comportan como los menos reactivos. Este resultado se justifica a través de los distintos mecanismos de interacción peróxido-solvente y/o birradical-solvente que se ponen de manifiesto, los cuales retardarían la velocidad de salida de la "caja" del birradical, para formar productos.

La elevada reactividad de los 1,2,4-trioxaciclohexanos estaría asociada al tamaño de los sustituyentes. Una vez abierto el anillo a través de la ruptura inicial del enlace O-O estas moléculas adoptarían otras conformaciones de mayor estabilidad que dificultarían la

CAPITULO V: CONCLUSIONES

reciclación dentro de la caja del solvente, con lo cual la reacción se desplazaría en la dirección de formación de los productos correspondientes detectándose mayores valores de k_{exp} .

El DPP se aleja de la tendencia que presentan los diperóxidos y triperóxidos ya que los resultados indican que es más reactivo que cualquiera de ellos. Probablemente aquí el tamaño de los sustituyentes *terbutilo* justifica que su comportamiento cinético y los valores de sus parámetros de activación sean comparables con los de la familia de los trioxaciclohexanos.

- El hecho de que los valores de los parámetros de activación se correlacionen de manera lineal (*Efecto de compensación*) dentro de la amplia variación de valores obtenidos y además que las energías libres de activación sean prácticamente similares, permite establecer que en el solvente estudiado la descomposición térmica de los compuestos peroxídicos analizados ocurre con el mismo tipo de mecanismo de reacción.
- La aplicación de diferentes tratamientos sobre los datos cinéticos obtenidos permitió establecer la existencia de dos series de

CAPITULO V: CONCLUSIONES

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 una tendencia similar y existe muy poca diferencia (4,3%) entre los valores de Temperatura Isocinética calculados; por lo tanto se postula que el mecanismo de descomposición térmica es común. Podría además considerarse que los sistemas estudiados constituyen cada grupo una genuina serie de reacciones; sin embargo la reacción dependería de la naturaleza y características particulares de los sustituyentes unidos directamente al anillo peroxídico y de las diferentes interacciones que posiblemente se establezcan con el 1,4-dioxano.