



DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DEL DIPERÓXIDO DE PINACOLONA Y DEL TRIPERÓXIDO DE DIETILCETONA EN METACRILATO DE METILO. ESTUDIO CONFORMACIONAL

Karla Delgado¹, Graciela Morales^{1*}, Adriana Espinoza¹

¹ Departamento de Síntesis de Polímeros, Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA); Blvd. Enrique Reyna Herosillo #140 C.P. 25294, Saltillo, Coahuila México.

e-mail: delgadokarla_21@hotmail.com

Las reacciones de descomposición térmica de los di y tri-peróxidos cíclicos multi-funcionales diperóxido de pinacolona (DPP) y del triperóxido de dietilcetona (TPDEC) fueron estudiadas en el monómero metacrilato de metilo (MMA), a una concentración 0.01 mol L⁻¹, en el intervalo de temperaturas de 110-140°C. La constante de velocidad de descomposición (k_d) se interpretó considerando la reactividad del iniciador. Lo anterior fue justificado considerando el espacio conformacional de la molécula del peróxido correspondiente, mediante cálculos de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). Al comparar la reactividad del DPP y TPDEC en MMA, se observó que las k_d 's del DPP son mayores a las del TPDEC bajo las mismas condiciones experimentales. Para justificar lo anterior, se consideró el arreglo molecular en el espacio y el tamaño de los sustituyentes y no se tomaron en cuenta las variaciones energéticas debido a que éstas se encuentran dentro del error experimental. En el caso del DPP, molécula di-sustituida por grupos ter-butilo (grupos voluminosos), éstos confieren a la molécula restricción en los grados de libertad conformacionales (no permite torsión en la molécula con la consecuente generación de un solo confórmero), por lo anterior prefiere escindir antes que torsionar, lo que conduce a un aumento en la k_d (ruptura favorecida del enlace O-O). Por el contrario, en el caso del TPDEC, molécula hexa-sustituida por grupos etilo, éstos confieren a la molécula movilidad en los grados de libertad conformacionales (formación de hasta 212 confórmeros), razón por la cual la molécula prefiere torsionar antes que escindir lo que conduce a una ruptura menos favorecida del enlace O-O, con la consecuente disminución de k_d .