

CINÉTICA Y MECANISMO DE LA REACCIÓN DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE 3,6-DIFENIL-1,2,4,5-TETROXANO EN SOLUCIÓN DE 2-METILCELOSOLVE.

Alexander G. Bordón¹, Mariela I. Profeta¹, Jorge M. Romero¹, Nelly L. Jorge^{1,*} y Eduardo A. Castro²

¹ Laboratorio de Investigaciones en Tecnología Ambiental, Área de Química Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura, Universidad del Nordeste, 3400 Corrientes, Argentina

² *Theoretical Chemistry Division, INIFTA, Suc.4, C.C. 16, La Plata 1900, Buenos Aires, Argentina*

e-mails: ,marielaprofeta@hotmail.com

Introducción

La química de los peróxidos orgánicos, lo que implica la síntesis, caracterización, y la transformación de los derivados de peróxido de hidrógeno, tiene usos importantes como explosivos de ignición, iniciadores para la polimerización y la actividad antimalárica. [1-3] La reactividad inusual de los peróxidos se atribuye generalmente a la ruptura homolítica del enlace peroxidico. Los diperoxidos cíclicos derivados de aldehído alifático que fueron preparados en este laboratorio son el objeto de numerosos estudios relacionados con su efecto de sustituyente, efecto del solvente y su actividad tóxica. [4-7]

Nuestro estudio teórico inicial del mecanismo de la descomposición de la molécula de tetroxano realizado con el funcional de la densidad BHANDHLYP / 6-311 + G ** postula un mecanismo en etapas para la descomposición térmica. [8]

En este trabajo, hemos investigado la cinética y el mecanismo de la descomposición térmica de diperoxido benzaldehído en solución de 2-metoxi-etanol para tener más información acerca de la estructura y reactividad de dichas moléculas.

Metodología

Métodos cinéticos

Ampollas de vidrio Pyrex (0,4 cm di, 7 cm de largo) llenadas con 0,5 mL de solución de DFT se desgasificaron a fondo al vacío a - 196°C y luego se sellaron a la llama. Se sumergen en un baño de aceite de silicona ($\pm 0,1$ ° C) a diferentes temperaturas y se retiraron después de un periodo de tiempo seleccionado previamente. Se detuvo la reacción por enfriamiento a 0°C.

El DFT remanente y los productos orgánicos de reacción se determinaron por análisis de GC con una columna capilar (30 m de largo, 0,25 mm id, con fase estacionaria de metilfenilsilicona) instalado en un cromatógrafo de gases Agilent 7890A con nitrógeno como gas portador y un detector de ionización de llama.

Resultados y discusión

El estudio de la descomposición térmica del DFT en solución de metilcellosolve en el rango de temperatura de 130,0 a 166,0°C y la concentración inicial de $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ sigue una ley cinética de primer orden hasta el 60% de conversión del DFT. (Tabla 1).

Tabla 1. Constante de velocidad de la descomposición térmica del DFT.

Temp	[DFT] x 10 ³	k x 10 ⁴
------	-------------------------	---------------------

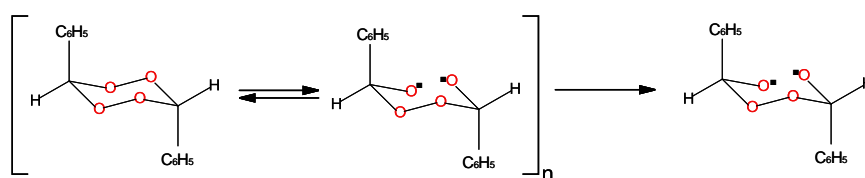
°C	mol L ⁻¹	s ⁻¹
130	1.00	2.67
140	1.00	5.06
150	1.00	11.07
166	1.00	21.70

El efecto de la temperatura puede ser representada por la ecuación de Arrhenius:

$$\ln k = (18,2 \pm 1) - (10589,7 \pm 1,0) / T$$

La gráfica de Arrhenius $\ln K_{\text{EXP}}$ vs $1 / T$ es lineal ($r = 0,996$) en el rango de temperatura de estudio lo que sugiere que los parámetros de activación calculados para la reacción de descomposición térmica del DFT pertenecen a un solo proceso, que podría ser la ruptura del enlace O-O. (Ecuación 1)

Además, el valor de la energía de activación correspondiente a la ecuación precedente, $E_a = 21,0 \pm 1,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ es similar a los informados para las descomposiciones unimoleculares homolíticas en solución de varios tetroxanes [4-7] (Tabla 2); confirmando que la etapa determinante de la reacción es la rotura del enlace peroxidico, para dar un intermedio birradical. (ecuación 1).



cage solvent

Ecuación 1. Ruptura del enlace (O-O).

Los valores de $\Delta G^{0\#}$ son similares en todos los disolventes estudiados, esto indica que hay una interacción entre el disolvente y el soluto en la formación de birradical y también hay una compensación entre la entalpía y la entropía. (Tabla 2)

La escisión del enlace O-O podría ser asistido por el disolvente, lo que reduciría el número de grados de libertad y se manifiesta por una disminución de la entropía ($-25,3 \pm 1,4 \text{ cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$).

Tabla 2. Valores de los parámetros de la termólisis del DFT

Solvente	$\Delta H^{0\#}$	$\Delta S^{0\#}$	E_a	$\Delta G^{0\#}$
	Kcal mol ⁻¹	Cal mol ⁻¹ K ⁻¹	Kcal mol ⁻¹	Kcal mol ⁻¹
Benceno	32,8±0,4	-5,2±1,2	32,4±0,4	34,9±0,4
Tolueno	30,8±0,6	-7,9±1,5	31,6±0,6	34,1±0,6
Tetrahidrofurano	27,2±0,4	-11,8±0,5	28,1±0,4	32,5±0,4
Metanol	24,8±0,8	-16,5±1,8	25,4±0,8	31,7±0,8
Metilcellosolve	20,2±1,0	-25,3±1,4	21,0±1,0	30,8±1,0

Conclusiones

De acuerdo a los valores de los parámetros de activación obtenidos uno puede proponer que el mecanismo de reacción de termólisis del DFT es un mecanismo en etapas que se inicia con la ruptura del enlace OO y continúa con la ruptura de los enlaces C-O, dando como productos principales benzaldehído y oxígeno molecular. El

ácido benzoico formado se debe a la oxidación del benzaldehído por el oxígeno molecular.

Referencias

- [1] Jones, CW Applications of Hydrogen Peroxides and Derivatives, Royal Society of Chemistry: Cambridge, 1999.
- [2] Ando W Organic Peroxides, Ed. Wiley: New York, 1992.
- [3] Vennerstrom JL; Ager, AL; Andersen, SL; Grace, JM; Wongpanich, V; Angerhofer, CK; Hu, J-K; Wesche, DL Assessment of the antimalarial potential of tetraoxane *Am. J. Trop. Med. Hyg.*, 2000, 62(5), 573-578.
- [4] Pila, AN; Profeta, MI; Romero, JM; Jorge, NL; Castro, EA Kinetics and Mechanism of the Thermal Decomposition Reaction of 3,6-diphenyl-1,2,3,5-tetroxane in Solution. *International Journal of Chemical Modeling.* 2012, 4 (4), 5-10.
- [5] Reguera, MB; Frette, SG; Romero, JM; Jorge, NL; Castro, EA Synthesis and Thermal Decomposition Reaction of 3,6-Dibutanoic-1,2,4,5-Tetroxane in Solution. *The Betham Science Newsletter ,BenSci*, 2012, 4(1), 1-4.
- [6] Cazut, SAI; Ramírez Maisuls, EH; Delfino, MR; Romero, JM; Jorge, NL; Castro, EA Thermal Decomposition of Formaldehyde Diperoxide in Aqueous Solution *Russian Journal of General Chemistry*, 2009, 79(10), 2187–2190.
- [7] Leiva, LCA; Jorge, NL; Romero, JM; Cafferata, LFR; Gómez Vara, ME; Castro, EA Decomposition of the acetone cyclic diperoxide in octanol solution. *The Journal of the Argentine Chemical Society*, 2009, 96 (1-2), 110-122.
- [8] Jorge, NL; Romero, JM; Grand, AA; Hernandez-Laguna, A Gas-phase thermolysis reaction of formaldehyde diperoxide. Kinetic study and theoretical mechanisms. *Chemical Physics*, 2012, 39, 37–45.