

## ESTUDIO COMPARATIVO DE LA TERMÓLISIS DE LOS DIPERÓXIDOS CÍCLICOS DE BENZALDEHÍDO Y DE GLUTARALDEHIDO EN SOLUCIÓN DE METANOL.

Alexander G. Bordón<sup>1</sup>, Andrea N. Pila<sup>1</sup>, Lilian C. Jorge<sup>1</sup>, Mariela I. Profeta<sup>1</sup>, Jorge M. Romero<sup>1</sup>, Nelly L. Jorge<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratorio de Investigaciones en Tecnología Ambiental, Área de Química Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura, Universidad del Nordeste, Av. Libertad 5460. (3400) Corrientes, Argentina  
e-mails: [germanbordon\\_7@hotmail.com](mailto:germanbordon_7@hotmail.com)

### Introducción

Los peróxidos orgánicos derivados de acetona y aldehídos (tetroxanos) se han estudiado ampliamente por varios investigadores. [1-3] Los mismos tienen múltiples usos, como explosivos de ignición, iniciadores para la polimerización y actividad antimalárica. [4-5] La ruptura homolítica del enlace peroxídico (O-O), es el detonante para explicar su inusual reactividad.

En este trabajo se comparan los resultados obtenidos en los estudios de la termólisis del 3,6-difenil-1,2,4,5-tetroxano (diperóxido de benzaldehído, DFT) y del 3,6-dibutanal-1,2,4,5-tetroxano (diperóxido de glutaraldehído DPG) en solución de un solvente polar que permite lograr concentraciones relativamente elevadas de estos compuestos de marcado carácter no polar. La comparación de los parámetros de activación de la termólisis, los valores de sus constantes de velocidad de reacción y el análisis de los productos obtenidos, contribuyen a dilucidar el mecanismo a través del cual transcurre su descomposición.

### Metodología

#### *Métodos cinéticos*

Ampollas de vidrio Pyrex (0,4 cm di, 7 cm de largo) llenadas con 0,5 mL de solución del tetroxano correspondiente desgasificadas al vacío a - 196°C y luego selladas a la llama. Fueron sumergidas en un baño de aceite de silicona ( $\pm 0,1^\circ\text{C}$ ) a diferentes temperaturas y se retiraron después de un periodo de tiempo seleccionado previamente. Se detuvo la reacción por enfriamiento a 0°C.

El tetroxano correspondiente remanente y los productos orgánicos de reacción se determinaron por análisis de GC.

### Resultados y discusión

El estudio de la descomposición térmica tanto del DFT como del DPG en solución de metanol en el rango de temperatura de 130,0 a 166,0°C y la concentración inicial de  $(1-15) \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  para DFT, y  $(1-20) \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  para DPG, siguen una ley cinética de primer orden, con respecto al correspondiente peróxido, hasta conversiones ca del 60%. (Tabla 1).

Tabla 1. Valores promedio de las constantes de velocidad de la descomposición térmica de DFT y DPG en solución.

Temp °C	$k \times 10^4 \text{ s}^{-1}$	
	[DFT]	DPG
130	0,70	6,02
140	1,36	8,72
150	3,68	19,67
166	9,12	40,27

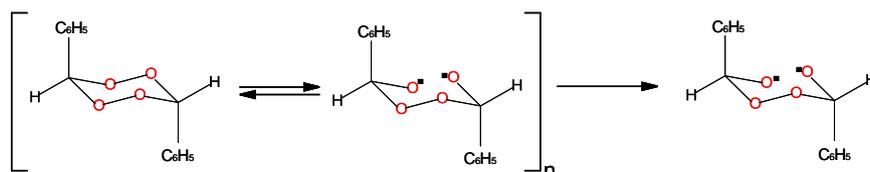
Los valores de la constante de velocidad de reacción determinados permiten concluir que la descomposición térmica del DFT lo hace a menor velocidad que la del DPG (e.g. a 150°C el factor es 5,3).

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

$$\ln k (\text{s}^{-1}) = (22,6 \pm 1,2) - (25,8 \pm 0,8) / RT \text{ (DFT)}$$

$$\ln k (\text{s}^{-1}) = (16,7 \pm 1,0) - (19,3 \pm 0,7) / RT \text{ (DPG)}$$

Estas expresiones prácticamente lineales ( $r > 0,996$ ), en un amplio ámbito de temperaturas (36°C) permiten suponer que sus parámetros pertenecen a una única reacción, que podría ser la ruptura del enlace O-O. (Ecuación 1) A su vez, se destaca la cercanía entre las energías de activación correspondientes a la reacción de descomposición, las cuales difieren en ca. 6,5 kcal mol<sup>-1</sup>.



cage solvent

Ecuación 1. Ruptura del enlace (O-O).

Utilizando la ecuación de Eyring se calcularon los correspondientes parámetros de activación cuyos valores se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Valores de los parámetros de la termólisis

Tetroxano	$\Delta H^{\ddagger}$	$\Delta S^{\ddagger}$	$E_a$	$\Delta G^{0\ddagger}$
	Kcal mol <sup>-1</sup>	Cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	Kcal mol <sup>-1</sup>	Kcal mol <sup>-1</sup>
DFT	24,8±0,8	-16,7±1,8	25,8±0,8	31,8±0,8
DPG	18,0±0,7	-45,2±0,6	19,3±0,7	37,6±0,7

Un aumento en la energía de activación de la reacción no se ve compensado por un estado de transición menos ordenado; lo que se visualiza por valores diferentes de  $\Delta G^{\ddagger}$ . Las interacciones soluto - solvente están favorecidas cuando los sustituyentes son poco voluminosos, en nuestro caso ambos sustituyentes tienen un cierto volumen,

y simetría. Los sustituyentes fenilo, serían más voluminosos y confieren una cierta asimetría que dificulta un mejor ordenamiento en el complejo activado, sin embargo no conduce a una ruptura más favorecida del enlace peroxídico. El carácter polar del dibutanol hace que en el medio polar conduzca a una ruptura más favorecida del enlace O-O y un mejor reordenamiento en el complejo activado.

El análisis de los productos de la reacción de termólisis de DFT indica la formación de benzaldehído y ácido benzoico como principales productos, con un rendimiento molar total de ca. 1,9 moles/mol diperoxido. En lo que respecta a la descomposición térmica de DPG, se pudo comprobar la formación de glutaraldehído como producto principal, con un rendimiento molar de 2 moles/mol diperoxido.

## Conclusiones

Las termólisis de DFT y DPG en solución de metanol presentan analogías: en lo que respecta a sus barreras energéticas y productos de reacción y han mostrado significativas diferencias, en lo concerniente a valores de las constantes de velocidad de reacción y variaciones de la entropía de activación. El análisis cuali y cuantitativo de los mismos no permite descartar ninguno de los dos mecanismos postulados para estos tetroxanos; No obstante, los valores de los parámetros de activación resultan similares a los informados para la descomposición homolítica unimolecular de otros peróxidos orgánicos.

A pesar de tener estos tetroxanos sustituyentes estructuralmente diferentes en sus moléculas se puede postular que sus termólisis en solución de metanol transcurren a través de un mismo mecanismo de descomposición. Se inicia con la ruptura homolítica del enlace peroxídico, con formación de un birradical, que experimenta luego, rupturas en sus enlaces C-O, dando lugar al aldehído correspondiente y oxígeno molecular. En el caso del DFT, el ácido benzoico observado se forma por ulterior oxidación del benzaldehído.

## Referencias

- [1] A. Baeyer and V. Villiger, *ibid.*, 33, 3628, 3692 (1899); 33, 124, 858 (1900).
- [2] R. Criegee, W. Schnorrenberg and J. Becke, *Ann.*, 665, 7 (1949);
- [3] N. A. Milas and A. Golubovif, *THIS JOURNAL*. 81, 3361 (1959).
- [4] Jones, CW Applications of Hydrogen Peroxides and Derivatives, Royal Society of Chemistry: Cambridge, 1999.
- [5] Ando W Organic Peroxides, Ed. Wiley: New York, 1992.