

DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE DIPEROXIDO DE BENZALDEHÍDO EN SOLUCIÓN DE ISOPROPANOL

Bordón Germán A., Pila Andrea N. Profeta Mariela I., Romero Jorge M., [Jorge Nelly L.](mailto:nelly.jorge@gmail.com)

Laboratorio de Investigaciones en Tecnología Ambiental, FACENA, Universidad Nacional del Nordeste, Campus Universitario, Avda. Libertad 5460, 3400 Corrientes.
email: nelly.jorge@gmail.com

INTRODUCCIÓN

El estudio de peróxidos orgánicos comprende un amplio número de temas químicos y biológicos (procesos de aplicación industrial, acciones desinfectantes, fabricación de pigmentos, metabolismos oxidativos, entre otros).

Los peróxidos cíclicos como los tetroxanos 1,2,4,5-sustituídos realizan termólisis en fase gaseosa y en solución por un mecanismo en etapas, donde los valores de los parámetros de activación de la homólisis unimolecular inicial caen en un rango limitado, aunque han sido observados efectos estéricos de solvente significativos. Inclusive, las energías de activación experimentales para la termólisis están en concordancia con los valores calculados basados en la homólisis de las uniones peroxídicas de los anillos moleculares correspondientes.

Trabajos previos han demostrado un efecto significativo del solvente en la cinética de las reacciones de descomposición unimolecular de los diperóxidos cíclicos con un anillo tetroxano en sus moléculas, comportamiento atribuido a sus estados de transición con algo de carácter polar.

La cinética en las reacciones de descomposición térmica del peróxido cíclico de benzaldehído, DFT, provee un importante aporte para conocer sobre la naturaleza de los efectos del solvente en las termólisis de este tipo de moléculas. En el presente trabajo se pretende conocer la influencia del solvente isopropanol en la termólisis del DFT.

MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales. El diperóxido, DFT, fue preparado por el método descrito por Castellanos *et al*, y su pureza fue corroborada por cromatografía gaseosa (CG) y análisis de IR. Los solventes orgánicos utilizados fueron reactivos analíticos comerciales, purificados por técnicas convencionales.

Método cinético. El estudio se llevó a cabo utilizando ampollas de vidrio Pyrex cargadas con la solución (0.2 ml) de DFT en isopropanol degasificadas en la línea de vacío (-196°C) y luego selladas a la llama de un soplete. Estas ampollas se sumergieron en un baño de aceite de siliconas termostatzado ($\pm 0,1^\circ\text{C}$) extrayéndose las mismas a tiempos convenientemente determinados y deteniendo la descomposición del DFT a 0°C.

La determinación cuantitativa del DFT remanente en las soluciones se realizaron por análisis por GC, con programación de temperatura y utilizando una columna capilar de metilfenilsilicona, (HP-SP-2100,30m x0,25 mm i.d.) instalada en el cromatógrafo gaseoso AGILENT 7860, equipado con detector FID, utilizándose nitrógeno como gas portador y empleándose el método cuantitativo del patrón interno (n-octano).

Método de cálculo utilizados

Los valores de k_{exp} fueron calculados utilizando una ley cinética de primer orden estimándose la bondad del ajuste con el método de la regresión lineal por cuadrados

mínimos ($r \geq 0,995$). Los parámetros de activación de la reacción se obtuvieron aplicando la ecuación de Eyring y sus errores por un método de cálculo estadístico.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La descomposición térmica del DFT en solución de isopropanol, en el ámbito de temperaturas estudiado (130-166°C), cumple satisfactoriamente una ley de primer orden hasta conversiones del 60% de diperoxido. (Tabla 1, Figura 1)

Tabla 1. Constantes de velocidad de la descomposición térmica de DFT en solución de isopropanol a diferentes temperaturas.

T (°K)	k 10 ³ (s ⁻¹)
130	1,06
140	1,58
150	2,76
166	4,27

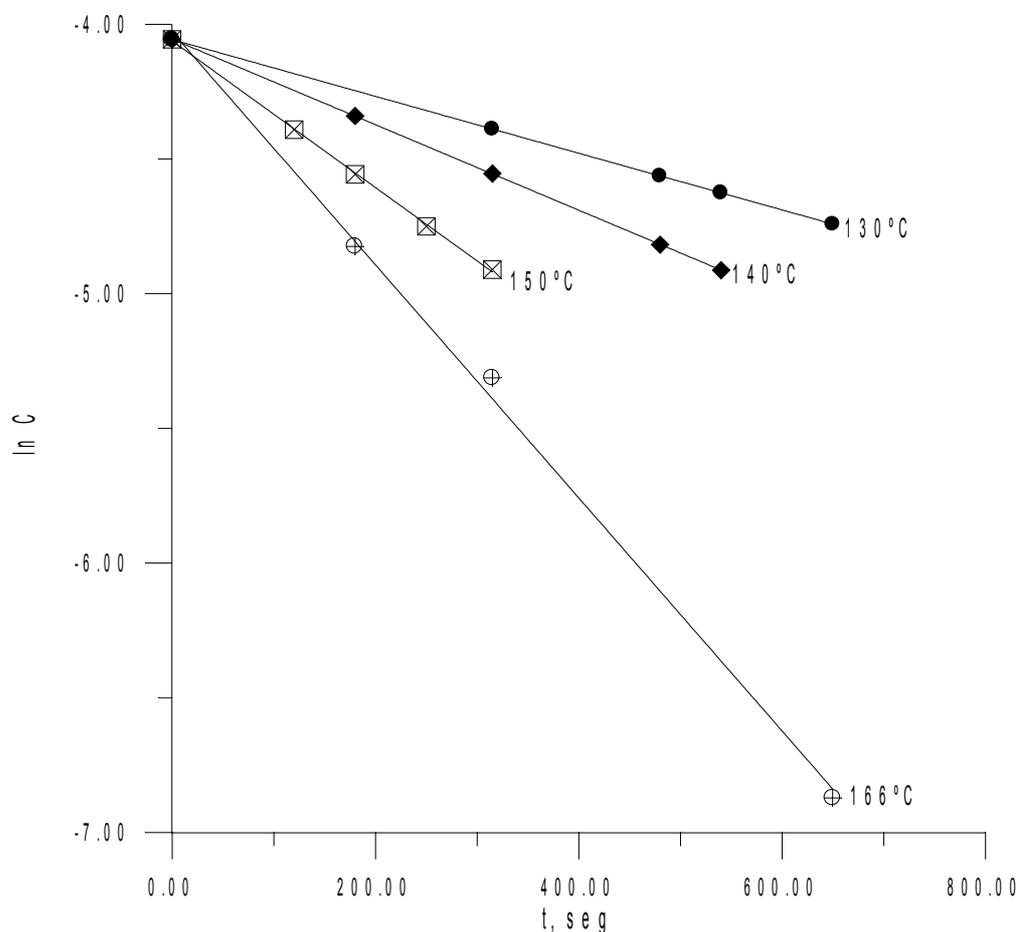


Figura 1. Cinética de la descomposición térmica del DFT a diferentes temperaturas y concentración de $1,0 \times 10^{-3} \text{M}$.

La influencia de la temperatura sobre los valores de k_{exp} , correspondientes a la reacción unimolecular (k) (Tabla I) puede representarse mediante la ecuación de Arrhenius.

$$\ln k = (10,7 \pm 1) - (7080,7 \pm 0,9) / RT$$

La representación de Arrhenius apoya que la misma corresponde a un proceso sencillo.

En la tabla 2 se muestran los valores de parámetros de activación ($\Delta H^\ddagger=13,3 \pm 0,9$ kcal mol⁻¹, $\Delta S^\ddagger=-39,9 \pm 1,0$ cal mol⁻¹ K⁻¹) determinados en trabajos anteriores y se comparan con los obtenidos en Isopropanol. Si observamos la entalpía de activación resulta menor comparándola con las obtenidas en solventes menos polares y medianamente polares. Este efecto podría justificarse por un mayor estado de solvatación del estado de transición, lo cual disminuiría la entalpía de activación de la reacción. El valor de entropía muy negativo así lo confirma. Lo mismo ocurre si comparamos al DFT con diperoxidos tetrasustituídos, la variación de entropía de activación resulta un valor negativo también para el ACDP. El valor negativo de la entropía de activación se puede explicar si consideramos que el DFT es un diperoxido disustituído, en consecuencia presenta menor impedimento estérico, lo cual se traduce en un mayor grado de solvatación del complejo activado causando una disminución de la entropía de activación, aún más marcada que la que se produce en el caso del diperoxido de acetona.

Tabla 2. Valores de parámetros de activación de la termólisis del DFT en diferentes solventes.

diperoxido-solvente	ΔH^\ddagger kcal mol ⁻¹	ΔS^\ddagger cal mol ⁻¹ K ⁻¹	Ea kcal mol ⁻¹
DFT-Benceno	32,8±0,4	-5,2±1,2	32,4±0,4
DFT - Tolueno	30,8±0,6	-7,9±1,5	31,6±0,6
DFT-Acetonitrilo	29,5±0,6	-1,2±1,0	30,4±0,6
DFT - THF	27,2±0,4	-11,8±0,5	28,1±0,4
DFT - Metanol	24,8±0,8	-16,5±1,8	25,4±0,8
DFT - Isopropanol	13,3±0,9	-39,9±1,0	14,0±0,9

El análisis de los productos de reacción indica la formación de benzaldehído y ácido benzoico como productos principales. Las diferencias encontradas, si se compararan los parámetros de activación del DFT en distintos solventes, se justifican por los distintos mecanismos de interacción soluto-solvente dada la diferencia de las propiedades fisicoquímica de los mismos, lo que permite afirmar que existe un marcado efecto de solvente. Tabla 2.

Si consideramos la posibilidad de que ocurra un espectro mecanístico, esto es que puedan ocurrir tanto un mecanismo homolítico en etapas y una reacción concertada dependiendo de la naturaleza del medio y de los sustituyentes que presente la molécula, sería interesante analizar el efecto del cambio de sustituyentes puesto que los fenilos podrían favorecer el mecanismo concertado por estabilización del estado de transición, ya que sería posible la hiperconjugación de la nube π del anillo aromático con los pares no enlazantes del oxígeno, causando así una disminución considerable de la energía de activación.

Sin embargo, si comparamos los parámetros de activación del ACDP con sustituyentes metilos, y los del DFT con sustituyentes fenilos, se observa una disminución en la energía de activación, diferencia que podría ser atribuible a factores estéricos en la molécula de DFT, lo que descartaría que el proceso sea concertado.

Los valores de los parámetros de activación obtenidos resultan similares a los de la descomposición homolítica unimolecular de diferentes peróxidos de dialquilo en solución y a la de diperoxidos cíclicos tetrasustituídos que se descomponen con una ruptura unimolecular del enlace peroxídico. Ésto sugiere que la etapa determinante de la velocidad de reacción en la termólisis del DFT es la ruptura homolítica del enlace peroxídico con formación de un birradical intermediario

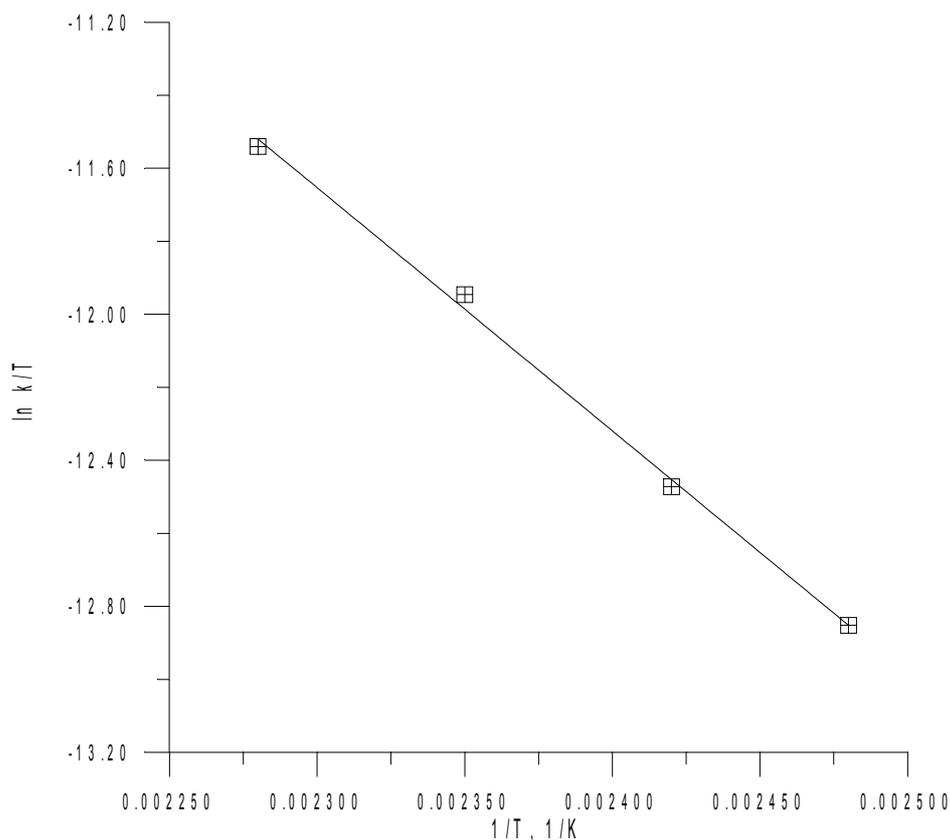


Figura 2. Representación gráfica de la ecuación de Eyring para la descomposición térmica de DFT en solución de Isopropanol.

CONCLUSIONES

Los resultados que se presentan permiten afirmar que la termólisis del DFT en solución de Isopropanol en los rangos de temperatura de 130,0° a 166,0°C y concentración de $1,0 \times 10^{-3}$ M sigue una ley cinética de primer orden hasta conversiones del 60% del diperoxido.

Por otro lado, los parámetros cinéticos determinados mediante las ecuaciones de Arrhenius y de Eyring: ($E_a = 14,7 \pm 0,9$ kcal mol⁻¹; $\Delta H^\ddagger = 13,3 \pm 0,9$ kcal mol⁻¹ y $\Delta S^\ddagger = -39,9 \pm 1,0$ cal mol⁻¹ K⁻¹) apoyan un mecanismo homolítico en etapas con formación de un birradical intermediario.

BIBLIOGRAFIA

- Adam W., G. Cilento, 1982. Chemical and Biological generation of Electronically Excited States. Academic Press. New York.
- Cafferata L.F.R., Eyler G.N., Svartman E.L, Cañizo A.I., Alvarez E. "Solvent effects in the thermal decomposition reactions of cyclic ketone diperoxides" 1991. J. Org. Chem. 56, 411-414.
- Cafferata L F. R. and Rimada R.S. "Solvent and Substituent Effects on the Thermolysis of Antimalarial Fluorophenyl Substituted 1,2,4-Trioxanes" 2003. Molecules, 8, 655-662
- Castellanos M.G., Jorge N. y Gómez Vara M.E. *Revista Información Tecnológica*, de Chile, **11**, Núm 3 (2000).
- Kholer E.P, 1906 J Am. Chem. Soc. 36: 177.
- Eyler G.N., Cañizo A.I., Mateo C.M. "Efecto de sovente sobre la descomposición térmica de trans-3,6,dimetil,3,6difenil-1,2,4,5-tetroxano en solución". 2004. Quim. Nova. 27, 6, 920-924.