

DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DEL DIPERÓXIDO ÁCIDO DE GLUTARALDEHÍDO EN SOLUCION DE TETRAHIDROFURANO

Reguera¹ Mónica, Frette¹ Silvia, Romero² Jorge, Jorge² Nelly

¹Uncaus, Comandante Fernandez755-Presidencia Roque Sáenz Peña (3700)-Chaco.

²Area de Fisicoquímica – Laboratorio de Investigaciones en Tecnología Ambiental.

Facultad de Cs. Exactas y Naturales y Agrimensura - UNNE.

Av. Libertad 5450 - (3400) Corrientes.

moniregue@yahoo.com.ar

INTRODUCCIÓN

Los estudios cinéticos y mecanísticos correspondientes a la termólisis en solución de peróxidos orgánicos cíclicos y todas las comparaciones entre ellos que de allí surgen, han sido el objetivo inicial de investigación.

Durante la última década, la química de peróxidos cíclicos ha despertado nuevamente interés debido a que tales compuestos están ampliamente distribuidos en la naturaleza, algunos de los cuales poseen propiedades farmacológicas ¹⁻⁷.

En este trabajo se presenta la descomposición térmica del diperóxido ácido de glutaraldehído (3,6-dibutanoico 1,2,4,5-tetroxano, DPAG) en solución de tetrahidrofurano y este compuesto es un miembro del grupo con muchas propiedades para ser usado como iniciador de polimerización, o bien como un precursor para la preparación de un probable antimalárico ⁸. Por ello, el estudio del comportamiento de este peróxido en solución es complementario de los estudios relacionados con la aplicación de los mismos en procesos industriales y farmacológicos.

METODOLOGÍA

Determinaciones cinéticas

Tubos de vidrio Pyrex cerrados en un extremo (8 cm de largo x 2 mm diám. int.) fueron cargados con ca. 0,5 mL de la solución de DPAG en el solvente tetrahidrofurano (THF), desgasificados en la línea de vacío (-196°C) y cerrados y sellados con la llama de un soplete.

Estas ampollas fueron sumergidas en un baño de aceite de silicona termostatzado ($\pm 0,1^\circ\text{C}$) a la temperatura elegida, extrayéndose las mismas a tiempos convenientemente determinados y deteniendo la descomposición del DPAG a 0 °C, en un baño de hielo y agua.

Las determinaciones cuantitativas del DPAG remanente en las soluciones pirolizadas y la determinación cualitativa de los productos formados, se realizaron por CG utilizando el método de patrón interno (n-octano). Se empleó un cromatógrafo de gases marca Agilent Technologies 7890, equipado con detector FID, con columna capilar HP y se utilizó como gas carrier el nitrógeno.

Los análisis se realizaron a temperatura programada manteniendo inicialmente la columna a 60 °C durante 2 min, luego se incrementó la temperatura hasta alcanzar una temperatura final de 160 °C. La temperatura del inyector se fijó en 130 °C.

Los valores de k_{exp} de primer orden fueron calculados por el método de los mínimos cuadrados como la pendiente de la recta determinada cuando se representa $\ln [\text{DPAG}]$ en función del tiempo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La descomposición térmica del DPAG estudiada en solución de THF, en el ámbito de temperaturas de 130,0 - 166,0 °C y a concentraciones iniciales de $5,75 \times 10^{-4}$ mol/L,

cumple con una ley cinética de primer orden hasta conversiones del peróxido de ca. 50 por ciento.

El efecto de la temperatura sobre los valores de k_{exp} , puede representarse por la ecuación de Arrhenius (ec. 1), donde los errores mostrados corresponden a las desviaciones estándar obtenidos por el tratamiento de los datos cinéticos con el método de los mínimos cuadrados y la energía de activación está expresada en cal mol⁻¹.

$$\ln k_{exp}[s^{-1}] = (18.95 \pm 1.4) - (12507,7 \pm 1000) / T \quad (1)$$

La linealidad de la ecuación de Arrhenius ($r = 0,996$) en un intervalo de temperaturas relativamente amplio (36 °C), sugiere que los parámetros de activación calculados (energía de activación y factor preexponencial, ec. (1)), para la reacción del DPAG en THF corresponden a un proceso simple representado por la ruptura homolítica del enlace O-O.

El birradical intermediario puede experimentar posteriores reacciones que involucren rupturas de enlaces C-O, justificando la aparición de ácido glutárico con un rendimiento del ca. 50 % (1,7 mol ácido glutárico/mol DPAG descompuesto) o rupturas C-C dando lugar a radicales, que luego reaccionan con el solvente extrayendo hidrógeno, que en nuestro caso no se presentan.

La descomposición térmica del DPAG da como producto de reacción dos moléculas de ácido de glutaraldehído y una molécula de oxígeno.

Aplicando la ecuación de Eyring los parámetros de activación que resultan son:

$$\Delta S^{\ddagger} = -25,6 \text{ cal/mol K y } \Delta H^{\ddagger} = 23,26 \text{ kcal/mol.}$$

REFERENCIAS

- [1] K. J. McCullough and M. Nojima, *Current Organic Chemistry*, Vol. 5, 601-636, 2001
- [2] J. L. Vennerstrom, H. N. Fu, W. Y. Ellis, A. L. Ager, Jr., J. K. Wood, S. L. andersen, L. Gerena, and W. K. Milhous, *Journal of Medical Chemistry*, 35, 1992.
- [3] - C. W. Jefford & A. J. J. Boukouvalas, (1988). *Synthesis*, 5, 391-393.
- [4] - C. W. Jefford, J.-C. Rossier, & W. K. Milhous, (2000). *Heterocycles*, 52, 1345-1352.
- [5] – J. L. Vennerstrom, A. L. Ager Jr., S. L. Andersen , J. M. Grace, V. Wongpanich, C. K. Angerhofer, J. K. Hu and D. L. Wesche. . 2000. *Am. J. Trop. Med. Hyg*, 63(5), 573.
- [6] – Y. Li, Y. –M. Zhu, H. –J. Jiang, J. –P. Pan, G. –S. Wu, J.-M. Wu, Y.-L. Shi, J.-D. Yang and B. –A. Wu. 2000. *J. Med. Chem.*, 43, 1635.
- [7] – G. H. Posner, H. B. Jeon, M. H. Parker, M. Krasavin, I. –H. Paik, T. A. 2001. *J. Med. Chem.* 44, 3054.
- [8] N. L. Jorge, L. C. A. Leiva, J. M. Romero, and M. E. Gomez-Vara, *Rev. Int. Inf. Tec.*, 2002, 13 (2), 23 -26.