



FaCENA

EFFECTO DEL METANOL SOBRE LA CINÉTICA Y MECANISMO DE LA REACCIÓN DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DEL 3,6-DIBUTANAL-1,2,4,5-TETROXANO (DPG) EN SOLUCIÓN



UNNE

Bordón Alexander German¹, Profeta Mariela Ines¹, Jorge María Josefa¹, Jorge Lilian Cristina², Romero Jorge Marcelo¹ y Jorge Nelly Lidia¹.

¹UNNE, FaCENA, Área de Química Física, LabInTam, Av. Libertad 5460, Corrientes, Argentina. (CP: 3400).

²UNNE, Facultad de Ciencias Veterinarias. Sargento Cabral 2139, Corrientes, Argentina
germanbordon_7@hotmail.com

➤ Introducción:

En la actualidad los diperoxidos orgánicos cobran importancia por sus propiedades herbicidas, además de su actividad antimalárica. En este trabajo, hemos investigado la cinética y el mecanismo de la descomposición térmica del diperoxido de glutaraldeído en solución de cloroformo para tener más información acerca de la estructura y reactividad de dichas moléculas.

➤ Objetivo:

El objetivo fue realizar la cinética de termólisis del 3,6- dibutanol - 1,2,4,5 - tetroxano (diperoxido de glutaraldeído, DPG) en solución de metanol y compararlas con los otros diderivados.

➤ Métodos:

Ampollas de vidrio Pyrex (0,4 cm di, 7 cm de largo) llenadas con 0,5 mL de solución de DPG en metanol 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 ($\pm 0,1^\circ\text{C}$) a diferentes temperaturas y se retiraron después de un periodo de tiempo seleccionado. Se detuvo la reacción por enfriamiento a 0°C. El DPG remanente y los productos orgánicos de reacción se determinaron por análisis de GC, Agilent 7890A con nitrógeno como gas portador y un detector de ionización de llama.

➤ Resultados y discusiones:

La descomposición térmica del DPG en solución de metanol 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 DPG.

El efecto de la temperatura puede ser representada por la ecuación de Arrhenius: $\ln k_{exp} = (16,82 \pm 0,7) - \frac{(81412,24 \pm 0,8)}{RT}$

Tabla 1. Valores de las constantes de velocidad

Temperatura K	$k \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ DFT*	$k \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ DPG
403	0,7	6,0
413	1,4	9,9
423	3,7	21,0
439	9,1	41,0

* DFT: diperoxido de benzaldeído

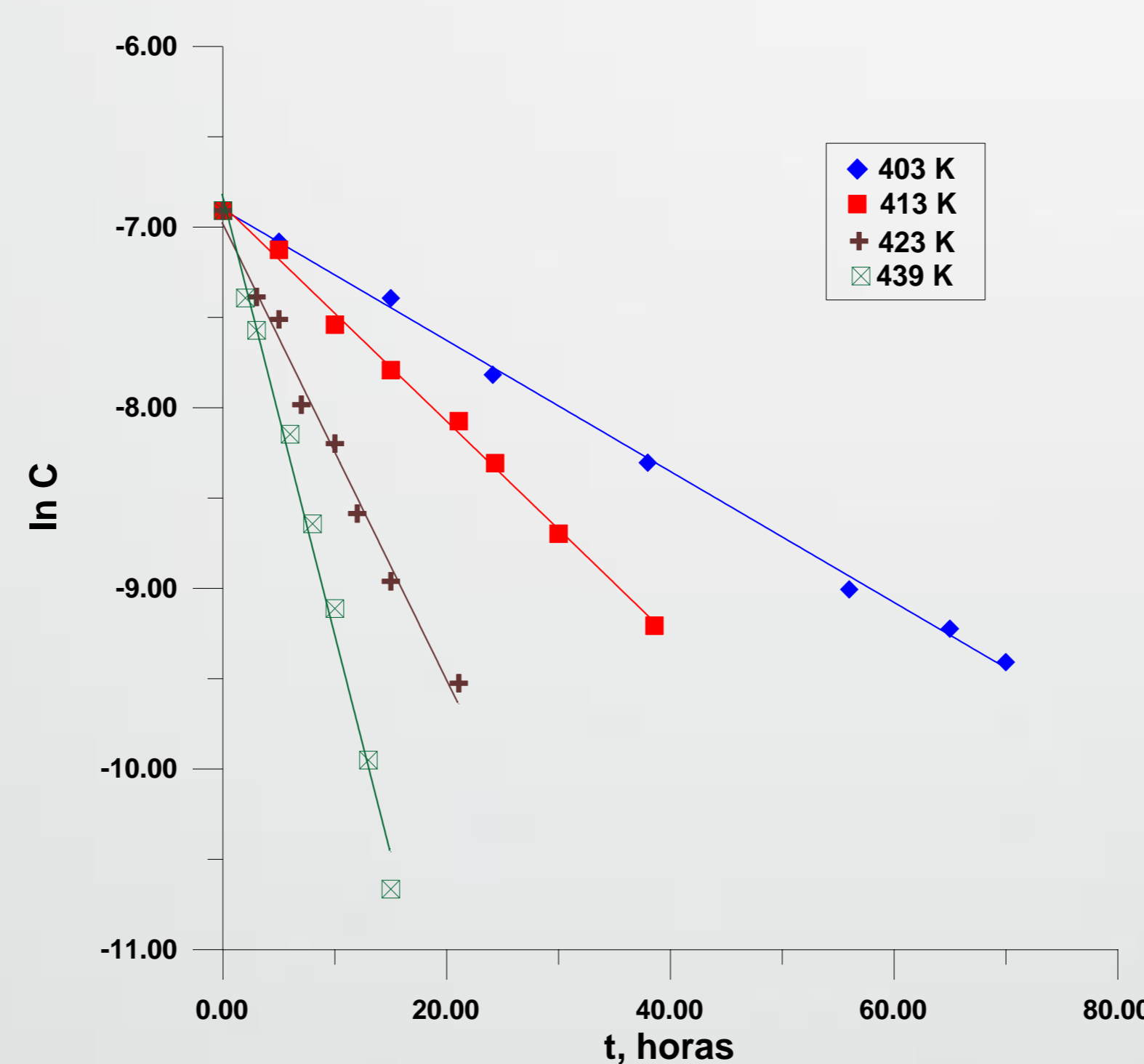


Figura 1. Representación de primer orden de la termólisis de DPG en soluciones de metanol a diferentes temperaturas

Tabla 2. Parámetros de activación

diperoxido	ΔH^\ddagger Kcal/mol	ΔS^\ddagger Kcal/mol	E_a Kcal/mol	ΔG^\ddagger Kcal/mol
DFT	24,8 \pm 0,8	-16,5 \pm 1,8	25,4 \pm 0,8	31,7 \pm 0,8
DPG	18,6 \pm 0,8	-27,8 \pm 1,0	19,5 \pm 0,8	30,3 \pm 0,8

De acuerdo al rendimiento de los productos de reacción el mecanismo de reacción se muestra en el esquema siguiente

La gráfica de Arrhenius $\ln k_{EXP}$ 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 DPG pertenecen a un solo proceso, que podría ser la ruptura del enlace O-O. Además, el valor de la energía de activación correspondiente a la ecuación precedente, $E_a = 19,5 \pm 0,9$ kcal mol⁻¹ es similar a los informados para las descomposiciones unimoleculares homolíticas en solución de tetroxanos diderivados (Tabla 1); confirmando que la etapa determinante de la reacción es la rotura del enlace peroxídico, para dar un intermedio birradical.

➤ CONCLUSIONES

El análisis de los productos de reacción de la termólisis del DPG en solución de metanol y los parámetros de activación correspondientes apoya un mecanismo en etapas, más que un proceso concertado, al igual que los otros diderivados.