

REACCIÓN DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DEL DIPERÓXIDO DE MALONALDEHÍDO EN SOLUCIÓN

Reguera Mónica¹, Romero Jorge², Jorge Nelly²

1UNCAUS, Comandante Fernandez 755-Presidencia Roque Sáenz Peña (3700)-Chaco.
2UNNE; Área de Fisicoquímica - Facultad de Cs. Exactas y Naturales y Agrimensura -
Av. Libertad 5450 - (3400) Corrientes.

monica@uncaus.edu.ar, jromero@exa.unne.edu.ar, nelly.jorge@gmail.com

INTRODUCCIÓN El carácter multidisciplinario del estudio integral de los peróxidos orgánicos, abarca un gran campo de acción, comprendiendo desde aspectos biológicos, hasta importantes aplicaciones industriales (iniciación de reacciones de polimerización, y actualmente como potenciales herbicidas. Este particular diperóxido orgánico es líquido y muy soluble, lo que lo hace ideal para hacer formulaciones, pero es importante estudiar su actividad frente a diferentes solventes y en este trabajo se utiliza metanol como un primer solvente.

METODOLOGÍA

➤ Síntesis del diperóxido de malonaldehído (DPM)

Se adicionó DPM gota a gota sobre una solución en continua agitación, que contenía 60% H₂O₂ (1.91 mol, 0.39g) y H₂SO₄ concentrado (5 mL) dentro de un baño de -20°C y se agitó durante 4 horas. El aceite blanco transparente obtenido fue extraído con éter de petróleo (10mL) y luego el solvente fue evaporado al vacío. Se obtuvo un aceite incoloro.

➤ Cinética en solución

El estudio se llevó a cabo utilizando ampollas de Pyrex cargadas con la solución (0.02 mL de DPM en metanol 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 (± 0,1°C) extrayéndose las mismas a tiempos convenientemente determinados y deteniendo la descomposición del DPM a 0°C.

La determinación cuantitativa del DPM remanente en las soluciones se realizaron por análisis por CG. 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 ≥ 0,9950). Los parámetros de activación de la reacción se obtuvieron aplicando la ecuación de Eyring y sus errores por un método de cálculo estadístico.

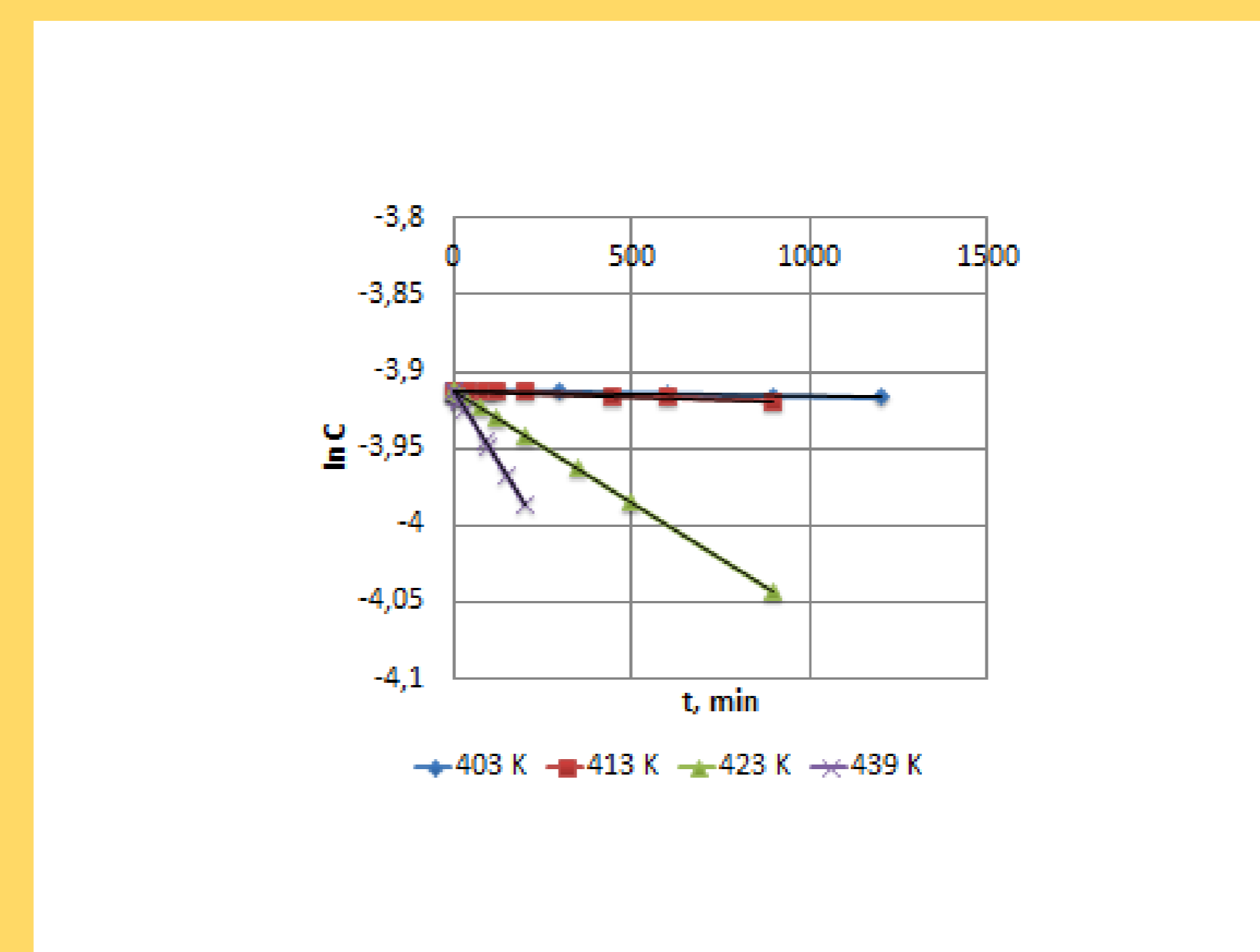
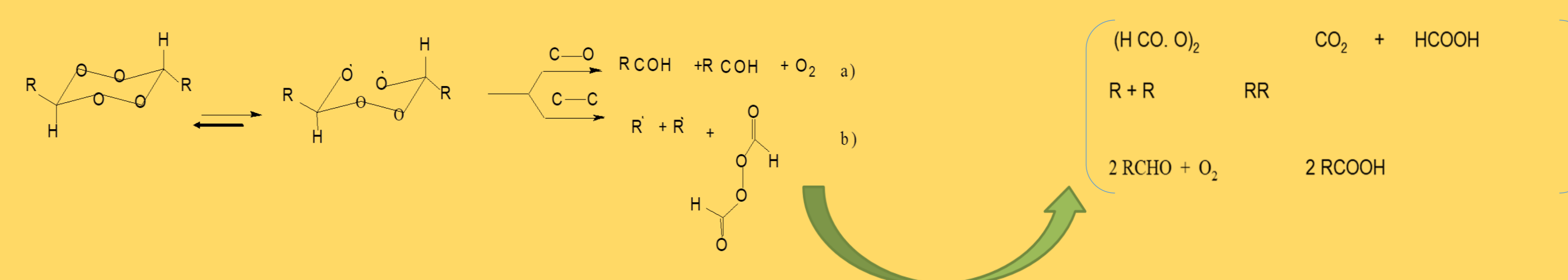


Figura 1. Representación de primer orden de la termólisis de DPM en soluciones de metanol a diferentes temperaturas

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



Las diferencias observadas en los parámetros de activación de la descomposición térmica, de tetraoxanos disustituídos, que se encuentran fuera del error experimental (Tabla 2) pueden corresponder a efectos inductivos, electrostáticos, y/o estéricos debido a los sustituyentes, que influyen en la ruptura del enlace peroxidico.

ΔH^{OH} kJ mol ⁻¹	ΔS^{OH} J mol ⁻¹ K ⁻¹	E_a kJ mol ⁻¹	ΔG^{OH} kJ mol ⁻¹
103.8 ± 3.3	-69.9 ± 7.5	108.0 ± 3.3	133.1 ± 3.3
75.4 ± 2.9	-189.2 ± 2.5	80.8 ± 2.9	157.4 ± 2.9
85.7 ± 2.0	-65.20 ± 1.9	89.03 ± 2.0	113.0 ± 2.0

Tabla 2: Parámetros de Activación

RESULTADO Y DISCUSIÓN

Los resultados experimentales correspondientes al estudio de la descomposición térmica del DPM en solución de metanol, en el rango de temperatura de 130,0 - 166,0 °C y concentración inicial de 2 x 10⁻² M, se muestran en la Figura 1 (Tabla 1).

Temp K	k x 10 ⁴ s ⁻¹ DPM
403	2,49 ± 0.6
413	4,75 ± 0.8
423	8,78 ± 0.7
439	22,16 ± 0.9

Tabla 1. Valores de las constantes de velocidad .

CONCLUSIÓN

La descomposición térmica del DPM en metanol, en el ámbito de temperaturas de 130 - 166°C y concentración inicial 2,0 x10⁻² mol/L, cumple satisfactoriamente una ley cinética de primer orden. El análisis de los productos de reacción de la termólisis del DFT, DPG Y DPM (tetraoxanos disustituídos) en solución de metanol y los parámetros de activación correspondientes para estas reacciones apoyan un mecanismo en etapas, más que un proceso concertado.