

Investigación

Estudio cinético de la termólisis de tetroxanos por espectrofotometría UV

Nelly L. Jorge,^{*1} Laura C. Leiva,¹ Maria G. Castellanos,¹ Lázaro F. R. Cafferata² y Manuel E. Gómez Vara¹

¹ Área de Química-Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y de Agrimensura, U.N.N.E., Av. Libertad 5400, (3400) Corrientes, República Argentina; Tel/Fax: (54)3783-457996; E-mail: nljorge@exa.unne.edu.ar

² Laboratorio LADECOR, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, Calle 47, Esq. 115, (1900) La Plata, República Argentina

Recibido el 22 de enero del 2001; aceptado el 24 de septiembre del 2001

Resumen. El 3,3,6,6-tetrametil-1,2,4,5-tetroxano (ACDP) en solución de metanol presenta un pico de absorbancia a bajas longitudes de onda presentando lecturas estables y cumpliendo la Ley de Lambert Beer a 209 nm, hasta concentraciones del orden de 10^{-2} M. Se estudió la cinética de descomposición térmica de este diperoxido cíclico en metanol por espectroscopía UV, como metodología alternativa para la determinación de parámetros cinéticos que rigen la reacción de termólisis de este tipo de compuestos. Los constantes de velocidad obtenidas en el intervalo de temperaturas 130,0-166,0 °C, y de concentraciones iniciales de 0,003-0,013 mol / L y los parámetros de activación calculados fueron comparables con los obtenidos en estudios realizados por otra metodología, demostrando la validez del método. La acetona producida en la termólisis no interfiere en la cuantificación de ACDP remanente.

Palabras claves: Espectroscopía UV, tetroxanos, termólisis, cinética.

Abstract. The 3,3,6,6-tetramethyl-1,2,4,5-tetroxane (ACDP) in methanol solution shows an absorbance peak at low wave length in UV spectrum and follows the Lambert Beer law until 10^{-2} M concentration at 209 nm. The ACDP thermal decomposition have been studied by the UV spectroscopy like an alternative method to find out the kinetic parameters from the thermolysis of these compounds. The rate constants at the temperatures and initial concentration ranges of 130-166 °C and 0,003-0,013 mol / L, respectively, and the activation parameters were similar to the corresponding values found by other methodology, verifying this analytic technique. Acetone produced during reaction no interference in ACDP quantification by UV analysis.

Keywords: UV spectroscopy, tetroxane, thermolysis, kinetic.

Introducción

Los peróxidos cíclicos con una o más funciones peróxido en la molécula [1] pueden ser obtenidos por oxidación ácida catalizada de varios compuestos carbonílicos con peróxido de hidrógeno, la reacción puede ser controlada y producir un alto rendimiento de 1,2,4,5-tetroxanos (peróxidos diméricos de aldehídos y cetonas, diperoxidos cíclicos de aldehídos y cetonas). Si bien hay una basta bibliografía en cuanto a la obtención de éstos peróxidos, el conocimiento con respecto a su estabilidad y reactividad es limitado.

La termólisis de 1,2,4,5-tetroxanos ha sido estudiada a través de la determinación de parámetros cinéticos que gobiernan la reacción. Además se ha analizado la influencia de los sustituyentes del anillo tetroxano y de diferentes solventes involucrados en la reacción. Los efectos estéricos, inductivos, mesoméricos, estereoelectrónicos de los diferentes sustituyentes sobre el anillo peroxídico son considerados en relación con la fuerza del enlace peroxídico (energía de ruptura del enlace puesta en juego), el cual es debilitado en la etapa inicial unimolecular de la termólisis. El mecanismo general en solución es aplicable a todos los miembros de la familia de los 1,2,4,5-tetroxanos, el cual envuelve a dos caminos competitivos para la descomposición térmica originando un intermediario que es un birradical en la ruptura homolítica inicial. Se pueden proponer dos diferentes mecanismos: "concertado" y "birradical", los cuales fueron propuestos teniendo en cuenta la interpretación hallada para los 1,2-dioxetanos con diferentes

sustituyentes [2-4]. Los numerosos datos experimentales existentes corroboran que el mecanismo por el cual ocurren estas reacciones es el de "birradical". El efecto de sustituyente y solvente juegan un importante papel en las reacciones unimoleculares.

Estudios cinéticos sobre termólisis de tetroxanos han sido realizados por Cafferata y colaboradores mediante cromatografía gaseosa [5-7], mientras que otros investigadores han utilizado técnicas polarográficas [8], para el estudio de la cinética y mecanismo de la descomposición térmica de diperoxidos en solución. En el presente trabajo se propone una técnica alternativa, sencilla y accesible a cualquier laboratorio, tal como el seguimiento de la desaparición del reactivo por medidas de absorbancia en UV, analizando la descomposición térmica en un solvente polar como el metanol y utilizando el diperoxido de diacetona (ACDP) o 3,3,6,6-tetrametil-1,2,4,5-tetroxano.

Parte experimental

Materiales. ACDP (3,3,6,6-tetrametil-1,2,4,5-tetroxano): se preparó por lenta adición de una mezcla de acetona y acetonitrilo, con vigorosa agitación, a una solución enfriada (-10°C) de agua oxigenada 69,7 % V/V y ácido sulfúrico 18 M. Luego de agitar durante 1 h a -10°C , se lavó el sólido obtenido con agua y se secó. El producto obtenido fue purificado por recristalización desde acetato de etilo hasta obtener punto de fusión constante (Pf 133°C) [7]. La pureza del producto fue

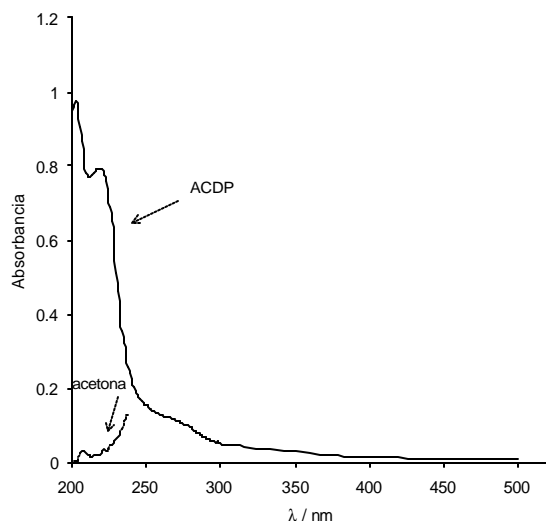


Fig. 1. Espectros de absorción de soluciones de ACDP 0,006 M y de acetona 0,008 M en metanol, $\lambda = 209$ nm, $\lambda = 1$ cm.

controlada por CG: se preparó una solución del compuesto sintetizado en metanol 0,3 g % P/V, y 1 μ L de esta solución se analizó en una columna capilar HP5 (30 m longitud y 0,25 mm de d.i., con fase estacionaria de metilfenilsilicona) instalada en un cromatógrafo gaseoso marca Hewlett-Packard modelo 5890 series II Plus, equipado con detector FID, utilizando nitrógeno como gas portador. El análisis reveló la sola presencia de solvente y del compuesto de interés.

Metanol marca Merck p.a. fue purificado por destilación fraccionada en presencia de la sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético (EDTA-Na_2), para eliminar trazas de cationes metálicos. Su análisis por GC no reveló la presencia de impurezas orgánicas significativas.

Método cinético. El estudio de la cinética de reacción se llevó a cabo utilizando ampollas de Pyrex cargadas con la cantidad apropiada (0,8 mL) de solución de ACDP en metanol, sumergidas en nitrógeno líquido (-196 °C) y degasificadas

varias veces en la línea de vacío para luego ser selladas a la llama con un soplete.

Las ampollas fueron posteriormente sumergidas en un baño de aceite de siliconas ($+0,1$ °C) y a tiempos seleccionados convenientemente se retiraron del mismo, enfriándose rápidamente a 0 °C. La termólisis se realizó en el intervalo de temperaturas de 130 - 166 °C. Hasta el momento de su análisis se conservaron refrigeradas a 0 °C.

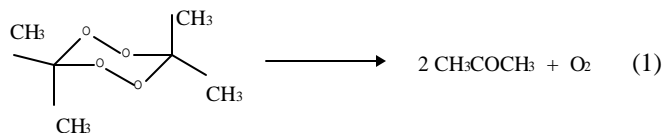
Métodos de análisis y de cálculo. El ACDP remanente en la solución se determinó en un espectrofotómetro UV-Visible, marca CamSpec M330. Para ello se abrieron las ampollas en un extremo y su contenido se trasvasó inmediatamente a una cubeta de cuarzo de 0,8 mL de capacidad y 1 cm de paso óptico, tapándola con tapón apropiado para evitar la evaporación del metanol. Se midió su absorbancia a 209 nm contra blanco de metanol.

Los valores de k_{exp} fueron calculados utilizando una ley cinética de primer orden estimándose la bondad del ajuste con el método de regresión lineal por mínimos cuadrados ($r^2 > 0,995$). Los parámetros de activación de la reacción inicial se obtuvieron aplicando un método computacional utilizando las ecuaciones de Arrhenius (E_a) y de Eyring (ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger).

Resultados y discusión

El ACDP en solución de metanol muestra un pico de máxima absorbancia a 203 nm longitud de onda, pero las lecturas son más estables a 209 nm, (Fig. 1) a la vez que soluciones de ACDP en metanol de diferentes concentraciones presentan un comportamiento lineal cuando se grafican en función de la absorbancia a dicha longitud de onda (Fig. 2), cumpliendo con la ley de Beer hasta concentraciones del orden de 10^{-2} M.

Teniendo en cuenta que la molécula de ACDP se descompone, a temperaturas superiores a 100 °C, formando acetona y oxígeno como productos principales [5-7], según la reacción que muestra la ecuación 1, se realizó el espectro de absorción de una solución de acetona en metanol, en el intervalo 200-238 nm (Fig. 1). Dado que la acetona no absorbe significativamente a 209 nm a las bajas concentraciones en que puede utilizarse esta metodología, no afecta la cuantificación de ACDP remanente. Por lo tanto el seguimiento cinético se puede realizar a través de la medición de absorbancia de ACDP remanente, no interfiriendo la acetona presente.



A fin de convalidar esta metodología se la aplicó al estudio de la descomposición térmica del ACDP en metanol, sistema ya estudiado por los autores por técnicas de GC [7].

En el presente trabajo se estudió en el intervalo de temperaturas entre 130 y 166 °C, y de concentraciones iniciales

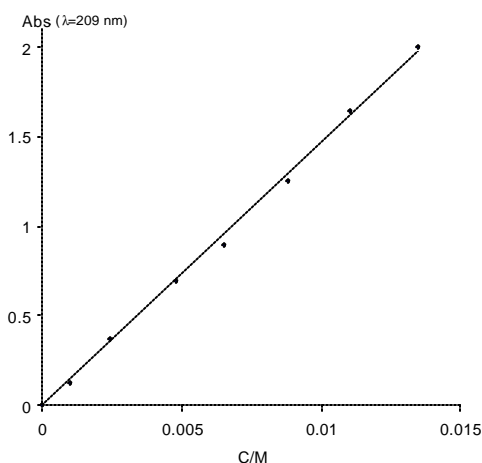


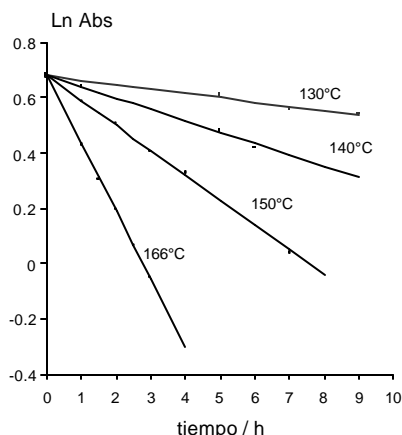
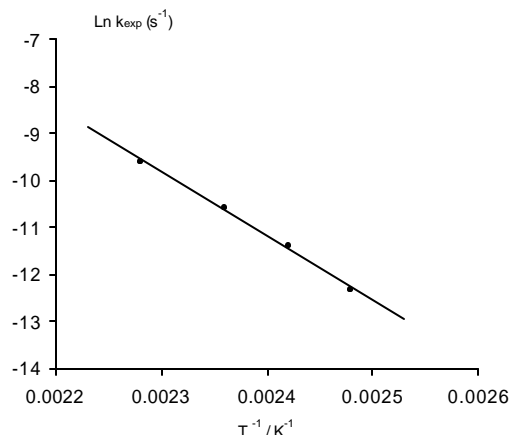
Fig. 2. Curva de calibración de ACDP en metanol, ($y = 146,16x$, $r^2 = 0,998$).

Tabla 1. Valores de constantes de velocidad experimentales de primer orden (s^{-1}) a diferentes temperaturas.

Metodología	130 °C	140 °C	150 °C	166 °C	
Espectrofotometría UV	$0,44 \times 10^{-5}$	$1,14 \times 10^{-5}$	$2,50 \times 10^{-5}$	$6,80 \times 10^{-5}$	Este trabajo [7]
Cromat. gaseosa	$0,39 \times 10^{-5}$	$0,97 \times 10^{-5}$	$2,20 \times 10^{-5}$	$6,67 \times 10^{-5}$	

Tabla 2. Parámetros cinéticos para la descomposición térmica del ACDP en metanol en el intervalo de temperaturas de 130°-166 °C.

Metodología	E ^a	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger	
Espectrofotometría UV	$27,0 \pm 0,1$	$26,2 \pm 0,5$	$-18,6 \pm 0,7$	Este trabajo [7]
Cromat. gaseosa	$27,7 \pm 0,3$	$26,9 \pm 0,3$	$-16,9 \pm 0,6$	

**Fig. 3.** Cinética de la termólisis de ACDP 0,013 M en metanol a diferentes temperaturas por medidas de Absorbancias en UV.**Fig. 4.** Representación gráfica de la ecuación de Arrhenius para la descomposición térmica de una solución de ACDP en metanol en el intervalo de temperaturas de 130°-166 °C.

de 0,003-0,013 M en metanol y las cinéticas resultantes para una dada concentración se muestran en la figura 3, verificándose cinéticas de primer orden como se demostró en trabajos anteriores [5-7].

Las constantes calculadas se presentan en la Tabla 1 comparándolas con los valores obtenidos en trabajo anterior.

La influencia de la temperatura sobre los valores de k experimentales pueden ser representadas mediante la siguiente ecuación de Arrhenius (Fig. 4):

$$\ln k (s^{-1}) = 21,4 \pm 0,2 - (27,0 \pm 0,1) / R T,$$

con un coeficiente de correlación $r^2 = 0,997$.

Aplicando la ecuación de Eyring los parámetros de activación que resultan se informan en la Tabla 2 junto a los valores obtenidos por otra metodología [7].

Los resultados de este trabajo, constantes experimentales de velocidad de reacción y parámetros cinéticos de la descomposición térmica de ACDP en metanol, son similares a los obtenidos por cromatografía gaseosa.

Este método resulta así adecuado para estudios cinéticos de diperoxidos, siempre que las concentraciones del mismo, iniciales y durante el transcurso de la reacción, estén comprendidas dentro del intervalo de cumplimiento de la ley de Beer.

Referencias

- Schulz, M.; Kirschke, K. *Organic peroxide*, Vol. 3 Chapter II, pág. 67-140. De D. Swern. Wiley-Interscience, **1972**.
- Wilson, T.; Landis, M.E.; A. L.; Baumstark P. D.; Bartlet, J. *Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 4765.
- Kapstein, R.; Frater-Schröder, M.; Oosterhoff, L. J. *Chem. Phys. Letter* **1971**, 12, 16-19.
- Schuster, G. B.; Schmidt, S. P. *Adv. Phys. Org. Chem.*, **1971**, 18, 187.
- Cafferata, L. F. R.; Eyler, G. N.; Cañizo, A. I.; Svartman, E. L.; Borkowski, E. J. *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 1058-1061.
- Cafferata, L. F. R.; Svartman, E. L.; Cañizo, A. I.; Eyler, B. N.; Alvarez, E. E. *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 411-414.
- Leiva, L.C.; Castellanos, M. G.; Jorge, N. L.; Cafferata, L. F. R.; Gómez Vara, M. E. *Rev. Soc. Quím. Méx.* **1998**, 42, 223-227.
- Moryganov, B. N.; Kalinin, A. I.; Mikhotova, L. N. *J. Gen. Chem. USSR* **1962**, 32, 3414-3416.