

AFINIDAD

REVISTA DE QUÍMICA TEÓRICA Y APLICADA
EDITADA POR LA ASOCIACIÓN DE QUÍMICOS E INGENIEROS
DEL INSTITUTO QUÍMICO DE SARRIÁ

Termólisis del diperoóxido cíclico de dietilcetona en éter de petróleo en presencia de triperóxido de dietilcetona

Gastón P. Barreto* y Adriana I. Cañizo.

Laboratorio de Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires,
Avda. del Valle 5737, (7400) Olavarría, República Argentina.

*Thermolysis of cyclic diethylketone diperoxide in light petroleum ether in the presence of cyclic diethylketone
triperoxide*

Termòlisi del diperòxid cíclic de dietilcetona en èter de petroli en presència de triperòxid de dietilcetona.

Recibido: 3-V-2004

Termólisis del diperoxido cíclico de dietilcetona en éter de petróleo en presencia de triperoxido de dietilcetona

Gastón P. Barreto* y Adriana I. Cañizo.

Laboratorio de Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, Avda. del Valle 5737, (7400) Olavarría, República Argentina.

Thermolysis of cyclic diethylketone diperoxide in light petroleum ether in the presence of cyclic diethylketone triperoxide

Termòlisi del diperoxid cíclic de dietilcetona en èter de petroli en presència de triperòxid de dietilcetona.

Recibido: 3-V-2004

RESUMEN

La termólisis del diperoxido de dietilcetona (3,3,6,6-tetraetil-1,2,4,5-tetraoxaciclohexano; DPDEC) ha sido estudiada en solución de éter de petróleo (p. eb. 30-65 °C) a diferentes temperaturas entre 130,0 y 160,0 °C y en presencia de triperoxido de dietilcetona (3,3,6,6,9,9-hexaetil-1,2,4,5,7,8-hexaoxaciclononano; TPDEC) como fuente de radicales etilo. En esas condiciones experimentales, el estudio cinético del DPDEC muestra un comportamiento que sigue una ley de pseudo-primer orden hasta conversiones de ca. tres vidas medias, no evidenciándose procesos de descomposición inducida de segundo orden sobre el DPDEC causados por la presencia de dichos radicales. Por otra parte, un estudio cinético del TPDEC remanente en la solución demuestra que también se descompone de acuerdo a una ley cinética de pseudo-primer orden. Los parámetros de activación para la reacción en solución etérea se pueden calcular para ambos peróxidos cíclicos derivados de dietilcetona siendo 152,6 kJ mol⁻¹ (36,5 kcal mol⁻¹) y 33,0 J mol⁻¹ K⁻¹ (7,9 cal mol⁻¹ K⁻¹) para el DPDEC y 163,4 kJ mol⁻¹ (39,1 kcal mol⁻¹) y 61,4 J mol⁻¹ K⁻¹ (14,7 cal mol⁻¹ K⁻¹) para el TPDEC.

Palabras clave: Descomposición térmica. Diperoxido de dietilcetona. Parámetros de activación. Triperoxido de dietilcetona.

SUMMARY

Thermolysis of cyclic diethylketone diperoxide (3,3,6,6-tetraethyl-1,2,4,5-tetraoxacyclohexane, DPDEC) has been studied in light petroleum ether in the temperature range of 130.0 - 160.0 °C and in the presence of cyclic diethylketone triperoxide (3,3,6,6,9,9-hexaethyl-1,2,4,5,7,8-hexaoxacyclononane, TPDEC) as an ethyl radical generator in the reaction media. Under these experimental conditions, the kinetic study of DPDEC shows a behavior according with a pseudo first order kinetic law up to at least three half lives but there are no evidences of induced decomposition processes of second order on DPDEC caused by the existence of those ethyl radicals. On the

other hand, a kinetic study of the TPDEC remaining in the solution shows a behavior according to a pseudo first order kinetic law. The activation parameters in light petroleum ether calculated for both cyclic peroxides derived from diethylketone are 152.6 kJ mol⁻¹ (36.5 kcal mol⁻¹) and 33.0 J mol⁻¹ K⁻¹ (7.9 cal mol⁻¹ K⁻¹) for DPDEC, and 163.4 kJ mol⁻¹ (39.1 kcal mol⁻¹) and 61.4 J mol⁻¹ K⁻¹ (14.7 cal mol⁻¹ K⁻¹) for TPDEC.

Key words: Activation parameters. Diethylketone diperoxide. Diethylketone triperoxide. Thermal decomposition.

RESUM

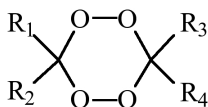
S'estudia la termòlisi del diperoxid de dietilcetona (3,3,6,6-tetraetil-1,2,4,5-tetraoxaciclohexà; DPDEC) en dissolució d'èter de petroli (p. eb. 30-65 °C) a diferents temperatures entre 130,0 i 160,0 °C, en presència de triperòxid de dietilcetona (3,3,6,6,9,9-hexaetil-1,2,4,5,7,8-hexaoxaciclononà; TPDEC) com a font de radicals etil. En aquestes condicions experimentals, l'estudi cinètic del DPDEC mostra un comportament que segueix una llei de pseudo-primer ordre fins a conversions de ca. tres vides mitjanes, no evidenciant-se processos de descomposició induïda de segon ordre sobre el DPDEC, causats per la presència dels radicals esmentats. D'altre banda, un estudi cinètic del TPDEC sobrant en la dissolució demostra que també es descompon d'acord amb una llei cinètica de pseudo-primer ordre. Els paràmetres d'activació per a la reacció en dissolució etèria es poden calcular per a ambdós peròxids cíclics derivats de dietilcetona, essent 152,6 kJ mol⁻¹ (36,5 kcal mol⁻¹) i 33,0 J mol⁻¹ K⁻¹ (7,9 cal mol⁻¹ K⁻¹) per al DPDEC, i 163,4 kJ mol⁻¹ (39,1 kcal mol⁻¹) i 61,4 J mol⁻¹ K⁻¹ (14,7 cal mol⁻¹ K⁻¹) per al TPDEC.

Mots clau: Descomposició tèrmica. Diperoxid de dietilcetona. Paràmetres d'activació. Triperòxid de dietilcetona.

* E-mail: gbarreto@fio.unicen.edu.ar

INTRODUCCIÓN

Los peróxidos orgánicos en general poseen un gran campo de acción, que va desde su importancia en la actividad biológica (por ejemplo, su generación enzimática dentro de la célula y sus consecuencias patológicas) o en aplicaciones industriales (como iniciadores de polimerización, agentes de entrecruzamiento, blanqueadores y desinfectantes) hasta aspectos relacionados con la ciencia y tecnología del medio ambiente (contaminación ambiental). En particular, el peróxido orgánico cíclico motivo de estudio de este trabajo, pertenece a la familia de los 1,2,4,5-tetraoxaciclohexanos sustituidos, de fórmula general:



donde R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son sustituyentes etilos (3,3,6,6-tetraetil-1,2,4,5-tetraoxaciclohexano; DPDEC).

El DPDEC al igual que otros miembros de esta familia con sustituyentes alifáticos⁽¹⁻⁴⁾, puede obtenerse fácilmente por oxidación de la dietilcetona con peróxido de hidrógeno concentrado en medio fuertemente ácido y a bajas temperaturas. Generalmente, en estas condiciones, también se obtienen otros peróxidos derivados de la cetona.

Los diperoxidos cíclicos sustituidos con grupos iguales o diferentes, constituyen sistemas relativamente estables en solución. Estudios anteriores^(5,6) han demostrado que los valores de los parámetros cinéticos de la termólisis de estos compuestos en solución dependen significativamente de los respectivos sustituyentes del anillo, como así también del solvente utilizado.

Estudios previos⁽⁷⁾ demostraron que la descomposición térmica del TPDEC en solución genera radicales etilo, pudiendo utilizarse los mismos para inducir reacciones de descomposición de otros miembros de esta familia de compuestos, tal como se ha llevado a cabo con el diperoxido cíclico derivado de acetona⁽⁸⁾. En este trabajo se presenta la descomposición térmica del diperoxido de dietilcetona en éter de petróleo y en presencia de triperóxido de dietilcetona (3,3,6,6,9,9-hexaetil-1,2,4,5,7,8-hexaoxaciononano, TPDEC) a fin de evaluar el efecto de radicales etilo sobre la termólisis del diperoxido. Por otro lado, si bien la descomposición térmica del TPDEC en solución ha sido ampliamente estudiada^(9,10) en distintos solventes, las condiciones experimentales de este trabajo permiten calcular los parámetros cinéticos en éter de petróleo y establecer comparaciones con los obtenidos previamente en solventes más polares.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales y métodos instrumentales. EL DPDEC fue preparado a partir de dietilcetona siguiendo la técnica descrita en la bibliografía⁽¹⁾. Su pureza fue controlada por cromatografía de gases (GC) y cromatografía en capa fina (TLC) utilizando cromatofolios de gel de sílice 60 F₂₅₄. El TPDEC obtenido como producto de la síntesis se separa perfectamente del DPDEC por GC utilizando un programa de temperaturas para la columna, sin embargo, por TLC no pueden separarse adecuadamente. El bifenilo utilizado como patrón interno (PI) se purifica por sublimación. El análisis cromatográfico cuantitativo para determinar el peróxido remanente en la solución se llevó a cabo con un cromatógrafo de gases marca Konic, modelo KNK 2000C, utilizando un inyector para columna capilar con división de muestra calentado a 150 °C, utilizando nitrógeno como gas portador (velocidad lineal 29,4 cm/s a 60 °C) y detec-

tor de ionización de llama a 250 °C. Se utilizó una columna capilar DB-5 de 30 metros de longitud, 0,32 milímetros de diámetro interno y 0,25 micrones de espesor de fase estacionaria (metilfenilsiliconas). Los análisis fueron efectuados con el siguiente programa de temperaturas: 5 minutos a 60 °C, velocidad de calentamiento 10 °C/min hasta una temperatura final de 200 °C. En estas condiciones, el tiempo de retención del TPDEC es aproximadamente 20 minutos y el del DPDEC aproximadamente 14 minutos.

Métodos cinéticos. Se cargaron ampollas de vidrio Pirex (10 cm de longitud x 6 mm d. e.) con 1 mL de la solución de peróxidos en éter de petróleo. Se utilizó como solución inicial el extracto etéreo neutralizado obtenido de la síntesis con el agregado de bifenilo (0,3 %^{m/v}) como patrón interno (PI). Las concentraciones iniciales de DPDEC (ca. 0,02 M) y TPDEC (0,0064 M) fueron determinadas mediante el método del factor de respuesta.

Las ampollas cargadas con la solución inicial fueron sumergidas en N₂ líquido (-196 °C) y degasificadas bajo vacío ($P \leq 133$ Pa). Por último, manteniendo la solución a baja temperatura, las ampollas se cerraron a la llama utilizando un soplete que funciona con una mezcla de gas natural y oxígeno.

La termólisis simultánea de DPDEC y TPDEC en solución se efectuó sumergiendo las ampollas selladas en un baño termostático estabilizado a la temperatura elegida (± 1 °C) entre 130,0 y 160,0 °C. Las ampollas fueron extraídas a los tiempos de reacción previamente establecidos y enfriadas inmediatamente en un baño de agua/hielo a fin de detener las reacciones de descomposición de los peróxidos. En todos los casos la solución contenida en la ampolla donde se llevó a cabo la descomposición térmica se inyectó en el cromatógrafo, sin tratamientos previos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las experiencias cinéticas en éter de petróleo se realizaron con una concentración inicial de DPDEC ca. 0,02 M, de TPDEC 0,0064 M y en un intervalo de temperaturas entre 130,0 y 160,0 °C. Las condiciones experimentales son tales que el solvente se encuentra en gran exceso con respecto a los peróxidos, por lo tanto la variación de su concentración en el transcurso de la reacción es prácticamente despreciable y podría considerarse constante. Los datos cinéticos obtenidos en este trabajo guardan una correlación aproximadamente lineal de acuerdo con una ley cinética de primer orden hasta conversiones de DPDEC y TPDEC ca. tres vidas medias, por lo cual, se podría considerar, que bajo estas condiciones, las reacciones son de pseudo-primer orden (Tabla I; Figura I).

TABLA I

Constantes de velocidad para la descomposición térmica de DPDEC y TPDEC en éter de petróleo a diferentes temperaturas

Temperatura [°C]	DPDEC $k_{\text{exp}} \times 10^5$ [s ⁻¹]	TPDEC $k_{\text{exp}} \times 10^5$ [s ⁻¹]
130,0	0,8	0,9
140,0	2,0	3,0
150,0	6,0	8,0
160,0	20	30

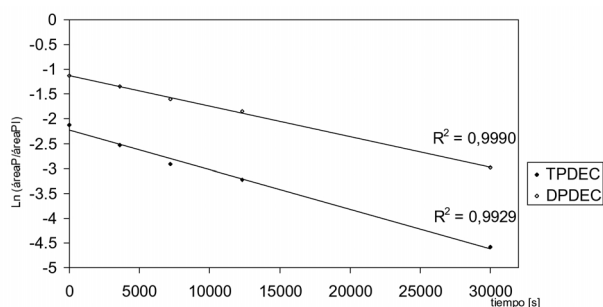
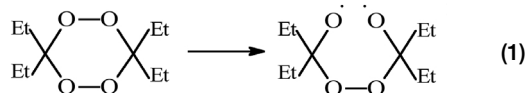


Figura I. Representación gráfica mediante una ley cinética de primer orden de los datos obtenidos en una experiencia típica de descomposición de DPDEC y TPDEC en éter de petróleo (30-65 °C), a 150 °C.

La termólisis simultánea de los dos peróxidos cíclicos permite comparar la reactividad de los mismos en éter, observándose que las constantes de velocidad de descomposición térmica del TPDEC son, a todas las temperaturas estudiadas, mayores que las obtenidas para el DPDEC. Estos resultados son exactamente inversos a los observados entre el diperoxido y el triperoxido derivados de acetona (DPDA y TPDA, respectivamente)⁽⁶⁾. Por lo tanto, si bien se generan en el medio de reacción radicales etilo por la propia descomposición del TPDEC puede descartarse la existencia de procesos de segundo orden ocasionados por el ataque de los mismos a la unión peroxídica O-O del DPDEC, resultando para este sistema una etapa inicial del mecanismo de descomposición térmica como la que se representa en la ecuación 1.



El efecto de la temperatura sobre los valores de las constantes de velocidad puede representarse satisfactoriamente por la ecuación de Arrhenius, observándose que un aumento de 10 °C en la temperatura origina, para ambos compuestos, un valor de constante de velocidad aproximadamente 2-3 veces mayor, observándose, como ya se mencionó anteriormente, que el TPDEC es más reactivo que el diperoxido a todas las temperaturas estudiadas (Tabla I, Figura I). Los parámetros de activación para la reacción en solución etérea de ambos peróxidos cíclicos derivados de dietilacetona son 152,6 kJ mol⁻¹ (36,5 kcal mol⁻¹) y 33,0 J mol⁻¹ K⁻¹ (7,9 cal mol⁻¹ K⁻¹) para el DPDEC y 163,4 kJ mol⁻¹ (39,1 kcal mol⁻¹) y 61,4 J mol⁻¹ K⁻¹ (14,7 cal mol⁻¹ K⁻¹) para el TPDEC. Estos valores fueron obtenidos aplicando la ecuación de Eyring (ec. 2), cuya representación gráfica es prácticamente lineal en un amplio rango de temperaturas (Figura II).

$$\ln\left(\frac{k_{\text{exp}}}{T}\right) = \frac{-\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} + \ln\left(\frac{R}{N_A h}\right) \quad (2)$$

Los valores de las constantes de velocidad de descomposición térmica obtenidos para otros diperoxidos cíclicos derivados de cetonas alifáticas en solventes hidrocarbonados^(5,6) (Tabla II) muestran que el DPDEC es más reactivo que su homólogo derivado de acetona, sin embargo los peróxidos con sustituyentes más voluminosos como ciclohexilo o ter-butilo resultan más inestables térmicamente. Probablemente este hecho se deba a diferencias importantes en los aspectos conformacionales de cada

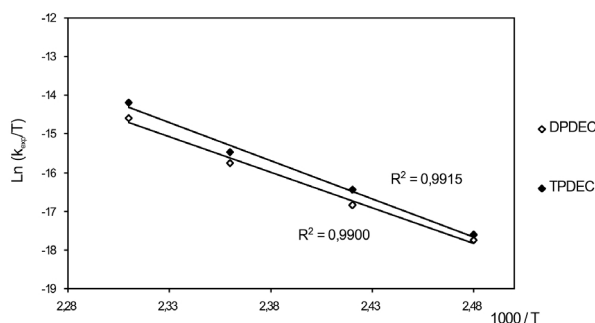


Figura II. Representación gráfica de la ecuación de Eyring (ec. 2) aplicada a la descomposición térmica de DPDEC y TPDEC en éter de petróleo.

molécula. Otros estudios⁽⁷⁾ demostraron que el peróxido cíclico derivado de acetona⁽⁸⁾ sufre reacciones de descomposición inducida en presencia de radicales etilo generados por descomposición del TPDEC, sin embargo no ocurre lo mismo con el DPDEC como puede observarse por los resultados obtenidos en este trabajo. Por otro lado, recientes investigaciones⁽¹²⁾ confirman que los peróxidos cíclicos que se descomponen a mayores velocidades en solución son iniciadores de polimerización de estireno más efectivos que aquellos que muestran una mayor estabilidad térmica como el diperoxido y el triperoxido de acetona. Los resultados de todas estas investigaciones conducen a la conclusión de que la sustitución de los ciclos con radicales etilo en lugar de metilo modifica sustancialmente las propiedades químicas del diperoxido lo cual implica que puedan encontrarse para cada uno diferentes aplicaciones.

Con respecto a la descomposición térmica del TPDEC en éter de petróleo puede observarse que los resultados obtenidos coinciden con las conclusiones de trabajos anteriores para este compuesto^(9,10) en el sentido de que la polaridad del solvente afecta directamente los valores de las constantes de velocidad. Así, en solventes de baja polaridad como el éter de petróleo la descomposición térmica del TPDEC es mucho más lenta que en solventes más polares. En la Tabla III se presentan algunos valores de constantes de velocidad en algunos de los solventes estudiados que muestran el efecto del solvente.

TABLA II

Parámetros de Activación para diperoxidos cíclicos en solventes hidrocarbonados

Diperoxido	Solvente	ΔH^\ddagger ^a [kJ · mol ⁻¹]	ΔS^\ddagger ^a [J · mol ⁻¹ · K ⁻¹]	$k_{\text{exp}} \times 10^5$ [s ⁻¹]
DPDEC	Éter de petróleo	152,6 ± 3,8	33,0 ± 10,0	8,00 (150 °C)
de acetona	Octano ⁽⁵⁾	179,7 ± 11,3	74,4 ± 26,8	0,23 (155 °C)
de pinacolona	Octano ⁽⁵⁾	156,8 ± 0,8	51,4 ± 2,1	149 (160 °C)
de ciclohexanona	Benceno ⁽⁶⁾	141,3 ± 4,2	21,7 ± 6,3	22,0 (150 °C)

^a Los errores fueron determinados por un método de mínimos cuadrados.⁽¹¹⁾

TABLA III

Constantes de velocidad correspondientes a la descomposición térmica del TPDEC en distintos solventes a 150 °C.

Solvente	$k_{exp} \times 10^5 [s^{-1}]$
Éter de petróleo	8,0
Benceno ⁽⁹⁾	18,2
Acetona ⁽¹⁰⁾	49,0

CONCLUSIONES

El comportamiento cinético del DPDEC en éter de petróleo obedece una ley cinética de pseudo-primer orden hasta tiempos de reacción correspondientes a tres vidas medias. En las mismas condiciones el TPDEC también presenta una cinética de primer orden. Estos resultados permiten descartar la existencia de procesos inducidos de segundo orden por lo tanto se puede considerar que los radicales etilo generados por la propia descomposición del TPDEC en solución no reaccionan con moléculas de DPDEC, contrariamente a lo observado para el diperoxido cíclico de acetona⁽⁶⁾. Por lo tanto, la ruptura homolítica unimolecular del enlace O-O de la molécula de DPDEC resulta ser el paso determinante de la velocidad de reacción. A esta etapa corresponden los parámetros cinéticos y de activación informados. Estos parámetros obtenidos para la descomposición térmica de DPDEC son similares a los encontrados para otros tetraoxaciclohexanos con sustituyentes alifáticos.

Por otro lado, los resultados cinéticos obtenidos en este trabajo para la descomposición térmica del TPDEC están en total acuerdo con los datos existentes en otros solventes^(6,10) a pesar de que en éste las experiencias se desarrollaron en presencia del diperoxido. Así, los valores de constante de velocidad en éter de petróleo son los más bajos que se han determinado dado que este solvente es menos polar que el resto de los solventes previamente estudiados.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo de investigación fue financiado por la Facultad de Ingeniería y por la Secretaría de Ciencia y Tecnología de la Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires.

BIBLIOGRAFÍA

- ⁽¹⁾ N. A. Milas y A. Golubovic: *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5824-5826 (1959).
- ⁽²⁾ N. A. Milas y A. Golubovic: *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3361-3364 (1959).
- ⁽³⁾ N. A. Milas y A. Golubovic: *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 6461-6462 (1959).
- ⁽⁴⁾ J. R. Sanderson and P. R. Story: *J. Org. Chem.*, **39**, 3463 (1974).
- ⁽⁵⁾ L. F. R. Cafferata, G. N. Eyler, E. L. Svartman, A. I. Cañizo y E. E. Álvarez: *J. Org. Chem.*, **56**, 411 (1991).
- ⁽⁶⁾ L. F. R. Cafferata, G. N. Eyler, E. L. Svartman, A. I. Cañizo y E. J. Borkowski: *J. Org. Chem.*, **55**, 1058 (1990).
- ⁽⁷⁾ G. N. Eyler, A. I. Cañizo, E. E. Alvarez y C. M. Mateo: *Información Tecnológica*, **8** (5), 153 (1997).
- ⁽⁸⁾ G. N. Eyler, A. I. Cañizo, C. M. Mateo, E. E. Álvarez y L. F. R. Cafferata: *Afinidad LIX*, **502**, 684-687 (2002).
- ⁽⁹⁾ G. N. Eyler, A. I. Cañizo, E. E. Alvarez y L. F. R. Cafferata: *An. Asoc. Quím. Argent.*, **82**, 175-181 (1994).
- ⁽¹⁰⁾ A. I. Cañizo: Tesis Doctoral, Universidad Nacional de La Plata, Argentina, 2001.
- ⁽¹¹⁾ L. L. Schaleger y F. A. Long: *Adv. Phys. Org. Chem.*, **1**, 1-33 (1963).
- ⁽¹²⁾ J. R. Cerna, G. Morales, G. N. Eyler y A. I. Cañizo: *Appl. Polym. Sci.*, **83**, 1 (2002).