

AFINIDAD

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

Oxidación de alcoholes utilizando peróxidos orgánicos cíclicos polifuncionales

Karina Nesprías*, Adriana Cañizo, Nora Eyer y Carmen Mateo.
Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires.
Avda. del Valle, 5737. B7400JWI. Olavarría. Buenos Aires. Argentina.

Oxidation of Alcohols Employing Polyfunctional Cyclic Organic Peroxides.

Oxidació d'alcoholes utilitzant peròxids orgànics cíclics polifuncionals.

Recibido: 1-XII-2004

Oxidación de alcoholes utilizando peróxidos orgánicos cíclicos polifuncionales

Karina Nesprías*, Adriana Cañizo, Nora Eyer y Carmen Mateo.
Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires.
Avda. del Valle, 5737. B7400JWI. Olavarría. Buenos Aires. Argentina.

Oxidation of Alcohols Employing Polyfunctional Cyclic Organic Peroxides.

Oxidació d'alcoholes utilitzant peròxids orgànics cíclicos polifuncionals.

Recibido: 1-XII-2004

RESUMEN

El poder oxidante de diperóxidos orgánicos cíclicos derivados de acetona, *t*-butil-metilcetona, acetofenona, 4-heptanona y de triperóxidos orgánicos cíclicos derivados de acetona, dietilcetona y ciclohexanona, se ha evaluado frente a alcoholes alifáticos como metanol, 2-propanol y 2-butanol. Los resultados obtenidos demuestran que los peróxidos cíclicos tienen diferente poder como oxidantes de estos alcoholes que son convertidos respectivamente en metanal, acetona y 2-butanona. Las experiencias se llevaron a cabo en el ámbito de temperaturas de 110,0 a 150,0 °C, para diferentes concentraciones iniciales del peróxido y en presencia o ausencia de oxígeno atmosférico. En este trabajo se incluye una interpretación preliminar a través de radicales intermedios para explicar la oxidación de alcoholes por acción de peróxidos orgánicos cíclicos polifuncionales.

Palabras claves: Alcohol. Oxidación. Peróxidos cíclicos.

SUMMARY

The oxidant power of cyclic organic diperoxides derived from acetone, *t*-butyl methyl ketone, acetophenone, 4-heptanone and cyclic organic triperoxides derived from acetone, diethylketone, cyclohexanone has been evaluated with aliphatic alcohols like methanol, 2-propanol and 2-butanol. The results obtained demonstrate that the cyclic peroxides reach different oxidant power in those alcohols, which are converted to methanal, acetone and 2-butanone, respectively. The experiences were carried out in the temperature range of 110.0 - 150.0 °C, with different initial concentration of cyclic peroxide and in the

presence or absence of atmospheric oxygen. In this work, a preliminary interpretation by radical intermediates was included to explain the oxidation of alcohols employing polyfunctional cyclic organic peroxides.

Key words: Alcohol. Oxidation. Cyclic peroxide.

RESUM

S'avalua el poder oxidant de diperòxids orgànics cíclicos derivats d'acetona, *t*-butilmetilcetona, acetofenona i 4-heptanona, i de triperòxids orgànics cíclicos derivats d'acetona, dietilcetona i ciclohexanona, envers alcoholes alifàtics com metanol, 2-propanol i 2-butanol. Els resultats obtinguts demostren que els peròxids cíclicos tenen diferent poder com a oxidants d'aquests darrers alcoholes, que són convertits en metanal, acetona i 2-butanona, respectivament. Les experiències s'han realitzats en el marge de temperatures de 110,0 a 150,0 °C, emprant diferents concentracions inicials de peròxid, i en presència o absència d'oxigen atmosfèric. En aquest treball, s'inclou una interpretació preliminar, a través de radicals intermedis, per explicar l'oxidació d'alcoholes per acció de peròxids orgànics cíclicos polifuncionals.

Mots clau: Alcohol. Oxidació. Peròxids cíclicos.

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

INTRODUCCIÓN

Si bien la oxidación de alcoholes utilizando gran variedad de compuestos y métodos ha sido extensamente estudiada, existen escasos datos en la bibliografía^(1a) acerca del empleo de oxidantes del tipo de los peróxidos orgánicos cíclicos polifuncionales.

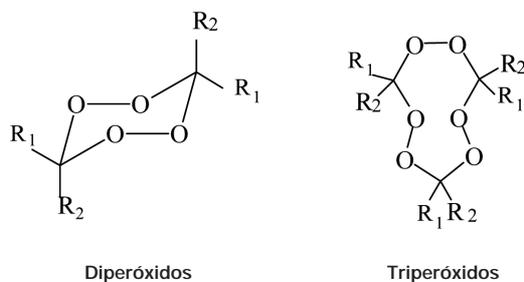
La presencia de dos o más centros de oxidación-reducción (O-O) dentro de la molécula, ha despertado el interés en buscar nuevas aplicaciones para esta familia de compuestos di y triméricos.

En los últimos veinte años, miembros de este grupo de investigación han desarrollado estudios cinéticos y mecanísticos⁽¹⁻³⁾ de diferentes peróxidos orgánicos cíclicos en solución, y han avanzado en investigaciones relacionadas con la utilización de los mismos como iniciadores de polimerización radicalica de estireno^(4,5). La descomposición de estas sustancias peroxidicas en solución, genera radicales libres de diferente estabilidad que favorecen los procesos de polimerización investigados.

Por otro lado, estos compuestos peroxidicos presentan otras aplicaciones industriales como agentes de entrecruzamiento, blanqueadores, desinfectantes, en perfumería⁽⁶⁾, como detonantes^(7,8), y además han sido encontrados en estudios de polución ambiental⁽⁹⁾.

El único antecedente que da cuenta de la participación de peróxidos cíclicos como oxidantes de alcoholes se registra en un trabajo donde se estudia la descomposición térmica de DPDA (Esquema) en 2-propanol^(10a), aunque para los objetivos del mismo este comportamiento era indeseado.

El principal objetivo del presente trabajo consiste en profundizar las investigaciones relacionadas con el poder oxidante de diferentes peróxidos orgánicos cíclicos derivados de cetonas sobre alcoholes alifáticos, para lo cual se ha estudiado su descomposición térmica en cada uno de ellos y se han analizado los correspondientes productos de reacción.



R₁ = R₂ = C₆H₁₃ (de 4-heptanona, DPH)

R₁ = CH₃, R₂ = C₆H₅ (de acetofenona, DPAF)

R₁ = R₂ = CH₃ (de acetona, DPDA)

R₁ = CH₃, R₂ = C(CH₃)₃ (de pinacolona, DPP)

R₁ = R₂ = CH₃ (de acetona, TPA)

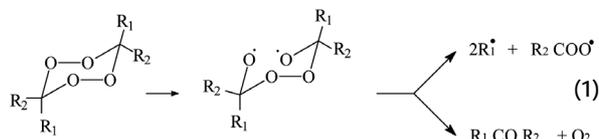
R₁ = R₂ = C₆H₅ (de dietilcetona, TPDEC)

R₁R₂ = (CH₂)₅ (de ciclohexanona, TPCH)

Esquema

Estudios previos han demostrado que este tipo de compuestos se descomponen térmicamente a través de la ruptura homolítica del enlace O-O (ec. 1), sin embargo las características particulares de los sustituyentes y el tamaño del ciclo (6 miembros o 9 miembros) determinan diferencias en la cinética de reacción, en los parámetros termodinámicos, en los productos de termólisis, en su efectividad como iniciadores de polimerización de estireno, entre otras propiedades. Así por ejemplo, se ha demostrado para estas sustancias la existencia de efectos de solvente^(1c) y de sustituyentes^(1b) sobre la cinética y parámetros

termodinámicos; por otro lado, el TPCH genera durante su proceso de descomposición en solución macrolactonas^(2e), mientras que otros peróxidos como el DPP, DPH, DPDA, DPAF, TPA y TPDEC forman la correspondiente cetona además de otros productos derivados del ataque de radicales alquílicos al solvente o productos derivados de reacciones de combinación o dismutación de radicales.



Es de suponer entoces que las diferencias antes mencionadas también pueden traducirse al mecanismo de oxidación del solvente por acción de estas sustancias y que el mismo podría depender de la naturaleza de los sustituyentes y del tamaño del ciclo.

La acción oxidante de los peróxidos demostrada en este trabajo se explica preliminarmente a través de la postulación de un mecanismo de reacción iniciado por la ruptura homolítica de un enlace peroxidico que considera la participación de las moléculas del solvente, en este caso el alcohol.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales y métodos

Tubos Pyrex cerrados en un extremo (8 cm de largo x 2 mm diám. int.) fueron cargados con ca. 0,5 mL de la solución del peróxido en el alcohol correspondiente, enfriada a -196 °C con nitrógeno líquido, degasificados en la línea de vacío y cerrados a la llama de un soplete de gas natural y oxígeno. Se trabajó en ausencia de aire para evitar que el oxígeno participe en procesos oxidativos.

Las ampollas fueron sumergidas en un baño de aceite de silicona termostatzado ($\pm 0,1$ °C). Se eligieron los tiempos de reacción y las temperaturas en función de los datos cinéticos disponibles. Se analizó un blanco de reacción en ausencia de peróxido.

La determinación cuantitativa de las diferentes cetonas formadas a partir de la oxidación del solvente y la determinación cualitativa de otros productos formados, se realizaron por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC Hewlett-Packard serie 1050c), utilizando una columna de fase reversa (ODS Hypersil, 5 μ m., 100 x 4,6 mm.) y con detector UV de longitud de onda variable. La fase móvil consistió en una mezcla de acetonitrilo/agua en la siguiente proporción: 0 minutos 100 % de agua, a los 7 minutos ACN/agua 50:50 fijándose el flujo en 1,5 mL /min. Los solventes usados son de calidad HPLC.

Se realizó el análisis del peróxido remanente para verificar la descomposición total del mismo empleando un cromatógrafo de gases marca Konik, modelo KNK 2000, equipado con detector FID, nitrógeno como gas portador y columna capilar DB-5.

Solventes

Los alcoholes utilizados como solventes fueron purificados según técnicas apropiadas⁽¹⁰⁾ y tratados con la sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético a fin de eliminar trazas de metales que podrían catalizar la descomposición de los peróxidos⁽¹¹⁾ por otro mecanismo. Se controló la pureza de cada uno de los alcoholes por CG y HPLC.

Síntesis de Peróxidos

Los peróxidos TPCH⁽⁹⁾, DPDA⁽¹²⁾, DPP⁽¹³⁾, TPA⁽¹⁴⁾, DPH⁽¹⁵⁾, DPAF⁽¹⁶⁾, TPDEC^(2a) utilizados en este trabajo fueron preparados y purificados según técnicas descritas en la literatura.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La descomposición térmica de diperóxidos y triperóxidos orgánicos cíclicos (Esquema) en 2-propanol, metanol y 2-butanol se ha llevado a cabo a diferentes temperaturas comprendidas entre 110,0 y 150,0 °C, variando en algunos casos la concentración inicial de peróxido (Tabla I) desde 0,02 hasta 0,06 molar.

Los productos de oxidación derivados de los alcoholes fueron en todos los casos las cetonas o aldehídos correspondientes. Así, el 2-propanol se oxidó a acetona, el 2-butanol a 2-butanona y el metanol a metanal (Tabla I). Además en cada sistema se pudo observar la presencia de otras cetonas o macrolactonas derivadas de la propia descomposición térmica del peróxido cíclico.

Experiencias realizadas previamente^(1a, 2d, 3) han permitido estudiar el comportamiento cinético y los productos de la descomposición de algunos de estos peróxidos en alcoholes. Así, por ejemplo, la descomposición térmica de DPDA podría rendir como máximo 2 moles de acetona por mol de peróxido descompuesto, si se considera la estequiometría de la reacción, sin embargo se ha demostrado^(1a) que en 2-propanol y a temperaturas comprendidas entre 90,0 y 120,0 °C, el rendimiento de acetona es el doble. Por otro lado, estudios realizados en otros solventes^(1c) indican que la reacción transcurre por vía radicalaria y se generan otros productos derivados del peróxido y del solvente que darían como resultado un rendimiento inferior a 2 moles de acetona por mol de DPDA descompuesto. Por lo tanto, la acetona se forma en este sistema a partir de dos fuentes: la propia descomposición del peróxido y la oxidación del 2-propanol, siendo esta última reacción la responsable del exceso de acetona observado.

Los análisis realizados a 150,0 °C hasta descomposición total de DPDA en solución de 2-propanol confirman que se forma más acetona que la que podría provenir de la propia descomposición del diperóxido (Tabla I). Además, el efecto oxidante del DPDA se analiza a distintos tiempos de reacción (Tabla II) observándose que a medida que aumenta la conversión del DPDA, crece el rendimiento de acetona, superando el valor de dos moles por mol de DPDA descompuesto antes de alcanzar la descomposición total del DPDA. El ensayo en blanco realizado para el 2-propanol en ausencia de peróxido permitió detectar solo trazas de acetona en iguales condiciones de análisis por lo que se puede concluir que el alcohol se oxidó por efecto del DPDA presente.

Los ensayos efectuados para soluciones de diperóxido cíclico de 4-heptanona (DPH) en 2-propanol 0,02 y 0,06 M, termostatazadas a diferentes temperaturas, hasta descomposición total, muestran la presencia de acetona entre los productos de reacción (Tabla I), además de la formación de 4-heptanona como cetona derivada de la descomposición del propio peróxido.

Para el 2-butanol también se efectuó un ensayo en blanco en ausencia de oxígeno y de peróxido, encontrándose que solo existen trazas de 2-butanona.

Puede observarse que para DPH 0,06 M no existe un marcado efecto de la temperatura sobre la cantidad de cetona formada, en general se mantiene prácticamente constante para variaciones de la temperatura de pirólisis dentro del ámbito 110,0 a 150,0 °C aproximadamente. Es práctica habitual realizar las experiencias cinéticas en ausencia de oxígeno del aire pues el mismo es un conocido atra-

TABLA I

Rendimiento de productos de oxidación de alcoholes en presencia de diferentes peróxidos orgánicos cíclicos.

Peróxido/alcohol	[Peróxido] ^a (M)	Temp. (°C)	[Producto] ^b (M)
DPH/2-propanol	0,020	140,0	0,013
		150,0	0,014
	0,060	110,0	0,133
		130,0	0,114
		130,0	0,137
		150,0	0,110
		150,0	0,111
TPCH/2-propanol	0,020	120,0	0,047
		120,0	0,047
		150,0	0,071
		150,0 ^c	0,150
		150,0 ^c	0,115
DPAF/2-propanol	Saturada ^d	155,0	0,028
DPDA/2-propanol	0,106	150,0	0,549 (5,2 ^e)
		150,0	0,478 (4,5 ^e)
DPAF/metanol	0,004	150,0	f
DPDA/2-butanol	0,020	150,0	0,075
DPP/2-butanol	0,020	150,0	0,006
DPH/2-butanol	0,193	150,0	0,245
		150,0	0,188
TPCH/2-butanol	0,020	125,0	0,074
		150,0	0,070
TPA/2-butanol	0,020	150,0	0,070
TPDEC/2-butanol	0,020	120,0	0,022
		150,0	0,020

^aConcentración molar inicial del peróxido cíclico; ^bconcentración molar de producto de oxidación derivado del alcohol; ^cen presencia de oxígeno; ^dconcentración inferior a 0,02 M; ^emoles de acetona por mol de DPDA descompuesto; ^fdeterminación cualitativa de metanal.

TABLA II

Oxidación de 2-propanol en presencia de DPDA a 150,0 °C.

tr ^a (h)	Conversión de DPDA ^b (%)	Conc. Acetona (M)	Rendimiento de acetona ^c
2	26,7	0,378	1,9
5	55,9	0,414	2,1
9	75,4	0,517	2,6

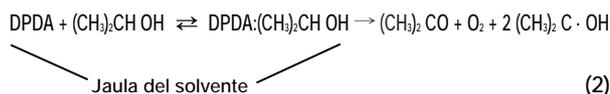
^aTiempo de reacción; ^bvalores extrapolados a partir de los datos cinéticos de ref. 1a; ^cmoles de acetona por mol de DPDA descompuesto.

pador de radicales libres que podría afectar los datos que se pretenden determinar. En este caso, dado que el objetivo es evaluar el poder oxidante de los peróxidos cíclicos polifuncionales a través del análisis de los productos de oxidación derivados del solvente, se efectuaron análisis en presencia de oxígeno del aire para conocer su incidencia en los productos de reacción. Los resultados demuestran que la presencia de oxígeno contribuye a aumentar la cantidad de productos derivados de la oxidación del alcohol (Tabla I) lo que permite sugerir que los radicales generados a partir del alcohol son atrapados por el oxígeno y generan mayor cantidad de productos de oxidación derivados del solvente.

Existe una dependencia directa del rendimiento de la cetona con la concentración inicial de peróxido (Tabla I), tal como se observa para el DPH en 2-propanol ya que un aumento de tres veces en la concentración determina un incremento de rendimiento de acetona de ca. ocho veces. En este caso, la única vía de formación de acetona es la oxidación del 2-propanol. Conclusiones similares se obtienen para el DPAF en metanol o 2-butanol, aunque en estos casos sólo se efectuaron determinaciones cualitativas del metanal y de la 2-butanona formada respectivamente.

Las evidencias observadas en las determinaciones experimentales (Tabla I) indican que los peróxidos orgánicos cíclicos pueden actuar como agentes oxidantes frente a solventes como los alcoholes alifáticos. Para explicar esta acción oxidante se postula un mecanismo de reacción donde en la etapa inicial interaccionan el solvente y el peróxido o el solvente y especies radicalarias generadas *in situ*. Esa etapa inicial supone la ruptura homolítica de un enlace peroxídico con la participación de moléculas del solvente. Esta participación del solvente podrá ser más o menos efectiva dependiendo significativamente de los respectivos sustituyentes del anillo, del solvente utilizado y de la reactividad que manifieste cada peróxido en el medio de reacción. Así, por ejemplo se ha demostrado que el DPP⁽¹³⁾ y el TPDEC son los peróxidos cíclicos más reactivos en solución^(2d) y los más efectivos como iniciadores de polimerización de estireno^(4, 5) por lo cual no resulta sorprendente que en cuanto al poder oxidante demostrado frente a 2-butanol estos dos peróxidos sean los menos efectivos. Probablemente se descomponen unimolecularmente antes de asociarse de alguna forma con moléculas del solvente.

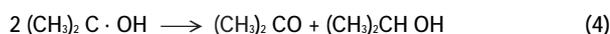
La etapa inicial de la alcoholisis propuesta puede explicarse a través de la formación de un aducto alcohol:peróxido dentro de la jaula del solvente que generaría finalmente oxígeno (que podría contribuir en parte a la oxidación posterior del solvente), la cetona proveniente del peróxido, radicales secundarios tipo carbinol derivado del alcohol y radicales derivados de rupturas C-C en el peróxido. Estos radicales generados pueden participar en reacciones de descomposición inducida del peróxido (sustitución homolítica bimolecular, S_H2) o combinarse generando diferentes productos (etano, butano, entre otros) o descomponerse por dismutación, cuando el radical deriva del solvente, generando la cetona (producto de oxidación del alcohol) y regenerándose el propio alcohol (ec. 4). El mecanismo propuesto se representa a través de las ecuaciones 2-4 para el caso particular de la oxidación del 2-propanol en presencia de DPDA, pero se considera que sería de características similares para otros peróxidos y otros alcoholes aunque el estudio detallado del mecanismo de oxidación merecería un análisis más profundo de los productos minoritarios de reacción que no han sido el objetivo relevante del presente trabajo.



(2)



(3)



(4)

Como ya se mencionó anteriormente, en el medio de reacción también coexisten otros radicales libres derivados de rupturas C-C del peróxido, por ejemplo metilo, etilo, etc., capaces de participar en reacciones de extracción de hidrógeno con el solvente y aumentando en consecuencia la cantidad de radicales libres derivados del solvente. Estos radicales pueden competir con los radicales generados a partir del solvente en su reacción con el oxígeno, cuando las experiencias se llevan a cabo en presencia de oxígeno del aire, o frente al propio oxígeno generado por descomposición térmica del peróxido.

El mecanismo de reacción propuesto incluye reacciones radicalarias en cadena que sólo se detienen por enfriamiento brusco a tiempos donde se ha estimado que el peróxido que actúa como oxidante se ha descompuesto totalmente. El poder oxidante de cada peróxido estudiado se ve afectado por su propio comportamiento cinético, el tamaño del ciclo, los sustituyentes y el alcohol utilizado como solvente.

CONCLUSIONES

Se ha demostrado que los peróxidos cíclicos polifuncionales derivados de cetonas tienen poder oxidante sobre alcoholes alifáticos como 2-propanol, 2-butanol y metanol. Se propone un mecanismo de reacción donde participa el alcohol en la descomposición inicial del peróxido cíclico con ruptura homolítica del enlace O-O que inicia la cadena de reacciones radicalarias. El propio peróxido, o especies radicalarias que de él se derivan, serían los principales responsables de la formación de otros radicales derivados del solvente que finalmente terminarán dando el correspondiente producto de oxidación (cetona o metanal según corresponda) por reacción de dismutación.

BIBLIOGRAFÍA

- (1). Diperóxidos: a) A. I. Cañizo, y L. F. R. Cafferata: *An. Asoc. Quím. Argent.*, 1992, 80, 345. b) L. F. R. Cafferata, G. N. Eyler, E. L. Svartman, A. I. Cañizo y E. J. Borkowski: *J. Org. Chem.* 1990, 55, 1058; c) L. F. R. Cafferata, G. N. Eyler, E. L. Svartman, A. I. Cañizo y E. E. Alvarez: *J. Org. Chem.* 1991, 56, 411.
- (2). Triperóxidos: a) G. N. Eyler; A. I. Cañizo; E. E. Alvarez y L. F. R. Cafferata, *Tetrahedron Letters*, 1993, 34 (11), 1745; b) G. N. Eyler; A. I. Cañizo; E. E. Alvarez y C. M. Mateo: *Información Tecnológica*, 1997, 8 (5) 153; c) G. N. Eyler, C. M. Mateo, E. E. Alvarez y A. I. Cañizo: *J. Org. Chem.* 2000, 65 (8), 2319; d) A. I. Cañizo: Tesis Doctoral Universidad Nacional de La Plata, 2001. e) J. R. Sanderson y P. R. Story: *J. Org. Chem.*, 1974, 39, 3463.
- (3). 1, 2, 4-Trioxanos: G. N. Eyler, A. I. Cañizo, C. M. Mateo, E. E. Alvarez y L. F. R. Cafferata: *J. Org. Chem.* 1999, 64 (23), 8457.

-
- ⁽⁴⁾. J. R. Cerna, G. Morales, G. N. Eyler y A. I. Cañizo. *J. Appl. Science*, 2002, 83, 345.
- ⁽⁵⁾. A. I. Cañizo, G. N. Eyler, G. Morales y J. R. Cerna: *J. Org. Phys. Chem.*, 2004, 17, 1.
- ⁽⁶⁾. Z. Bedoukian: "Review of Progress in Perfumery Materials", *Am. Perfumery Cosmet.*, 1965, 80, 23.
- ⁽⁷⁾. A. J. Bellamy: *J. Forensic. Sci.*, 1999, 44, 603.
- ⁽⁸⁾. S. Zitrin, S. Kraus y B. Glattstein: *Proc. Int. Symp. Anal. Detect. Explos.*, 1983, 137.
- ⁽⁹⁾. P. R. Story, B. Lee, C. E. Bishop, D. D. Denson, y P. Busch: *J. Org. Chem.*, 1970, 35, 3059.
- ⁽¹⁰⁾. J. A. Ridck, W.B. Bunger: «Organic Solvent», Weissberger, A. Ed.; Wiley Interscience: N.Y. 1970.
- ⁽¹¹⁾. T. Wilson, M. E. Landis, A.L. Baunstark, P.D. Bartlett: *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, 95, 4765.
- ⁽¹²⁾. K. J. McCullough, A. R. Morgan, D. C. Nonhebel, P.L. Pauson y G. J. White: *J. Chem. Research*, 1980, (S), 34, (M) 0601.
- ⁽¹³⁾. G. N. Eyler, A. I. Cañizo y R. K. Nesprias: *Quimica Nova*, 2002, 25 (3), 364.
- ⁽¹⁴⁾. C. M. Mateo; G. N. Eyler; E. E. Alvarez; A. I. Cañizo: *Información Tecnológica*, 1998, 9 (2), 19.
- ⁽¹⁵⁾. C. M. Mateo, G. N. Eyler, A. I. Cañizo y R. K. Nesprias (Resultados inéditos)
- ⁽¹⁶⁾. L. F. R. Cafferata y M.V. Mirífico: *An. Asoc. Quim. Argent.*, 1986, 74, 501.