

Area: CE - Cs. Exactas y Naturales

Título del Trabajo: DESCOMPOSICION TERMICA DEL DIPEROXIDO CICLICO DE BENZALDEHIDO EN SOLUCION DE CLOROBENCENO

Autores: BORDON, ALEXANDER G. - PROFETA, MARIELA I.-ROMERO, JORGE M. - JORGE, NELLY L.

E-mail de Contacto: germanbordon_7@homail.com

Teléfono: 0379-154787519

Tipo de Beca: UNNE Pregrado

Resolución Nº: 0814/2012

Período: 01/03/2013 - 01/03/2013

Proyecto Acreditado: F005, Síntesis , Química y Reactividad de Peroxidos cílicos, SGCyT-UNNE, 01/01/2010-31/12/2013. Resol. 1080/09.

Lugar de Trabajo: Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura

Palabras Claves: DFT-CINÉTICA-SOLVENTE

Resumen:

Los estudios cinéticos y mecanísticos correspondientes a la termólisis en solución de peróxidos orgánicos cílicos y todas las comparaciones entre ellos que de allí surgen, han sido el objetivo principal del grupo de investigación. El estudio de peróxidos cílicos ha recobrado actualmente importancia ya que juegan un rol significativo en reacciones de oxidación de compuestos orgánicos, intervienen en la combustión de hidrocarburos, polimerizaciones, metabolismos biológicos, cáncer, envejecimiento, contaminación, etc., como así también por el descubrimiento del efecto antitumoral, antimicrobiano de algunos de ellos y de la acción antimalárica en los últimos tiempos.

Los estudios sobre la termólisis de diversos 1,2,4,5-tetroxanos tienen por finalidad analizar la influencia de los sustituyentes y el efecto del medio donde la reacción se lleva a cabo; de esta manera se determinan experimentalmente los parámetros cinéticos que gobiernan la reacción. Los efectos estéricos, inductivos, mesoméricos, estereoelectrónicos de los diferentes sustituyentes sobre el anillo diperóxidico son considerados en relación con la fuerza del enlace peroxidico, el cual estaría involucrado en la etapa unimolecular inicial de la termólisis. En este trabajo se presenta la descomposición térmica del diperóxido de benzaldehido (3,6-difenil-1,2,4,5-tetroxano, DFT) que es un miembro del grupo con muchas propiedades para ser usado como iniciador de polimerización. Los resultados de este estudio serán de interés para la aplicación de los mismos en procesos industriales.

La termólisis se realiza en ampollas de vidrio Pirex, desgasificada y selladas al vacío, en un rango de temperatura comprendido entre 130°C y 166°C, y concentración inicial de 0,01 M. La concentración de los productos de la reacción y del diperóxido remanente (DFT) a diferentes tiempos se miden por cromatografía en fase gaseosa, utilizando n-octano como patrón interno. La cinética, sigue una ley cinética de primer orden hasta el 60% de conversión DFT. Los productos que se observaron fueron benzaldehído y oxígeno y ácido benzoico producto de la oxidación del benzaldehído. El mecanismo propuesto para la descomposición es uno en etapas, siendo la primer etapa la ruptura de la unión peroxidica con formación de un birradical intermediario y la determinante de la velocidad de la reacción. La entalpía de activación y la entropía de activación del DFT en clorobenceno son 132,7+1,7 kJ/mol y -21,8+5,0 J/mol K, respectivamente. Además, los resultados se compararon con los obtenidos en otros solventes para evaluar el efecto del solvente sobre la reacción de termólisis.