



**Congreso Argentino de Fisicoquímica y
Química Inorgánica - La Plata 2021**

En memoria del Profesor
Dr. Alejandro Jorge Arvia
14/01/1928-22/04/2021

Comité Organizador

Presidente:

- Ing. Liliana M. Gassa

Vicepresidente:

- Dra. María Eugenia Tucceri

Secretaria:

- Dra. María Paula Badenes

Prosecretaria:

- Dra. Larisa Bracco

Tesorera:

- Dra. Carolina Vericat

Vocales:

- Dra. Carolina Lorente
- Dr. Ezequiel Wolcan
- Lic. Claudia Chacón Gil
- Lic. Valentín Villarreal
- Lic. Yoskiel Lorca
- Lic. Paolo Zucchini
- Dr. Fabricio Ragone
- Mag. Wilfred Espinosa
- Lic. Yeljair Monascal

Comité Científico

Presidente:

- Dra. Florencia Fagalde

Delegación UNS, Bahía Blanca:

- Dr. Juan Manuel Sieben
- Dra. Graciela Pilar Zanini
- Dra. Mariana Alvarez

Delegación CONEA, CAC – Buenos Aires:

- Dra. Verónica Lombardo
- Dr. Nahuel Montesinos

Delegación UNC, Córdoba:

- Dra. Belén Blanco
- Dr. Sergio Dassie
- Dr. Gustavo Pino

Delegación UNNE, Corrientes:

- Dra. Maria Fernanda Zalazar
- Dr. Emilio Luis Angelina (UNNE)

Delegación UNLP, La Plata:

- Dra. Andrea Lorena Picone
- Dra. Rosana Romano
- Dra. Melina Cozzarin
- Dr. Gustavo Ruiz

Delegación UNRC, Rio IV:

- Dr. Walter A. Massad
- Dr. Mariano Correa
- Dr. Rodrigo Palacios

Delegación UNR, Rosario, Santa Fé:

- Dr. Sebastián Bellú
- Dr. Juan Carlos Gonzalez

Delegación Santa Fé

- Dra. Claudia Neyertz

Delegación UNSL, San Luis:

- Dr. Germán Gómez
- Dra. Griselda Narda

Delegación UNSE, Santiago del Estero:

- Dra. Ana Ledesma
- Dra. Valentina Rey

Delegación Tucumán:

- Dra. Aída Ben Altabef
- Dr. Mauricio Cattaneo



XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

EFFECTO DEL METANOL SOBRE LA CINÉTICA Y MECANISMO DE LA REACCIÓN DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DEL 3,6-DIBUTANAL-1,2,4,5-TETROXANO (DPG) EN SOLUCIÓN

Bordón Alexander German¹, Profeta Mariela Ines¹, Jorge Maria Josefa¹, Jorge Lilian Cristina², Romero Jorge Marcelo¹ y Jorge Nelly Lidia¹.

¹UNNE, FaCENA, Área de Química Física, LabInTam, Av. Libertad 5460, Corrientes, Argentina. (CP: 3400)

²UNNE, Facultad de Ciencias Veterinarias. Sargento Cabral 2139, Corrientes, Argentina

email@contacto.edu.ar

Introducción

En la actualidad los diperoxidos orgánicos cobran importancia por sus propiedades herbicidas, además de su actividad antimalárica. En este trabajo, hemos investigado la cinética y el mecanismo de la descomposición térmica del diperoxido de glutaraldeído en solución de cloroformo para tener más información acerca de la estructura y reactividad de dichas moléculas.

Resultados y discusión

Ampollas de vidrio Pyrex (0,4 cm di, 7 cm de largo) llenadas con 0,5 mL de solución de DPG en metanol se desgasificaron a fondo al vacío a -196°C y luego se sellaron a la llama. Se sumergen en un baño de aceite de silicona ($\pm 0,1^\circ\text{C}$) a diferentes temperaturas y se retiraron después de un periodo de tiempo seleccionado. Se detuvo la reacción por enfriamiento a 0°C. El DPG remanente y los productos orgánicos de reacción se determinaron por análisis de GC, Agilent 7890A con nitrógeno como gas portador y un detector de ionización de llama.

La descomposición térmica del DPG en solución de metanol en el rango de temperatura de 130,0 a 166,0°C y la concentración inicial de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ sigue una ley cinética de primer orden hasta el 60% de conversión del DPG.

El efecto de la temperatura puede ser representada por la ecuación de Arrhenius:

$$\ln k_{exp} = (16,82 \pm 0,7) - \frac{(81412,24 \pm 0,8)}{RT}$$

La gráfica de Arrhenius $\ln k_{EXP}$ vs $1/T$ es lineal ($r = 0,996$) en el rango de temperatura de estudio lo que sugiere que los parámetros de activación calculados para la reacción de descomposición térmica del DPG pertenecen a un solo proceso, que podría ser la ruptura del enlace O-O. Además, el valor de la energía de activación correspondiente a la ecuación precedente, $E_a = 19,5 \pm 0,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ es similar a los informados para las descomposiciones unimoleculares homolíticas en solución de tetroxanos derivados (Tabla 1); confirmando que la etapa determinante de la reacción es la rotura del enlace peroxidico, para dar un intermedio birradical.

Tabla 1. Parámetros de activación de la termólisis de derivados. (*diperoxido de benzaldehído)

tetroxano	$\Delta H^{0\#}/\text{Kcal mol}^{-1}$	$\Delta S^{0\#}/\text{Cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$E_a/\text{Kcal mol}^{-1}$	$\Delta G^{0\#}/\text{Kcal mol}^{-1}$
DFT	24,8 \pm 0,8	-16,5 \pm 1,8	25,4 \pm 0,8	31,7 \pm 0,8
DPG	18,6 \pm 0,8	-27,8 \pm 1,0	19,5 \pm 0,8	30,3 \pm 0,8