

Reguera Mónica¹, Galante Nadia¹, Varela Noelia¹, Romero Jorge², Jorge Nelly²

¹UNCAUS, Comandante Fernandez 755- Presidencia Roque Sáenz Peña (3700)-Chaco.
²UNNE; Área de Fisicoquímica - Facultad de Cs. Exactas y Naturales y Agrimensura -
Av. Libertad 5450 - (3400) Corrientes.
monica@uncaus.edu.ar

INTRODUCCIÓN

En este trabajo se presenta un estudio experimental mediante cromatografía de gases de la reacción de termólisis en fase gaseosa del 3,6-dietanal-1,2,4,5-tetroxano (diperóxido de ácido malonaldehído, DPM); para conocer los posibles mecanismos de la reacción de descomposición unimolecular.

METODOLOGÍA

➤ Síntesis del diperóxido de malonaldehído (DPM)

Se adicionó DPM gota a gota sobre una solución en continua agitación, que contenía 60% H₂O₂ (1.91 mol, 0.39g) y H₂SO₄ concentrado (5 mL) dentro de un baño de -20°C y se agitó durante 4 horas. El aceite blanco transparente obtenido fue extraído con éter de petróleo (10mL) y luego el solvente fue evaporado al vacío. Se obtuvo un aceite incoloro

➤ Cinética gaseosa

Se utilizaron soluciones muy diluidas (0,001 M de DPM en metanol) para producir la reacción de termólisis. Los productos de reacción y el reactivo se analizaron mediante cromatografía de gases en un cromatógrafo AGILENT 7890 A, El DPM sin reaccionar se analizó utilizando clorobenceno como patrón interno. Los tiempos de residencia hipotéticos en la cámara del inyector se calcularon mediante la siguiente ecuación:

$$t = \frac{l}{v_L} \quad (1)$$

Donde: l es la longitud del inyector (cm) y v_L es la velocidad lineal del gas portador.

La energía de activación fue obtenida mediante una ecuación que vincula la ecuación de primer orden de una reacción y la ecuación de Arrhenius y es la siguiente:

$$\ln \ln \left(\frac{C_0}{C_i} \right) = \ln(A \cdot t) - \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

Donde: C₀ es la concentración inicial del DPM y C_i es la concentración remanente del DPM, E_a es la energía de activación, A es el factor de frecuencia y t es el tiempo hipotético de residencia del DPM en el inyector (ecuación 1).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla 1, se informan las temperaturas, el primer miembro de la ecuación (2) y las constantes de velocidad experimentales. La Figura 1 muestra una representación lineal entre ln [ln (C₀ / C_i)] y el T⁻¹. La longitud del inyector es de 8 cm y la velocidad lineal del gas carrier es 14,2 mL/s, dando un tiempo hipotético de 0,56 segundos.

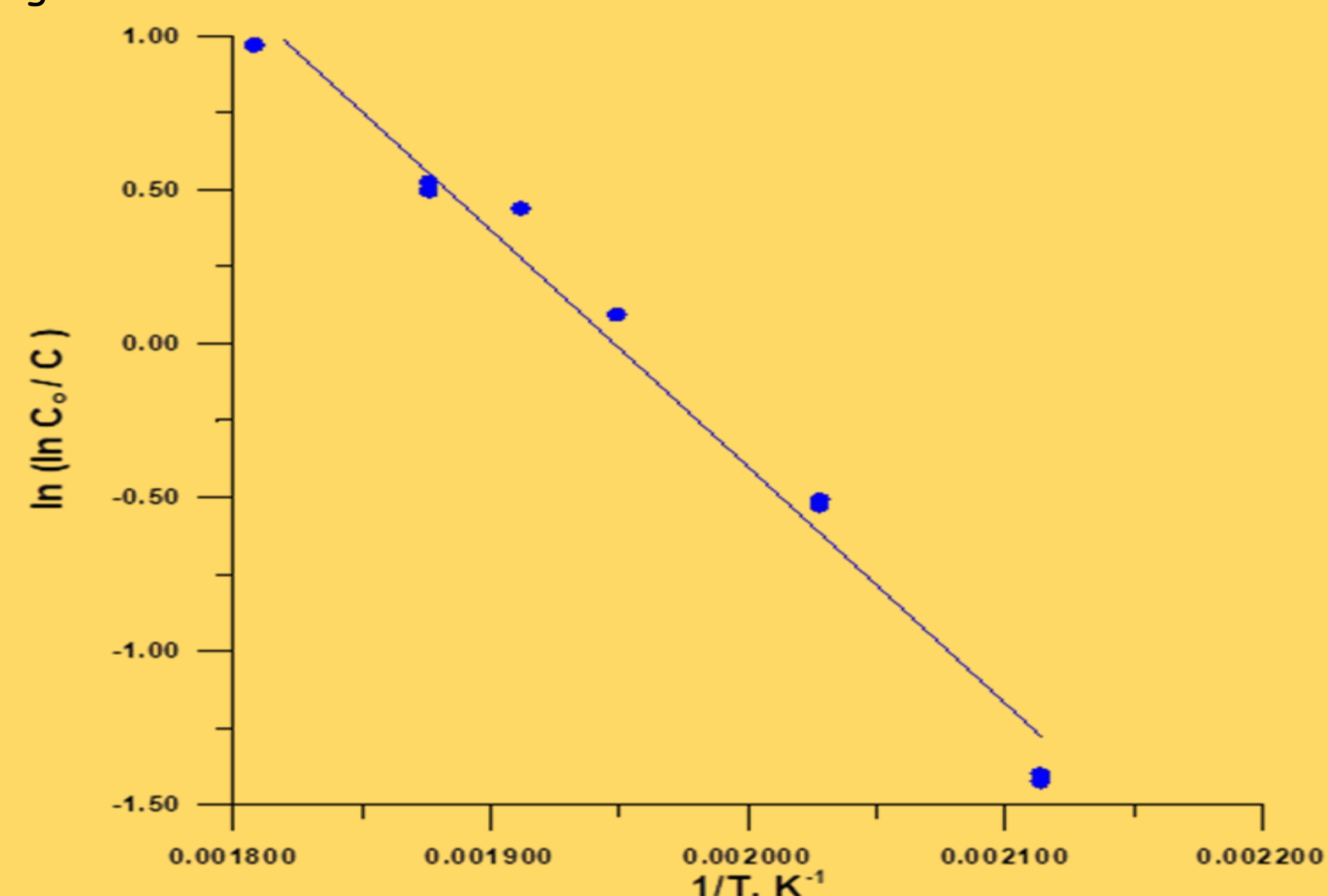
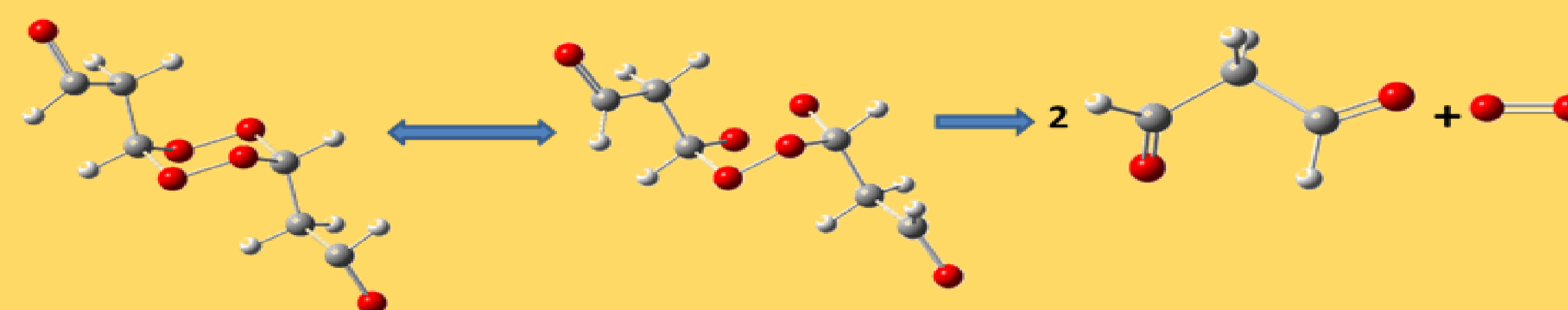


Figura 1. Ln ln Co/C de DPM 0,001 M en solución de metanol en función de la inversa de la temperatura, en K.

Conocido el factor de frecuencia y la energía de activación llegamos a la siguiente ecuación de Arrhenius:

$$\ln k_{exp} = (10,7 \pm 0,7) - \frac{(15273,47 \pm 0,8)}{RT}$$

La termólisis del DPM inyectado en el cromatógrafo en solución de metanol, permite verificar la presencia de malonaldehído como único producto, lo cual indica que no hay reacciones secundarias. Se forma un birradical intermedio, aceptado para reacciones análogas de este tipo de sustancias. Este intermedio luego experimenta una ruptura de enlaces C-O obteniendo malonaldehído y oxígeno molecular (Esquema 1).



Esquema 1. Mecanismo de reacción.

Tabla 1. Valores de las constante de velocidad experimental.

T (K)	Ln ln(C ₀ /C _i)	K _{exp} 10 ³ (s)
473	-1,427354607	3,9
493	-0,5105699477	7,5
513	0,0911839858	13,8
533	0,4363821248	20,2
553	0,9664020607	40,8

CONCLUSIÓN

La energía de activación de la reacción de termólisis obtenida está dentro de los parámetros de la energía de activación de compuestos similares. Generalmente, no ocurren reacciones secundarias debido al corto tiempo de residencia en la cámara de inyección.