
Síntesis de 3,6-diisobutil-3,6-dimetil-1,2,4,5-tetraoxaciclohexano y estudio cinético de su descomposición térmica en solución

Gladys N. Eyer*, Elida E. Alvarez, Adriana Cañizo y Gastón Barreto

*Área de Química, Facultad de Ingeniería, U.N.C.P.B.A., Av. Del Valle 5737, (B7400JWI) Olavarría, Buenos Aires, Argentina.

Synthesis of 3,6-Diisobutyl-3,6-Dimethyl-1,2,4,5-Tetraoxacyclohexane and the Kinetic Study of its Thermal Decomposition in Solution

Síntesi de 3,6-diisobutil-3,6-dimetil-1,2,4,5-tetraoxaciclohexà i estudi cinètic de la seva descomposició tèrmica en solució

Recibido: 21 de junio de 2007; revisado: 13 de septiembre de 2007; aceptado: 17 de septiembre de 2007

RESUMEN

El diperoxido de isobutilmetilcetona (3,6-diisobutil-3,6-dimetil-1,2,4,5-tetraoxaciclohexano, DPMBC) ha sido preparado por reacción de isobutilcetona, peróxido de hidrógeno (30%) y ácido sulfúrico (70%) a -15°C . Este compuesto ha sido identificado por CG/EM y usando sus parámetros de retención en Cromatografía Gaseosa a Temperatura Programada.

Se comparan la reactividad, los parámetros termodinámicos y el índice de retención de DPMBC con las de su isómero, el diperoxido cíclico derivado de terc-butilmetilcetona (diperoxido de pinacolona, DPP).

Por otro lado, la reacción de descomposición térmica de DPMBC ha sido estudiada en éter de petróleo en el ámbito de temperaturas de 130,0 a 160,0 $^{\circ}\text{C}$.

Palabras claves: Síntesis. Diperoxidos cíclicos. Termólisis.

SUMMARY

Isobutylmethylketone diperoxide (3,6-diisobutyl-3,6-dimethyl-1,2,4,5-tetraoxacyclohexane, DPMBC) has been prepared by reaction of isobutyl ketone, hydrogen peroxide (30%) and sulfuric acid (70%) at -15°C . This compound has been identified by GC/MS analysis and using its retention data in Temperature Programmed Gas Chromatography.

Some comparison related with the reactivity, thermodynamic parameters and retention index can be done with its isomer, the cyclic diperoxide derived from tertbutylmethylketone.

On the other hand, the thermal decomposition reaction of DPMBC has been studied in light petroleum ether from 130,0 to 160,0 $^{\circ}\text{C}$.

Key words: Synthesis. Cyclic diperoxide. Thermolysis.

RESUM

El diperoxid d'isobutilmetilcetona (3,6-diisobutil-3,6-dimetil-1,2,4,5-tetraoxaciclohexà, DPMBC) s'ha preparat per reacció d'isobutilcetona, peroxid de hidrogen (30%) i àcid sulfúric (70%) a -15°C . Aquest compost s'ha identificat per anàlisi CG/EM i usant els seus paràmetres de retenció en Cromatografia Gaseosa a Temperatura Programada. Es compara la reactivitat, els paràmetres termodinàmics i l'índex de retenció de DPMBC amb les del seu isòmer, el diperoxid cíclic derivat de terc-butilmetilcetona (diperoxid de pinacolona, DPP). D'altra banda, s'ha estudiat la reacció de descomposició tèrmica de DPMBC en éter de petroli en el marge de temperatures de 130,0 a 160,0 $^{\circ}\text{C}$.

Mots clau: Síntesi. Diperoxids cíclics. Termòlisis.

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

INTRODUCCIÓN

La síntesis y el estudio cinético de la descomposición térmica de peróxidos orgánicos han sido objeto de estudio de numerosos trabajos de investigación de gran interés, debido a la aplicación de estos compuestos en aspectos biológicos (implicancia de peróxidos en el metabolismo oxidativo, procesos degenerativos como cáncer, actividad antimalárica)⁽¹⁾ y en procesos industriales (iniciadores de polimerización, desinfectantes, blanqueadores)⁽²⁾. Estas especies también juegan importantes roles en la contaminación y en varios aspectos de la ciencia ambiental y tecnológica⁽³⁾. Es por ello que resulta de interés incursionar en la síntesis de nuevos compuestos y el estudio de su reactividad en solución.

La mayoría de los miembros de la familia de los 1,2,4,5-tetraoxaciclohexanos sustituidos, de fórmula general:

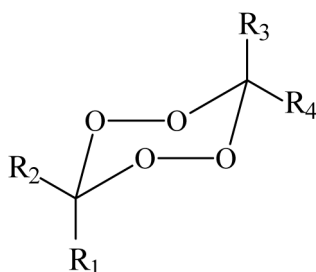


Figura 1. Estructura general de 1,2,4,5-tetraoxaciclohexanos.

donde R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son sustituyentes iguales o diferentes, pueden obtenerse por oxidación de cetonas alifáticas con peróxido de hidrógeno en medio fuertemente ácido y a bajas temperaturas⁽³⁻⁶⁾.

En la literatura se ha informado⁽⁷⁾ que cuando cetonas alifáticas reaccionan con peróxido de hidrógeno bajo determinadas condiciones, se forma una mezcla de diferentes peróxidos. La completa separación e identificación de todos los peróxidos obtenidos ha sido en general una tarea muy difícil.

Wulz y Brune (1971) han sintetizado varios hexalquilhexaoxaciclononanos, entre los que se encuentra el 3,6,9-triisobutil-3,6,9-trimetilhexaoxaciclononano (triperóxido de isobutilmetilcetona, TPBMC), con un rendimiento del 12%. Sin embargo, estos autores no informan acerca de la obtención del dímero correspondiente⁽⁸⁾.

El objetivo de este trabajo ha sido la preparación e identificación preliminar del diperóxido de metilisobutilcetona (3,6-diisobutil-3,6-dimetil-1,2,4,5-tetraoxaciclohexano, DPBMC) y el estudio de la reacción de termólisis en solución de éter de petróleo.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparación de DPBMC

En un erlenmeyer enfriado a $-15\text{ }^\circ\text{C}$ se colocaron 14g (8,9 mL) de ácido sulfúrico 70% (vol.) sobre el cual se agregaron 6 mL (0,048 mol) de isobutilmetilcetona (BMC), manteniendo el sistema en agitación. A esta mezcla se le adicionaron, gota a gota, desde una ampolla de decantación y en el transcurso de una hora y media, 5,7 mL de peróxido de hidrógeno 30% (0,056 mol). Los productos orgánicos fueron extraídos con éter de petróleo 35-60 $^\circ\text{C}$ (2 x 20mL). La fase orgánica fue separada en ampolla de decantación y lavada con una solución saturada de cloru-

ro de amonio (3 x 15mL) para eliminar el exceso de peróxido de hidrógeno. Luego se lavó la solución con agua destilada (3 x 15mL) y se secó sobre sulfato de sodio anhidro durante aproximadamente 24 horas.

Por último, se llevó a cabo el filtrado de la solución obtenida y se concentró utilizando un evaporador rotativo con baño de agua. El análisis por cromatografía gaseosa de la fase etérea permitió constatar la existencia de cuatro productos de reacción.

Métodos cinéticos

Las soluciones de peróxido en éter de petróleo se cargaron en ampollas de vidrio Pyrex (10 cm de longitud x 6 mm d. e.), degasificadas y cerradas a la llama de un soplete. Se utilizó como solución inicial el extracto etéreo obtenido de la síntesis, agregando naftaleno como patrón interno (PI). La concentración inicial de DPBMC ca. 0,025 M fue determinada por el método del factor de respuesta considerando que la respuesta del detector de ionización de llama es la misma para este peróxido que para su isómero el diperóxido de pinacolona (DPP) con el cual se preparó una solución de concentración conocida con PI. La termólisis en solución se efectuó sumergiendo las ampollas selladas en un baño termostático estabilizado a la temperatura elegida ($\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$) entre 130,0 y 160,0 $^\circ\text{C}$. Las ampollas fueron extraídas a los tiempos de reacción previamente establecidos y enfriadas inmediatamente en un baño de agua/hielo a fin de detener la reacción de descomposición de peróxido. 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.

Materiales y métodos instrumentales

El análisis cromatográfico cuantitativo para determinar el peróxido remanente en la solución se llevó a cabo con un cromatógrafo de gases marca Konik, modelo KNK 2000 C, equipado con un inyector para columna capilar con división de muestra calentado a 150 $^\circ\text{C}$, y detector de ionización de llama (FID) a 250 $^\circ\text{C}$. Se utilizó una columna capilar DB-5 (metilfenilsilicona, 30 m de longitud; 0,32 mm de d.i. y 0,25 μm de espesor de fase estacionaria). Los análisis fueron efectuados utilizando nitrógeno como gas portador (velocidad lineal 29,4 cm s^{-1} a 60 $^\circ\text{C}$) y temperatura programada (5 min. a 60 $^\circ\text{C}$, velocidad de calentamiento 10 $^\circ\text{C min}^{-1}$ hasta una temperatura final de 250 $^\circ\text{C}$). Los datos espectrométricos de los productos de la reacción entre BMC y peróxido de hidrógeno se obtuvieron a partir del análisis por cromatografía gaseosa en un equipo Thermo Quest modelo Trace 2000 equipado con detector de espectrometría de masas Finnigan Polaris. Se utilizó un inyector para columna capilar con división de muestra (split) calentado a 150 $^\circ\text{C}$ y Helio como gas portador (flujo constante de 0,5 mL min^{-1}). Se utilizó una columna capilar RTX-5MS ((5 % bifenil - 95 % dimetil polisiloxano, bajo sangrado) de 30 m de longitud, 0,25 mm de d.i. y 0,25 μm de espesor de fase estacionaria).

RESULTADOS Y DISCUSION

Identificación de productos de la síntesis

El análisis por cromatografía gaseosa de los productos de la reacción entre BMC y peróxido de hidrógeno en las condiciones descritas permite observar cuatro picos bien resueltos que corresponden a productos de reacción (tiempos de retención t, aproximados 15,77; 16,14; 22,28 y 22,68 minutos).

Según se describe en la literatura⁽⁷⁾ es común que en este tipo de reacciones se formen entre los productos tanto

peróxidos cíclicos como acíclicos mono, di o polifuncionales. El producto de la reacción, diperoxido de BMC (DPBMC, $R_1 = -CH_3$ y $R_2 = -CH_2 - CH(CH_3) - CH_3$, Figura 1), tendría el mismo número de átomos de C que su isómero el DPP y podría esperarse que también fueran comparables sus t_r por CG por lo cual le correspondería uno de los t_r más bajos (15,77 o 16,14, Tabla I).

TABLA I

Indices de retención a temperatura programada I^T de los productos de reacción entre BMC y peróxido de hidrógeno.

t_r , min	I^T
15,77	1303,09
16,14	1323,64
22,25	1700,09
22,68	1723,48
16,3 ^a	1335,18
^a t_r del DPP en las mismas condiciones de análisis del presente trabajo.	

Si bien hasta el momento no se ha podido obtener una muestra pura del mencionado compuesto se han realizado algunos ensayos con la mezcla de reacción con el objetivo de efectuar una identificación preliminar del producto denominado DPBMC.

En un trabajo previo⁽⁹⁾ se realizó la identificación de varios diperoxidos y triperoxidos derivados de mezcla de cetonas, calculando sus índices de retención cromatográfico a temperatura programada (I^T)⁽¹⁰⁾ y correlacionándolos con I^T de compuestos químicamente puros pertenecientes a las mismas familias (diperóxidos o triperóxidos). En este trabajo se calculan los índices de retención I^T para los productos de t_r ca 16 min (Tabla I) para poder decidir cuál correspondería al DPBMC. Teniendo como referencia que diperoxidos isómeros como el de etilmetilcetona ($R_1=R_3 = -CH_3$ y $R_2=R_4 = -CH_2 - CH_3$) y el obtenido a partir de mezclas de acetona y dietilcetona ($R_1=R_2 = -CH_3$ y $R_3=R_4 = -CH_2 - CH_3$) tienen los mismos⁽⁹⁾ I^T , se comparan los valores de los índices obtenidos para los t_r ca.16 min con el I^T de su isómero el DPP. En la Tabla I se observa que el pico de t_r 16,14 min tiene un índice similar al obtenido para DPP por lo cual podría asignarse ese pico como el correspondiente al diperoxido preparado en este trabajo.

Por otro lado, se ha comprobado que existe una correlación lineal entre los I^T y el número de átomos de C o las masas molares de diperoxidos y triperoxidos cíclicos derivados de cetonas⁽⁹⁾. En la Fig 2 se muestra la correlación existente entre los I^T de la serie homóloga de diperoxidos y triperoxidos cíclicos con sustituyentes no ramificados. Los mismos han sido obtenidos en idénticas condiciones experimentales a las de este trabajo.

Utilizando los datos de la regresión se calcula el número de átomos de C para el pico de t_r 16,14 min asignado al DPBMC. El valor calculado es de 11,65 C y el esperado de acuerdo a la estructura del DPBMC es de 12 C. El mismo cálculo realizado para el isómero DPP da 11,79 C.

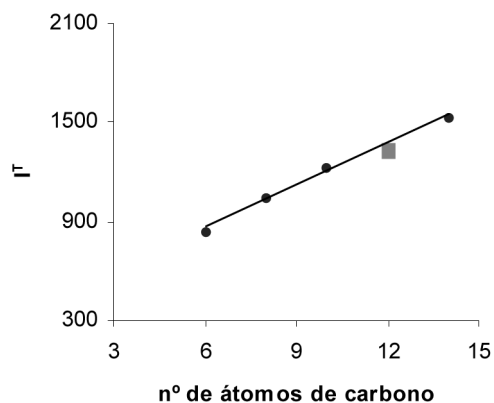


Figura 2. Correlación entre índices de retención cromatográfica a temperatura programada (I^T) de diperoxidos y triperoxidos cíclicos y el número de átomos de C (datos de la regresión: pendiente 85,25 y ordenada al origen 354,95, $r = 0,997$).

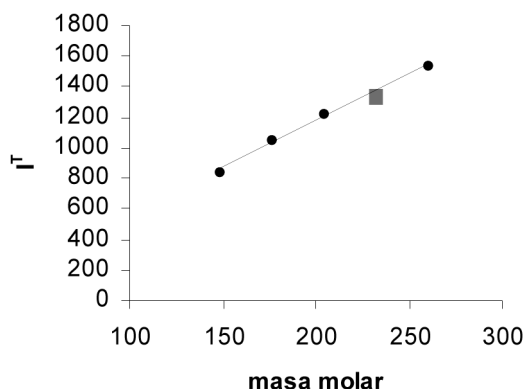


Figura 3. Correlación entre índices de retención cromatográfica a temperatura programada (I^T) de diperoxidos cíclicos y sus masas molares (Datos de la regresión: pendiente: 6,09 y ordenada al origen: -34,76; $r = 0,997$).

La coincidencia de estos valores (ca.12 C) apoya la postulación de una estructura de diperoxido para el compuesto de t_r 16,14min. Por otro lado, en la Fig. 3 se muestra la correlación entre los I^T de diperoxidos cíclicos obtenidos en la columna DB-5 y sus masas molares⁽⁹⁾.

Las masas molares calculadas a partir de los datos de Fig. 3 son 218,15 y 218,51 $g\ mol^{-1}$ para DPBMC y DPP, respectivamente. La masa molar esperada para estos isómeros es de 232 $g\ mol^{-1}$. La diferencia observada con los valores esperados se debe a que estos peróxidos tienen sustituyentes ramificados y las gráficas se han realizado con valores experimentales para diperoxidos con sustituyentes lineales. Seguramente estos compuestos forman parte de otra serie homóloga, por lo tanto pertenecerían a otra recta para la cual aún no hay datos suficientes.

Sería de interés poder realizar un estudio similar con los otros picos pero no se dispone de peróxidos de referencia suficientes como para hacer correlaciones. Sin embargo, podría descartarse que los picos a t_r ca. 22 min correspondan al triperoxido cíclico dado que según consta en la literatura⁽⁶⁾ este compuesto es un aceite viscoso que se extrae de la mezcla de reacción utilizando alto vacío (0,05 Torr) por lo cual podría esperarse que no tenga suficiente

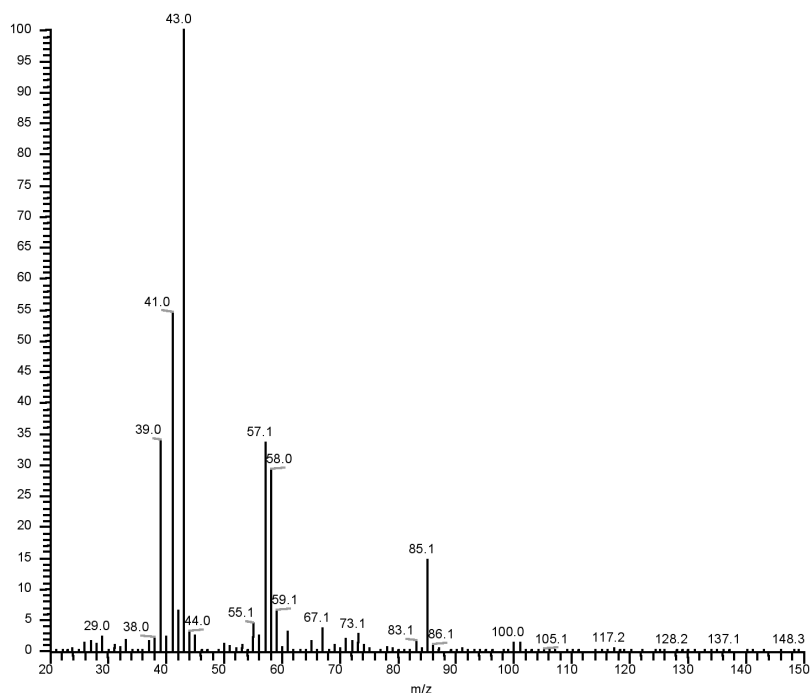


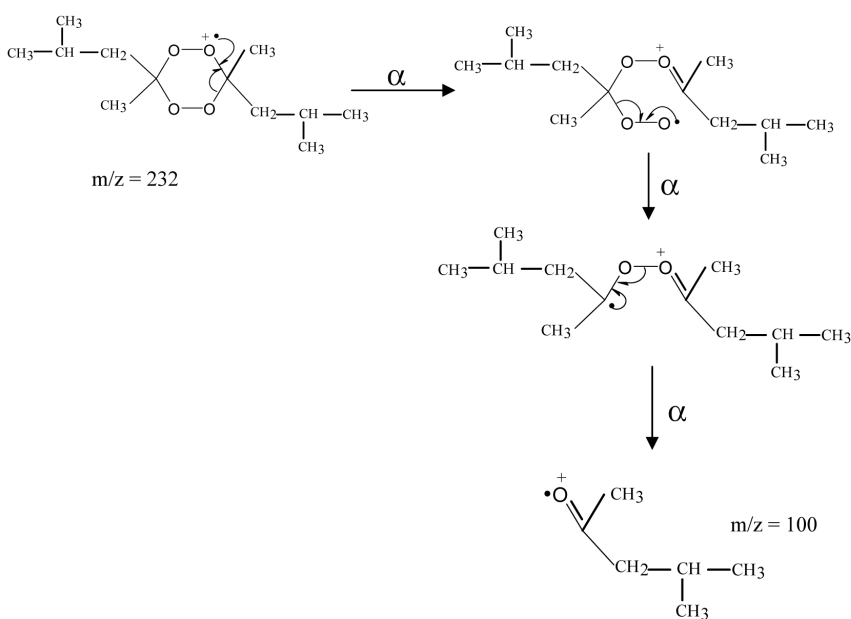
Figura 4. Espectro del diperoóxido de isobutilmetilcetona (DPBMC).

presión de vapor para ser cromatografiado en las condiciones del presente trabajo. Esos otros productos no identificados, incluido el pico a t_r 15,77 min, podrían ser compuestos de naturaleza peroxídica, probablemente con estructuras acíclicas.

El análisis por espectrometría de masas del pico a t_r 16.14 min asignado a DPBMC (hasta m/z 150; Fig.4) da los

siguientes valores de m/z , con sus respectivas abundancias relativas: 39 (37,4), 41 (63,9), 43 (100,0), 57 (40,9), 58(31,8), 85 (16,4) y 100 (2,7).

El espectro de DPBMC no muestra ión molecular a m/z 232. La pérdida de una molécula de oxígeno y posteriores rupturas α permiten justificar los fragmentos a m/z 43, 85 y 100 (Ecuación 1).

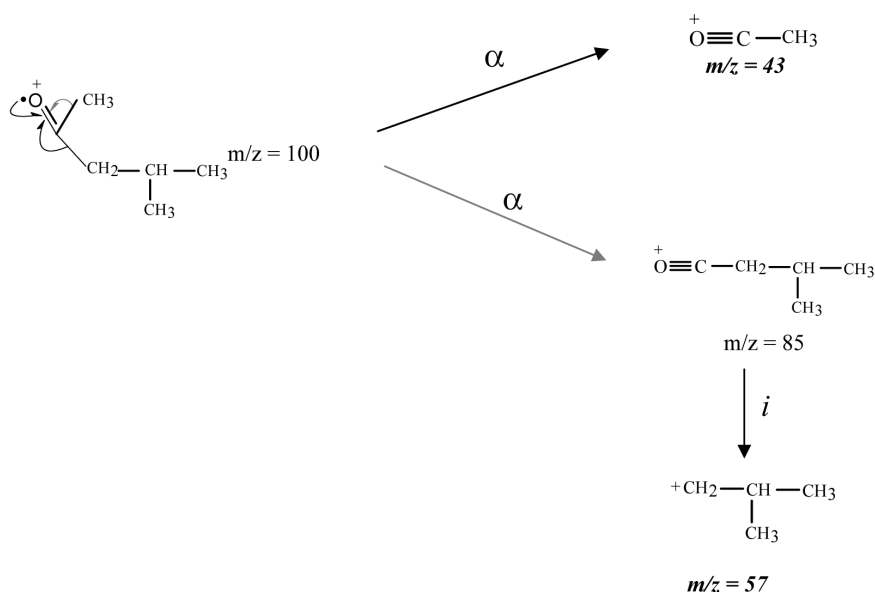


Ecuación 1

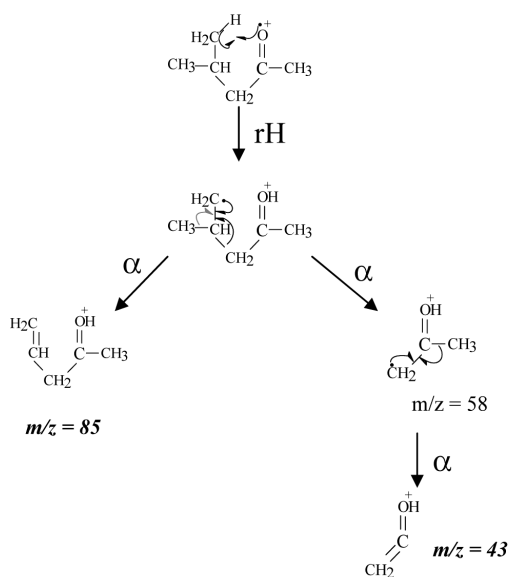
El ión a m/z : 100 puede sufrir rupturas α para dar un fragmento de m/z : 85 (Ecuación 2), el cual por ruptura pierde CO para dar un ión a m/z : 57; y el ión a m/z 43 (fragmento encontrado⁽¹¹⁾ para el diperoxido de acetona).

El fragmento m/z : 100 se presenta con la estructura acomodada para observar mejor el reordenamiento de hidrógeno que puede sufrir (Ecuación 3). Posterior ruptura α da por un lado el ión a m/z : 85 y por otro el ión a m/z : 58. Este último a su vez sufre ruptura α para dar otro ión a m/z : 43.

Los datos presentados en este trabajo sólo son suficientes para realizar una identificación preliminar de uno de los productos de reacción detectados por CG al cual se le asigna la estructura de diperoxido cíclico de BMC, pero resultan escasos para la identificación del resto de los componentes.



Ecuación 2



Ecuación 3

Datos cinéticos

Considerando que el compuesto identificado tiene enlaces O-O y dado que en nuestros laboratorios se han obtenido parámetros cinéticos y de activación de varios diperoxidos cíclicos se ha efectuado el estudio cinético del compuesto en el mismo solvente de extracción, tal como ha sido realizado para el diperoxido cíclico de dietilcetona⁽¹²⁾.

Teniendo en cuenta que en general los peróxidos de esta familia se descomponen a través de la ruptura homolítica unimolecular del enlace O-O, la presencia de otros productos de reacción no afectaría el comportamiento cinético del DPBMC en solución.

Las experiencias cinéticas se realizaron a bajas concentraciones de DPBMC (ca. 0,025 M) y entre 130 - 160 °C

para minimizar los efectos de procesos de descomposición inducida, demostrándose que la reacción sigue una ley de pseudo primer orden (Tabla II) hasta conversiones de ca. 60 % del diperoxido.

TABLA II

Constantes de velocidad de pseudo primer orden para la descomposición térmica de DPBMC (0,025 M) en éter de petróleo a diferentes temperaturas.

Temperatura [°C]	$k_{exp} \times 10^6$ [s ⁻¹]	r^a
130,0	3,9	0,9995
140,0	8,5	0,9965
150,0	33,1	0,990
160,0	114,0	0,9995

^a coeficiente de correlación obtenido por un método de mínimos cuadrados.

TABLA III

Parámetros de Activación correspondientes a la termólisis de diferentes peróxidos cíclicos en solución.

Diperóxido	Solvente	$\Delta H^{\#a}$ [kcal mol ⁻¹]	$\Delta S^{\#a}$ [cal mol ⁻¹ K ⁻¹]	$\Delta G^{\#a}$ [kcal mol ⁻¹]	$k_{exp} \times 10^6$ [s ⁻¹] ^b	Ref.
DPBMC	Éter de petróleo	38,8 ± 1,8	12,1 ± 4,6	33,7 ± 1,8	8,5	Este trabajo
DPDEC	Éter de petróleo	36,5 ± 0,9	7,9 ± 2,4	33,2 ± 0,9	20,0	12
DPP	Octano	37,5 ± 0,2	12,3 ± 0,5	32,4 ± 0,2	23,2	14

^aerrores calculados a partir de un tratamiento de cuadrados mínimos referencia 12.
^ba 140,0 °C.

El efecto de la temperatura sobre la constante de pseudo primer orden correspondiente a la descomposición térmica de DPBMC puede representarse por la ecuación de Arrhenius (ec. 4) donde la energía de activación está expresada en cal mol⁻¹:

$$\ln k_{exp} [s^{-1}] = (29,84 \pm 4,6) - (38800 \pm 1800)/RT \quad (4)$$

y los errores se han calculado por un tratamiento de cuadrados mínimos⁽¹³⁾.

La obtención de los valores de los parámetros de activación (entalpía y entropía de activación, Tabla III) se llevó a cabo mediante la ecuación de Eyring, cuya representación gráfica es prácticamente lineal ($r = -0,992$) en un amplio ámbito de temperaturas (30,0 °C). En la Tabla III se presentan los valores de los parámetros termodinámicos para DPBMC y para otros peróxidos estudiados previamente en solventes de características similares.

Puede observarse que los parámetros de activación calculados para los isómeros DPP y DPBMC son prácticamente coincidentes. Sin embargo su reactividad es distinta, reflejándose esto en el valor de la constante de velocidad a 140,0 °C es 2,7 veces mayor para DPP.

CONCLUSIONES

- Se ha efectuado la identificación preliminar (por índice de retención cromatográfica y por CG/EM) del diperóxido de isobutilmetilcetona como uno de los productos de la reacción entre la isobutilmetilcetona y peróxido de hidrógeno en medio ácido y a bajas temperaturas.
- La reactividad de DPBMC a 140 °C es inferior a la correspondiente a los diperóxidos de pinacolona y de dietilcetona analizadas en solventes similares.
- Los valores de los parámetros de activación de la reacción de termólisis de DPBMC en solución de éter de petróleo son similares a los informados⁽¹²⁾ para el diperóxido de dietilcetona en el mismo solvente y de pinacolona en n-octano⁽¹⁴⁾, por lo que podría postularse que la etapa determinante de la velocidad de reacción sería la ruptura unimolecular de un enlace peroxidico para dar un birradical, el cual posteriormente sigue descomponiéndose para dar productos.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo de investigación fue financiado por la Facultad de Ingeniería y por la Secretaría de Ciencia, Arte y Tecnología de la Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires. G. P. B. es becario de la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires. A. I. C. es miembro de la carrera de Investigador del CONICET.

BIBLIOGRAFÍA

- Borstnik, K.; Paik, I.; Shapiro, Th.; Posner, G.: *Int. J. Parasitology* 2002, **32**, 1661.
- Cañizo, A.I.; Eyler, G.N.; Morales, G.E.; Cerna, J.R.: *J. Phys. Org. Chem.* 2004, **17**, 215.
- Story, P.R.; Denson, D.D.; Bishop, C.E.; Clark Jr., B.C.; Farine, J.C.: *J. Amer. Chem. Soc.* 1968, **90**, 817.
- McCullough, K.J.; Morgan, A.R.; Nonhebel, P.P.; White, J.: *J. Chem. Res. Synop.* 1980, **34M**, 601.
- McCullough, K.J.; Morgan, A.R.; Nonhebel, P.P.; White, J.: *J. Chem. Res. Synop.* 1981, **35M**, 629.
- McCullough, K.J.; Morgan, A.R.; Nonhebel, P.P.; White, J.: *J. Chem. Res. Synop.* 1982, **36M**, 651.
- Milas, N.A.; Golubovic, A.: *J. Amer. Chem. Soc.* 1959, **81**, 3361.
- Wulz, K.; Brune, H. A.: *Tetrahedron* 1971, **27**, 3669.
- Barreto, G.P.; Cañizo, A.I.; Eyler, G.N.: *Chromatographia* 2006, **63**, 261.
- Van Den Dool, H.; Kratz, P. D.: *J. Chromatogr.* 1963, **11**, 463.
- Bertrand, M.; Fliszár, S.; Rousseau, Y.: *J. Org. Chem.* 1968, 1931.
- Barreto, G.; Cañizo, A.: *Afinidad* 2004, **61** (513), 396.
- Huyberegts, S.; Halleux, A.; Krays, P.: *Bull. Soc. Chim. Belg.* 1955; **64**, 203.
- Cafferata, L.F.R.; Eyler, G.N.; Svartman, E.L.; Cañizo, A.I. Alvarez, E.E., *J. Org. Chem.* 1991, **56**, 411.