

OXIDACION DE BENZALDEHIDO EN PRESENCIA DE SALES DE LITIO. PARTE V. DESCOMPOSICION DE ACIDO PERBENZOICO EN AUSENCIA DE OXIGENO Y BENZALDEHIDO

C. Ferrer, M. Echeverría* y A. Suzarte.*

Facultad de Ingeniería Química, Instituto Superior Politécnico "José A. Echeverría", Central "Manuel Martínez Prieto", La Lisa, Marianao, *Departamento de Síntesis Orgánica y Polímeros, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Avenida 25 y 158, Playa, Apartado Postal 6990, Ciudad de La Habana, Cuba.

Recibido: 5 de abril de 1995.

RESUMEN. Se estudió la descomposición de ácido perbenzoico en CCl_4 a 41°C y la influencia de la presencia de LiCl y del inhibidor (2,6-diterbutil-4-metilfenol) sobre ella. Se observó que el LiCl cataliza la descomposición monomolecular e inducida del ácido perbenzoico y que esta última tiene una participación importante en la descomposición del perácido en ausencia de benzaldehído. La formación de peróxido de benzoilo en la descomposición del perácido es prácticamente nula y está condicionada a la presencia de benzaldehído en la mezcla de reacción.

ABSTRACT. Decomposition of perbenzoic acid in CCl_4 at 41°C in presence or absence of LiCl and inhibitor was studied. LiCl catalyzes induced and monomolecular perbenzoic acid decomposition. Induced decomposition has an important participation in the perbenzoic acid decomposition in absence of benzaldehyde. The formation of benzoyl peroxide in the decomposition of perbenzoic acid was practically negligible and is conditioned to the presence of benzaldehyde in the reaction mixture.

INTRODUCCION

En el estudio de la descomposición de ácido perbenzoico en la mezcla de reacción de la oxidación de benzaldehído en presencia de sales de litio,¹ se observó que estas daban lugar a la formación de peróxido de benzoilo en cantidades relativamente altas. Parte de este producto pudiera formarse a partir del perácido descompuesto en la reacción en presencia de la sal. Con el objetivo de conocer la forma en que se descompone el perácido en presencia de una sal de litio y ausencia de benzaldehído, se realizó este estudio empleando ácido perbenzoico sintetizado al efecto.

MATERIALES Y METODOS

Los experimentos fueron realizados en un reactor de borboteo que contenía una solución de ácido perbenzoico (0,2-0,22 mol/L) en CCl_4 . A través de la solución, se hizo pasar un flujo de gas inerte (argón). El reactor fue inmerso en un termostato para mantener una temperatura de 41°C . A continuación, se añadió (o no) la sal de litio y el 2,6-diterbutil-4-metilfenol (ionol), en los casos correspondientes. Con inmediata anterioridad a la adición de la sal de litio y el ionol, se tomaron muestras para el análisis. Posteriormente, otras fueron tomadas a distintos tiempos de reacción. Los métodos analíticos usados fueron semejantes a los del primer trabajo de esta serie.² El ácido perbenzoico empleado fue sintetizado según técnica reportada³ y contenía un 20% de ácido benzoico y un 5% de peróxido de benzoilo. La determinación de ionol, se realizó por cromatografía gaseosa con columna OV1 de 25 m, temperatura programada de $100-230^\circ\text{C}$ a $7,5^\circ\text{C}/\text{min}$ y utilizando benzoato de metilo como patrón interno.

RESULTADOS Y DISCUSION

Se siguió la cinética de descomposición del ácido perbenzoico en presencia o no de la sal de litio o el inhibidor. El

logaritmo de las concentraciones de perácido fue correlacionado con los tiempos respectivos de reacción. En la tabla I se muestra un buen ajuste de la cinética de descomposición del perácido a una expresión de primer orden para todos los experimentos según denotan los coeficientes de correlación.

Puesto que los compuestos peroxídicos como es conocido, pueden descomponerse por vía monomolecular⁴ tanto como por radicalica inducida⁵ la mayoría de las constantes de velocidad de reacción de primer orden que se muestran en la tabla I pueden ser constantes efectivas o aparentes. A partir de los valores de esas constantes, se concluye que la adición de LiCl cataliza la descomposición del perácido. Además, se observa que en los experimentos con LiCl la velocidad de la descomposición decrece si se añade inhibidor, lo que permite inferir que en la catálisis observada juega un papel importante la descomposición inducida del ácido perbenzoico. Con adiciones crecientes de inhibidor, se llega a un valor límite de la constante de velocidad experimental. Esto se muestra en la figura 1. El valor promedio de para los experimentos en la zona de concentraciones del inhibidor en que la constante de velocidad no depende de la concentración de inhibidor es de $(7,2 \pm 1,2) \cdot 10^{-5} \cdot \text{s}^{-1}$. Este valor corresponde al de la constante de velocidad de la descomposición monomolecular en presencia de LiCl .

Puede observarse en la Tabla I que en estas experiencias no hay prácticamente formación de peróxido de benzoilo en presencia de LiCl , a pesar de las evidencias de que tanto la descomposición monomolecular como la inducida son catalizadas por la sal. Por el contrario, cuando se efectúa la descomposición del perácido en la mezcla de reacción que contiene el benzaldehído y en presencia de una sal de litio, sí se forman cantidades considerables de peróxido de benzoilo.¹

Para la descomposición monomolecular se ha propuesto la reacción siguiente:⁴



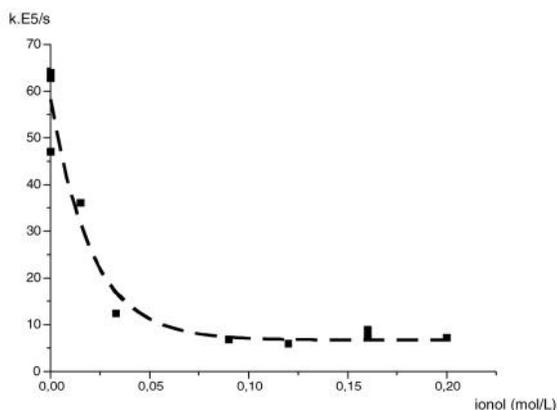
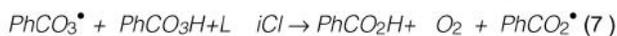
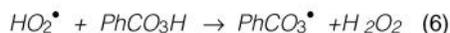
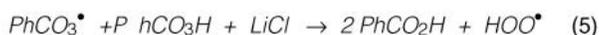
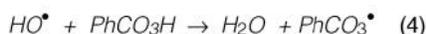
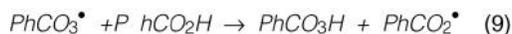


Fig. 1. Constante de velocidad de descomposición de ácido perbenzoico en CCl_4 en presencia de diferentes cantidades de ionol. Temperatura de reacción 41°C .

También se ha sugerido⁵⁻⁷ el mecanismo de ruptura homolítica, que por otra parte ha sido reportada como no ocurre en *ter*-butanol⁷ ni en dicloro benceno.⁴ Para la descomposición inducida, se ha planteado un mecanismo en el que participa el solvente.⁷ Ha sido reportado además que la participación del CCl_4 en la descomposición inducida en comparación con otros solventes, es mínima.⁷ En los estudios realizados en nuestro laboratorio por cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas, sobre la composición de los productos de la reacción de oxidación de PhCHO en CCl_4 en presencia de LiCl , no se ha observado la presencia de productos derivados de la participación del solvente en cantidades apreciables en los análisis realizados. En presencia de LiCl la descomposición inducida, por tanto, podría tener lugar a través de todas o algunas de las reacciones siguientes:



Otras reacciones posibles serían:



y reacciones de terminación de cadenas.

Las reacciones representadas, en las que no interviene el LiCl son reacciones frecuentes en estos procesos.⁷ Aquellas en las que participa el LiCl pretenden explicar el papel de esta sal en la descomposición inducida del ácido perbenzoico, si bien, no todas pudieran estar realmente implicadas en el proceso.

Este hipotético mecanismo podría explicar la casi nula formación de peróxido de benzoílo, si el largo de la cadena fuese muy grande, o sea, si las velocidades de algunas de las

reacciones de propagación fuesen muchísimo mayores que las de las reacciones de terminación que pueden producir peróxido de benzoílo.

Se realizó un estudio de la descomposición de ácido perbenzoico ($0,2 \text{ mol/L}$) en CCl_4 a 41°C en presencia de LiCl en concentración de saturación con adición de ionol ($0,2 \text{ mol/L}$), donde se siguió el consumo del inhibidor con la finalidad de conocer la constante de velocidad de descomposición en radicales libres del perácido y por comparación con la constante de velocidad monomolecular determinada, definir el peso relativo, tanto de la descomposición homolítica como de la descomposición en productos moleculares, en el proceso global de la descomposición monomolecular del perácido. El consumo de ionol fue determinado por cromatografía gaseosa. Con ayuda de este método no fue posible detectar un consumo apreciable del inhibidor durante la descomposición del ácido perbenzoico hasta una conversión del 50% de este último.

Probablemente, el consumo es muy pequeño y su valor está dentro del intervalo de error del método. Estos resultados indican que la descomposición monomolecular homolítica sucede con una velocidad muy lenta.

Puesto que la descomposición monomolecular homolítica constituye la fuente de radicales que pueden generar las cadenas de descomposición inducida del perácido en la reacción no inhibida, es de esperar que la velocidad de las reacciones de terminación de cadenas en la reacción no inhibida, sea también pequeña. Lo anterior justifica el que apenas se forme peróxido de benzoílo en esta reacción, puesto que este compuesto puede formarse (en las condiciones bajo estudio), sólo a partir de las reacciones de terminación de cadenas.

Para elucidar la causa de la formación de peróxido de benzoílo durante la descomposición de perácido en la mezcla de reacción, se realizó un experimento en el cual se utilizó el mismo perácido sintetizado, al que se le añadió benzaldehído y se llevó a cabo la descomposición del perácido en CCl_4 saturado en LiCl a 41°C bajo atmósfera inerte. Las concentraciones iniciales fueron: perácido $0,278 \text{ mol/L}$ y benzaldehído $0,32 \text{ mol/L}$. Las concentraciones finales fueron: perácido $7,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$, peróxido de benzoílo $3,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ y ácido benzoico $0,375 \text{ mol/L}$.

El rendimiento en peso de peróxido de benzoílo fue:

$$([\text{Peróxido}] \cdot 100) / [\text{Perácido}]_{\text{consumido}} = 15,8 \%$$

De estos resultados es evidente que la formación de peróxido en la descomposición del ácido perbenzoico en presencia de LiCl , está vinculada a la presencia de benzaldehído.

CONCLUSIONES

El LiCl cataliza las descomposiciones monomolecular e inducida del ácido perbenzoico en CCl_4 a 41°C y en ausencia de benzaldehído.

La descomposición inducida tiene un papel importante en la descomposición del ácido perbenzoico en CCl_4 a 41°C y en ausencia de benzaldehído.

La descomposición monomolecular en presencia de LiCl es mucho más rápida que en ausencia de dicha sal en el sistema de reacción estudiado.

La descomposición monomolecular da lugar casi exclusivamente, a productos moleculares. La descomposición monomolecular homolítica es totalmente secundaria.

La formación de peróxido de benzoílo en la descomposición de ácido perbenzoico en CCl_4 a 41°C en ausencia de

benzaldehído es prácticamente nula, aún en presencia de LiCl.

La formación de peróxido de benzoilo en la descomposición de ácido perbenzoico en CCl₄ a 1 °C en presencia de LiCl está supeditada en lo fundamental, a la presencia de benzaldehído en la mezcla de reacción.

BIBLIOGRAFIA

1. Ferrer C., Echeverría M. y Suzarte A. **Revista CENIC. Ciencias Químicas**, **22**, 139, 1991.
2. Ferrer C., Echeverría M. y Suzarte A. **Revista CENIC. Ciencias Químicas**, **21**, 143, 1990.
3. Kergomard J. et Philibert Bigou **Bull. Soc. Chim., France.**, **334**, **1958**.
4. Franck J.P., Serée de Roch I. et Sajus L. **Bull. Chim. France**, **6**, 1947, 1969.
5. Tokumaru K., Simamura O. and Fukuyama M. **Bull. Chem. Soc. Japan**, **35**, 1673, 1962.
6. Cohen S.R. and Edwards J.O. **J. Phys.Chem.**, **64**, 1086, 1962.
7. Swern D. **Organic Peroxides**, Wiley & Sons. New York-London. Vol I, 422, 1970.