

# OXIDACION DE BENZALDEHIDO EN PRESENCIA DE SALES DE LITIO. PARTE VI. DESCOMPOSICION DE ACIDO PERBENZOICO EN CCl<sub>4</sub> EN PRESENCIA DE BENZALDEHIDO Y LiCl

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

Facultad Ing. Química, Instituto Superior Politécnico "José A. Echeverría", Central "Manuel Martínez Prieto", La Lisa, Marianao, \*Lab. de Polímeros, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Avenida 25 y 158, Playa, Ciudad de La Habana, Cuba.

Recibido: 5 de junio de 1996.

**RESUMEN.** Se estudió el efecto de la adición de sales de litio, inhibidor y de ambos sobre la descomposición del ácido perbenzoico disuelto en CCl<sub>4</sub> en ausencia de oxígeno. Estas soluciones contenían además benzaldehído y ácido benzoico en cantidades comparables a la del perácido. Se demostró que la descomposición monomolecular del perácido en presencia de sal de litio, sólo constituye un 15 % de la descomposición global. La descomposición inducida por radicales en las condiciones de reacción estudiadas no juega un papel importante en el proceso. La vía fundamental de descomposición la constituye la reacción entre el aldehído y el perácido que en presencia de la sal de litio, da lugar a peróxido de benzoilo y ácido benzoico.

**ABSTRACT.** The effect of the addition of lithium salts, inhibitor and both of them, upon the decomposition of perbenzoic acid in CCl<sub>4</sub> solution, in absence of oxygen was studied. Benzaldehyde and benzoic acid were present in these solutions in comparable amounts to perbenzoic acid. It was demonstrated that the monomolecular decomposition in presence of lithium salts represents only 15 % of the total decomposition of the peracid in the studied reaction conditions. Radical induced decomposition in these conditions does not contribute much to the overall decomposition process. The main reaction way is the reaction of perbenzoic acid with benzaldehyde. The presence of lithium salts affects the course of the reaction determining the formation of benzoyl peroxide and benzoic acid as final products.

## INTRODUCCION

En el trabajo V de esta serie se planteó que la formación de peróxido de benzoilo por la descomposición de ácido perbenzoico en CCl<sub>4</sub> a 41 °C es prácticamente nula, aún en presencia de LiCl y se llegó a la conclusión de que es necesaria la existencia de benzaldehído en la mezcla de reacción, para que haya una formación considerable de peróxido de benzoilo.<sup>1</sup>

En el presente trabajo se realiza un estudio de la descomposición del ácido perbenzoico en CCl<sub>4</sub> a 41 °C en presencia de benzaldehído y ácido benzoico en concentraciones comparables a las del perácido y del LiCl en condiciones de saturación. Se pretende definir las vías a través de las cuales tiene lugar la reacción del perácido en estas condiciones.

## MATERIALES Y METODOS

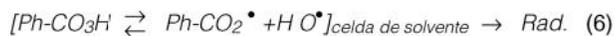
Las experiencias se llevaron a cabo oxidando el benzaldehído (0,535 mol/L) con O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> (0,25 · 10<sup>-3</sup> mol O<sub>3</sub>/L) en CCl<sub>4</sub> a 41 °C durante un tiempo de 45 min, utilizando el mismo reactor descrito en trabajos anteriores de esta serie.<sup>2</sup> Pasado este tiempo se retiró el suministro de O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> y se comenzó a pasar un flujo de argón a través de la mezcla reaccionante. Se tomó una muestra inicial a los 15 min de haber comenzado a pasar el gas inerte, para determinar las concentraciones iniciales de ácido, perácido, peróxido y en algunos experimentos de aldehído. Posteriormente, se añadió la sal de litio. En algunas experiencias se añadió también 2,6 diterbutil-4-metil-fenol (ionol) de modo que su concentración resultante en la solución de benzaldehído fuera de 0,12 a 0,20 mol/L. A partir de estas adiciones, se tomaron muestras de a iguales tiempos de reacción para las diferentes experiencias.

Las concentraciones de ácido, perácido y peróxido se determinaron usando los métodos analíticos descritos en el primer trabajo de esta serie.<sup>3</sup> Para la determinación de la concentración de aldehído, se utilizó el método de la hidroxilamina.<sup>4</sup> Las valoraciones se realizaron potenciométricamente. Al parecer, otros compuestos presentes reaccionan también con la hidroxilamina aunque más lentamente que el benzaldehído, por lo que sólo se dejó reaccionar la muestra con la hidroxilamina durante 1,5 min y se realizó la valoración de forma rápida y continua hasta pH 2,7. El método se comprobó con muestras que fueron valoradas antes y después de añadir cantidades conocidas de benzaldehído.

## RESULTADOS Y DISCUSION

En la tabla I se muestran los valores de las velocidades iniciales de la descomposición de ácido perbenzoico en CCl<sub>4</sub> a 41 °C en mezclas de reacción que contenían benzaldehído y ácido benzoico y a las que se les adicionaron o no sales de litio en concentración de saturación e ionol como inhibidor.

En ausencia de sales de litio e inhibidor la velocidad de reacción global de descomposición del perácido es relativamente pequeña. Como se observa en la tabla I, la sola adición de inhibidor a la reacción provoca un incremento en la velocidad de descomposición del perácido. Puesto que la adición de inhibidor debe frenar la descomposición inducida por radicales del perácido y no debe influir en el transcurso de la reacción entre el perácido y el benzaldehído (reacción de Bayer-Villiger), es de suponer que el inhibidor afecte la velocidad de descomposición monomolecular, proceso para el cual se han propuesto los mecanismos siguientes:



**TABLA I**  
**Descomposición de ácido perbenzoico en presencia de benzaldehído con y sin adición de LiCl e ionol**

| Experimento        | [PA] <sub>i</sub><br>(mol/L) | V · 10 <sup>5</sup><br>[mol/(L · s)] | [PA] <sub>cons.</sub><br>(mol/L) | $\frac{[\text{Ac}]_f \text{ (mol/L)}}{[\text{PA}]_{\text{cons.}} \text{ (mol/L)}}$ | $\frac{[\text{PO}]_f \text{ (mol/L)}}{[\text{PA}]_{\text{cons.}} \text{ (mol/L)}}$ |
|--------------------|------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|--|--|
| 1. Sin adición     | 0,215                        | 0,39                                 | 0,02                             | 3,0  | 0,05   |
| 2. Sin adición     | 0,260                        | 0,66                                 | 0,03                             | 3,0  | 0,0  |
| 3. + ionol         | 0,160                        | 2,0                                  | 0,115                            | 2,0  | 0,0  |
| v*                 |                              |                                      |                                  |  |  |
| 4. + LiCl          | 0,185                        | 4,22                                 | 0,175                            | 0,54   | 0,49   |
| 5. + LiCl          | 0,230                        | 5,0                                  | 0,220                            | 0,50   | 0,46   |
| 6. + LiAc          | 0,230                        | 6,6                                  | 0,210                            | 0,66   | 0,51   |
| 7. + LiAc          | 0,295                        | 6,6                                  | 0,230                            | 0,65   | 0,43   |
| 8. + LiCl e ionol  | 0,145                        | 3,3                                  | 0,125                            | 1,16   | 0,24   |
| 9. + LiCl e ionol  | 0,135                        | 3,8                                  | 0,110                            | 1,32   | 0,18   |
| 10. + LiCl e ionol | 0,140                        | 4,2                                  | 0,135                            | 1,30   | 0,16   |

V = velocidad inicial. v\* = velocidad de descomposición de perácido para [PA] = 0,135 mol/L.  
[PA]<sub>i</sub> = concentración inicial de perácido. [PA]<sub>cons.</sub> = concentración de perácido consumido.  
[Ac]<sub>f</sub> = concentración de ácido formado. [PO]<sub>f</sub> = concentración de peróxido formado.

Dada la alta concentración de inhibidor, pueden existir moléculas de él en la celda de solvente en una cantidad tal que aumente la descomposición homolítica del perácido al reaccionar los radicales con el inhibidor y disminuir la cantidad de radicales que se recombinan en la celda.

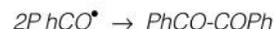
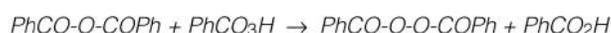
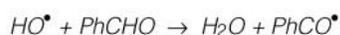
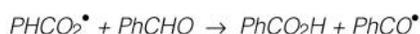
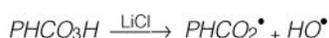
Las experiencias en presencia de las sales de litio evidencian nuevamente el papel catalítico de estas sobre la descomposición del ácido perbenzoico y la formación de peróxido de benzoilo.

En los experimentos 4-7 (Tabla I), se observa una alta formación de peróxido. La descomposición inducida del perácido sin la participación del benzaldehído puede descartarse como mecanismo fundamental, puesto que se ha demostrado que no origina formación de peróxido.<sup>1</sup>

Existen otros mecanismos no excluyentes, que son capaces de aportar los productos de reacción en proporciones aproximadas a las obtenidas. Se podrían considerar dos posibles mecanismos de descomposición del ácido perbenzoico con participación del LiCl y el benzaldehído:

### Descomposición homolítica radicalica catalizada por las sales de litio, reacciones inducidas y asociadas

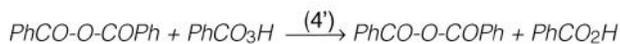
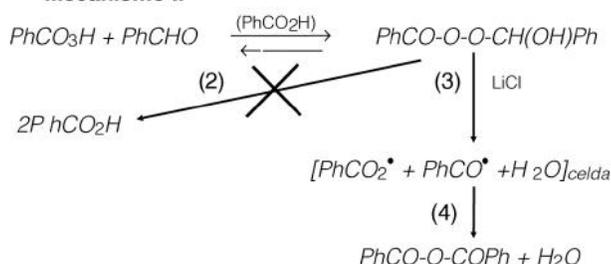
#### Mecanismo I



(más otras posibles reacciones asociadas)

### Reacciones entre benzaldehído y ácido perbenzoico, modificadas por la presencia de la sal de litio

#### Mecanismo II



El mecanismo II se ha planteado contemplando la formación de benzoil-feniloximetil-peróxido como intermediario. Para las reacciones similares de perácidos y aldehídos no conjugados, la formación de este tipo de intermediario ha sido probada y la cinética del proceso plenamente estudiada.<sup>7,8</sup> En el caso del benzaldehído, existen discrepancias entre diferentes autores sobre la formación del peróxido intermediario.<sup>7,9,10</sup> Algunos autores plantean que la reacción transcurre por "vía directa" sin la formación del intermediario, pero no dan prueba alguna de ello, nosotros pensamos que debe transcurrir a través de una estructura intermediaria a cuya re-

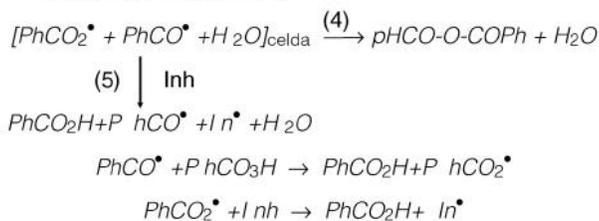
lativa estabilización podría contribuir la interacción tanto con el ácido benzoico como con el LiCl presente. Sea cual fuera la naturaleza de este intermediario, estaría representada en el mecanismo anterior (II) por el benzoil-feniloximetil-peróxido.

El primero de los mecanismos propuestos no podría aportar las cantidades considerables de peróxido de benzoilo que se observan en condiciones experimentales semejantes, pero con abundancia de oxígeno.<sup>2</sup> Además, la adición de inhibidor provocaría una disminución drástica de la velocidad de descomposición de perácido, así como la supresión de la formación de peróxido por esta vía. La velocidad de reacción de los experimentos con LiCl e inhibidor es como promedio, sólo 18 % menor que la velocidad promedio de los experimentos con LiCl solamente. Esto implica que el mecanismo (I) sólo podría jugar un papel secundario en el proceso global de descomposición del ácido perbenzoico.

El mecanismo II podría dar lugar a la formación de peróxido de benzoilo en la cantidad que se encontró experimentalmente en los experimentos 4-7 (Tabla I), en los que sólo se añadieron sales de litio. Sin embargo, a partir de este mecanismo no se explica fácilmente porqué la formación de peróxido de benzoilo en los experimentos 8-10 (Tabla I), en los que se añadieron inhibidor y sales de litio, es aproximadamente un 50% menor que la de los experimentos 4-7. Una

posible explicación estaría dada por la alta concentración de inhibidor empleada, que pudiera determinar la participación de moléculas de este en la celda de solvente en que se descompone el intermediario. En presencia de inhibidor se efectuaría de la forma siguiente:

#### Mecanismo II (Adición)



Si el mecanismo II con la adición anterior fuera la vía fundamental en la reacción en presencia de LiCl e inhibidor, entonces el balance material de perácido, aldehído, peróxido y ácido basado en este mecanismo debe corresponder aproximadamente a los resultados experimentales, toda vez que los productos (peróxido y ácido) constituyen como promedio el 92 % de los reaccionantes consumidos (aldehído y perácido) en los experimentos 8, 9 y 10. Esto último puede verse en la tabla II.

**TABLA II**  
Balance material de productos formados en experiencias con adición de sal de litio e inhibidor

| Experimento | [PA] <sub>cons.</sub> | [PhCHO] <sub>cons.</sub> | [Ac] <sub>f</sub> | 2[PO] <sub>f</sub> | $\frac{\text{Cantidad producto}}{\text{Cantidad reaccionantes}}$ |
|-------------|-----------------------|--------------------------|-------------------|--------------------|--|
| 8           | 0,125                 | 0,112                    | 0,5               | 0,06               | 0,886  |
| 9           | 0,11                  | 0,119                    | 0,175             | 0,04               | 0,938  |
| 10          | 0,135                 | 0,095                    | 0,175             | 0,04               | 0,934  |

[PA]<sub>cons.</sub> = ácido perbenzoico consumido. [PhCHO]<sub>cons.</sub> = aldehído consumido.

[Ac]<sub>f</sub> = acidez formada en la reacción. [PO]<sub>f</sub> = peróxido de benzoico formado en la reacción.

Cantidad producto = moles totales de productos formados. Cantidad reaccionantes = moles totales de reaccionantes consumidos.

Para realizar el balance material antes mencionado, se consideraron las expresiones siguientes:

$$[PA]_{cmm} = [Ac]_{fmm} \quad (I)$$

$$[PA]_{cT} = [PA]_{cmm} + [PA]_{c4} + [PA]_{c5} \quad (II)$$

$$[Ac]_{fT} = [Ac]_{fmm} + [Ac]_{f4} + [Ac]_{f5} \quad (III)$$

$$[PA]_{c4} = 2 [PO]_f = 2 [Ac]_{f4} \quad (IV)$$

$$[PA]_{c5} = \frac{2}{5} [Ac]_{f5} \quad (V)$$

donde:

[PA]<sub>cmm</sub> = disminución de la concentración de perácido provocada por la descomposición monomolecular.

[PA]<sub>cT</sub> = disminución de la concentración total de perácido.

[PA]<sub>c4</sub>; [PA]<sub>c5</sub> = disminución de la concentración de perácido debido a las reacciones 4y5 (mecanismo II).

[Ac]<sub>fmm</sub> = concentración de ácido formado por vía monomolecular.

[PO]<sub>f</sub> = concentración de peróxido formado en la reacción.

[Ac]<sub>fT</sub> = concentración de ácido total formado en la reacción.

[Ac]<sub>f4</sub>; [Ac]<sub>f5</sub> = concentración de ácido formado por las reacciones 4y5.

Para hacer el balance material, se determinó experimentalmente tanto el valor de la acidez formada, como el consumo de perácido y la formación de peróxido de benzoilo.

El cálculo de la disminución de la concentración de perácido debida a la descomposición monomolecular y por ende, el valor de la concentración de ácido formado por cada vía, se realizó mediante el trazado de las curvas experimentales de descomposición del perácido en el tiempo para los experimentos 8, 9 y 10 (Tabla I) (Fig. 1). La velocidad de descomposición monomolecular se calculó para diferentes puntos de estas curvas a partir del valor de la constante de velocidad hallada en el artículo (V) precedente de esta serie ( $7,2 \cdot 10^{-5} \cdot s^{-1}$ ).<sup>1</sup> Estos valores fueron relacionados con el tiempo de reacción (Fig. 2). La disminución de la concentración de perácido, originada por la reacción de descomposición monomolecular se determina mediante integración gráfica de las curvas trazadas, para el tiempo total de reacción, como se muestra en el ejemplo de la figura 2. El cálculo de la disminución de la concentración de perácido debido a las reacciones 4y4', se realizó mediante la expresión IV a partir del valor conocido de peróxido formado. Para el cálculo de la concentración de ácido debida a la reacción 5, se utiliza la expresión III. Previamente, se calculó [Ac]<sub>f4</sub> mediante la expresión IV.

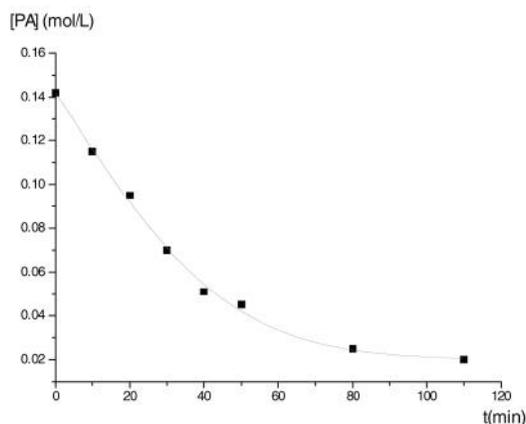


Fig. 1. Concentración de ácido perbenzoico a distintos tiempos de reacción.

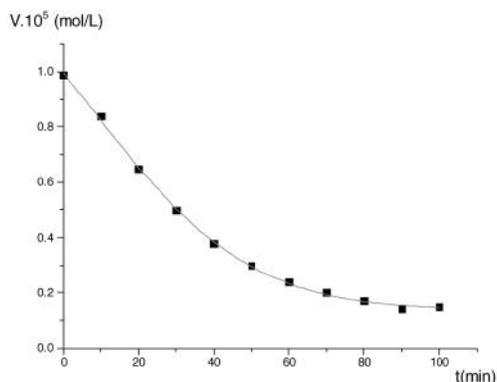


Fig. 2. Velocidad de descomposición monomolecular del ácido perbenzoico a distintos tiempos de reacción

A partir de la expresión V, se calcula la disminución de concentración de perácido originada por la reacción 5.

De esta forma se dispone de los valores de  $[PA]_{cmm}$ ,  $[PA]_{c4}$  y  $[PA]_{c5}$ , de los cuales sólo  $[PA]_{cmm}$  fue calculado a partir de determinaciones experimentales de la concentración de perácido. La suma de los valores anteriores debe corresponderse con la disminución total de la concentración de perácido hallada experimentalmente, si el mecanismo pro-

puesto es cierto. Los resultados del balance descrito se muestran en la tabla III.

Los valores calculados y experimentales para el consumo de perácido son bastante semejantes. Esto indica una alta probabilidad de que la reacción transcurra por el mecanismo II, o sea, que la sal de litio modifique la descomposición del intermediario de la reacción de Bayer-Villiger.

**TABLA III**  
**Comparación de los resultados del balance material con la determinación experimental del consumo de ácido perbenzoico**

| Experimento | $[PA]_{cmm}$ | $[PA]_{c4}$ | $[PA]_{c5}$ | $[PA]_{cT}$ | $[PA]_{exp.}$ | $\frac{[PA]_{cT}}{[PA]_{exp.}}$ |
|-------------|--------------|-------------|-------------|-------------|---------------|---------------------------------|
| 8           | 0,025        | 0,06        | 0,06        | 0,145       | 0,125         | 1,16                            |
| 9           | 0,015        | 0,04        | 0,07        | 0,125       | 0,110         | 1,14                            |
| 10          | 0,014        | 0,04        | 0,09        | 0,144       | 0,135         | 1,06                            |

Las concentraciones son expresadas en mol/L.

$[PA]_{exp.}$  disminución de la concentración de perácido determinada experimentalmente.

A partir de la tabla anterior se puede concluir que el consumo de perácido por vía monomolecular sólo constituye aproximadamente el 15 % del consumo total.

### CONCLUSIONES

Se evidencia una alta posibilidad de que la presencia de LiCl modifique el transcurso de la reacción de Bayer-Villiger favoreciendo la formación de peróxido de benzoílo.

La reacción de benzaldehído con el ácido perbenzoico constituye la vía fundamental de descomposición de este ácido en presencia de LiCl. Las descomposiciones monomolecular e inducida del perácido tienen un carácter secundario dentro del proceso global de la reacción.

### BIBLIOGRAFIA

1. Ferrer C., Echeverría M. y Suzarte A. **Revista CENIC Ciencias Químicas**, 27, 13, 1996.

- Ferrer C., Echeverría M. y Suzarte A. **Revista CENIC Ciencias Químicas**, 22, 11, 1991.
- Ferrer C., Echeverría M. y Suzarte A. **Revista CENIC Ciencias Químicas**, 21, 139, 1990.
- Colectivo de autores Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlín, 485, 1977.
- Franck J.P., Serée de Roch, Sajus Y. **Bull. Soc. Chim., France**, 6, 1947, 1969.
- Swern D. *Organic Peroxides*, Vol. II, Wiley and Sons, New York, 1970.
- Maslov S.A. i Bliumberg E.A. **Usp. Jimii**, 45, 303, 1976.
- Pikh Y., Fidevich M.V. i Yalchishin I.I. *Dopov Akad. Nauk, Ukr. Ser. B, Geol. Khim., Nauki*, 8, 48, 1980.
- Ivanov A.M., Ivanov I.A. i Kinet. Y. **Kataliz.**, 25, 813, 1984.
- Dick C.R. and Hanna R.F. **J. Org. Chem.**, 29, 1218, 1964.