

Oxidación de aldehídos aromáticos por oxígeno molecular

C. FERRER Y R. PEREIRA

Dpto. Química, Fac. Ciencias Naturales, Univ. Camagüey, Cuba

Recibido: 10 de julio de 1981

ABSTRACT. It is made a review of the existing literature since 1960 to 1980 about the oxidation of aromatics aldehydes by molecular oxygen as well as aspects of the kinetic of the reaction, the solvent effects and some methods that have been applied in the identification of the products.

RESUMEN. Se hace una revisión de la literatura existente desde 1960 hasta 1980 sobre la oxidación de aldehídos aromáticos por oxígeno molecular así como aspectos de la cinética de la reacción, el efecto de los solventes y algunos métodos que han sido utilizados en la identificación de los productos.

INTRODUCCION

La oxidación de los compuestos orgánicos por el oxígeno molecular presenta un indudable interés científico y práctico.

Los productos de las reacciones de oxidación son en general, los ácidos, los hidroperóxidos y los peróxidos.

La serie de reacciones que dan lugar a estos productos son conocidas como reacciones de autooxidación que simplíficadamente pueden ser descritas por la siguiente secuencia de reacciones¹:

Iniciación: Producción de radicales libres.

Propagación: $R. + O_2 \longrightarrow ROO.$

$ROO. + RH \xrightarrow{K_p} ROOH + R.$

Terminación: $2 ROO. + RH \longrightarrow$ Productos moleculares.

RH: representa el sustrato orgánico.

R: es un radical derivado del sustrato.

ROO·: es el radical peróxido producido por reacción de R. con O₂ molecular.

Muchos procesos donde participa el O₂ son indeseables y es necesario tomar medidas especiales para prevenirlos, por ejemplo, el deterioro de los aceites vegetales, de las pinturas, la descomposición de productos alimenticios, el envejecimiento de las resinas y los plásticos y otros muchos procesos en los cuales las sustancias orgánicas varían sus propiedades y llegan a ser inservibles.

De lo antes dicho es indudable la utilidad del estudio de las cuestiones relacionadas con los procesos de oxidación.

Esta revisión se refiere a la oxidación por O₂ molecular de los aldehídos de la serie aromática.

Desarrollo. Entre los principales productos de la oxidación de los aldehídos se encuentran los perácidos, los que al reaccionar con los aldehídos iniciales producen los ácidos carboxílicos.

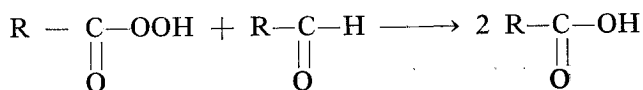
El primer producto aislado por la oxidación de los aldehídos aromáticos son los ácidos perbenzoicos correspondientes.

Swern² informó sobre la posibilidad de la preparación del ácido perbenzoico en gran escala mediante la oxidación del benzaldehído en disolución de acetona y la irradiación U.V.

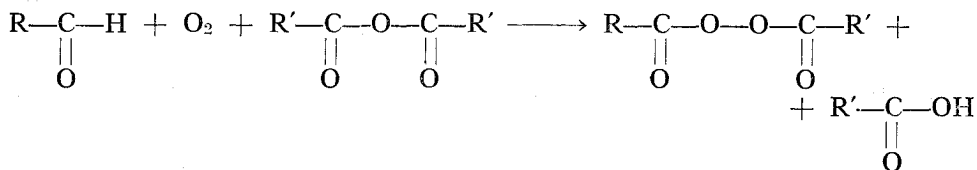
En 1965 Dick y Hanna³ propusieron la síntesis de los perácidos por la oxidación de los aldehídos por O₂ en un disolvente con adición de cantidades de ozono.

Oxidación de aldehídos en presencia de agentes acilantes

El producto final de la autoxidación de los aldehídos por el O₂ molecular es el ácido carboxílico que se forma por el proceso:



Ahora bien, si se realiza la oxidación en presencia de agentes acilantes, el perácido que se forma se acila y se obtienen peróxidos diacilos. Este método fue elaborado bajo la dirección de Oldekop⁴:



La relación molar aldehído-anhídrido fue 1:3, la temperatura 30-40°C en presencia de NaAc anhidro, CaCO₃ (10-15%) y un flujo de aire de 2,5-3 l/minuto.

La oxidación con aire del benzaldehído con anhídrido acético en presencia de acetato de sodio se realiza en 3-4 horas a 40°C y es tratada posteriormente con solución acuosa de Na₂CO₃ dando lugar a peróxido de benzoílo con un 83% de rendimiento.

De la misma forma, por la oxidación de otros benzaldehídos sustituidos se obtienen peróxidos simétricos producto de la reacción de reactivos alcalinos con los peróxidos asimétricos.

La reacción del benzaldehído utilizando además anhídrido acético se investigó detalladamente por Juracks y cols⁶, obteniendo un alto rendimiento de peróxido de acetilbenzoílo. Oldekop y cols⁷, lo sintetizaron también, utilizando un exceso de anhídrido acético y acetato de sodio como catalizador.

Otros científicos soviéticos Ivanov e Ivanova⁸ realizaron la oxidación del benzaldehído en medio de anhídrido acético también pero en presencia H₂SO₄, Los rendimientos fueron bajos.

La oxidación de m y p nitrobenzaldehídos en anhídrido acético⁹ por oxígeno y trazas de ozono en presencia de acetato de sodio produce un 68,1% de peróxido de acetil m nitrobenzoílo y el 21,5% del p nitrobenzoílo.

Se han realizado oxidaciones similares con otros aldehídos por los mismos autores.

La reacción de oxidación del benzaldehído en presencia de anhídrido benzoico, benzoato de litio y PhCOMe fue realizada haciendo pasar O_2 a 42-43°C¹⁰. Cada 2 horas la solución fue removida, enfriada y separado el precipitado. Después de 5 ciclos se obtiene un 95-8% de rendimiento de peróxido de benzoílo.

Appell¹¹ además de efectuar la reacción de oxidación del benzaldehído con O_2 en presencia de anhídrido benzoico y benzoato de litio utilizó $Mg(OBz)_2$, $MgCO_3$ o $Mg(OAc)_2$ en acetona o AcPh para preparar Bz_2O_2 con un 95-98% de rendimiento. El $MgCO_3$ reacciona con Bz_2O para formar el $Mg(OBz)_2$ catalizador in situ. Similarmente fueron obtenidos varios peróxidos diacilos.

La oxidación del benzaldehído en una solución de anhídrido benzoico en la acetona¹² fue realizada a 40°C y estudiada con varios catalizadores. Se dan a conocer las condiciones óptimas para la oxidación de varios aldehídos.

Continuando el estudio de la oxidación de aldehídos con O_2 en presencia de anhídridos de ácidos Oldekop¹³ y cols. realizaron la reacción con varios aldehídos obteniendo los peróxidos correspondientes. La oxidación se realizó a 30-40°C bajo iluminación, en presencia de ozono y NaAc como catalizador. La relación molar aldehído-anhídrido fue variada y se usaron como solventes benceno o acetona.

Ivanov¹⁴ obtuvo peróxidos diacilos por oxidación catalítica de un aldehído con O_2 a elevada temperatura usando una solución 10^{-3} - 10^{-5} moles/l de una sal de Co orgánica o inorgánica y un agente alcalino en una relación molar de 0,001-1 con el catalizador.

Los peróxidos asimétricos se obtienen también en presencia de cloruros de ácidos para lo cual se plantean por Oldekop¹³ dos métodos diferentes.

Estos autores utilizaron varias bases en la síntesis de peróxidos de acilo¹⁵ y observaron que:

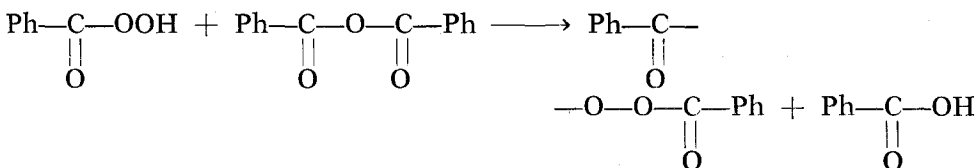
Con el uso de bases débiles los rendimientos son bajos.

Cambios en la relación molar aldehído-cloruro de ácido de 1:2 a 1:1 y en la temperatura no afectan el rendimiento,

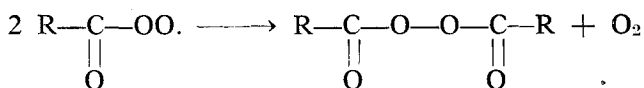
Es bueno señalar que también se han usado como catalizadores acetatos de Co, Pb, Cr, Mn, y especialmente Cu y Ni¹⁶ en la oxidación del benzaldehído por O₂ en presencia del anhídrido benzoico.

Oxidación de aldehídos en ausencia de agentes acilantes.

Bühler y cols.¹⁷ encontraron que el LiCl en una mezcla con una pequeña cantidad de peróxido de benzoílo acelera la autooxidación del benzaldehído, obteniéndose el peróxido de benzoílo con un 26% de rendimiento. Los autores llegaron a la conclusión de que éste se obtiene por la acilación con anhídrido benzoico (formado en la reacción) del ácido perbenzoico.



Por los trabajos realizados en la Universidad de Camagüey¹⁸ se mostró que el rendimiento del peróxido de benzoílo aumenta considerablemente (más del doble) si el proceso de autooxidación del benzaldehído se realiza en un disolvente y en presencia de cantidades catalíticas de LiCl y ozono. Existe en la literatura además, un mecanismo¹⁹ que consiste en la recombinación de dos radicales:



Los peróxidos de acilo del tipo, $\text{BzOO}-\underset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2\text{Ph}$ útiles como agen-

tes conservadores y como generadores de radicales han sido obtenidos por calentamiento de aldehídos con oxígeno²⁰.

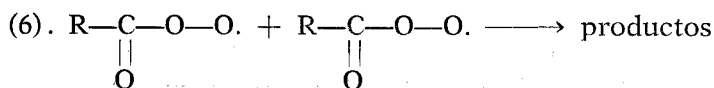
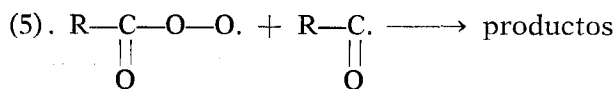
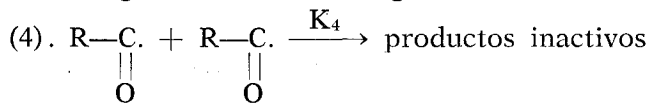
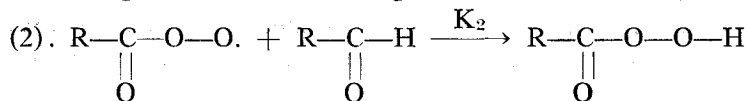
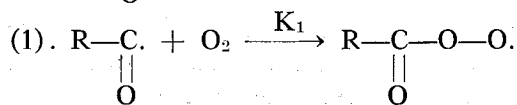
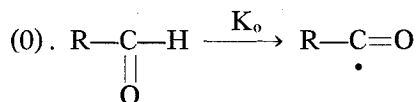
En la oxidación del benzaldehído catalizada por metales de transición²¹ el aumento de la concentración de Co (OAc)₂ por encima de 120×10^{-5} moles · dm⁻³ no tuvo efecto sobre la cinética de reacción debido a las velocidades idénticas de formación y descomposición de PhC(O)OOH durante el proceso.

Las sales de Co de ácidos di y tribásicos tanto orgánicos como inorgánicos son pobres catalizadores para la oxidación del benzaldehído²² pero las de ácidos monobásicos sí son efectivos^{22,23}.

Otro método de oxidación del benzaldehído realizado por Bühler²⁴ refiere la autooxidación del aldehído que contiene 3% de Me₂NH₂Cl durante 4 horas a 80°C produciendo una mezcla de productos de los cuales se dan los % obtenidos.

Es interesante referirse a algunos trabajos donde se estudia la cinética de los procesos de oxidación.

El esquema de oxidación común a todos los aldehídos^{25,26} puede plantearse de la manera siguiente.



La reacción (0), de iniciación ha sido reportada como bimolecular o trimolecular respecto al aldehído y el O₂.

Una vez establecida una concentración estacionaria de radicales, la terminación de las cadenas, tiene lugar fundamentalmente a través de la reacción 6 y la determinante de la velocidad de propagación de las cadenas es la número 2. En estas condiciones se plantea:

$$W_r = K_2/K_6^{-1/2} (RH) (Wi)^{1/2}$$

Wi = Veloc. total de formación de radicales

W_r = Veloc. de oxidación

RH = Concentración del aldehído

La relación $K_2/K_6^{-1/2}$ expresa la facilidad de oxidación de un compuesto dado.

Los estudios cinéticos realizados hasta ahora muestran que para todos los aldehídos estudiados la relación de constantes tiene valores entre 0,1 y 1,0 (l/mol seg.)^{1/2}^{25,27,28}.

Se hizo el estudio de la cinética de la oxidación del benzaldehído en benceno en presencia de $Pd(PPh_3)_4$ ²⁹ para dar $BzOH$ vía $BzOOH$. Se discute un mecanismo para esta reacción en dicho trabajo.

La oxidación del benzaldehído catalizada por iones de metales de transición $Co(OAc)_2$ ³⁰ en presencia de ácido acético fue estudiada como una función de la concentración de $PhC(O)OOH$. Altas concentraciones del mismo acortan el período de aceleración de la reacción y simultáneamente incrementan la velocidad máxima de la reacción. La expresión de la velocidad fue de orden cero con respecto al O_2 , de 1er orden en $PhCHO$ y 0,5 en Co^{3+} .

El orden cinético en la oxidación catalítica de p tolualdehído³¹ fue 1 y 0,5 de acuerdo con la concentración del catalizador.

La oxidación en fase líquida de $PhCHO$ fue estudiada cinéticamente por Katsumi³² en solución de benceno como un patrón de una reacción gas-líquido heterogénea. La reacción fue seguida por medida de la concentración de O_2 el cual fue determinado por método polarográfico. Con vista a explicar la dependencia de la velocidad con la concentración se propuso un mecanismo de reacción radicalico.

La oxidación no catalítica de PhCHO en C₆H₆ fue estudiada también³³. La velocidad de reacción fue determinada por medida de la concentración de O₂ disuelto durante la reacción. Se obtienen las ecuaciones a bajas y altas concentraciones de O₂ y además una ecuación más general que abarca ambas condiciones:

$$-d [O_2] /dt = [RCHO]^2 [O_2] /K^{-1} [RCHO] + K'^{-1} O_2$$

Se propone un mecanismo de reacción en ese trabajo.

Investigadores franceses³⁴ propusieron también un esquema general de la oxidación del benzaldehído con O₂ molecular, termosensibilizada y utilizando ADBN (azodiisobutironitrilo). La descomposición térmica y la reacción consecutiva con BzH del ácido perbenzoico fue además objeto de estudio.

Se ha seguido la cinética de la oxidación del benzaldehído catalizada por iones de metales de transición II³⁵. Un mecanismo de radicales libres para la oxidación fue propuesto. La cinética de la reacción catalizada por Co(OAc)₂ se estudió para producir ácido benzoico.

En la oxidación catalizada por iones metálicos de transición III del benzaldehído, Boza y Ferenc³⁶, estudiaron la inhibición de la oxidación del aldehído a PhCOO₂H por beta naftol en medio ácido (acético) y presencia de Co(OAc)₂.

La cinética indicó que la reacción no puede seguirse por medida del consumo de beta naftol.

Cuando la oxidación del benzaldehído se realiza con anhídrido acético los investigadores soviéticos Ivanov y cols.³⁷, plantean que la acción puede tomar 3 vías, dependiendo del catalizador y las condiciones de reacción: conversión a BzOOAc, oxidación a BzOH y acilación a PhCH(OAc)₂.

En 1977 Ivanov³⁸ planteó que la oxidación de PhCHO es caracterizada por:

Inhibición por el fenol producido

Catálisis por el intermediario BzOOH

Otros científicos soviéticos³⁹ en 1978 plantearon que los datos cinéticos de la reacción de oxidación del benzaldehído con O_2-O_3 sugieren un mecanismo trimolecular, la constante de velocidad fue determinada.

El efecto de los sustituyentes en la oxidación del benzaldehído por Ce^{4+} fue estudiado en 1975⁴⁰. La reacción fue de primer orden respecto al PhCHO y Ce^{4+} . Un ploteo de Hammett usando varios sustituyentes fue lineal ($\rho = -0,59$).

Efecto del solvente

La velocidad de reacción de una autooxidación depende de la naturaleza del solvente ya que la viscosidad y la constante dieléctrica del medio puede influir sobre la constante de velocidad para la iniciación, propagación y terminación.

El efecto del solvente sobre la iniciación^{41,42} influye sobre la eficiencia en la producción de radicales y la constante de velocidad unimolecular para la descomposición del iniciador K_i , ambos factores tienden a incrementar con el aumento de la polaridad del solvente⁴¹.

En los trabajos realizados por Dick y Hanna³ se observó que los rendimientos de ácido perbenzoico de los correspondientes aldehídos son dependientes del solvente. En soluciones de MeOAc o EtOAc el ácido perbenzoico fue preparado con un 90% de rendimiento, consumiéndose un 98% del aldehído inicial por la acción del ozono y el oxígeno.

Inhibición

La autooxidación de PhCHO (I) fue estudiada en presencia de PhOH (II)⁴³ (10^{-2} - 10^{-3} moles II/moles I). Se encontró que II no actúa para estabilizar I, regula la formación de peróxidos, sin embargo, II ni estabiliza el peróxido ni causa su descomposición. La acción inhibitoria de II fue asociada con su capacidad para destruir radicales.

La oxidación no catalítica de p tolualdehído⁴³ a 120-200°C detenida después de un 80-85% de conversión del aldehído, forma p cresol de $p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{C(O)OOH}$ que actúa como inhibidor.

En la oxidación del benzaldehído en presencia de AIBN⁴⁵ (I) el fenol inhibe la oxidación iniciada por I más efectivamente que aquella iniciada por peróxido de benzoílo. La incorporación de fenol en ciertos procesos puede reducir el peligro de explosión.

Separación de algunos productos de la oxidación de aldehídos

Milas⁴⁶ usó la cromatografía de papel para la separación de peróxidos orgánicos. Se usó la cromatografía descendiente. Se utilizaron varios solventes y mezclas de ellos. Se dan los valores Rf para varios solventes y peróxidos.

Cartlidge⁴⁷ realizó el análisis, separación e identificación de peróxidos por cromatografía de papel. Los valores Rf fueron obtenidos para el H₂O₂ y 27 peróxidos orgánicos.

Se estudió el comportamiento cromatográfico de varios peróxidos por cromatografía de capa fina de Al₂O₃ y silicagel⁴⁸. Se dan los valores Rf de 17 peróxidos de benzoílos sustituidos sobre Al₂O₃⁴⁹ y silicagel.

Con este trabajo hemos querido referirnos a algunos aspectos de la oxidación en fase líquida de aldehídos aromáticos por el oxígeno molecular. Se han señalado los catalizadores más adecuados y el rendimiento obtenido en dichos procesos. Hemos observado que en algunas reacciones no están definidos correctamente los mecanismos de reacción.

REFERENCIAS

1. HOWARD J. A. Free Radicals. II. Ed. Kochi Wiley. New York, London, 1973.
2. SWERN D. Organic Peroxides. II. New York, London, 1971.
3. DÍCK C. R. AND HANNA R. F. *Journal Org. Chem.* 29, 1218, 1964.
4. OLKEKOP Y. A., ELNITSKI A. P. *Zh Obsheh. Khim.* 34, 3478, 1974.
5. OLDEKOP Y. A., SEVCHENKO I. P., BILINA G. S. Y ELNITSKI A. P. *Doklady Akad.*
6. JURACKA F., LESEK F. Y SYTAR M. Patente checa 38810 (1959) *Chem. Abst.* 54, 8735, 1960.

7. OLDEKOP Y. A., BILINA G. S. Y ELNITSKI A. P. URSS. 164, 275, Agosto 13, 1964. *Appl.* Abril 9, 1962, CA 62, 1, 487b 1965
8. IVANOV A. M. E IVANOVA L. A. *Neflrkhiimiya* 13, 214, 1973, URSS.
9. OLDEKOP Y. A. Y ELNITSKI A. P. *Sh, Org. Khim.* 2, 1257, 1966 CA 66, 17, 75800g, 1967.
10. APPELL H. U. S., 3, 397, 247 (Cl 260-610) 13 Ag. 1968 Appl 14 Jan 1963, 17 de junio. 1966.
11. APPELL H. 71, 13 61023x CA. 1969.
12. OLDEKOP Y. A., Y BILINA G. S. *Burykina, Zh. Org. Khim.* 2, 2175, 1966.
13. OLDEKOP Y. A., BILINA G. S. Y ELNITSKI A. P. *Usp Khim. Org. Pirikan. Soed Autookisleniya. Dockl. 3rd 1965 (Publ. 1969) 84-95 Ed por Emanuel N. Moscú, URSS.*
14. IVANOV A. M. E IVANOVA L. A. URSS. 498, 293 (Cl Co7c) 5 Jan 1976 Appl 1, 942, 386, 02, Jul 1973.
15. OLDEKOP Y. A. Y BILINA G. S. *Proble. Paluch. Poliprof. Prom. Org. sin Akad. Nauk. URSS, Obshch. Tekh. Khim.* 152-6, 1967.
16. IVANOV A. Y ANTONYUK V. S. *Zh. Org. Khim.* 11, 756, 1975, URSS.
17. BÜHLER K., DIESCH W. AND GHOSH A. *Can J. Chem.* 52, 1700, 1974.
18. FERRER C. Y ELNITSKI A. P. Univ de Camagüey, Sol. patenté 1978.
19. NONHEBEL D. *Química de los radicales libres* Ed. Mir. Moscú 1977.
20. BAFFORD R. A. US 3,580. 955 (Cl- 260-610; Colc) CA.75,9 63407g 1970.
21. BOZA E. AND FERENC M. *Acta Chim.*, 80, 333, 1974.
22. IVANOV A. GRIMALOSRKAYA E IVANOVA L. *Zh. Org. Khim. URSS* 49, 893, 1975.
23. IVANOV A. E IVANOVA L. *Neftekhimiya* 16, 744, 1976.
24. BÜHLER K. *Tetrahedron Lett.* 47, 4915, 1968.
25. DENISOV E., MITZKIEVICH N. Y AGABEKOV V. *Oxidación de compuestos oxigenados.* Ed. Ciencia y Técnica, Minsk. 1975.
26. ENMANUEL N. N., DDNISOV N. T. AND MAISUS Z. *Liquid-Phase Oxidation of hydrocarbons.* Plenum Press New York, 1867.
27. ZAIKOV G., HOWARD J. AND INGLDOD K. *Can J. of Chem.* 47, 3017, 1969.
28. SUZARTE A. Tesis de Grado, CENIC 1977.
29. HOJO, JUNIGHI Y ARAMAKI M. *Kyushu Daigaku Shusho* 47, 332 1974, Japan CA. 81, 21. 135279 r, 1974.

30. BOZA E., KIMISI I., DEER A. AND FERENC M. *Acta Chim.* 78, 75, 1973.
31. ARIKO N., MITSHEVSCH N. Y LASHISKU V. *Neftekhimiya* 12, 370, 1972.
32. NAKAO K. Y MATSUMOTO T. *Koguo Kagatu Zasshi* 72, 1880, 3. Japan. 1969.
33. TAKDNCHI T. Y Osa T. *Nippon Kagatu K.* 12, 2374, 1972.
34. FRANCH J. AND SEREE DE ROCH. *Bull Soc. Chim.* 6, 1947, Francia. 1969.
35. BOZA E., KIRICSI I., DEER AND FERENC M. *Acta* 78, 89, 1973.
36. BOZA E. AND FERENC M. *Acta Chim.* 78, 105, 1973.
37. IVANOV A. AND IVANOVA L. Okisleniyu Org. Soed. Zhid. Faze 2nd. 1973 (pub. 1974) 94-8 Ed. por Enmanuel N. Nauka. Moscú. URSS.
38. IVANOV A. *Zh. Prikl. Khim.* 50, 2529, 1977.
39. KOMISSAROVA I. Y KOMISSAROV V. *Akad. Nauk Ser. Khim.* 9, 1991, 1978.
40. SASPAKASH P. AND SETHERRAM B. *J. Indian Chem. Soc.* 9, 1991, 1978.
41. HOWARD J. AND INGLOD K. *Can. J. Chem.* 42, 1044, 1964.
42. HENDRY D. AND RUSSELL G. *J. Am. Chem. Soc.* 86, 2368, 1964.
43. ZOLTAN C., JENO Y BELA L. *Periodical Politech.* 9, 47, 1965.
44. GOLUBEV G. *Aleksandrov V. C. A.* 84, 1, 4597g. 1976.
45. ZOLTAN C. JENO M. Y BELA L. *Periodical Politech.* 9, 115-36, 1965.
46. MILAS N. AND BELIC I. *J. Am. Chem. Soc.* 81, 3358, 1969.
47. CARTLIDGE J. AND TIPPER C. *Anal. Chim. Acta.* 22, 106, 1960.
48. BUSLANOVA M. AND STEFANOVSKAYA V. *Zh. Anal. Khim.* 21, 1491, 1966.
49. KAVIC R. AND PLENICAR B. *J. Chromat.* 66, 321, 1972.