

OXIDACION DEL BENZALDEHIDO EN PRESENCIA DE SALES DE LITIO. PARTE I. DESCRIPCION GLOBAL DEL PROCESO

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

Facultad de Procesos Químicos y Alimentarios, Instituto Superior Politécnico "José Antonio Echeverría" y *Departamento de Síntesis y Polímeros, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Ciudad de La Habana, Cuba

Recibido: 8 de octubre de 1987

Recibido: 15 de octubre de 1988

ABSTRACT. The effect of initiation rate and temperature on the yields of benzoylperoxide was studied during the oxidation of benzaldehyde with oxygen in presence of LiCl using carbon tetrachloride as solvent. The yield increases with greater initiation rates and the best temperature was near to 50 °C, using ozone as initiator. Maximal yield obtained for benzaldehyde was 57 to 62 %. Benzoic and perbenzoic acid are the other main products. The accumulation kinetics of main products and benzaldehyde consumption was described. The maximum accumulation of peracid and benzoylperoxide takes places almost at the reaction and it was observed that the presence or absence of LiCl determines the inversion of the proportion of peracid and peroxide obtained. Small quantities of salicylaldehyde, phenol and benzoic anhydride, besides the main products, were found in the reaction mixture.

RESUMEN. Se estudió el efecto sobre el rendimiento en peróxido de la magnitud de la velocidad de iniciación y de la temperatura en la oxidación de benzaldehído en solución de CCl₄ saturada con LiCl. Se concluye que el rendimiento aumenta con mayores velocidades de iniciación. En las condiciones estudiadas se obtuvo un rendimiento máximo de peróxidos a una temperatura cercana a 50 °C utilizando ozono como iniciador. El rendimiento en peso en estas condiciones es del 57 al 62 %. Los otros productos principales son los ácidos benzoico y perbenzoico. Se describe la cinética de la reacción en presencia y ausencia de LiCl a través de las curvas de acumulación de los productos principales, así como de las curvas de consumo de benzaldehído. Se constata que la máxima acumulación de peróxido y perácido tiene lugar casi al término de la reacción y que la presencia o ausencia de LiCl determina la inversión de la proporción en que se acumulan estos productos. Se corroboró la presencia de pequeñas cantidades de anhídrido benzoico, salicilaldehído y fenol, además de los compuestos principales.

INTRODUCCION

La oxidación con oxígeno del benzaldehído ha sido estudiada ampliamente por diferentes autores.¹⁻⁹ El producto mayoritario de este proceso es el ácido benzoico. Los valores de las constantes de propagación k_2 , de terminación k_6 y el parámetro de oxidabilidad $k_2/k_6^{1/2}$ han sido determinados y de sus valores se infiere que la reactividad de los radicales benzoilperoxídicos que intervienen en las cadenas es muy alta, siendo sin embargo la oxidabilidad comparable con la de la mayoría de los aldehídos.¹⁰⁻¹²

La influencia de numerosas sustancias sobre el proceso de oxidación del benzaldehído también ha sido objeto de estudio. La acción catalítica de sales solubles de metales de valencia variable se describe en la literatura.¹³⁻¹⁴

Bredereck y col.¹⁵ estudiaron el efecto de la presencia de sales de amonio sobre la oxidación de benzaldehído y encontraron que los cloruros de tetra-alquilamonio catalizan el proceso.¹⁶ Bühler y col.¹⁷ observaron que la adición al inicio de la reacción de cloruro de litio junto con una pequeña cantidad de peróxido de benzoilo produce un efecto catalítico semejante al de la adición de cloruro de tetrametilamonio. En este último caso, éstos obtuvieron un bajo rendimiento en peróxido de benzoilo, siendo por el contrario el rendimiento en este producto mucho mayor (hasta un 26 % en peso) cuando se añade cloruro de litio y pequeñas cantidades de peróxido. Estos autores encontraron anhídrido benzoico entre los productos de la reacción catalizada con cloruro de litio y proponen que la formación de peróxido de benzoilo tiene lugar a través de la conocida reacción entre el ácido perbenzoico y el anhídrido benzoico. La vía de formación de este último no fue discutida.

Otros autores^{20,21} comprobaron que la oxidación de benzaldehído en presencia de LiCl con mezcla O₂/O₃ conduce a rendi-

mientos altos de peróxido de benzoilo (rendimiento en peso 55 al 62 %).

La oxidación de benzaldehído en presencia de sales de litio no ha sido estudiada desde el punto de vista cinético o de los mecanismos de reacción involucrados. En el presente trabajo se pretende lograr una caracterización global de este proceso.

MATERIALES Y METODOS

Los experimentos de oxidación se llevaron a cabo en un reactor de borboteo, dotado de un dispositivo de toma de muestras y de una placa porosa, a través de la cual, pasaba un flujo de gas saturado en el disolvente. Para el caso de experimentos de oxidación en los que se utilizó azo-diiso-butiro nitrilo (AIBN) como iniciador, este flujo de gas estaba constituido por oxígeno libre de humedad y en ocasiones también de CO₂. Esto último se logró haciendo pasar el gas por columnas de gel de sílice, anhídrido y ascarita de sodio.

Para el caso de experimentos en que se empleó ozono como iniciador el gas estaba constituido por una mezcla de O₃/O₂ ([O₃] = 0,2 - 0,4 · 10⁻³ mol/L). En todos los casos se emplearon flujos de gas de 40 a 50 mL min⁻¹ y reactores con capacidad de 50 ó 75 mL de solución. Las reacciones se efectuaron en el reactor de borboteo inmerso en un baño termostático (± 0,2 °C). La temperatura fue medida directamente en el seno de la mezcla reaccionante. En los experimentos en que se empleó ozono mezclado con oxígeno, la concentración del primero se determinó mediante espectrofotometría a 255 nm, previa calibración empleando estilbeno como patrón.²²

La concentración de benzaldehído en las muestras tomadas a diferentes tiempos de reacción se determinó por cromatografía gaseosa, utilizando nitrobenzeno como patrón interno. Se empleó una columna de 3 m con SE-30 (7 %) sobre Supasorb silanizado 60 a 80 mesh y una programación de temperatura de 100 a 200 °C a 8 °C/min. El coeficiente de variación para 4 determinaciones iguales de benzaldehído fue de $\pm 8 \%$.

La determinación de peróxido de benzoilo y ácido perbenzoico se efectuó yodométricamente según el método de Horner y Jurgens.²³ Para muestras tomadas en experimentos de oxidación de benzaldehído a 40 °C, en presencia de LiCl, el coeficiente de variación para 5 determinaciones iguales de perácido y 5 de peróxidos fue de $\pm 4,8$ y $\pm 2,07 \%$ respectivamente.

La concentración de ácido benzoico en la mezcla de reacción se determinó valorando con solución acuosa de KOH (0,1 mol/L) el contenido de ácido de una alícuota de muestra diluida en etanol, usando fenolftaleína como indicador. Al valor de concentración así obtenido, se le restó el valor previamente determinado de la concentración de ácido perbenzoico. El coeficiente de variación para 3 muestras iguales osciló entre el 2 y el 5 % para distintos valores en el rango de concentraciones analizado.

El CO₂ se midió haciendo pasar el gas que fluya del reactor por trampas de frío (-78 °C) y con desecantes (gel de sílice y anhídrido) y alternadamente por dos tubos en U llenos de ascarita de sodio en los cuales quedaba retenido el CO₂ y que fueron pesados periódicamente.

El análisis cualitativo de los productos volátiles de la reacción se realizó en un cromatógrafo gaseoso acoplado a un espectrómetro de masas, utilizando para ello una columna capilar de 25 m con FFAP y una temperatura programada de 50 a 200 °C con programación de 8 °C/min.

La determinación cualitativa de anhídrido benzoico se realizó con el empleo de una columna de 1 m rellena con PEGA 20 % sobre Supasorb silanizado 60 a 80 mesh, temperatura del horno 120 a 160 °C y programación de 2 °C/min. Se siguió la técnica de Usova y colaboradores.²⁴

Puesto que se constató que para esta técnica el peróxido de benzoilo interfiere, fue necesario reducir previamente este último con KI al 20 %, destruir el I₂ formado con solución saturada de Na₂S₂O₃, extraer la fase orgánica, lavarla con agua, secarla con Na₂SO₄ anhidro y procesarla según la técnica mencionada.

RESULTADOS Y DISCUSION

Para determinar la influencia de la velocidad de iniciación de cadenas sobre los rendimientos en peróxido de benzoilo en la reacción de oxidación de benzaldehído ([benzaldehído inic.] = 0,5 mol/L, temperatura de reacción 40 °C, solvente CCl₄ saturado con LiCl) se realizaron las experiencias que se muestran en la Tabla I. El flujo de oxígeno fue 50 mL/min, el volumen de solución en el reactor de 50 mL y el tiempo de reacción de 2 h, suficiente para que prácticamente todo el benzaldehído fuera consumido. Durante casi todo el transcurso de la reacción el ozono fue consumido totalmente. Los experimentos fueron duplicados y se ofrecen en la tabla los valores promedios. Se observa que la velocidad de iniciación tiene influencia en el rendimiento en peróxido de la reacción.

TABLA I

Dependencia del rendimiento en peróxido de benzoilo con la velocidad de iniciación para la oxidación de benzaldehído en CCl₄ saturado con LiCl, temperatura de reacción: 40 °C

Iniciador	Rendimiento en peso (%)
	30,8
AIBN ([saturación]: 0,18 mol/L)	44,5
Ozono ([O ₂]: 9 · 10 ⁻⁵ mol/L)	36,6
Ozono ([O ₂]: 3,5 · 10 ⁻⁶ mol/L)	57,1

En las cuatro primeras figuras se muestran los resultados correspondientes a los experimentos en que se utilizó ozono como iniciador ([O₃] = 3 · 10⁻⁴ mol/L) en la oxidación de benzaldehído disuelto en CCl₄ saturado con LiCl a diferentes temperaturas. En todos los casos el volumen inicial de la solución fue de 50 mL. Se empleó el mismo reactor en todas las experiencias.

En la figura 1 se observa que la velocidad de consumo de benzaldehído decrece ligeramente con el aumento de la temperatura. Esto puede explicarse si se considera que el aumento de la temperatura acelera las reacciones que dan lugar a la autoinhibición de la oxidación de benzaldehído como ha sido referido.^{25,26}

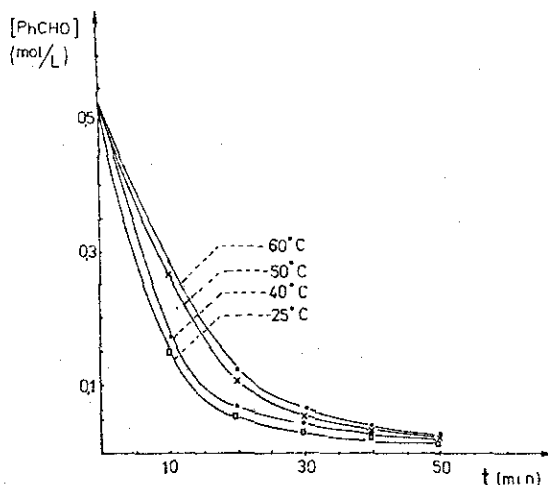


Fig. 1. Oxidación de benzaldehído en CCl₄ con O₂/O₃ en presencia de LiCl. Consumo de benzaldehído en reacciones a distintas temperaturas

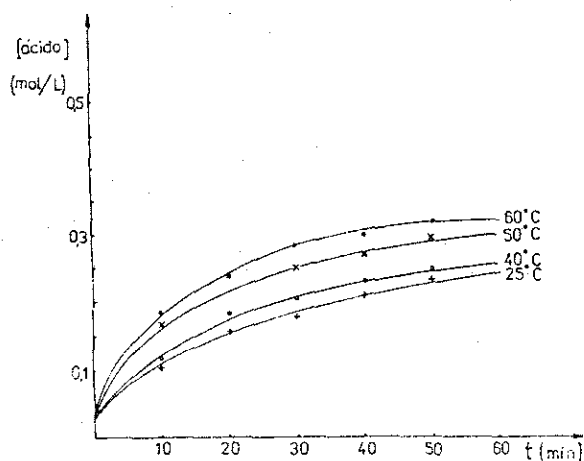


Fig. 2. Oxidación de benzaldehído en CCl₄ con O₂/O₃ en presencia de LiCl. Acumulación de ácido benzoico en reacciones a distintas temperaturas

En la figura 4 se observa que la acumulación de peróxido de benzoilo en las reacciones a 25 y 40 °C continúa entre los 50 y 80 min en un período en que apenas cambia la concentración de benzaldehído remanente (Fig. 1). También el ácido formado en este período como el peróxido parece provenir, al menos parcialmente, de la descomposición del ácido perbenzoico (Fig. 3).

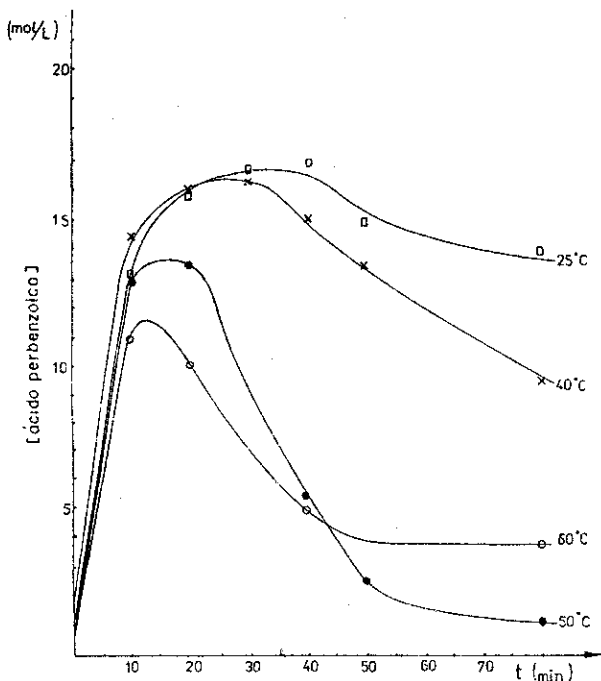


Fig. 3. Oxidación de benzaldehído en CCl_4 con O_2/O_3 en presencia de LiCl . Acumulación de ácido perbenzoico en reacciones a distintas temperaturas

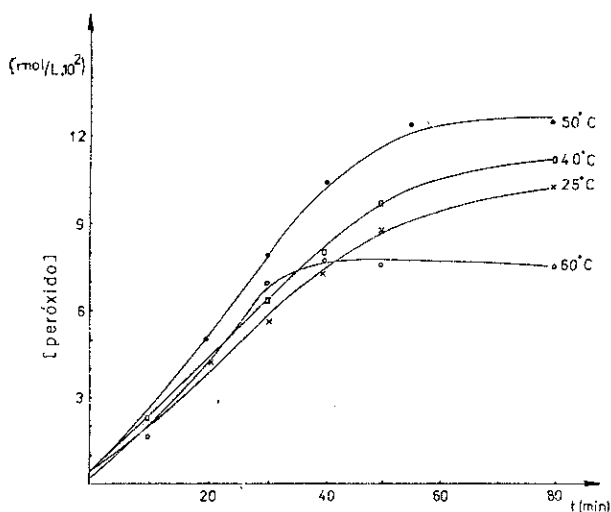


Fig. 4. Oxidación de benzaldehído en CCl_4 con O_2/O_3 en presencia de LiCl . Acumulación de peróxido de benzoilo en reacciones a distintas temperaturas

Por último, se observa que el rendimiento en peróxido decrece a temperaturas superiores a los 50°C . Estos resultados demuestran que existe una temperatura óptima para lograr altos rendimientos en peróxido de benzoilo. Esta temperatura es cercana a los 50°C .

El balance material correspondiente a los experimentos descritos, considerando como únicos productos de reacción el ácido perbenzoico, el peróxido de benzoilo y el ácido benzoico, cuyas concentraciones fueron medidas a 50 y 80 min de comenzada la reacción, o sea, en un período de la reacción en que casi todo el aldehído ha reaccionado y el remanente se consume muy lentamente, se refleja en la Tabla II.

TABLA II

Balance material correspondiente a los experimentos de oxidación de benzaldehído en CCl_4 en presencia de LiCl , a distintas temperaturas

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Tiempo de reacción (min)	Productos (mol/L)	Aldehído inicial (mol/L)
25	80	0,569	0,535
40	80	0,569	0,535
50	80	0,532	0,535
60	80	0,495	0,535
25	50	0,525	0,535
40	50	0,546	0,535
50	50	0,546	0,535
60	50	0,525	0,535

Para hacer el balance se suman las concentraciones halladas de ácido, perácido y el doble de la concentración de peróxido. Resulta evidente que los productos finales de la reacción son en lo fundamental los analizados en este trabajo.

El análisis cualitativo por cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas de muestras de reacción evidenció la presencia de cantidades relativamente pequeñas de anhídrido benzoico, fenol y salicilaldehído, compuestos estos que han sido descritos previamente,^{9,19} así como de un compuesto que no pudo ser identificado y CO_2 , benceno y bifenilo producidos, probablemente, por descarboxilación de peróxido de benzoilo en la columna del cromatógrafo.

Reacciones efectuadas por la oxidación de benzaldehído en CCl_4 saturado en LiCl a 40 y 47°C , indican que, para el experimento a mayor temperatura la formación de CCO_2 es, para tiempos iguales y durante todo el transcurso de la reacción, un 20 ó 30 % mayor, sin que esto esté acompañado de un incremento igual de la velocidad de consumo del aldehído (Fig. 1).

Con vistas a comparar el desarrollo de la reacción en presencia y ausencia de LiCl , se realizaron los experimentos que se reflejan en las figuras de la 5 a la 7.

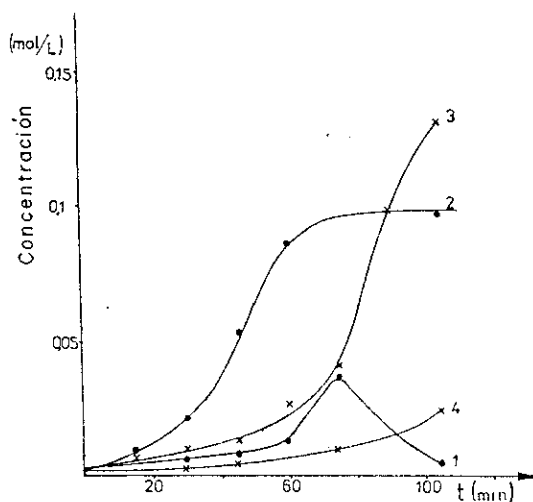


Fig. 5. Oxidaciones de benzaldehído con O_2 en CCl_4 a 40°C saturado con AIBN, con y sin adición de LiCl . 1. Concentración de ácido perbenzoico, con adición de LiCl . 2. Concentración de peróxido de benzoilo, con adición de LiCl . 3. Concentración de ácido perbenzoico, sin adición de LiCl . 4. Concentración de peróxido de benzoilo, sin adición de LiCl

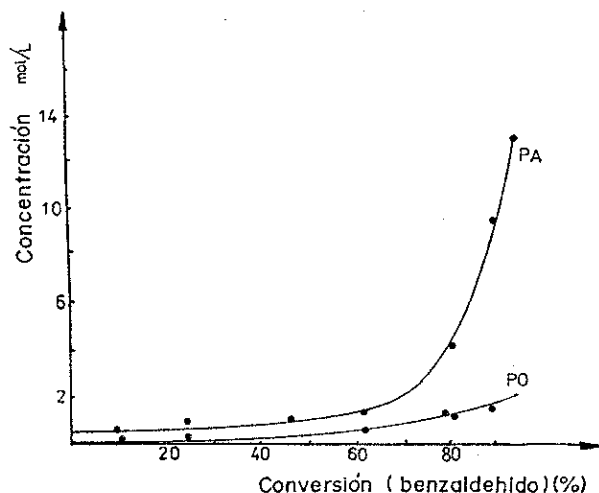


Fig. 6. Oxidación de benzaldehído en CCl_4 a 40°C saturado con AIBN, sin adición de LiCl. PA concentración de ácido perbenzoico; PO concentración de peróxido de benzoilo

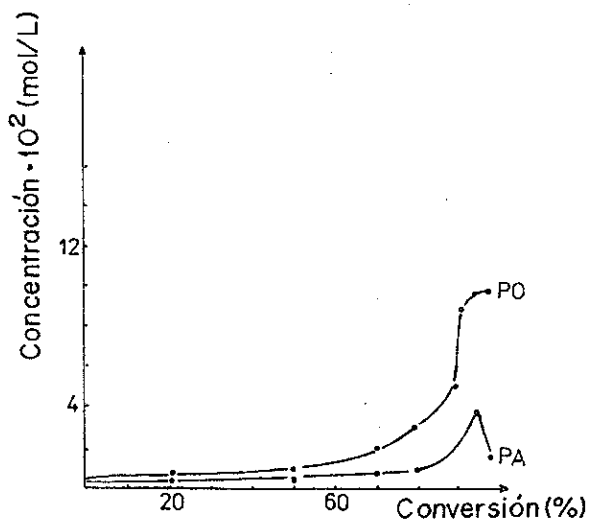


Fig. 7. Oxidación de benzaldehído en CCl_4 a 40°C saturado de AIBN y LiCl. PA concentración de ácido perbenzoico; PO concentración de peróxido de benzoilo

Estos fueron realizados a 40°C en CCl_4 saturado en LiCl o en ausencia de la sal con una concentración inicial de aldehído de 0,5 mol/L y empleando AIBN (concentración de saturación, 0,18 mol/L) como iniciador.

En la figura 6 se observa que hay una inversión de la proporción en que se acumulan el peróxido y el perácido en dependencia de la ausencia o presencia de LiCl respectivamente. En las figuras 6 y 7 en las que se representa la cinética de la reacción en función del grado de conversión del benzaldehído, puede observarse que los productos antes mencionados se acumulan más rápidamente al final de la reacción, cuando se ha consumido aproximadamente el 80 % del aldehído.

Con respecto a la acumulación del peróxido es posible pensar que este comportamiento se debe a que su formación se produzca según un mecanismo en que participen uno o varios intermediarios que se acumulan primero.

En cuanto al perácido, es conocido que constituye el primer producto de la oxidación de aldehídos. Se puede descomponer por vía monomolecular,⁹ radicalica inducida^{27,28} y por la reacción de Bayer Villiger.⁵ Si la primera vía fuera la fundamental, el máximo de acumulación del perácido debía estar próximo al máximo de la velocidad de consumo del benzaldehído. Por otra parte, la velocidad de descomposición del perácido por las vías radicalica inducida y de Bayer Villiger depende no sólo de la concentración de perácido, sino también, de la concentración de aldehído. Puesto que la máxima acumulación de perácido tiene lugar hacia el término de la reacción, se puede asegurar que, una o las dos últimas vías de descomposición mencionadas son las fundamentales.

CONCLUSIONES

La velocidad de iniciación influye en el rendimiento en peróxido de benzoilo de la reacción de oxidación de benzaldehído en CCl_4 en presencia de LiCl.

La temperatura óptima para lograr altos rendimientos en peróxido de benzoilo en la oxidación de benzaldehído con O_2/O_3 ($[\text{O}_3] = 3 \cdot 10^{-4}$ mol/L) en presencia de LiCl es cercana a 50°C .

La mayor acumulación de ácido perbenzoico y peróxido de benzoilo ocurre al término de la reacción de oxidación de benzaldehído en CCl_4 . La presencia o ausencia de LiCl determina la inversión de la proporción en que se acumulan el ácido perbenzoico y el peróxido de benzoilo.

BIBLIOGRAFIA

- Swern D. Organic Peroxides II, Wiley Interscience, 1971.
- Dick C.R. and Hanna R.F. *J. Org. Chem.*, **29**, 1 218, 1964.
- Oldekop G. i Elnitskii A.P. *Zh. Obshch. Khim.*, **34**, 3 478, 1964.
- Oldekop G., Sevchenko I., Bilina G.S. i Elnitskii A.P. *Doklady Akad. Nauk URSS*, **128**, 1 201, 1954.
- Baeyer A. and Villiger V. *Ber.*, **32**, 3 625, 1899.
- Ivanov A.N. i Ivanova L.A. *Neftekhimiya*, **13**, 214, 1973.
- Appell H. U.S. Patent 3397245 (Cl 26D-610) 13 August, 1968. *Chem. Abstract*, 76 954, 1968.
- Appell H. Brit. Patent 1156573 (Cl C07C), 2 July, 1969. *Chem. Abstract* **71**, 13, 61 023, 1969.
- Frank J.P., Seree de Roch I. and Sayus L. *Bull. Soc. Chim. France*, **6**, 1 947, 1969.
- Bredereck H., Wagner A., Blashke R., Demetriades G. and Kottenhahn K.G. *Ber.*, **92**, 2 628, 1959.
- Ingles T.A. and Melville H.W. *Proc. Roy. Soc.*, **218A**, 175, 1953.
- Zaikov G.E., Howard I.A. and Ingold K.U. *Can. J. Chem.*, **47**, 3 017, 1969.
- Boga E. and Ferenc M. *Acta Chim.*, **78**, 89, 1973.
- Boga E. and Ferenc M. *Acta Chim.*, **80**, 333, 1974.
- Boga E. and Ferenc M. *Disc. Faraday Soc.*, **46**, 173, 1978.
- Boga E. and Ferenc M. *Acta Chim.*, **78**, 105, 1973.
- Ivanov A.M. i Ivanova L.A. *Kinetika i Kataliz.*, **25**, 813, 1984.
- Bredereck H., Buhler K., Posselt K., Hang Th. and Sonneborn H.W. *Ber.*, **102**, 2 190, 1969.
- Bühler K., Diesch W. and Ghoch A. *Journal Chem.*, **52**, 1 700, 1974.
- Elnitskii A.P., Ferrer C. i Poluyan O.S. *Zh. Org. Khim.*, **19**, 1 764, 1983.
- Ferrer C. y Elnitskii A.P. *Revista de Ciencias Químicas*, **15**, 159, 1984.
- Rassumovski S.D. i Zaikov B.E. Ozon i Yevo Reaktsii. Izvd Nauka, Moskva, 1974.
- Horner L. and Jurgens E. *Angew. Chem.*, **70**, 266, 1958.
- Usova e.P. i Sizova G.S. *Zh. Anal. Khim.*, **38**, 9 466, 1983.
- Almquist H.J. and Branch G.E.K. *J. Amer. Chem. Soc.*, **54**, 2 293, 1932.
- Reiff O.M.J. *J. Amer. Chem. Soc.*, **48**, 2 893, 1926.
- Tokumar K., Simamura O. and Fukuyama M. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 1 673, 1962.
- Luong T.M. and Lefort D. *Bull. Soc. Chim. France*, **827**, 1962.