

NUEVO MÉTODO DE SÍNTESIS PARA LA OBTENCIÓN DE ALCOHOL BENCÍLICO

JESÚS A. VALENCIA GALLEGOS*, NORMA N. TREVIÑO FLORES**, LEONOR M. BLANCO JEREZ**

El desarrollo de un país es impulsado no sólo por su actividad comercial, sino por el desarrollo de la tecnología propia que impulsa al país y lo coloca en una mejor posición competitiva respecto a los demás países. Japón y Alemania son dos ejemplos. En esta época, en que la globalización de la economía es un hecho, el desarrollo de tecnología propia y de vanguardia adquiere una importancia insoslayable. Así, tiene un efecto multiplicador en la economía la atención que se dedique a las actividades de investigación científica en las universidades y escuelas de educación superior; por tanto, los vínculos de la investigación con las actividades económicas tienen gran importancia para lograr un mejor aprovechamiento de los recursos humanos y naturales.

En este sentido, la prevención de la generación de residuos industriales y el desarrollo y aplicación de tratamientos, hechos con mayor eficiencia y facilidad de operación, son una necesidad creciente que impone la sociedad mexicana para la conservación del equilibrio ecológico. La industria química está inmersa en este contexto y, por lo tanto, es necesario encontrar vías alternas para obtener los productos químicos que actualmente se requieren; debe desarrollar sustitutos adecuados mediante procesos más limpios que los actualmente empleados; y debe enfocar sus esfuerzos en el desarrollo de metodologías para reprocesar los subproductos no deseados.

El presente trabajo pretende sentar las bases experimentales para la investigación de un nuevo método sintético que conduzca a la obtención de alcohol bencílico y que pueda ser extendida a compuestos bencílicos en general. Los conceptos sintéticos aplicados requieren del conocimiento relacio-

nado con los mecanismos de reacción; de interacción electroquímica entre diferentes especies químicas en disolventes orgánicos; de complejación selectiva de iones sodio por éteres corona; y de reacciones de transferencia de fase sólido-líquido.

Introducción

En la industria química los compuestos bencílicos son de gran utilidad. Hoy día se usan para preparar componentes de mezclas saborizantes y de perfumería, plastificantes, desinfectantes, colorantes, diluyentes reactivos en sistemas epóxicos y reveladores de color en fotografía. Estos compuestos tienen otras aplicaciones. Sin embargo, las reacciones químicas que los forman generalmente transcurren con la formación de subproductos de poca o nula utilidad práctica, frecuentemente de difícil separación. Estas sustancias pueden ser desde compuestos definidos hasta mezclas de éstos con polímeros complejos, debido a que en el mecanismo de estas reacciones participan especies reactivas, tales como radicales libres y carbocationes estabilizados por resonancia (que dependen de las condiciones de reacción).

Esto representa disminución de rendimientos, operaciones unitarias adicionales, aumento de costos de operación y mayor riesgo ambiental. La formación de subproductos, en las reacciones que involucran estas especies, ha motivado el desarrollo de investigaciones cuyo propósito es disminuir su formación, buscar la regeneración de los materia-

* Profesor de planta en el sistema ITESM.

** División de Estudios Superiores, Facultad de Ciencias Químicas, UANL.

les de partida y el empleo de los mismos para darles valor. Particularmente interesante es la fácil formación de éter bencílico en las reacciones en las que interviene o se forma el alcohol bencílico, la cual reduce el rendimiento de las mismas. Su formación obliga al tratamiento de las mezclas de reacción para su separación, purificación y uso, o su descomposición para obtener el alcohol bencílico inicial.

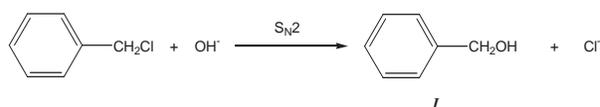
La literatura de patentes indica que los esfuerzos están enfocados a la prevención de la formación de subproductos, éter bencílico, en particular, a través de modificaciones en procesos,¹⁻¹⁰ uso de disolventes¹¹⁻¹⁴ y desarrollo de métodos de purificación.¹⁵⁻¹⁸ Por otra parte, la literatura especializada reporta catálisis de transferencia de fase con compuestos cuaternarios de amonio.^{19,20}

Recientemente, en una investigación de métodos de debencilación de éteres bencílicos²¹ se encontró que la bentonita (un mineral no ferroso natural y abundante en México, cuyo componente principal es la montmorillonita) es capaz de convertir, en medios orgánicos, el éter bencílico en el alcohol correspondiente, obteniéndose muy buen rendimiento.

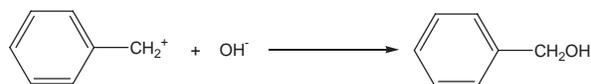
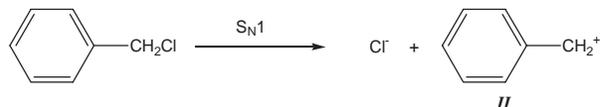
Como está reportado,²² los halogenuros bencílicos, dependiendo de las condiciones de reacción, pueden seguir un mecanismo S_N2 o S_N1 en su transformación a alcohol bencílico (I). De acuerdo con estos mecanismos, al usar bases fuertes y disolventes no muy polares, el mecanismo favorecido sería el S_N2 , sin formación de carbocationes (esquema 1), y se desfavorecería el S_N1 , mecanismo que implica la generación del carbocatión bencilo (II) (esquema 2), que es el que explica la formación del subproducto éter bencílico (III) (esquema 3).

Si en condiciones de reacción S_N2 , cierta proporción del cloruro de bencilo sigue el mecanismo S_N1 , una especie capaz de asociarse con el catión bencilo podría disminuir o aun inhibir la formación de éter bencílico, dependiendo del grado de dicha interacción.

La montmorillonita se presenta en forma de paquetes de laminillas muy delgadas (0.002mm de espesor y 0.2 a 0.02 mm de largo, aproximadamente)²³ con propiedades de fijar cationes por medio de intercambio iónico, a causa de las sustituciones isomórficas en su estructura que a su vez dan origen a un exceso de carga, la cual es principalmente neutralizada por cationes de sodio y calcio.



Esquema 1



Esquema 2



Esquema 3

Para aprovechar al máximo la capacidad de intercambio catiónico (CIC) de la montmorillonita es necesario separar los grupos de laminillas que la conforman, venciendo las fuerzas de atracción entre ellas y exponiendo su superficie a la interacción; se ha demostrado que en los procesos de adsorción e intercambio sólo interviene la superficie externa.²⁴ La facilidad de penetración y posterior dispersión de la arcilla está en función del tipo de catión y de la polaridad y tamaño de la molécula entrante – que en este caso es el disolvente. Al dispersar la arcilla en un medio líquido adecuado se establece el siguiente equilibrio de disociación simplificado, el cual, en disolventes orgánicos estará favorecido hacia la izquierda, conforme a la menor capacidad del disolvente de penetrar las capas interlaminares de la arcilla, para solvatar los contraiones y transportarlos a la disolución (figura 1).



Fig. 1. Representación simplificada del equilibrio de disociación de la arcilla. M^{n-} representa a las partículas de arcilla con deficiencia de carga.

Las características del disolvente más importantes son la constante dieléctrica y la viscosidad. La medición de la conductividad de una dispersión de arcilla, en un disolvente en particular, puede reflejar la eficacia del mismo al favorecer la disociación de la arcilla.

El descubrimiento de Pedersen²⁵ acerca de que los éteres macrocíclicos muestran una marcada tendencia a formar complejos estables con sales metálicas, especialmente las sales de metales alcalinos y alcalinotérreos, produjo un incremento en el conocimiento de la química de estos compuestos. Estos compuestos forman complejos 1:1 sal-poliéter, en los que el catión está rodeado por los átomos de oxígeno del ciclo etéreo, aunque también se conocen complejos 2:1 y 3:2 sal-poliéter (figura 2). Como resultado de su formación, los compuestos iónicos de estos metales pueden ser solubilizados en medios orgánicos, de muy baja a media polaridad, aumentan su solubilidad en disolventes apróticos. Además, la complejación de los cationes previene la asociación estrecha entre los iones de carga opuesta, conduciendo a un incremento considerable en la nucleofilicidad y en la basicidad de las especies aniónicas. Hay una correspondencia estrecha entre el diámetro del catión y el diámetro del "hueco" central del poliéter cíclico (figura 2), medido a partir de modelos para el tamaño óptimo del poliéter para complejar el catión.²⁶ El tamaño óptimo del anillo es de 15 a 18 para el ion sodio (diámetro iónico de 1.94Å); de 18 para el ion potasio (diámetro iónico de 2.66Å); y de 18 a 21 para el ion cesio (diámetro iónico de 3.34Å).

La presencia de una especie que compleja selectivamente el ion sodio, como el éter 18-corona-

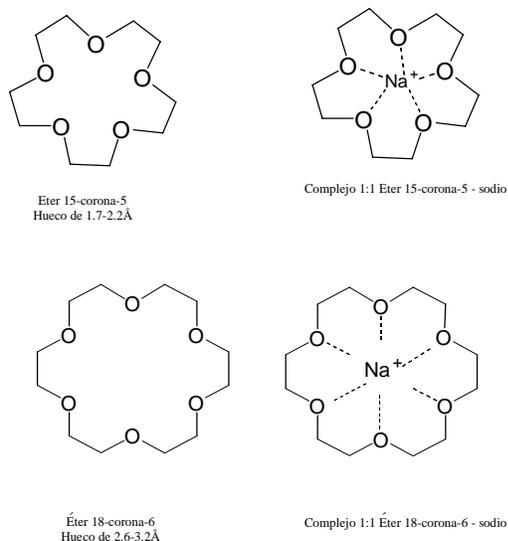


Fig. 2. Estructuras de diferentes éteres corona y sus complejos con sodio.

6 en una dispersión de montmorillonita sódica en un medio polar aprótico, establece ahora la situación mostrada en la figura 3, en la que hay más sitios cargados disponibles para interactuar con las especies positivas presentes en el medio, ya que el ion sodio, al estar complejado, tendrá disminuida su capacidad de interacción con la arcilla.

Esta situación, aunada al bajo poder solvatante del medio polar aprótico, comparado al del agua, permite un aumento en la capacidad de fijación de especies catiónicas por parte de la arcilla al disminuir la afinidad del ion sodio por los sitios negativos, dejándolos "desnudos". Esta capacidad de los éteres corona para solvatar cationes en medios no polares ha sido aprovechada con éxito en síntesis orgánica.²⁷⁻³²

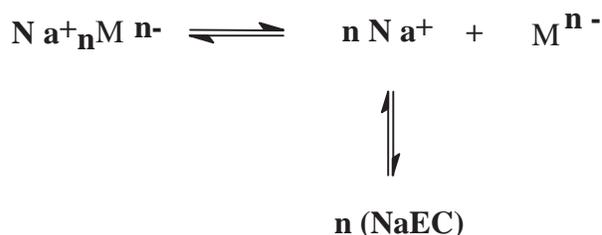


Fig. 3. Representación simplificada del equilibrio de disociación de la arcilla. M^{n-} representa a las partículas de arcilla con deficiencia de carga y $(\text{NaEC})^+$, al complejo formado por el éter corona y el sodio.

Materiales y métodos

Se empleó montmorillonita sódica comercial de 97% de pureza, 100 meq/100 g de capacidad de intercambio catiónico y un tamaño de partícula de 3 micrómetros, la cual se deshidrató 3 h a 150°C antes de las pruebas; se caracterizó por análisis térmico diferencial (DTA) y por análisis termogravimétrico (TGA); para este fin se utilizó un equipo de análisis simultáneo DTA-TGA, de TA Instruments modelo SDT 2960 (con gradiente de calentamiento de 20°C por minuto desde temperatura ambiente hasta 1300°C en atmósfera de nitrógeno). Para el análisis por espectroscopia infrarroja se usó un equipo Perkin Elmer FT-IR (modelo Paragon 1000C); y para el análisis de difracción de rayos X se usó un equipo Siemens D-5000 con radiación CuK.

Los disolventes se purificaron de acuerdo con los métodos reportados para conductimetría.³³ Los éteres 18-corona-6 y 15-corona-5 fueron de la

marca Aldrich y se usaron sin tratamiento adicional. Las demás sustancias son de diversas marcas, grado analítico o síntesis y fueron empleadas tal y como se recibieron. Las mediciones de conductividad fueron hechas con un conductímetro Orion modelo 162, con electrodo de grafito, cuerpo epóxico, de constante de celda de $0.475\text{cm}^{-1} \pm 1.5\%$ y sensor de temperatura.

Los análisis químicos se realizaron por cromatografía de líquidos de alto desempeño (CLAD), con un equipo Varian modelo Vista 5500, con detector UV de longitud de onda variable UV-200, con sistema de inyección de ciclo de 20 mL y un integrador Varian 4270, usando la técnica de fase inversa con una columna SUPELCOSIL® LC-18 de 25 cm de largo y 4.6 mm de diámetro interno y partículas de 5 mm de diámetro. También se empleó la técnica de cromatografía de gases con acoplamiento a espectroscopia de masas (CG-MS), usando un cromatógrafo de gases marca HP, modelo 6890 acoplado a un espectrómetro de masas marca HP modelo 5973.

Para las pruebas de conductividad se prepararon dispersiones, de 25 mL cada una, de montmorillonita a las concentraciones establecidas de acuerdo con el plan experimental, en tubos de ensayo con tapa de rosca, los cuales se sellaron con cinta de teflón para evitar pérdidas por evaporación y entrada de humedad. Las mediciones se realizaron mediante lectura directa en unidades de micro Siemens por centímetro (mS/cm), de las muestras en equilibrio térmico a la temperatura establecida. Las dispersiones se prepararon mediante agitación vigorosa, durante 10 min, de la arcilla en el medio líquido correspondiente. Para los casos donde se adiciona éter corona se preparó una disolución estándar del éter correspondiente y mediante una bureta se midieron los volúmenes necesarios para dosificar la cantidad correspondiente a la CIC de la arcilla presente y posterior adición del disolvente (N,N-dimetil formamida, DMF, o dimetil sulfóxido, DMSO) para completar el volumen estipulado.

La determinación de las isotermas de adsorción se realizó mediante equilibrio de las cantidades de montmorillonita dispersadas en mezclas preestablecidas de cloruro de bencilo y DMF, de acuerdo con el procedimiento³⁴ consistente en equilibrar una cantidad de arcilla, previamente dispersada, con una solución de cloruro de bencilo en DMF, y analizando la concentración residual de cloruro de bencilo

en la fase líquida mediante cromatografía de líquidos de alto desempeño. En los casos en que se usó éter corona se dispersó la arcilla en presencia de la cantidad establecida de éter corona, y se añadió el cloruro de bencilo. Todas las pruebas se efectuaron bajo agitación constante. Se considera que la diferencia entre la concentración inicial de cloruro de bencilo y la analizada después del tiempo estipulado está adsorbida en la arcilla.

Para la realización de las reacciones se emplearon matraces esféricos de 25 mL de capacidad. El calentamiento se aplicó mediante manta de calentamiento eléctrica adecuada controlada con "Variac". Para agitar las mezclas de reacción se introdujo una barra magnética cubierta con Teflón® al matraz, y se le transmitió impulso colocando el conjunto de la manta y el matraz sobre una placa agitadora magnética. Para los casos en que se realizó la reacción a reflujo se conectó el matraz a un condensador de 30 cm enfriado por agua. Las mediciones de temperatura se tomaron con termómetro de mercurio convencional de laboratorio con escala de -10 a 150°C .

Los análisis de los productos de reacción se realizaron por CLAD utilizando una curva de calibración para la cuantificación de los mismos. La curva de calibración se preparó mediante la inyección de disoluciones estándar con diferente concentración de cada uno de los analitos de interés (alcohol bencílico, benzaldehído, cloruro de bencilo, tolueno y éter bencílico) establecidos previamente como posibles productos de reacción de interés. Para la realización del análisis de regresión de las diferentes curvas se tomaron cuatro concentraciones diferentes. Para la preparación de las muestras para su análisis por CLAD se extrajeron alícuotas de la mezcla de reacción, que fueron centrifugadas por 10 minutos. Del líquido sobrenadante se tomó la cantidad necesaria para preparar una disolución en DMF, equivalente al 1% del cloruro de bencilo inicial mediante aforación a 10 mL.

Para la investigación del efecto de diversos factores de reacción y sus interacciones sobre los productos obtenidos, se aplicó el diseño estadístico de experimentos, seleccionándose un diseño factorial fraccionado 2^{4-1} se manejó la información con el programa computacional Design-Ease (versión 6.0.2 de la compañía Stat-Ease, Inc.). Las observaciones indicadas en la sección correspondiente a Resultados y discusión están basadas en el uso de este programa.

Resultados y discusión

La medición de la conductividad de una dispersión de montmorillonita en un disolvente dado puede indicar la eficacia del mismo en favorecer la disociación de la arcilla. De acuerdo con las pruebas realizadas, en DMF y DMSO, se observa un comportamiento lineal de la conductividad con la concentración de la arcilla en ambos disolventes en el intervalo de concentración evaluado. Para el caso del DMF, a bajas concentraciones el equilibrio se alcanza más rápido que a altas concentraciones. En el caso de DMSO, el equilibrio de disociación no se ha alcanzado después de 24 horas, ya que las curvas de conductividad, en función de la concentración, aparecen separadas paralelamente, lo que indica un proceso de humectación y penetración más lento. Por otro lado, los valores de conductividad entre ambos disolventes muestran que el DMF es mejor que el DMSO durante la primera hora y que la situación se invierte a las 24 horas. Este hecho es congruente con lo esperado del DMSO por tener una constante dieléctrica mayor que el DMF. La diferencia en la velocidad a la que se da el proceso de disociación es probablemente debida a la mayor viscosidad y tensión superficial del DMSO con respecto al DMF.

Para aprovechar al máximo los sitios activos de la arcilla que puedan interactuar con especies catiónicas en disolventes de esta naturaleza, es necesario cambiar las condiciones del sistema mediante alguna estrategia para favorecer el equilibrio (mostrado en la figura 1) hacia la formación de más sitios negativos sobre la superficie de la arcilla. La presencia de una especie que compleja selectivamente el ión sodio, como los éteres corona 18-corona-6 y 15-corona-5, establece ahora la situación mostrada en la figura 3, por efecto del ión común a ambos equilibrios, y en la que hay más sitios cargados negativamente (M^n), disponibles para interactuar con las especies positivas que puedan estar presentes en el medio, pues el ión sodio, al estar complejoado, tendrá disminuida su capacidad de interacción con la arcilla.

Como este tipo de compuestos son no polares, la formación del complejo del sodio con el éter corona se realiza sin aumentar la cantidad de iones en la fase líquida de la dispersión a causa de este proceso. Debido a que la conductividad depende del número, carga y movilidad de los iones presen-

tes, es evidente que el cambio en la forma en que el ión sodio se encuentra ahora, debe reflejarse en la conductividad de la fase líquida de la dispersión, ya que su movilidad ha sido disminuida por la complejación, por lo que, si no se da el efecto de aumento de los sitios negativos en la arcilla, su valor debe disminuir. Los datos experimentales del efecto de la presencia de éter corona en las dispersiones en ambos disolventes, en cantidad equivalente a la capacidad de intercambio catiónico de la arcilla, muestran un aumento de la conductividad, sugiriendo que su presencia ha favorecido el equilibrio hacia la formación de más sitios activos en la arcilla.

Ha sido demostrado que el éter 15-C-5 es mejor que el éter 18-C-6 para complejar sodio y que el efecto del disolvente es pronunciado.^{26,28} Esto se muestra en la figura 4, en la que los valores de conductividad en DMF son mayores para el primero, por lo que si se desea aprovechar al máximo la CIC de la montmorillonita en disolventes orgánicos, es mejor el empleo del éter 15-C-5. En cuanto al tipo de disolvente, el DMF parece mejor opción si se desea ver efectos a tiempos cortos; sin embargo, si esto no es criterio importante, entonces el DMSO es mejor opción.

Como parte del presente proyecto, está el estudio de la interacción de la arcilla con especies químicas del tipo bencílico, cloruro de bencilo en particular, para determinar su efecto en reacciones posteriores. Se realizaron los experimentos necesarios para obtener las isotermas de adsorción del cloruro de bencilo sobre montmorillonita, empleando DMF como disolvente y usando el éter corona 15-corona-5 para activar más la arcilla. Sin la presencia del éter corona, la capacidad de adsorción de cloruro de bencilo por la arcilla es nula; sin embargo, en presencia del éter corona, se "activa" el proceso con un comportamiento mostrado en la figura 5; ahí se observa que los datos experimentales muestran una buena correlación con la forma de la isoterma de Langmuir. Un aspecto interesante es el que la isoterma no comienza en el origen de los ejes, lo que sugiere que es necesaria una concentración mínima de cloruro de bencilo para que se establezca el equilibrio.

El comportamiento de este sistema con respecto a la temperatura muestra, que la interacción adsorbato-adsorbente es fuerte, sugiriendo que el proceso que se presenta es del tipo de fisisorción, ya que

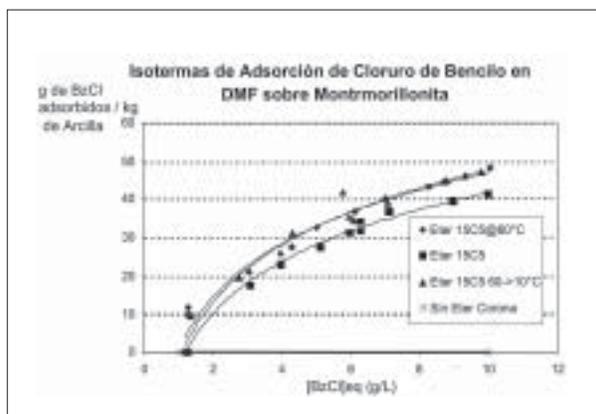


Fig. 4. Efecto de éteres corona sobre la conductividad de dispersiones de montmorillonita en DMF en relación 1:1 de equivalentes de montmorillonita a éter corona.

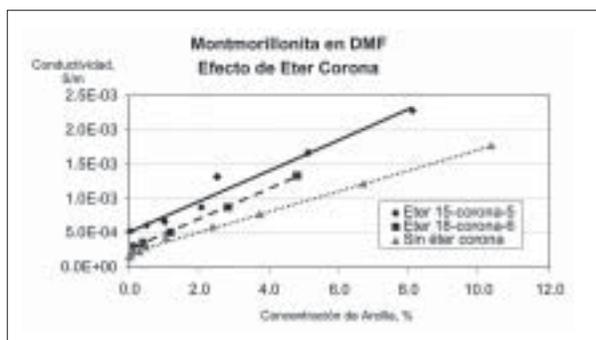


Fig. 5. Isotermas de adsorción del cloruro de bencilo sobre montmorillonita en DMF, en presencia de éter 15-corona-5.

la adsorción de cloruro de bencilo sobre la arcilla se modifica con la temperatura. Es característico de la fisorción el que aumente cuando la temperatura es disminuida, mientras que en la quimisorción normalmente disminuye a baja temperatura.³⁵

En el intervalo experimental de concentraciones abarcado no se observa saturación de la arcilla, lo cual se caracteriza por mostrar un valor constante de los gramos de cloruro de bencilo adsorbidos por kilogramo de arcilla. Con esta información es posible calcular algunas características importantes de la arcilla para este sistema, tales como la capacidad de adsorción de cloruro de bencilo por unidad de masa de la arcilla y la constante de equilibrio adsorción-desorción K del sistema en particular. Además, se puede comparar la capacidad de adsorción con la CIC de la arcilla e identificar hasta dónde se tiene empleada esta última, considerando la premisa de que la adsorción ocurre en los sitios de intercambio. En la tabla I aparecen los

resultados de su cálculo.

Una vez comprobada la interacción entre la montmorillonita, el éter 15-corona-5 y el cloruro de bencilo en DMF, se procedió a realizar el estudio de los efectos que las variables de concentración de montmorillonita, éter corona, temperatura y tiempo de reacción, tienen sobre los productos de reacción al incorporar al sistema anterior hidróxido de sodio sólido. La tabla II muestra las condiciones de las pruebas realizadas; en la tabla III se muestran los resultados obtenidos para el alcohol bencílico, benzaldehído y éter bencílico.

Bajo las condiciones establecidas hay evidencia de formación de alcohol bencílico, benzaldehído, éter bencílico, benzoato de bencilo y compuestos

Tabla I. Características importantes del sistema estudiado

Caso	K	Xm gramos de cloruro de bencilo por kg de arcilla	Miliequivalentes de cloruro de bencilo por gramo de arcilla	Porcentaje de la CIC de la arcilla ocupado
Temperatura ambiente	0.08578	92.59	0.7314	73.14
60°C	0.08812	89.29	0.7053	70.53
Cambio de 60°C a 10°C	0.08003	112.36	0.8876	88.76

derivados de la degradación química del disolvente tales como ácido fórmico, formiato de bencilo, dimetilbencilamina; y compuestos amínicos de alto peso molecular cuya estructura incluye dos grupos bencílicos en la molécula. Con respecto a la formación del alcohol bencílico, los resultados indican que la interacción entre la arcilla y el éter corona es más importante a menor tiempo de reacción, mientras que el efecto de la temperatura es el más fuerte de todos, obteniéndose un mayor rendimiento de alcohol bencílico a alta temperatura. El hecho de que se produzca más a menor tiempo es indicativo de que posteriormente reacciona para dar productos de mayor complejidad estructural. Esto es potencialmente útil para el desarrollo de un método continuo de obtención de alcohol bencílico.

Las condiciones que menos favorecen la presencia del éter en la mezcla de reacción son los niveles altos de arcilla, éter corona y temperatura a un tiem-

Tabla II. Diseño experimental empleado

Factor A Arcilla % en base al cloruro de bencflo	Factor B Éter 15-C-5 Relación de equivalentes a equivalentes de montmorillonita	Factor C Temperatura °C	Factor D Tiempo h
5	0.9	100	7.5
15	0.9	100	4.5
5	1.1	100	4.5
15	1.1	100	7.5
5	0.9	143	4.5
15	0.9	143	7.5
5	1.1	143	7.5
15	1.1	143	4.5

Tabla III. Resultados de los experimentos

Prueba	Alcohol bencílico %	Benzaldehído %	Éter bencílico %
1	23.90	0.36	17.09
2	25.49	0.34	25.56
3	21.31	0.38	22.56
4	27.35	0.39	21.89
5	35.2	0.04	10.66
6	40.55	0.03	16.22
7	43.04	0.04	17.07
8	38.3	0.07	15.13

po de reacción corto; y las condiciones que más favorecen su presencia son el nivel alto de arcilla, los niveles bajos de éter corona y temperatura y tiempo de reacción largo. En la formación de este compuesto se observa que hay una interacción fuerte entre la arcilla y la relación considerada de éter corona a arcilla. Esto significa que, para reducir al mínimo la formación de éter bencílico, es igual de efectiva la condición de la combinación del nivel bajo de arcilla y nivel bajo del factor del éter corona, que la combinación del nivel alto de arcilla y nivel alto del factor del éter corona.

Otra interacción fuerte presente en esta respuesta es la de los factores arcilla y tiempo. Con una relación baja de éter corona a arcilla, la cantidad presente de éter bencílico en la mezcla de reacción

a cualquier concentración de arcilla es, prácticamente, independiente del tiempo de reacción en el intervalo considerado. La tendencia es que a mayor concentración de arcilla, más éter bencílico aparece en la mezcla de reacción final.

Con respecto a la relación alta de éter corona a arcilla, se hace evidente un efecto del tiempo de reacción sobre la presencia de éter bencílico como producto de la reacción, dependiendo ahora de manera inversamente proporcional a la concentración de la arcilla. La razón del comportamiento anterior debe analizarse observando la presencia de precursores del éter bencílico y de productos más complejos, estructuralmente formados a partir de él, para poder inferir el tipo de participación (inhibitoria o promotora) que tienen los factores bajo estudio.

La relación de rendimientos de alcohol bencílico a éter bencílico corresponde a la de dos de los productos esperados con mayor frecuencia, ya que la formación del éter bencílico requiere de la presencia del alcohol, por lo que una relación alta entre los rendimientos de ambos será indicativa de una formación preferente, que puede ser explicada por un mecanismo de estabilización de sus precursores (reactivos y/o intermediarios de reacción). Obviamente, la relación debe ser alta y en conjunto con un buen rendimiento de alcohol bencílico por sí mismo, ya que una relación alta puede estar dada por un consumo del éter formado para producir compuestos de mayor complejidad estructural.

En este trabajo la temperatura tiene un efecto muy importante. A alta temperatura y largos tiempos de reacción, la relación alcohol-éter es alta, en conjunto con una combinación de niveles bajos para la arcilla y el éter corona; mientras que la menor relación se da a niveles bajos de tiempo, temperatura y arcilla combinados con un nivel alto de éter corona. También se presentan interacciones fuertes entre la arcilla y la relación éter corona a arcilla, correspondientes a las condiciones en que se dan el máximo y el mínimo del valor de la respuesta analizada y en las que se observa cómo es que un cambio de las condiciones de tiempo y temperatura influye en la interacción presente.

La distribución de los diferentes productos de la reacción, a las condiciones del experimento 5 en diferentes momentos de su transcurso, se muestra en la tabla IV.

Para analizar las posibles modificaciones ocu-

rridas a la arcilla durante la reacción, se analizaron varias muestras de diferentes pruebas por DTA-TGA, espectroscopia IR y difracción de rayos X, para compararlos con los análisis obtenidos de la montmorillonita antes de ser usada en las reacciones. En general, hay cambios significativos en el comportamiento de la arcilla bajo las condiciones de las tres técnicas analíticas, por tanto, se infiere que han ocurrido modificaciones en su estructura por adsorción de moléculas diferentes al agua. Los análisis de TGA-DTA, que en la arcilla inicial evidencian sólo una pérdida de 7.6%, muestran ahora una pérdida de peso de 30% en el intervalo de temperatura de 100 a 200°C, que típicamente se asocia a la pérdida de agua adsorbida con diferente energía; sin embargo, los espectros de IR no muestran las bandas anchas intensas de hidroxilos hidratados a los 3500 cm⁻¹ aproximadamente, tal como lo muestra la arcilla antes de la reacción. Se observa un proceso endotérmico continuo partiendo desde los 300°C aproximadamente y hasta el final de la prueba en los 1300°C, que muestra ligera acentuación alrededor de los 400°C y 600°C asociados a una pérdida significativa adicional de peso, para continuar perdiendo peso gradualmente con el aumento de la temperatura. El comportamiento anterior es opuesto al mostrado por la arcilla antes de emplearse en la reacción. El peso perdido en el intervalo de 100-400°C es del orden de 55-60% de la muestra original, comparado con un 7-8% de pérdida en la arcilla antes de la reacción en el mismo intervalo indicado. La pérdida de grupos hidroxilos de la estructura cristalina se sigue observando como en la arcilla original, lo que, aunado a que en los espectros IR continúan observándose las bandas características de los filosilicatos

(Si-O-Al) a 915 cm⁻¹, sugiere que su estructura interna no se ha modificado. Los espectros IR muestran señales que en la arcilla original no aparecen, tales como las señales débiles alrededor de los 3000 cm⁻¹ que pueden asociarse a vibraciones estiramiento de enlaces C-H aromáticos y a estiramientos C-H metilénicos, además de unas señales débiles en la región de 1800-2000 cm⁻¹ que podrían asignarse a las bandas de combinación o sobretonos aromáticos.

En los análisis de difracción de rayos X también se manifiestan los cambios ocurridos en la arcilla al ser empleada en la reacción. Hay desplazamiento de la señal a bajos ángulos acompañada de un aumento considerable de su intensidad. La posición de esta señal en las cuatro muestras analizadas está en $2\theta = 2^\circ$, lo que representa un espaciado entre capas de arcilla de 44.17Å, indicando que hay algún(os) tipo(s) de moléculas entre las capas, ya que los análisis de IR y TGA-DTA indican que la presencia de agua debe ser mínima. La gran cantidad de peso perdida, mostrada por el análisis térmico, indica que el material se encuentra adsorbido sobre la superficie no sólo en los sitios "activos" de la arcilla, es decir, en los lugares cargados negativamente, sino que también lo está en toda la superficie y muy probablemente formando multicapas.

Conclusiones

Los resultados confirman que la montmorillonita y el éter corona 15-corona-5 participan en la reacción entre el cloruro de bencilo y el hidróxido de sodio para formar diversos compuestos bencilicos. Sin embargo, el aumento de la nucleofiliidad del ión hidroxilo, por efecto del éter corona, ocasionó el ataque sobre el disolvente y produjo al mismo tiempo subproductos inesperados. A pesar de lo anterior, se obtuvo un rendimiento considerable de alcohol bencilico, aunado al hecho de una mayor relación alcohol bencilico a éter bencilico, por lo que la ruta planteada tiene potencial de optimización para emplearla como método de obtención de alcohol bencilico.

La metodología experimental empleada permite identificar condiciones en las que se favorezca la formación de algunos compuestos bencilicos y se inhiba la formación de otros. Este trabajo establece un punto de partida para futuras investigaciones en diversas líneas como las que estudian las reaccio-

Tabla IV. Distribución de productos en diferentes etapas de la reacción

Etapa de reacción	Concentración en la fase líquida				Relación alc/éter
	Alcohol bencilico %	Aldehído bencilico %	Cloruro bencilico %	Éter bencilico %	
Inicial	0.00	0.028	100.00	0.00	
	0.28	0.039	99.02	2.74	0.10
	10.39	0.185	6.36	10.28	1.01
	20.98	0.165	0.00	10.92	1.92
	24.51	0.148	0.00	10.62	2.31
	29.13	0.034	0.00	10.40	2.80

nes con otros nucleófilos en condiciones similares; adsorción de especies orgánicas sobre arcillas en medios no acuosos; catálisis de transferencia de fase sólido-líquido; solubilización de especies iónicas en disolventes orgánicos y otras más en las que interviene la complejación de cationes por éteres corona.

Recomendaciones

- Ampliar los intervalos de estudio de los factores considerados para explorar un mayor espacio experimental.
- Aumentar la sensibilidad estadística del estudio.
- Si se establece un objetivo definido, como el de incrementar el rendimiento de alguno de los productos de la reacción, se recomienda emplear una estrategia formal de optimación como el que ofrece el método Simplex secuencial.
- Considerar otras relaciones de cloruro de bencilo a hidróxido de sodio y otros disolventes orgánicos que no sean susceptibles de ataque nucleofílico.

Resumen

Se presentan los resultados de la investigación de un nuevo método para la síntesis del alcohol bencílico a partir de la reacción entre el cloruro de bencilo y el hidróxido de sodio en presencia de montmorillonita y el éter corona 15-corona-5. Las condiciones bajo las cuales se efectuó el proceso condujeron a la obtención de un considerable rendimiento del alcohol. Por otra parte, los resultados evidencian que tanto la arcilla como el éter participan en la reacción de referencia favoreciendo la formación de diversos compuestos bencílicos. No obstante, el procedimiento experimental aplicado permitió precisar las condiciones en las que se favorece la formación de otros compuestos bencílicos y se inhibe la de otros compuestos indeseables. De esta manera, el trabajo establece un punto de partida para el desarrollo de futuras investigaciones en diversos campos de la química orgánica.

Palabras clave: Alcohol bencílico, Éter bencílico, Éter corona, Síntesis orgánica.

Abstract

A new synthetic method to obtain benzylic com-

pounds is outlined in this article. In particular, the effect of montmorillonite and crown ether 15-crown-5 on the formation of benzyl alcohol and other benzylic compounds was studied. The results show that the reaction efficiency for this alcohol was considerably increased due to the participation of montmorillonite and the crown ether in the reaction; however, the presence of this ether increased the nucleophilic power of the hydroxyl ions producing negative effects on the batch process. On the other hand, the applied experimental procedure made it possible to define the conditions for obtaining some types of benzylic compounds. This experimental procedure can also be used to inhibit the formation of undesirable benzylic compounds. These results represent a starting point for future research projects in different fields of organic chemistry.

Keywords: Benzyl alcohol, Benzyl ether, Crown ether, Organic synthesis.

Agradecimientos

Los autores desean expresar su agradecimiento a la UANL, por el apoyo recibido a través del PAICYT; asimismo, al ITESM, Campus Monterrey, por las facilidades otorgadas para la realización de esta investigación. Nuestro reconocimiento y gratitud a la Dra. Elsa Guajardo Touché y al Dr. Jaime Bonilla Ríos.

Referencias

1. Buysch, Hans-Josef; Jansen, Ursula; Ooms, Pieter; Hoffmann, Erhard-Guenther; Schenke, Bernd-Ulrich. Patente Alemana CODEN: GWXXBX DE 19520612; Bayer A.G., Alemania, 1996. "Preparation of benzyl alcohol by direct hydrolysis of benzyl chloride with water."
2. Schreiber, Jiri; Pscheidt, Jiri; Jabda, Frantisek. Patente Checoslovaca, 1984. CODEN: CZXXA9 CS 216042 B 19840901. "Benzyl Alcohol."
3. Buysch, Hans-Josef; Jansen, Ursula; Ooms, Pieter; Hoffmann, Erhard-Guenther; Schenke, Bernd-Ulrich, Patente EP781748; Bayer A.G., Alemania, 1977, "Method for the continuous preparation of benzyl alcohol by the hydrolysis of benzyl chloride."
4. Radon, Horst; Maurive, Bernd; Reimann,

- Christa. VEB Chemisches Werk Miltitz, Ger. Dem. Rep. Patente Alemana CODEN: GEXXA8 DD 161067 A3 19840919. 1984- "Continuous Production of benzyl alcohol."
5. Zadorskii, V.M.; Solodovnikov, V.V.; Mamontov, V.I.; Egorkin, V.D.; Veremeenko, V.V.; Filek, F.P. Patente Rusa CODEN: URXXAF SU 550376 19770315. 1973. "Benzyl alcohol."
 6. H. W. Withers, Jr. Y J.L. Rose, Jr., Patente Americana No. 3,557,222 (Enero 19, 1971), para Velsicol Chem. Corp. "Continuous hydrolysis of benzyl chloride to benzyl alcohol."
 7. Patente Francesa No. 2,130,782 (Diciembre 15, 1972), para Velsicol Chem. Corp. "Continuous manufacture of benzyl alcohol."
 8. Schreiber, Jiri; Pscheidt, Jiri; Janda, Frantisek. Patente Checoslovaca. CODEN: CZXXA9 CS 216044 B 19840901. 1984. "Continuous preparation of benzyl alcohol."
 9. Okamoto, Hiroshi; Obiki, Akira; Fujimura, Yoichi; Aihara, Fukuo. Patente Japonesa, CODEN: JKXXAF JP 01038036 A2 19890208, 1989. "Preparation of aromatic methylol compounds by hydrolysis of aromatic chloromethyl compounds."
 10. Rantala, Risto Kalevi; Hag, Goran Lennart Folke. (EKA AB). 1982. Aplicación EP 82-850081 19820419. "Method and apparatus for the hydrolysis of a-chlorinated toluene compounds."
 11. Zahalka, Hyader A.; Sasson, Yoel. "One-pot conversion of primary alkyl chlorides into alcohols, diols, and ethers via formic ester intermediates under phase-transfer conditions." *Synthesis*, 9, 763, (1986).
 12. Schreiber, Jiri; Janda, Frantisek; Pscheidt, Jiri. "Preparation of benzyl alcohol from benzyl chloride." *Chem.Prum.* 32(11), 586, (1982).
 13. Li, Chuanzhao; Jiang, Hao; Wang, Xiujuan; Tan, Qiu. "Synthesis of benzyl alcohol by hydrolysis of benzyl chloride." *Xiandai Huagong*, 19(5), 26, (1999).
 14. Menchikov, Leonid; Vorogushin, Andrei V.; Korneva, Olga S.; Nefedov, Oleg M., "An effective method for alcohol preparation by hydrolysis of organohalides in the presence of copper and its salts in aqueous DMSO." *Mendeleev Commun.*, 6, 223, (1995).
 15. Uskach, Yakov L.; Varshaver, Elena V.; Kruglova, Taisiya P.; Milgotin, Iosif M., Patente Rusa CODEN: RUXXE7 RU 2086529 C1 19970810. 1997. Volgogradskoe Aktsionernoe Obshchestvo Oktrytogo Tipa "Khimprom".
 16. Varshaver, E.V.; Kruglova, T.P.; Tyuleninov, V.N., Patente Rusa, RU2086529, Volgogradskoe Otkrytoe Aktsionernoe Obshchestvo "Khimprom", Rusia, 1977. "Dibenzyl ether extraction of aqueous phase in the manufacture of benzyl alcohol by alkaline hydrolysis of benzyl chloride."
 17. Buysch, Hans-Josef; Jansen, Ursula; Ooms, Pieter; Hoffmann, Erhard-Guenther; Schenke, Bernd-Ulrich. Patente EP768291 A2 19970416; Bayer A.G., Alemania, 1977. "Process for the continuous separation of a mixture of benzyl chloride, benzyl alcohol, dibenzyl ether and aqueous hydrochloric acid formed during the hydrolysis of benzyl chloride to benzyl alcohol."
 18. Schreiber, Jiri; Pscheidt, Jiri; Jabda, Frantisek. Patente Checoslovaca, CODEN: CZXXA9 CS 216043 B 19840901. "Benzyl Alcohol."
 19. Yadav, G.D.; Mheta, P.H.; Haldavanekar, B.V., "Capsule membrane phase transfer catalysis: selective alkaline hydrolysis and oxidation of benzyl chloride to benzyl alcohol and benzaldehyde." *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 78 (Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals III), 503, (1993).
 20. Wang, Ten Tsai; Huang, Ting Chia; Yeh, Mou Yung. "Benzyl alcohol from phase catalyzed weakly alkaline hydrolysis of benzyl chloride." *Chem. Eng. Commun.*, 92, 139. (1990).
 21. Cantú, Lucía, "Metodologías de debencilación de éteres bencilicos." Tesis de Maestría, I.T.E.S.M., Monterrey, N.L., México, 1997.
 22. March, Jerry, "Advanced Organic Chemistry", Wiley-Interscience, 4th Ed., 339-340, 1992.
 23. Besoain, Eduardo; "Mineralogía de Arcillas y Suelos", Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura, IICA, 1985.
 24. Nelson, R.A., y Hendricks, S.B. "Specific surface of some clay minerals, soils, and soil colloids". *Soil Sci.* 56, 285 (1943).
 25. Pedersen, C.J., "Cyclic Polyethers and their Complexes with Metal Salts, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 7017 (1967).
 26. Frensdorff, H.K.; "Stability Constants of Cyclic Polyether Complexes with Univalent Cations." *J. Amer. Chem. Soc.*, 93:3, 600, (1971).

27. Maskornick, Michael J., "The ability of crown ethers to increase the specific activity of potassium alkoxides in DMSO". *Tetrahedron Lett.* 18, 1797, (1972).
28. Gokel, George W; Durst, H.D.; "Principles and Synthetic Applications in Crown Ether Chemistry"., *Synthesis*, 168, Marzo, (1976).
29. Liotta, Charles L.; Harris, Henry, P.; "The Chemistry of "Naked" Anions. I. Reactions of the 18-Crown-6 Complex of Potassium Fluoride with Organic Substrates in Aprotic Organic Solvents"., *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 2250, (1974).
30. Liotta, Charles L.; Harris, Henry, P.; Mc. Dermott, M.; Gonzalez, Tom; Smith, K.; "The Chemistry of "Naked" Anions. II. Reactions of the 18-Crown-6 Complex of Potassium Acetate with Organic Substrates in Aprotic Organic Solvents"., *Tetrahedron Lett.*, 28, 2417, (1974).
31. Dupont Durst, H.; "Crown Ether Catalysis: "Naked" Anions as Reactive Intermediates in the Synthesis of Phenacyl Esters." , *Tetrahedron Lett.*, 28, 2421, (1974).
32. Niwa, Haruki; Hida, Tsuneaki; Yamada, Kiyoyuki; "A New Method for Cleavage of Aliphatic Methyl Ethers." , *Tetrahedron Lett.*, 48, 4239, (1981).
33. Riddickm John A.; Bunger, William B.; "Techniques of Chemistry", vol. II, *Organic Solvents, Wiley-Interscience*, 3^a. Ed.
34. Duff, David G.; Ross, Sheina M.C.; Vaughan, D. Huw; "Adsorption from solution." *J. Chem. Educ.* 65, 9, 815, (1988).
35. Hunter, Robert J., "Introduction to Modern Colloid Science.", Oxford University Press, 1993.