

25
Lej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

Obtención de Estabilizadores de Luz
Ultravioleta, de La Familia de Las
Benzofenonas, a Nivel Laboratorio, con
Posibilidad de Escalamiento a Nivel
Industrial

T E S I S

Que para obtener el título de
INGENIERO QUIMICO
presenta

JOSE FARCA MITRANI



México, D. F.

1999

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

279316



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



JURADO ASIGNADO

Presidente Profa. Eloisa Uriarte Navarro

Vocal Profa. Rosa Luz Cornejo Rojas

Secretario Prof. Modesto Javier Cruz Gómez

Primer Suplente Prof. Raymundo Cruz Almanza

Segundo Suplente Prof. Simón Hernández Ortega



Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio E-212, Complejo E, Facultad de Química, UNAM.

Asesor del tema.

Dr. Modesto Javier Cruz Gómez

Supervisor técnico.

Dr. Gustavo García de la Mora

Sustentante.

José Farca Mitrani



***A MIS PADRES,
CARLOS Y VIOLETA.***

Por su cariño, paciencia,
amor y consejos; que siempre me han
guiado en mi vida.

A MIS MAESTROS.

Por sus enseñanzas, que me
orientaron a lo largo de
la carrera; y que de seguro me
serán de gran utilidad en mi
vida profesional.



AGRADEZCO:

A mi familia.

A mis amigas: Gabriela, Yenin, Nadia, Mirian, Julia, Mónica, Nancy, Sonia, Carolina, Patricia, Cozumel, Yebel, y muchas más cuyos nombres no recuerdo ahora.

A mis amigos: Ricardo, Raúl, José, Oscar, Ari, Luis, Cristian, Fernando, Néstor, Ramón, Daniel, Miguel, Gustavo, Sigfrido, Diego, Alfonso, y muchos más cuyos nombres no recuerdo ahora.

POR SU CONSTANTE APOYO.

ÍNDICE



1	Introducción	10
2	Los aditivos para polímeros y la radiación ultravioleta	14
2.1	Aditivos para polímeros	15
2.1.1	Antioxidantes	16
2.1.2	Agentes antiestáticos	16
2.1.3	Agentes de transferencia de cadena	17
2.1.4	Agentes de nucleación	17
2.1.5	Retardantes de flama	18
2.1.6	Agentes químicos de inflado	18
2.1.7	Inhibidores	19
2.1.8	Lubricantes	19
2.1.9	Plastificantes	20
2.1.10	Agentes de curado (o de vulcanización)	20
2.1.11	Estabilizadores de luz ultravioleta (UV)	20
2.2	Radiación ultravioleta (UV)	21
2.3	Estabilizadores de luz ultravioleta (UV)	22
3	Métodos de síntesis de las benzofenonas	24
3.1	Síntesis de la 2,4-dihidroxibenzofenona	25
3.1.1	Reacción de acilación de Friedel-Crafts	25
3.1.2	Reacción de transposición de Fries	27
3.2	Síntesis de la 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona	27
3.2.1	Usando sulfato de dimetilo	28
3.2.2	Usando carbonatos de dialquilo	30
3.3	Síntesis de la 2-hidroxi-4-octiloxibenzofenona	34
4	Procedimiento experimental	37
4.1	Síntesis de la 2,4-dihidroxibenzofenona	38
4.1.1	Experimento 1	38
4.1.2	Experimento 2	39
4.1.3	Experimento 3	40
4.1.4	Experimento 5	41
4.1.5	Experimento 6	42



4.1.6 Experimento 7	43
5 Análisis de resultados experimentales	45
5.1 Síntesis de la 2,4-dihidroxibenzofenona	46
5.1.1 Experimento 1	46
5.1.2 Experimento 2	46
5.1.3 Experimento 3	47
5.1.4 Experimento 4	47
5.1.5 Experimento 5	48
5.1.6 Experimento 6	48
5.1.7 Experimento 7	49
5.1.8 Experimento 8	50
5.2 Explicación de los espectros de masas	50
5.2.1 Espectro de la 2,4-dihidroxibenzofenona	50
5.2.2 Espectro del benzoato de 3-hidroxifenilo	50
5.2.3 Espectro del resorcinol	51
5.2.4 Espectro del ácido benzoico	51
6 Conclusiones y trabajo a futuro	52
6.1 Conclusiones	53
6.2 Trabajo a futuro	54
A1 Apéndice 1. Figuras	56
Figura 1. Estructura de la 2,4-dihidroxibenzofenona	57
Figura 2. Estructura de la 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona	57
Figura 3. Estructura de la 2-hidroxi-4-octiloxibenzofenona	57
Figura 4. Función que desempeñan los estabilizadores de luz UV	57
Figura 5. Porcentaje del mercado global para cada tipo de aditivo para plásticos	58
Figura 6. Labor que desempeñan los antioxidantes	59
Figura 7. Labor que desempeñan los agentes de transferencia de cadena	59
Figura 8. Labor que desempeñan los inhibidores	59
Figura 9. Reacción que se lleva a cabo durante la vulcanización	59
Figura 10. Daños que ocasiona la luz UV a nivel molecular	60



Figura 11. Estructura del cloruro de benzoilo	60
Figura 12. Estructura del resorcinol	60
Figura 13. Reacciones tipo de preparación de los cloruros de ácido	61
Figura 14. Mecanismo de reacción de la acilación de Friedel-Crafts	61
Figura 15. Reacción general de la acilación de Friedel-Crafts	62
Figura 16. Ejemplo de una transposición de Fries	62
Figura 17. Reacción de obtención de la 2,4-dihidroxibenzofenona, usando la transposición de Fries	63
Figura 18. Reacción de obtención de la 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, usando sulfato de dimetilo	63
Figura 19. Fórmula general de las alquinoxibenzofenonas	64
Figura 20. Fórmula general para las 2,4-dihidroxibenzofenonas	64
Figura 21. Fórmula general para los carbonatos de dialquilo	64
Figura 22. Reacción de obtención de la 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, usando carbonatos de dialquilo	65
Figura 23. Reacción de obtención de la 2-hidroxi-4-octiloxibenzofenona, usando cloruros de alquilo	65
Figura 24. Rampa de calentamiento para el método en el cromatógrafo de gases	66
Figura 25. Estructura del benzoato de 3-hidroxifenilo	67
Figura 26. Estructura del ácido benzoico	67
Figura 27. Cromatógrafo de gases acoplado a masas usado en el análisis de las muestras	67
Figura 28. Espectro de masas de la 2,4-dihidroxibenzofenona	68
Figura 29. Espectro de masas del benzoato de 3-hidroxifenilo	69
Figura 30. Espectro de masas del resorcinol	70
Figura 31. Espectro de masas del ácido benzoico	71
Figura 32. Fracturación que sufre la molécula de la 2,4-dihidroxi-benzofenona en el espectrómetro de masas	72
Figura 33. Fracturación que sufre la molécula del benzoato de 3-hidroxifenilo en el espectrómetro de masas	73

Figura 34. Fracturación que sufre la molécula del resorcinol en el espectrómetro de masas	73
Figura 35. Fracturación que sufre la molécula del ácido benzoico en el espectrómetro de masas	74
A2 Apéndice 2. Tablas	75
Tabla 1. Cantidad de reactivos empleada en la obtención de la 2,4-dihidroxibenzofenona	76
Tabla 2. Calentamiento progresivo del horno del cromatógrafo de gases	76
Tabla 3. Propiedades de los reactivos y productos involucrados en la obtención de la 2,4-dihidroxibenzofenona	77
Tabla 4. Cuadro sinóptico de las reacciones que se tratan en la tesis	78
B Bibliografía	79



CAPÍTULO 1
INTRODUCCIÓN



La tesis que a continuación se presenta se realizó con el fin de llevar a cabo la síntesis, a nivel laboratorio, de los estabilizadores de luz ultravioleta de la familia de las benzofenonas; y que, a partir de los resultados que se obtengan, llevar el proceso a escala industrial.

Existen 2 familias principales de compuestos que se usan como estabilizadores (las aminas impedidas y las benzofenonas), siendo las que más se usan de manera comercial las segundas (cuya estructura más representativa aparece en la Figura 1, Página 57).

El mercado global de los aditivos para polímeros es uno de los más grandes en el mundo, ya que anualmente sus cifras son de 16 mil millones de dólares (ver Figura 5, Página 58), de los cuales el 4% corresponde al grupo de los estabilizadores de luz ultravioleta. De aquí que estemos hablando de un producto cuyo mercado anual es muy próspero, de alrededor de 640 millones de dólares, y que además se espera que siga creciendo en los próximos años.

En México existen 6 compañías o representantes de empresas trasnacionales que se dedican a la elaboración de los estabilizadores de luz ultravioleta, cuyas direcciones y teléfonos se mencionan a continuación:

1. Abasto Quim, S.A. de C.V.

Avenida Niños Héroes de Chapultepec No. 173, Col. Niños Héroes.

03440 México, D.F.

México.

Tel: (5) 696-61-33, 696-61-88 / 590-16-63.

Fax: (5) 696-61-33.

2. Charlotte Chemical Inc.

Homero No. 432 P.H., Col. Polanco.

11570 México, D.F.

México.

Tel: (5) 203-62-26.

Fax: (5) 203-64-34.



3. Ciba Especialidades Químicas México, S.A. de C.V.

Calzada de Tlalpan No. 3058, Col. Santa Ursula Coapa.

04850 México, D.F.

México.

Tel: (5) 422-60-00 / 422-61-00.

Fax: (5) 422-60-06.

4. Grupo Labrador, S.A.

Giotto No. 215, Col. Alfonso XIII.

01460 México, D.F.

México.

Tel: (5) 680-25-14, 680-25-81, 680-24-04, 680-06-36.

Fax: (5) 680-71-10.

5. ISP (México), S.A. de C.V.

Fuente de Trevi No. 23, Col. Tecamachalco.

53950 Naucalpan, Edo. de Méx.

México.

Tel: (5) 589-07-21, 589-07-26 / 589-75-38.

Fax: (5) 589-73-45 / 589-73-65.

6. Witco México, S.A. de C.V.

Guadalupe No. 410.

54880 Cuautitlán, Edo. de Méx.

México.

Tel: (5) 872-01-67, 872-04-90 / 870-21-10.

Fax: (5) 872-30-83.

En los siguientes capítulos se expone la parte teórica, la parte experimental, los resultados y las conclusiones que conforman esta tesis. Un breve resumen se presenta a continuación:

1. Capítulo 2. Explicación de los diferentes tipos de aditivos para polímeros, así como de la radiación ultravioleta y de la función que realizan los estabilizadores de luz ultravioleta.



2. Capítulo 3. Explicación de los métodos existentes para la síntesis de la 2,4-dihidroxibenzofenona. También se menciona el método de síntesis de la 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona y de la 2-hidroxi-4-octiloxibenzofenona (tal cual se encuentran en las patentes y en el artículo).
3. Capítulo 4. Resumen y explicación de los experimentos que se llevaron a cabo en el laboratorio para obtener la 2,4-dihidroxibenzofenona.
4. Capítulo 5. Análisis de los resultados obtenidos en los experimentos mencionados en el Capítulo 4; comparación entre ellos y lo que se aprendió de cada uno. También se analizan los espectros de masas que vienen en el Apéndice 1.
5. Capítulo 6. Se mencionan las conclusiones a las que llegamos, así como el trabajo a futuro que falta para que el proceso pueda usarse industrialmente.



CAPÍTULO 2
LOS ADITIVOS PARA POLÍMEROS Y LA
RADIACIÓN ULTRAVIOLETA



2.1 Aditivos para polímeros^[1, 2]

El procesado de los diferentes tipos de polímeros, así como las propiedades que poseen, puede ser mejorado mediante la adición de ciertas sustancias (también conocidas como “aditivos plásticos”), al proceso. Además, el uso de aditivos le da la oportunidad al encargado del proceso de moldear el material de acuerdo a una aplicación en específico.

Algunos aditivos se encargan de ayudar en el proceso en sí, mediante:

- Una reducción de la fricción interna entre las partes de la maquinaria (lubricantes).
- Un cambio en la morfología del polímero (agentes de nucleación).
- Una remoción del exceso de calor (agentes de inflado endotérmicos).
- Una minimización en la descomposición térmica durante el procesado (antioxidantes).

Otro tipo de aditivos se encarga de mejorar la estética de los polímeros (mediante abrillantadores ópticos), o el desempeño de éstos como producto final (mediante retardantes de flama, agentes antiestáticos, estabilizadores de luz ultravioleta, etc).

La manera más económica de introducir estas sustancias al proceso, de manera directa, es usando dispersiones o concentrados líquidas de éstas.

Los principales aditivos de polímeros son:

1. Antioxidantes.
2. Agentes antiestáticos.
3. Agentes de transferencia de cadena.
4. Agentes de nucleación.
5. Retardantes de flama.
6. Agentes químicos de inflado.
7. Inhibidores.
8. Lubricantes.
9. Plastificantes.
10. Agentes de curado (o de vulcanización).
11. Estabilizadores de luz ultravioleta (UV).



2.1.1 Antioxidantes^[1, 2, 8]

Estas sustancias se encargan de retardar la rapidez de autooxidación del polímero a lo largo de toda su vida útil, y de prevenir la descomposición durante el procesado.

Comercialmente, existe una gran variedad de antioxidantes. Algunos ejemplos son los que presentan grupos $-NH_2$ u $-OH$ terminales, y que incluyen compuestos como las aril aminas secundarias y los fenoles sustituidos.

Casi todos los antioxidantes funcionan de la misma manera, transfiriendo un hidrógeno a los radicales libres presentes. El origen más importante de radicales libres en polímeros son los hidroperóxidos, por lo tanto, los antioxidantes que más se usan son aquellos que destruyen los radicales peróxidos.

Existen ciertos casos en los que el polímero requerirá de una mayor cantidad de antioxidante; éstos son: cuando el polímero sufre una alta exposición al calor (moldeo de grandes partes), o cuando éste pasa varias veces por el equipo (reprocesamiento).

Algunos ejemplos de antioxidantes son: los tioésteres y los fosfitos. Su función se aprecia claramente en la Figura 6, Página 59; donde neutralizan a un oxidante muy fuerte, el agua oxigenada.

2.1.2 Agentes antiestáticos^[1, 2]

Éstos se usan con el fin de prevenir que la electricidad estática se acumule en la superficie de los polímeros. Esta carga estática se forma, normalmente, durante la producción y el manejo de éstos. El problema que surge de esta acumulación de carga es la atracción de polvo hacia el polímero, lo que causa desagrado sobre todo en productos orientados hacia el público (como las botellas de plástico). Los agentes antiestáticos facilitan la disipación de la carga estática, lo cual reduce la acumulación del polvo.

Algunos de estos agentes se aplican directamente sobre la superficie de los polímeros, mientras que otros se introducen en el polímero durante su procesamiento.

Frecuentemente, la adición de estas sustancias tiene un beneficio extra que se manifiesta en una mayor facilidad para que el polímero sea liberado del molde.



Un dato interesante acerca de estas sustancias es que requieren de la humedad del ambiente para funcionar correctamente; por lo tanto, su desempeño depende de la humedad relativa, siendo que la mayoría de los agentes trabajan mejor cuando ésta se encuentra por encima del 20%.

Ejemplos de agentes antiestáticos son: sales cuaternarias de amonio de ácidos grasos (se introduce en el procesamiento), ésteres de glicerol etoxilados (se aplica sobre la superficie), negro de carbón (se introduce en el procesamiento), etc.

2.1.3 Agentes de transferencia de cadena^[2, 7]

Son empleados para regular el peso molecular de los polímeros. Estos agentes reaccionan con el polímero que se está formando e interrumpen el crecimiento de la cadena. Sin embargo, los productos de esta reacción son radicales libres que son capaces de promover la formación de nuevas cadenas usando los monómeros que aún no han reaccionado, lo que contribuye a que el peso molecular promedio del polímero no sea muy alto sin disminuir la rapidez de polimerización.

El uso de estos agentes también puede ocasionar la ramificación del polímero que se puede dar por dos mecanismos: la debida a una transferencia que se lleve a cabo entre una cadena corta de polímero con una larga, y la debida a que el extremo de una cadena creciente de polímero atrape a un hidrógeno que se encuentre 4 ó 5 átomos de carbono antes del fin de la cadena.

Ejemplos de estos agentes son: los tioles y los mercaptanos. Su función se ejemplifica en la Figura 7, Página 59.

2.1.4 Agentes de nucleación^[1]

Estas sustancias aumentan la temperatura y la velocidad de recristalización de los polímeros semi-cristalinos al cambiar su morfología. Lo anterior produce un incremento de la conductividad térmica, lo que conlleva a un enfriamiento más rápido de todo el polímero, una vez finalizado el procesamiento de éste (lográndose una mayor productividad).



Otros beneficios que son alcanzados por este cambio son: una mejora en la claridad óptica de las resinas traslúcidas y, en algunos casos, un incremento en la fortaleza mecánica del material.

Ejemplos de estas sustancias, fabricadas por la compañía “Riverdale Color” en forma de dispersiones líquidas son: la ABM-101 (empleada en polietileno de alta densidad), y el ABM-107 (empleada en polipropileno y en polietileno lineal de baja densidad).

2.1.5 Retardantes de flama^[2]

Se piensa que estas sustancias funcionan a través de varios mecanismos, dependiendo de la clase de retardante de flama que se esté usando. Los dos tipos principales de estas sustancias son: los halogenados (que funcionan en la fase vapor como diluyentes y atrapadores de radicales libres que disminuyen la propagación de las flamas), y los fosforados (funcionan en la fase sólida formando una cubierta que impide la transferencia de masa y calor necesarias para mantener la combustión).

Existen algunas de estas sustancias que, al aumentar la temperatura, actúan como un solvente para el polímero, disolviéndolo y alejándolo de la fuente de ignición.

Otras sustancias empleadas, aparte de las mencionadas arriba, son algunos hidratos minerales como los de aluminio o los de magnesio.

2.1.6 Agentes químicos de inflado^[1, 2]

Existen varias razones por las que son añadidas estas sustancias a los polímeros; entre las que podemos mencionar: reducción en el peso de las partes y la formación de pequeñas celdas de gas a lo largo del polímero.

A temperatura ambiente, los agentes de inflado son estables, pero al aumentar la temperatura, durante el procesado, éstos se descomponen produciendo una cantidad significativa de gas y una pequeña cantidad de residuo sólido.

Existen tanto agentes gaseosos como líquidos. Nitrógeno comprimido es el agente más usado en el moldeo por inyección. Otros agentes empleados son líquidos, usualmente



hidrocarburos alifáticos de cadena pequeña (de entre 5 a 7 carbonos), junto con sus análogos clorinados y fluorinados.

Los agentes que se usan varían dependiendo de la temperatura de procesamiento, ya que existen 3 rangos principales: de 15 a 200°C, de 160 a 232°C, y de 200 a 285°C.

2.1.7 Inhibidores^[2,7]

Se encargan de detener o disminuir la polimerización al reaccionar con el iniciador o con la cadena creciente de polímero. El radical libre que se forma a partir de un inhibidor debe de ser lo suficientemente poco reactivo con el fin de que no sirva como un agente de transferencia de cadena.

Uno de los inhibidores de mayor uso es la benzoquinona (ya que la resonancia del anillo termina efectivamente el crecimiento de la cadena). Su función se aprecia en la Figura 8, Página 59.

2.1.8 Lubricantes^[1,2]

Son usados durante el proceso, ya que ayudan a reducir la fricción externa e interna en el polímero fundido, lo que ocasiona que el flujo del material sea menos constreñido y que las fracturas sean menos probables.

Otras ventajas del uso de estas sustancias son: reducción del calor de corte, mejor manejo del producto terminado y mejor calidad.

Un uso frecuente de los lubricantes es el liberar al polímero del molde una vez que ya ha sido procesado; lo que se traduce en un tiempo menor de ciclo cuando el proceso es de moldeo por inyección.

Tipos principales de lubricantes: estearatos metálicos y las amidas de ácidos grasos.



2.1.9 Plastificantes^[2]

Son líquidos no volátiles que se combinan con los polímeros para alterar sus propiedades al intruírse entre las cadenas de éste. Debido a lo anterior, los polímeros que contienen estas sustancias son más flexibles y es más fácil trabajar con ellos.

El plastificante debe ser compatible con el polímero, para evitar que éste fugue a través del tiempo.

Un plastificante muy usado en la industria es el ftalato de diisocilo.

2.1.10 Agentes de curado (o de vulcanización)^[2, 20]

Originalmente, vulcanización implicaba el calentar el hule natural con azufre, pero ahora también se refiere al proceso de curado.

Si se usa azufre, se entrecruzan las cadenas del polímero a través de puentes de sulfuro o disulfuro, lo que ocasiona la suficiente rigidez de las cadenas para prevenir el flujo plástico (que es cuando los polímeros enrollados se resbalan entre sí por la acción de una fuerza externa deformante; y cuando ésta fuerza se termina de ejercer, las cadenas del polímero ya no regresan por completo a su estado original).

Una de las sustancias más usadas, sin contar al azufre, para curar (vulcanizar) polímeros que tengan insaturaciones en su cadena, son los peróxidos orgánicos debido a que el enlace -O-O- del peróxido forma radicales libres, los cuales ocasionan un entrecruzamiento al reaccionar con las partes insaturadas del polímero.

La reacción de vulcanización se aprecia en la Figura 9, Página 59.

2.1.11 Estabilizadores de luz ultravioleta (UV)^[1, 2, 3]

Estos aditivos, cuya síntesis es el tema principal de la tesis, serán explicados en el Capítulo 2.3.



2.2 Radiación ultravioleta (UV)^[3, 4, 7, 21]

El ojo humano tiene la capacidad de ver en el rango de longitudes de onda entre los 790 nm (color rojo) y los 430 nm (color violeta). La luz que tiene una menor longitud de onda que la que registra el ojo humano es conocida como ultravioleta (UV), la cual es producida por el Sol de manera natural.

La mayor parte de la luz UV es absorbida por la capa de ozono o es reflejada de regreso al espacio, y por lo tanto, sólo una pequeña cantidad de ésta alcanza la superficie de la Tierra. Sin embargo, debido a la alta incidencia de luz UV difusa (aquella que se dispersa en la atmósfera), sólo disponemos de una protección parcial contra ésta.

La luz UV se divide en 3 regiones diferentes, dependiendo de su longitud de onda:

1. UVA, de 315 a 400 nm, es la que genera el smog fotoquímico y la degradación de los plásticos, pinturas y fibras.
2. UVB, de 290 a 315 nm, la mayor parte es absorbida por la capa de ozono; sin embargo, es la que llega a ocasionar alteraciones a escala molecular al ADN. También puede degradar más rápidamente a los plásticos que la UVA.
3. UVC, de 220 a 290 nm, prácticamente es totalmente absorbida por el ozono y otros gases por lo que no alcanza la superficie de la Tierra.

Los problemas que ocasiona la radiación UV a los plásticos, como la descoloración, agrietamiento, pérdida de elasticidad y de otras propiedades, amarillamiento, etc., son muy conocidas para los fabricantes.

Para que la luz UV cause problemas, primero debe de ser absorbida. El daño por luz UV se inicia cuando su energía no se transforma en calor o se transfiere a una molécula estabilizadora, encargándose entonces de romper enlaces débiles en el material en el que está incidiendo; formando radicales libres que a su vez se encargan de destruir más enlaces (para lo cual no es necesaria la presencia de luz UV, si no sólo de aire), lo que conlleva a los problemas mencionados arriba. Un ejemplo de lo que sucede a nivel molecular cuando la luz UV es absorbida se observa en la Figura 10, Página 60.

Algunos materiales absorben más rápidamente la luz UV que otros, y por lo tanto requieren de una mayor protección contra este tipo de radiación. Este es el caso de los



hules, vinilos, fibras de vidrio, etc; mientras que por otro lado, los acrílicos son muy resistentes a los efectos de la luz UV.

Con el fin de prevenir los problemas que acarrea el exponer los polímeros a la luz UV es importante que éstos tengan una protección eficaz, que sea capaz de absorber la radiación y la convierta en calor (como lo hace el negro de carbón en las llantas). De igual manera, es igualmente importante el dotar a los polímeros de sustancias que se encarguen de atrapar los radicales libres, para que éstos estén mejor protegidos.

2.3 Estabilizadores de luz ultravioleta (UV)^[1, 2, 3]

Son un grupo de agentes químicos que se encargan de neutralizar los efectos dañinos de la luz UV, también se les conoce como absorbedores de luz UV. La gran mayoría funcionan transformando la luz UV en calor, con el fin de que éste se disipe sin causar daños. Estas sustancias son consumidas al hacer su trabajo; en cierta forma se sacrifican, al recibir ellas la luz UV en lugar del material que están protegiendo.

Un problema que presentan es que, si cuando son degradados por la radiación UV emiten luz en la región del visible, pueden ocasionar que el material se vea descolorido (cuando son ellos los degradados y no el producto). Si se desea tener protección continua contra la luz UV, los estabilizadores deben de ser renovados periódicamente.

Existen 2 usos comerciales principales para los estabilizadores:

1. Absorbedores de luz UV.- que son los que absorben la luz UV, y previenen que ésta cause problemas al producto. Los mejores ejemplos de éstas sustancias son las que se sintetizaron para esta tesis (pertenecientes a la familia de las benzofenonas), y cuyas estructuras aparecen en las Figuras 1, 2 y 3; Página 57.
2. “Atrapadores” de radicales libres.- se encargan de desactivar los radicales libres que pudieran formarse en el producto, ya sea debido a la luz UV o a la acción oxidativa del aire. Las sustancias que más se usan con este fin son las aminas impedidas, así como algunas sales de níquel.

Comúnmente, se usan en una formulación de un polímero, tanto los absorbedores como los “atrapadores”, con el propósito de garantizar una vida útil mayor y sin problemas.



El trabajo que desempeñan estas sustancias se puede apreciar claramente en la Figura 4, Página 57.



CAPÍTULO 3
MÉTODOS DE SÍNTESIS DE LAS
BENZOFENONAS



3.1 Síntesis de la 2,4-dihidroxibenzofenona

Este compuesto, cuya estructura aparece en la Figura 1, Página 57, es el primero que se debe de sintetizar a partir de las materias primas seleccionadas, las cuales son: el cloruro de benzoilo (Figura 11; Página 60) y el resorcinol (Figura 12; Página 60), para luego metoxilarlo o octiloxilarlo, según se requiera. Este compuesto se puede obtener mediante dos procedimientos experimentales diferentes, que son:

1. Reacción de acilación de Friedel-Crafts.
2. Reacción de transposición de Fries.

Ambas reacciones emplean siempre un 10% más de catalizador (en este caso cloruro de aluminio), por cada mol del compuesto que posea el grupo carbonilo a usarse (cloruro de benzoilo en este caso).

A continuación explicamos la parte teórica detrás de estas reacciones, ya que la manera como se llevaron a cabo y los resultados que se obtuvieron se discuten en los Capítulos 4 y 5 respectivamente.

3.1.1 Reacción de acilación de Friedel-Crafts^{17,81}

El grupo $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ se le conoce como “grupo acilo”, y la reacción en la cual el grupo acilo se introduce a un anillo aromático se le llama reacción de acilación. Esta reacción es muy efectiva para producir estos compuestos conocidos como aril cetonas.

La mayoría de las veces, esta reacción se lleva a cabo usando halogenuros de alquilo.

Como es usual para las reacciones en las que se involucra a los anillos aromáticos, el anillo aromático que sufre la sustitución debe ser, por lo menos, tan reactivo como el de un halobenceno; y a menos que el anillo sea mucho muy reactivo, la reacción requiere de cloruro de aluminio o de cualquier otro ácido de Lewis como catalizador.

Los halogenuros de alquilo que más se usan son aquellos que presentan al cloro como halógeno, por lo tanto, se les conoce también como cloruros de ácido. Éstos



compuestos se preparan fácilmente tratando ácidos carboxílicos con cloruro de tionilo (SOCl_2) o pentacloruro de fósforo (PCl_5). Ejemplos de la preparación de estos compuestos se encuentran en la Figura 13, Página 61.

Esta reacción también se puede llevar a cabo usando anhídridos de ácido o, incluso, los propios ácidos carboxílicos, en lugar de los cloruros de ácido (sobre todo por ser éstos tóxicos).

Generalmente el electrófilo que actúa sobre el anillo aromático en esta reacción es el ion acilo, el cual es mucho más estable que la mayoría de los otros carbocationes ordinarios, puesto que en él cada átomo tiene un octeto electrónico.

La manera como se forma este ion, así como el mecanismo que sigue esta reacción se pueden observar en la Figura 14, Página 61. En la última etapa del mecanismo se aprecia que a la reacción se le añade agua, esto con el fin de liberar la cetona del complejo que forma con el cloruro de aluminio.

Esta reacción tiene la ventaja de no presentar el problema de las poliacilaciones; debido a que el grupo acilo, que de por sí atrae electrones, una vez que es introducido en el anillo lo desactiva, impidiendo un ataque electrófilo posterior. Como se ve en el mecanismo, la capacidad del grupo acilo para formar complejos con el cloruro de aluminio, hace posible que disminuya aún más la reactividad del anillo (debido a que este complejo es muy potente para separar electrones), y evitar aún más las poliacilaciones.

En las acilaciones de Friedel-Crafts no se presentan rearrreglos de la cadena de carbonos. Como el ion acilo está estabilizado por resonancia, no existe ninguna fuerza motriz que conduzca a un rearrreglo. Como no se producen rearrreglos, la reacción de acilación de Friedel-Crafts proporciona un mejor procedimiento sintético para producir n-alquil bencenos que la reacción de alquilación de Friedel-Crafts (en la cual, no se pueden usar grupos alquilo de cadena más larga que el etilo debido a que tienden a transponerse).

Las acilaciones de Friedel-Crafts pueden usarse de muchas otras formas. Cuando el cloruro de ácido de un ácido aromático se utiliza como uno de los componentes se forman diarilcetonas.

Si se utiliza, como uno de los componentes, anhídridos cíclicos, la acilación de Friedel-Crafts proporciona un medio de adicionar un nuevo anillo al compuesto aromático.



Una vez formadas las cetonas, éstas pueden convertirse en alcoholes secundarios por reducción, en alcoholes terciarios por reacción con reactivos de Grignard, o convertir el grupo acilo en alquilo por reducción de Clemmensen o por reducción de Wolff-Kishner.

El esquema general de reacción de la acilación de Friedel-Crafts se puede ver en la Figura 15, Página 62.

3.1.2 Reacción de transposición de Fries^[7,9]

Cuando se calientan ésteres fenólicos en presencia de cloruro de aluminio, el grupo acilo migra desde el oxígeno fenólico hacia una posición orto o para del anillo, generando así una cetona.

Esta reacción, conocida como transposición de Fries, se emplea a menudo en lugar de la acilación directa en la síntesis de cetonas fenólicas. Un ejemplo de esta reacción se aprecia en la Figura 16, Página 62; mientras que la reacción específica que llevamos a cabo se encuentra en la Figura 17, Página 63.

El mecanismo que sigue esta reacción, al menos en algunos de los casos, comprende la generación de un ion acilio o acilo (como el que se muestra en la Figura 14; Página 61), que se encarga de atacar al anillo como en la acilación de Friedel-Crafts.

En ocasiones, esta reacción se puede llevar a cabo simplemente haciendo incidir radiación UV a los compuestos, y ésta hará las veces de catalizador fomentando el avance de la reacción.

3.2 Síntesis de la 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona

Una vez que se ha obtenido la 2,4-dihidroxibenzofenona (Figura 1; Página 57) y se quiere obtener la 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona (Figura 2; Página 57), se pueden seguir 2 procedimientos diferentes para sintetizarlo:

1. Usando sulfato de dimetilo.
2. Usando carbonatos de dialquilo.

A continuación, se mencionan ambos procedimientos tal cual vienen reportados en la literatura, así como la experimentación teórica y el rendimiento promedio de cada uno.



3.2.1 Usando sulfato de dimetilo^[10]

Este procedimiento sirve para obtener la 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona haciendo reaccionar la 2,4-dihidroxibenzofenona con sulfato de dimetilo, en un medio acuoso-alcohólico.

En los últimos años, cuando las hidroxibenzofenonas han tenido una gran aplicación como absorbedores de ultravioleta, han aparecido numerosas patentes referentes a la obtención de la 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona.

La síntesis de la 2,4-dimetoxibenzofenona por el método de Friedel-Crafts se realiza fácilmente con un rendimiento alto. Sin embargo, ocasiona bastantes dificultades la dimetilación, pues durante este proceso se crea una serie de productos derivados, lo cual disminuye el rendimiento y dificulta la separación final del producto. Por ello, el objetivo de la mayoría de las patentes ha sido, el de atenuar el efecto de dimetilación del tricloruro de aluminio (AlCl_3) mediante el uso de ciertas sustancias, como por ejemplo el uso de ácido clorhídrico concentrado.

Sin embargo, la 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona cruda obtenida según las patentes hasta ahora registradas resulta muy contaminada. El liberarla de los contaminantes exige una destilación o una cristalización múltiple, y en muchas ocasiones no se obtuvo el producto con la pureza requerida.

El método que se presenta a continuación fue elaborado para la obtención de 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona mediante la metilación de la 2,4-dihidroxibenzofenona (según se observa en la Figura 18; Página 63). Dicho método destaca por su eficacia y el producto obtenido no contiene, en su forma cruda, contaminantes difíciles de eliminar. De igual forma, se logró optimizar el pH de reacción que también tiene cierta influencia sobre los productos que se forman. El método se puede resumir en los siguientes puntos:

- El pH óptimo para llevar a cabo la reacción fue entre 7.4 a 7.8, esto se alcanzó al introducir, paulatinamente, hidróxidos o carbonatos sódicos o potásicos.
- Se emplea un ambiente acuoso-alcohólico, debido a la gran solubilidad de la 2,4-dihidroxibenzofenona en los alcoholes (incluyendo los disueltos); mientras que la solubilidad de la 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona es baja, por lo que a medida que se



formaba iba precipitando y separándose de la mezcla de reacción. El alcohol que dio mejores resultados fue el isopropílico, ya sea anhidro o disuelto, lo cual permitió la introducción de hidróxido de sodio en solución acuosa.

- La cantidad óptima de sulfato de dimetilo es de 1.4 moles por cada mol de 2,4-dihidroxibenzofenona.
- La temperatura de reacción se encuentra entre los 35 y los 40°C.
- El tiempo de reacción se encuentra entre las 4 y las 5 horas.
- El rendimiento medio de la reacción alcanza aproximadamente el 95%, basado en la cantidad inicial de 2,4-dihidroxibenzofenona.
- El producto crudo se obtiene mediante una filtración de la masa que queda después de la reacción, el cual es un sedimento cristalino que requiere de poca purificación.
- El producto se puede purificar después mediante una sola cristalización del isopropanol.

El producto que se obtiene de la cristalización se puede garantizar que es la 2-dihidroxi-4-metoxibenzofenona, ya que tiene una temperatura de fusión de 64-65°C (que es el reportado en la literatura para este compuesto).

La experimentación teórica que cita la literatura viene explicada a continuación.

A 50 mL de alcohol isopropílico se introducen, con una agitación constante, 22 gramos (0.1 mol) de 2,4dihidroxibenzofenona y 17.7 gramos (0.14 moles) de sulfato de dimetilo. La mezcla se calienta a una temperatura de 35°C aproximadamente al tiempo que se añade, mediante goteo, una solución al 30% en peso de hidróxido sódico (NaOH), para mantener un pH de la masa de reacción entre 7.4 y 7.8.

El tiempo de goteo del NaOH asciende de 3 a 4 horas a una temperatura de 35 a 40°C.

Después de agregar el NaOH, se sigue mezclando la masa de reacción durante una hora mas, con un pH aproximado de 7.5 y una temperatura de 35 a 40°C.

Posteriormente se disuelve con agua hasta obtener un 50% (en volumen) de isopropanol en la mezcla. Luego, ésta se enfría a una temperatura aproximada de 15°C y se filtra.

De esta manera se obtiene un producto cristalino, que al hacerle la prueba del punto de fusión ésta da un valor de 64 a 65°C.



El rendimiento promedio de la reacción es del 96%, y la pureza promedio del producto deseado es del 99%.

3.2.2 Usando carbonatos de dialquilo^[11]

Este proceso describe la síntesis de las 2-hidroxi-4-alquiloxibenzofenonas a través de una alquilación selectiva de la 2,4-dihidroxibenzofenona con carbonatos de dialquilo, en fase líquida, en presencia de catalizadores apropiados, en un rango de temperatura entre 120°C a 220°C y en un rango de presión total entre 2 a 60 atmósferas.

Actualmente, en la industria se usan métodos de síntesis que emplean sulfatos de dialquilo o haluros de alquilo para obtener las 2-hidroxi-4-alquiloxibenzofenonas a partir de la 2,4-dihidroxibenzofenona. Estos procesos presentan desventajas, que derivan tanto de problemas de toxicidad como de la disposición de los productos de desecho (debido a su alto contenido salino).

Para evitar estos problemas, los procesos de alquilación de fenoles o sus derivados han sido propuestos empleando carbonatos de dialquilo como agentes alquilantes. Estos reactivos son poco tóxicos y los productos de desecho que producen tienen un bajo contenido salino (lo que no implica un tratamiento posterior costoso).

A lo largo del tiempo, ha habido varias patentes que han tratado de obtener las 2-hidroxi-4-alquiloxibenzofenonas usando carbonatos de dialquilo; sin embargo, los resultados no han sido satisfactorios (mal rendimiento y/o mala selectividad), por lo que no han sido aplicados en la industria.

Ahora, se ha encontrado una nueva ruta para obtener las 2-hidroxi-4-alquiloxibenzofenonas, partiendo de la 2,4-dihidroxibenzofenona mediante una alquilación con carbonatos de dialquilo, obteniendo una alta selectividad y una alta conversión, en la presencia de catalizadores apropiados.

Este proceso trata la síntesis de las 2-hidroxi-4-alquiloxibenzofenonas cuya fórmula general se aprecia en la Figura 19, Página 64. Para esta Figura, se tienen las siguientes observaciones:

- R' representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de 1 a 20 átomos de carbono o un radical aril-alquilo de 7 a 20 átomos de carbono.



- R representa un radical alquilo de 1 a 16 átomos de carbono; u radical aril-alquilo de 7 a 20 átomos de carbono, un radical cicloalquilo de 5 a 10 átomos de carbono, un radical alqueno alfa-beta saturado de 3 a 6 átomos de carbono.

La materia prima del proceso es la 2,4-dihidroxibenzofenona, que posee una fórmula general como la que se aprecia en la Figura 20, Página 64 (en la cual R' tiene el mismo significado mencionado arriba).

Los catalizadores que se usan son compuestos seleccionados de metales alcalinos de una naturaleza básica, o son haluros de alquilo.

Es preferible que R' sea un átomo de hidrógeno, mientras que R sea un radical alquilo que tenga entre 1 a 4 átomos de carbono, un radical aril-alquilo (como el benzilo), un radical cicloalquilo (como el ciclohexilo), o un radical alqueno alfa-beta saturado (como el alilo).

Los otros compuestos necesarios, los carbonatos de dialquilo, son aquellos cuya fórmula general se ve en la Figura 21, Página 64 (en la cual R tiene el mismo significado mencionado arriba). Los carbonatos que es preferible usar para llevar a cabo la síntesis son: el dimetilo, el dietilo y el dipropilo; siendo el de dimetilo el más conveniente.

Un ejemplo específico de esta reacción se observa en la Figura 22, Página 65.

Al principio se menciona la presión total del experimento. Presión total se refiere a la determinada por la presión de vapor del carbonato de dialquilo, del alcohol que también se produce en la reacción, y del solvente empleado a la temperatura de reacción (P1), y a la presión del dióxido de carbono (CO₂) que es liberado durante la reacción (P2).

Se ha encontrado que si la reacción se lleva a cabo usando un haluro de metal alcalino como catalizador, entonces la reacción se puede hacer a presión mínima (P1), obteniendo una alta conversión y selectividad al producto monoalquilado.

En cambio, si se usa un compuesto de un metal alcalino de naturaleza básica como catalizador, entonces la presión parcial del CO₂ (P2) no debe ser menor a 2 atmósferas. De hecho, se ha encontrado que, si se emplean este tipo de catalizadores, con altas conversiones la selectividad depende de la presión parcial del CO₂.

Por lo tanto, este proceso se basa en la observación de que la presión de CO₂, el cual se produce durante la reacción, tiene una gran influencia en la formación de subproductos



(ya que éstos disminuyen a medida que la presión de CO₂ aumenta); lo que no ocurre en otros procesos.

A continuación se mencionan las condiciones y proporciones que se usan en la síntesis:

- La proporción molar entre el carbonato de dialquilo y la 2,4-dihidroxibenzofenona puede estar en el rango entre 1.1:1 y 100:1; pero lo mejor es usar entre 2:1 a 20:1.
- Ejemplos de catalizadores que se pueden usar son: carbonatos, óxidos, hidróxidos, alcoholatos o haluros de metales alcalinos; o haluros de alquilo (como pueden ser: yoduro de potasio o yoduro de metilo). Los mejores catalizadores son el carbonato de potasio y el yoduro de potasio.
- La cantidad de catalizador que se usa varía entre los 0.005 y los 0.2 moles. De preferencia se usa entre 0.01 y 0.1 moles, por mol de 2,4-dihidroxibenzofenona.
- La reacción se lleva a cabo, generalmente, en fase líquida usando al propio carbonato de dialquilo como solvente, pero también se puede usar un solvente inerte. Algunos solventes que se pueden usar son: alcoholes, dimetilformamida, N-metilpirrolidona, dimetilsulfóxido, acetonitrilo, benzonitrilo, dioxano, tolueno, xileno, y solventes clorinados (como el clorobenceno). En caso de que el solvente sea un alcohol, es preferible usar aquel correspondiente al radical presente en el carbonato que se usó. La cantidad de solvente que se use debe ser tal que, el ratio de peso con respecto a la 2,4-dihidroxibenzofenona, oscile entre 0.5:1 y 50:1; de preferencia entre 1:1 y 20:1.
- La temperatura de reacción puede estar entre los 120 y los 220°C, pero de preferencia es mejor entre los 140 y 180°C.
- El valor máximo de la presión de CO₂ no es crítico, y se puede ligar a un criterio económico. Usualmente, la presión no pasa de 40 atmósferas, siendo el rango típico entre 5 a 35 atmósferas.

Si la reacción se lleva a cabo dentro de los límites mencionados arriba, la selectividad con respecto al compuesto monoalquilado es mayor del 93%, y la conversión de la 2,4-dihidroxibenzofenona es del 97-99%.

Una vez terminada la reacción, el producto se puede separar usando técnicas convencionales. La mezcla de reacción es destilada para remover el exceso del carbonato de dialquilo, el alcohol que se produjo y el solvente (si es que se usó); mientras que la 2-



hidroxi-4-alkiloxibenzofenona se recupera mediante extracción y se purifica usando la cristalización.

Para este procedimiento la literatura cita varios ejemplos de cómo debe de llevarse a cabo. Todos los ejemplos manejan el mismo aparato que a continuación se va a explicar: es una autoclave de acero inoxidable, de una capacidad de 100 mL, equipado con un agitador magnético, manómetro, termocupla y un tubo de desfogue acoplado a una válvula para retirar muestras.

Sólo se mencionarán 3 ejemplos, ya que éstos son suficientes para dar a entender la flexibilidad que presenta este procedimiento.

1. Se pesan 15 gramos (0.07 moles) de 2,4-dihidroxibenzofenona, 37.8 gramos (0.42 moles) de carbonato de dimetilo, y 0.2 gramos de hidróxido de potasio y son introducidos en la autoclave. Se enciende la agitación y se inicia el calentamiento (a través de un baño de aceite regulado con un termostato), de manera que en el interior del reactor se tenga una temperatura de 160°C. La reacción se lleva a cabo a una presión que se genera espontáneamente por la temperatura y por la producción de dióxido de carbono. Después de 12 horas, se finaliza el calentamiento y se baja la presión. Se extrae el contenido y se procede a separar los componentes (como se explicó en la Página).
2. Se pesan 15 gramos (0.07 moles) de 2,4-dihidroxibenzofenona, 37.8 gramos (0.42 moles) de carbonato de dimetilo, y 0.19 gramos de metóxido de sodio y son introducidos en la autoclave. Se enciende la agitación y se inicia el calentamiento (a través de un baño de aceite regulado con un termostato), de manera que en el interior del reactor se tenga una temperatura de 160°C. La reacción se lleva a cabo a una presión que se genera espontáneamente por la temperatura y por la producción de dióxido de carbono. Después de 8.5 horas, se finaliza el calentamiento y se baja la presión. Se extrae el contenido y se procede a separar los componentes (como se explicó en la Página).
3. Se pesan 15 gramos (0.07 moles) de 2,4-dihidroxibenzofenona, 37.8 gramos (0.42 moles) de carbonato de dimetilo, y 0.58 gramos de yoduro de potasio y son introducidos en la autoclave. Se enciende la agitación y se inicia el calentamiento (a



través de un baño de aceite regulado con un termostato), de manera que en el interior del reactor se tenga una temperatura de 160°C. La reacción se lleva a cabo a una presión que se genera espontáneamente por la temperatura y por la producción de dióxido de carbono. Después de 7.5 horas, se finaliza el calentamiento y se baja la presión. Se extrae el contenido y se procede a separar los componentes (como se explicó en la Página).

La conversión promedio de los 3 ejemplos mencionados arriba es del 98% con respecto a la 2,4-dihidroxibenzofenona; mientras que la selectividad promedio hacia el producto deseado fue del 93.9%.

3.3 Síntesis de la 2-hidroxi-4-octiloxibenzofenona^[12]

A continuación, se menciona el procedimiento tal cual viene reportado en la literatura, así como la experimentación teórica y el rendimiento promedio de ésta.

Este proceso describe la síntesis de las 2-hidroxi-4-alquiloxibenzofenonas, mediante la alquilación de la 2,4-dihidroxibenzofenona empleando un haluro de alquilo en una solución acuosa de un hidróxido de metal alcalino, en presencia de un tensoactivo.

Las 2-hidroxi-4-alquiloxibenzofenonas tienen la fórmula general que se muestra en la Figura 19, Página 64; donde para este caso, R' es siempre un átomo de hidrógeno y R es un grupo alquilo.

Las 2-hidroxi-4-alquiloxibenzofenonas se pueden preparar de varias maneras. Un método es a través de una reacción tipo Friedel-Crafts, en la que un apropiado dialquiloxibenceno se hace reaccionar con cloruro de benzoilo en la presencia de un catalizador. Los grupos alquiloxi en la posición orto al carbonilo en la benzofenona, son normalmente dealquilados durante esta reacción, principalmente si son de cadena corta como los metoxi o etoxi; lo que significa una limitación de esta reacción.

Otros métodos para preparar las 2-hidroxi-4-alquiloxibenzofenonas se basan en la reactividad selectiva del grupo hidroxilo en posición para, de las polihidroxibenzofenonas, el cual puede ser eterificado. Los agentes eterificantes pueden ser sulfatos de dialquilo, haluros de alquilo de cadena grande (que al menos tenga 3 átomos de carbono en su cadena), entre otros.



Uno de los métodos de eterificación involucra la reacción de la 2,4-dihidroxibenzofenona con un haluro de alquilo y carbonato de potasio, en un solvente orgánico como el alcohol o la acetona. Pero este método presenta las limitantes de: tener un tiempo de reacción largo, requerir grandes cantidades de solvente y tener un bajo rendimiento.

En el método que se discute aquí para sintetizar las 2-hidroxi-4-alquiloxibenzofenonas, se encontró que ésta se puede producir en alta pureza al sintetizarse en una solución acuosa a la cual se le añadió un tensoactivo; de igual forma, el rendimiento que se obtiene es muy superior al obtenido mediante los métodos usados antes.

El procedimiento comprende el hacer reaccionar la 2,4-dihidroxibenzofenona con un haluro de alquilo, en una solución acuosa de un hidróxido de un metal alcalino, en presencia de un tensoactivo; así como de separar los productos obtenidos de la reacción. De preferencia, el haluro de alquilo debe de tener por lo menos 3 átomos de carbono por molécula, y la solución acuosa de hidróxido de potasio cuya concentración esté entre el 20% y el 45% en peso.

La reacción tipo de este procedimiento se aprecia en la Figura 23, Página 65.

Por su parte, los tensoactivos que se pueden usar son: de la familia de los nonil fenol etoxilados (los de 9 a 12 átomos), el dodecibencensulfonato de sodio, el hidróxido de trimetilamonio, el 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol, y el 2-amino-2-etil-1,3-propanodiol.

Para llevar a cabo la reacción, la 2,4-dihidroxibenzofenona, un haluro de alquilo (como el bromuro de n-octilo), hidróxido de potasio, agua y tensoactivo se introducen en un reactor apropiado. La mezcla se calienta, preferentemente hasta ebullición (alrededor de los 111°C), se le mantiene agitada y se le instala un reflujo para mantener la temperatura constante durante 8 horas. La mezcla resultante se enfría por debajo de los 100°C, y entonces es “apagada” con agua.

La capa superior de la mezcla de reacción es orgánica, la cual flota por encima de la capa acuosa, y que contiene tanto al producto como haluro de alquilo que no reaccionó. Estas fases se separan, y la orgánica se mezcla con un alcohol de bajo punto de ebullición (como el isopropanol). El producto, 2-hidroxi-4-octiloxibenzofenona, cristaliza a medida que la temperatura disminuye y se retira por filtración (una cristalización es suficiente para dar un producto de alta pureza y libre de contaminantes). El haluro de alquilo restante sigue



disuelto en el alcohol, mientras que el subproducto de la reacción (el haluro del metal alcalino) permanece disuelto en la fase acuosa.

Al mezclar los reactivos que se mencionan arriba, se da la formación de 2 fases en el reactor. La fase pesada contiene la sal del metal alcalino de la 2,4-dihidroxibenzofenona disuelta en el agua. La fase ligera es un líquido aceitoso que constituye el haluro de alquilo. La adición de un tensoactivo ocasiona una reducción de la tensión superficial entre las fases, y por lo tanto fomenta un mejor contacto entre las fases y los reactivos.

Para este procedimiento la literatura cita 2 ejemplos de cómo debe de llevarse a cabo, los cuales se mencionan a continuación:

1. Se pesan 40.3 gramos de 1-bromooctano, 42.8 gramos de 2,4-dihidroxibenzofenona, 12.4 gramos de hidróxido de potasio (perlas al 85% en peso), 12.4 gramos de agua y 5 gramos de tensoactivo son mezclados y calentados por 8 horas. Luego, se añaden 50 gramos de agua, y el bromuro de octilo es removido por codestilación con el agua. La capa de agua del destilado se regresa a la reacción, mientras que la capa orgánica del residuo se separa y se cristaliza del isopropanol para dar 2-hidroxi-4-octiloxibenzofenona.
2. Se pesan 31.2 gramos de 1-clorooctano, 42.8 gramos de 2,4-dihidroxibenzofenona, 12.4 gramos de hidróxido de potasio (perlas al 85% en peso), 12.4 gramos de agua y 5 gramos de tensoactivo son mezclados y calentados con reflujo por 8 horas. Luego, se añaden 50 gramos de agua. La fase orgánica se separa y se cristaliza del isopropanol para dar 2-hidroxi-4-octiloxibenzofenona.

Para estos dos ejemplos, el rendimiento promedio es del 67.5%; siendo mejor el seguir el procedimiento del primer ejemplo (85% de rendimiento contra 50% del segundo ejemplo).



CAPÍTULO 4
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL



4.1 Síntesis de la 2,4-dihidroxibenzofenona

Constituye la primera parte de nuestro procedimiento y, al mismo tiempo, la más difícil debido a que no se encontró en la literatura abierta ningún método para llevar a cabo la síntesis tal cual, por lo que se tuvo que diseñar un método experimental e irlo optimizando según se obtenían los resultados de las reacciones.

El método experimental que se decidió usar se planeó basándose en las propiedades físicas de los reactivos y productos que se usaron, las cuales se obtuvieron de 2 libros (Referencias 2 y 13). Estas mismas propiedades se usaron para desarrollar el método que usó el cromatógrafo de gases-masas para separar los componentes de las muestras, el cual se aprecia en la Figura 24, Página 66; y en la Tabla 2, Página 76.

Se realizaron 8 experimentos variando ciertas sustancias, factores o agregando solventes. A continuación se presenta un recuento de los más importantes; mientras que en el Capítulo 5 se hace un análisis de los resultados y de lo que se aprendió en cada uno; así como de los espectros de masa de cada compuesto (Figuras 28, 29, 30 y 31; Páginas 68, 69, 70 y 71, respectivamente).

4.1.1 Experimento 1

En un matraz de 3 bocas con trampa de sosa para atrapar los gases de HCl que se desprenden, calentamiento y agitación, se colocaron 15.50 equivalentes* de resorcinol (cuyas propiedades aparecen en la Tabla 3, Página 77) y 14.49 equivalentes de cloruro de benzoilo (cuyas propiedades aparecen en la Tabla 3, Página 77). Se disparó la reacción, calentando a 50°C y al iniciar el desprendimiento de HCl se retiró el calentamiento, permitiendo que la exotermicidad de la reacción continuara hasta la desaparición de la materia prima; la cual se completó en alrededor de 10 a 15 minutos.

El producto crudo de la reacción anterior, conocido con el nombre de benzoato de 3-hidroxifenilo (su estructura está en la Figura 25, Página 67; su espectro en la Figura 29,

* El número de equivalentes se obtiene de dividir el peso molecular del compuesto entre los gramos usados de éste en el experimento. Para otros datos ver la Tabla 1, Página 76



Página 69; y sus propiedades aparecen en la Tabla 3, Página 77), se mantuvo en el matraz de 3 bocas donde se le añadieron 12.70 equivalentes de catalizador (cloruro de aluminio). Se dispara la reacción, calentando hasta los 160°C, y manteniéndola por un espacio de 30 minutos.

A continuación se retiró el calentamiento y se dejó que la mezcla se enfriara, tras lo cual se le agregó agua destilada con el fin de separar el catalizador y las materias primas sobrantes del resto de los productos. La mezcla se calentó hasta los 80°C por espacio de 30 minutos para luego ser filtrada por gravedad.

En el filtrado caliente queda el resorcinol (cuyas propiedades aparecen en la Tabla 3, Página 77; su espectro en la Figura 30, Página 70; y su estructura en la Figura 12, Página 60), la 2,4-dihidroxibenzofenona (cuyas propiedades aparecen en la Tabla 3, Página 77; su espectro en la Figura 28, Página 68; y su estructura en la Figura 1, Página 57), y el catalizador. Por otro lado, en el residuo queda muy poco de ácido benzoico (ver Figura 26, Página 67; su espectro en la Figura 31, Página 71; y sus propiedades en la Tabla 3, Página 77) que se formó al reaccionar el agua con el cloruro de benzoilo sobrante.

En el filtrado se forman cristales al enfriarse, los cuales son separados y lavados a través de una filtración a vacío. Estos cristales se les identifica como 2,4-dihidroxibenzofenona en un 95+% de pureza, ya sea mediante el método de punto de fusión (funden a 145°C), o por cromatografía de gases-masas (ver espectro en la Figura 28, Página 68).

Los residuos que quedan después de la filtración por gravedad se pueden usar para llevar a cabo otras reacciones en las que se emplee ácido benzoico; mientras que aquellos que quedan aún disueltos en el agua, se les puede separar al evaporar el agua y pueden ser vueltos a usar en la síntesis de la 2,4-dihidroxibenzofenona (el resorcinol).

4.1.2 Experimento 2

En un matraz de 3 bocas con trampa de sosa para atrapar los gases de HCl que se desprenden, calentamiento y agitación, se colocaron 15.55 equivalentes de resorcinol y 12.04 equivalentes de cloruro de benzoilo. Se disparó la reacción, calentando a 50°C y al iniciar el desprendimiento de HCl se retiró el calentamiento, permitiendo que la



exotermicidad de la reacción continuara hasta la desaparición de la materia prima; la cual se completó en alrededor de 10 a 15 minutos.

El producto crudo de la reacción anterior, conocido con el nombre de benzoato de 3-hidroxifenilo, se mantuvo en el matraz de 3 bocas donde se le añadieron 200 mL de cloroformo para llevar a cabo la siguiente reacción empleando un solvente inerte. A esta mezcla se le añadieron 9.80 equivalentes de catalizador. Se dispara la reacción, calentando hasta la ebullición del cloroformo (53°C) por 30 minutos.

A continuación se retiró el calentamiento y se dejó que la mezcla se enfriara, dando lugar a la formación de un precipitado que se separó por filtración por gravedad; pero, tras su identificación, se encontró que sólo contenía benzoato de 3-hidroxifenilo (el producto crudo de la primera reacción).

Prácticamente los residuos que quedaron de esta reacción se pueden separar fácilmente, ya que sólo hay que destilar el cloroformo para usarlo en cualquier otra cosa; mientras que el residuo se puede hacer reaccionar nuevamente para obtener la 2,4-dihidroxibenzofenona (el benzoato de 3-hidroxifenilo).

4.1.3 Experimento 3

Este experimento se realizó empleando ácido benzoico (cuya estructura aparece en la Figura 26, Página 67; espectro en la Figura 31, Página 71; y propiedades en la Tabla 3, Página 77), en lugar del cloruro de benzoilo, debido a ciertas propiedades de éste último (ver Tabla 3, Página 77); la meta es llevar a cabo una acilación de Friedel-Crafts con una transposición de Fries simultánea, como se menciona en la Referencia 7.

En un matraz de 3 bocas con trampa de sosa para atrapar los gases de HCl que se desprenden, calentamiento y agitación, se colocaron 11.23 equivalentes de resorcinol, que fueron calentados hasta fundirse por completo (a los 110°C). Entonces se agregan 12.09 equivalentes de ácido benzoico con calentamiento continuo hasta que también funden por completo (a los 122°C). Se dispara la reacción, calentando a 150°C y añadiendo 10.84 equivalentes de catalizador, hay desprendimiento de HCl y ésta se completa en alrededor de 30 minutos.



A continuación se retiró el calentamiento y se dejó que la mezcla se enfriara, tras lo cual se le agregó agua destilada, alrededor de 500 mL, con el fin de separar el catalizador y las materias primas sobrantes del resto de los productos. La mezcla se calentó hasta los 90°C por espacio de 30 minutos para luego ser filtrada por gravedad, empleando un papel filtro de poro 1.

En el filtrado caliente queda el resorcinol, la 2,4-dihidroxibenzofenona, ácido benzoico y el catalizador. Por otro lado, en el residuo quedan restos de ácido benzoico y de resorcinol, principalmente.

En el filtrado se forman cristales al enfriarse, los cuales son separados y lavados a través de una filtración a vacío, usando un papel filtro de poro 1. Estos cristales se les identifica como 2,4-dihidroxibenzofenona, pero ahora tienen un mayor número de impurezas, las cuales fueron detectadas al usar la cromatografía de gases-masas.

Los residuos que quedan después de la filtración por gravedad se pueden reciclar para llevar a cabo otra reacción igual a la que se describe; mientras que aquellos que quedan aún disueltos en el agua, se les puede separar al evaporar el agua y pueden volver a ser usados (tanto el resorcinol como el ácido benzoico).

El procedimiento que se siguió para el Experimento 3 se repitió para el Experimento 4 (en el que se emplearon 12.10 equivalentes de resorcinol, 12.99 equivalentes de ácido benzoico y 11.59 equivalentes de catalizador), con el fin de corroborarlo.

4.1.4 Experimento 5

Este experimento se llevó a cabo como una acilación tradicional de Friedel-Crafts, con el fin de observar si era preferible ésta con respecto a la transposición de Fries.

En un matraz de 3 bocas con trampa de sosa para atrapar los gases de HCl que se desprenden, calentamiento y agitación, se colocaron 11.84 equivalentes de resorcinol, 13.26 equivalentes de cloruro de benzoilo y 11.90 equivalentes de catalizador. Se disparó la reacción, calentando hasta los 150°C a 160°C, permitiendo que ésta continuara hasta la desaparición de la materia prima; la cual se completó en alrededor de 45 minutos a una hora.



A continuación se retiró el calentamiento y se dejó que la mezcla se enfriara, tras lo cual se le agregaron 500 mL de agua destilada con el fin de separar el catalizador y las materias primas sobrantes del resto de los productos. La mezcla se calentó hasta los 80°C por espacio de 30 minutos para luego ser filtrada por gravedad usando un filtro de poro 1.

En el filtrado se forman cristales al enfriarse, los cuales son separados y lavados a través de una filtración a vacío usando un papel filtro de poro 1. Al analizarlos en el cromatógrafo de gases-masas, encontramos que la mayor parte de los cristales es resorcinol y ácido benzoico, y sólo una muy pequeña cantidad del benzoato de 3-hidroxifenilo (éster intermedio).

Los residuos que quedaron prácticamente se pueden volver a usar directamente, ya que son las materias primas de la reacción para obtener la 2,4-dihidroxibenzofenona (tanto el resorcinol, como el ácido benzoico y el benzoato de 3-hidroxifenilo).

4.1.5 Experimento 6

Este experimento se llevó a cabo para revisar el comportamiento que tiene la reacción cuando se utilizan cantidades mayores a las que se han venido usando, y así ver si no habrá problemas cuando el proceso sea escalado en el ámbito industrial.

Se determinó que la reacción se iba a llevar a cabo usando ácido benzoico, y que se iba a emplear el mismo procedimiento que para los Experimentos 3 y 4.

En un matraz de 3 bocas con trampa de sosa para atrapar los gases de HCl que se desprenden, calentamiento y agitación, se colocaron 2.38 equivalentes de resorcinol, que fueron calentados hasta fundirse por completo (a los 110°C). Entonces se agregan 2.80 equivalentes de ácido benzoico con calentamiento continuo hasta que también funden por completo (a los 122°C). Se dispara la reacción, calentando a 150°C y añadiendo 2.20 equivalentes de catalizador.

El desprendimiento de HCl es enorme y la temperatura se disparó sin control, incluso alcanza los 210°C, en cuestión de pocos minutos, por lo que se retiró el calentamiento de inmediato y se dejó una de las bocas del matraz completamente abierta para evitar la presurización de éste.



Se dejó que la mezcla se enfriara, tras lo cual se le agregaron 500 mL de agua destilada con el fin de separar el catalizador y las materias primas sobrantes del resto de los productos. La mezcla se calentó hasta los 80°C por espacio de 30 minutos para luego ser filtrada por gravedad usando un filtro de poro 1.

En el filtrado no hubo formación de cristales, lo que significa que no se formó la 2,4-dihidroxibenzofenona. Esto se confirmó cuando se analizó, en el cromatógrafo de gases-masas, el residuo que quedó en el papel filtro, en el que sólo se detectó resorcinol y ácido benzoico. Por lo tanto, éste residuo se puede volver a usar directamente, ya que es la materia prima para llevar a cabo la reacción de obtención de la 2,4-dihidroxibenzofenona (resorcinol y ácido benzoico).

4.1.6 Experimento 7

Este experimento se llevó a cabo usando un procedimiento similar que se encontró en la Referencia 14, el cual usa la transposición de Fries para la formación de la 2,5-dihidroxiacetofenona a partir del éster correspondiente. El procedimiento que cita la literatura se extrapoló para temperaturas y compuestos que usamos para la síntesis de la 2,4-dihidroxibenzofenona.

En un matraz de 3 bocas con trampa de sosa para atrapar los gases de HCl que se desprenden, calentamiento y agitación, se colocaron 6.63 equivalentes de resorcinol y 6.96 equivalentes de cloruro de benzoilo. Se disparó la reacción, calentando a 50°C y al iniciar el desprendimiento de HCl se retiró el calentamiento, permitiendo que la exotermicidad de la reacción continuara hasta la desaparición de la materia prima; la cual se completó en alrededor de 10 a 15 minutos.

El producto crudo de la reacción anterior, conocido con el nombre de benzoato de 3-hidroxifenilo se mantuvo en el matraz de 3 bocas donde se le añadieron 6.20 equivalentes de catalizador. Se dispara la reacción, calentando hasta los 110°C en un lapso de tiempo de 30 minutos, y luego se aumenta poco a poco la temperatura hasta los 150-160°C y se mantiene ahí por un espacio de 3 horas.

A continuación se retiró el calentamiento y se dejó que la mezcla se enfriara, tras lo cual se le agregaron 500 mL de agua destilada con el fin de separar el catalizador y las



materias primas sobrantes del resto de los productos. La mezcla se calentó hasta los 80°C por espacio de 30 minutos para luego ser filtrada por gravedad usando un filtro de poro 1.

En el filtrado se forman cristales al enfriarse, los cuales son separados y lavados a través de una filtración al vacío usando un papel filtro de poro 1. Al analizarlos en el cromatógrafo de gases-masas, encontramos que la mayor parte de los cristales son de la 2,4-dihidroxibenzofenona, y sólo una muy pequeña cantidad es de resorcinol.

Los residuos que quedan después de la filtración por gravedad se pueden usar para llevar a cabo otras reacciones en las que se emplee ácido benzoico; mientras que aquellos que quedan aún disueltos en el agua, se les puede separar al evaporar el agua y pueden ser vueltos a usar en la síntesis de la 2,4-dihidroxibenzofenona (el resorcinol).

El procedimiento que se siguió para el Experimento 7 se repitió para el Experimento 8 (en el que se emplearon 6.44 equivalentes de resorcinol, 6.86 equivalentes de cloruro de benzoilo y 6.09 equivalentes de catalizador), con el fin de corroborarlo.



CAPÍTULO 5
ANÁLISIS DE RESULTADOS
EXPERIMENTALES



5.1 Síntesis de la 2,4-dihidroxi-benzofenona

A continuación se hace un análisis de los resultados que se obtuvieron en los experimentos que se llevaron a cabo para obtener este compuesto.

5.1.1 Experimento 1

Los cristales que se obtuvieron prácticamente son de la 2,4-dihidroxi-benzofenona, y tienen muy pocas impurezas. Sin embargo, la cantidad de cristales que fueron separados es muy pequeña (alrededor de 0.2 gramos); mientras que una parte significativa de la 2,4-dihidroxi-benzofenona que se formó se quedó en el residuo, constituyendo una pequeña fracción de éste (la mayor parte era resorcinol). El rendimiento global que se obtuvo en este experimento fue muy bajo (del 10% aproximadamente).

De este experimento aprendimos 3 puntos importantes:

- El rendimiento es muy bajo y debe de mejorarse.
- La reacción de transposición de Fries es una alternativa para la obtención de la 2,4-dihidroxi-benzofenona, en lugar de usar la acilación de Friedel-Crafts.
- El método de separación debe de revisarse para asegurar una mejor purificación del producto.

Lo anterior nos lleva a plantear el Experimento 2 usando un solvente inerte, con el fin de mejorar el rendimiento.

5.1.2 Experimento 2

El objetivo principal del experimento resultó ser un éxito, ya que se comprobó que el resorcinol y el cloruro de benzoilo reaccionan entre sí, y se obtiene el éster mencionado (benzoato de 3-hidroxifenilo). Éste carece casi de impurezas, después de haberse llevado a cabo la reacción, ya que sólo sobra resorcinol que no llegó a reaccionar. Con esto se confirma que no es necesario un catalizador para formar el éster, y que el rendimiento para su obtención es muy bueno.



Sin embargo, al tratar de hacer la transposición de Fries en el cloroformo para mejorar el rendimiento de ésta, resulta que lo único que se consigue es que se disuelva el éster y el cloruro de aluminio en el cloroformo y que no se de la reacción.

De este experimento aprendimos 2 puntos importantes:

- Es mejor llevar a cabo la transposición sin usar solvente.
- Se comprobó que el resorcinol y el cloruro de benzoilo forman, al calentarlos, el benzoato de 3-hidroxifenilo.

Esto nos lleva a plantear el Experimento 3 usando un reactivo menos peligroso que el cloruro de benzoilo, en este caso el ácido benzoico, para ver si se pueden obtener los mismos resultados que en los primeros 2 experimentos.

5.1.3 Experimento 3

Se demostró que se puede usar otra sustancia para obtener la 2,4-dihidroxibenzofenona, en este caso ácido benzoico en lugar del cloruro de benzoilo, sin tener que cambiar mucho la manera de llevar a cabo el experimento. Pero la reacción siguió teniendo un rendimiento muy bajo (alrededor del 10%).

De este experimento aprendimos 2 puntos importantes:

- Se puede usar el ácido benzoico como reactivo sin necesidad de cambiar el procedimiento experimental original.
- El rendimiento de la reacción es muy bajo.

Esto nos lleva a plantear el Experimento 4 idéntico a éste, con el fin de corroborar si esta manera de llevar a cabo el experimento presenta mejores beneficios que usando cloruro de benzoilo.

5.1.4 Experimento 4

Esta reacción nos dio un nuevo conocimiento, en el sentido de que al parecer no es tan fácil que reaccione el resorcinol con el ácido benzoico (debido a que el resorcinol es un “alcohol ” aromático), y si llegan a reaccionar siempre será en una cantidad muy pequeña



(rendimiento bajo), mientras que habrá ocasiones en las que no reaccionen para nada; por lo que el uso de éstos reactivos presenta esta gran limitante.

De este experimento aprendimos un punto muy importante:

- No es tan buena idea la de usar ácido benzoico en lugar de cloruro de benzoilo por ser el resorcinol un “alcohol” aromático.

Esto nos lleva a plantear el Experimento 5 como una acilación de Friedel-Crafts, con el fin de corroborar si la transposición de Fries es mejor opción que ésta.

5.1.5 Experimento 5

Los resultados demuestran que la reacción llevada como acilación de Friedel-Crafts no es el método preferible para usar con los compuestos que estamos usando, y que es más recomendable usar una transposición de Fries; ya que la literatura (Referencia 7) la recomienda para la creación de cetonas a partir de compuestos fenólicos (como lo es el resorcinol).

De este experimento aprendimos dos puntos importantes:

- Es mejor usar la transposición de Fries para obtener el compuesto deseado, en lugar de la acilación de Friedel-Crafts.
- Si usamos la acilación de Friedel-Crafts, es más probable que reaccione el cloruro de benzoilo con la humedad, antes que con el resorcinol.

Esto nos lleva a plantear el Experimento 6 usando la transposición de Fries, junto con ácido benzoico, en cantidades mayores a las que se han estado usando; con el fin de observar el comportamiento que tendrá la reacción con cantidades mayores de reactivos.

5.1.6 Experimento 6

Este experimento confirmó que la reacción es más difícil que se lleve a cabo usando el ácido benzoico, ya que no se formó absolutamente nada de la 2,4-dihidroxibenzofenona.

También sirvió para decirnos que no debemos de agregar el cloruro de aluminio a temperaturas altas, debido a que al comenzar a reaccionar aumenta la temperatura debido a la reacción, alcanzándose muy rápido la temperatura de sublimación del cloruro de



aluminio, ocasionando que éste sublime y se condense en el refrigerante; y sólo alcance a reaccionar una fracción muy pequeña de los reactivos.

De este experimento aprendimos 2 puntos importantes:

- Si se usa ácido benzoico, el procedimiento experimental debe de modificarse para cuando se usan cantidades grandes de reactivos.
- El catalizador se debe de añadir a bajas temperaturas, para evitar que la mayor parte sublime al aumentar la temperatura, debido a la exotermicidad de la reacción.

Esto nos lleva a plantear el Experimento 7 empleando cloruro de benzoilo, y siguiendo un método redactado para la obtención de la 2,5-dihidroxiacetofenona, adaptado para la obtención de nuestro compuesto, la 2,4-dihidroxibenzofenona.

5.1.7 Experimento 7

Este experimento nos introdujo un nuevo parámetro a considerar al llevar a cabo la reacción, el tiempo; y volvió a comprobar que la mejor manera para obtener la 2,4-dihidroxibenzofenona es mediante una transposición de Fries.

Podemos resumir lo que se aprendió al llevar a cabo este experimento en los siguientes 5 puntos:

- Un factor importante para la reacción es el tiempo.
- Se pudo emplear el método citado para la obtención de otras cetonas para nuestro compuesto, con muy pocos cambios.
- La manera como se llevó a cabo la reacción nos permite tenerla en todo momento bajo control; lo que significa que no se dan elevaciones bruscas en la temperatura ni desprendimientos grandes de vapores.
- El rendimiento se mejoró bastante, ya que se alcanzó entre un 30 a un 40% de rendimiento.
- El método de separación es bastante eficaz, aunque es probable que se pueda mejorar.

Esto nos lleva a plantear el Experimento 8 idéntico a éste, con el fin de corroborar que los resultados obtenidos son reproducibles.



5.1.8 Experimento 8

Los resultados obtenidos fueron idénticos a los del Experimento 7. Por lo tanto, este procedimiento sí es reproducible fácilmente y se obtienen mejores resultados que en los experimentos anteriores.

De este experimento se aprendió que:

- Los resultados son reproducibles, siguiendo el procedimiento explicado para el Experimento 7.

Lo único que resta es mejorar el rendimiento, ya sea aumentando el tiempo de reacción o mejorando el método de separación, para que pueda ser escalado a nivel industrial.

5.2 Explicación de los espectros de masas

A continuación se da una explicación de los espectros de masas, que fueron obtenidos usando un aparato como el que se muestra en la Figura 17, Página 63, que aparecen al final (Figuras 28, 29, 30 y 31; Páginas 72, 73 y 74). Esto es, se menciona a que parte de la molécula fraccionada corresponde cada “pico” o señal en el espectro.

5.2.1 Espectro de la 2,4-dihidroxibenzofenona

Un ejemplo de la estructura de esta molécula se puede apreciar en la Figura 1, Página 57. Al someterla al espectrómetro de masas, la molécula se fractura como se ve en la Figura 32, Página 72; cuyos pesos moleculares de cada fragmento representan las señales principales que aparecen en el espectro (en la coordenada m/z de éste).

5.2.2 Espectro del benzoato de 3-hidroxifenilo

Un ejemplo de la estructura de esta molécula se puede apreciar en la Figura 25, Página 67. Al someterla al espectrómetro de masas, la molécula se fractura como se ve en



la Figura 33, Página 73; cuyos pesos moleculares de cada fragmento representan las señales principales que aparecen en el espectro (en la coordenada m/z de éste).

5.2.3 Espectro del resorcinol

Un ejemplo de la estructura de esta molécula se puede apreciar en la Figura 12, Página 60. Al someterla al espectrómetro de masas, la molécula se fractura como se ve en la Figura 34, Página 73; cuyos pesos moleculares de cada fragmento representan las señales principales que aparecen en el espectro (en la coordenada m/z de éste).

5.2.4 Espectro del ácido benzoico

Un ejemplo de la estructura de esta molécula se puede apreciar en la Figura 26, Página 67. Al someterla al espectrómetro de masas, la molécula se fractura como se ve en la Figura 35, Página 74; cuyos pesos moleculares de cada fragmento representan las señales principales que aparecen en el espectro (en la coordenada m/z de éste).



CAPÍTULO 6
CONCLUSIONES Y
TRABAJO A FUTURO



6.1 Conclusiones

A través de los experimentos que se llevaron a cabo en el laboratorio se pudo comprobar que, la mejor ruta de síntesis para obtener la 2,4-dihidroxibenzofenona (Figura 1, Página 57), es empleando la transposición de Fries. Sintetizando primero el éster (Figura 25, Página 67) a partir del cloruro de benzoilo (Figura 11, Página 60) y el resorcinol (Figura 12, Página 60); para luego calentarlo y en presencia del cloruro de aluminio (AlCl_3), se pueda obtener la mencionada benzofenona.

La ruta de síntesis mencionada arriba para la obtención de la 2,4-dihidroxibenzofenona presenta 3 ventajas principales, las cuales se mencionan a continuación:

1. Se tiene un mejor control de la temperatura.
2. Existe una muy baja probabilidad de que se obtengan otros compuestos (aparte de la benzofenona).
3. Se obtiene un mejor rendimiento.

De igual forma, los experimentos nos enseñaron que las otras formas posibles de síntesis: por una acilación normal de Friedel-Crafts, o haciendo reaccionar el resorcinol con el ácido benzoico (Figura 26, Página 67), se pueden emplear pero presentan desventajas grandes, como son:

- Formación del éster intermedio más no de la benzofenona.
- Muy bajo rendimiento, incluso a veces del propio éster.
- En ocasiones, dificultad para controlar la temperatura de la reacción.
- Tanto la acilación como el uso del ácido benzoico, no se encuentran contemplados para la síntesis de las benzofenonas a partir de derivados fenólicos, lo que incrementa la posibilidad de obtener rendimientos bajos al usarlos.

Las razones del último punto son que: la acilación está hecha para formar cetonas a partir de reactivos que no contengan el grupo $-\text{OH}$ en su estructura, y el uso de ácido benzoico es muy útil para hacer el éster directamente cuando el grupo que contiene el grupo $-\text{OH}$ es alquilo (no arilo).



El desarrollar el método más adecuado para obtener la 2,4-dihidroxibenzofenona pienso que fue el mayor éxito de las reacciones llevadas a cabo en el laboratorio, sobre todo que para la elaboración de éste compuesto no se encontró en la literatura que se consultó ningún procedimiento. Mientras que las referencias que se citaban eran ya muy viejas y ninguna de las instituciones a las que se acudió tenía el volumen de la revista que se necesitaba.

Los métodos de síntesis para la 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona (Figura 2, Página 57) y la 2-hidroxi-4-octiloxibenzofenona (Figura 3, Página 57) que se encontraron, parecen ser muy eficientes y de una alta selectividad (debido a que no se pudieron comprobar experimentalmente). Incluso, en cierta forma podemos decir que los resultados que reportan están muy comprobados por el hecho de tratarse de patentes (una de las rutas para la 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona y la ruta para la 2-hidroxi-4-octiloxibenzofenona), y de un artículo publicado (la otra ruta para la 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona).

Un cuadro sinóptico de todas las reacciones que se mencionan en la tesis, se encuentra en la Tabla 4, Página 78.

6.2 Trabajo a futuro

La meta que se planteó al llevar a cabo la síntesis de estos estabilizadores de luz ultravioleta, es de escalar todo lo que sea desarrollado en el laboratorio para construir una planta química que se encargue de producir estas sustancias a nivel industrial. Para alcanzar esta meta, pienso que los siguientes puntos son los más importantes para que esta investigación siga avanzando en pro de la mencionada meta.

- Se debe de optimizar más la reacción de obtención de la 2,4-dihidroxibenzofenona, de manera que el rendimiento sea igual o superior al 80%; y de no poderse conseguir esto en un solo paso, analizar si el éster sobrante puede ser recirculado para aumentar así el rendimiento.
- Analizar si en la obtención de la 2,4-dihidroxibenzofenona otros factores también influyen, aparte del tiempo, en la reacción (como la temperatura a la que se lleva), al mismo tiempo que se analiza si las 3 horas son suficientes para que se desarrolle por completo la transposición.



-
- Llevar a cabo 2 ó 3 experimentos (como máximo), de las reacciones reportadas para la obtención de la 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona y de la 2-hidroxi-4-octiloxibenzofenona, para comprobar los resultados obtenidos y mencionados en el artículo y en las patentes.
 - Si se desea, llevar a cabo alguna variación a las reacciones llevadas a cabo en las patentes, con el fin de analizar la flexibilidad de éstas.
 - Reunir todos los datos experimentales obtenidos, y comenzar con la escalación de los equipos para dar inicio al desarrollo de la ingeniería básica de la planta química, la que probablemente será del tipo por lotes o “batch”.



APÉNDICE 1
FIGURAS

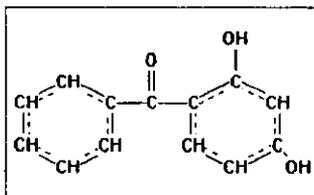


Figura 1. Estructura de la 2,4-dihidroxiacetofenona.

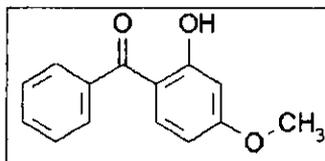


Figura 2. Estructura de la 2-hidroxi-4-metoxiacetofenona^[15].

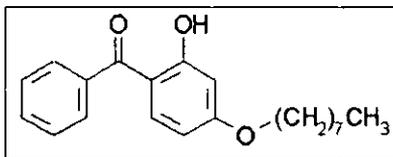


Figura 3. Estructura de la 2-hidroxi-4-octiloxiacetofenona^[15].



Figura 4. Función que desempeñan los estabilizadores de luz UV^[3].

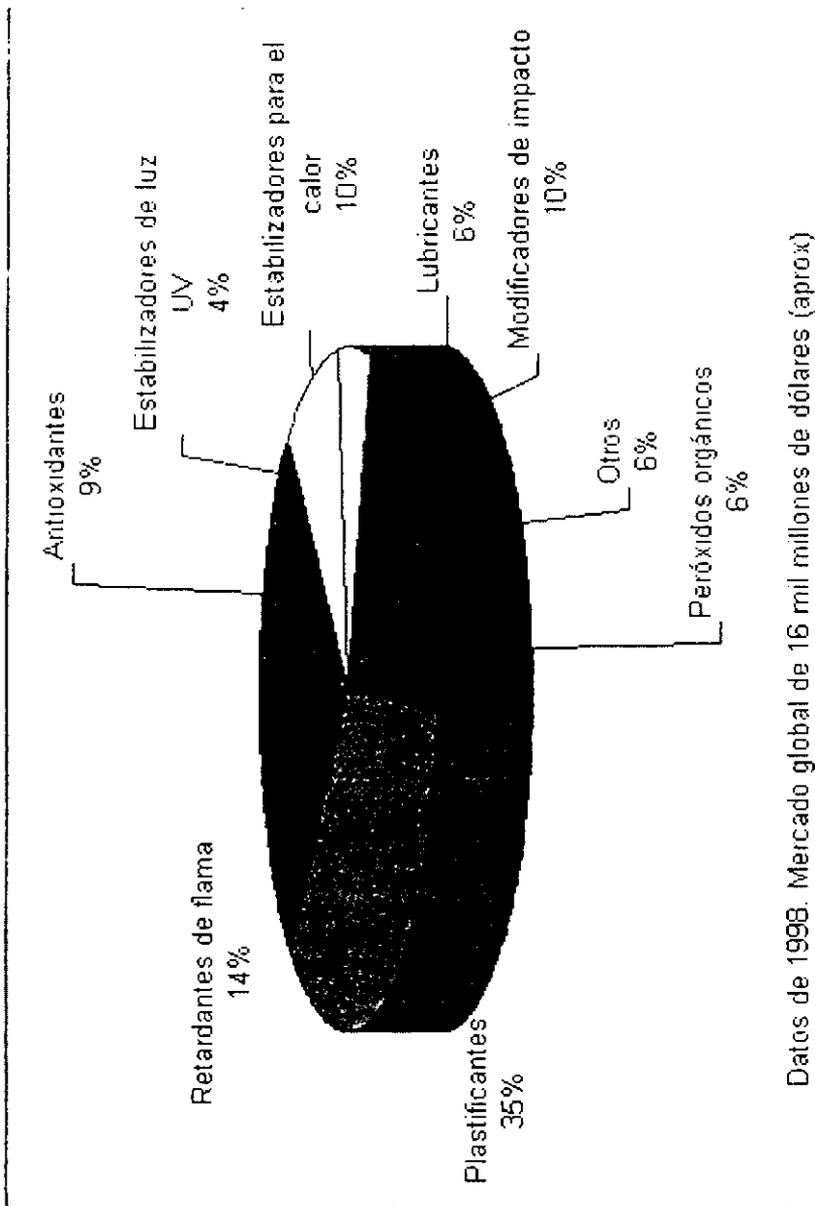


Figura 5. Porcentaje del mercado global para cada tipo de aditivo para plásticos

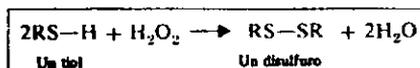


Figura 6. Labor que desempeñan los antioxidantes^[7].

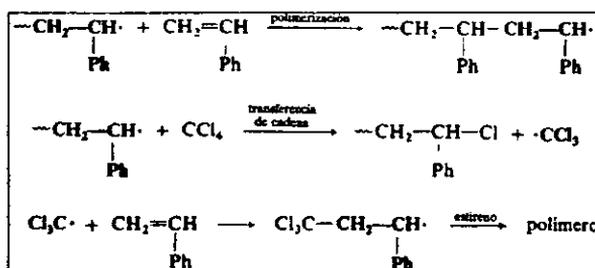


Figura 7. Labor que desempeñan los agentes de transferencia de cadena^[7].

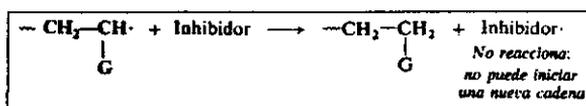


Figura 8. Labor que desempeñan los inhibidores^[7].

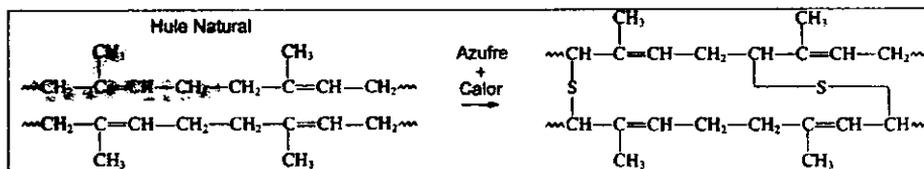


Figura 9. Reacción que se lleva a cabo durante la vulcanización^[20].

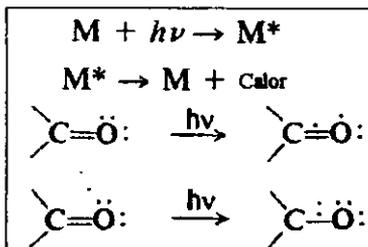


Figura 10. Daños que ocasiona la luz UV a nivel molecular^[20, 21]

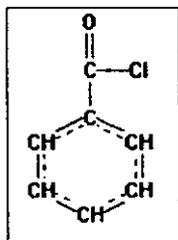


Figura 11. Estructura del cloruro de benzoilo.

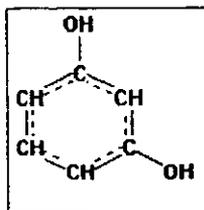


Figura 12. Estructura del resorcinol.

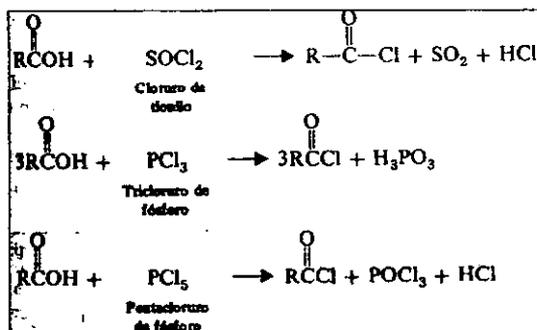


Figura 13. Reacciones tipo de preparación de los cloruros de ácido^[8].

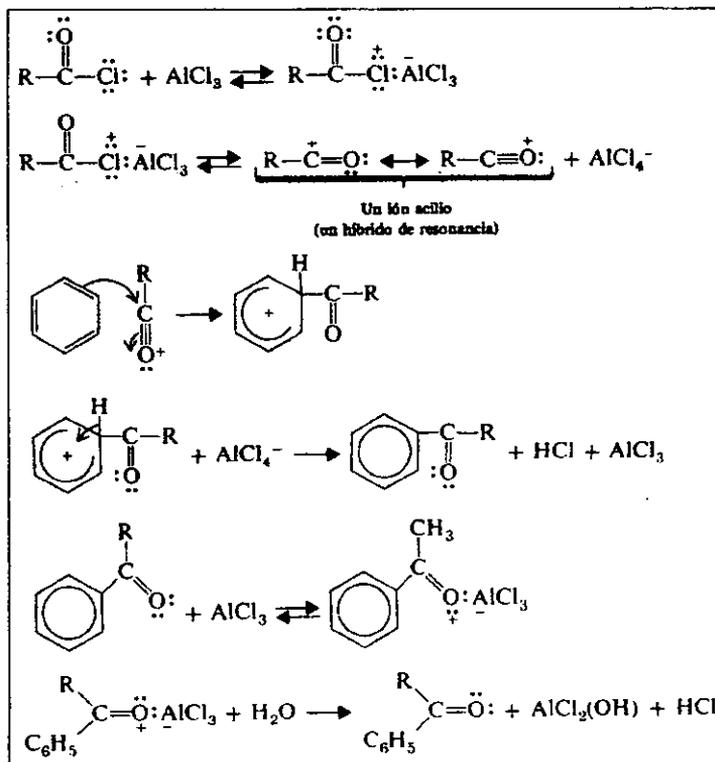


Figura 14. Mecanismo de reacción de la acilación de Friedel-Crafts^[8].

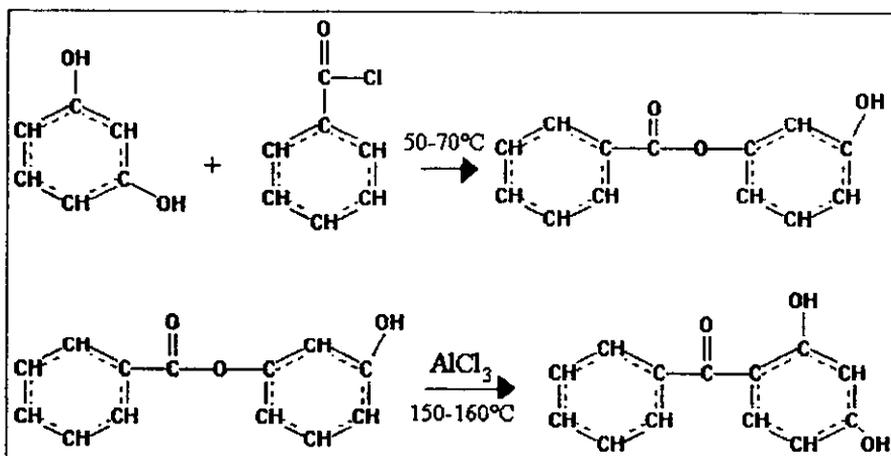


Figura 17. Reacción de obtención de la 2,4-dihidroxiacetofenona, usando la transposición de Fries.

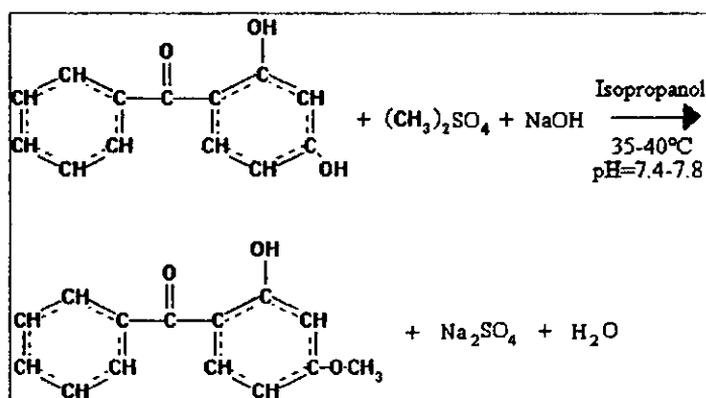


Figura 18. Reacción de obtención de la 2-hidroxi-4-metoxiacetofenona, usando sulfato de dimetilo.

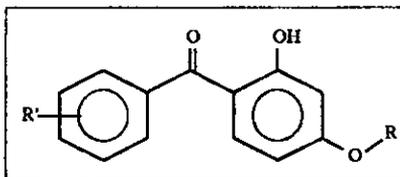


Figura 19. Fórmula general de las alquinoxibenzofenonas^[11].

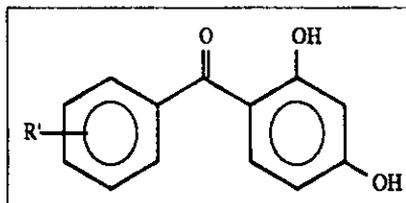


Figura 20. Fórmula general para las 2,4-dihidroxibenzofenonas^[11].

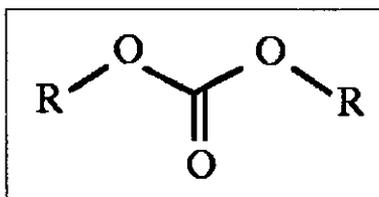


Figura 21. Fórmula general para los carbonatos de dialquilo^[11].

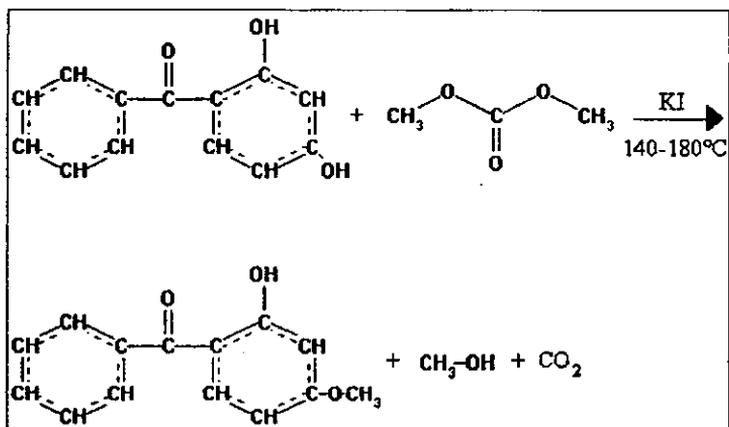


Figura 22. Reacción de obtención de la 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, usando carbonatos de dialquilo.

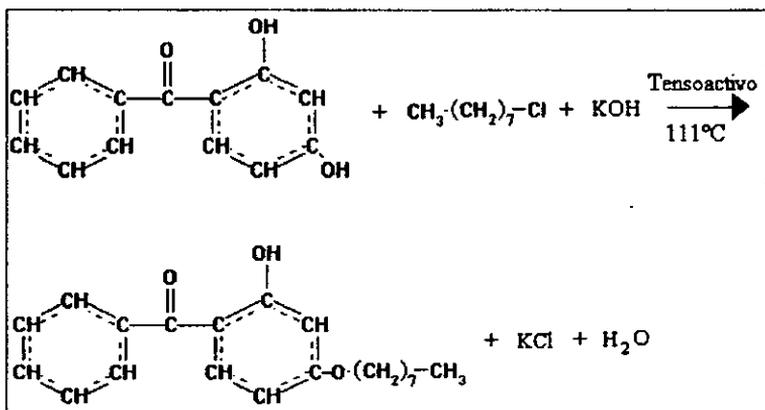


Figura 23. Reacción de obtención de la 2-hidroxi-4-octiloxibenzofenona, usando cloruros de alquilo.

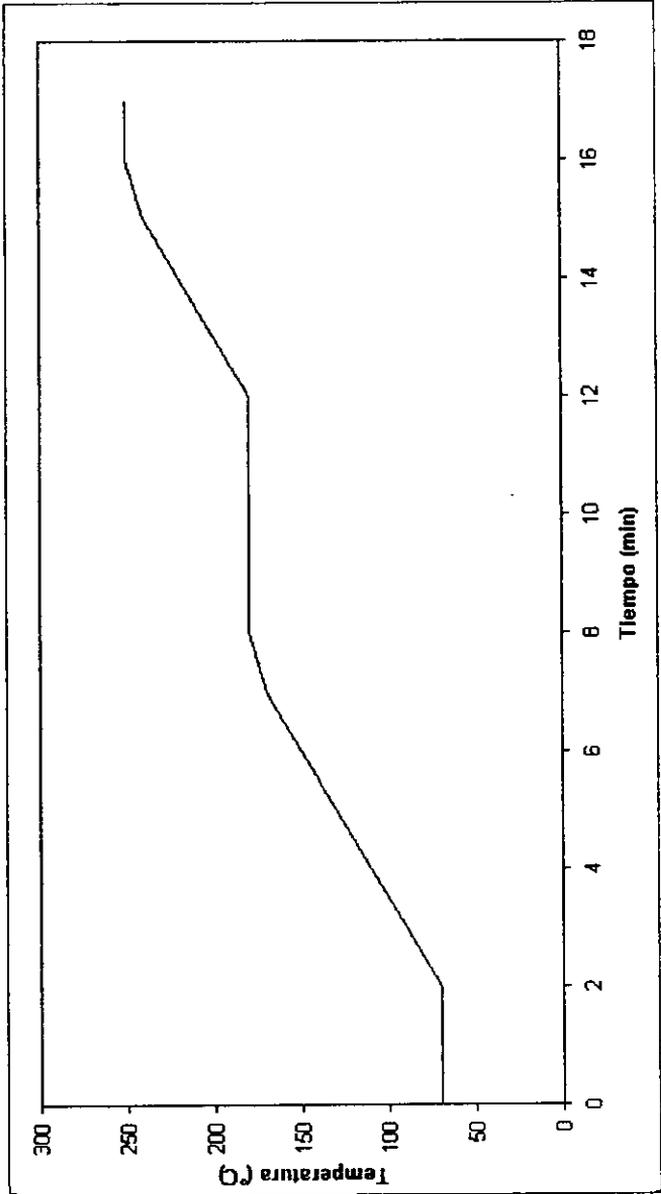


Figura 24. Rampa de calentamiento para el método en el cromatógrafo de gases.

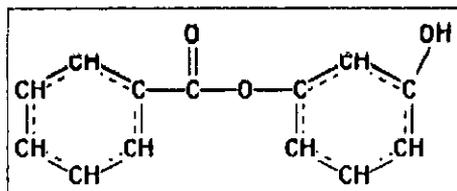


Figura 25. Estructura del benzoato de 3-hidroxifenilo.

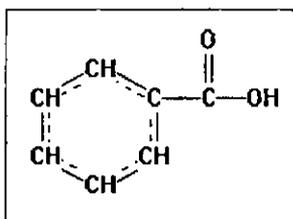


Figura 26. Estructura del ácido benzoico.

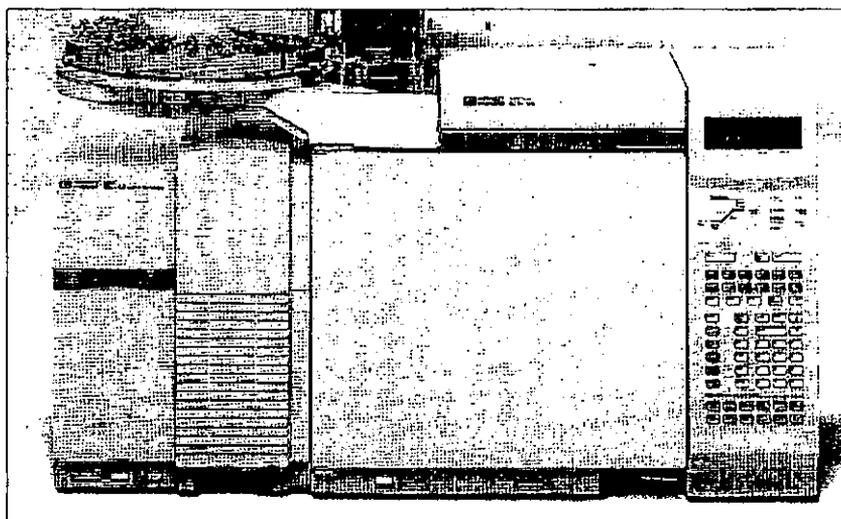


Figura 27. Cromatógrafo de gases acoplado a masas usado en el análisis de las muestras.

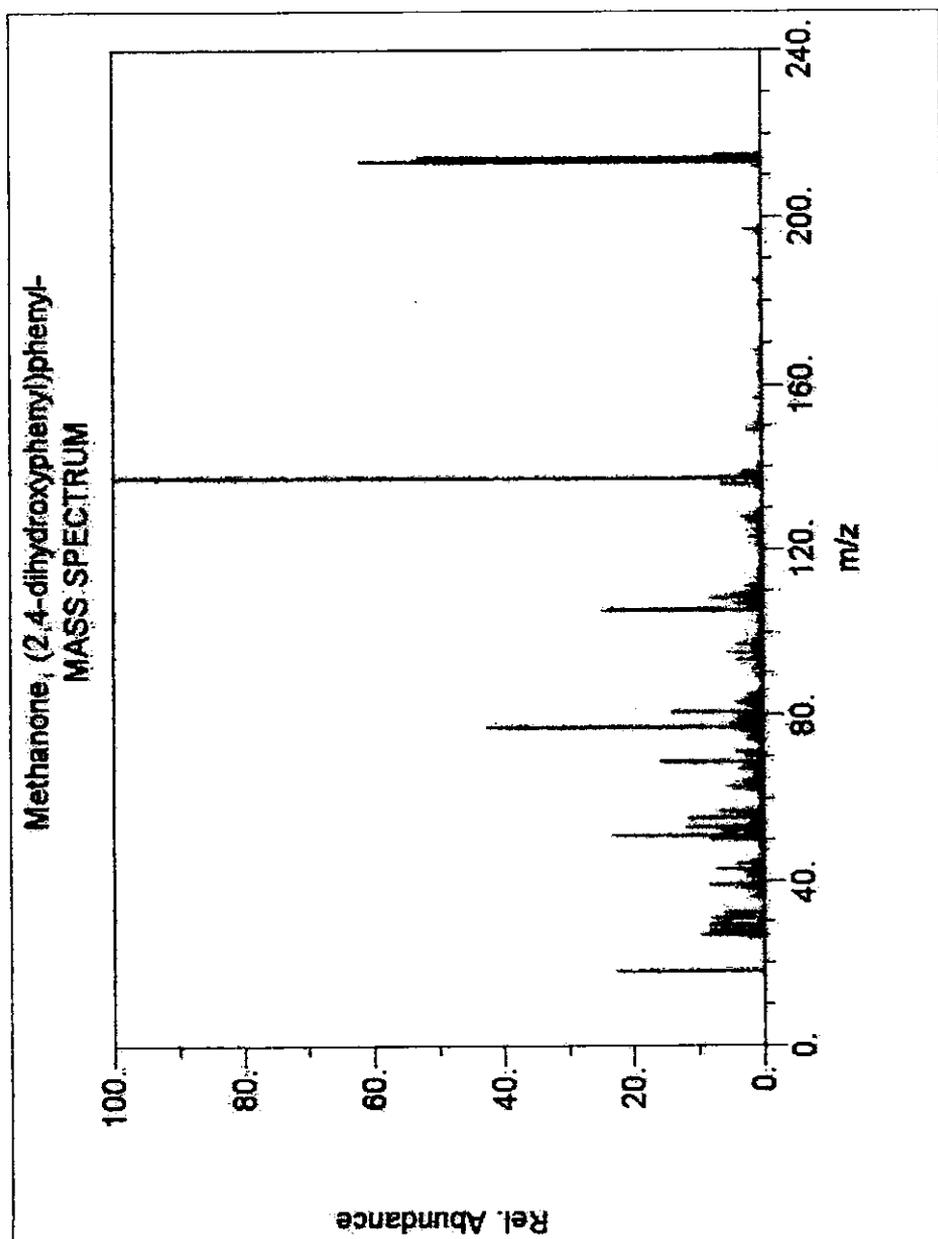


Figura 28. Espectro de masas de la 2,4-dihidroxibenzofenona^[6].

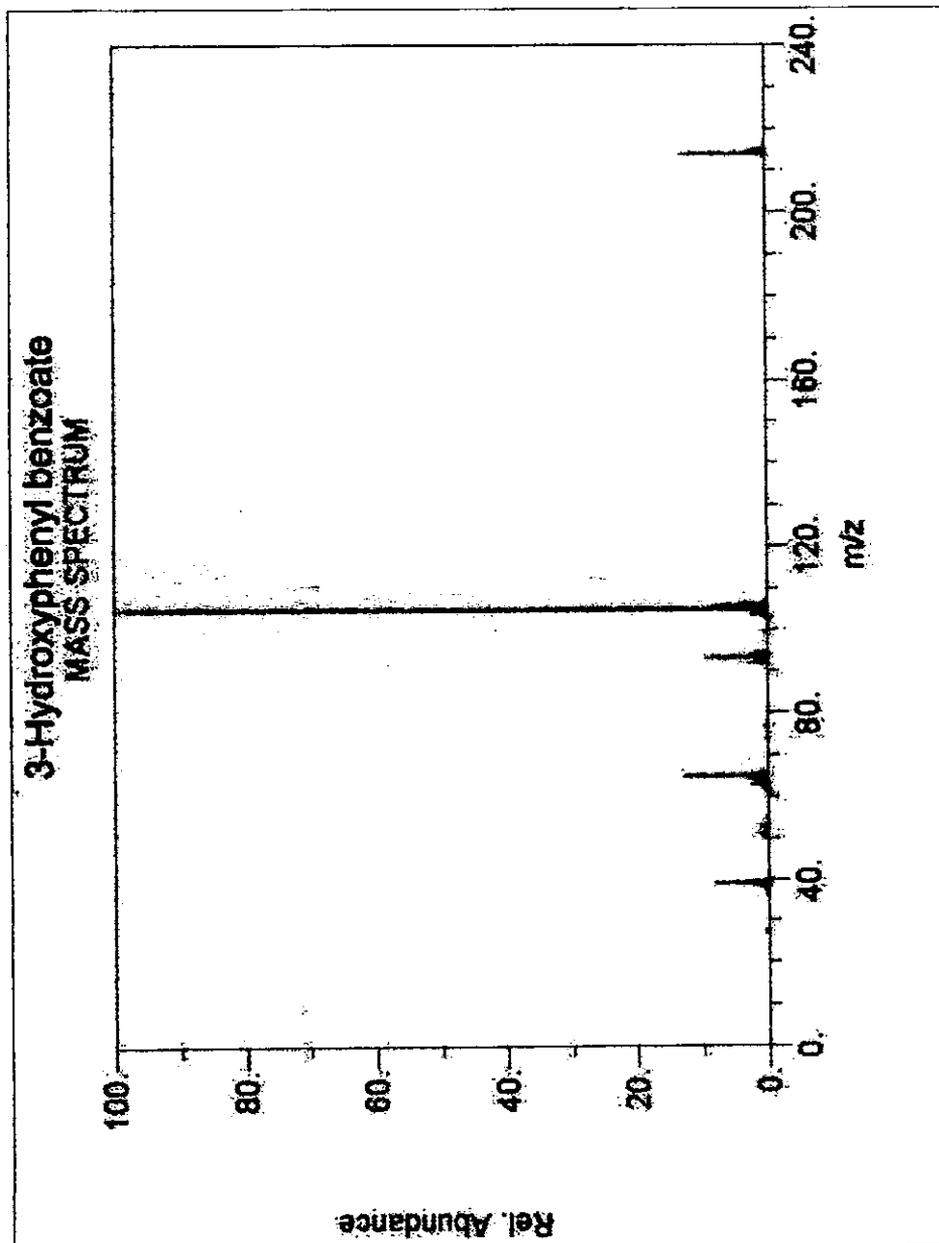


Figura 29. Espectro de masas del benzoato de 3-hidroxifenilo^[16].

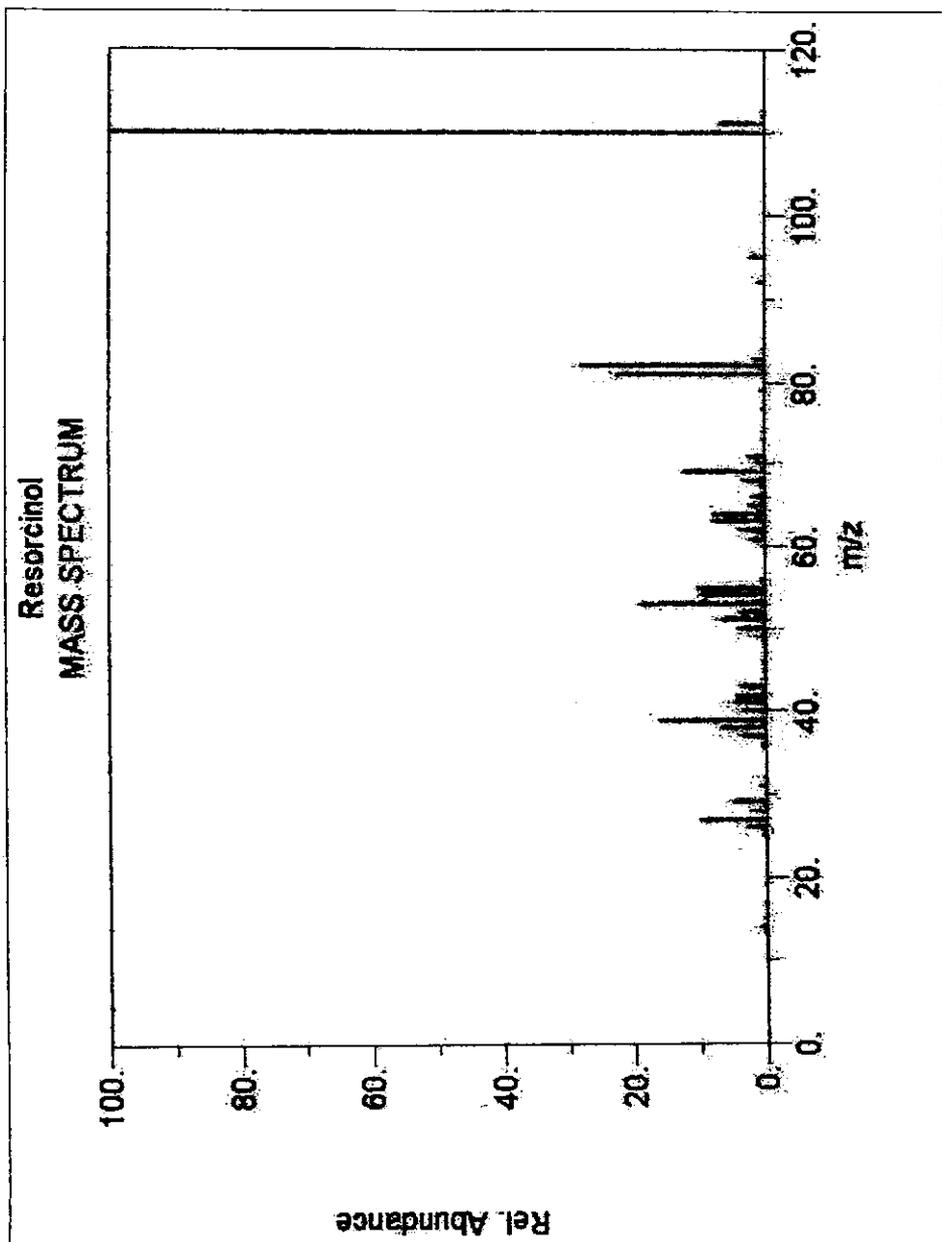


Figura 30. Espectro de masas del resorcinol^[9].

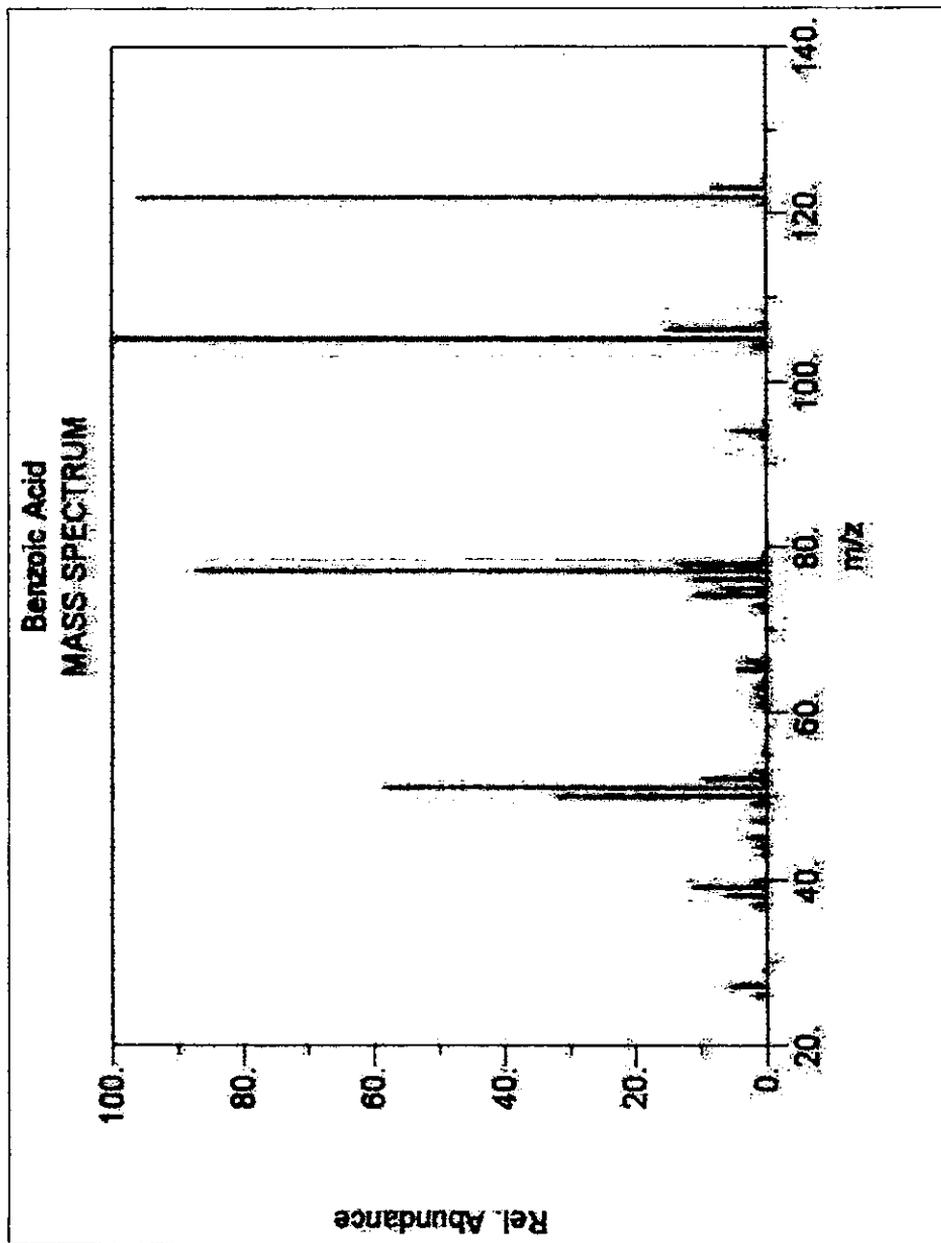


Figura 31. Espectro de masas del ácido benzoico^[6].

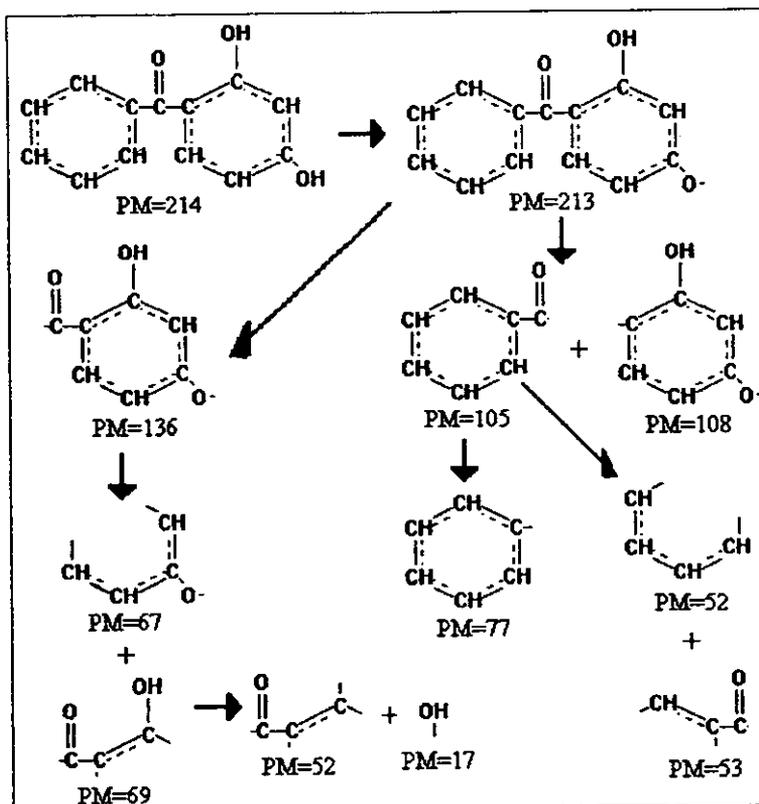


Figura 32. Fracturación que sufre la molécula de la 2,4-dihidroxibenzofenona en el espectrómetro de masas.

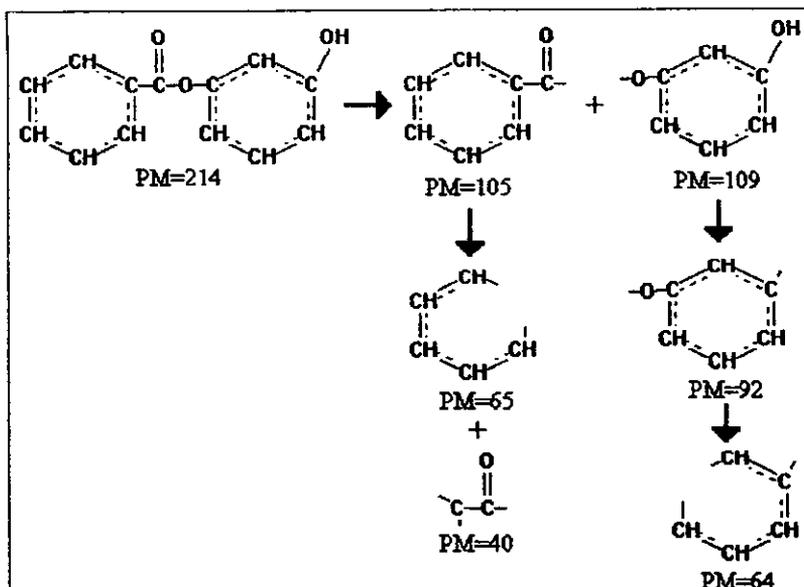


Figura 33. Fracturación que sufre la molécula del benzoato de 3-hidroxifenilo en el espectrómetro de masas.

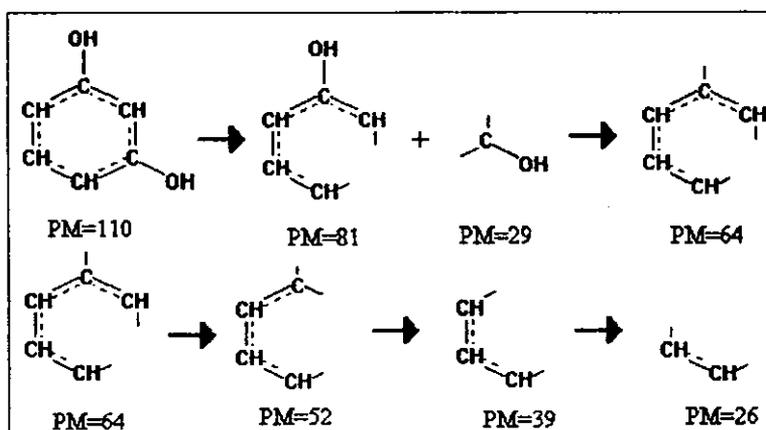


Figura 34. Fracturación que sufre la molécula del resorcinol en el espectrómetro de masas.

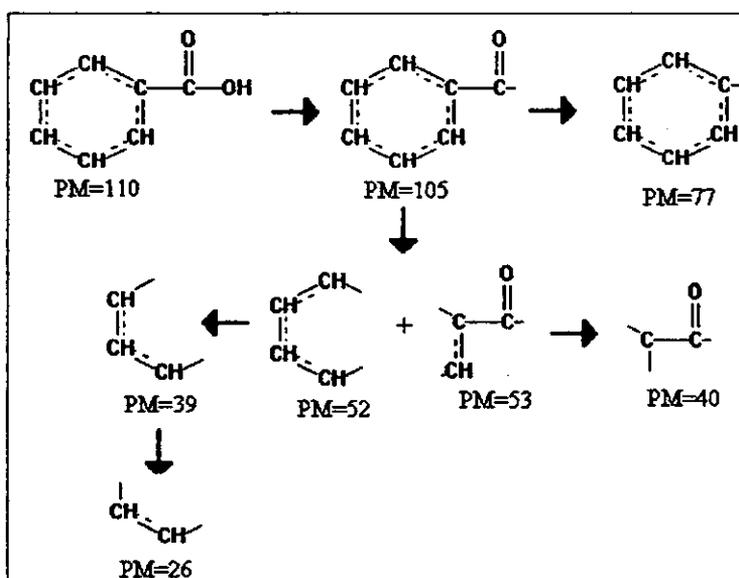


Figura 35. Fracturación que sufre la molécula del ácido benzoico en el espectrómetro de masas.

APÉNDICE 2

TABLAS

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**



Tabla 1. Cantidad de reactivos empleada en la obtención de la 2,4-dihidroxibenzofenona.

Número de Experimento	Gramos de Cloruro de Benzoilo	Gramos de Cloruro de Benzoilo	Gramos de Cloruro de Benzoilo	Proporción de Cloruro de Benzoilo
1	7.1 (0.064)	9.7 (0.069)	10.5 (0.078)	1.13:1
2	7.077 (0.064)	11.675 (0.083)	13.6 (0.101)	1.21:1
3	9.8 (0.089)	10.1 (0.082)*	12.3 (0.092)	1.12:1
4	9.1 (0.082)	9.4 (0.077)*	11.5 (0.086)	1.11:1
5	9.3 (0.084)	10.6 (0.075)	11.2 (0.084)	1.12:1
6	46.2 (0.42)	50.2 (0.411)*	60.5 (0.453)	1.10:1
7	16.6 (0.151)	20.2 (0.143)	21.5 (0.161)	1.12:1
8	17.1 (0.155)	20.5 (0.145)	21.9 (0.164)	1.13:1

* En estos experimentos se usó ácido benzoico en lugar de cloruro de benzoilo.
 ** La proporción debe ser al menos de 1.10:1.

Tabla 2. Calentamiento progresivo del horno del cromatógrafo de gases.*

Temperatura	Tiempo que se tarda en una temperatura o velocidad de calentamiento
70°C	2 minutos
70-180°C	20°C/minuto
180°C	5 minutos
180-250°C	20°C/minuto
250°C	1 minuto

* Este método se aplicó a una columna cromatográfica de 30 metros de largo, y cuyo empaque es de óxido de silicio.



Tabla 3. Propiedades de los reactivos y productos involucrados en la obtención de la 2,4-dihidroxibenzofenona.

	CB*	B3HF*	24DHB*	AB*	HCl
110.11	140.57	214.21	214.22	122.12	36.46
1.272	1.211	ND**	ND**	1.080	1.526 g/L
109-110	-1	133-135	144-145	122.4	-114.64
276	197.2	ND**	ND**	249	-85.05
110 partes en 100 de agua y etanol	Miscible con éter y benceno	Soluble en acetona	Muy soluble en éter, ácido acético y etanol	33 partes en 100 partes de éter y de acetona	72 gramos en 100 mL de agua
Irrita membranas mucosas	Irrita ojos y membranas mucosas. Reacciona violentamente con el agua	Ninguna	Compuesto deseado	Irrita poco los ojos y las membranas mucosas	Muy irritante para todo el cuerpo. Puede ocasionar graves quemaduras

* R = Resorcinol, CB = Cloruro de Benzoilo, B3HF = Benzoato de 3-HidroxiFenilo, 24DHB = 2,4-DiHidroxiBenzofenona, AB = Ácido Benzoico, HCl = ácido clorhidrico
 ** ND = No Disponible



Tabla 4. Cuadro sinóptico de las reacciones que se tratan en la tesis.

	24DHB*	24DHB*	24DHB*
Reacción directa entre el CB* y el R*, aumentando la temperatura	<ul style="list-style-type: none"> • Con CB* y R*, en presencia de cloruro de aluminio (Friedel)** • A partir del B3HF*, calentando con cloruro de aluminio (Fries)** 	<ul style="list-style-type: none"> • Con 24DHB*, sulfato de dimetilo en medio alcohólico y solución de sosa • Con 24DHB*, carbonato de dimetilo y solvente 	Con 24DHB*, cloruro o bromuro de n-octilo, tensoactivo, hidróxido de potasio y agua
CB* y R*	<ul style="list-style-type: none"> • CB*, R* y cloruro de aluminio • B3HF* y cloruro de aluminio 	<ul style="list-style-type: none"> • 24DHB*, sulfato de dimetilo y solución de sosa • 24DHB* y carbonato de dimetilo 	24DHB*, cloruro o bromuro de n-octilo e hidróxido de potasio
Reacción directa entre el CB* y el R*, aumentando la temperatura	Usando Fries**, ya que es más fácil de controlar y guiar hacia el producto deseado	Usando carbonato de dimetilo, debido a que el sulfato de dimetilo es cancerígeno	Reacción usando el bromuro de n-octilo, debido a que da un mejor rendimiento

* R = Resorcinol, CB = Cloruro de Benzoilo, B3HF = Benzoato de 3-HidroxiFenilo, 24DHB = 2,4-DiHidroxiBenzofenona
 ** Friedel = reacción de acilación de Friedel-Crafts, Fries = reacción de transposición de Fries



BIBLIOGRAFÍA



1. Riverdale Color.

147 Classon Avenue, Brooklyn, New York 11205.

Sitio en la red: <http://www.riverdalecolor.com/additive.htm>

2. DEAN, John A.

"Lange's Handbook of Chemistry".

Editorial McGraw-Hill.

14va. Edición.

Impreso en EE.UU.

Año: 1992.

3. West Coast Metric.

24002 Frampton Ave., Dept.W3, Harbor City, CA 90710-2154 USA.

Sitio en la red: <http://www.westcoastmetric.com/html/303uv.html>

4. National Institute of Water & Atmospheric Research.

New Zealand.

Sitio en la red: <http://katipo.niwa.cri.nz/lauder/uvinfo.htm>

5. *Chemical Engineering magazine.*

Volumen: 106.

Número: 3.

Año: 1999.

Página: 78.

6. Informática Cosmos, S.A. de C.V.

Calz. del Hueso 122-A1

14300 México, D.F. México

Sitio en la red: <http://www.cosmos.com.mx>



7. MORRISON, Robert; BOYD, Robert.

"Química Orgánica".

Editorial Addison-Wesley Iberoamericana.

Quinta edición.

Impreso en EE.UU.

Año: 1990.

8. SOLOMONS, T.W. Graham.

"Química Orgánica".

Editorial Limusa.

Quinta reimpresión.

Impreso en México.

Año: 1988.

9. MARCH, Jerry.

"Advanced Organic Chemistry".

Editorial John Wiley and Sons.

Cuarta edición.

Impreso en EE.UU.

Año: 1992.

10. BOBOLI, Edyta; KAMIONSKA, Julia.

"Synthesis of 2-hydroxi-4-methoxybenzophenone"

Inst. Przem. Org.

Warsaw, Poland.

1968.



11. Notari et al.

"Process for the Synthesis of 2-hydroxy-4-alkyloxy benzophenone".

Enichem S.p.A., Milán, Italia.

Patente de los EE.UU.

Número: 5,849,955.

Año: 1998.

12. Dalbey.

"Process for Preparing 2-hydroxy-4-alkoxybenzophenone".

Pennsylvania Industrial Chemical Corporation.

Patente de los EE.UU.

Número: 3,697,599.

Año: 1972.

13. BUDAVARI, Susan.

"The Merck Index".

Editorial Merck & Co., Inc.

11va. Edición.

Impreso en EE.UU.

Año: 1989.

14. "Process for preparing 2,5-dihydroxyacetophenone".

Practical Organic Synthesis.

Volumen: 2.

15. ChemFinder Web Site.

Dirección: <http://chemfinder.camsoft.com>

16. NIST Webbook Web Site.

Dirección: <http://webbook.nist.gov/>



17. VOGEL, Arthur Israel.

"Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry".

Editorial Addison-Wesley Pub. Co.

Quinta edición.

Impreso en EE.UU.

Año: 1989.

18. US Patent and Trademark Office Web Site.

Dirección: <http://www.uspto.gov>.

19. TANIMOTO, Shigeo; TOSHIMITSU, Akio.

"Synthesis of ultraviolet absorbers having 2-hydroxybenzophenone moiety as the functional group".

Bull. Inst. Chem. Res.

Kyoto University, Japan.

1992.

20. WILBRAHAM, Antony; STALEY, Dennis; SIMPSON, Candace; MATTA, Michael.

"Chemistry".

Addison-Wesley Publishing Company.

Tercera edición.

Impreso en EE.UU.

Año: 1993.

21. SKOOG, Douglas; WEST, Donald; HOLLER, James.

"Analytical Chemistry: An Introduction".

Saunders College Publishing.

Sexta edición.

Impreso en EE.UU.

Año: 1994.



22. STREITWIESER Jr., Andrew, HEATHCOCK, Clayton H.

"Química Orgánica".

Editorial McGraw-Hill.

Tercera Edición.

Impreso en México.

Año: 1993.

23. WINGROVE, Alan S.; CARET, Robert L.

"Química Orgánica".

Editorial Harla.

Impreso en México.

Año: 1984.