

## SÍNTESIS FOTO-ASISTIDA DEL 2-FENIL-1,3-DIOXOLANO

## PHOTO-ASSISTED SYNTHESIS OF 2-PHENYL-1,3-DIOXOLANE

O. R.-Berny, R. Gutiérrez, S. O. Flores, I. Córdova y M. A. Valenzuela\*

Laboratorio de Catálisis y Materiales, ESQIE – Instituto Politécnico Nacional. Zacatenco,  
07738, México, D. F.

Recibido 31 de Enero 2006; Aceptado 24 de Mayo 2006

**Resumen**

Se realizó la síntesis fotocatalítica del 2-fenil-1,3-dioxolano, a partir de benzaldehído y etilenglicol en ausencia de oxígeno, empleando óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) como catalizador y una fuente de irradiación de luz negra. De los resultados obtenidos mediante cromatografía de gases acoplada con espectrometría de masas, se encontró como producto mayoritario el 2-fenil-1,3-dioxolano (57% de selectividad) además de los productos de foto-oxidación del etilenglicol (36% de selectividad). La reacción de formación del dioxolano se catalizó por los sitios ácidos superficiales del  $\text{TiO}_2$ .

*Palabras clave:* reducción fotocatalítica, benzaldehído, etilenglicol, óxido de titanio, acetalización, 2-fenil-1,3-dioxolano.

**Abstract**

2-phenyl-1,3-dioxolane was synthesized from benzaldehyde and ethylene glycol using titanium dioxide as catalyst in an oxygen-free suspension and a black light irradiation source. From the whole results obtained by means of GC-MS, a 57% selectivity was to 2-phenyl-1,3-dioxolane and 36% was to by-products of ethylene glycol photo-oxidation. The reaction yielding dioxolane was catalyzed by the surface acid sites on  $\text{TiO}_2$ .

*Keywords:* photocatalytic reduction, benzaldehyde, ethylene glycol, titanium dioxide, acetalization, 2-phenyl-1,3-dioxolane.

**1. Introducción**

Los grupos carbonilo presentes en aldehídos y cetonas son los más reactivos y versátiles en la química orgánica. Con frecuencia la protección de este grupo mediante la formación de acetales, tanto lineales como cíclicos, es una etapa previa para la síntesis de otros compuestos orgánicos multifuncionales. Los acetales se representan por la fórmula general  $\text{R}^1\text{R}^2(\text{C})\text{OR}^3\text{OR}^4$ , en donde R puede ser hidrógeno o algún radical alifático, aromático o heterocíclico. En particular, los acetales cíclicos se preparan por la reacción entre aldehídos y dioles, siendo los 1,3-dioxolanos los compuestos más comunes. Los 1,3-dioxolanos tienen varias aplicaciones en la industria: se emplean como aditivos en formulaciones para la

composición multicolor (Chu y Riesenfeld, 1981) y en la química fina como precursores de éteres alquilados del etilenglicol (Sulzbacher y col., 1948), de organometálicos con litio (Gil y col., 1993) y de diarilmetanoles quirales (Nury, 2001). La síntesis de acetales cíclicos inició con el estudio de Lochert en 1889 (Lochert, 1889), quien determinó la influencia de la temperatura y los catalizadores sobre el rendimiento. Desde de entonces, se realizaron otros estudios dirigidos a incrementar la rapidez de la reacción. Actualmente, la síntesis de acetales cíclicos consiste en la condensación de compuestos carbonílicos y de dioles, como el etilenglicol; usando un catalizador ácido. El agua, producto de la reacción, se elimina azeotrópicamente mediante el reflujo de un

\* Autor para la correspondencia: E-mail: mavalenz@ipn.mx  
Tel. y Fax: 57296000+55293

disolvente inmiscible con el agua (Meskens, 1981).

También es común catalizar la reacción con el ácido *p*-toluensulfónico (Sulzbacher y col., 1948) o el *p*-toluensulfonato de piridinio cuando los compuestos carbonílicos son sensibles al medio ácido (Sterzacky, 1979). Debido a que dichos materiales son difíciles de manejar por su higroscopicidad, se han desarrollado catalizadores de sales de piridinio (ácidos de Lewis) mucho más estables químicamente frente al aire, al agua y los disolventes orgánicos (Lee y col., 1996).

La fotocatalisis heterogénea es una disciplina que incluye una gran variedad de reacciones: oxidación parcial y total, reducción, isomerización, deshidrogenación, degradación de contaminantes orgánicos en aire, suelo y agua, recuperación de metales, acción bactericida, autolimpieza, etc. (Mills y Le Hunte, 1997). Cuando un semiconductor se ilumina con fotones que tienen una energía mayor que la de la banda prohibida del semiconductor, genera el par hueco ( $h^+$ ) y electrón ( $e^-$ ), estos portadores de carga, además de las condiciones de operación, son el punto de partida del ciclo fotocatalítico (Herrmann, 2005). Las reacciones más estudiadas mediante fotocatalisis son las de mineralización de compuestos orgánicos tóxicos, ya que son las más favorecidas tanto desde el punto de vista termodinámico como cinético (Mills y Le Hunte, 1997; Herrmann, 2005).

La fotorreducción de un compuesto orgánico es el resultado de la migración de electrones de la banda de conducción (BC) del semiconductor a la superficie del mismo, seguido por su transferencia hacia el compuesto orgánico. Las fotorreducciones se realizan en ausencia de oxígeno, debido a que la mayoría de compuestos orgánicos, no compiten cinéticamente con el oxígeno en su afán por absorber electrones (Kaneko y Okura, 2002).

En este trabajo, se estudió la reducción fotocatalítica del benzaldehído

sensibilizando la mezcla de benzaldehído y etilenglicol con  $TiO_2$  en atmósfera inerte, irradiada con un bulbo fluorescente de luz negra. La reacción colateral que se llevó a cabo fue la síntesis en una sola etapa del 2-fenil-1,3-dioxolano y fue a la que se enfocó la investigación reportada.

## 2. Experimental

Se preparó una suspensión con concentración de 1 mg/ml de  $TiO_2$  (Aldrich, +99%) en etilenglicol (Aldrich, QP) y se dispersó en un baño de ultrasonido (25 kHz) durante 15 min. Posteriormente, se colocaron 2ml de la suspensión en un vial de vidrio pirex, y se agregaron 106 mg de benzaldehído (Baker, +99.5%); el vial se selló con un septum de hule butilo y se purgó con argón (Infra, grado cromatográfico) para eliminar el oxígeno. Finalmente, se irradió con luz negra ( $\lambda < 380\text{nm}$ ) (Lámpara Technolite, Hel 24W/BLB) durante 24 h con agitación constante. La radiación incidente fue de  $20 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  (medida con un radiómetro portátil).

Se efectuaron varias pruebas en blanco: 1) Benzaldehído + Etilenglicol + Luz, 2) Benzaldehído + Etilenglicol +  $TiO_2$ , y 3) Benzaldehído + Etilenglicol +  $TiO_2$  + Luz.

Al término de la irradiación, se eliminaron las partículas de  $TiO_2$  de la muestra filtrándola con una membrana de nylon ( $0.45 \mu\text{m}$ ). Ésta se analizó en un equipo de cromatografía de gases acoplado con un espectrómetro de masas (Perkin-Elmer Autosystem XL-TurboMass) usando una columna SPB-225 ( $130^\circ \text{C}$ , 2 min;  $230^\circ \text{C}$ , 5 min;  $17^\circ \text{C}/\text{min}$ ) y un potencial de ionización de 70 eV. Para conocer los cambios ocurridos en el semiconductor, al final de la reacción se recuperó el óxido de titanio y se analizó mediante espectroscopia infrarroja (FTIR, Nicolet Nexus 470).

### 3. Resultados y discusión

Al término de 24 horas de reacción no se observaron cambios aparentes en la coloración de la fase líquida ni en el óxido de titanio. Únicamente se detectaron productos de reacción en el sistema 3) benzaldehído+etilenglicol+TiO<sub>2</sub>+luz, esto demuestra que no hay reacción espontánea entre el benzaldehído y el etilenglicol. La Fig. 1, muestra el cromatograma correspondiente al análisis después de la irradiación. Cada compuesto se identificó a partir de su patrón de masas. En la Tabla 1 se enumeran los compuestos identificados según su tiempo de retención.

El pico localizado entre 2.55 min y 3.50 min agrupa una serie de compuestos derivados de la foto-oxidación del etilenglicol (glicolaldehído y glioxal). Estos

productos se forman por la reacción con los huecos (h<sup>+</sup>) fotogenerados en la banda de valencia del TiO<sub>2</sub>, de acuerdo al esquema mostrado en la Fig. 2.

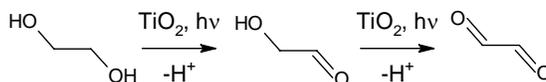


Fig. 2. Ruta propuesta para la oxidación fotocatalítica del etilenglicol.

Como se reportó previamente (Flores y col., 2004), la reducción fotocatalítica del benzaldehído en una suspensión de etanol y TiO<sub>2</sub>, el alcohol bencílico proviene de la reducción del benzaldehído mediante la transferencia de 6 electrones, fotogenerados en la banda de valencia del semiconductor.

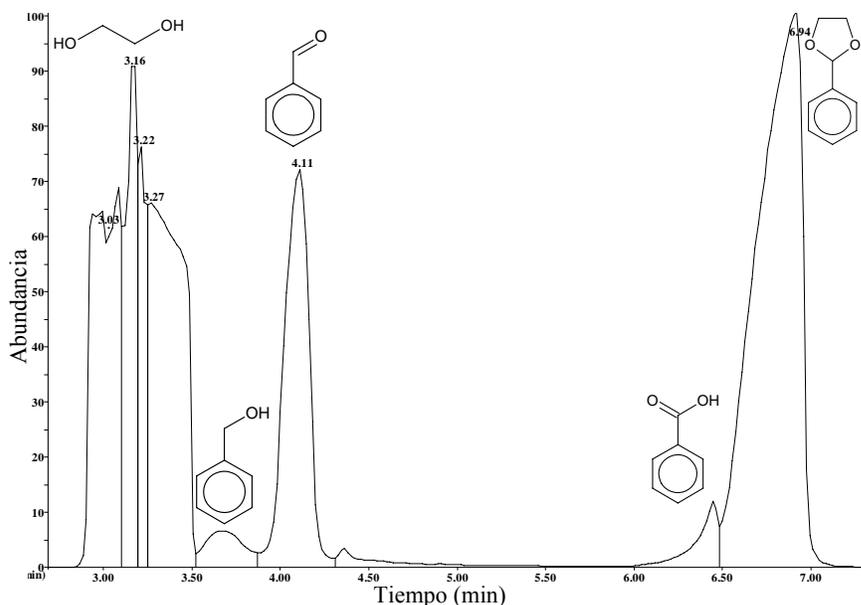


Fig. 1. Cromatograma de los compuestos obtenidos después de 24 h de irradiación

Tabla 1. Resultados del análisis de CG-EM después de 24 horas de irradiación

Tiempo de retención (min)	Compuesto	Fragmentos Principales (m/z)
3.16	Etilenglicol	31, 33, 62
3.66	Alcohol bencílico	51, 77, 79, 107, 108
4.11	Benzaldehído	51, 77, 105, 106
6.46	Ácido benzóico	51, 77, 105, 122
6.94	2-fenil-1,3-dioxolano	73, 91, 105, 149, 150

Además, para que se cierre el ciclo fotocatalítico, los huecos fotogenerados en el TiO<sub>2</sub> oxidan directamente el benzaldehído hasta ácido benzóico (Larson y Falconer, 1997).

Ordinariamente, el 2-fenil-1,3-dioxolano se sintetiza por condensación del etilenglicol y del benzaldehído. De acuerdo con otros autores (Sulzbacher y col., 1948; Sterzecky, 1979; Lee y col., 1996) esta reacción ocurre con rendimientos significativos solamente en con un catalizador ácido y en reflujo con disolventes aromáticos, i. e., benceno o tolueno. De los experimentos testigo dirigidos a discriminar la importancia de los efectos de la irradiación y de las condiciones de reacción del sistema; se concluye que el 2-fenil-1,3-dioxolano no se produce de manera espontánea en ausencia de irradiación. Teniendo el antecedente de que las reacciones de condensación para la formación de dioxolanos se promueven por catalizadores del tipo ácido, por lo tanto la aparición del dioxolano debe ocurrir mediante la formación de los sitios catalíticos durante la irradiación. Dado que la formación del dioxolano demanda sitios catalíticos de tipo ácido, se investigó sobre su origen durante la irradiación, mediante la técnica de FTIR.

Previamente a la irradiación, el TiO<sub>2</sub> no presentó las bandas características de los sitios ácidos del tipo Brønsted, Fig. 3a. Estos sitios, como es bien conocido (Kaise y col., 1994), se presentan en el óxido de titanio como grupos Ti-OH (grupos titanol). Después de 24 h de irradiación, el espectro correspondiente al catalizador gastado, Fig. 3b; muestra bandas en la región de 3330 a 3800 cm<sup>-1</sup>, asignadas a la vibración de estiramiento de los grupos titanol (Luo y Falconer, 1999; Raskó y Kiss, 2005).

De acuerdo con Kaise (Kaise y col., 1994), la oxidación de los alcoholes ocurre cuando un hueco de la banda de valencia sustrae un electrón del carbono α del alcohol; resultando la liberación de un protón de acuerdo a las reacciones (1) a (3):

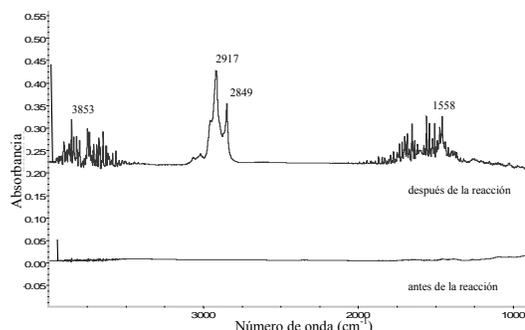
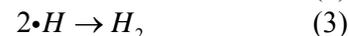
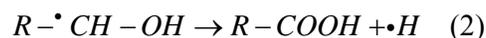
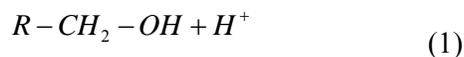


Fig. 3. Espectros de FTIR del óxido de titanio antes y después de la reacción

Este protón es retenido por los átomos de oxígeno de la superficie del TiO<sub>2</sub> forma un grupo titanol con carácter ácido (Suda y col., 1987). La adsorción del etilenglicol sobre el TiO<sub>2</sub> en ausencia de irradiación, por si misma, no conduce a la formación de estos grupos sobre la superficie. Esto confirma que los sitios ácidos se forman por la foto-oxidación del glicol sobre el TiO<sub>2</sub> y la formación del dioxolano ocurre según la trayectoria catalítica propuesta en la Fig. 4.

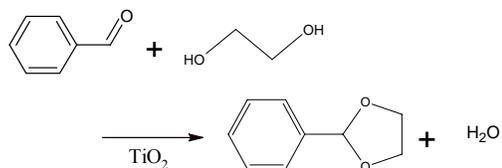


Fig. 4. Esquema de reacción propuesto para la formación del dioxolano.

La conversión del benzaldehído, después de 24 h de irradiación fue del 57%, por otro lado, la selectividad hacia el dioxolano fue del 57%, mientras que para los productos de foto-oxidación del etilenglicol fue del 36%. Sorpresivamente, la selectividad hacia el alcohol bencílico (el principal producto esperado de la reducción fotocatalítica del benzaldehído) fue de 4%, lo cual podría ser indicativo de que los protones donados por el etilenglicol se utilizan mayoritariamente en la formación

de sitios ácidos sobre la superficie del TiO<sub>2</sub> que en la formación del alcohol bencílico, por tal motivo, la mayor selectividad fue hacia el dioxolano. Finalmente, cabe destacar que una mínima parte del benzaldehído reaccionó con los huecos de la banda de valencia obteniéndose ácido benzóico (selectividad del 3%).

### Conclusiones

Se sintetizó el 2-fenil-1,3-dioxolano (57 % de selectividad) mediante la reacción entre benzaldehído y etilenglicol, en presencia de TiO<sub>2</sub> y luz negra, a temperatura ambiente y presión atmosférica, en un medio de reacción libre de oxígeno.

El dioxolano se forma por la reacción superficial entre benzaldehído y etilenglicol adsorbidos, en presencia de sitios ácidos formados durante la irradiación del TiO<sub>2</sub>. Los subproductos, alcohol bencílico y ácido benzóico se obtuvieron mediante fotorreducción y fotooxidación del benzaldehído, respectivamente. La fotooxidación del etilenglicol produjo glicolaldehído y glioxal (36% de selectividad) como productos principales, sin embargo, no se descarta la formación de ácido glioxálico y ácido oxálico utilizando el agua obtenida como subproducto de la reacción de formación del dioxolano.

### Agradecimientos

Este trabajo se financió mediante los recursos otorgados por los proyectos CONACYT 44118 y CGPI-20050695. Además, Omar Rios Berný agradece al GAID-ESIQIE la beca otorgada para la realización de la tesis "Reducción fotocatalítica del benzaldehído".

### Referencias

Chu, V.F.H y Riesenfeld, J. (1981). Process for preparing multicolor toned images on a single photosensitive layer. US Patent 4,292,394.

- Flores, S. O., Valenzuela, M. A., Córdova, I., Rios, O. y Gutierrez, R. (2004). Photocatalytic Reduction of Benzaldehyde on TiO<sub>2</sub>: Effect of Solvent. *Proceedings of the 9th International Conference on TiO<sub>2</sub> Photocatalysis*, San Diego EU.
- Gil, J.F., Ramón, D.J. y Yus, M. (1993). Reductive opening of 2-phenyl-1,3-dioxolanes by a naphthalene-catalysed lithiation: synthetic applications. *Tetrahedron* 49, 9535-9546.
- Herrmann, J.-M. (2005). Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications. *Topics in Catalysis* 34, 49-65.
- Kaise, M., Nagai, H., Tokuhashi, K. y Kondo, S. (1994). Electron Spin Resonance Studies of Photocatalytic Interface Reactions of Suspended M/TiO<sub>2</sub> (M = Pt, Pd, Ir, Rh, Os, or Ru) with Alcohol and Acetic Acid in Aqueous Media. *Langmuir* 10, 1345-1347.
- Kaneko, M. y Okura, I. (2002), *Photocatalysis: Science and Technology*, Springer-Verlag, Berlin.
- Larson, A. y Falconer, J.L. (1997). Initial reaction steps in photocatalytic oxidation of aromatics. *Catalysis Letters* 44, 57-65.
- Lee, S., Jung, H. y Lee, K.W. (1996). 1-(p-Substituted)benzyl-1,1-dimethyl-2-(p-substituted)benzoyl Hydrazinium Hexafluoroantimonates as Useful Catalysts for the Acetalization of Carbonyl Compounds with Diols. *Bulletin of the Korean Chemical Society* 17, 362-365.
- Luo, S. y Falconer, J.L. (1999). Aldol condensation of acetaldehyde to form high molecular weight compounds on TiO<sub>2</sub>. *Catalysis Letters* 57, 89-93.
- Lochert, M.H. (1889). Étude sur les acetals des glycols. *Annales de Chimie et de Physique* 16, 26.
- Meskens, F.A. (1981). Methods for the Preparation of Acetals from Alcohols or Oxiranes and Carbonyl Compounds. *Synthesis* 7, 501-522.

- Mills, A. y Le Hunte S. (1997). An overview of semiconductor photocatalysis. *Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 108, 1-35.
- Nury, P. (2001). *Substitutions nucléophiles énantiosélectives sur des aziridines méso et des acétals prochiraux*. Tesis doctoral. Université de Genève, Suiza.
- Raskó, J. y Kiss, J. (2005). Adsorption and surface reactions of acetaldehyde in TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Applied Catalysis A: General* 287, 252-260.
- Suda, Y., Morimoto, T. y Nagao, M. (1987). Adsorption of alcohols on titanium dioxide (rutile) surface. *Langmuir* 3, 99-104.
- Sulzbacher, M., Bergmann, E. y Pariser E.R. (1948). The Preparation of Some Cyclic Acetals. *Journal of The American Chemical Society* 70, 2827-2828.
- Sterzecky, R. (1979). Pyridinium Tosylate, A Mild Catalyst for Formation and Cleavage of Dioxolane-Type Acetals. *Synthesis* 9, 724-725.