

Estudio teórico de la reactividad de las fenoles y los aldehídos: prospección de los sintanes libres de formaldehído

Yanan Wang, Wenhua Zhang*, Shangzhi Pu, Xuepin Liao, Bi Shi*

National Engineering Laboratory for Clean Technology of Leather Manufacture, Sichuan University, Chengdu, P. R. China, Phone: 86-28-85400356, Fax: 86-28-85400356, e-mail: zhangwh@scu.edu.cn, sibtannin@vip.163.com

Abstract

Los sintanes fenólicos fabricados a partir de compuestos aromáticos y de formaldehído se han utilizado en el proceso de curtido del cuero durante casi un siglo. Hoy en día, el formaldehído es considerado como un probable carcinógeno humano y su aplicación en la industria del cuero está muy restringida. Por lo tanto, el desarrollo de sintanes fenólicos libres de formaldehído es necesario para la producción de cuero ecológico. En este estudio, las reacciones de condensación entre fenoles (fenol, bisfenol A y 4,4'-sulfonildifenol) y aldehídos (formaldehído y glioxal) fueron investigados a través de la química computacional. El B3LYP funcional con 6-31G (d) conjunto de base fue empleado para obtener las propiedades geométricas, electrónicas y de vibración de todos los reactivos y productos intermedios que intervienen en las reacciones. Los resultados indican que el átomo de *o*-carbono del grupo hidroxilo fenólico es el centro nucleofílico que es susceptible a reaccionar con el aldehído para formar condensado. La condensación del fenol-glioxal de la metilolación del fenol para la formación del dímero no puede desacelerarse considerando la disminución de la brecha de energía HOMO-LUMO, que está en oposición a la reacción del fenol-formaldehído. Como resultado, el glioxal exhibe una reactividad relativamente alta en la interacción con fenoles en comparación con el formaldehído.

1. Introducción

El formaldehído exhibe gran reactividad en la reticulación de moléculas para formar una estructura polimérica. En la industria del cuero, el formaldehído, así como diversos productos basados en éste, son ampliamente utilizados en los procesos de curtido, recurtido y acabado¹. Sin embargo, el formaldehído ha sido clasificado como un producto químico restringido en los últimos años debido a su probable carácter carcinogénico. Por otra parte,

la demanda de los clientes de cuero ecológico y tapicería va en aumento, lo que impone la restricción en el uso de productos químicos que contienen formaldehído. Aunque puede ser sustituido con éxito por otros productos químicos de curtido y acabado, es difícil eliminar el formaldehído en la producción de taninos sintéticos, tanto por razones técnicas como de los costes. Por lo tanto, la búsqueda de un agente de reticulación alternativo no sólo es una necesidad para la seguridad del medio ambiente, sino un serio desafío para los químicos del cuero.

El glioxal es un dialdehído no volátil de baja toxicidad (LD50 rata > 2960 mg / kg; DL50 ratón > 1280 mg / kg) ³ en comparación con formaldehído (LD50 rata > 100 mg / kg; DL50 ratón > 42 mg / kg) ⁴. Se describe que el glioxal se podría utilizar como un agente de reticulación eficaz en la reacción de condensación. Pizzi A et al prepararon adhesivos con lignina de la madera y taninos utilizando glyoxal.⁵⁻⁷ Ramirez CE et al sintetizó una resina fenol-glioxal para composites.⁸ Estas investigaciones indican que los grupos carbonilo adyacentes podrían proporcionar una alta reactividad para el glioxal. Por este motivo es muy interesante estudiar la posibilidad de que glioxal sea un sustituto adecuado para el formaldehído para preparar sintanes utilizados en el procesado del cuero. En este punto de vista, se necesita más investigación para obtener los detalles de condensación entre los compuestos fenólicos y el glioxal.

De hecho, la reactividad del aldehído se puede trazar a través de su estructura, hecho que puede entenderse mejor a través de la mecánica cuántica. La química computacional también se considera como un enfoque indispensable para explorar el mecanismo de las reacciones.⁹ En este estudio, la condensación entre los compuestos fenólicos y el glioxal se modeló a través de cálculos químicos cuánticos, y la reacción que implica

al formaldehído también se calculó para su comparación.

2. Métodos

El fenol, el bisfenol (BPA) y el 4, 4'-sulfonildifenol (SDP) se utilizan comúnmente como materias primas en la producción de sintanes fenólicos. En este estudio, éstos se utilizan como los reactivos que intervienen en la condensación de fenol-aldehído. El formaldehído y el glioxal fueron elegidos como modelo de aldehído para enlazar compuestos fenólicos. Las estructuras de estos compuestos se muestran en la Figura 1.

La condensación entre el compuesto fenólico y el aldehído se basa en el mecanismo general aceptado para la síntesis de la resina novolaca. Como sabemos, la novolaca se produce usando fenol en exceso y un catalizador ácido para formar un polímero lineal. Para simplificar el cálculo, se investigaron solamente los dos primeros pasos de condensación, es decir, la metilolación de compuesto fenólico y la formación del dímero. Como ejemplo, el mecanismo de condensación entre el fenol y el formaldehído en condiciones ácidas se muestra en la Figura 2. En primer lugar, el formaldehído protonado actúa como un electrófilo y sustituye por un átomo de hidrógeno en el anillo de benceno en condiciones ácidas. A continuación, el fenol metilolado (intermedio) une otro fenol para formar un dímero.¹⁰ Los mecanismos que involucran otros reactivos siguen todos este modelo.

Se utilizó el método (DFT) de la teoría funcional de densidad con el híbrido B3LYP funcional para el cálculo, y la base de Gauss 6-31G (d) fue establecida. Todos los cálculos se realizaron con el programa Gaussian 03. Se obtuvieron las estructuras optimizadas y las propiedades armónicas vibracionales de todos los compuestos involucrados en la condensación, así como las cargas atómicas de los átomos típicos y de la diferencia de energía HOMO-LUMO.

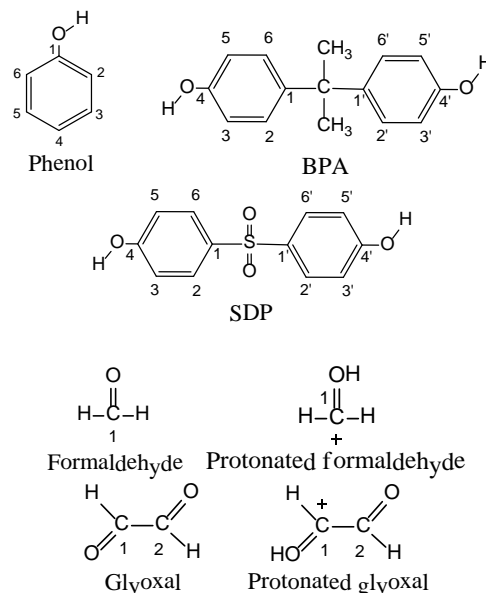


Figura 1. Estructuras de los reactivos

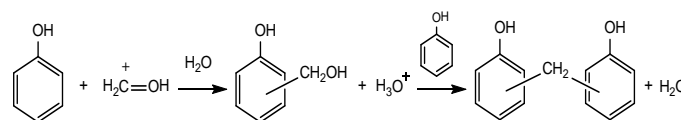


Figura 2. Condensación del fenol con el formaldehído en condiciones ácidas

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Cargas atómicas de los reactivos

En general los ataques nucleófilos en los sitios moleculares con cargas positivas y ataques electrófilos en los sitios con cargas negativas. Por lo tanto, las cargas atómicas pueden proporcionar un breve resumen de la función de la molécula y predecir la reacción en el lugar probable.

Las cargas calculadas en átomos típicos de fenoles y aldehídos se muestran en la Tabla 1. Se determina que los átomos de carbono en las posiciones orto del grupo hidroxilo fenólico (C2 en fenol, C3 y C5' en BPA, C3 y C5' en SDP) poseen más cargas negativas que otros en el anillo de benceno, lo que sugiere que deberían tener mayor reactividad. La sustitución electrófila de aldehído se realiza en el orto-C. Este resultado fue confirmado por el análisis mediante RMN.¹¹ Además, el C3 y 'C5 en BPA tienen más carga negativa que el C2 en el fenol, lo que sugiere que *o*-C en el BPA es más susceptible a la sustitución electrófila de para el fenol. Sin embargo, se produce al revés para el SDP. Esto puede explicarse por el efecto electrónico del grupo puente entre los anillos fenólicos. El efecto del donador de

electrones del grupo iso-propilo en el BPA da lugar a el aumento de la carga negativa en el anillo de benceno. Por otro lado, el grupo sulfona en el SDP disminuye la densidad de las nubes de electrones del anillo de benceno debido a su efecto de atracción de electrones.

El oxígeno carbonilo del aldehído puede protonarse bajo condiciones de acidez elevada, lo que conduce a un aumento significativo de la carga positiva del carbono carbonílico (Tabla 1). Esto significa que la electrofilia del formaldehído y del glioxal es aún mayor por protonación. En realidad, la condensación entre el fenol y el aldehído se ve favorecida por el catalizador ácido.¹⁰

Tabla 1. Cargas atómicas de los átomos típicos de los fenoles y aldehídos

Compuesto	Átomo	Carga atómica
fenol	C2	-0.0780
	C6	-0.0194
	C4	-0.0094
BPA	C3, C5'	-0.0828
	C2, C6'	-0.0792
	C6, C2'	-0.0498
SDP	C5, C3'	-0.0225
	C3, C5'	-0.0577
Formaldehído	C1	0.3230
Formaldehído protonado	C1	0.7635
Glioxal	C1, C2	0.3440
Glioxal protonado	C1	0.5495
	C2	0.4952

3.2 Límites del orbital molecular de los reactivos

La teoría del límite del orbital puede ilustrar los posibles lugares de reacción nucleófila o electrófila. El ataque nucleófilo se produce por lo general en la región del orbital molecular desocupado más bajo (LUMO) de un electrófilo, mientras que la región de mayor orbital molecular ocupado (HOMO) de un nucleófilo es el sitio de electrofílico de reacción.¹² Por lo tanto, el lugar de reacción se puede confirmar por la combinación de las cargas atómicas de los átomos típicos y componentes de los orbitales moleculares fronterizos. La Figura 3 muestra los orbitales moleculares de los reactivos en la condensación del fenol-aldehído. El HOMO del fenol, del BPA y del SDP están distribuidos en los anillos de benceno enteros, es decir, la sustitución electrofílica del

aldehído puede tener lugar en sus orto-C átomos. Esta deducción es compatible con el análisis de carga atómica. Del mismo modo, los centros electrofílicos en el formaldehído y el glioxal, por ejemplo los iones carbonio se cubren con el LUMO tal y como se muestra en la Figura 3, hecho que indica la viabilidad de la reacción.

La diferencia de energía entre el HOMO de compuesto fenólico y el LUMO de aldehído puede estimar la velocidad de reacción de la metilolación. Un diferencial de energía más bajo conduce a una velocidad de reacción más alta.¹³ En la Tabla 2 se puede ver que las energías LUMO del formaldehído y el glioxal son -10,2650 eV y -10,6610 eV, respectivamente. Por lo tanto, el diferencial HOMO-LUMO que implica al formaldehído es de aproximadamente 0,4 eV menor que con glioxal para el mismo compuesto fenólico. Pero la diferencia del diferencial de energía es muy ligera, lo que indica una reactividad similar del formaldehído y glioxal con los fenoles. Desde el punto de separación de energía HOMO-LUMO, el orden de reactividad de los fenoles es SDP> fenol BPA>. Cabe señalar que no se produce un efecto de obstaculización en el diferencial de energía HOMO-LUMO.

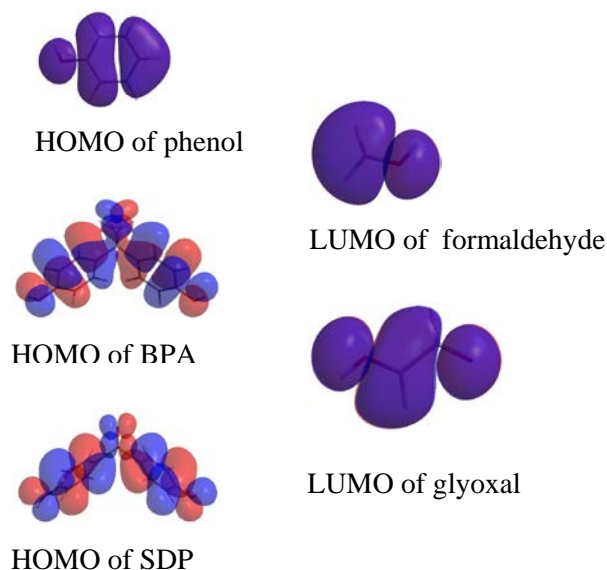


Figura 3. Límites de los orbitales moleculares de los reactivos

Tabla 2. Diferencial de energía HOMO-LUMO (ΔE) entre fenoles y aldehídos

E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE^* (eV)
-----------------	-----------------	-------------------

Fenol	-5.9583	Formaldehyde	-10.2650	4.3067
Fenol	-5.9583	Glyoxal	-10.6610	4.7027
BPA	-5.5950	Formaldehyde	-10.2650	4.6700
BPA	-5.5950	Glyoxal	-10.6610	5.0660
SDP	-6.3553	Formaldehyde	-10.2650	3.9097
SDP	-6.3553	Glyoxal	-10.6610	4.3057

* $\Delta E = |E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}|$

3.3 Estructuras de los productos intermedios

Las estructuras optimizadas de los productos intermedios-fenoles metilolados se muestran en la Figura 4. Los resultados de la frecuencia de vibración armónica muestran que la frecuencia imaginaria no aparece en ninguna de las estructuras, lo que significa que todos los intermedios son estables.

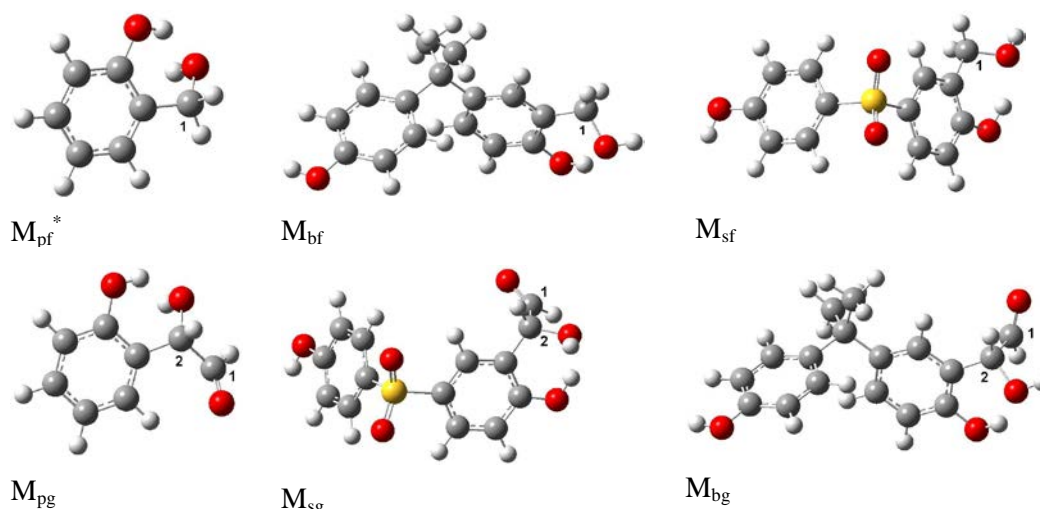


Figura 4. Estructuras optimizadas de los productos intermedios

* p, b, s, f, g Indican fenol, BPA, SDP, formaldehído y glicoxal, respectivamente. M indica el intermedio formado por el compuesto fenólico y el aldehído descrito como se suscribe.

3.4 Cargas atómicas de los intermediarios

Las cargas de los átomos típicos intermedios se enumeran en la Tabla 3 (los átomos típicos se han etiquetado en la figura 4). Todos los átomos de carbono derivados de formaldehído y glicoxal en productos intermedios tienen cargas positivas, lo que sugiere que aún mantienen el estado electrofílico y podría seguir reaccionando con fenoles. La disminución de las cargas positivas de C1 (metilol de carbono) en Mpf, MBF y MSF es casi 0,6 en comparación con la de formaldehído protonada (Tabla 1 y Tabla 3). Este dímero medio es más difícil de formar que los fenoles metilolados. Sin embargo, los átomos de carbono de carbonilo (C1) en MPG, MBG y MBG mantienen la carga positiva relativamente alta, y la electrofilicidad relativamente fuerte. Así que la condensación adicional entre estos intermedios y los fenoles debe ser fácil. Además, C2 en Mpg, MBG y MBG es también posible hacerlos reaccionar desde la perspectiva de la carga atómica, pero el sitio preferente debe ser el grupo aldehído.

Tabla 3. Cargas atómicas de los átomos típicos de los productos intermedios

Intermediarios	Átomo	Carga atómica
M _{pf}	C1	0.1914
M _{bf}	C1	0.1568
M _{sf}	C1	0.1819
M _{pg}	C1	0.3552
	C2	0.1757
M _{bg}	C1	0.3626
	C2	0.1457
M _{sg}	C1	0.4085
	C2	0.1435

3.5 Órbitas de frontera moleculares de los productos intermedios

Las órbitas de frontera moleculares de los productos intermedios se muestran en la Figura 5. Todos los lugares electrofílicos identificados por las cargas atómicas están incluidos en el LUMO de los intermedios excepto M_{sf}. Así LUMO +1 (el orbital molecular desocupado cuya energía es superior al LUMO, pero más baja que cualquier otro orbital molecular desocupado) de M_{sf} se utiliza para el análisis.

evolution loves creation

In 1912, we created the first synthetic tanning agent and have since evolved over the past 100 years. Basyntan® DLX-N & Basyntan® IS, our latest generation of Sulfone-based tanning agents not only improves fullness, softness and fastness, but also does not impart formaldehyde to leathers. Evolution that leads to the creation of possibilities? It's because at BASF, we create chemistry.

www.basf.com/leather



 **BASF**
The Chemical Company

El cuadro 4 muestra la diferencia de energía HOMO-LUMO entre los intermedios y los compuestos fenólicos. Los compuestos intermedios formados por el glioxal son más reactivos en la unión con otro fenol que los formados por formaldehído, debido al diferencial de energía más bajo HOMO-LUMO. En combinación con los diferenciales de energía en la Tabla 2 y la Tabla 4, se puede deducir que la reacción del glioxal con fenoles no se retardaría por más uniones con otros fenoles. Por ejemplo, el diferencial HOMO-LUMO entre el glioxal y el BPA es 5,0660 eV, más que entre el Mbg y el BPA, que está a sólo 4,2118 eV. Es decir, el segundo paso en la formación de dímero es incluso más rápido que la metilolación inicial. De hecho, se observa la alta reactividad del glioxal en nuestro experimento sintético, y nuestro estudio actual se centra en el control de la velocidad de reacción. En contraste, la reacción entre el formaldehído y el compuesto fenólico es un proceso de desaceleración, que está de acuerdo con el resultado de la investigación de la carga atómica.

4. Conclusiones

Los procesos de condensación entre fenoles y aldehídos se calculan utilizando B3LYP funcional con 6-31G (d) de conjunto base. El análisis de la carga atómica y la distribución de la órbita molecular frontera muestran que el lugar de ataque electrofílico del aldehído es la posición orto del grupo hidroxilo fenólico en los fenoles. De acuerdo con el cálculo del diferencial de energía HOMO-LUMO, el glioxal puede tener reactividad similar o incluso superior a los fenoles en comparación con el formaldehído. Desde este punto de vista, el glioxal es una alternativa potencial al formaldehído usado como agente de unión en la condensación de los sintanes fenólicos.

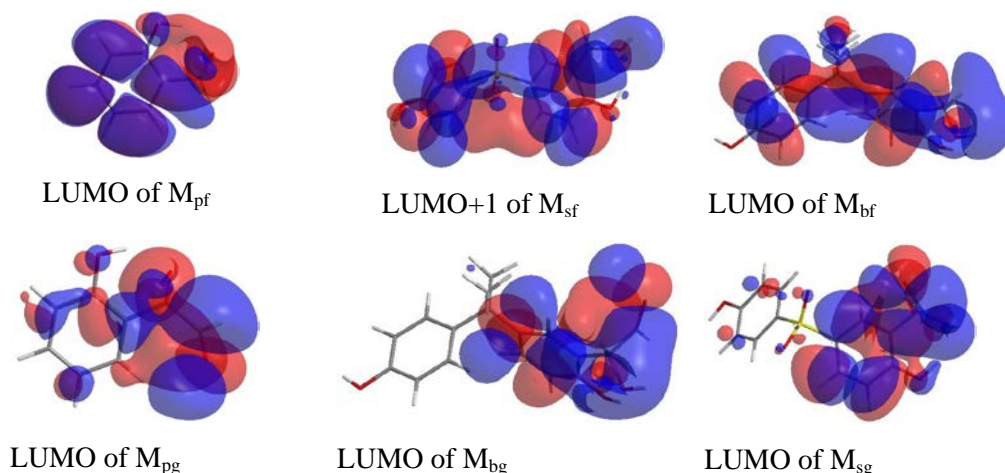


Figura 5. Límites de los orbitales moleculares de los productos intermedios

Tabla 4. Diferencial energético HOMO-LUMO (ΔE) entre fenoles y los productos intermedios

	E_{HOMO} (eV)		E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)
Fenol	-5.9583	M_{pf}	-0.1720	5.7863
Fenol	-5.9583	M_{pg}	-1.3312	4.6271
BPA	-5.5950	M_{bf}	-0.0792	5.5158
BPA	-5.5950	M_{bg}	-1.3832	4.2118
SDP	-6.3553	M_{sf}	-0.6515*	5.7038
SDP	-6.3553	M_{sg}	-1.5889	4.7664

* $E_{\text{LUMO}+1}$ of M_{sf}

5. Referencias

1. Heidemann, E.; Fundamentals of leather manufacturing, Eduard Roether KG, Darmstadt, 1993.
2. Wolf, G. and Hüffer, S.; Formaldehyde in leather - a survey. *JALCA* **97**, 456-464, 2002.
3. National Institute for Occupational Safety and Health; The Registry of Toxic Effects of Chemical Substances, 2000.
4. National Technical Information Service; (Springfield, VA 22161) Formerly U.S. Clearinghouse for Scientific & Technical Information, ADA125-539, 2005.
5. El Mansouri, N. E., Pizzi, A. and Salvadó, J.; Lignin-based wood panel adhesives without formaldehyde. *Holz. Roh. Werkst.* **65**, 65-70, 2007.
6. Lei, H., Pizzi, A. and Du, G.B.; Environmentally friendly mixed tannin/lignin wood resins. *J. Appl. Polym. Sci.* **107**, 203-209, 2008.
7. Mansouri, H. R., Navarrete, P., Pizzi, A., et al.; Synthetic-resin-free wood panel adhesives from mixed low molecular mass lignin and tannin. *Eur. J. Wood Wood Prod.* **69**, 221-229, 2011.
8. Ramires, E. C., Megiatto, J. D., Gardrat, C., et al.; Biobased composites from glyoxal-phenolic resins and sisal fibers. *Bioresour. Technol.* **101**, 1998-2006, 2010.
9. Ayala, P. Y. and Schlegel, H. B.; A combined method for determining reaction paths, minima, and transition state geometries. *J. Chem. Phys.* **107**, 375-384, 1997.
10. Wagner, E. R. and Greff, R. J.; Catalysis of novolacs by p-phenolsulfonic acid. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **10**, 1195-1205, 1972.
11. Kopf, P. W. and Wagner, E. R.; Formation and cure of novolacs: NMR study of transient molecules. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **11**, 939-960, 1973.
12. Fleming, I.; Frontier orbitals and organic chemical reactions, John Wiley & Sons, New York, 1976.
13. Huerta, G. and Fomina, L.; On the mechanism of CuCl mediated amine addition to diacetylenes. *Theochem-J. Mol. Struct.* **761**, 107-112, 2006.

6. Agradecimientos

Este proyecto está financiado por la *National Natural Science Foundation* de China (21076130 y 20976111) y por el programa *National High Technologies R&D Program* (2011BAC06B11).

