

Síntesis de 1,2,3-triazoles derivados de (E)-1-(2-nitrovinil)-4-(prop-2-in-1-iloxi)benceno promovida por el óxido mixto Cu(Al)O

Pérez Martínez Diego, Vergara Arenas Blanca Ivonne, Lomas Romero Leticia*, Morales Serna José Antonio, Gutiérrez Carrillo Atilano

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas, Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C. P. 02200. México.

*Autor para correspondencia: llr@xanum.uam.mx

Recibido:

28/junio/2017

Aceptado:

1/septiembre/2017

Palabras clave

Óxido mixto, hidróxido
doble laminar,
1,2,3-triazoles

Keywords

Mixed oxide, layered
double hydroxide,
1,2,3-triazoles.

RESUMEN

El óxido mixto Cu(Al)O, el cual se obtuvo por calcinación del hidróxido doble laminar (HDL) Cu-Al, promueve la formación de 1,2,3-triazoles a partir de la reacción de cicloadición alquino-azida (reacción tipo Huisgen) con excelentes rendimientos usando una mezcla EtOH-H₂O como disolvente y calentamiento por microondas. El rendimiento de la reacción es el resultado en los procesos catalíticos homogéneo y heterogéneo, como consecuencia de la captura de Cu(II) del material por el ascorbato de sodio.

ABSTRACT

Cu(Al)O mixed oxide, which is obtained by the calcination of Cu-Al layered double hydroxide (LDH), promotes the formation of 1,2,3-triazoles from an alkyne-azide cycloaddition reaction (Huisgen-type reaction) with excellent yields using an EtOH-H₂O mixture as the solvent under microwave heating. The yield of the reaction is the result of both heterogeneous and homogeneous catalytic processes, as a consequence of capturing Cu(II) from the material by sodium ascorbate.

Introducción

Las hidrotalcitas pertenecen a una clase de compuestos llamados arcillas aniónicas. Si estos materiales son sintéticos, se les llama hidróxidos dobles laminares (HDL), siendo su fórmula general: $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]^{x+}A^{n-1}_{n/x} \cdot mH_2O$, donde M(II) es el catión divalente, M(III) es el catión trivalente y A^{n-1} es el anión interlaminar y su estructura es similar a la de la brucita, $Mg(OH)_2$. Una característica importante de este tipo de materiales es el llamado efecto memoria, donde la temperatura de calcinación tiene un efecto muy importante sobre la estructura de las hidrotalcitas, provocando diversos cambios en sus propiedades fisicoquímicas (Baskaran et al., 2015). Una hidrotalcita tratada térmicamente sufre los siguientes cambios: (i) a temperaturas menores de 150°C expulsa las moléculas de agua interlaminar sin alterar la estructura laminar; (ii) entre 300 y 500 °C, tiene lugar la deshidroxilación de las láminas y descomposición del carbonato, que trae consigo el colapso del arreglo laminar; y (iii) entre 500 y 600°C se forma una solución sólida de óxidos metálicos mixtos (van Bokhoven et al., 2001). Estos últimos se puede rehidratar tomando su estructura original de HDL, a esto se le conoce como efecto memoria (Figura 1).

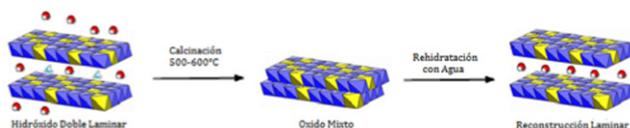


Figura 1. Efecto memoria de HDL.

En el presente trabajo, nosotros describimos el uso del óxido mixto Cu(Al)O en la síntesis de 1,2,3 triazoles, con la intención de demostrar que la reacción de Huisgen puede ser catalizada por un material sólido en donde el Cu se encuentra en estado de oxidación II (Hassana y Müller, 2015).

Los triazoles son moléculas de gran interés en la química heterocíclica, desde su primera síntesis realizada por Von Pechmann en 1888. Estas moléculas, están presentes en diferentes estructuras químicas de uso industrial o con actividad biológica. La síntesis de estos compuestos, se realiza por una cicloadición de compuestos 1,3-dipolares, con sustratos que contienen triples enlaces C-C (Huisgen, 1963). Este tipo de síntesis nos lleva a una rama importante la química “click”, la cual fue descrita por K. Barry Sharpless en 2001, como la forma de generar compuestos químicos de forma rápida y eficiente, al unir pequeñas unidades entre sí (Rostovtsev et al., 2002).

Metodología

Síntesis de HDL Cu-Al y el óxido correspondiente

En un vaso de precipitado de 500 mL se colocaron 11.6 g de nitrato de cobre ($Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5 H_2O$) y 9.37 g de nitrato de aluminio ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) disueltos en 90 mL de agua desionizada. A esta disolución se agregaron 100 mL de carbonato de sodio 0.5M. El gel verde formado fue calentado a 40 °C en un horno de microondas (90W, 250 psi) por 5 minutos. Posteriormente, se lavó 5 veces con agua desionizada y se secó en una estufa a 120 °C durante 18 horas. El sólido obtenido es de color verde y fue calcinado a 540 °C por 6 horas, obteniéndose 7 g de un sólido negro estable al aire. 50 miligramos del material calcinado fue rehidratado con una mezcla de Etanol-Agua (3:1) en un horno de microondas calentando a 80 °C por 30 minutos, se secó en una estufa a 120 °C durante 18 horas. Los sólidos fueron caracterizados por difracción de rayos X, infrarrojo, y microscopía electrónica de barrido. Posteriormente el material fue calcinado a 500°C y caracterizado una vez más (González et al., 2016).

Procedimiento general para la síntesis de los 1,2,3-triazoles derivados de (E)-1-(2-nitrovinil)-4-(prop-2-in-1-ilo)benzoceno

A una mezcla de cloruro de bencilo **1a-1e** (1 mmol), alquino **2** (1.2 mmol), azida de sodio (1.2 mmol), ascorbato de sodio (10% mmol) y catalizador (50 mg), se le agregó una mezcla de etanol-agua (2:1 v/v). Lo anterior se llevó a cabo, en un tubo para microondas provisto de una barra magnética. La mezcla de reacción se calentó por microondas a 100 °C durante 1 h. Posteriormente se eliminó el disolvente bajo presión reducida y el residuo se purificó por cromatografía en columna para obtener los productos deseados.

Resultados y discusión

Los materiales preparados se caracterizaron por difracción de rayos X, método Brunauer-Emmett Teller (BET), infrarrojo y microscopía electrónica. Los parámetros obtenidos por rayos X se muestran en la figura 2. La HDL muestra reflexiones Cu-Al asociadas con una estructura cristalina cuyos planos son: (1 1 0), (0 0 2), (1 1 1), (1 1 2), (0 2 0), (1 0 1) and (1 1 3) (Figura 2, línea negra). El material calcinado presenta una estructura de óxidos mixtos con planos de reflexión en (110), (111), (202), (022), (113), (311) y (220) (Figura 2, línea verde).

La adsorción de N_2 (BET) fue utilizada para cuantificar el área superficial, tamaño y volumen de poro (Tabla 1). Se encontró que el HDL posee una mayor área superficial y menor tamaño de poro que el correspondiente óxido mixto.

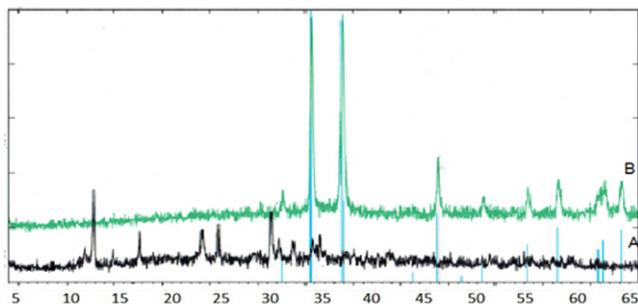


Figura 2. Difracción de rayos X para HDL (línea negra) y su óxido mixto (línea verde).

Tabal 1. Propiedades de los materiales obtenidos por adsorción-desadsorción de N_2 .

Ensayo	Parámetro	HDL	Óxido Mixto
1	SBET (m^2g^{-1})	74	63
2	Volumen del poro (cm^3g^{-1})	0.44	0.42
3	Tamaño del poro (Å)	161	174

En el espectro de infrarrojo (Figura 3) se observan para ambos materiales bandas entre $500-800\text{ cm}^{-1}$ que corresponden a la vibración de enlaces metal-oxígeno. La ausencia de las bandas en 1321 y 1397 cm^{-1} (CO_3^{2-}) en el espectro del óxido mixto confirma que el proceso de calcinación tuvo éxito. La presencia de H_2O en la HDL se demuestra por la banda de 3200 cm^{-1} (O-H).

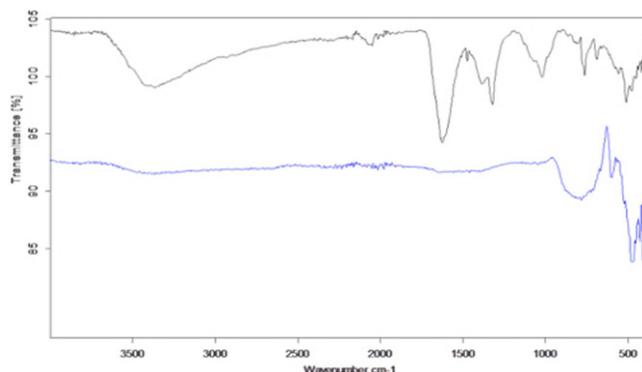
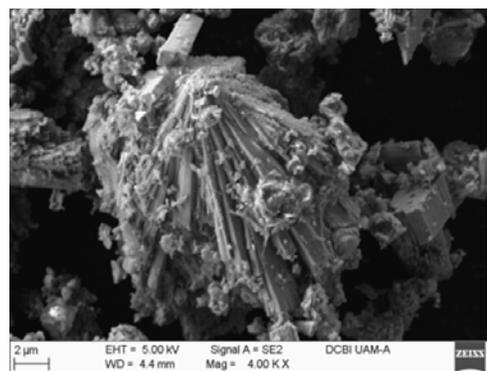


Figura 3. Espectro de infrarrojo para HDL (línea negra) y óxido mixto (línea azul).

Las imágenes obtenidas por microscopía electrónica muestran estructuras tipo hojuelas para el HDL y aglomerados para el óxido mixto (Figura 4a y 4b).

a)



b)

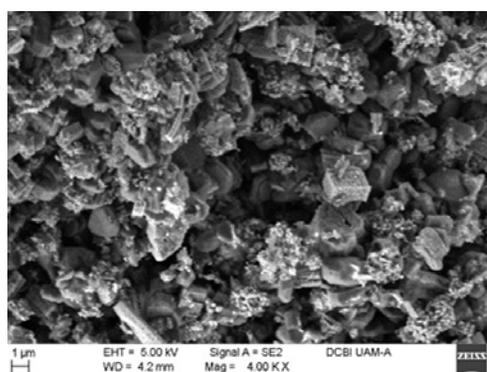


Figura 4. Imágenes obtenidas por microscopía electrónica: a) HDL y b) óxido mixto.

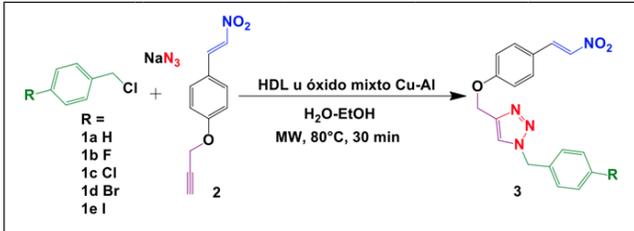
Una vez sintetizados y caracterizados el HDL y su óxido mixto, nuestro trabajo se centró en la evaluación catalítica de dichos materiales en la síntesis de 1,2,3-triazoles derivados de (E)-1-(2-nitrovinil)-4-(prop-2-in-1-iloxi) benceno (Tabla 2).

Como se observa en la tabla 2, el uso de ascorbato de sodio fue determinante para que los rendimientos de las reacciones incrementaran notablemente cuando la reacción se realizó en presencia de ambos materiales. A partir de esos resultados se deduce que durante el desarrollo de la reacción existe la presencia de Cu(I) como consecuencia de la reducción de Cu(II) en presencia de ascorbato de sodio. Cu(I) es más activo como catalizador en la misma reacción orgánica, por lo que su presencia explicaría la diferencia de los rendimientos en procesos catalíticos. No obstante, el problema es explicar la formación de Cu(I) en un material sólido donde Cu(II) forma parte de la estructura y que difícilmente podría encontrarse como un metal situado en la superficie, entre las láminas del HDL o de forma libre.

El análisis de la mezcla de disolventes utilizados en la reacción orgánica en presencia de ascorbato de sodio

mostró la presencia de Cu, lo cual permite inferir que el ascorbato de sodio captura cobre de ambos materiales, permitiendo la formación de dos especies activas, Cu(I) y Cu(II), que participan en la catálisis de la cicloadición. Se podría pensar que una vez que el ascorbato ha secuestrado Cu del material sólido, este ya no es necesario para llevar a cabo la reacción. Sin embargo, intentos por obtener los mismos rendimientos de reacción al utilizar únicamente ascorbato de sodio y CuO no tuvieron éxito. Esto lleva a pensar que pese a la degradación del HDL y su óxido mixto, la presencia de estos materiales sigue siendo de suma importancia para tener altos rendimientos.

Tabla 2. Reacción de cicloadición



Ensayo	Catalizador	Producto	Rendimiento ^a	
1	HDL Cu-Al	3a	70 ^a	58 ^b
2	Cu(Al)O	3a	85 ^a	72 ^b
3	HDL Cu-Al	3b	52 ^a	40 ^b
4	Cu(Al)O	3b	65 ^a	42 ^b
5	HDL Cu-Al	3c	50 ^a	39 ^b
6	Cu(Al)O	3c	63 ^a	48 ^b
7	HDL Cu-Al	3d	85 ^a	63 ^b
8	Cu(Al)O	3d	93 ^a	70 ^b
9	HDL Cu-Al	3e	85 ^a	54 ^b
10	Cu(Al)O	3e	94 ^a	72 ^b

^aRendimiento obtenido después de purificar en columna cromatográfica.

^bReacción realizada en presencia de ascorbato de sodio.

^cReacción realizada en ausencia de ascorbato de sodio.

La estabilidad de los materiales se demostró por su reúso en tres ciclos más, obteniéndose rendimientos similares de la reacción orgánica. Para su reúso fue necesario calentar el material a 100 °C previo al nuevo ciclo de reacción.

Conclusiones

En el presente estudio se demostró la capacidad de los HDL Cu-Al y sus óxidos mixtos de catalizar la síntesis de 1,2,3-triazoles a través de una adición de un alquino a una

azida usando EtOH-H₂O como disolvente y calentamiento por microondas. La presencia de ascorbato de sodio en el medio de reacción influye en el rendimiento del producto de cicloadición. Lo anterior es consecuencia de dos procesos catalíticos paralelos, uno heterogéneo donde Cu(II) es el catalizador y otro homogéneo donde Cu(I) es quien cataliza la reacción.

Agradecimientos

Al proyecto No. 255819 de Ciencia Básica-2015 del CONACyT.

Referencias

Baskaran T, Christopher J, Sakthivel A. (2015). Progress on layered hydrotalcite (HT) materials as potential support and catalytic materials. *RSC Adv.*, 5: 98853-98875.

Hassana S., Müller T. (2015). Multicomponent Syntheses based upon Copper-Catalyzed Alkyne-Azide Cycloaddition. *Adv. Synth. Catal.*, 357: 617-666.

Huisgen, R. (1963). Kinetics and Mechanism of 1,3-Dipolar Cycloadditions. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2: 633-645.

González O. R., Urquiza C. C. I., Negrón S. G. E., Ángeles B. D., Lomas R. L., Gutiérrez C. A., Lara V. H., Santillán R. Morales S. J. A. (2016). Cu-Al mixed oxide catalysts for the azide-alkyne 1,3-cycloaddition in ethanol-water. *RSC Adv.*, 6, 63660- 63666.

Rostovtsev V. V., Green L. G., Fokin V. V., Sharpless K. B. (2002). A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper(I)-Catalyzed Regioselective "Ligation" of Azides and Terminal Alkynes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41: 2596-2599.

Van Bokhoven J. A., Roelofs J. C. A. A., de Jong K. P., Koningsberger, D. C. (2001). Unique Structural Properties of the Mg-Al Hydrotalcite Solid Base Catalyst: An In Situ Study Using Mg and Al K-Edge XAFS during Calcination and Rehydration. *Chem. Eur. J.*, 7: 1258-1265.