



## Síntesis de 1,2,3-Triazoles catalizados por hidróxido doble laminar Fe/Mg

García Flores Arturo<sup>1</sup>, Rodríguez Ramírez Ricardo Iván<sup>1</sup>, Ángeles Beltrán Deyanira<sup>2</sup>, Gutiérrez Carrillo Atilano<sup>1</sup>, Lomas Romero Leticia<sup>1\*</sup>, Negrón Silva Guillermo Enrique<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Química, San Rafael Atlixco No.186, Iztapalapa, Ciudad de México, C.P. 09340, México.

<sup>2</sup>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:

3/Junio/2016

### Aceptado:

8/Julio/2016

### Palabras clave

Hidrotalcita, catálisis  
Huisgen

### Keywords

Hydrotalcite, catalysis,  
Huisgen

### RESUMEN

Se lograron obtener 1,2,3-triazoles utilizando como catalizador un hidróxido doble laminar de Fe y Mg, por medio de reacción de ciclo adición tipo Huisgen, entre azida de sodio y fenilacetileno (reacción de tipo Huisgen) con excelentes rendimientos utilizando una mezcla de EtOH y H<sub>2</sub>O como disolvente en calentamiento por irradiación de microondas. El rendimiento de la reacción es el resultado de ambos procesos catalíticos heterogéneos y homogéneos, como consecuencia de la captura de Fe por el ascorbato de sodio. Aunque las condiciones de reacción apropiadas se emplean (EtOH y H<sub>2</sub>O, 80 ° C MW, 30 min.), no se observó la degradación del hidróxido doble laminar.

### ABSTRACT

Fe/Mg 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 and H<sub>2</sub>O 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 Fe from the material by sodium ascorbate. Although the appropriate reaction conditions were employed (EtOH and H<sub>2</sub>O, 80 ° C MW, 30 min.), the degradation of layered double hydroxide was not observed.

## Introducción

Las hidrotalcitas son descritas como un conjunto natural de láminas formadas por hidróxidos de magnesio y aluminio. (Lewin et al., 2001) Por su estructura química, las hidrotalcitas (HT) forman parte de una clase de compuestos llamados arcillas aniónicas. Este tipo de arcillas pueden sintetizarse y reciben el nombre desde hidróxidos dobles laminares (HDLs). (Negrón et al., 2000) En ambos casos, naturales o sintéticas, su fórmula general es:  $[M(II)^{1-x}M(III)^x(OH)_2(A^{n-})_n/x] \cdot mH_2O$ , donde  $M(II) = Mg^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}$  etc., y  $M(III) = Al^{3+}, Fe^{3+}, Ga^{3+}$ , etc.,  $A = (CO_3)^{2-}, Cl^-, (NO_3)^{-1}, (SO_4)^{2-}$ , etc. Un ejemplo común de este tipo de materiales son los que contienen  $Mg^{+2}/Al^{+3}$  de fórmula:  $(Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O)$  (Figura 1). (Alvarez et al., 2012)

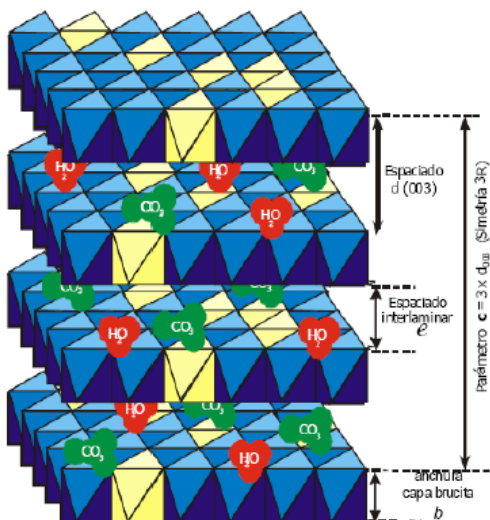


Figura 1. Hidróxido doble laminar.

La estructura de los HDLs es similar a la del hidróxido de magnesio, comúnmente llamado brucita  $Mg(OH)_2$ , donde las capas se apilan una sobre la otra y se mantienen unidas por débiles interacciones entre los hidrógenos (Ambroggi et al., 2003).

Una de las propiedades más importantes que presentan estos materiales, es la reconstrucción de su estructura doble laminar original, a partir del material calcinado, es decir de la mezcla de óxidos metálicos. (Negrón et al., 2013) Este fenómeno se observa una vez que el material calcinado se pone en contacto con disoluciones que contienen el anión inicial u otro diferente, o también se puede reconstruir al tratar la hidrotalcita con vapor de agua en presencia de  $CO_2$  (Figura 2). A este fenómeno se le conoce como efecto memoria (C. Xu et al., 2013).

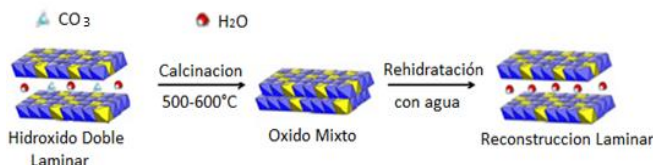


Figura 2. Efecto memoria de las HDLs

## Metodología

### Síntesis de Hidrotalcita Fe/Mg

Se preparó una solución de 12.8 g de  $Mg(NO_3)_2$  y 10.1 g de  $Fe(NO_3)_3$  en 25 mL de agua desionizada, la cual se adicionó gota a gota durante 3 horas a una solución acuosa de 7 g de NaOH y 4.8g de  $Na_2CO_3$  en 35mL de agua desionizada, agitando vigorosamente hasta obtener un gel de color café. El gel obtenido se colocó en un baño de aceite a 60 °C durante 24 horas, se dejó enfriar y se efectuaron lavados con agua desionizada hasta pH 8, después se secó en una estufa durante 18 horas a 120°C.

### Síntesis de 1,2,3-triazoles

En un tubo de microondas provisto de una barra magnética se colocó azida de sodio (78 mg, 1.2 mmol), fenilacetileno (0.11 mL, 1.0 mmol), el correspondiente halogenuro de bencilo (1.2 mmol), HDLs- Fe-Mg (50 mg) y ascorbato de sodio (50 mg) en una mezcla de etanol-agua (1.5 mL, 2:1 v/v). El tubo de reacción se calentó a 80°C (MW, 3-5 W) durante 30 minutos. Después al tubo de reacción se le adicionó  $CH_2Cl_2$  (5 mL) y mediante centrifugación (10 minutos a 1500 rpm, 5 veces) se removió el material. La fase orgánica se secó con  $Na_2SO_4$  anhidro. Después a la fase orgánica se le adicionó carbón activado, la cual se calentó y se filtró con celita, y se lavó 5 veces con 5 mL de  $CH_2Cl_2$ . El disolvente se evaporó y el producto se recrystalizó con  $CH_2Cl_2$ -éter de petróleo (1:1, v/v). Estos productos fueron caracterizados por resonancia magnética nuclear de  $^1H$  y  $^{13}C$ .

## Resultados y discusión

### Caracterización de HDLs-Fe-Mg

El hidróxido doble laminar se caracterizó por difracción de rayos X. En la Figura 3 se muestra el difractograma del HDLs-Fe-Mg, con los planos (0 0 3), (0 0 6), (0 1 2), (0 1 5), (0 1 8), (1 1 0) y (1 1 3). La determinación de las distancias interplanares en este material se realizó mediante la ley de Bragg, obteniendo distancias de 7.4 a 1.4 Å.

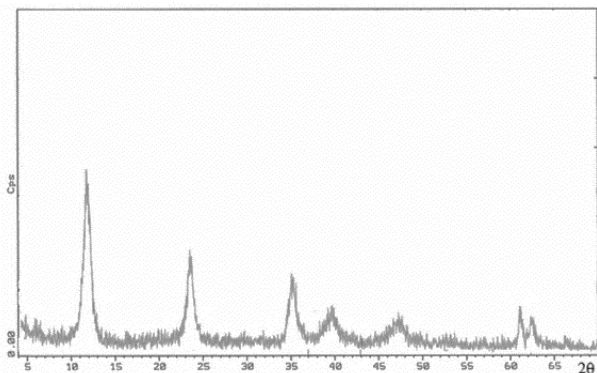


Figura 3. Difractograma del HDLs-Fe-Mg.

### Síntesis de 1,2,3-triazoles

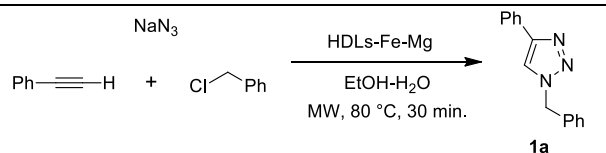
El HDLs Fe-Mg seco se probó en la reacción de Huisgen usando fenilacetileno, cloruro de bencilo y azida de sodio. Se emplearon dos tipos de calentamiento para que se llevara a cabo la reacción. En el ensayo 1 y 2 (Tabla 1) se calentó con irradiación de microondas en el primer caso se usó 50 mg de ascorbato de sodio en el segundo fue en ausencia de este agente reductor obteniendo un 50 % y un 15 % de rendimiento del producto.

Cuando se calentó de forma convencional con y sin ascorbato de sodio se obtuvieron 40 y 10 % de rendimiento respectivamente, cabe mencionar que este calentamiento se llevó a cabo durante 24 horas a 80 °C (Tabla 1, ensayo 3 y 4).

Finalmente, en el ensayo 5 se llevó a cabo la síntesis de triazoles utilizando hidrotalcita Mg-Al con calentamiento de irradiación de microondas y convencional en ambos casos se obtuvo 0 % de rendimiento, cabe mencionar que a pesar de la similitud en los difractogramas del HDLs- Fe-Mg y la hidrotalcita Mg-Al, no influye en los rendimientos de la reacción.

Con las mejores condiciones de reacción, se decidió variar el componente halogenuro de bencilo para obtener 1,2,3-triazoles con distintos sustituyentes. Al llevar a cabo las reacciones en presencia de 50 mg de HDLs seca y 50 mg de ascorbato de sodio calentando a 80 °C por 30 minutos, con irradiación de microondas. El producto se obtuvo con rendimientos de 35 a 40 % (Tabla 2).

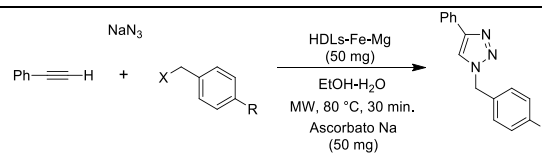
Tabla 1. Síntesis de 1,2,3-triazoles<sup>a</sup>.



Ensayo	Ascorbato de sodio	Calentamiento	Rendimiento % <sup>b</sup>
1	50 mg	MW	50
2	--	MW	15
3	50 mg	Convencional	40
4	--	Convencional	10
5 <sup>c</sup>	50 mg	MW / convencional	0

<sup>a</sup>Condiciones: Fenilacetileno (1 mmol), cloruro de bencilo (1.2 mmol), azida de sodio (1.2 mmol), HDLs-Fe-Mg (50 mg), ascorbato de sodio (50 mg) y H<sub>2</sub>O-EtOH (1-2). <sup>b</sup>Rendimientos aislados por cromatografía en columna. <sup>c</sup>Catalizador hidrotalcita Mg-Al, calentamiento microondas y convencional.

Tabla 2. Variación del componente halogenuro de bencilo<sup>a</sup>.



Ensayo	X	R	Rendimiento % <sup>b</sup>
1	Cl	F	45
2	Cl	Cl	40
3	Br	Br	40
4	Br	I	35

<sup>a</sup>Condiciones: Fenilacetileno (1 mmol), cloruro de bencilo (1.2 mmol), azida de sodio (1.2 mmol), HDLs-Fe-Mg (50 mg), ascorbato de sodio (50 mg) y H<sub>2</sub>O-EtOH (1-2). <sup>b</sup>Rendimientos aislados por cromatografía en columna.

### Conclusiones

Se lograron obtener los 1,2,3-triazoles utilizando como catalizador un hidróxido doble laminar de Fe y Mg. Si bien es cierto que los rendimientos de las reacciones no son excelentes, cabe resaltar que es la primera vez que la reacción de Huisgen se realiza en presencia de HDL's con Fe, material que incluso mejora el rendimiento a diferencia de hidrotalcitas de Mg-Al.

### Agradecimientos

Este trabajo se llevó a cabo con el apoyo de CONACyT, mediante el proyecto número 181448.



## Referencias

Alvarez M.G., Chimentão R.J., Figueras F., Medina F. (2012) Tunable basic and textural properties of hydrotalcite derived materials for transesterification of glycerol, *Appl. Clay Sci.*, 58: 16-24.

Ambrogi V., Fardella G., Grandolini G., Nocchetti M., Perioli L. (2003). Effect of hydrotalcite-like compounds on the aqueous solubility of some poorly water-soluble drugs, *Journal Of Pharmaceutical Sciences*, 92: 1407-1418.

Cruz G.D.Y., González O.R., Angeles B.D., Negrón S.G.E., Santillan R. (2013). The activity of Mg/Al reconstructed Hydrotalcites in the Microwave-Assisted Synthesis of 2-Mercaptobenzimidazole and its Alkylated Derivatives, *Synthesis*, 45: 3281-3287.

Lwin Y., Yarmo M.A., Yaakob Z., Bakar M.A., Daud W.R.W. (2001). Synthesis and characterization of Cu-Al layered double hydroxides, *Materials Research Bulletin*, 36: 193-198

Negrón G., Soto L., Guerra A., Lomas L., Méndez J. (2000). Preparación de hidrotalcitas mediante radiación de microondas. Evaluación de la actividad catalítica, *Revista de la Sociedad Química de México*, 44: 251-256.

Xu C., Gaso Y., Liu X., Xin R., Wang Z. (2013). Hydrotalcite reconstructed by *in situ* rehydration as a highly active solid basecatalyst and its application in aldol condensations, *RSC Adv.*, 3: 793-801.