

Síntesis de β -nitro estirenos en presencia de MCM-41/Al

Fernando López Oscar¹, Vergara Arenas Blanca Ivonne¹, Morales Serna José Antonio¹, Lara Corona Victor Hugo¹, Lomas Romero Leticia^{1*}, Negrón Silva Guillermo Enrique²

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

²Universidad 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

MCM-41, catálisis, nitroestirenos

Keywords

MCM-41, catalysis, nitrostyrenes

RESUMEN

En este trabajo se describe un nuevo protocolo para la síntesis de *trans*- β -nitroestirenos a través de una catálisis cooperativa, mediante el empleo de MCM-41 y MCM-41/Al en presencia de aminas secundarias, las cuales influyen directamente en el proceso de condensación entre un aldehído y nitrometano (reacción de Henry). Los sitios ácidos de Lewis y de Brønsted presentes en el material, permiten la activación directa de los grupos carbonilo para la formación de un ion iminio, que es el intermediario en el proceso de condensación. La eficiencia y la simplicidad operativa de este protocolo fue demostrado por la reutilización del material dos veces con buenos rendimientos, sin que este sea reactivado a altas temperaturas.

ABSTRACT

A convenient protocol for the synthesis of *trans*- β -nitrostyrenes has been achieved, through a cooperative catalysis by employing MCM-41 and MCM-41/Al with secondary amines that directly influence the condensation process between an aldehyde and nitromethane (Henry reaction). Brønsted and Lewis catalytic acid sites present in the material allowed for the direct activation of carbonyl groups by the formation of an iminium ion. At the same time, MCM-41 allows for the formation of nitronic acid, which is the C-C bond precursor. The efficiency and operational simplicity of this protocol was demonstrated by the reuse of the material two times with very good yields, without the requirement of reactivation at high temperatures.

Introducción

El MCM-41 o Mobil Composition de la Materia No. 41, es un material mesoporoso con una estructura jerárquica. Pertenece a la familia de los silicatos y aluminosilicatos, que fue descubierto por los investigadores de Mobil Oil Corporation.

La estructura de este material representa un ordenamiento hexagonal de canales cilíndricos, compuesto de sílice amorfa que poseen altas áreas superficiales (800-1400 m²/g) y poros de diámetro entre 20 y 100 Å dependiendo de las condiciones de síntesis (Velu, 2002). Las características estructurales y texturales de estos tamices moleculares están directamente relacionados con las condiciones de síntesis: el pH, la presencia de electrolitos, la temperatura, los disolventes y el tiempo de envejecimiento en la preparación. Uno de los factores clave en la síntesis de materiales de esta familia, es la presencia de moléculas surfactantes durante la preparación de los mismos, que dan lugar a la formación de estructuras de micelas, siendo responsables de la unión y polimerización de las estructuras inorgánicas alrededor de dichas estructuras (Zhao y Lu, 1998).

Un aspecto importante de los materiales mesoestructurados, es la posibilidad de incorporar metales de transición que incrementa notablemente sus potenciales aplicaciones. La matriz silícea proporciona una alta estabilidad térmica, mecánica y estructural, mientras que los metales constituyen las especies catalíticamente activas.

La incorporación de metales de transición en la estructura de MCM-41, es de interés debido a que promueve la aparición de sitios catalíticos activos (ácido o redox) (Iwanami et al, 2010). Cuando se agregan iones de metales de transición dentro de la red de sílice, se agrega mayor acidez al material, que puede adaptarse a ellos para aplicaciones en catálisis heterogénea, tales como craqueo catalítico de hidrocarburos, isomerización, hidrosulfuración, reacciones de oxidación, hidroxilación y epoxidación de olefinas y compuestos aromáticos, fenoles. (Negrón et al., 2008)

Las propiedades térmicas y estructurales de un soporte catalítico, en este caso el material mesoporoso, son determinantes en las propiedades catalíticas del sistema, ya que éstas se verán afectadas al variar parámetros como área específica, temperatura de cristalización, estructura porosa, sitios ácidos-básicos y tipos de metales.

En este trabajo se llevó a cabo la reacción de Henry

utilizando un nanomaterial como catalizador heterogéneo. (Negrón et al., 2015)

Metodología

Síntesis de MCM-41

Se adicionaron 7.3 g de CTABr (bromuro de cetiltrimetilamonio) a 200 ml de agua desionizada con agitación a 30°C, hasta formar una solución transparente, se continúa la agitación a temperatura ambiente, a la cual se le adicionan 3.3 mL de etilamina, 18 mL de hidróxido de tetrametilamonio y 22.4 mL de tetraetilortosilano al término de la adición se forma un gel blanco el cual se deja agitando durante 20 minutos. Se obtuvo un precipitado blanco, se recuperó por filtración y se lavó con 2 L de agua desionizada. El material se secó en una estufa a 60°C y se calcinó a 540°C por 6 horas con flujo de aire.

MCM-41 dopado con Al

A 3 g de MCM-41 se adicionaron 4 mL de agua desionizada, por otra parte, se realizó una solución de 1.5 g de nitrato de aluminio nohidratado en 4 mL de agua desionizada. La solución del nitrato se agregó a la del MCM-41 y se dejó en agitación durante 2 horas a temperatura ambiente. Se observan partículas suspendidas en el medio color blanco, se decantó y se secó en una estufa a 80 °C.

Síntesis de *trans*-β-nitroestireno

En un tubo de microondas de 10 mL y dentro una barra magnética, se adicionaron 50 mg de Al-MCM-41, 1 mL de tolueno, 3 mmol (0.16 mL) de nitrometano, 1 mmol de aldehído y 10% mol (0.1 mmol) de piperidina, se calentó a 110°C durante 30 minutos en un reactor de microondas. El Al-MCM-41 se removió mediante centrifugación (5 minutos a 2500 rpm), se lavó 5 veces con CH₂Cl₂ (5 mL), el disolvente se evaporó hasta sequedad. El producto se purificó por cromatografía en columna (EtOAc-Eter de petróleo 20:80).

Resultados y discusión

Caracterización de los nanomateriales

Los tres nanomateriales se caracterizaron por difracción de rayos X.

MCM-41

En la figura 1 se muestra el difractograma del MCM-41 en el cual se observan las reflexiones 2θ en 2.4 y 4.0°.

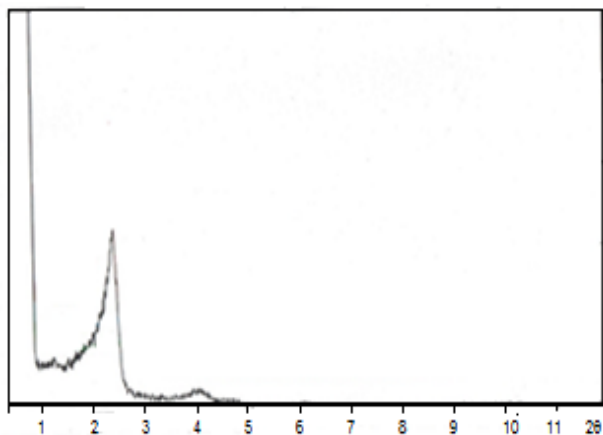


Figura 1. Difractograma del MCM-41.

Al-MCM-41

En la figura 2 se muestra el difractograma del MCM-41 dopado con aluminio, en el cual, se observan las reflexiones 2θ en 2.3 y 4.0°.

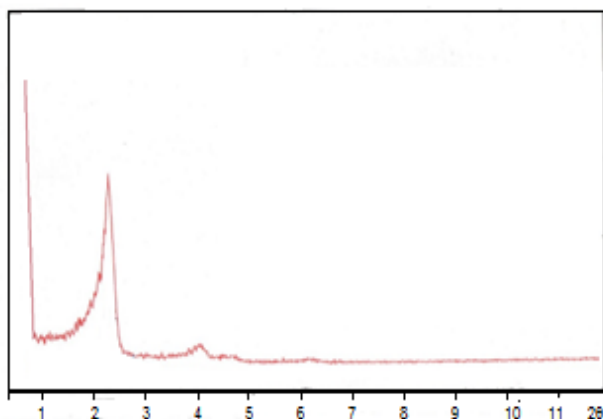


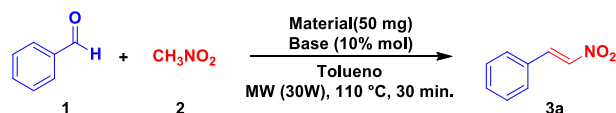
Figura 2. Difractograma del Al-MCM-41.

Síntesis de *trans*-β-nitroestieno

Con la idea de evaluar las propiedades catalíticas de los materiales, se estudió la reacción de Henry, la cual permite obtener β-nitroestirenos a partir de benzaldehído **1** y nitrometano **2**, en presencia de un nanomaterial como catalizador. La reacción se llevó a cabo con 1mmol de **1**, 3 mmol de **2**, 50 mg de MCM-41 y 10 %mol de piperidina en tolueno, a 110 °C durante 30 minutos en un horno de microondas. Por cromatografía de capa fina, se observó la formación del compuesto **3a**. Posteriormente, el MCM-41 se removió de la mezcla de reacción por centrifugación y el producto se obtuvo con un 45 % de rendimiento del β-nitroestirenos,

identificado por resonancia magnética nuclear, (Tabla 1, ensayo 1). Por otra parte, se evaluó la influencia que tiene la presencia de un metal en la acidez del material, y por lo tanto en el rendimiento de la reacción orgánica. De esta forma, el MCM-41 fue dopado con aluminio, para posteriormente realizar la reacción orgánica en presencia de piperidina. El producto deseado se obtuvo con un 80% de rendimiento (Tabla 1, ensayo 2). Al llevar a cabo la misma reacción utilizando Al-MCM-41 en ausencia de piperidina, no se observó formación del producto (Tabla 1, ensayo 3). Este resultado indica que la amina es importante en la catálisis de la reacción, debido a la activación del grupo carbonilo mediante la formación del ión iminio (MacMillan, 2008). En el ensayo 4 se llevó a cabo la reacción en ausencia de nanomaterial obteniendo 40% de rendimiento. Este resultado demuestra que también es importante la presencia del material para obtener altos rendimientos en la reacción orgánica.

Tabla 1. Síntesis de *trans*-β-nitroestireno en presencia de MCM-41^a.



Ensayo	Material	Base	Rendimiento % ^b
1	MCM-41	Piperidina	45
2	Al-MCM-41	Piperidina	80
3	Al-MCM-41	--	0
4	--	Piperidina	40

^aCondiciones: benzaldehído **1a** (1 mmol), nitrometano (3 mmol), piperidina (0.1 mmol), tolueno (1 mL). ^bRendimientos aislados por cromatografía en columna.

Una vez obtenidas las condiciones óptimas de reacción, se llevó a cabo la síntesis de una familia de *trans*-β-nitroestirenos. Para lograr lo anterior, se varió el sustrato aldehído (Tabla 2). Al usar 3-anisaldehído y 4-anisaldehído se obtuvo 65 y 60% de rendimiento (Tabla 2, ensayo 1 y 2), cuando se utilizó 4-metil benzaldehído se obtuvo 80% de rendimiento del producto deseado (Tabla 2, ensayo 3), y al usar un aldehído sustituido con un halógeno (4 bromo benzaldehído) el rendimiento fue bajo al obtener 40% del compuesto de interés (Tabla 2, ensayo 4), finalmente se utilizó el 4-nitrobenzaldehído obteniendo 50% de rendimiento del compuesto de interés.

Tabla 2. Síntesis de β -nitroestirenos variando el sustrato aldehído^a

Ensayo	Aldehído	Rendimiento % ^b
1	3-MeOC ₆ H ₄	65
2	4-MeOC ₆ H ₄	60
3	4-MeC ₆ H ₄	80
4	4-BrC ₆ H ₄	40
5	4-NO ₂ C ₆ H ₄	50

^aCondiciones: aldehído 1 (1 mmol), nitrometano (3 mmol), piperidina (0.1 mmol), tolueno (1 mL). ^bRendimientos aislados por cromatografía en columna.

Conclusiones

Se logró la síntesis del β -nitroestireno empleando los nanomateriales de MCM-41 y Al-MCM-41 en buenos rendimientos. Se observó que, al dopar el material con aluminio, el rendimiento de la reacción orgánica se incrementa, esto como consecuencia de una mayor acidez del material. Al mismo tiempo, se observó que para alcanzar un proceso eficiente es necesario realizar la reacción en presencia de una amina secundaria como co-catalizador.

Agradecimientos

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

Referencias

- Iwanami K., Seo H., Choi J.C., Sakakura T., Yasuda H. (2010). Al-MCM-41 catalyzed three-component Strecker-type synthesis of α -aminonitriles., *Tetrahedron* 66: 1898-1901
- MacMillan D.W.C., (2008), The advent and development of organocatalysis, *Nature*, 455: 304-308.
- Negrón S.G.E., Hernández R.C.X., Angeles B.D., Lomas R.L., González Z.E. (2008). Microwave-Enhanced Sulphated Zirconia and SZ/MCM-41 Catalyzed Regioselective Synthesis of β -Amino Alcohols Under Solventless Conditions, *Molecules*, 13: 977-985
- R. González O.R., Vergara A.B. I., Negrón S.G.E., Angeles B.D., Lomas R.L., Gutiérrez C.A., Lara V.H., Morales S.J.A. (2015). Synthesis of β -nitrostyrenes in the presence of sulfated zirconia and secondary amines, *RSC Adv.*, 5: 99188-99192.

Velu, S. Wang, L. Okazaki. Suzuki, K. Tomura, S. (2002). Characterization of MCM-41 mesoporous molecular sieves containing copper and zinc and their catalytic performance in the selective oxidation of alcohols to aldehydes, *Microporous and Mesoporous Materials*, 54: 113-126

X. S. Zhao and G. Q. Lu. (1998). Modification of MCM-41 by surface silylation with Trimethylchlorosilane and Adsorption Study, *J. Phys. Chem. B*, 102: 1556-1561