



Síntesis y evaluación catalítica de la zirconia sulfatada soportada en MCM-41 y SBA-16

Leyva Cruz Edgar Oswaldo¹, Ángeles Beltrán Deyanira^{1*}, Lomas Romero Leticia², Lara Corona Víctor Hugo²

¹Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200, México.

²Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Química, San Rafael Atlixco No.186, Iztapalapa, Ciudad de México, C.P. 09340, México.

*Autor para correspondencia: dab@uam.azc.mx

Recibido:

5/Junio/2016

Aceptado:

29/Julio/2016

Palabras clave

MCM-41, SBA-16, Zirconia sulfatada

Keywords

MCM-41, SBA-16, Sulphated zirconia

RESUMEN

El presente trabajo tiene la finalidad de realizar el estudio del comportamiento catalítico de un material súper-ácido el cual es zirconia sulfatada soportada en dos materiales mesoporosos con área específica considerable como son MCM-41 y SBA-16. Ambos sólidos fueron caracterizados por DRX, fisisorción de N_2 y SEM-EDS. Para comparar la actividad catalítica se realizó en una reacción de apertura nucleofílica de un epóxido con anilina para la obtención de un β -aminoalcohol.

ABSTRACT

This paper aims to study the catalytic behavior of sulfated zirconia which is a super -acidic solid when is supported on two mesoporous materials with considerable surface area such as MCM- 41 and SBA -16. Both solid were characterized by XRD, nitrogen physisorption, SEM-EDS. In order to compare their catalytic performance an oxirane nucleophilic opening reaction with aniline was made to obtain a β -aminoalcohol.

Introducción

MCM-41 y SBA-16

Desde el descubrimiento de los materiales tipo MCM-41 en 1992 (Beck et al., 1994), se han abierto numerosas líneas de investigación encaminadas al estudio de los llamados miembros de la familia M41S, debido a sus características texturales como el tamaño de sus poros excepcionalmente ordenados, los cuales permiten la difusión de grandes moléculas orgánicas a través de sus cavidades. Los MCM-41 con estructura hexagonal, han sido ampliamente utilizados en catálisis (Avelino, 1997) y sus modificaciones dan lugar a catalizadores con aplicaciones específicas. El MCM-41 se sintetiza utilizando un surfactante iónico como el bromuro de cetiltrimetilamonio (CETAB) como agente orientador de estructura. Este tipo de materiales poseen tamaños promedio de poro en el intervalo de los mesoporosos. Años más tarde Zhao reportó la síntesis de una variedad de materiales mesoporosos tipo SBA (SBA = Santa Bárbara), utilizando como "template" o agente estructurante a un copolímero no iónico a tres bloques. Este tipo de surfactante es interesante, debido a que es fácil de separar, no tóxico, biodegradable y barato. La síntesis de estos materiales se realiza a pH bajo (cerca a 2) dando como resultados sólidos con tamaños de poros desde 20 hasta 300 Å, con paredes de poro gruesas y de gran estabilidad. Los SBA-16 son de gran interés debido a su arreglo de mesoporos en 3D los cuales han sido de utilidad en los campos de la catálisis, la separación con membranas, para sensores, en dispositivos electrónicos, biología y nanotecnología (Sun et al., 2009).

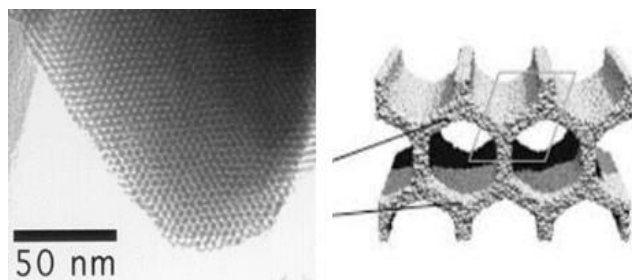


Figura 1. Forma del poro del MCM-41 y micrografía de transmisión del mismo (Nanotechnology linetime).

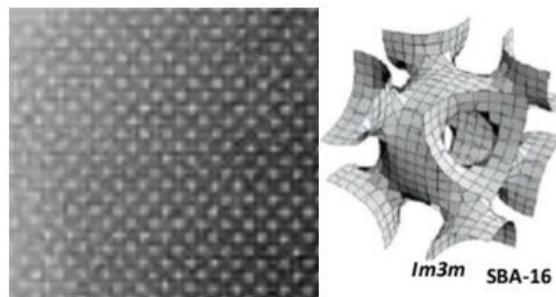


Figura 2. Forma del poro del SBA-16 y micrografía de transmisión del mismo (Tae Wan et al., 2004).

Zirconia sulfatada

Se ha demostrado que la zirconia sulfatada es un eficiente catalizador en un gran número de reacciones de transformación orgánica bajo condiciones suaves y con posibilidades de ser recuperada, reactivada y reutilizada en varios ciclos de reacción (Benjaram y Meghshyam, 2009). La fuerza y naturaleza de sus sitios ácidos, así como su estructura, se ha estudiado desde hace tiempo, dando como resultado un sólido 104 veces más fuerte que el ácido sulfúrico al 100%. Por lo anterior, se categoriza a la zirconia sulfatada como superácido, además su estructura y tipo de acidez está directamente relacionada con la metodología de síntesis empleada. En el laboratorio de Química de Materiales, se ha empleado a la zirconia sulfatada como catalizador en reacciones de síntesis de tetrahidroindolonas, apertura de epóxidos con aminas bajo condiciones clásicas y por microondas, obtención de acilales, protección y desprotección de pentacicoundecano, entre otras (Negrón et al., 2004). Demostramos que cuando se soporta ZS en MCM-41 mejoran los rendimientos de reacción y es posible reciclar el catalizador (Negrón et al., 2008a).

β -aminoalcoholes

Los aminoalcoholes vecinales, (Figura 3) están presentes en varios productos naturales y sintéticos biológicamente activos usados como: anti inflamatorio, broncodilatador, antihipotensivo, tratamiento de la diabetes, antidepresivos, anti VIH y antimalaria (Sigma Aldrich).

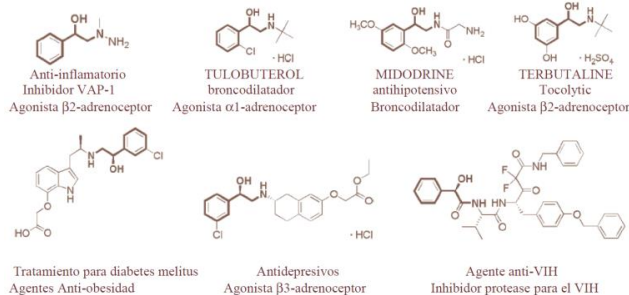


Figura 3. Aminoalcoholes vecinales.

Uno de los métodos más comúnmente usado para la síntesis de β -aminoalcoholes es la apertura de epóxidos con aminas, la reacción nucleofílica de apertura de epóxidos con aminas involucra tratamientos térmicos, la presencia de excesos de amina o de un catalizador. Algunos de los catalizadores utilizados en estas reacciones son: montmorillonita, $Ti(o-i-Pr)_4$, SmI_2 , amidas básicas metálicas, $SmCl_3$, triflatos metálicos como $Sn(OTf)_2$, $Cu(OTf)_2$, $LiOTf$ y $Yb(OTf)_3$, decatungstocato de amonio (IV), $RuCl_3$, cloruro de zirconio (IV), ciclodextrina, $CeCl_3$, silica-gel, alúmina, líquidos iónicos, agua, $LiClO_4 \cdot 3H_2O$, y heteropoliácidos como $H_3PW_{12}O_{40}$, $K_5CoW_{12}O_{40} \cdot 3H_2O$ y $H_3PMo_{12}O_{40}$ (Mojtahedi et al., 1999).

Metodología

Síntesis de soportes

A) MCM-41

El MCM-41 se sintetizó de acuerdo al procedimiento descrito en (Luo et al., 2002) 7.289 g de bromuro de cetiltrimetilamonio se disolvió en 200mL de agua desionizada a 30°C hasta obtener una solución transparente. Posteriormente, se agregaron 3.34 mL de etilamina y después de algunos minutos bajo agitación se adicionaron 18 mL de hidróxido de tetrametilamonio al 10% wt en agua y finalmente 22.35 mL de tetraetilortosilicato (TEOS), la composición molar de la mezcla es TEOS: 0.2 CTMABr: 0.6 EA: 0.2 TMAOH: 150 H_2O . El gel obtenido se colocó en recipientes de vidrio con tapa de rosca y se sometió a baño ultrasónico por 3.5 horas. Al término del tratamiento el sólido obtenido se lavó con abundante agua desionizada, se filtró y secó a 80°C para finalmente calcinarse a 540°C por 6 horas en flujo de aire extraseco.

B) SBA-16

El SBA-16 se obtuvo de acuerdo al siguiente procedimiento: 8.0 g of Pluronic F127 se disolvieron en 77.5mL de agua y 341mL de una solución de HCl 2M la

mezcla se agito a 40°C durante una hora. Después se agregaron 36mL de TEOS y se agitó la mezcla por 24 horas a 80°C en un recipiente de teflón con tapa de rosca. El sólido se recuperó, se lavó y se secó a una temperatura de 80°C. Finalmente se calcinó a 540°C por 6 horas con flujo de aire (Guzik et al., 2016).

Impregnación de SZ en MCM-41 y SBA-16

De acuerdo al procedimiento utilizado en (Wanga et al., 2004) se utilizaron 300 mg del soporte MCM-41 o SBA-16 y se mezclaron con 15mL de una solución de sulfato de zirconio en metanol al 1%w, y se agitó la mezcla por 15 h, después el soporte impregnado se secó 80°C y finalmente se calcinó a 600°C por 3 horas en flujo de aire extraseco.

Se utilizó el difractómetro de rayos Philips X'pert, Bruker Alpha por la técnica de reflectancia total atenuada (ATR), el analizador de área ASAP2020 y el microscopio electrónico de barrido SUPRA 55 VP, disponibles en la UAM-Azcapotzalco. Y el difractómetro de rayos X Siemens de UAM-Iztapalapa para la caracterización por DRX de ángulo bajo del SBA-16.

Evaluación catalítica

En un procedimiento general, en un vial provisto de tapón con rosca y agitador magnético, se colocaron 1 mmol de óxido de ciclohexeno 1 y 1.1 mmol de anilina 2 (Aldrich). La mezcla se trató a 60°C con 50 W de potencia inicial en un reactor de microondas CEM Labmate por 10 minutos en presencia de SBA-16 o zirconia sulfatada soportada en SBA-16 de acuerdo a lo descrito en la referencia (Negrón et al., 2008b). Al término de la reacción se obtuvo una muestra que fue analizada por cromatografía de gases con detector FID (Agilent 6890 con detector FID columna HP-5) y por gases-masas (Agilent 6890 serie II plus equipado con una columna HP-5MS y con detector de masas acoplado modelo 5973 en modo de ionización de metano).

Resultados y discusión

MCM-41

En el difractograma del MCM-41, se observan tres picos de difracción en $2\theta = 2.56, 4.44$ y 5.01 correspondientes a los planos [100], [110] y [210] con distancias interplanares 34.4, 19.9 y 17.61 Å respectivamente, típicos de un material tipo MCM-41. Figura X. Una vez que se soportó la zirconia sulfatada en el MCM-41 se observan no solo los picos característicos del soporte sino también que en 2 theta 20-30 aparece la

contribución al difractograma de la zirconia sulfatada amorfa. Figura 5 pero, se conservan dos de las reflexiones del MCM-41 en $2\theta = 2.66$ y 4.77 con distancias interplanares de 33.10 y 4.77 .

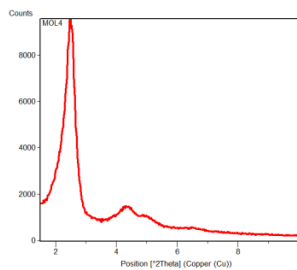


Figura 4. DRX MCM-41.

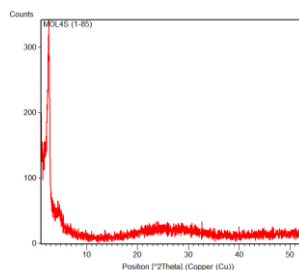


Figura 5. DRX de SZ/MCM-41.

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de ambos sólidos son del tipo IV(A) de la IUPAC con lazos de histéresis tipo H2, características de materiales mesoporosos [17].

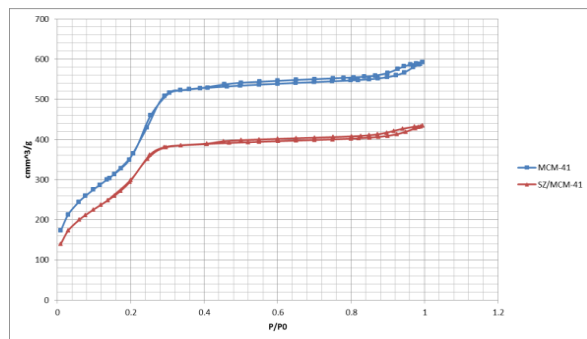


Figura 6. Isotherma de fisiorción de N_2 del MCM-41 y SZ/MCM-41.

Las propiedades texturales de ambos sólidos se presentan en la tabla 1. Se aprecia una disminución del área BET en la ZS/MCM-41 de acuerdo a lo esperado. Así como, la disminución del volumen de poro por la inclusión de la zirconia sulfatada en el soporte.

En la micrografía del MCM-41 se aprecia un aglomerado de material sólido con textura diferente a la de pequeñas partículas segregadas y el espectro de emisión demuestra la presencia del silicio y el oxígeno como únicos elementos en su composición. (Figura 7). Mientras que, en la micrografía de la ZS/MCM-41 no se aprecia algún cambio significativo en la morfología del sólido con respecto a la del soporte de partida. Sin embargo, el espectro de emisión revela la presencia de zirconio y azufre soportados.

Las propiedades texturales de ambos sólidos se presentan en la tabla 1. Se aprecia una disminución del área BET en la ZS/MCM-41 de acuerdo a lo esperado.

Así como, la disminución del volumen de poro por la inclusión de la zirconia sulfatada en el soporte.

En la micrografía del MCM-41 se aprecia un aglomerado de material sólido con textura diferente a la de pequeñas partículas segregadas y el espectro de emisión demuestra la presencia del silicio y el oxígeno como únicos elementos en su composición. (Figura 7). Mientras que, en la micrografía de la ZS/MCM-41 no se aprecia algún cambio significativo en la morfología del sólido con respecto a la del soporte de partida. Sin embargo, el espectro de emisión revela la presencia de zirconio y azufre soportados.

Tabla 1. Propiedades texturales

Material	Área BET (m.g-1)	Volumen de poro (cm ³)	Tamaño de poro (Å)
MCM-41	1307	0.89	27
ZS/MCM-41	1111	0.66	24

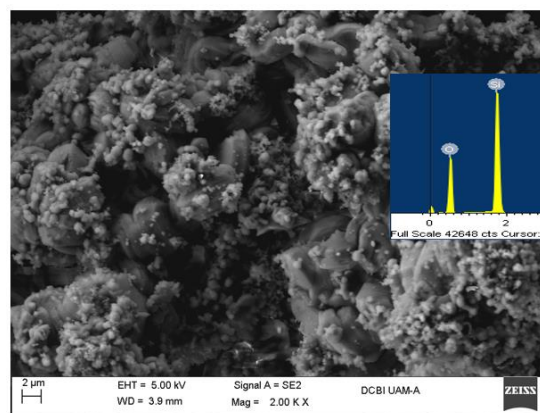


Figura 7. Micrografía del MCM-41.

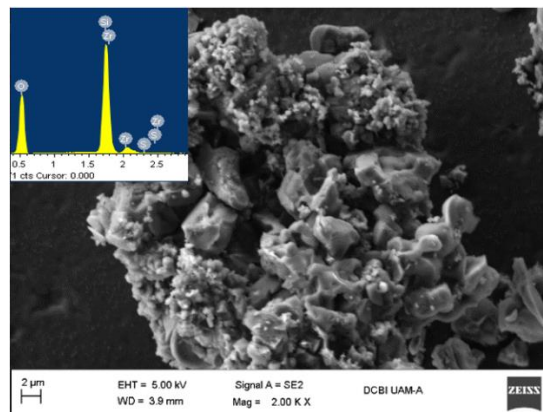


Figura 8. Micrografía de la ZS/MCM-41.

El difractograma del SBA-16 muestra tres picos de difracción bien resueltos los cuales se han asignado a las difracciones de los planos (110), (200) y (211) de su estructura cúbica (Guzik et al., 2016).

Cuando se le soportó la zirconia sulfatada se conservó la estructura del soporte de SBA-16 pero, se observó al igual que en la ZS/MCM-41, la fase amorfa de la zirconia sulfatada. (Figuras 9 y 10).

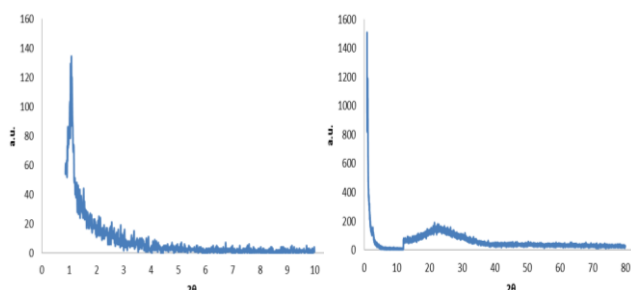


Figura 9. DRX de SBA-16.

Figura 10. DRX de SZ/SBA-16.

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno del SBA-16 con y sin zirconia sulfatada soportada, corresponden también al tipo IV, típico de los materiales mesoporosos se observa además, un lazo ancho de histéresis tipo H2 a presiones relativas cercanas a 0.4, el cual se atribuye a los mesoporos tipo jaula.

Adicionalmente, tanto en el SBA-16 solo como la ZS/SBA-16 presentan un lazo de histéresis adicional a presiones parciales mayores debido al espacio formado entre partículas o cúmulos de ellas. (Guzik et al., 2016).

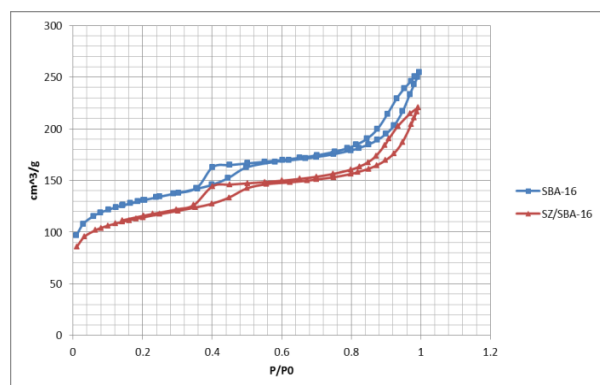


Figura 11. Isotherma de fisisorción de N₂ de SBA-16 y SZ/SBA-16.

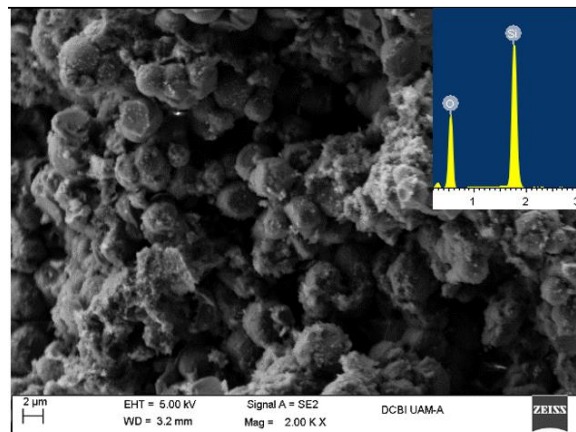


Figura 12. Micrografía del SBA-16.

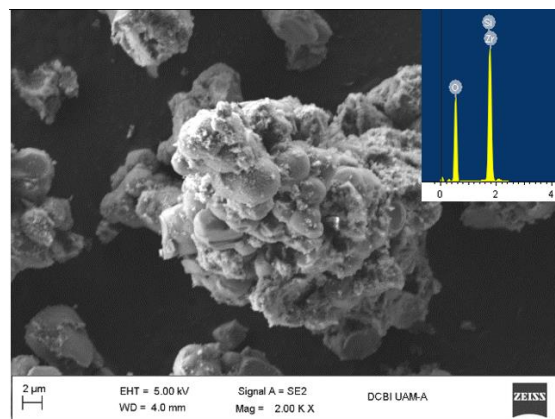


Figura 13. Micrografía de la ZS/SBA-16.

Tabla 2. Propiedades texturales.

Material	Área BET (m.g-1)	Volumen de poro (cm ³)	Tamaño de poro (Å)
SBA-16	449	0.36	32
ZS/SBA-16	393	0.31	32

Como era de esperarse, hay una disminución del área específica de la ZS/SBA-16 con respecto al soporte, por la incorporación de la zirconia sulfatada, al igual que en el volumen del poro pero, se conserva su tamaño.

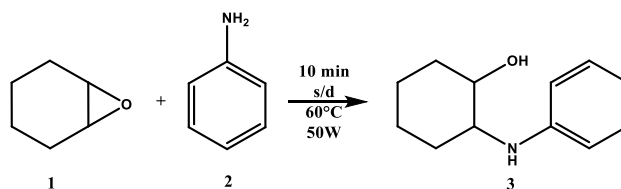


Figura 14. Reacción de evaluación catalítica.

Como resultado de la evaluación catalítica de los sólidos se obtuvieron los rendimientos del producto **3** descritos en la tabla 3, con tiempo de retención de 7.67 min.

Tabla 3. Tabla de rendimiento de reacción.

Catalizador	% Rend.
---	0
MCM-41	86*
ZS/MCM-41	95*
SBA16	11
ZS/SAB16	98

*(Negrón et al., 2008b).

El espectro de gases-masas del producto muestra los iones moleculares $[M+1]^+$, $[M+29]^+$ y $[M+41]^+$, correspondientes al β -aminoalcohol con masa molecular 191 g/mol así como el fragmento $[M-17]^+ = 174$ como resultado de la pérdida del grupo hidroxilo.

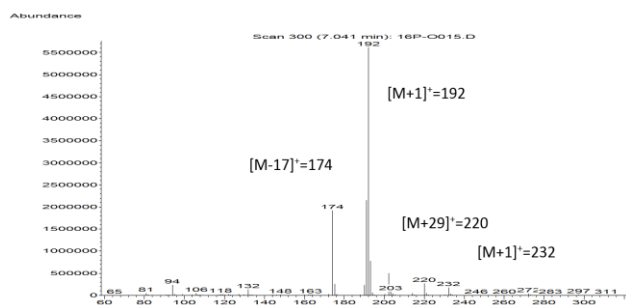


Figura 15. Espectro de gases-masas de **3**.

Como se aprecia el catalizador de ZS/SBA-16 resulto más efectivo en la reacción de apertura de óxido de ciclohexeno con anilina asistida por microondas.

Conclusiones

Se sintetizaron y caracterizaron dos soportes mesoporosos con la misma composición, pero, que por su distinto arreglo estructural hexagonal del MCM-41 y cúbico del SBA-16 presentaron distinta actividad frente a una reacción modelo como lo es una reacción de apertura nucleofílica de un epóxido con una amina. Se obtuvo el mejor rendimiento de reacción con la ZS/SBA-16.

Agradecimientos

A los laboratorios de Difracción de Rayos X y Divisional de Microscopía Electrónica de la UAM-A y a los Proyectos CONACyT no. 181448 y Divisional CB010-13 UAM-A.

Referencias

Ángeles Beltrán Deyanira, Negrón Silva Guillermo, Lomas Romero Leticia, Iglesias Arteaga Martín A., Cadete Santos Francisco J., Aires. J. (2008a). Titanium-modified MCM-41 Prepared by Ultrasound and by Hydrothermal Treatment Catalysts for Acetylation Reactions. *Mex. Chem. Soc.* 52(3): 175-180.

Avelino Corma Canos. (1997). From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis. *Chem. Rev.*, 97: 2373-2420.

Benjaram M. Reddy, Meghshyam K. Patil. (2009). Organic Syntheses and Transformations Catalyzed by Sulfated Zirconia. *Chemical Reviews*. 6: 2185-2208.

Guzik Agnieszka Feliczak, Jadach Barbara, Piotrowska Hanna, Murias Marek, Lulek Janina, Nowak Izabela. (2016). Synthesis and characterization of SBA-16 type mesoporous materials containing amine groups. *Microporous and Mesoporous Materials*. 220: 231,238.

J.S. Beck, J.C. Vartulli, G.J. Kennedy, C.T. Kresge, W. J. Schramm. *Chem. Mater.* (1994). Molecular or Supramolecular Templating: Defining the Role of Surfactant Chemistry in the Formation of Microporous and Mesoporous Molecular Sieves., *Chem. Mater.* 2: 1816-1821.

Luo Y., Lu G. Z., Guo Y. L., Wang, Y. S. (2002). Study on Ti-MCM-41 zeolites prepared with inorganic Ti sources: synthesis, characterization and catalysis. *Catal. Commun.* 129-134.

Mojtahedi M. M., Saidi M. R., Bolourtchian (1999). M. Microwave-assisted Aminolysis of Epoxides Under Solvent-free Conditions Catalyzed by Montmorillonite Clay. *J. Chem. Res.*, 128-129.

Nanotechnology timeline. Recuperado el 14 de abril de 2016, de <http://www.nano.gov/timeline>.

Negrón G., Ángeles D., Lomas L., Martínez A., Ramírez M., Martínez. (2004). 1-(R-Phenyl)-4,5,6,7-Tetrahydro-1H-4-indolones using a solid sulfated zirconia as catalyst. *Heterocycles*. 63: 367-372.

Negrón Silva Guillermo, Hernández Reyes C. Xóchitl, Ángeles Beltrán Deyanira, Lomas Romero Leticia, González Zamora Eduardo. (2008a). Microwave-Enhanced Sulphated Zirconia and SZ/MCM-41 Catalyzed Regioselective. *E. Molecules*. 13: 977.

Negrón Silva Guillermo, Hernández Reyes C. Xóchitl, Ángeles Beltrán Deyanira, Lomas Romero Leticia y González Zamora Eduardo. (2008b). Microwave-



Enhanced Sulphated Zirconia and SZ/MCM-41 Catalyzed Regioselective Synthesis of β -Amino Alcohols Under Solventless Conditions. *Molecules*. 13: 977-985.

Quanchang Li, Suzanne E. Brown, Linda J. Broadbelt, Jian-Guo Zheng, N.Q. Wu. (2003). Synthesis and characterization of MCM-41 supported Ba₂SiO₄ base catalyst. *Microporous and Mesoporous Materials*, 59:105-111.

Roxana Martínez Pascual, Omar Viñas Bravo, Socorro Meza Reyes, Martín. A. Iglesias-Arteaga, Jesús Sandoval Ramirez. (2004). A Fast and Convenient Procedure for the Acetylation of Alcohols. *Synthetic Communications*. 34: 4591-4596.

Saravanan K., Tyagi Benna, Bajaj H.C. (2014). Catalytic Activity of sulfated zirconia solid acid catalyst for esterification of myristic acid with methanol, *Indian Journal of Chemistry*, 53A: 799-805.

Sigma Aldrich. Recuperado 4 de junio de 2016, <http://www.sigmaaldrich.com/chemistry/chemistry-products.html?TablePage=16244877>.

Sun H., Tang Q., Du Y., Liu X., Chen Y., Yang Y., (2009). Mesostructured SBA-16 with excellent hydrothermal, thermal and mechanical stabilities: Modified synthesis and its catalytic application. *Colloid Interface Sci.*, 333: 317-323.

Tae-Wan Kim, Ryong Ryoo, Michal Kruk, Kamil P. Gierszal, Mietek Jaroniec, Satoshi Kamiya, Osamu Terasaki. (2004). Tailoring the Pore Structure of SBA-16 Silica Molecular Sieve through the Use of Copolymer Blends and Control of Synthesis Temperature and Time. *J. Phys. Chem. B*. 108: 11480-11489.

Wanga W., Wang J. H., Chena C. L., Xua N. P., Mou C. Y. (2004). n-Pentane isomerization over promoted SZ/MCM-41 catalysts. *Catal. Today*. 97: 307-313.