

Hidrotalcita Zn/Al dopada con vanadio como catalizador en la reacción de Hantzsch

Hernández Moreno Edgar Josafat¹, Ángeles Beltrán Deyanira¹, Contreras Larios José Luis²
Negrón Silva Guillermo Enrique¹, González Olvera Rodrigo

¹Departamento de Ciencias Básicas

²Departamento de Energía

Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco
Avenida San Pablo No. 180. Col. Reynosa Tamaulipas, México D.F. CP 02200.

dab@correo.azc.uam.mx

Fecha de aceptación: 20 de Agosto de 2015

Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

Se sintetizó un material tipo hidrotalcita Zn/Al dopado con vanadio por impregnación incipiente, el material fue caracterizado por DRX, FT-IR y SEM-EDS. Se obtuvo un material con estructura ordenada y típica de una hidrotalcita con un contenido de vanadio del 5.94% peso, que fue un catalizador eficiente en la síntesis de una dihidropiridina mediante la reacción de Hantzsch.

Palabras clave: hidrotalcita, vanadio, Hantzsch, catálisis.

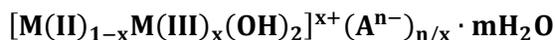
ABSTRACT

A Zn/Al hydrotalcite type material was synthesized and doped with vanadium by incipient impregnation method, the material was characterized by XRD, FT-IR and SEM-EDS. An ordered material was obtained with the typical structure of a hydrotalcite containing 5.94% wt. of vanadium, which was an efficient catalyst in the synthesis of a dihydropyridine by a Hantzsch reaction.

Key words: hydrotalcite, vanadium, Hantzsch, catalysis.

INTRODUCCIÓN

Los hidróxidos doble laminares (layered double hydroxides, LDH) son arcillas aniónicas que se definen por su composición química, su espaciado basal y la secuencia de apilación. La fórmula siguiente describe su composición química:



Donde M es un catión metálico y A, un anión interlaminar. Las arcillas aniónicas tienen estructuras similares a la brucita: $Mg(OH)_2$, y cristalizan en una red tipo laminar debido a la presencia de cationes relativamente pequeños en la proximidad de iones OH^- muy polarizables y que no poseen simetría esférica. Cada Mg^{2+} está rodeado en coordinación octaédrica por seis iones OH^- y los diferentes octaedros comparten sus vértices, de manera que se forman capas extendidas pero limitadas en tamaño. En la figura 1 se representa una brucita, su disposición espacial y cómo a partir de ella se forman las láminas de una hidrotalcita (Cavani et al., 1991).

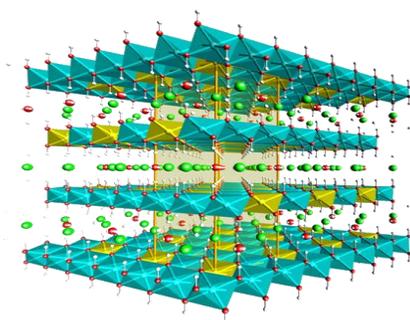


Figura 1. Representación de una hidrotalcita.

En los LDH, las capas se apilan una sobre la otra y se mantienen unidas por débiles interacciones entre los hidrógenos. Algunos iones de Mg^{2+} son sustituidos isomórficamente, según la Ley de Vegard, por cationes con carga mayor, pero con radio similar, las capas tipo brucita quedan cargadas positivamente y la neutralidad eléctrica se mantiene por aniones, acompañados de moléculas de agua, que se sitúan desordenados en el espacio interlaminar. Debido a su particular estructura, las arcillas aniónicas tienen buenas capacidades de intercambio de aniones. En el espacio interlaminar se pueden introducir una gran cantidad de metales en forma aniónica (cromatos, ferro o ferricianatos, etc.) o cationes que no son compatibles con los centros octaédricos de las capas tipo brucita (por ejemplo, Mo^{4+} o Ir^{4+}), lo que permite preparar materiales con propiedades inusuales. Las arcillas aniónicas presentan propiedades básicas pobres, sensiblemente menores que las de los óxidos mixtos obtenidos de la descomposición térmica. Se supone que el agua adsorbida inhibe el acceso a los centros básicos de la superficie; sin embargo, la fuerza y la naturaleza de los centros básicos de las arcillas aniónicas secas no han sido aclarados. Las propiedades básicas dependen fundamentalmente de su composición, por ejemplo, arcillas aniónicas constituidas por Zn/Al, Zn/Cr o Ni/Al son menos básicas que la arcilla Mg/Al (Basahel et al., 2014; Constantino et al., 2008).

El vanadio depositado en distintos soportes como óxidos puros, mixtos, tamices, zeolitas, arcillas entre otros, ha generado catalizadores útiles en reacciones de transformación química. Para la introducción de vanadio en las hidrotalcitas se emplean regularmente soluciones acuosas de sales de vanadio, los aniones entre las capas de la hidrotalcitas se intercambian con las especies de vanadio, y la nuclearidad de especies de vanadio intercambiados aumenta cuando el pH disminuye (Maddila et al., 2014).

En el presente trabajo, se sintetizaron materiales tipo hidrotalcitas dopadas con vanadio para ser empleados como catalizadores en la reacción de multicomponentes tipo Hantzsch (Zhu et al., 2014) para la síntesis de 1,4-dihidropiridinas (1,4-DHP), las cuales exhiben propiedades biológicas para el tratamiento de fallas del corazón como angina de pecho (MDPI pharmaceuticals, n.d.).

METODOLOGÍA

Síntesis de HT-Zn/Al seca. En un matraz Erlenmeyer de 250 ml, se preparó una solución (S1) con 0.1 moles (~ 29.74 g) de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ marca Baker, 0.05 moles (~18.76 g) de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Sigma-Aldrich) y 45 ml de agua desionizada. Por otro lado, en un recipiente de teflón de 250 ml, provisto de tapa roscada del mismo material, se preparó una solución (S2) con 0.35 moles (~14 g) de NaOH (Meyer) y 0.09 moles (~9.54 g) de Na_2CO_3 (Sigma-Aldrich) en 70 ml de agua desionizada. La solución S2 se colocó en agitación y a esta se le agregó la solución S1, gota a gota a temperatura ambiente, al término de la adición se tapó el recipiente y se continuó la agitación tres horas más, posteriormente el recipiente se colocó en baño maría a 60 °C y con agitación vigorosa durante 24 horas para su envejecimiento. Se obtuvo un gel blanco espeso, con pH=14. Se realizaron lavados con agua desionizada hasta reducir el pH a 9, el gel fue filtrado y secado a 110 °C durante 24 horas. El producto sólido seco (HT) se trituroó en un mortero de ágata para obtener un polvo fino que se introdujo en la estufa un día más para terminar su secado.

Calcinación de los materiales HT-Zn/Al. Para el calcinado de los catalizadores HT-Zn/Al se utilizó una mufla tubular marca Thermolyne, modelo 21100. Se colocaron 4 g de HT en un tubo de cuarzo dentro de la mufla tubular, con flujo de gas nitrógeno grado cromatográfico y se programó una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta alcanzar una temperatura de 540 °C, que se mantuvo constante durante 6 horas, se detuvo el calentamiento y se mantuvo el flujo de nitrógeno mientras la temperatura disminuyó hasta la temperatura ambiente. El producto calcinado (HTC) se recolectó en un vial tapado para ser almacenado en un lugar seco.

Rehidratación de los productos HT calcinados. Para la rehidratación de los productos calcinados de HT-Zn/Al se prepararon 300 ml de una solución 0.02 M de Na_2CO_3 en un matraz Erlenmeyer de 500 mL. a la solución fueron agregados 3 g de HTC y se colocó en agitación vigorosa durante 5 h, a temperatura y presión ambiente. La hidrotalcita rehidratada (HTR) se separó por centrifugación, se lavó con agua desionizada y se secó a 90 °C durante 24 horas.

Impregnación/rehidratación de los productos HT calcinados. Para la impregnación de los materiales de HT-Zn/Al se prepararon 25 ml de una solución de VCl_3 0.05 M, se colocaron 2 g de HTC sobre un vidrio de reloj y con ayuda de una jeringa de 3 ml se agregaron gotas de la solución de VCl_3 , procurando empapar todo el material sin exceso de solución (mojado incipiente). El material impregnado se secó en una estufa a 90 °C, se repitió el procedimiento hasta agotar 12 ml de solución de VCl_3 . El material impregnado (HTI) permaneció en secado a 90 °C durante 24 horas para obtener un producto completamente seco.

La caracterización de los materiales se llevó a cabo con los equipos: Difractómetro de rayos X Philips X'Pert Cu $K\alpha$, $2\theta= 5-80$, espectrómetro de infrarrojo Alpha FT-IR 2010 ATR 400-400 cm^{-1} , microscopio electrónico de barrido SUPRA 55 PV sobre cinta de carbono, detector de electrones secundarios, analizador de área BELJAPAN BELSORP-MAX, las muestras se prepararon a 150 °C por 24 h y el análisis se realizó con baño de nitrógeno líquido.

Reacción de evaluación catalítica. El proceso general de síntesis de 1,4-DHP por el método convencional (síntesis directa) consistió en lo siguiente: en un vial de vidrio pyrex de 10 ml, provisto de tapón roscado se colocaron en el siguiente orden; 2 mmol (~212 mg) de benzaldehído $\geq 99.5\%$, 4 mmol (~520.5 mg) de acetoacetato de etilo $\geq 99\%$, 2 mmol (~218.6 mg) de hidróxido de amonio en solución 28-30% (todos los reactivos de la marca Sigma-Aldrich) y 40 mg de catalizador (HT, HTC, HTR o HTI). El vial se mantuvo tapado y bajo agitación hasta el término de la reacción, a temperatura ambiente y sin disolvente durante 16 horas. Al final de la reacción, se agregó una pequeña cantidad de acetato de etilo, para disolver el producto formado. El catalizador se separó de la mezcla de reacción por medio de centrifugación y filtración a vacío. El producto de reacción se filtró con sulfato de sodio anhidro para remover las trazas de agua formada y se concentró con ayuda de un rotavapor. El producto final se purificó mediante cromatografía en capa gruesa con una mezcla de diclorometano: etanol (95:5). El producto cristaliza a temperatura ambiente formando cristales de color amarillo. La identificación del producto de reacción se realizó en un cromatógrafo de gases Agilent 6890 Serie II Plus con detector FID/TCD GC 6890N Agilent Technologies columna 19091J-413 325°C Max. HP-5 5% "PhenylMethylSiloxane" 30 m x 320 μm x 0.25 μm nominal. El espectro de RMN ^1H se realizó con un Bruker Ascend-400 (400MHz), se utilizó TMS como referencia interna y los desplazamientos químicos se reportan en ppm.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En los difractogramas de la figura 2 se observa que el difractograma de la (HT-Zn/Al) coincide con el de un hidroxicarbonato hidratado de Zn y Al romboédrico de acuerdo a lo reportado en la literatura (Ref. Code 00-048-1026), en el material HTI-Zn/Al se observa una mezcla de la fase hidrotalcita y el ZnO, lo cual indica que al impregnar con la solución de VCl_3 se obtuvo una recuperación parcial de la fase hidrotalcita, se observan los planos (0 0 3) y (0 0 6) con baja intensidad, sin embargo, en el difractograma del material HTR-Zn/Al se observa una reestructuración total propia del efecto memoria de estos materiales. Los detalles de los picos de difracción y distancias interplanares de las HT, HTI, HTR y HTC se incluyen en las tablas 1 y 2.

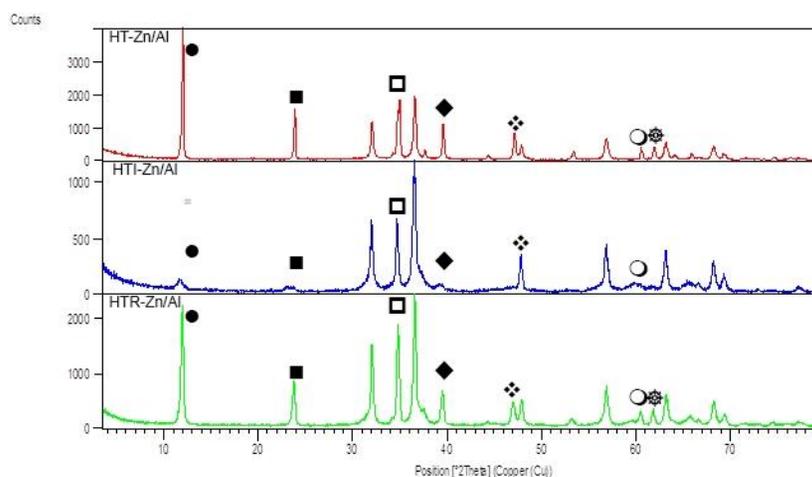


Figura 2. Difractogramas de las hidrotalcitas seca (HT-Zn/Al), impregnada con vanadio (HTI-Zn/Al) y rehidratada (HTR-Zn/Al)

Tabla 1. Posiciones y distancias interplanares de los compuestos tipo hidrotalcita Zn/Al

No.	h	k	l	HT-Zn/Al		HTI-Zn/Al		HTR-Zn/Al	
				d[Å]	Pos [°2Th.]	d[Å]	Pos [°2Th.]	d[Å]	Pos [°2Th.]
● 1	0	0	3	7.3483	12.0445	7.6551	11.5600	7.3813	11.9904
■ 2	0	0	6	3.7258	23.8839	3.7480	23.7400	3.7440	23.7660
3	1	0	1	2.7881	32.1041	2.7952	32.0200	2.7889	32.0950
□ 4	0	1	2	2.5664	34.9628	2.5826	34.7360	2.5761	34.8263
5	1	0	4	2.4570	36.5727	2.4600	36.5271	2.4563	36.5838
◆ 6	0	1	5	2.2753	39.6115	2.2842	39.4504	2.2807	39.5138
❖ 8	0	1	8	1.9267	47.1744	1.9024	47.8135	1.9325	47.0230
9	1	0	10	1.7158	53.4003			1.7194	53.2800
10	0	1	11	1.6185	56.8912	1.6198	56.8434	1.6183	56.8999
○ 11	1	1	0	1.5287	60.5712	1.5429	59.9578	1.5308	60.4803
⊗ 12	1	1	3	1.4982	61.9385			1.5009	61.8151
13	1	0	13	1.4714	63.1934	1.4719	63.1705	1.4712	63.2045
14	1	1	6	1.4171	65.9180	1.4267	65.4162	1.4174	65.9000

El difractograma de la hidrotalcita Zn/Al calcinada corresponde al óxido de zinc hexagonal (Ref. code 01-079-2205).

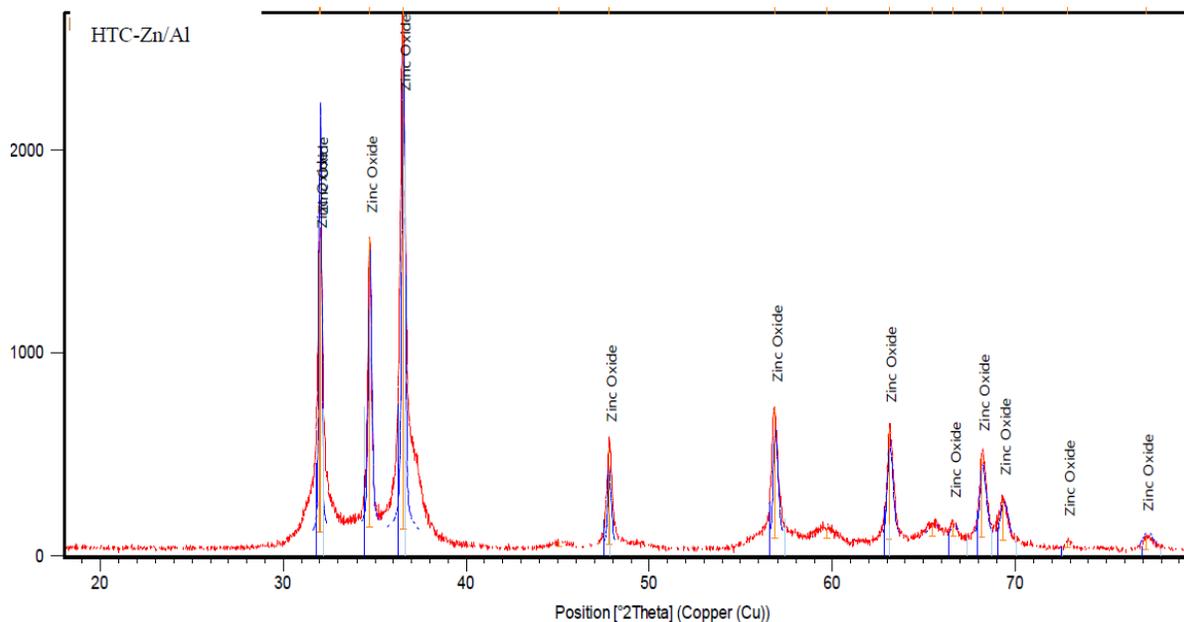


Figura 3. Difractograma de la hidrotalcita calcinada (HTC-Zn/Al)

Tabla 2. Posiciones y distancias interplanares de la hidrotalcita Zn/Al calcinada

h	k	l	HTC-Zn/Al	
			d[Å]	Pos [°2Th.]
1	0	0	31.9691	2.7972
			32.0474	2.7929
0	0	2	34.7109	2.5845
1	0	1	36.5327	2.4596
			45.0669	2.0117
1	0	2	47.7923	1.9032
1	1	0	56.8666	1.6192
			59.7110	1.5486
			63.1181	1.4730
			65.4799	1.4255
2	0	0	66.6233	1.4038
1	1	2	68.1875	1.3753
2	0	1	69.3529	1.3550
0	0	4	72.8460	1.2984
2	0	2	77.1728	1.2351

En los espectros de infrarrojo de las hidrotalcitas seca, impregnada y rehidratada se observa la banda en 3450 cm^{-1} que corresponde a los OH⁻, la banda en 1365 cm^{-1} característica de los carbonatos interlaminares así como, otras bandas en el intervalo de $800\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ región en la cual se presentan vibraciones de estiramiento y flexión entre Zn-O-Al, estas últimas son las únicas que exhibe la hidrotalcita calcinada pues carece de grupos hidroxilos y carbonatos después del proceso de calcinación en atmósfera inerte.

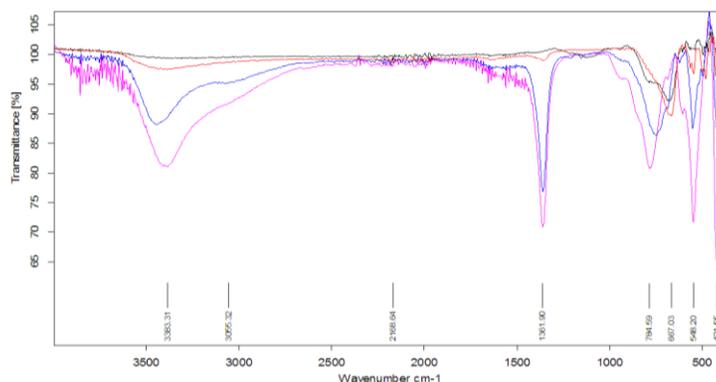


Figura 4. Espectros de IR de las hidrotalcita HT-Zn/Al seca (fucsia), Calcinada (negra), impregnada (roja), y rehidratada (azul)

Se utilizó fisisorción de nitrógeno para estudiar las propiedades texturales de las hidrotalcitas seca e impregnada. Ambas isotermas son del tipo IV de la clasificación de la IUPAC, la hidrotalcita seca presenta un lazo de histéresis del tipo H3 que es típico para materiales laminares y la impregnada del tipo H2 que corresponde a materiales con una amplia distribución de tamaño de poros, lo cual se debe a la incorporación del vanadio en el material.

Tabla 3. Propiedades texturales de las hidrotalcitas Zn/Al seca HT e impregnada HTI

Propiedades texturales	HT-Zn/Al	HTI-Zn/Al
Área BET [m^2/g]	44.238	8.447
Volumen total de poro ($p/p_0=0.990$) [cm^3/g]	0.8192	0.0528
Diámetro promedio de poro [nm]	74.072	25.044

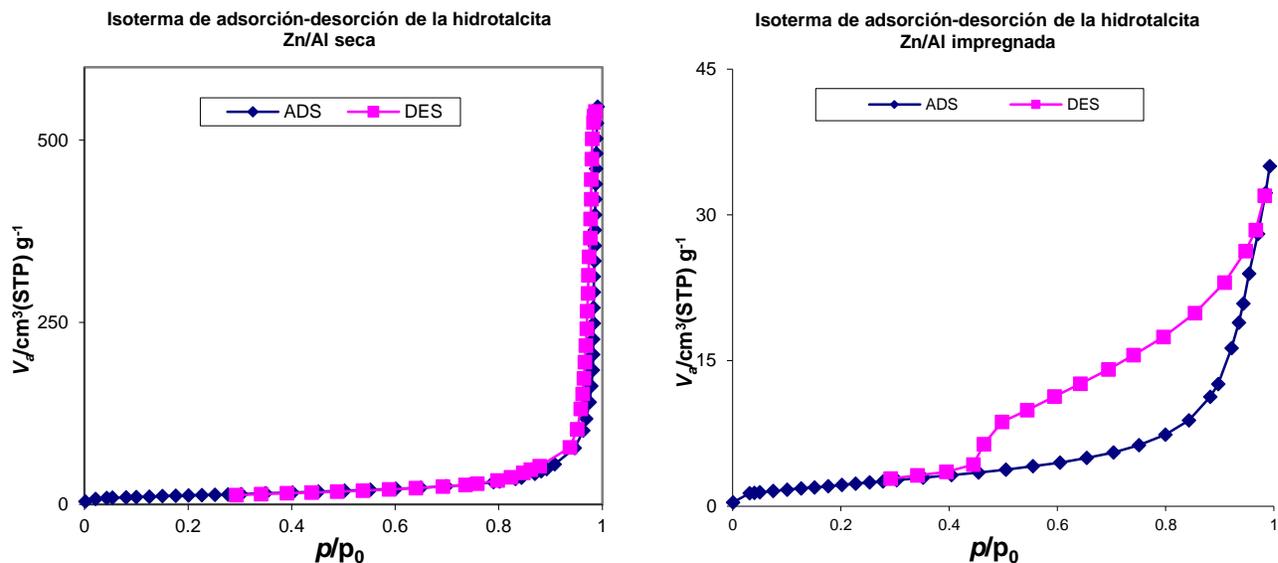


Figura 5. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las hidrotalcitas Zn/Al

Por microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de energía dispersiva de rayos X se observaron las muestras de las hidrotalcitas y se realizó un análisis semi-cuantitativo elemental.

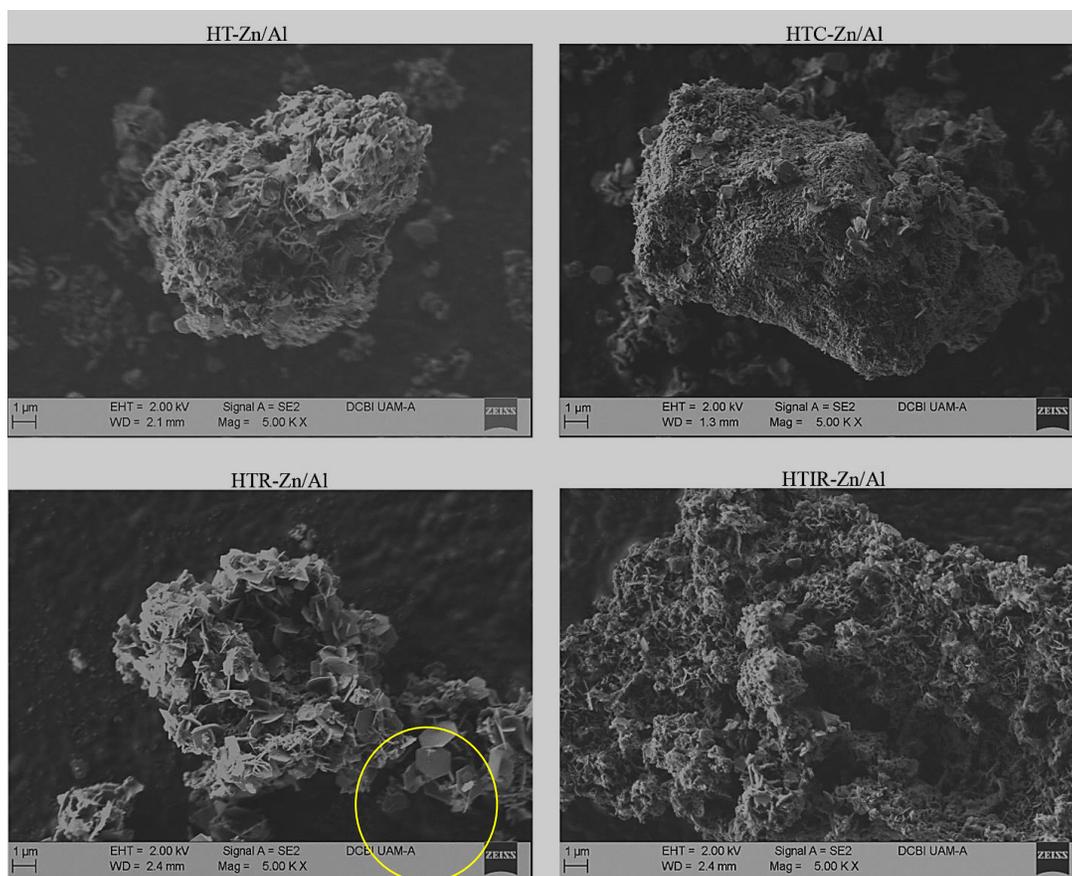


Figura 6. Micrografías a 5 KX de las hidrotalcitas Zn/Al

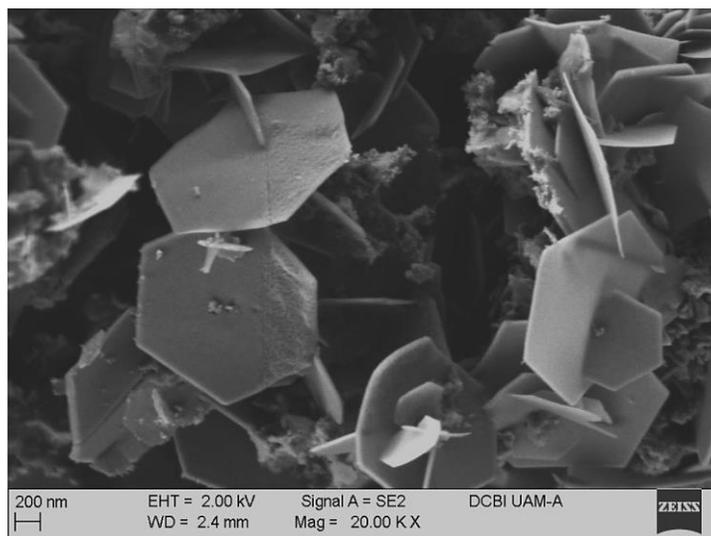


Figura 7. Micrografía a 20 KX de la hidrotalcita HTR-Zn/Al.

En las figuras 6 y 7 se aprecia que predominan las estructuras laminares, con excepción de la hidrotalcita calcinada en la que se observan las láminas colapsadas. Cuando se rehidrata la hidrotalcita se nota un incremento del tamaño de los cristales hexagonales bien definidos por el tratamiento de la hidrotalcita calcinada con la solución de carbonato. En la figura 7 se muestran dichas estructuras a mayores aumentos.

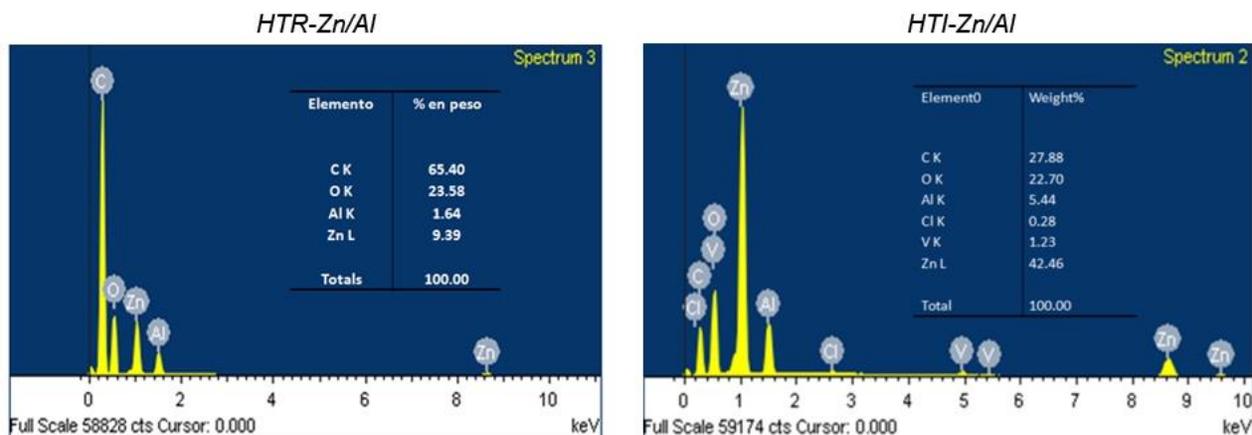
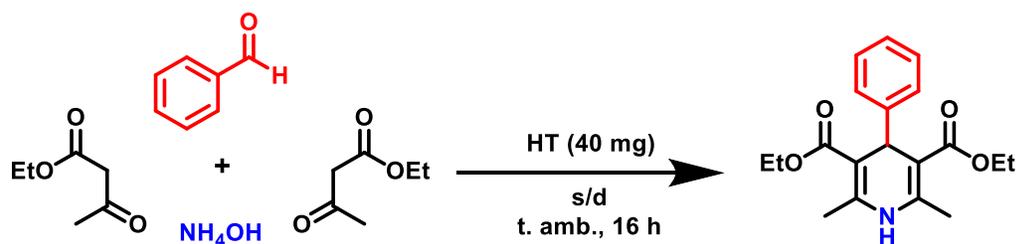


Figura 8. Espectros de emisión por EDS de la hidrotalcita rehidratada HTR-Zn/Al e impregnada HTI-Zn/Al

Los espectros de emisión de la hidrotalcita Zn/Al rehidratada muestran la presencia de los elementos constituyentes incluyendo el carbono del proceso de rehidratación, en el espectro de la muestra impregnada se observa además, la presencia del vanadio y del cloro de la sal con la que se realizó la impregnación.

Después de caracterizar los materiales, se realizaron las pruebas de la evaluación catalítica usando como modelo la reacción de Hantzsch de acuerdo al esquema de la figura 9.



2,6-dimetil-4-fenil-1,4-dihidropiridina-3,5-dicarboxilato de dietilo

Figura 9. Esquema de reacción de evaluación catalítica de las hidrotalcitas Zn/Al

Los rendimientos de las reacciones de la tabla 4 revelan que la hidrotalcita Zn/Al impregnada con vanadio resulta más activa que las hidrotalcitas seca, calcinada y rehidratada.

Tabla 4. Resultados de la evaluación catalítica

Catalizador	Rendimiento (%)
---	58
HT-Zn/Al	66
HTC-Zn/Al	62
HTR-Zn/Al	72
HTI-Zn/Al	73

En la figura 10 se presenta el espectro de masas de la 1,4-DHP sintetizada por la reacción de Hantzsch, en donde se pueden observar los iones moleculares $[M+1]^+ = 330$, $[M+29]^+ = 358$ y $[M+41]^+ = 370$, y el pico base $[M-45]^+ = [M-O=CH_2-CH_3]^+ = 284$ y $[M-77]^+ = 252$. La figura 11 se muestra el espectro de RMN ¹H para el producto de Hantzsch totalmente asignado.

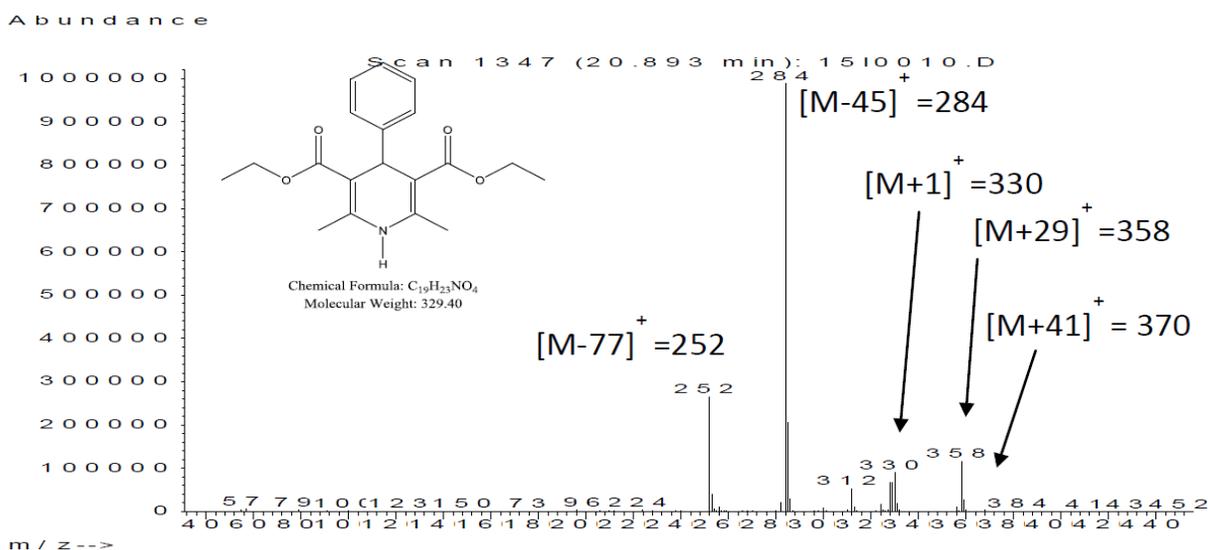


Figura 10. Espectro de masas del producto de Hantzsch

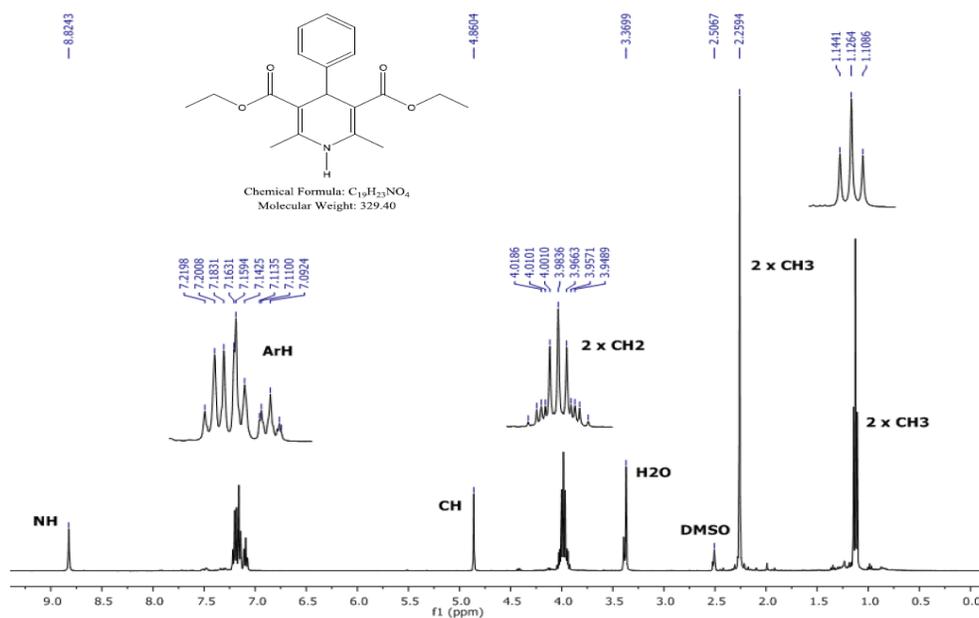


Figura 11. Espectro RMN ¹H del producto de Hantzsch

CONCLUSIONES

Las técnicas de síntesis empleadas en la obtención de materiales tipo HT-Zn/Al fueron efectivas, pues se obtuvieron materiales con estructura y composición acorde a lo esperado, sabiendo que en la literatura se ha reportado que las especies de vanadio en las HT se observó una rehidratación parcial cuando se impregnó la hidrotalcita calcinada con la solución de la sal de vanadio. Todos los catalizadores probados lograron un mayor rendimiento hacia la 1,4-DHP deseada, destacando aquel

que contenía vanadio en su composición. La presencia de vanadio en la hidrotalcita Zn/Al, mejoró la actividad catalítica del material tal como se planteó inicialmente. Se sintetizó el producto de Hantzsch cumpliendo con los principios de la Química Verde, pues se usaron condiciones libres de disolvente y temperatura ambiente. La pureza y caracterización del producto orgánico obtenido fue ampliamente demostrada por cromatografía de gases con detector de masas y por resonancia magnética nuclear.

AGRADECIMIENTOS

Al Laboratorio de Difracción de Rayos X, al Laboratorio Divisional de Microscopía Electrónica de Barrido, Dra. Elizabeth Rojas García por los análisis de fisisorción de nitrógeno, al Laboratorio de Química de Materiales, Laboratorio Interdisciplinario de Electroquímica e Ingeniería de Materiales y al Laboratorio de Procesos Catalíticos, UAM-A. Al financiamiento proveniente de los proyecto CONACyT 181448 y Divisional CB010-13.

REFERENCIAS

Basahel, S.N. et al. (2014). Nanostructured Mg-Al hydrotalcite as catalyst for fine chemical synthesis. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 14(2): 1931-46.

Cavani, F., Trifirò, F. & Vaccari, A. (1991). Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis Today*, 11: 173-302.

Constantino, H., Ambrogi, V., Morena, N. & Perioli, L. (2008). Hydrotalcite-like compounds: Versatile layered hosts of molecular anions with biological activity. *Microporous and Mesoporous Materials*, 107: 149-60.

Maddila, S., Dasireddy, V.D.B.C., Pagadala, R. & Sreekantha B., J. (2014). Zn-VCO₃ hydrotalcite: a highly efficient and reusable heterogeneous catalyst for the Hantzsch dihydropyridine reaction. *Catalysis*, 45: 148-52.

MDPI pharmaceuticals, n.d. MDPI open access. [Online] Available at: http://www.mdpi.com/pharmaceutics/pharmaceutics-06-00298/article_deploy/html/images/pharmaceutics-06-00298-g001.png [Accessed 5 Noviembre 2014].

Zhu, J., Wang, Q. & Wang, M. (2014). *Multicomponent reactions in organic synthesis*. 1st ed. Weinheim: John Wiley & Sons.