

Funcionalización del MCM-41 caracterización y evaluación catalítica

Hernández Gasca Miguel A.¹, Ángeles Beltrán Deyanira¹,
Negrón Silva Guillermo Enrique.¹, Lomas Romero Leticia²

¹Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas
Avenida San Pablo No. 180. Col. Reynosa Tamaulipas, México D.F. CP 02200.

²Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, Departamento de Química
San Rafael Atlixco, No.186. Col. Vicentina, México, D.F., México. CP 09340.

dab@correo.azc.uam.mx

Fecha de aceptación: 31 de agosto de 2015

Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

Se funcionalizó al MCM-41 empleando grupos espaciadores 3-mercaptopropiltrióxosilano (MPTES) y 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTMS) con lo que se obtuvieron materiales híbridos que posteriormente fueron oxidados para producir materiales con carácter ácido o con carácter básico-ácido. Los materiales híbridos fueron caracterizados por DRX, SEM-EDS e IR de sólidos. Los materiales se emplearon como catalizadores en una reacción de multicomponentes tipo Strecker para la síntesis de un aminonitrilo.

Palabras clave: MCM.41, híbridos, strecker, multicomponentes.

ABSTRACT

MCM-41 type material was functioned using space groups 3-mercaptopropyltriethoxysilane (MPTES) and 3-aminopropyltrimethoxysilane (APTMS) which allow to have hybrid materials that later were oxidized to produce materials with acid character or with basic-acid character. The hybrid materials were characterized by DRX, SEM-EDS and IR. The materials were used as catalysts in a type Strecker multicomponent reaction for the synthesis of an aminonitrile.

Key words: MCM.41, hybrids, strecker, multicomponentes.

INTRODUCCIÓN

Desde hace algunos años se ha implementado el uso de catalizadores sólidos con carácter ácido que suplan a los ácidos líquidos de origen inorgánico, en muchas reacciones de transformación química. Algunas de las ventajas que ofrecen los catalizadores sólidos heterogéneos sobre los líquidos son, que al término de la reacción se pueden recuperar fácilmente; características deseable de los catalizadores utilizados es que posean un soporte altamente poroso, que permita la distribución homogénea de sitios activos en el caso de un metal soportado, o también, que tengan una gran superficie de contacto como resultado de su elevada porosidad, y que esa superficie que sea modificable mediante procedimientos químicos sencillos.

Un sólido inorgánico muy utilizado como soporte de catalizadores es la sílica mesoporosa llamada MCM-41, este material cuenta con poros unidireccionales altamente ordenados y una gran área específica con especies Si-OH llamadas silanoles, los cuales sirven de punto de anclaje de moléculas orgánicas que modifican notablemente el carácter de los materiales, haciéndolos altamente elegibles para usarse como catalizadores en reacciones específicas (Kresge et al., 1992; Dekamin y Mokhtari, 2012; Mahdavinia et al., 2010).

La síntesis de aminoácidos de Strecker, desarrollada por Adolph Strecker, es una serie de reacciones químicas mediante las cuales se obtienen aminoácidos partiendo de aldehídos o cetonas. El Aldehído es condensado con cloruro de amonio en presencia de cianuro de potasio para dar lugar a la formación de un α -aminonitrilo, el cual es subsecuentemente hidrolizado para dar el aminoácido deseado. (Figura 1).

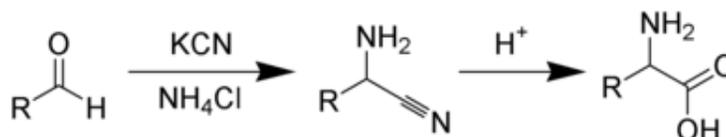


Figura 1. Esquema de la reacción de Strecker

La obtención de α -aminonitrilos mediante la reacción de Strecker, requiere de catalizadores ácidos, en este sentido se han empleado varios sistemas heterogéneos que reemplazan a los catalizadores usados en condiciones convencionales homogéneas, por ejemplo; B-MCM-41 nano-ordenado, Al-MCM-41, MCM-41-SO₃H, Zr-MCM-41, Al-MCM-41, FeCl₃, Nafion, sílica ácida y complejos de Co en SBA-15 empleando microondas (Iwanami et al., 2010 y Dekamin et al., 2011).

En este trabajo de investigación, se sintetizó el soporte MCM-41 por la técnica de ultrasonido y se modificó su superficie con moléculas orgánicas con grupos funcionales terminales, de manera que se obtuvieron catalizadores aptos para llevar a cabo una reacción de multicomponentes. Utilizando técnicas de caracterización físicas y químicas se elucidó la estructura y composición del sólido, al igual que la de los compuestos orgánicos obtenidos en la reacción modelo de evaluación. Este catalizador es recuperado mediante una sencilla filtración o centrifugación, se pueden reactivar por alguna técnica apropiada al tipo de catalizador y además, pueden reusarse tantas veces como el proceso químico lo admita.

METODOLOGÍA

Síntesis del MCM-41

En un vaso de precipitado se mezclaron 7.289g de Bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) [Aldrich, 98%], con 200 ml de agua desionizada, la mezcla se agitó a 40°C hasta formar una solución transparente a la cual se le agregaron 3.34 ml de etilamina (EA) [Aldrich, 70 wt. % solución en agua],

la mezcla se continuo agitando durante 25 min, enseguida se adicionaron 18 ml de hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH) y se agitó durante 30 min, finalmente se agregaron gota a gota 22.35 ml de tetraetilortosilano (TEOS) [Aldrich, 99%] manteniendo la agitación constante durante 45 min más después de la agregación. La mezcla con composición molar 0.1 CTAB: 15 H₂O: 0.06 EA: 0.02 TMAOH: 0.1 TEOS se sometió a sonicación en baño ultrasónico (BRANSONIC 5210) por 3 ½ horas, el sólido obtenido se recuperó por filtración, se lavó con agua desionizada, se secó en la estufa en un cristalizador a 100°C durante una noche y se calcinó con flujo de aire en la mufla (Cole Parmer CBFS518A) a 540°C durante 6 horas con una rampa de temperatura de 120°C/hora. El sólido obtenido se caracterizó por Difracción de rayos X (Philips X'PERT CuK α), fisisorción de N₂ (ASAP 2020 Micromeritics), espectroscopía de infrarrojo IR (ALPHA FT-IR Spectrometer Bruker) y microscopía electrónica de barrido SEM (SUPRA 55 VP).

Funcionalización del MCM-41

A 2 g del soporte MCM-41 se le añadió una solución de 10 mmol de 3-mercaptopropiltriethoxisilano (MPTES) [Aldrich, $\geq 80\%$] o aminopropiltriethoxisilano (APTES) [Aldrich, $\geq 98\%$] en 30 ml de tolueno seco bajo atmósfera de nitrógeno, la mezcla se calentó a reflujo durante 24 horas. El sólido obtenido se filtró, se lavó con 20 ml de tolueno caliente y se secó a 80°C durante toda la noche.

Los materiales obtenidos fueron nombrados MCM-41-Pr-SH y MCM-41-Pr-NH₂, respectivamente.

Oxidación de los grupos mercaptopropil.

A 2 g de MCM-41-Pr-SH se le agregaron 20 ml de una solución de H₂O₂ al 30% y 0.0312 g ó 0.032 mmol de ácido sulfúrico H₂SO₄ concentrado, la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 20 horas. Posteriormente se filtró y lavó el sólido con exceso de agua destilada y vació hasta que los lavados sean neutros. Para confirmar la protonación de los grupos ácidos sulfónicos, se suspendió el sólido en 6 ml de una solución 0.05 M de H₂SO₄ y se agitó por 2 horas más. El sólido se filtró, se lavó con exceso de agua destilada hasta que los lavados tengan pH neutro y secó a 80°C durante toda la noche. El material obtenido se nombró MCM-41-Pr-SO₃H.

Sulfonación de los grupos aminopropil

A 2 g de MCM-41-Pr-NH₂ se le agregaron 8 ml de cloroformo (CHCl₃) [Aldrich, $\geq 99\%$] y adicionó gota a gota a 0°C de temperatura (0.2 g ó 0.24 ml) ácido clorosulfónico (ClSO₃H) [Aldrich, 99%] durante 2 horas, posteriormente se agitó 2 horas más hasta que se detuvo la generación del ácido clorhídrico en forma de gas \uparrow HCl(g), después se filtró, se lavó con 12 ml de etanol normal (EtOH) y secó a temperatura ambiente. El sólido obtenido se nombró MCM-41-Pr-NH-SO₃H.

Evaluación catalítica de los materiales en la reacción de Strecker.

En un vial con tapa, agitador magnético y atmósfera de nitrógeno, se mezclaron 1 mmol de cetona (1) [Acetofenona], 1.2 mmol del amina (2) [Anilina], 1.2 mmol de una fuente de cianuro (3) [Cianuro de trimetilsilano] y 50 mg del catalizador MCM-41 o material híbrido, se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas (Figura 2), al terminar la reacción el catalizador se recuperó por centrifugación (Centrífuga Z200A HERMLE LABORTECHNIK) utilizando 10 ml de diclorometano normal y 5 ml de acetato de etilo normal, el crudo de reacción se evaporó bajo presión reducida con ayuda de un rotavapor (BÜCHI Rotavapor R-134 and "Waterbath" B-480) posteriormente, se analizó por cromatografía de gases con detector FID (GC 6890N Agilent Technologies column 19091J-413 325°C Max. HP-5 5% "PhenylMethylSiloxane" 30 m x 320 μ m x 0.25 μ m nominal), y se obtuvieron los rendimientos cromatográficos.

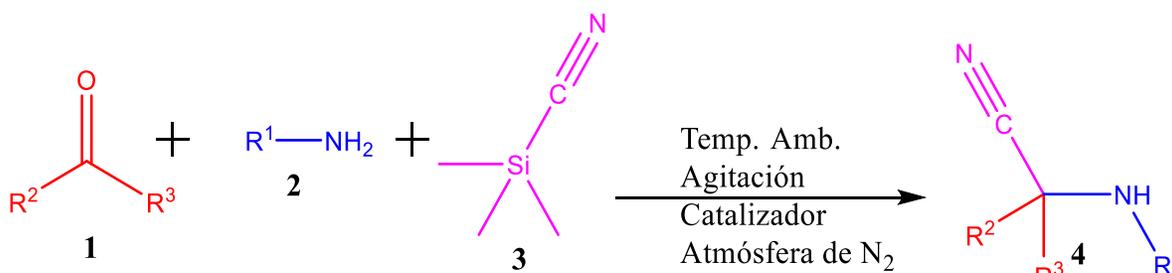


Figura 2. Esquema de la reacción de evaluación catalítica de los materiales híbridos

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El difractograma del material sintetizado MCM-41 (Figuras 3 y 4), presenta las reflexiones características de los planos (100), (110), (200) y (210), correspondiente a la estructura hexagonal del material tipo MCM-41. Los materiales MCM-41 funcionalizados con MPTES y APTMS presentaron una disminución en la intensidad y un desplazamiento a ángulos más altos de los picos de difracción. Los materiales funcionalizados con grupos tiol, sulfónico y amino mantienen 3 de las 4 reflexiones indicándonos que se mantiene el ordenamiento hexagonal característico del material soporte; sin embargo el material con grupos sulfámicos sólo presenta la reflexión principal característico del soporte. Los detalles de las posiciones y distancias interplanares de los picos de difracción de los materiales híbridos obtenidos se resumen en la tabla 1.

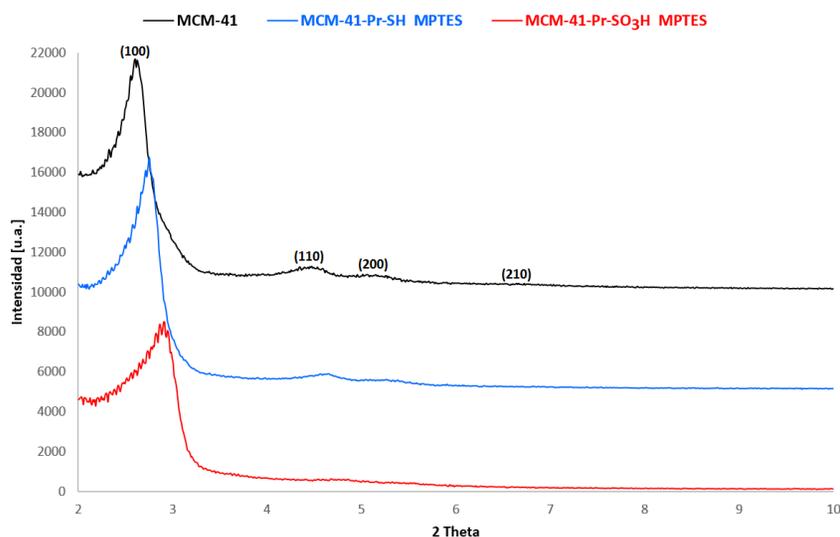


Figura 3. Difractograma de los materiales MCM-41, MCM-41-Pr-SH y MCM-41-Pr-SO₃H funcionalizados con MPTES

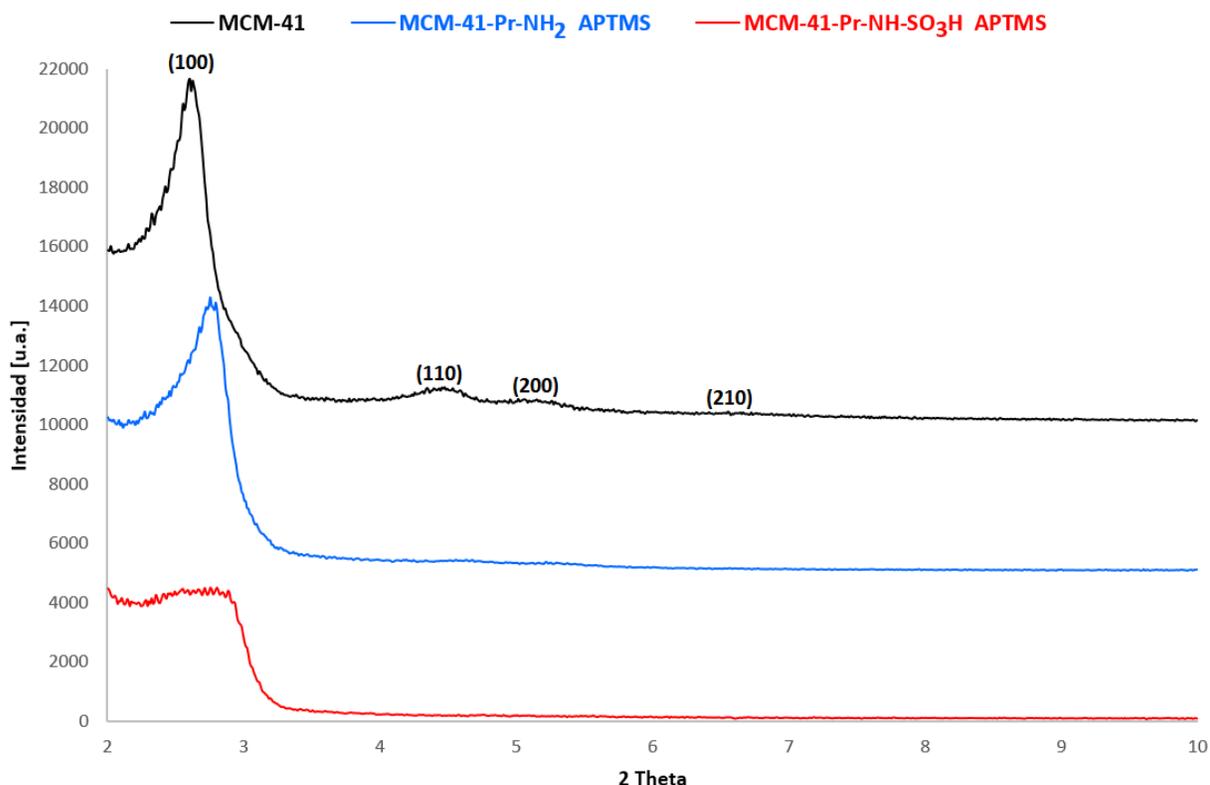


Figura 4. Difractograma de los materiales MCM-41, MCM-41-Pr-NH₂ y MCM-41-Pr-NH-SO₃H funcionalizados con APTMS

Tabla 1. Datos de posiciones y distancias interplanares de los materiales híbridos

Material	Organosilano	Planos							
		(100)		(100)		(100)		(100)	
		2 θ	d ₍₁₀₀₎ [Å]	2 θ	d ₍₁₁₀₎ [Å]	2 θ	d ₍₂₀₀₎ [Å]	2 θ	d ₍₂₁₀₎ [Å]
MCM-41	-----	2.5994	33.98848	4.5261	19.52352	5.1779	17.06733	6.5714	13.45095
MCM-41-Pr-SH	MP TES	2.7544	32.07651	4.6334	19.07176	5.3261	16.59285	-----	-----
MCM-41-Pr-SO ₃ H		2.9431	30.02034	4.8339	18.28121	5.4687	16.16034	-----	-----
MCM-41-Pr-NH ₂	AP TMS	2.7994	31.56052	4.6399	19.04485	5.3194	16.61377	-----	-----
MCM-41-Pr-NH-SO ₃ H		2.9098	30.36339	-----	-----	-----	-----	-----	-----

En el espectro de infrarrojo del MCM-41 de origen se observa la banda entre 3600 y 3000 cm⁻¹ correspondiente a los hidroxilos de los grupos silanol la cual no se aprecia una vez que se realizó el proceso de funcionalización, la banda de vibración de los enlaces Si-O-Si cercana a los 500 cm⁻¹ presenta un aumento en la intensidad de la banda que se observa cada vez más intensa en 960 cm⁻¹. Lo mismo sucede en ambos materiales híbridos con MP TES y AP TES. Figuras 5 y 6.

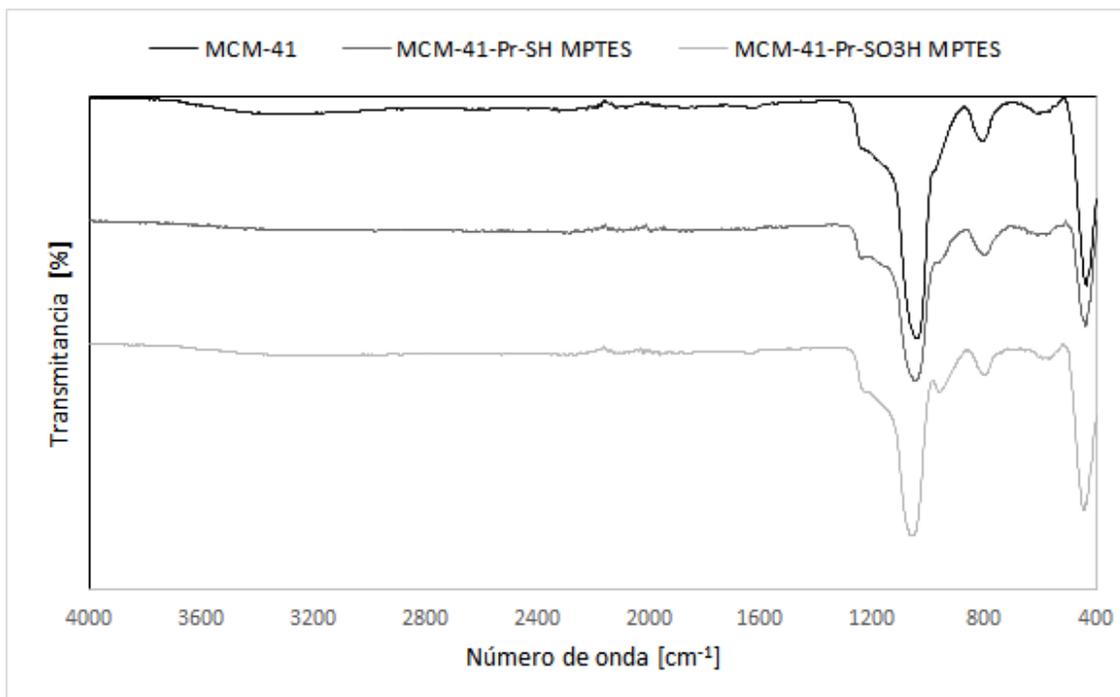


Figura 5. Espectro de IR de los materiales MCM-41, MCM-41-Pr-SH y MCM-41-Pr-SO₃H funcionalizado con MPTES

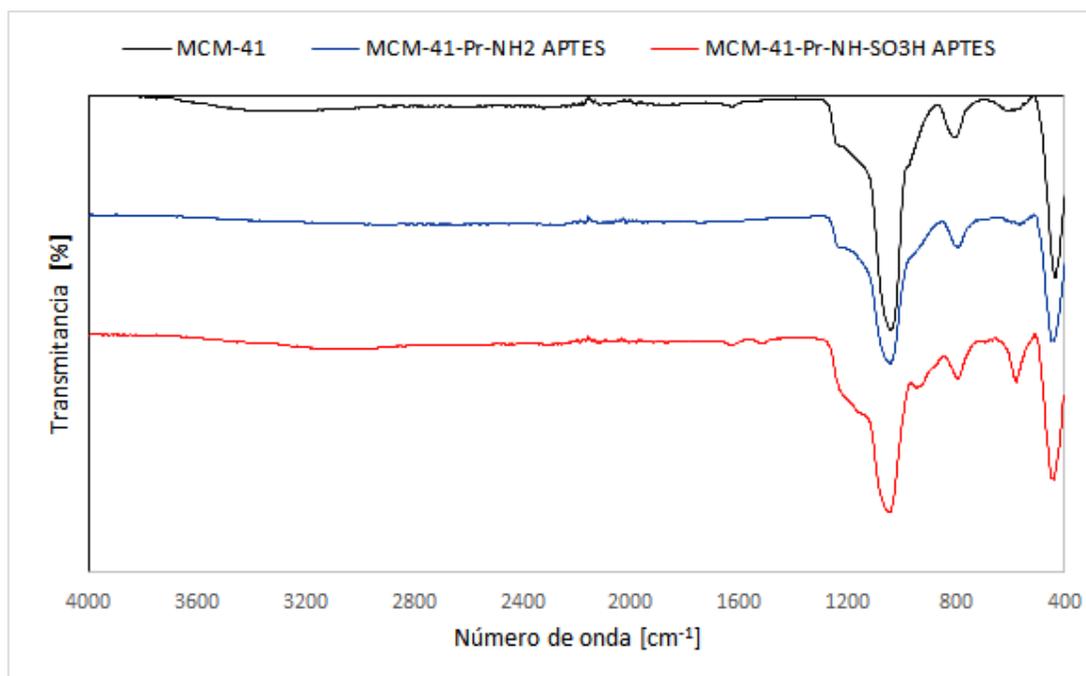


Figura 6. Espectro de IR de los materiales MCM-41, MCM-41-Pr-NH₂ y MCM-41-Pr-NH-SO₃H funcionalizado con APTES

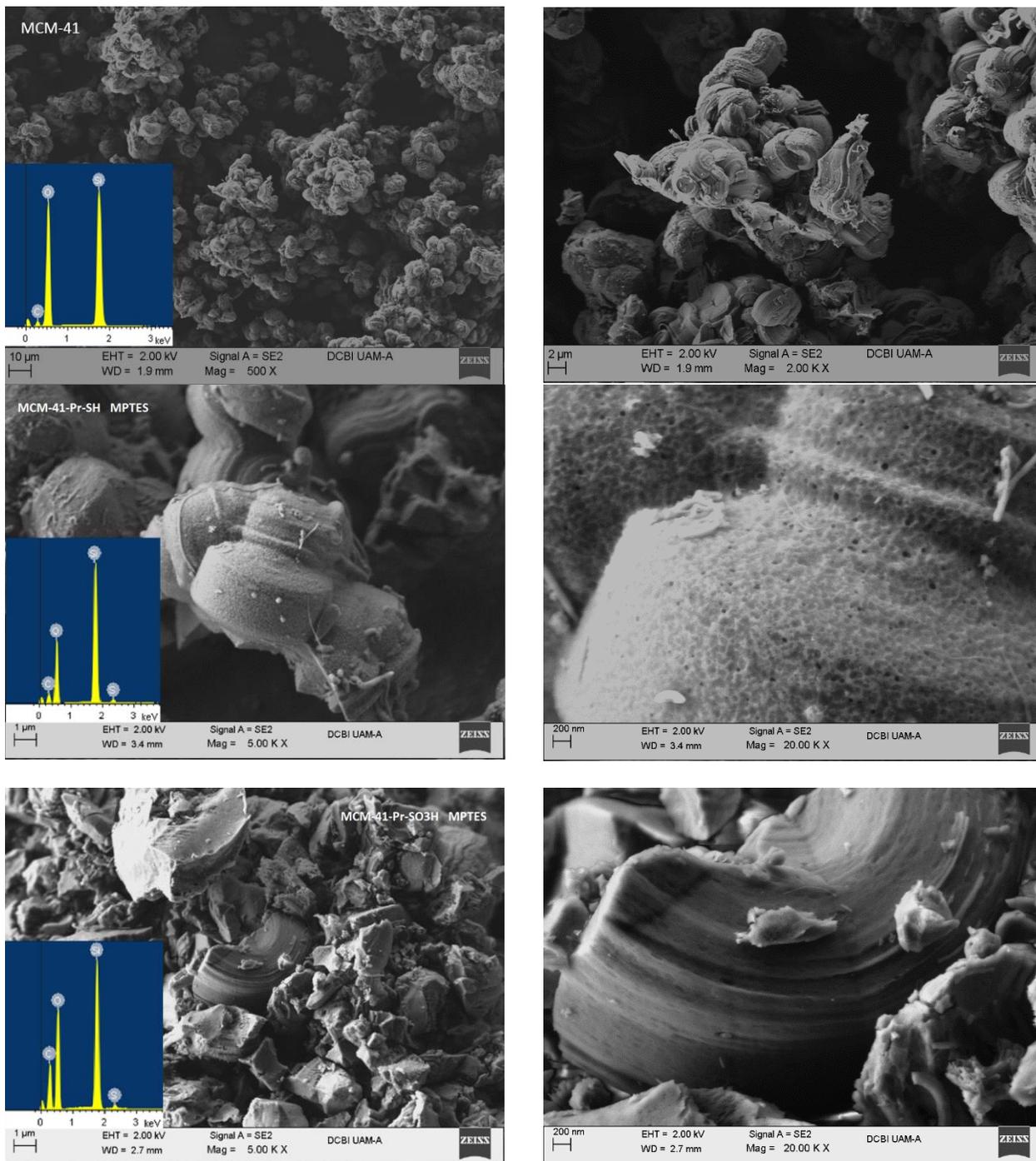


Figura 8. Micrografías y espectros SEM-EDS de los materiales MCM-41 híbridos.

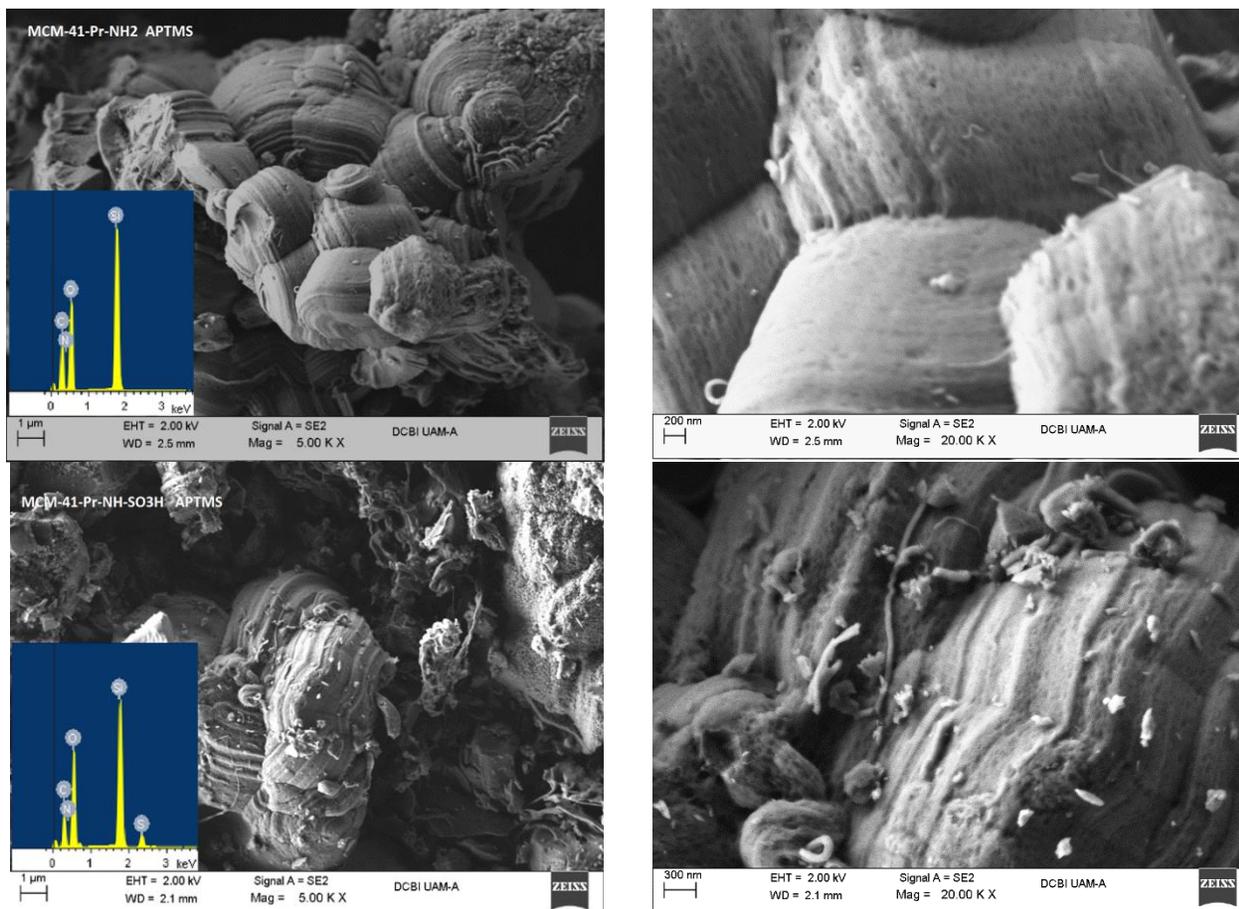


Figura 9. Micrografías y espectros SEM-EDS de los materiales MCM-41 híbridos

En las micrografías del MCM-41 se aprecian estructuras de aglomerados con textura porosa con un espectro de emisión en el que se observa Si, O y como constituyentes así como, C en pequeña proporción remanente del surfactante. Cuando el material se funcionaliza con el MPTES no se observa un cambio de textura, pues permanece la porosidad pero en el espectro de emisión se nota la contribución del S del agente orgánico, la cantidad de C aumenta por el grupo espaciador. Al oxidar al grupo SH terminal para generar el SO₃H se nota un cambio en la superficie del material pues la porosidad del mismo cambia notablemente, también se nota el efecto del tratamiento de oxidación en la forma de los aglomerados que lucen rotos (Figura 8). Cuando se utiliza APTMS se observa la presencia de N en el espectro de emisión y al oxidar el grupo orgánico observa además la contribución del S, en la morfología del material se destaca el mismo efecto, la disminución de la porosidad del material y la aparición de pequeños fragmentos del mismo sobre los aglomerados. (Figura 9). En la tabla 2 se muestran los resultados del análisis semicuantitativo elemental de los materiales híbridos sintetizados.

Los resultados de la evaluación catalítica de los materiales se muestran en la tabla 4. Se observa que el material híbrido con carácter ácido MCM-41-Pr-SO₃H MPTES resultó un catalizador eficiente en la síntesis del aminonitrilo **4**, por encima del rendimiento obtenido con el material sin funcionalizar y por supuesto de la reacción no catalizada. El material híbrido MCM-41-Pr-NH-SO₃H APTMS por su carácter básico-ácido al poseer un grupo amino y un grupo sulfónico, no fue un buen catalizador en la reacción de síntesis de un aminonitrilo que es catalizada por ácidos.

Tabla 2. Análisis elemental de los materiales MCM-41 híbridos

Catalizador	Organosilano	Si % peso	O % peso	C % peso	N % peso	S % peso
MCM-41	-----	39.92	53.48	6.60	-----	-----
MCM-41-Pr-SH	MPTES	32.00	46.27	20.60	-----	1.13
MCM-41-Pr-NH ₂	APTMS	18.99	40.81	36.76	3.44	-----
MCM-41-Pr-SO ₃ H	MPTES	19.02	44.37	35.98	-----	0.63
MCM-41-Pr-NH-SO ₃ H	APTMS	18.56	45.02	30.05	4.29	1.63

Tabla 4. Resultados de las evaluaciones catalíticas

Catalizador	Rend. (%)
-----	11
MCM-41	23
MCM-41-Pr-SH MPTES	28
MCM-41-Pr-NH ₂ APTMS	--
MCM-41-Pr-SO ₃ H MPTES	77
MCM-41-Pr-NH-SO ₃ H APTMS	48

CONCLUSIONES

Se sintetizó un material híbrido funcionalizado con carácter ácido como el MCM-41-Pr-SO₃H MPTES que resultó un eficiente catalizador en la reacción de Strecker para la obtención de un aminonitrilo. Con el material híbrido MCM-41-Pr-NH-SO₃H APTMS que posee sitios tanto básicos como ácidos no se obtuvo un buen rendimiento de reacción.

AGRADECIMIENTOS

Al Laboratorio de Difracción de Rayos X, al Laboratorio Divisional de Microscopía Electrónica de Barrido, 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 proyectos CONACYT 181448 y Divisional CB010-13.

REFERENCIAS

- Dekamin M. G., Mokhtari A., (2012), *Tetrahedron*, 68(3), 922-930.
- Dekamin M. G., Mokhtari Z., Karimi Z.. (2011), *Scientia Iranica*, 18(6), 1356-1364.
- Iwanami K., Seo H., Choi J-C., Sakakura T., Yasuda H. (2010), *Tetrahedron*, , 66(10), 1898-1901.
- Kresge C. T., Leonowicz M.W., Roth W. J., Vartuli J. C, Beck J.S., (1992), *Nature*, 359, 710 - 712.
- Mahdavinia G. H., Ghanbari M. M., Sepehrian H., Kooti F.. (2010), *J. Iran. Chem. Res.*, 3,117-120.