

Complejos de cobre con líquidos iónicos insertados en MCM-41 como catalizadores en una reacción click

Cortés Gerardo Marcos Orlando¹, Negrón Silva Guillermo Enrique¹, Ángeles Beltrán Deyanira¹,
González Olvera Rodrigo¹, 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

gns@correo.azc.uam.mx

Fecha de aceptación: 31 de agosto de 2015

Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

Los materiales híbridos ofrecen nuevas líneas de investigación de acuerdo a las propiedades que presentan, en cuanto a las químicas en catálisis como soportes de metales de transición. Este estudio incide principalmente en el conocimiento y alteraciones convenientes de la superficie del MCM-41 modificado con organosilanos y líquido iónico, pues el alta área específica (mayor a 1200 m²/g) del soporte ofrece mayores sitios de anclaje y disponibilidad del sitio activo. El material sintetizado, modificado y acomplejado por Cobre II, se evaluó en una reacción orgánica del tipo "click" que es una la cicloadición 1,3-dipolar de azida y alquino para la obtención de un 1,2,3-triazol que es catalizada por Cobre (I) reducido *in situ*.

Palabras clave: MCM-41, click, triazol, híbrido.

ABSTRACT

The hybrid materials offer new lines of investigation of agreement to the properties that they present, as for the catalysis or as metal supports of transition for example. This study affects principally in the knowledge and suitable alterations of the surface of the MCM-41 modified with organosilanos and ionic liquid, so the high specific area (bigger than 1200 m²/g) of the support offers major sites of anchorage and availability of the active site. The synthesized material modified with a copper complex, was evaluated in an organic "click" reaction of the 1,3-dipolar cicloadición of azida and alquino for the obtaining of one 1,2,3-triazol that is catalyzed by Copper (I) reduced *in situ*.

Key words: MCM-41, click, triazole, hybrid.

INTRODUCCIÓN

El concepto de la química "click" fue introducido por el Prof. Sharpless y colaboradores en el año 2001 para definir una nueva metodología sintética que utiliza exclusivamente las transformaciones químicas más prácticas y fiables. En los últimos años, su empleo se ha extendido exponencialmente en numerosas aplicaciones dentro de diversos campos científicos incluyendo la síntesis orgánica, la biología molecular y la fabricación de nuevos materiales. Esta visión ha servido de inspiración para iniciar una era importante de la química moderna: la química "click". En general, una reacción se considera estrictamente de tipo "click" si reúne las siguientes características: Facilidad experimental, compatibilidad con una amplia variedad de grupos funcionales y condiciones de reacción, alta selectividad y carácter regio específico, alta economía atómica, insensibilidad al oxígeno y al agua, y que el aislamiento y purificación del producto final sea sencillo, sin necesidad de una cromatografía (Sharpless et al., 2001). Utilizando los conceptos mencionados previamente y como ejemplo de una reacción de tipo "click" la síntesis de los 1,2,3-triazoles han sido objeto de una investigación considerable, principalmente debido a su utilidad en la química orgánica sintética y también debido a su variedad de actividades biológicas interesantes, formando parte de compuestos antibacterianos y agentes antituberculosos, compuestos contra el cáncer, agentes antivirales, analgésicos, antifúngicos, sensores químicos y organocatalizadores (Fokin et al., 2004).

Durante el siglo XIX la mayoría de las reacciones químicas se limitaban al agua como disolvente posteriormente, se usaron compuestos orgánicos sintéticos, con el descubrimiento de los líquidos iónicos (LI) cuya temperatura de fusión es inferior a 100°C, se dispuso de una nueva familia de disolventes cuyas propiedades ofrecen muchas ventajas potenciales frente a los disolventes orgánicos convencionales, para la síntesis de compuestos orgánicos y para la extracción de determinados componentes de una mezcla sin la necesidad de trabajar a altas temperaturas (Odriozola et al., 2013). Con el propósito de promover la habilidad catalítica de los líquidos iónicos se han soportado en MCM-41 para aplicaciones de interés en química como la captura de CO₂ (Mohammad et al., 2014), en la obtención de catalizadores magnéticos (Romanovsky et al., 2011) y oxidación de fenol entre muchas otras.

El MCM-41 es un soporte sólido versátil con porosidad controlada y gran área específica fácilmente modificable, con metales, moléculas orgánicas, complejos metálicos y líquidos iónicos, etc. que bajo ciertas condiciones pueden actuar en el medio de reacción como catalizador con sitios activos básicos o ácidos (Figura 1) (Coman et al 2013).

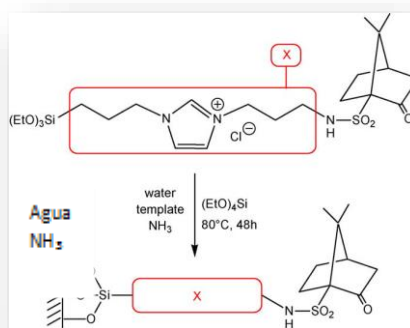


Figura 1. Ejemplo de inmovilización de un líquido iónico en MCM-41

En el presente trabajo, se obtuvo un catalizador usando como soporte al MCM-41 y anclándole un líquido iónico (LI) coordinado a un complejo de Cobre (II). El sólido MCM-41-Cu se caracterizó y posteriormente, se evaluó su actividad catalítica en la reacción "click" multicomponente.

METODOLOGÍA

Síntesis del soporte MCM-41. Se sintetizó MCM-41 disolviendo 3.64 gr de CTAB (Bromuro de cetiltrimetilamonio, Sigma-Aldrich, 98%), en 100 ml de agua desionizada, con agitación hasta obtener la solución transparente, se le adicionó EA (Etilamina, Aldrich, 70% w solución acuosa) con ligero calentamiento (45°C) dejando la agitación por una hora, después se agregaron 9 ml de hidróxido de tetrametilamonio TMAOH (Sigma-Aldrich, 10 % wt. solución en agua) en seguida se adicionó 11.18 ml de TEOS (Tetraetilortosilicato, Sigma-Aldrich, 99%) con ligero goteo dejando la agitación por una hora. (Millar et al., 1997) la mezcla obtenida se colocó en baño ultrasónico por 3 ½ hr (Branson, 5210), al término del tratamiento el sólido se recuperó por centrifugación (Hermle Labortechnik, Z200A), ciclo de 10min 3000 rpm y se lavó 3 veces con abundante agua desionizada utilizando un matraz Erlenmeyer de 4 litros, después del último lavado se retiró la mayor cantidad de agua por decantación y se secó en un cristizador dentro de la estufa a 100°C por 12 horas, finalmente el sólido seco se calcinó en la mufla (Cole Parmer, CBFS518A) a 540°C durante 6 hrs con una rampa de calentamiento de 120°C/hr y flujo de aire.

Síntesis del MCM-41-Cl. El material soporte MCM-41 se activó a vacío y fue secado en Büchi, TQ-51 a 423 K durante 2 h. Se añadió el MCM-41 activado (1 gr.) en tolueno seco (12 ml), después (1 ml) del agente modificador (3-Cloropropiltrimetoxisilano, 97%, Sigma-Aldrich). La mezcla se calentó en un sistema a reflujo durante 48 h, el material modificado MCM-41-Cl se centrifugó en Hermle Labortechnik, Z200A (ciclo de 10min y 3000rpm) como se describe a continuación: con tolueno (25 ml), mezcla (100 ml) etanol-agua (1:1, v/v), agua desionizada (100 ml) y metanol (50 ml). Por último, MCM-41-Cl se secó a vacío a 60°C en Büchi, TQ-51 al vacío a 333 K durante 4 h, la muestra se dejó en un desecador para sus posteriores análisis. (Weitkamp et al., 1997).

Síntesis del MCM-41-MI. Fue tomado MCM-41-Cl (1,0 g) en 12 ml de tolueno seco, a continuación, un exceso de 1-Etilimidazol (Sigma-Aldrich, 95%) se añadió 1 mL. La mezcla se calentó a reflujo con tolueno seco durante 48 h. El sólido se centrifugó en Hermle Labortechnik, Z200A y se centrifugó en Hermle Labortechnik, Z200A (ciclo de 10min y 3000rpm) como se describe a continuación: con metanol (100 ml), agua (50 ml), a su vez con agua desionizada y metanol (50 ml). Finalmente, líquido iónico injertado se etiquetó como MCM-41-IM se secó bajo vacío a 60°C en Büchi, TQ-51 a 333 K durante 3 h, la muestra se dejó en un desecador para su posterior análisis. (Weitkamp et al., 1997).

Síntesis del MCM-41-Cu. Para obtener el complejo metálico, en 8 ml de etanol se agregó el cloruro de Cobre (II) a un matraz de 25ml bajo una intensa agitación magnética durante 1 h y ligero calentamiento (50-70 °C). Después de que la fase sólida se separó por centrifugación en Hermle Labortechnik, Z200A y se centrifugó en Hermle Labortechnik, Z200A (ciclo de 10min y 3000rpm) diferencia de I. Tarkhanova (41) que fue descrito por filtración y se secó en el aire, posteriormente se secó bajo vacío a 60°C en Büchi, TQ-51 a 333 K durante 3 h, la muestra se dejó en un desecador para su posterior análisis.

El procedimiento general de la obtención del complejo de Cobre anclado en MCM-41 se representa en la figura 2.

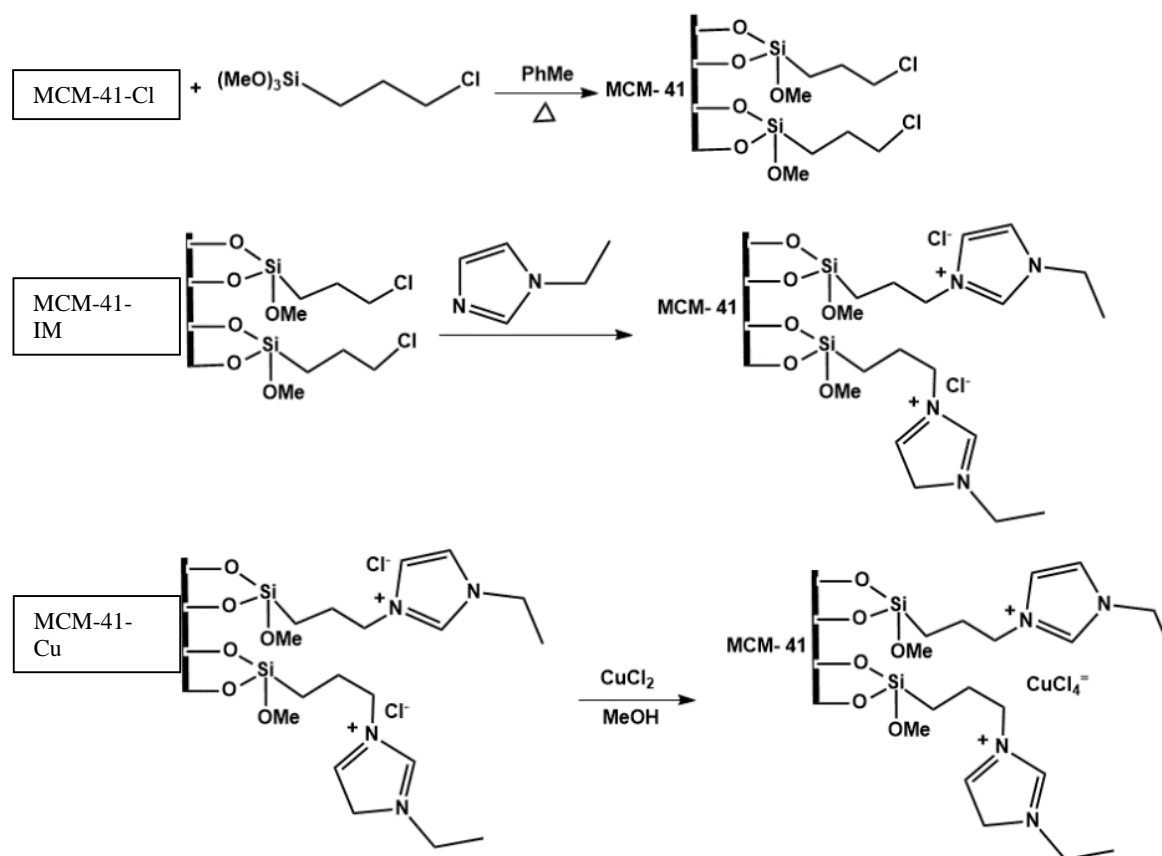


Figura 2. Esquema de la obtención del complejo de Cobre anclado en MCM-41

Evaluación del catalizador MCM-41-CU (síntesis de triazol). A un matraz de fondo redondo de 50 ml equipado con un agitador magnético, se cargaron 50 mg de MCM-41-Cu, y Ascorbato de sodio (224 mg, 1,14 mmol, marca Reasol). Después de la adición de una mezcla de EtOH/H₂O (4:1 v/v, 7 ml), la suspensión resultante se agitó durante cinco minutos a temperatura ambiente. Posteriormente, se le adicionó Fenilacetileno (1.27ml, 1,14 mmol, 98%, Sigma-Aldrich), azida de sodio (90 mg, 1,40 mmol), y cloruro de benzilo (0.32ml, 2.80 mmol, 99.9%, Sigma-Aldrich) de manera similar a lo reportado en (Guillermo et al., 2013)



Figura 3. Esquema de reacción de la evaluación catalítica del MCM-41 Cu

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las muestras se analizaron en un difractómetro de rayos X para polvos Siemens D 500. En el difractograma del MCM-41 (azul) se observa la reflexión del pico principal correspondiente al plano (100) y débilmente la reflexión del plano (110). Una vez que el material es tratado para obtener el MCM-41 con la especie orgánica clorada anclada (3-Cloropropiltrimetoxisilano) se observó el colapso de la estructura y la intensidad de la reflexión principal disminuyó, la segunda reflexión desapareció.

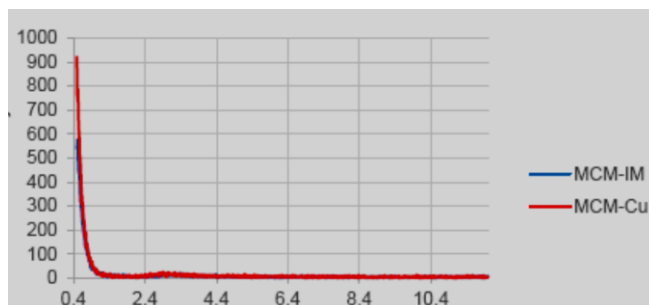
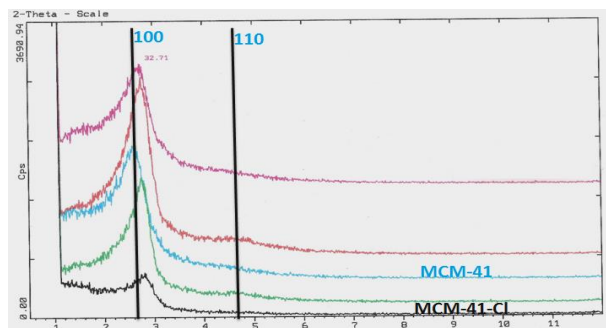
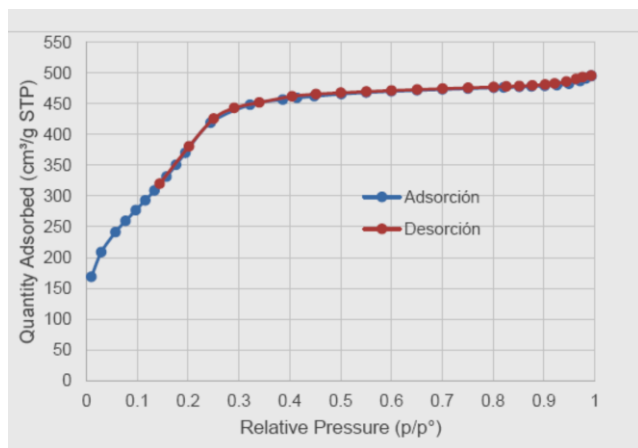
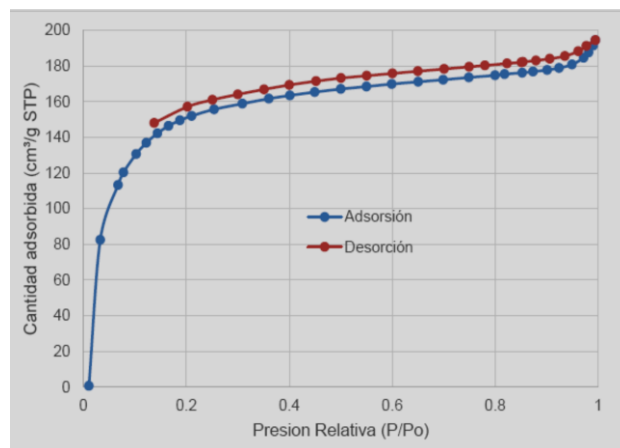


Figura 4. Difractogramas de los materiales MCM-41 durante el proceso de funcionalización

Los difractogramas de los materiales MCM-41 con el imidazol anclado y el MCM-41 con el complejo de Cobre, carecen de ordenamiento pues se colapsó totalmente su estructura. En el equipo de fisisorción/quimisorción, Micromeritics, ASAP2020 se analizaron las muestras de los materiales. La isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno del MCM-41 corresponde al tipo IV característico de los materiales mesoporosos debido a los poros unidireccionales abiertos, el alta área específica 1443.46 m²/g. El anclaje del 3-Cloropropiltrimetoxisilano ocasionó que el área del material decayera hasta 554.96 m²/g que también corresponde con la reducción de tamaño de poro así como el volumen del poro es menor en la muestra MCM-41-Cl, también la cantidad de adsorción del gas N₂ adsorbido es mucho menor. Al cerrarse más el poro debido al compuesto orgánico la reducción del tamaño de poro ocasionó una isoterma correspondiente a un material microporoso pues se encuentra en los límites del tamaño de poro entre microporoso y mesoporoso.



MCM-41 1443.46.96 m²/g



MCM-41-Cl 554.96 m²/g

Figura 5. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno

En un espectrómetro FT-IR, Bruker, Alpha's Platinum ATR, se realizó el análisis de las muestras de los materiales derivados del MCM-41 y del producto de reacción. En el espectro de infrarrojo del MCM-41 la vibración de los grupos -OH del silanol Si-OH presente en la superficie de la mesoestructura. En el anclaje del 3-Cloropropiltrimetoxisilano la muestra MCM-41-Cl indica una señal en 693.12 cm⁻¹ típica de los enlaces enlace C-Cl. El Cobre es difícil observar en el rango medio del espectro infrarrojo pues en complejo de CuCl₄⁻ el espectro se encuentra por debajo de los 400 cm⁻¹ en el campo del infrarrojo cercano.

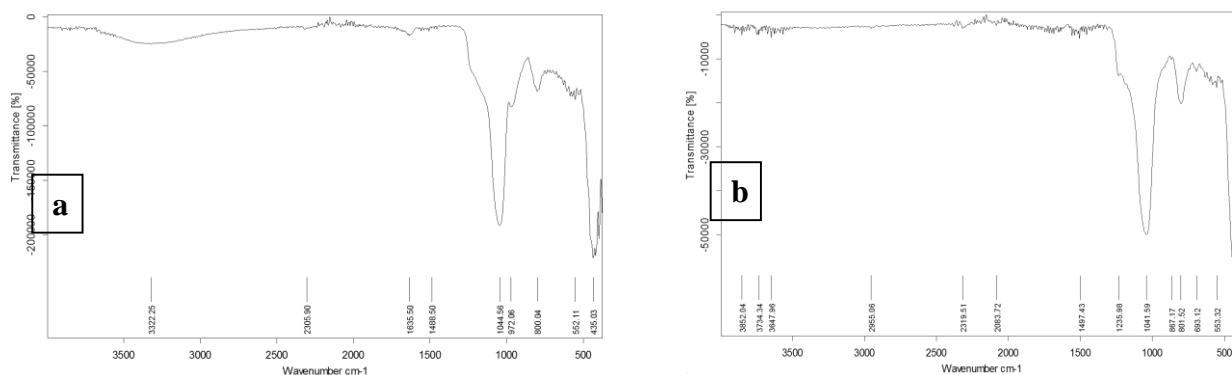


Figura 6. Espectros de infrarrojo del (a) MCM-41 y (b) MCM-41-CI

En un microscopio electrónico Carl Zeiss, SUPRA 55 PV se observaron las muestras y se realizó análisis elemental. Se utilizó el detector de electrones secundarios. En las micrografías se puede notar el cambio que ocurre en el material con la incorporación del complejo de Cobre en la morfología del material se aprecia que disminuyó la porosidad y se observan esferas dispersas en los gránulos de soporte poroso.

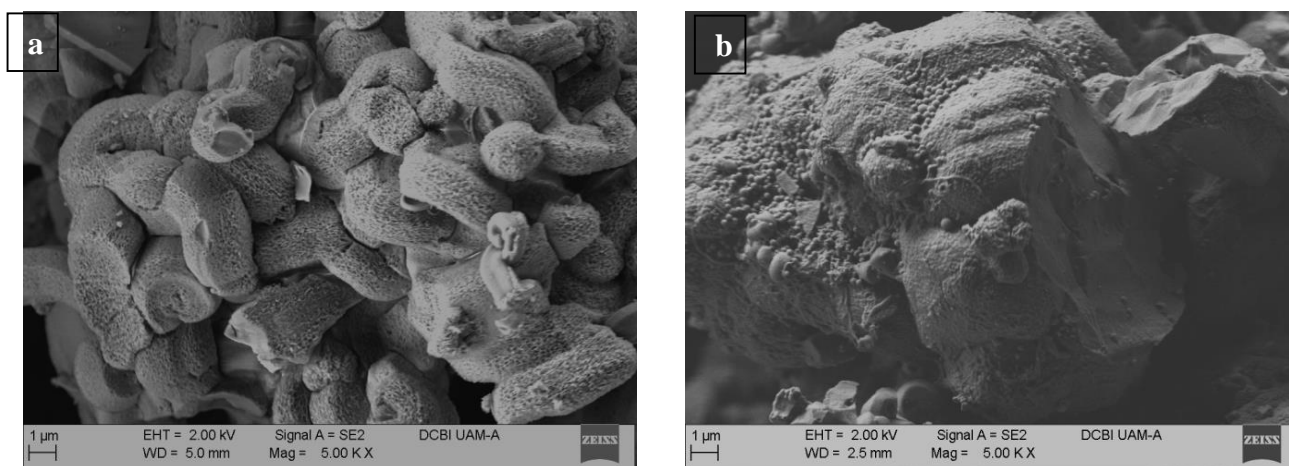


Figura 7. Micrografía del (a) MCM-41 y del (b) MCM-41 con el complejo de Cobre

El material MCM-41 presenta una pequeña porción de carbono en el inicio del proceso al realizar el análisis elemental posiblemente se deba en parte a restos del surfactante en las paredes o poros de la sílice (SiO_2). La tabla 1 nos muestra en cada paso del proceso la presencia representativa de elementos de las moléculas orgánicas agregadas al sistema así como el metal Cobre. La formación del líquido iónico corresponde porcentualmente a mayor cantidad de nitrógeno que cloro, ya que la molécula de N-etilimidazol contiene más N que de Cl, casi el doble. Es posible corroborar la presencia del metal pues es el encargado de la catálisis en nuestro sistema de reacción.

Tabla 1. Resultados del análisis semicuantitativo elemental de los materiales en cada paso descrito en la figura 2

	MCM-41	MCM-41-Cl	MCM-41-IM	MCM-41-Cu
Elemento	Peso%	Peso%	Peso%	Peso%
Carbono	4.81	17.36	47.26	45.68
Oxígeno	50.22	45.93	32.86	31.39
Silicio	44.97	33.82	13.68	14.56
Cloro		2.89	1.78	2.98
Nitrógeno			4.41	3.83
Cobre				1.56

Se realizó una prueba usando el catalizador convencional de acetato de Cobre II para comparar la eficiencia del catalizador de MCM-41-Cu, variando además condiciones de síntesis como tiempo y temperatura. Con 48 horas de reacción y temperatura ambiente resultó mejor el catalizador tradicional que el MCM-41-Cu incluso si se aumenta la cantidad de catalizador de 30 a 50 mg. Sin embargo, cuando la reacción se llevó a cabo durante 71 hr se logró casi equiparar el rendimiento de la reacción al de la tradicional. Fue necesario calentar a 40°C con ayuda de una mantilla y en presencia de 50 mg de catalizador para que se pudiera lograr un rendimiento del 93%.

Tabla 1. Resultados del análisis semicuantitativo elemental de los materiales en cada paso descrito en la figura 2

Catalizador	Cantidad	Tiempo (horas)	Temperatura	Rendimiento (%)
Acetato de cobre II	2.5%mol	48	Ambiente	84
MCM-41-Cu	30mg	48	Ambiente	57
MCM-41-Cu	50mg	48	Ambiente	73
MCM-41-Cu	50mg	72	Ambiente	82
MCM-41-Cu	50mg	72	40°C	93

CONCLUSIONES

Se obtuvo MCM-41 por la técnica asistida por ultrasonido como un soporte medianamente ordenado, dicho sólido dio lugar a la obtención de un material híbrido MCM-41 con un líquido iónico inmovilizado con un complejo de Cobre. Por DRX se observó la pérdida total de la estructura del MCM-41, con cada paso de la funcionalización. Por SEM-EDS se evidenció la presencia del Nitrógeno como elemento presente en el imidazol anclado en la segunda fase de la funcionalización, así como, el Cobre en el MCM-41-Cu. Se logró superar el rendimiento de la reacción empleando el MCM-41-Cu como catalizador en sustitución del acetato de Cobre II. El método de recuperación del producto de reacción descrito en el apartado 6.11, resultó más fácil y eficiente que los descritos y permitió obtener el producto con alta pureza. Finalmente, se concluyó que el MCM-41-Cu es un eficiente catalizador para una reacción Click y que podría ser usado en otros sistemas de reacción.

AGRADECIMIENTOS

Al Laboratorio de Difracción de Rayos X, al Laboratorio Divisional de Microscopía Electrónica de Barrido, Dra. Elizabeth Rojas García por los análisis de fisorción 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

- Bobadilla L.F., Blasco T., Odriozola J.A. Gold (III). (2013). Stabilizer over ionic liquids grafted on MCM-41 foy highly efficient three-component coupling reactions. *Physical Chemistry*. 39: 16927-16924.
- Guillermo E. N., Rodrigo G.O., Deyanira A.B., Nidia M.C., Araceli E.V., Manuel E.P., Mario A. R., (2013). Synthesis of New 1,2,3-Triazole Derivatives of Uracil and Thymine with Potential Inhibitory Activity against Acidic Corrosion of Steels. *Molecules*, 18: 44631.
- Hartmuth C. K., M. G. Finn, K. Barry Sharpless.,(2001) *Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions*. s.l. : Angewandte Chemie International Edition, 40: 2004–2021.
- Himo F., Lovell T., Hilgraf R., Rostovtsev V. V., Noodleman L., Sharpless K. B., Fokin V. V. (2004). Copper(I)-Catalyzed Synthesis of Azoles, DFT Study Predicts Unprecedented Reactivity and Intermediates, *Journal of the American Chemical Society*, 127:210–216.
- Podolean L., Hardacre C., Goodrich P., Brun Ni., Backov R., Coman S. M.,. (2013). Chiral supported ionic liquid phase (CSILP) catalysts for greener asymmetric. *Catalysis Today*. 200: 63-73.
- Shahnaz R., Masoom N., Reza A., Mohammad A.(2014). Dual Acidic Ionic Liquid Immobilized on α -Fe₂O₃ –MCM-41 Magnetic Mesoporous Materials as the Hybrid Acidic Nanocatalyst for the Synthesis of Pyrimido[4,5-d]pyrimidine Derivatives. *Catalysis Letters*.14: 1772-1783.
- Sirotnin, S. V.; Moskovskaya, I. F.; Kolyagin, Yu. G.; Yatsenko, A. V.; Romanovsky, B. V., (2011). Iron(III) chloride supported on MCM-41 molecular sieve as a catalyst for the liquid-phase oxidation of phenol. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 85: 390-396.
- T. Bogera, R. Roeskyb, R. Gläserb, S. Ernstb, G. Eigenbergera, J. Weitkampb., (1997). Influence of the aluminum content on the adsorptive properties of MCM-41. *Microporous Materials*, 8: 79–91.
- X. S. Zhao, G. Q. Lu , A. K. Whittaker , G. J. Millar ,§ and H. Y. Zhu., (1997). Comprehensive Study of Surface Chemistry of MCM-41 Using ²⁹Si CP/MAS NMR, FTIR, Pyridine-TPD, and TGA. *The Journal of Physical Chemistry B*. 101: 6525–6531.