

Pd-SBA-15 como catalizador en la reacción de Suzuki-Miyaura

Hernández Pedroza Mayra¹, Terrés Rojas Eduardo², Rojas García Elizabeth³, Ángeles Beltrán Deyanira^{1*}

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

²Instituto Mexicano del Petróleo, Laboratorio de Caracterización de Materiales Sintéticos y Naturales/Coordinación de Laboratorios. Eje Central Lázaro Cárdenas No. 152, Gustavo A. Madero, Ciudad de México. C.P. 07730. México.

³Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, Av. San Rafael Atlixco No. 186, Col. Vicentina, Delegación Iztapalapa, Ciudad de México, C.P. 09340, México.

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

Recibido:

21/julio/2019

Aceptado:

06/septiembre/2019

Palabras clave:

Pd-SBA-15, acoplamiento,
Susuki-Miyaura

Keywords:

Pd-SBA-15, croos-coupling,
Susuki-Miyaura

RESUMEN

Los silicatos mesoporosos SBA-15 son miembros de una serie de materiales con altas áreas específicas, poros de tamaño definido y superficies fácilmente modificables, los cuales han sido de interés desde hace algunos años en varias ramas de la química para ser usados como adsorbentes y soportes catalíticos. Cuando el SBA-15 se funcionaliza con metales como paladio (Pd), obtenemos sólidos catalíticos útiles en síntesis orgánica. En este trabajo se sintetizaron materiales SBA-15 funcionalizados con Pd "in situ" y "post-síntesis", los cuales fueron caracterizados y evaluados como catalizadores en una reacción de acoplamiento cruzado tipo Susuki-Miyaura para la obtención de bifenilo.

ABSTRACT

Mesoporous silicate SBA-15 is member of a series of materials with high specific areas, pores of defined size and easily modified surfaces, which have been of interest for some years in various branches of chemistry to be used as adsorbents and catalytic support. When the SBA-15 is functionalized with metals such as palladium (Pd), we obtain useful catalytic solids in organic synthesis. In this work, palladium-functionalized SBA-15 materials were synthesized by "in situ" and "post-synthesis" techniques, which were characterized and then evaluated as catalysts in a Susuki-Miyaura type reaction cross coupling reaction to obtain biphenyl.

Introducción

Las reacciones catalizadas por metales de transición son de gran relevancia en Química Orgánica desde mediados del siglo XX con el surgimiento de las reacciones de acoplamiento basadas en la combinación de reactivos de Grignard y halogenuros de arilo o alquenos catalizadas por hierro o níquel. Sin embargo, este tipo de reacciones tomaron un mayor auge al utilizar como catalizador al paladio, se logró obtener un método simple para la formación de enlaces C-C (Rico, 2013; Romero, 2010).

Las desventajas que conlleva el uso de paladio como catalizador en las reacciones de acoplamiento es el envenenamiento del mismo, problemas de difusión de los reactivos hacia éste, así como su difícil recuperación y su imposibilidad para ser reusado sumado a las condiciones severas requeridas para que la reacción se lleve a cabo. Por tal motivo, se ha buscado contrarrestar dichos inconvenientes mediante la integración de algunos aspectos de la catálisis heterogénea y homogénea, promoviendo de esta manera la denominada catálisis sostenible (Corma & García, 2002).

Uno de los aspectos que esta última retoma es el uso de los catalizadores heterogéneos soportados, los cuales están constituidos por materiales de estructura porosa (soportes) en donde se encuentra anclada o confinada la fase activa y cuya área específica puede ser sencillamente modificada, además son fáciles de recuperar a través de métodos de separación sencillos como son la filtración o por centrifugación para posteriormente ser reactivados mediante procesos sencillos con el fin de reincorporarse a la reacción en ciclos catalíticos subsecuentes.

Entre los soportes más usados se encuentran los materiales poliméricos y silíceos cuya porosidad proporciona altas áreas específicas fáciles de modificar con la incorporación de funciones orgánicas, metales anclados, entre otros, ampliando su aplicación en diversos procesos químicos para la transformación de productos orgánicos (Baig et al., 2013; McNamara et al., 2002), de estos últimos algunos miembros pertenecientes a las familias de materiales mesoporosos M41S como el MCM-41 y MCM-48 y SBA tal como el SBA-15 y SBA-16, han tenido un gran uso en los últimos lustros ya que cumplen con dichas características (Martínez, 2016).

Particularmente el material SBA-15 (SBA, Santa Barbara Amorphous) exhibe interesantes propiedades texturales, como grandes áreas específicas (más de $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), poros de tamaño uniforme (en el intervalo de 4 a 30 nm), y paredes gruesas, entre otras características. La ventaja del uso del material SBA-15 como soporte también incluye su alta relación superficie-volumen, la variabilidad en la composición de su estructura y su alta

estabilidad térmica, las cuales han sido de utilidad para sus aplicaciones en distintas ramas de la ciencia las que se exhiben en la figura 1.



Figura 1. Áreas de aplicación del silicato mesoporoso SBA-15.

Como soporte, el material mesoporoso SBA-15 se ha utilizado exitosamente en muchas reacciones químicas, sobre todo cuando es funcionalizado con grupos orgánicos o por la adición de metales en su estructura. Por ejemplo, cuando se funcionaliza el SBA-15 con metales como Pd, se obtiene un catalizador útil en reacciones de Heck (Wang & Zheng, 2011), en la semihidrogenación de fenilacetileno (Diganta Bhuyan, 2017), "reforming" de etanol (Bhuyan et al., 2017) y reacciones de hidrodesulfuración (Huirache et al., 2013) entre muchas otras.

De entre las reacciones de transformación orgánica de más interés, están las reacciones de acoplamiento catalizadas por metales de transición. Estas reacciones constituyen uno de los métodos más sencillos y eficaces para la formación de enlaces carbono-carbono y enlaces carbono-heteroátomo, convirtiéndose en una herramienta muy útil para la fabricación de productos de química fina y farmacéuticos no solo a nivel laboratorio sino también a escala industrial. La reacción de acoplamiento de Suzuki-Miyaura es una de las reacciones de gran importancia en lo que respecta a la formación de enlaces carbono-carbono. En particular mediante reacciones de acoplamiento tipo Suzuki-Miyaura, se obtienen derivados del bifenilo, el cual forma parte de una familia de compuestos llamados sartanes integrada por siete estructuras sin incluir algunos derivados de los mismo (Figura 2), a excepción del Eprosartan el resto de los miembros de esta familia de compuestos por la estructura del bifenilo unido a un grupo ácido que puede ser un ácido carboxílico, tetrazol o ambos compuestos. Sin embargo, a pesar de que estos presentan estructuras muy similares sus respectivas propiedades farmacocinéticas son totalmente distintas, convirtiéndose en objeto de estudio para su aplicación en

otros campos de la medicina como el Losartan, el cual ha sido estudiado en algunos ensayos clínicos en el tratamiento o cura del VIH y de la nefropatía diabética (Burnier y Brunner, 2000; Ortega et al., 2007; InfoSIDA, 2019).

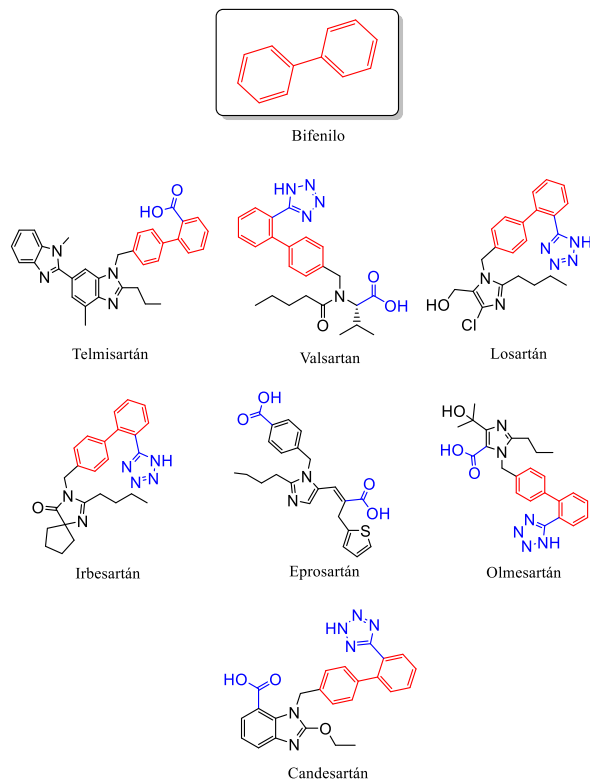


Figura 2. Miembros destacables de los sartanes.

En este trabajo, se funcionalizó el material mesoporoso silíceo SBA-15 con Pd por dos diferentes técnicas, se evaluó y comparó su actividad catalítica en la síntesis de bifenilo mediante la reacción de acoplamiento Suzuki-Miyaura asistida por microondas.

Metodología

Síntesis del soporte SBA-15

Se partió de una solución acuosa (Zhao et al., 1998) del tensoactivo no iónico denominado Pluronic F123, 4.1 g de F123 en 125 mL de agua y 20.1 mL de HCl (Merck, 37%), posteriormente se agregó la fuente de silicio (9.1 ml de TEOS). La solución resultante se agitó por 30 min y posteriormente se dejó por 24 horas a 40°C, seguida de otras 24 h a 100 °C. El sólido se recuperó por filtración y se lavó con agua, una vez seco, se calcinó a 540°C por 4 horas en un flujo de aire (Zhao et al., 1998).

Impregnación “in situ”

Para la síntesis del Pd-SBA-15 “in situ” se procedió de la misma manera descrita en la sección anterior sólo que ahora se adicionó 0.075 g de la sal de Pd precursora en la solución del tensoactivo y después se realizó el procedimiento subsecuente. Hasta llegar a la calcinación del sólido.

Impregnación “post síntesis”

En la síntesis del Pd-SBA-15 “post síntesis” se tomaron 155 mg del soporte calcinado y se agregó a una solución 1:1 etanol:agua conteniendo 0.019 mg de la sal de Pd disuelta, se procedió después a evaporar bajo presión reducida hasta tener el sólido impregnado y seco. Tanto el soporte como los materiales impregnados se caracterizaron por DRX, SEM-EDS, fisisorción de N₂ y FT-IR.

Evaluación catalítica

Se hicieron reaccionar 0.5 mmol de Iodo benceno **1** con 0.6 mmol de ácido fenil borónico **2** en 3ml de etanol, se usaron 20 mg de SBA-15 (blanco) y la misma cantidad de soportes impregnados por ambos métodos, y se usaron en cada ensayo 27 mg de K₂CO₃ (Figura 3), la reacción se llevó a cabo en un tubo de vidrio con tapón y con un agitador magnético, en el reactor de microondas CEM Labmate, a 120°C (potencia inicial de 60W) por 10 minutos, para obtener el bifenilo **3**.

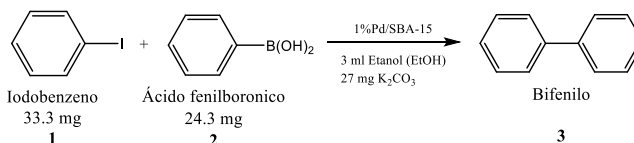


Figura 3. Esquema de la reacción de Suzuki-Miyaura (Alonso Marañón, 2012).

Al término de la reacción, la solución se filtró para recuperar el catalizador, se realizaron dos extracciones con 20 mL CH₂Cl₂:H₂O, y se utilizó sulfato de sodio anhidro para secar la fase orgánica, se filtró nuevamente el extracto orgánico para retirar el sulfato de sodio, finalmente se evaporó a sequedad el producto orgánico para analizarlo por cromatografía de gases con detector FID y de masas, así como por FT-IR. (Ángeles, 2007).

Resultados y discusión

Caracterización del SBA-15 y Pd- SBA-15

En el difractograma de la figura 4, se comparan los patrones de difracción del SBA-15 y de los Pd-SBA-15.

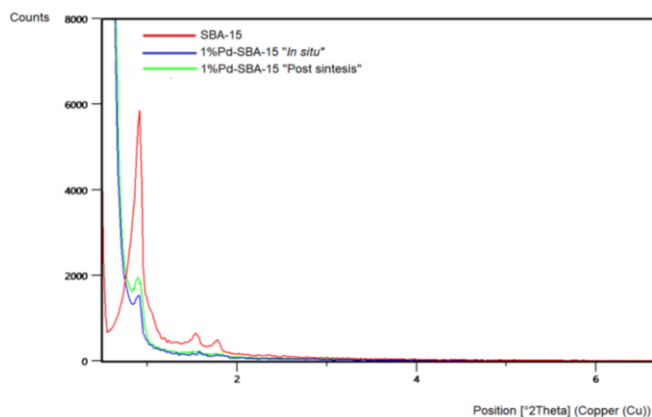


Figura 4. Difractograma de los materiales SBA-15 y 1%Pd-SBA-15 funcionalizado “in situ” y “post síntesis”.

En el soporte se observan tres picos en $2\theta = 0.9^\circ$, 1.54° y 1.78° que corresponden a las reflexiones de los planos (100), (110) y (200), respectivamente y que son característicos de la estructura hexagonal del SBA-15. Cuando el material se dopa con el Pd se aprecia una disminución notable de la intensidad de los picos y un ligero corrimiento a la derecha de los mismos, debido a la incorporación del metal.

En la micrografía del soporte antes de la impregnación (Figura 5) se observan esferas de tamaño variable pero cercano a las 3 μm . En el material Pd-SBA-15 “in situ” (Figura 6) se aprecia una disminución del tamaño de las esferas así como material amorfo, debido a la incorporación del metal en el soporte. En la Figura 7, se nota que al incorporar “post síntesis” a el Pd, no se alteró la morfología del soporte. Para observar la distribución del metal en el Pd-SBA-15 “post síntesis” (Figura 8), se utilizó el detector de electrones retrodispersos, con el cual se distinguen cúmulos de la sal de paladio sobre el soporte.

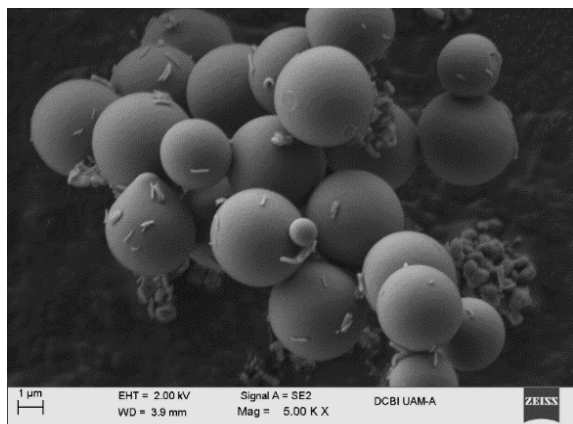


Figura 5. Micrografía del material SBA-15.

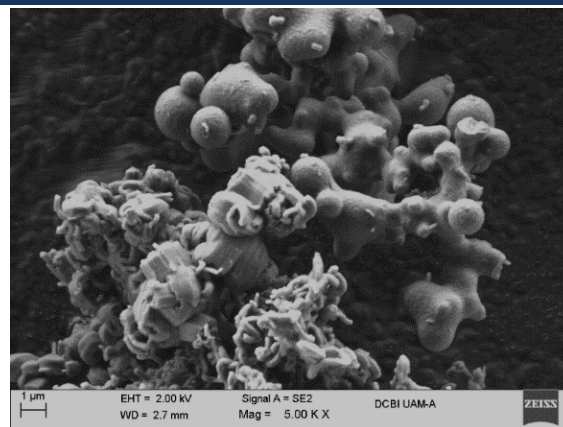


Figura 6. Micrografía del material 1% Pd-SBA-15 “in situ”.

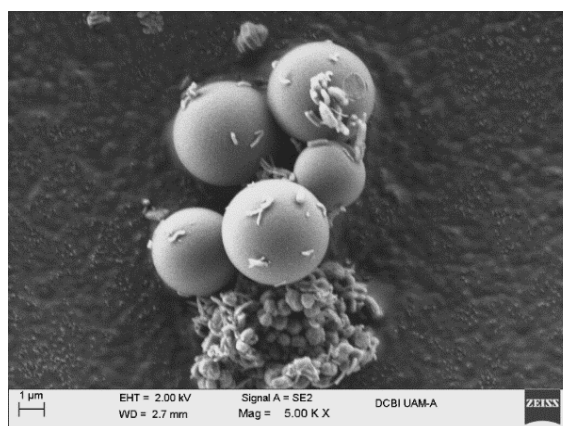


Figura 7. Micrografía del material 1% Pd-SBA-15 “Post síntesis” usando detector de electrones secundarios.

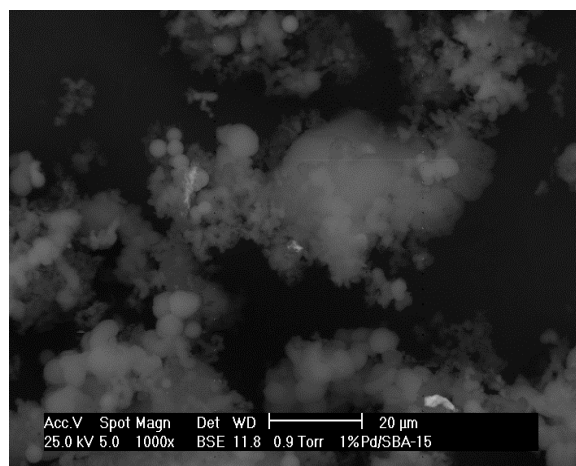


Figura 8. Micrografía 1%Pd-SBA-15 “Post síntesis” con detector de electrones retrodispersos.

En el espectro EDS del material 1%Pd-SBA-15 impregnado “post síntesis”, se detectó la presencia de cúmulos de Pd (Figura 9).

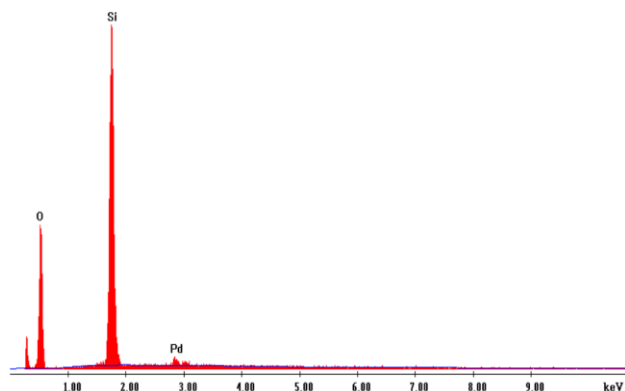


Figura 9. Espectro EDS del material 1%Pd-SBA-15 "post síntesis".

Los espectros de infrarrojo de los materiales SBA-15 son similares con y sin Pd, como ejemplo se muestra el espectro del soporte sin impregnar en el que se destacan las bandas correspondientes a los grupos silanol (cercas a los 3600 cm^{-1}), así como las bandas debidas a las vibraciones de flexión y estiramiento de los enlaces Si-O-Si en 1088 , 803 y 462 cm^{-1} , como se aprecia en la figura 10.

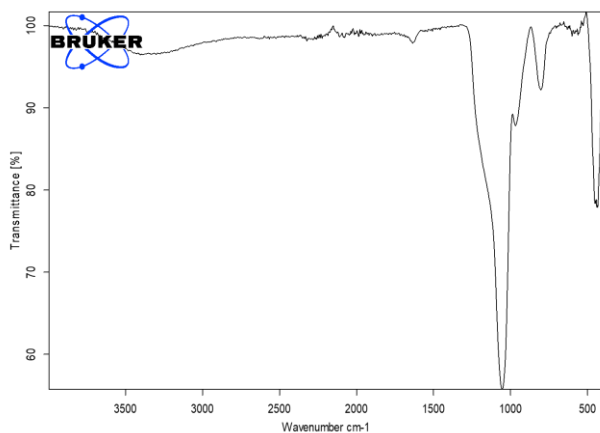


Figura 10. Espectro de infrarrojo del material SBA-15.

En las figuras 11, 12 y 13, se observan las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno tanto del soporte (SBA-15) como del material impregnado con Pd (1%Pd-SBA-15). Ambas isotermas corresponden al tipo IV de la clasificación de la IUPAC, que son típicas de los materiales mesoporosos, muestran un lazo de histéresis tipo H1 la cual es indicativo de una distribución de tamaño de poros estrecha. Es importante destacar que no hubo cambio significativo del material una vez que se le impregnó con Pd.

Las propiedades texturales de ambos materiales, soporte e impregnado se resumen en la tabla siguiente:

Tabla 1. Propiedades texturales del material mesoporoso SBA-15, así como de los catalizadores 1%Pd-SBA-15.

Material	Área específica ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Vol. de poro ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	Diámetro promedio de poro (nm)
SBA-15	723	1.024	5.66
Pd-SBA-15 "post síntesis"	641.52	1.18	7.39
Pd-SBA-15 "in situ"	709.7	0.828	44.66

Como se aprecia en la tabla 1, se presentó una disminución del área específica del material cuando se impregnó con el Pd, lo cual era esperado por la incorporación del metal con respecto al volumen y el diámetro del oro, no se observó un cambio significativo del soporte con respecto al material impregnado.

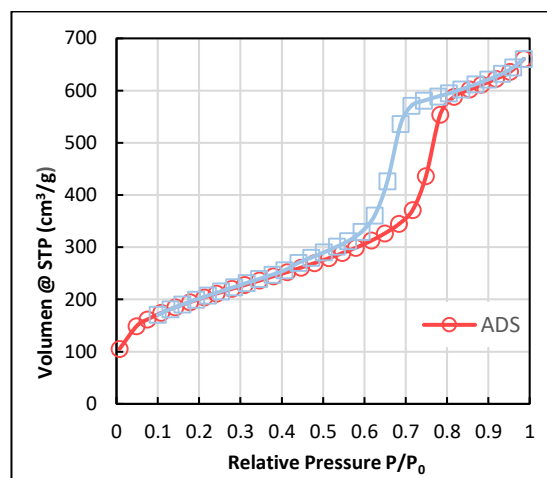


Figura 11. Isotherma de adsorción/desorción de nitrógeno del material SBA-15.

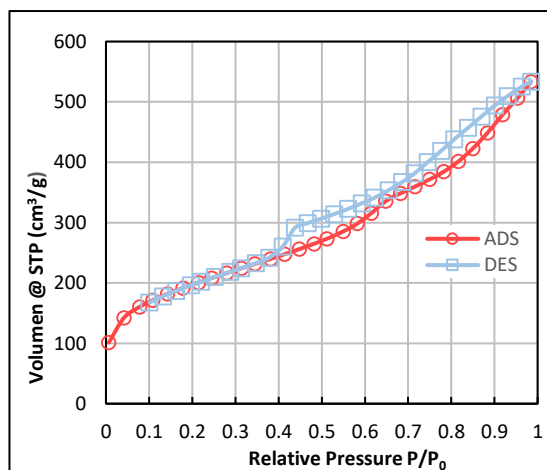


Figura 12. Isotherma de adsorción/desorción de nitrógeno del catalizador 1%Pd-SBA-15 "in situ".

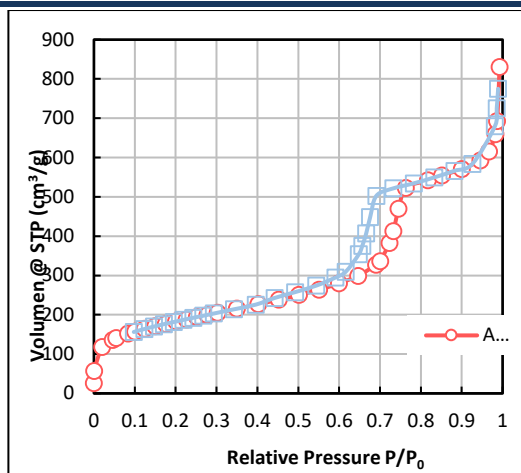


Figura 13. Isotherma de adsorción/desorción de nitrógeno del catalizador 1%Pd-SBA-15 “post síntesis”

Evaluación catalítica

Los resultados de las reacciones de evaluación catalítica tanto del soporte SBA-15 como de los materiales con paladio (1%Pd-SBA-15) se presentan en la tabla 2.

Tabla 2. Resultados de la evaluación catalítica.

Catalizador	% prod. (3) t = 40 min
SBA-15	--
1%Pd-SBA-15 “in situ”	79%
1%Pd SBA-15 “post síntesis”	91%

En el cromatograma de la Figura 14, se observa un solo pico con tiempo de retención de 5.95 min que corresponde al Bifenilo y su correspondiente espectro de masas (Figura 15) en modo ionización química positiva, se aprecian los iones moleculares correspondientes al producto con masa molecular M de 154 u.m.a. En el espectro de infrarrojo de la figura 16 se resaltan las bandas correspondientes a las vibraciones de estiramiento de los C-H del anillo aromático en 3100-3000 cm^{-1} y las vibraciones C=C en la zona de 1500 cm^{-1} las cuales son indicativas de la presencia de bifenilo.

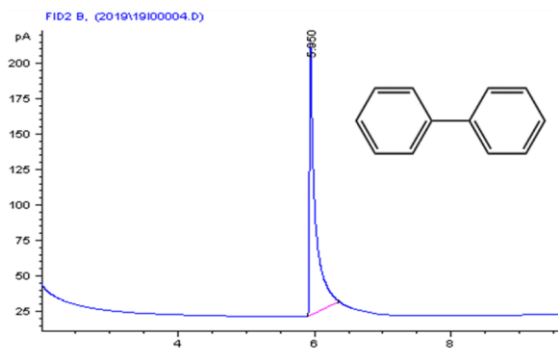


Figura 12. Cromatograma del bifenilo.

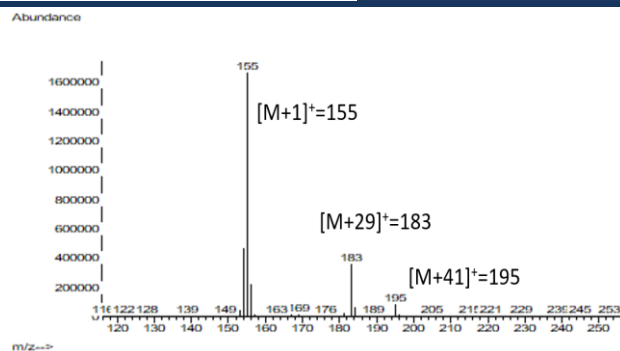


Figura 13. Espectro de masas correspondiente al bifenilo.

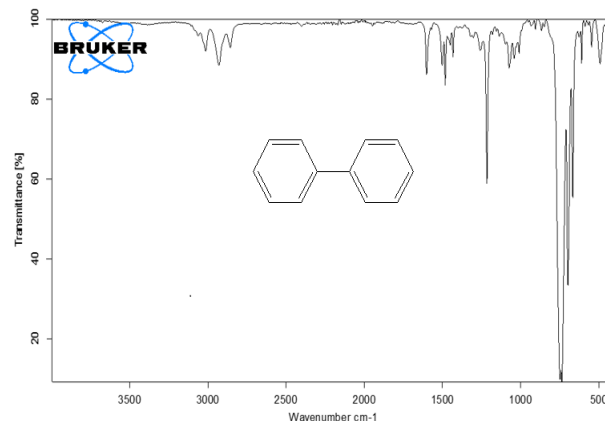


Figura 14 Espectro de infrarrojo del bifenilo.

Conclusiones

Se sintetizaron materiales porosos SBA-15 y fueron funcionalizados con paladio “in situ” y “post síntesis” con sus características estructurales y resultaron activos en la reacción de obtención de bifenilo mediante una reacción de acoplamiento tipo Susuki-Miyaura. El material funcionalizado con Pd “post síntesis” resultó más activo debido a la mejor dispersión del Pd, por otro lado, el SBA-15 dopado “in situ” resulto menos activo por la poca cantidad de Pd contenida en su estructura, misma que no fue posible cuantificar por EDS pero en cantidad suficiente para favorecer la obtención del bifenilo.

Agradecimientos

Al Laboratorio Divisional de Microscopía Electrónica de Barrido de la UAM-Azc por los microscopias y EDS srealizados, agradecemos al LQM por los recursos provenientes del Proyecto Divisional CB010-13 de la UAM-Azcapotzalco.

Referencias

Alonso Marañón L. (2012). Diversidad molecular mediante reacciones de acoplamiento cruzado. Tesis de Licenciatura. Universidad de Coruña.

- Ángeles D. M. (2007). Obtención y utilización de materiales tipo hidrotalcitas en reacciones de acoplamiento. Tesis de Maestría en Ciencias e Ingeniería de Materiales. Universidad Autónoma Metropolitana – Azcapotzalco.
- Baig R. B. N., & Varma R. S. (2013). Copper on chitosan: A recyclable heterogeneous catalyst for azide-alkyne cycloaddition reactions in water. *Green Chemistry*, 15(7), 1839–1843. <https://doi.org/10.1039/c3gc40401c>
- Burnier M., & Brunner H.R. (2000). New drug classes Angiotensin II receptor antagonists. *The Lancet*, 355, 637–645.
- Bhuyan D., Selvaraj K., & Saikia, L. (2017). Microporous and Mesoporous Materials Pd @ SBA-15 nanocomposite catalyst: Synthesis and efficient solvent-free semihydrogenation of phenylacetylene under mild conditions, 241, 266–273.
- Corma A., & García H. (2002). Lewis Acids as Catalysts in Oxidation Reactions: From Homogeneous to Heterogeneous Systems. *Chemical Reviews*, 3837–3892.
- Huirache Acuña Rafael, Nava Rufino, Peza-Ledesma Carmen L., Lara Romero Javier, Alonso-Núñez Gabriel, Pawelec Barbara, R. M. E. M. (2013). SBA-15 Mesoporous Silica as Catalytic Support for Hydrodesulfurization Catalysts. *Materials*, 6, 4139–4167.
- InfoSIDA (2019), Losartan. 29 de abril de 2019 de <https://infosida.nih.gov/drugs/567/losartan/0/patient>.
- McNamara, C. A., Dixon, M. J., & Bradley, M. (2002). Recoverable catalysts and reagents using recyclable polystyrene-based supports. *Chemical Reviews*, 102(10), 3275–3300.
- Martínez Esteban, V. A. (2016). Diseño de catalizadores basados en nanopartículas de Paladio para reacciones de interés sintético. Recuperado en <https://www.icc-pi.int/iccdocs/otp/161114-otp-rep-PE-Ukraine.pdf>
- Ortega M. R. (1996). Participación de la angiotensina II en el reclutamiento de células inflamatorias y en la fibrosis renal. Universidad Complutense de Madrid
- Rico L. F. (2013). Síntesis de olefinas polisustituídas y heterociclos, Tesis de Doctorado, Universidad de Oviedo
- Romero G. A. (2010). Reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por paladio. *Revista Química PUCP*, 24(1-2), 17–21.
- Wang P., & Zheng X. (2011). Pd / SBA-15 nanocomposite: Synthesis, structure and catalytic properties in Heck reactions. *Powder Technology*, 210(2), 115–121. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.03.004>
- Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N., Fredrickson G. H., Chmelka B. F., & Stucky G. D. (1998). Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores, 279(5350), 548–552. <https://doi.org/10.1126/science.279.5350.54>