

Síntesis multicomponentes (MCR) de propargil aminas asistidas por microondas y catalizada por Cu-SBA-15

Leyva Cruz Edgar Oswaldo¹, Ángeles Beltrán Deyanira¹, Lara Corona Víctor Hugo², Pérez Martínez Diego², Negrón Silva Guillermo Enrique^{1*}

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: gns@uam.azc.mx

Recibido:

31/mayo/2018

Aceptado:

20/julio/2018

Palabras clave:

Cu-SBA-15,
Propargilamina,
Catálisis

Keywords:

Cu-SBA-15,
Propargylamine,
Catalysis

RESUMEN

El presente trabajo muestra el comportamiento catalítico del material mesoporoso Cu-SBA-15 seco y calcinado, el cual fue caracterizado mediante DRX y SEM-EDS. El material se evaluó en una reacción multicomponentes asistida por microondas. Los resultados demostraron que el material sin calcinar tiene una mayor actividad catalítica en cada uno de los casos evaluados.

ABSTRACT

The this work the catalytic behavior of dry and calcined Cu-SBA-15 are shown. The mesoporous solid was characterized by DRX and SEM-EDS and then was evaluated in a multicomponent reaction assisted by microwaves. The results had that the material without calcining had greater catalytic activity in each of the evaluated cases.

Introducción

Las propargilaminas están presentes en varias biomoléculas y son también intermediarios sintéticos importantes para la preparación de muchos compuestos nitrogenados (Mann Q, et al. 2008). La estrategia tradicional para la síntesis de propargilaminas es la adición de un acetiluro de metal a un grupo imina. Sin embargo, el uso de cantidades estequiométricas de bases fuertes para la generación del reactivo organometálico, así como, la sensibilidad a la humedad de estos reactivos, hace poco atractiva a esta estrategia.

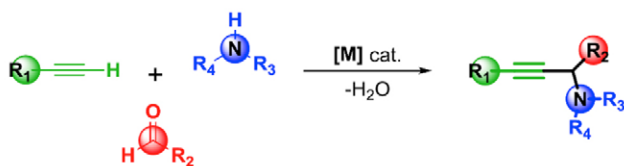


Figura 1. Esquema de obtención de propargilaminas (Negrón et al., 2018).

La necesidad de desarrollar catalizadores ambientalmente benignos, eficientes y económicos mediante procesos verdes en los que, por ejemplo, el catalizador podría ser recuperado y reciclado es obligatorio (Anastas P.T., 2000). El SBA-15 es un silicato que al igual que el MCM-41, con estructura de canales unidireccionales con canales interconectados. Su elevada área específica y por la relativamente fácil modificación de su superficie reactiva, ha ganado importancia en la catálisis heterogénea como soporte y como catalizador cuando se le modifica con grupos funcionales anclados o con la adición de metales (Charan P.H. K. et al, 2015) (Figura 2).

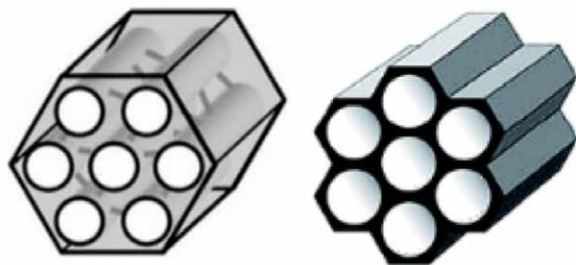


Figura 2. SBA-15 (izq) y MCM-41 (der).

Por ejemplo, el SBA-15 con cobre ha sido utilizado en la adsorción de CO₂ (Lakhi, K,S, et al, 2018), en la hidrogenación de malonato de dietilo para obtener 1-3-propanodiol (Yu, J, et al 2018), o en la síntesis de colorantes azoicos (Zonouzi, A. et al, 2018). Recientemente, el grupo de trabajo del Laboratorio de Química de Materiales de la UAM-Azcapotzalco, publicó el uso de Cu-MCM-41 como catalizador eficiente y

reutilizable en la síntesis de propargilaminas (Negrón et al., 2018) En el presente trabajo se sintetizó Cu-SBA-15 por impregnación post-síntesis y se evaluó la actividad catalítica del obtenido tanto seco como calcinado, en la síntesis de propargilaminas, usando calentamiento asistido por microondas.

Metodología

Síntesis del SBA-15

La síntesis de la SBA-15 se realiza en medio ácido (pH<1) mediante la hidrólisis-condensación de un precursor de silicio sobre un agente estructurante orgánico a base de polietileno y propileno de la siguiente manera: 16 g de surfactante pluronic P-123 (Sigma-Aldrich), fue disuelto en 474 ml de HCl 2M y 26 ml de agua desionizada en un frasco de teflón. La mezcla se agitó por 1 h a temperatura ambiente, después se dejó 1 h más a 38 °C, hasta disolver completamente el surfactante. Una vez disuelto el surfactante se agregan 32 g de tetraetilortosilicato (TEOS, Sigma-Aldrich). La suspensión formada se mantiene con agitación constante por 24 h a 38 °C. Después se cierra el frasco y se deja añejar por 72 h a 95 °C. La suspensión fue filtrada y lavada con abundante agua. El sólido recuperado fue secado a 95 °C y calcinado a 550 °C por 6 hr a 1°C/min. (Medina-Mendoza A. K, et al, 2011)

Impregnación de Cu en SBA-15

De acuerdo al procedimiento utilizado en (Lian-Feng, C, et al 2009) se utilizó una cantidad de 800 mg del soporte SBA-15, los cuales se mezclaron con 10mL de una solución 0.14M de nitrato de cobre hemi(pentahidratado). A esta mezcla se le adicionaron 10ml de una solución 0.16M de carbonato de sodio y se agitó la mezcla por 2 h a 60°, después el soporte se secó a 100°C y finalmente se calcinó a 450°C por 4 horas en flujo de aire extraseco. Los sólidos tal cual, impregnado sin calcinar e impregnado calcinado fueron caracterizados por difracción de rayos X (Difractómetro SIEMENS Cu K α), microscopía electrónica de barrido (Microscopio Zeiss SUPRA 55 VP) y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X.

Síntesis de propargilaminas

Para la síntesis de propargilaminas se utilizaron 1.1mmol de fenil acetileno, 1mmol de amina (pirrolidina, piperidina y morfolina, respectivamente), 1.1mmol de benzaldehído además de 45mg de catalizador. La mezcla anterior se colocó en un vial para microondas con un agitador magnético y se trató a 110°C con 100 W durante 30min en un reactor de microondas CEM Labmate®. Posteriormente, se añadieron 10ml de acetato de etilo y

se retiró el sólido catalítico por filtración. Los productos crudos se analizaron por cromatografía de 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

Caracterización de los catalizadores Cu-SBA-15, seco y calcinado

En la figura 1, se compara el soporte y catalizador, SBA-15 y Cu-SBA-15 seco y calcinado. Se observan las reflexiones características de los planos (100), (110) y (200), característicos de la estructura ordenada del soporte SBA-15. Una vez que se adicionó el cobre por impregnación, se observa un corrimiento del pico principal hacia la izquierda, lo cual es evidencia de la incorporación del metal en el SBA-15. Además, en la muestra impregnada sin calcar, se nota un decaimiento en la intensidad del pico principal después de la impregnación conservándose las reflexiones de los tres principales planos. Sin embargo, cuando el material es impregnado y calcinado, ya no se aprecian las dos reflexiones en ángulos superiores mientras que se mantiene la intensidad del pico principal.

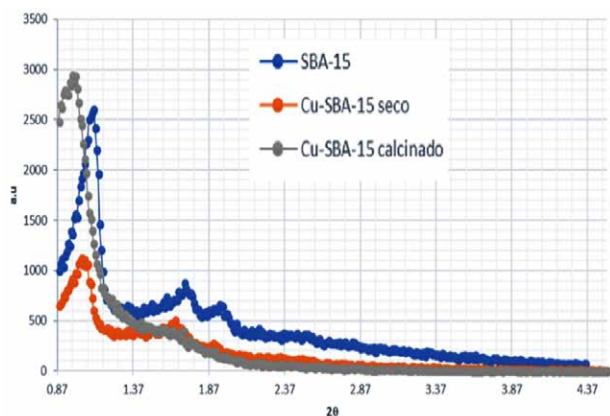


Figura 3. Difractogramas del soporte tal cual, impregnados sin calcar y calcinado.

Por Microscopía electrónica de barrido con detector de electrones secundarios se observan rollos del soporte, los cuales son típicos de este material, tanto en la muestra impregnada seca como en la calcinada, de manera similar (figuras 4 y 5, respectivamente).

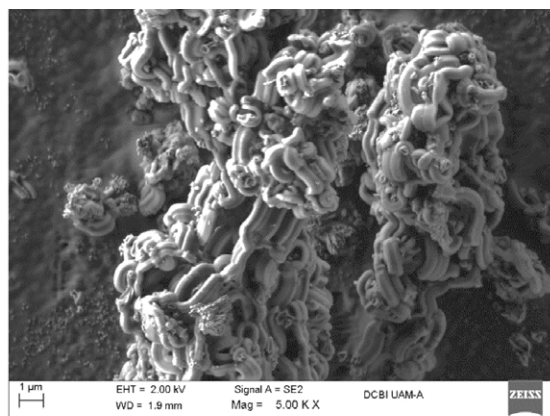


Figura 4. Micrografía del Cu-SBA-15 sin calcar.

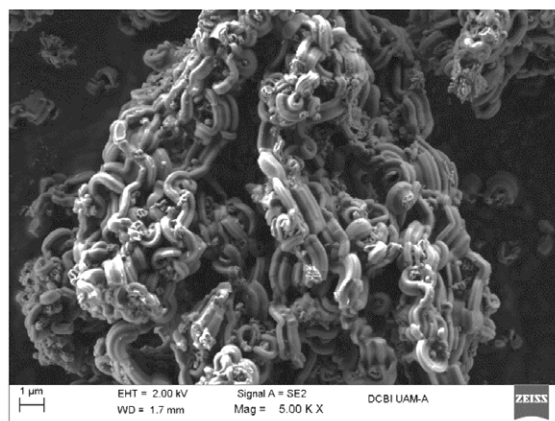


Figura 5. Micrografía del Cu-SBA-15 calcinado.

Una imagen del Cu-SBA-15 sin calcar obtenida a mayores aumentos, demostró que con la impregnación se obtuvieron pequeños aglomerados de cristales de óxido de cobre dispersos en el material, lo que implica que no sólo se incorporó dentro de la estructura sino también, de forma externa como se puede apreciar en la figura 6.

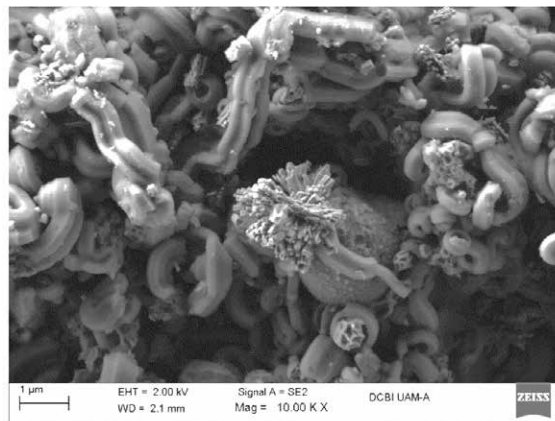


Figura 6. Cristales de CuO en el Cu-SBA-15 sin calcar.

La composición tanto del soporte como del Cu-SBA-15 se muestra en la tabla 1. Las cuales se obtuvieron mediante EDS.

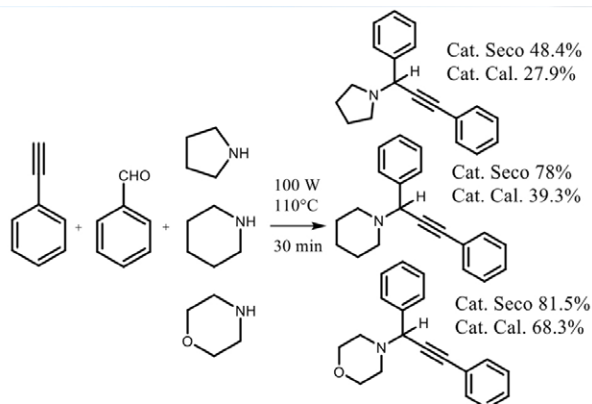
Tabla 1. Composición de los materiales Cu-SBA-15 obtenida por SEM-EDS.

Elemento	Soporte wt%	Sin calcinar wt%	Calcinado wt%
O K	62,90	67,28	72,83
Si K	37,10	25,49	21,30
Cu L		7,24	5,87
Totales	100	100	100

Evaluación catalítica

En la tabla 2 de rendimientos de reacción utilizando tres aminas para la obtención de sus correspondientes propargilaminas, se comparan los resultados obtenidos del catalizador seco y calcinado, se observa que el más eficiente fue el catalizador seco, esto representa un ahorro energético, pues no se requiere calcinar el material para elevar su actividad.

Tabla 2. Resultados de la evaluación catalítica del Cu-SBA-15 Seco y calcinado en la obtención de propargilaminas.



El espectro de masas en modo ionización química de metano de la propargilamina con M=261 g/mol derivada de la pirrolidina con tiempo de retención de 8.64 min (Figura 7) presenta los iones moleculares correspondientes $[M+1]^+=261$, $[M+29]^+=290$ y $[M+41]^+=302$ y el fragmento $[M-77]^+=184$ producto de la pérdida de un anillo aromático.

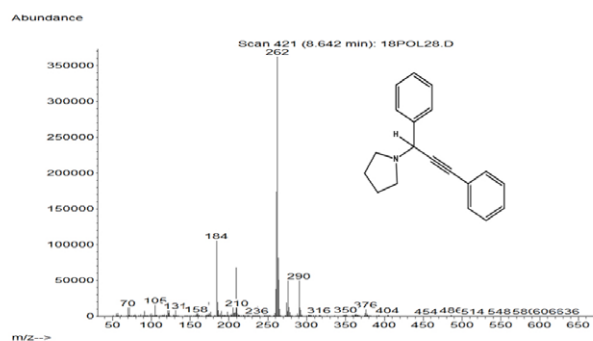


Figura 7. Espectro de masas de la propargilamina derivada de pirrolidina.

La propargilamina derivada de la piperidina M=276 g/mol con tiempo de retención de 11.44 min (Figura 8) presenta los iones moleculares correspondientes $[M+1]^+=276$, $[M+29]^+=304$ y $[M+41]^+=316$.

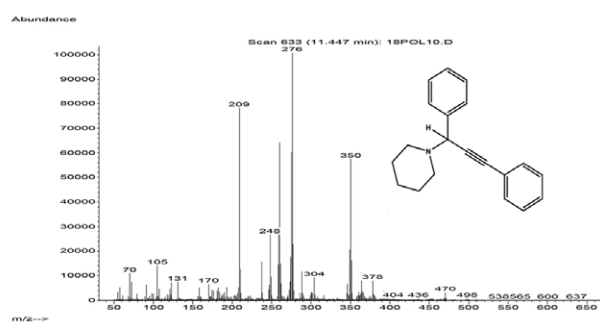


Figura 8. Espectro de masas de la propargilamina derivada de piperidina.

La propargilamina derivada de la morfolina M=277 g/mol con tiempo de retención de 10.62 min (Figura 9) correspondientes $[M+1]^+=278$, $[M+29]^+=306$ y $[M+41]^+=318$.

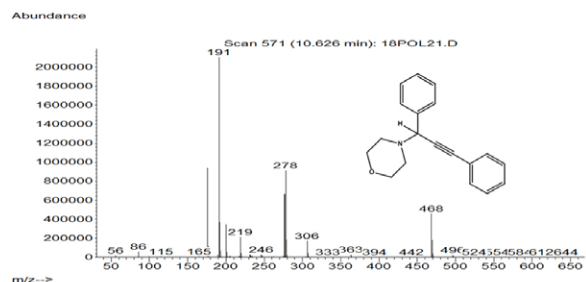


Figura 9. Espectro de masas de la propargilamina derivada de morfolina.

Conclusiones

Se sintetizó el material mesoporoso Cu-SBA-15, este catalizador fue evaluado de forma seca y calcinado en la síntesis de tres diferentes propargilaminas, obteniendo buenos rendimientos en cortos tiempos de reacción. Se evidenció que el material sin calcinar es más eficiente que el calcinado, lo anterior favorable pues se evita un proceso térmico posterior a la impregnación.

Agradecimientos

Al Laboratorio Divisional de Microscopía Electrónica y al proyecto CONACyT de Ciencia Básica 116061.

Referencias

- Ana K. Medina-Mendoza, María A. Cortés-Jácome, José A. Toledo-Antonio, Carlos Angeles-Chávez, Esteban López-Salinas, Ignacio Cuauhtémoc-López, María C. Barrera, José Escobar, Juan Navarrete, Isaiás Hernández. (2011) Highly dispersed uniformly sized Pt nanoparticles on mesoporous Al-SBA-15 by solid state impregnation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 106: 14– 25.
- Anastas PT, Warner JC. Green chemistry: theory and practice. *New York: Oxford University Press*; 2000.
- By Yu, Jintao; Cao, Jingshun; Du, Lihui; Wei, Yongmei; Wang, Tao; Tian, Hengshui. (2018) Enhancement of diethyl malonate hydrogenation to 1,3-propanediol using mesoporous Cu/SBA-15 as catalyst. *Applied Catalysis, A: General*. 555: 161-170.
- Charan P. H. K. and G. Ranga Rao. (2015) Textural and morphological studies of transition metal doped SBA-15 by co-condensation method. *J. Chem. Sci.* 127: 909–919.
- Lakhi, Kripal S.; Singh, Gurwinder; Kim, Sungho; Baskar, Arun V.; Joseph, Stalin; Yang, Jae-Hun; Ilbeygi, Hamid; Ruban, Sujanya J. M.; Vu, Van T. H.; Vinu, Ajayan (2018) Mesoporous Cu-SBA-15 with highly ordered porous structure and its excellent CO₂ adsorption capacity. *Microporous and Mesoporous Materials*. 267: 134-141.
- Mann A. In: Ricci A, ed. Amino Group Chemistry. *From Synthesis to the Life Sciences*. Weinheim: Wiley-VCH; 2008:207–256.
- Omar Cortezano-Arellano, Miguel A. Hernández-Gasca, Deyanira Ángeles-Beltrán, Guillermo E. Negrón-Silva, Rosa Santillan. (2018) Diastereoselective synthesis of propargylamines catalyzed by Cu-MCM-41. *Tetrahedron Letters* 59:2403–2406.
- Zonouzi, Afsaneh; Shahrezaee, Hanieh Amini; Rahmani, Alireza; Zonouzi, Forouzan; Abdi, Khosrou; Fadaei, Farzaneh T.; Schenk, Kurt (2018) Efficient Synthesis of Some New Chromenopyrimidine Azo- Dyes Catalyzed by Cu/SBA-15. *Organic Preparations and Procedures International*, 50(3): 343-358.
- Zhu, Ming-Hua Qiao, Wei Shen, Hua-Long Xu, Kang-Nian Fan. (2009) Preparation of Cu/SBA-15 catalysts by different methods for the hydrogenolysis of dimethyl maleate to 1,4-butanediol, Liang-Feng Chen, Ping-Jun Guo, Ling-Jun *Applied Catalysis A: General*, 356:129–136.