



Anales de la
Asociación
Química Argentina

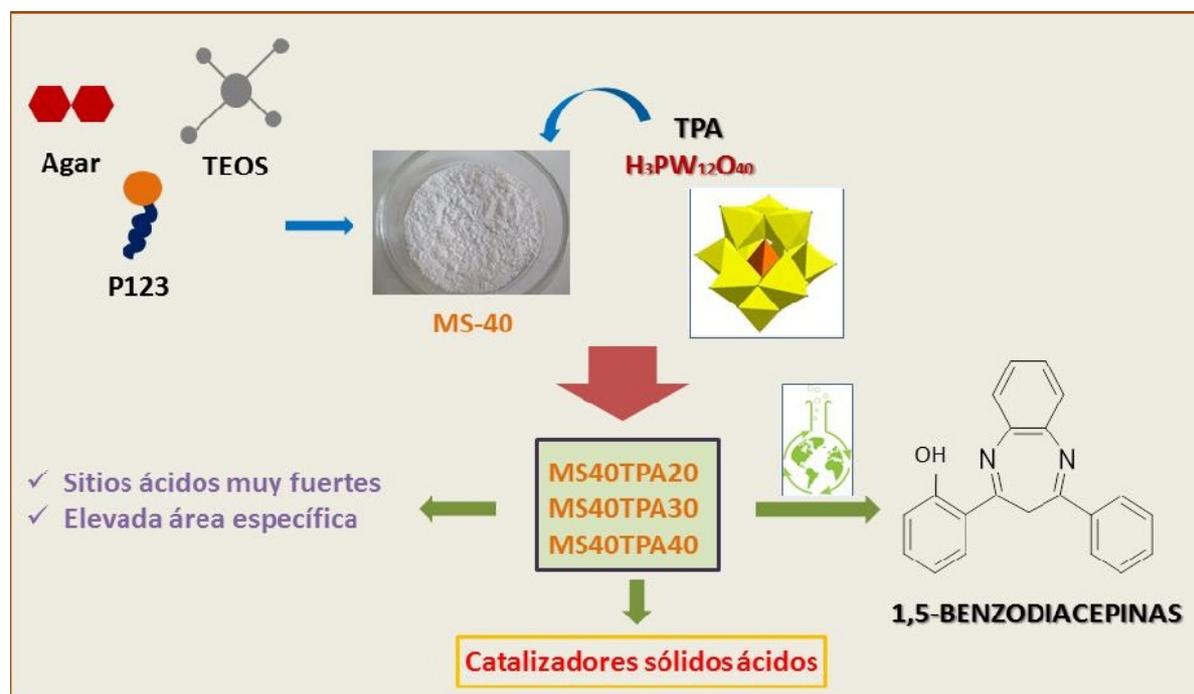
ÁCIDO TUNGSTOFOSFÓRICO INMOVILIZADO EN SÍLICE MESOPOROSA ORDENADA PARA SU APLICACIÓN EN CATÁLISIS HETEROGÉNEA

Dolores Morales^{1*}, Gustavo P. Romanelli¹, Luis R. Pizzio¹

¹Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" (CINDECA, CCT-La Plata-CONICET), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. Calle 47 N° 257 La Plata (1900)

*Autor Corresponsal: mdmorales@quimica.unlp.edu.ar

Resumen Gráfico



Resumen

Se sintetizó sílice mesoporosa con estructura ordenada empleando Pluronic P123 como formador de poro, tetraetilortosilicato (TEOS) como alcóxido precursor y un volumen variable de solución de agar al 0,5 % p/p. Los materiales se caracterizaron mediante BET, FT-IR, titulación potenciométrica con n-butilamina, DRX y SAXS, exhibiendo excelentes propiedades texturales

para su empleo como soporte de heteropoliácidos. La caracterización de los materiales resultantes de la inmovilización del ácido tungstofosfórico ($H_3PW_{12}O_{40}$, TPA) en el soporte, mostró que la estructura Keggin de dicho ácido se encuentra presente en el material sintetizado y que los mismos presentan una alta acidez. Por este motivo, resultan potencialmente adecuados para su aplicación en reacciones de síntesis orgánica de tipo one-pot.

Abstract

Mesoporous silica with an ordered structure was synthesized, using Pluronic P123 as a template, tetraethylorthosilicate (TEOS) as alkoxide precursor and a variable volume of 0.5% p/p aqueous agar solution. The materials were characterized by BET, FT-IR, potentiometric titration with *n*-butylamine, XRD and SAXS. They showed excellent textural properties for their use as heteropolyacid support. The characterization of the materials obtained from the immobilization of tungstophosphoric acid ($H_3PW_{12}O_{40}$) showed that the Keggin structure is present in the synthesized material and that they have a high acidity. Thus, the prepared catalysts are potentially suitable for their application in one-pot organic synthesis reactions.

Palabras Clave: sílice mesoporosa, estructura ordenada, ácido tungstofosfórico, caracterización, 1,5- benzodiazepinas.

Keywords: mesoporous silica, ordered structure, tungstophosphoric acid, characterization, 1,5-benzodiazepines.

1. Introducción

Los heteropoliácidos (HPA) son ácidos protónicos que presentan complejos aniones llamados polioxometalatos (heteropolianiones). En las últimas décadas, los HPA se han aplicado en numerosos procesos de laboratorio y han sido adoptados también a escala industrial. Se destacan por poseer una fuerte acidez Bronsted, con lo cual resultan atractivos para su aplicación en catálisis ácida. Una baja superficie específica ($\sim 5 \text{ m}^2/\text{g}$) y su considerable solubilidad en disolventes polares, son las principales limitaciones de su empleo como catalizadores heterogéneos [1]. Estos inconvenientes se pueden subsanar si el HPA se inmoviliza en un soporte sólido [2], por ejemplo mediante el proceso de impregnación. Un soporte que inmovilice adecuadamente a dichos HPA, es decir, sin producir su descomposición, posibilitará la fácil recuperación del catalizador del medio de reacción en fase líquida y la posibilidad de reuso, lo cual es de interés para la Química Verde. Los HPA tipo Keggin han sido soportados sobre zeolitas, alúmina, sílice, zirconia, titanía y carbón activado.

Por su parte los óxidos mesoporosos se encuentran a la vanguardia de la investigación en el área de los materiales debido a la variedad de propiedades y aplicaciones que presentan por ejemplo en el campo de la catálisis, la cromatografía y tratamientos ambientales [3], donde se combina su gran área específica junto con la alta transferencia de masa y caída de presión.

En este trabajo, se presenta la síntesis de suspensiones de nanopartículas de sílice con estructura mesoporosa ordenada para su empleo como soporte del ácido tungstofosfórico (TPA), con el objetivo de obtener catalizadores ácidos heterogéneos aplicables en reacciones de síntesis orgánica de tipo one-pot como por ejemplo la síntesis de imidazoles, quinoxalinas y 1,5- benzodiazepinas, las cuales permiten obtener compuestos con estructura muy variada.

2. Materiales y métodos

Los materiales que se usarán como soporte, se prepararon siguiendo el procedimiento descrito por Han y col. [4]. Se llevaron a cabo mediante química sol-gel empleando Pluronic P123 y agar como formadores de poros y tetraetilortosilicato como alcóxido precursor. La hidrólisis ácida del TEOS se realizó a 90°C. El sólido formado se filtró en Buchner y se lavó con agua destilada. Los materiales obtenidos se calcinaron a 600°C durante 2 horas a 5°C/min con el fin de eliminar el template utilizado en el proceso de síntesis y así obtener el óxido mesoporoso. Fueron llamados en forma general como MS-X, donde X corresponde al volumen de solución de agar de concentración 0,5 % (p/p) utilizada en su preparación (X= 0, 40).

Los materiales MS-0 y MS-40 fueron impregnados con ácido tungstofosfórico para obtener el 20, 30 y 40% (p/p) del ácido en el material final. Para ello se disolvió la masa correspondiente de TPA en 10 ml de solución H₂O:etanol (50%v/v). Se dejó en contacto la masa de sílice a impregnar con la solución anterior, hasta evaporación del solvente. El sólido resultante se calcinó a 200°C. Las muestras fueron llamadas MS-0TPAY y MS-40TPAY, donde Y corresponde al porcentaje de ácido incorporado.

Los soportes y catalizadores resultantes fueron caracterizados mediante diversas técnicas fisicoquímicas: isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno, FTIR, ³¹P-NMR, titulación potenciométrica con n- butilamina y DRX.

La reacción en estudio fue seguida mediante cromatografía gaseosa utilizando un equipo Shimadzu 2014 con una columna capilar cuyo relleno es de SPB-1 y dimensiones 30m x 0,32mm x 1,0 micrómetros de espesor de película. El detector es de tipo FID.

3. Resultados y discusión

Los soportes preparados presentan isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno tipo IV, característica de materiales mesoporosos, con una histéresis tipo II. A partir de los valores

de superficie específica estimados por el método BET, se pudo apreciar un incremento de la misma cuando el material se prepara empleando solución de agar: se obtuvieron valores de $622 \text{ m}^2/\text{g}$ y $710 \text{ m}^2/\text{g}$ para MS-0 y MS-40 respectivamente. Por otro lado el agregado de agar en cualquier proporción, no influye en el área asignada a la presencia de microporos: la misma fue de $126 \text{ m}^2/\text{g}$ para MS-0 y $161 \text{ m}^2/\text{g}$ para MS-40. A partir de estos resultados, se decidió proceder con la impregnación del soporte MS-40.

Las muestras MS-40TPAY exhiben un área específica algo menor a la esperada considerando que el ácido incorporado ocupará el Y% de MS-40. Es decir, MS-40TPA30 presenta $S_{\text{BET}} = 416 \text{ m}^2/\text{g}$, un valor menor al esperado considerando que la superficie específica de MS-40 es de $710 \text{ m}^2/\text{g}$. Además se puede ver un incremento en el área de microporos respecto al soporte, lo cual puede deberse a la obstrucción de mesoporos por parte del TPA (el cual presenta un diámetro aproximado de $1,2 \text{ nm}$) para dar mayor cantidad de microporos.

En la Figura 1 se muestran los espectros FT-IR correspondientes al soporte MS-40 y a los materiales resultantes luego de su impregnación con 20, 30 y 40% de TPA.

MS-40 exhibe las bandas características de la sílice: una banda ancha entre 1220 y 1076 cm^{-1} , otra a 800 cm^{-1} y una tercera a 470 cm^{-1} . Estas señales se asignan al estiramiento asimétrico, estiramiento simétrico y vibración de los enlaces Si-O-Si, respectivamente.

Estos valores coinciden con los reportados en la literatura [5]. La ausencia de las señales correspondientes a Pluronic P123 (dos bandas anchas a 1100 y 2928 cm^{-1} asignables a la vibración de los enlaces C-O-C y C-H respectivamente) y agar (3400 , 1643 , 1409 y 1373 cm^{-1} correspondiente a los enlaces OH, C=O, C-H y C-C respectivamente), confirman la completa remoción de los mismos luego del proceso de calcinación.

Por su parte, el espectro FT-IR del TPA muestra las bandas típicas del mismo a 1081 cm^{-1} (P-Oa), 982 cm^{-1} (W=Od), 888 cm^{-1} (W-Ob-W) y 793 cm^{-1} (W-Oc-W) [6]. Las muestras MS-40TPAY exhiben las bandas características para el heteropoliácido másico superpuestas con las del soporte. Además, se observa que la intensidad de las bandas asignadas al TPA aumenta notablemente con la cantidad de heteropoliácido incorporado por impregnación. Por otro lado, no se observan las bandas características de la fase lacunar y aniones diméricos, de modo que podemos inferir que la estructura tipo Keggin del TPA no se pierde luego de los procesos de impregnación y calcinación.

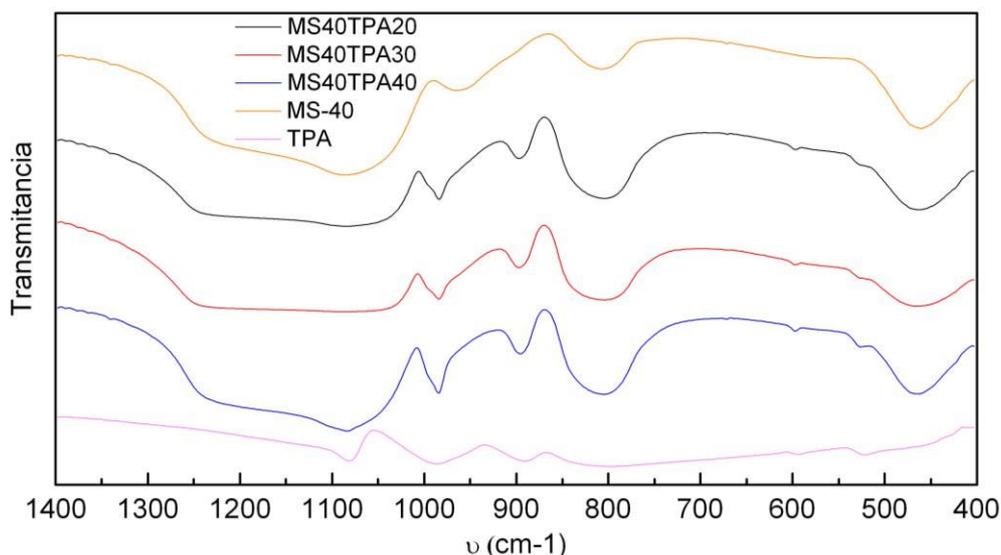


Figura 1. Espectro FT-IR de MS40TPAY

Los espectros de ^{31}P -NMR obtenidos para MS-40 impregnada con un 20 y 30% de TPA, muestran un hombro a -15,2 ppm mientras que aparece bien definido para MS-40TPA40. Dicha línea de resonancia se corresponde con el anión desnudo $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$. En todos los casos se observa un pico definido a -14,9 ppm asignable a la interacción electrostática del anión con los grupos silanoles de la sílice. Ambos valores coinciden con lo reportado en bibliografía [7]. Adicionalmente no se observan los picos correspondientes a la fase lacunar del HPA $[\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$ a -11 ppm y del dímero $[\text{P}_2\text{W}_{21}\text{O}_{71}]^{6-}$ a -13.3 ppm, de modo que el TPA mantiene intacta su estructura tipo Keggin, tal como ya se mencionó.

Los difractogramas (DRX) obtenidos para las muestras MS-X presentan las características típicas de la sílice amorfa. Sin embargo, los resultados obtenidos mediante dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS) muestran que las posiciones de los picos de dispersión son características de un arreglo de poros hexagonal 2D (simetría $P6mm$). Se observa un primer máximo correspondiente a una separación interplanar de 105 Å. En dichos experimentos la intensidad dispersada se expresó como una función del vector de onda de dispersión $q = 4\pi \cdot \text{sen}(\theta)/\lambda$, donde 2θ es el ángulo de dispersión y λ la longitud de onda de rayos X (0,15419 nm).

Tanto los espectros de ^{31}P -NMR como los difractogramas no son exhibidos en este trabajo, sólo se han descrito los resultados obtenidos.

En la Figura 2 se muestran las curvas para la titulación potenciométrica de MS-40, MS40TPA20, MS40TPA30, MS40TPA40 y TPA. Los valores de potencial inicial (E_i) fueron

144, 570, 530, 730 y 764 mV, respectivamente. A partir de los mismos podemos indicar que los sitios presentes tanto en el material de partida como en las muestras impregnadas, se pueden clasificar como sitios ácidos muy fuertes [8].

Por otro lado, se ve que el número total de sitios (área bajo la curva) aumenta con la cantidad de TPA incorporado al material, siguiendo el ordenamiento: MS-40 << MS40TPA20 < MS40TPA30 < MS40TPA40.

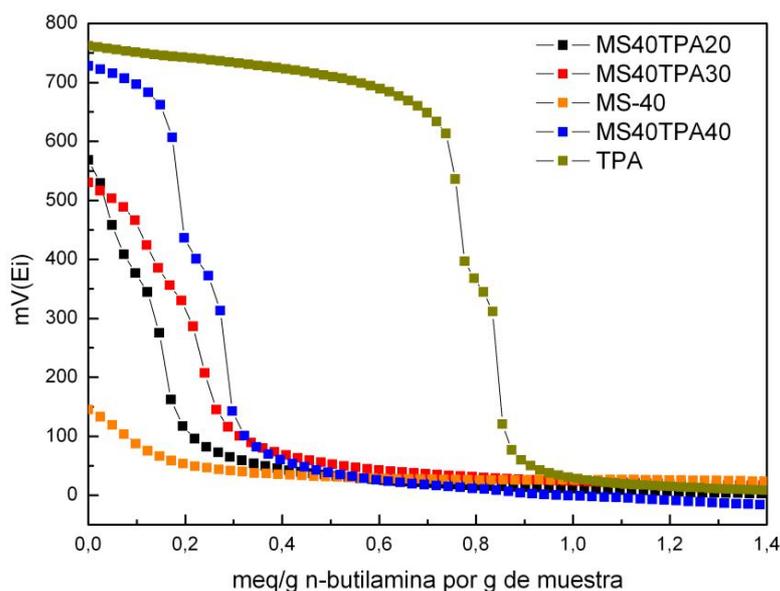
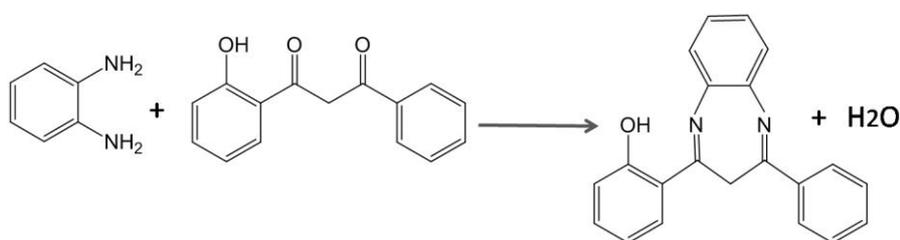


Figura 2. Titulación potenciométrica de MS40TPAY

Se inició la evaluación de la actividad catalítica de los materiales sintetizados mediante la reacción entre 1,2- fenilendiamina y 1- (2-hidroxifenil)- 3- fenil- 1,3- propanodiona como se muestra en el esquema 1:



Esquema 1. Reacción de síntesis de 1,5- benzodiazepina

La reacción se llevó a cabo en un tubo de reacción sellado y de forma cilíndrica de 22 cm³ en ausencia de solvente, a 90°C y empleando 1% mmol del catalizador. La misma fue seguida

mediante cromatografía gaseosa. Se obtuvo una conversión del 75 % luego de 1 hora de reacción empleando el catalizador MS-40TPA30. La selectividad hacia la formación de producto fue mayor al 99% detectándose trazas de otro compuesto que aún no fue identificado.

4. Conclusiones

Los materiales preparados muestran excelentes propiedades texturales y ácidas, para su empleo como soporte en la inmovilización de ácido tungstofosfórico. En particular, los catalizadores resultantes presentan mayor acidez que los estudiados previamente [9-11], con lo cual resultan atractivos para su empleo en la síntesis de 1,5- benzodiazepinas.

Agradecimientos

Los autores agradecen la colaboración experimental de Graciela Valle, Lilian Osiglio y a Edgardo Soto, así como también el apoyo económico de la Universidad Nacional de La Plata (Proyectos X628 y X732) y CONICET (Argentina).

Referencias

- [1] Z. Zhao, X. Wang, Y. Jiao, B. Miao, X. Guo and G. Wang, RSC Advances **2016**, 6, 9072-9081.
- [2] M. A. Hanif, S. Nisar, U. Rashid, Catalysis Reviews, **2017**, 59:2, 165-188.
- [3] Y. Teng, Y. Jiang, Y. Zhang, X. Xu, K. Lin, Journal of Porous Materials, **2017**, 24, 241-248.
- [4] Y. Han, J. Choi, M. Tong, H. Kim, Materials Characterization, **2014**, 90, 31-39.
- [5] P. Hoo, A. Z. Abdullah, Chemical Engineering Journal, **2014**, 250, 274-287.
- [6] M. Abdollahi-Alibeik, I. Mohammadpoor-Baltork, Z. Zaghaghi, B. H. Yousefi, Catalysis Communications, **2008**, 9, 2496-2502.
- [7] F. Lefebvre, Journal of the Chemical Society Chemical Communications, **1992**, 10, 756-757.
- [8] L.R. Pizzio, P.G. Vazquez, C.V. Caceres, M.N. Blanco, Applied Catalysis A: General, **2003**, 256, 125-139.
- [9] A. A. Sosa, M. N. Gorsd, M. N. Blanco, L. R. Pizzio, Journal of Sol-Gel Science and Technology, **2017**, 83, 355-364.
- [10] R. Frenzel, D. Morales, G. Romanelli, G. Sathicq, M. Blanco, L. Pizzio. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, **2016**, 420, 124-133.
- [11] M. E. Pérez, D. M. Ruiz, J. C. Autino, M. N. Blanco, L. R. Pizzio, G. P. Romanelli, Journal of Porous Material, **2013**, 20, 1433-1440.