

Investigación

Preparación de materiales mesoporosos tipo Ti-MCM-41 y su uso en la apertura nucleófila de epiclorhidrina con *L*-prolinol

Deyanira Ángeles Beltrán,¹ Ana Marisela Maubert Franco,¹ Leticia Lomas,²
Victor Hugo Lara Corona,² Jorge Cárdenas³ y Guillermo Negrón¹

¹ Área de Química Aplicada. Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, México 02200, D.F.
E-mail: gns@correo.acz.uam.mx

² Departamento de Química. Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, México 09340, D.F.

³ Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Coyoacán 04510, México D. F.

Recibido el 7 de abril del 2003; aceptado el 23 de junio del 2003

En homenaje al Dr. Alfonso Romo de Vivar

Resumen. Materiales mesoporosos del tipo Ti-MCM-41 preparados por tratamiento hidrotérmico, se caracterizaron por DRX, SEM, FT-IR, Si²⁹-RMN y análisis textural, fueron utilizados en la reacción de apertura nucleófila de epiclorhidrina con *L*-prolinol.

Palabras clave: Ti-MCM-41, tratamiento térmico, β-aminoalcoholes.

Las características del MCM-41 (Mobil Composition of Matter-41) así como los demás miembros de la familia M41S que fueron sintetizados por primera vez en 1992 [1,2]. Pueden clasificarse como materiales ordenados o semicristalinos, intermedio en la clasificación de cristalinidad existente entre los geles porosos y los silicatos laminares [3]. Particularmente el MCM-41, posee canales unidimensionales en forma de panal de abeja y una composición química modificable, mediante la adición de cationes metálicos o variaciones en las condiciones de síntesis. Una de las características más importante del MCM-41 es el tamaño de sus poros, los cuales pueden variarse, modificando el surfactante que se utilice en su síntesis. En general los MCM-41, pueden usarse para la adsorción de moléculas orgánicas grandes, en separaciones cromatográficas, como anfitrío para confinar moléculas huésped y arreglos atómicos, así como también en catálisis de selectividad de forma [4]. La adición de aluminio al MCM-41 silícico, ha permitido otorgarle acidez al material, aunque siendo de naturaleza débil, tiene aplicación catalítica en reacciones de síntesis química debido a su gran área superficial [5]. Son variadas las técnicas de obtención del MCM-41, ya que su morfología, propiedades y uso son función de las condiciones experimentales de preparación [6].

La incorporación de titanio al MCM-41 convencional estudiada desde 1993, ha generado importante información sobre los efectos de dicho elemento en la red original del material, demostrándose que el titanio se incorpora tetrahédricamente en ésta, para constituir un catalizador útil en reacciones de oxidación selectiva de moléculas orgánicas de gran tamaño, hidroxilación de compuestos aromáticos [7], epoxidación de olefinas [8], oxidación de sulfuros a sulfóxidos [9], epoxidación de α-terpineol al epóxido correspondiente [10] y

Abstract. Mesoporous materials Ti-MCM-41 were prepared by hydrothermal treatment then characterized by DRX, SEM, FT-IR, Si²⁹-NMR and textural analysis to be used in a nucleophilic opening reaction of epichlorhydrene with *L*-prolinol.

Keywords: Ti-MCM-41, hydrothermal treatment, β-aminoalcohols.

oxidación de aminas, esta última reacción con interés por parte de las industrias farmacéuticas [11].

La presencia de grupos Ti-OH en el Ti-MCM-41 permite la adsorción de epóxidos, haciendo posible la apertura del anillo oxiránico dando origen a dioles. Sobre estos antecedentes, se consideró pertinente que estos materiales podrían ser útiles en la obtención de pirrolidinas quirales, al usar como materia prima un epóxido racémico barato, tal como la epiclorhidrina y un nucleófilo quiral nitrogenado de cinco miembros como el *L*-prolinol, seguida de una separación diastereoisomérica de los productos pirrolidínicos. La obtención de pirrolidinas ópticamente activas son de gran importancia, pues, además de ser subunidades estructurales de substancias naturales y sintéticas con actividad biológica, también pueden ser utilizadas como catalizadores quirales en adiciones enantioselectivas de dietilzinc a aldehídos [12].

Resultados y discusión

El patrón de difracción de rayos X del Ti-MCM-41 muestra tres picos que corresponden a los planos 100, 110 y 200 de la estructura hexagonal del material característicos de los materiales MCM-41 [13]. El primer pico, que usualmente se encuentra en $2\theta = 2.5$, en el MCM-41 se observa desplazado a la izquierda, comportamiento que se explica por la presencia de titanio en la red del silicato mesoporoso. La distancia interplanar calculada es de 38.65 Å (Fig. 1).

La gráfica de comparación de la función de distribución radial de Ti-MCM-41 y un patrón de sílice nos demuestran que el Titanio se encuentra dentro de la red (Fig. 2).

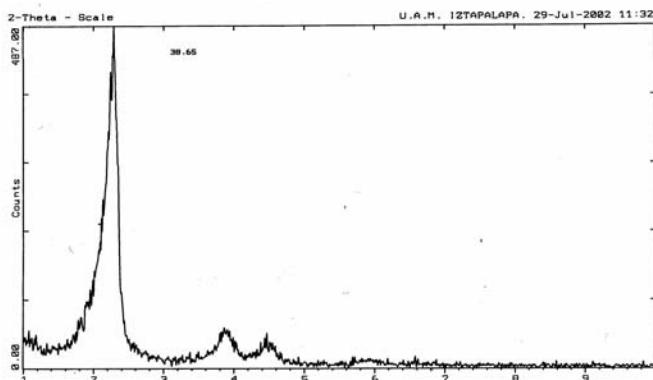


Fig. 1.

Tabla 1.

Longitud ideal (Å)	Longitud por FDR (Å)	Átomos vecinos
1.62	1.7	Si-O
2.65	2.55	O-O
3.24	3.10	Si-Si
	3.90	Ti-Ti
4.10	4.05	Si-Si-O-O
	4.90	Si-Ti
5.10	5.10	Si-Si
	8.30	Ti-O
	9.20	Ti-O

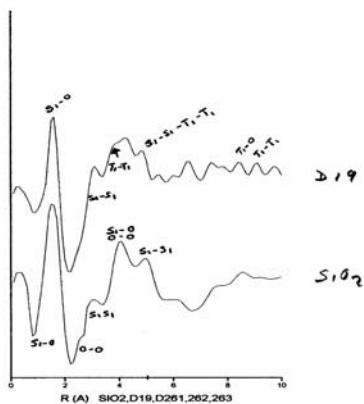
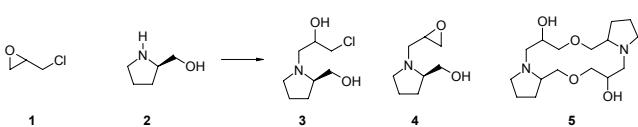


Fig. 2.

Tabla 2.

Oxígeno	Silicio	Titano
57.25	41.49	1.24
60.09	37.79	2.11
58.11	39.93	1.92
65.03	33.55	1.41



Esquema 1

En la Tabla 1 se comparan los valores de longitud (\AA) entre átomos vecinos de los elementos componentes de la muestra de Ti-MCM-41 (titánio, silicio y oxígeno) calculados por función de distribución radial, FDR y los valores teóricos de distancia entre vecinos de los mismos elementos en la muestra de referencia de sílice.

Las distancias entre vecinos Si-O así como Si-Si, corresponden a las teóricas, por lo que no se aprecia alteración en la estructura de silicato del material mesoporoso con la adición de titanio a la red. Además los valores de proximidad entre átomos de Si y titanio son similares a los valores de referencia.

Mediante el análisis semicuantitativo por microscopía electrónica de barrido, se calculó el porcentaje atómico de titanio, silicio y oxígeno presentes en la muestra en distintos puntos del analito. Se encontró una distribución promedio de titanio igual a 1.67 en el material como se ilustra en la Tabla 2.

La muestra presenta un área superficial de $950 \text{ m}^2/\text{g}$, con una isoterma de adsorción-desorción de la forma IV de BET y posee un ciclo de histéresis indicativo de la condensación capilar, que ocurre frecuentemente en materiales clasificados como mesoporosos [14] (Fig. 3).

La gráfica de distribución de tamaño de poro tiene tendencia unimodal con diámetro de poros de 39.5255 \AA y 0.9458 cc/g (Fig. 4).

Por análisis de RMN de Si^{29} de sólidos se asignaron las siguientes señales; una pequeña cercana a los -120 ppm asociada con las uniones de enlace Si-Ti-O y un hombro en -110 ppm debido a interacciones [15] del tipo Q⁴ como los Si(4Si), otros más cercanos a -100 ppm de silicios Q³ sobre sitios Si(OSi)₃OH (Fig. 5).

En el espectro de infrarrojo se observa un hombro en 957 cm^{-1} , que es atribuido al titanio incorporado a la red de los silicatos mesoporosos, la banda que aparece en 3746 cm^{-1} se relaciona con los grupos silanol y las demás entre 1200 y 1300 cm^{-1} son vibraciones de enlace entre átomos de silicio y oxígeno [16] (Fig. 6).

Al hacer reaccionar a temperatura ambiente dos milímoles de epiclorhidrina (**1**) con dos milímoles de *L*-prolinol (**2**), en presencia de 400 mg de Ti-MCM-41 calcinado, se obtienen los productos **3**, **4** y **5** con rendimientos del 84 %, 9 % y trazas, respectivamente. El primero es resultado de un ataque nucleofílico del *L*-prolinol (**2**) sobre el oxiránico y el segundo mediante una reacción intramolecular del producto **3** (Esquema 1).

La caracterización de los productos, así como los rendimientos de la reacción fueron calculados de los crudos de reacción usando la cromatografía de gases acoplado a un detector de masas. En el espectro de masas del producto mayoritario del cromatograma con tiempo de retención de 12.69 minutos se observan los iones moleculares a m/z 194 [$M+1$]⁺ que es también el pico base; 222 [$M+29$]⁺ y 234 [$M+41$]⁺; todos estos iones con la contribución isotópica debida al cloro. También se observan los iones a m/z 176 [M^+-OH]; 158 [M^+-Cl] y 114 [$M^+-CHOH-CH₂Cl$] que corresponden con la estructura (Espectro 1).

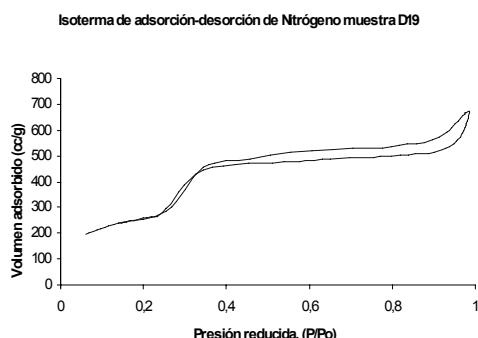


Fig. 3.

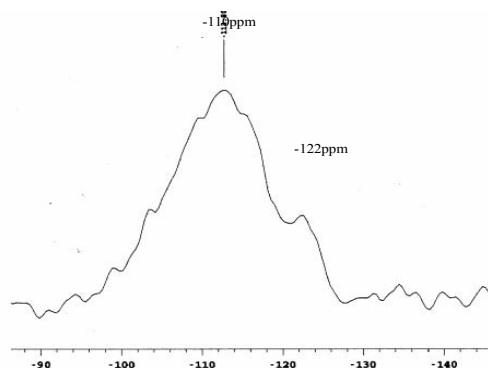


Fig. 5.

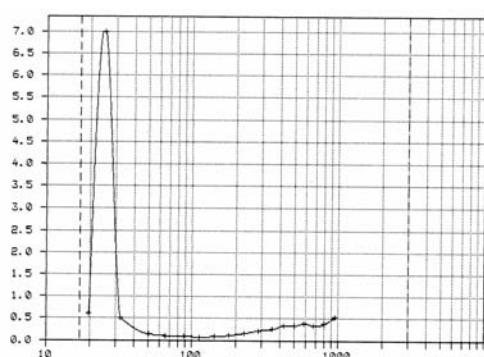


Fig. 4.

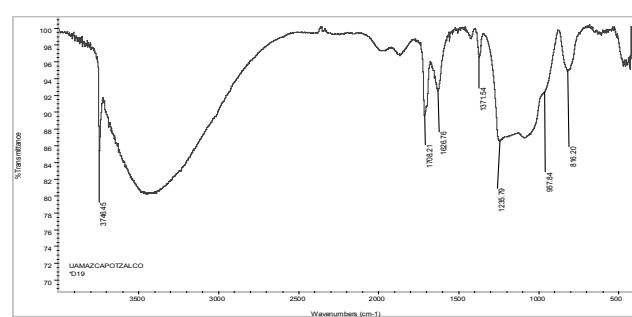
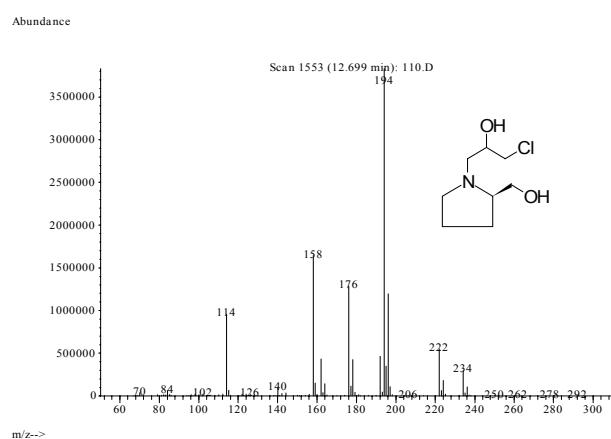
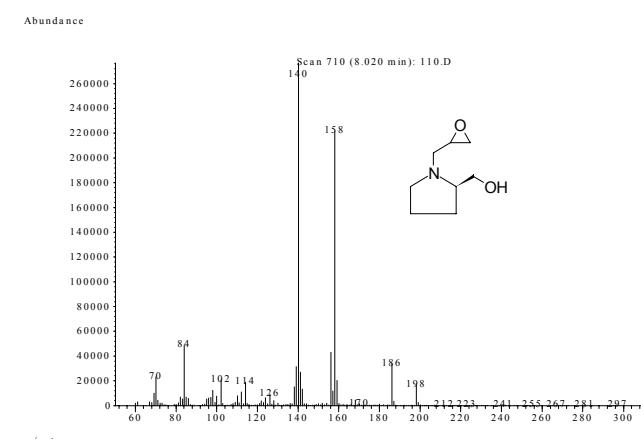


Fig. 6.



Espectro 1



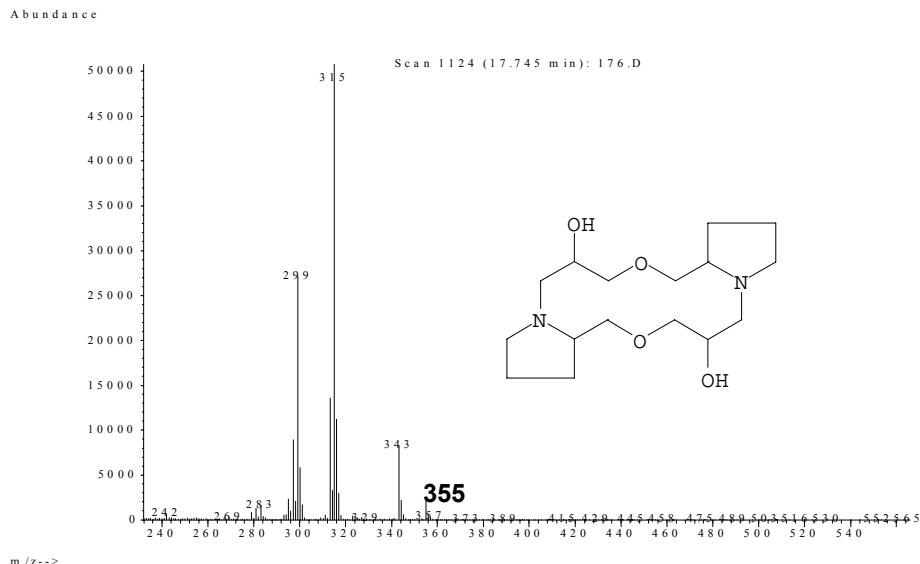
Espectro 2

El pico del cromatograma con tiempo de retención 8.02 min., presenta un espectro de masas con los iones moleculares a m/z 158 [$M+1$]⁺; 186 [$M+29$]⁺ y 198 [$M+41$]⁺; el pico base se encuentra a m/z 140 [$M-OH$]⁺ (Espectro 2).

El producto **5** podría resultar de la dimerización de **3** o **4** y la estructura que se propone se hace sobre la base de la existencia de los iones moleculares a m/z 315 [$M+1$]⁺, siendo también el pico base; 343 [$M+29$]⁺ y 356 [$M+41$]⁺. El tiempo de retención es de 17.72 min (Espectro 3).

Parte experimental

Para la preparación del material sólido catalítico se usó un reactor Parr 4243. La caracterización de los sólidos se hizo por difracción de rayos X de polvos, en un difractómetro Siemens con radiación monocromática de CuK en un rango $2\theta = 0-10$. Las determinaciones de adsorción-desorción de nitrógeno, se llevaron a cabo en un equipo Micrometrics ASAP 2000 a una temperatura de desgasificación de 400 °C. El análisis semicuantitativo elemental se realizó con un microscopio electrónico de barrido Leica-Zeiss LEO 440. Los

**Especro 3**

espectros de infrarrojo se realizaron en un instrumento Magna Nicolet Spectrometer modelo 750 por la técnica de reflectancia difusa de polvo.

Los productos de reacción de apertura nucleofílica de la epiclorhidrina fueron analizados en un cromatógrafo de gases con detector de masas, en el modo de ionización química, HP 5890 Serie II Plus con columna HP 5 de 60 m × 0.25 μm × 0.25 mm con detector de masas HP modelo 5973.

Preparación del Ti-MCM-41

A una solución acuosa de bromuro de cetiltrimetilamonio, agitando vigorosamente, se agregó etilamina e hidróxido de tetrametilamonio al 10 %. Posteriormente se adicionó tetracloruro de titanio y tetraetilortosilicato. El gel obtenido (TEOS:0.2CTMABr:0.02Ti:0.6EA:0.20TMAOH:150H₂O) se trató a 140 °C bajo presión autógena en un reactor de acero inoxidable con recubrimiento de teflón por 68 h. Una vez terminado el tratamiento hidrotérmico, se recuperó por filtración el sólido obtenido y se lavó con suficiente agua desionizada para eliminar el exceso de surfactante. Se secó a temperatura ambiente y se calcinó a 600 °C por 7 h en flujo moderado de aire cromatográfico, obteniéndose un sólido blanco.

Reacción de apertura nucleofílica de la epiclorhidrina con L-prolinol

(0.156 mL, 2 mmol) de epiclorhidrina y (0.196 mL), 2 mmol de (*S*)-(+)-pirrolidinametanol, se hicieron reaccionar en presencia de 400 mg de TiMCM-41 a temperatura ambiente, bajo atmósfera de nitrógeno, en 3 mL de acetonitrilo recién destilado, en un matraz de 50 mL durante 8 h, tiempo en el que se logra la máxima conversión. El crudo de reacción se evaporó a sequedad bajo presión reducida y se analizó en un cromatógrafo de gases con detector de masas.

Conclusiones

Se prepararon materiales mesoporosos tipo Ti-MCM-41 usando la técnica de hidrólisis de sales de Titanio por tratamiento hidrotérmico. Mediante su caracterización se demostró la presencia de titanio incorporado a la red del silicato mesoporoso, sin que se vieran afectadas sus propiedades de superficie, es decir, se obtuvo un material con amplios poros de tamaño regular y gran área superficial con la incorporación de titanio en su estructura. Se discutió la dispersión del metal en el material mesoporoso y se comprobó su interacción con los átomos de silicio y oxígeno presentes en la red inicial.

Se utilizó el catalizador preparado en la apertura nucleofílica de la epiclorhidrina, notándose la influencia positiva del uso del material Ti-MCM-41 en la formación de un β-aminoalcohol clorado 3 como producto principal de la reacción, el cual se transforma al epóxido 4 en el seno de la reacción. Tanto 3 como 4 pueden dar origen al sistema cíclico 5.

Agradecimientos

Al CONACyT por el apoyo financiero mediante el proyecto no. 33366-E. A la M. en C. María Isabel Chávez por los espectros de RMN de sólidos.

Referencias

- Beck, J.S.; Vartulli, J.C.; Roth, W.J.; Leonowicz, M.E.; Kresge, C.I.; Schmitt, K.D.; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J.B.; J. L. Schlenker. *J. Am. Chem. Soc.* **1992** *114*, 10834-10843.
- Tuel, A. *Microporous and Mesoporous Materials* **1999**, *27*, 151-169.
- Corma, A.; Iglesias, M.; Sánchez, F. *Catalysis Letters* **1996**, *39*, 153.

4. Tuel, A. *Mesoporous molecular sieves Studies in Surface Science and Catalysis* **1998**, *117*, 159-170.
5. Zholobenko, V.L.; Plant, D.; Evans, A.J.; Holms, S.M. *Microporous and Mesoporous Materials* **2001**, *44-45*, 793-799.
6. Corma and D. Kumar. *Mesoporous Molecular Sieves* 1998. *Studies in Surfaces Science and Catalysis* **1998**, *117*, 201-222.
7. He, J.; Xu, W.; Evans, D.G.; Duan, X.; Li, C. *Microporous and Mesoporous Materials* **2001**, *44-45*, 581-586.
8. Laha, S.C.; Kumar, R. *Microporous and Mesoporous Materials* **2002**, *53*, 163-177.
9. Corma, A.; Domine, M.; Gaona, J.A.; Jordá, J.L.; Navarro, M.T.; Rey, F.; Pérez-Pariente, J.; Tsuji, J.; McCulloch, B.; Nemeth, L.T. *Chem. Commun.* **1998**, 2211.
10. Blasco, T.; Corma, A.; Navarro, M.T.; Pérez, P. *Journal of Catalysis* **1995**, *156*, 65-74.
11. Berlini, C.; Ferraris, G.; Uiotti, M.; Moretti, G.; Psaro, R.; Ravasio, N. *Microporous and Mesoporous Materials* **2001**, *44-45*, 595-602
12. Soai, K.; Konishi, T.; Shibata, T. *Heterocycles*, **1998**, *51*, 6.
13. Ahn, W.S.; Lee, D.E.; Kim, T.J.; Kim, J.H.; Seo, G; Ryoo, R. *Applied Catalysis* **1999**, *181*, 39-49.
14. Thieme, M.; Schüth, F. *Microporous and Mesoporous Materials* **1999**, *27*, 193-2001.
15. Alba M.D.; Zhaohua Luan, Z.; Klinowski, J. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 2178-2182.
16. Bhaumik, A.; Tatsumi, T. *Journal of Catalysis* **2000**, *189*, 31-39.