



Microesferas de sílice con estructura núcleo-cubierta como soporte del ácido tungstofosfórico para catalizar la síntesis de 2,4,5-trifenil-1H-imidazol

Marina N. Gorsd*, Gabriel A. Sathicq, Gustavo P. Romanelli, Luis R. Pizzio, Mirta N. Blanco

*Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. J.J. Ronco" (CINDECA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP-CCT La Plata, CONICET, 47 N° 257, 1900 La Plata, Argentina.
E-mail: marinagorsd@conicet.gov.ar*

Palabras Claves: sílice, poliestireno, ácido tungstofosfórico, imidazoles trisustituídos

Resumen

Se estudió la inmovilización de ácido tungstofosfórico (TPA) en esferas núcleo-cubierta constituidas por poliestireno-sílice. Se prepararon, en primer término, microesferas de poliestireno (PS) y también de PS con adición de alilamina, que se recubrieron con sílice obtenida utilizando el método de Stöber modificado, con tetraetilortosilicato como precursor. Estos materiales se impregnaron con TPA mediante la técnica impregnación a humedad incipiente y, luego, se calcinaron a 200° C. Mediante microscopía electrónica de barrido, se observaron esferas con una distribución de tamaño estrecha. Los materiales presentaron isoterma de adsorción-desorción de N₂ características de materiales mesoporosos. La caracterización por espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier y resonancia magnética nuclear reveló la presencia del anión tungstofosfato con su estructura Keggin intacta. Mediante titulación potenciométrica se determinó que todos los sólidos presentan sitios ácidos muy fuertes. Se probaron los materiales en la síntesis de 2,4,5-trifenil-1H-imidazol, mediante reacción multicomponente en ausencia de solvente, obteniéndose alta selectividad y muy buenos rendimientos, que se pueden correlacionar con las características ácidas de los catalizadores.

Abstract

The immobilization of tungstophosphoric acid (TPA) in core-shell spheres composed by polystyrene-silica was studied. Firstly, polystyrene spheres (PS) and also of PS with the addition of allylamine were prepared, which were coated with silica obtained using a modified Stöber method, using tetraethylorthosilicate as the precursor. These materials were impregnated with TPA by the incipient wetness impregnation technique, and then calcined at 200 °C. By scanning electron microscopy, spheres with a narrow size distribution were observed. The materials presented N₂ adsorption-desorption isotherms characteristic of mesoporous materials. The characterization by Fourier transform infrared spectroscopy and nuclear magnetic resonance revealed the presence of tungstophosphate anion with intact Keggin structure. By potentiometric titration, it was determined that all the solids have very strong acid sites. The materials were tested in the synthesis of 2,4,5-triphenyl-1H-imidazole, by solvent-free multicomponent reaction, yielding a high selectivity and very good yields, which can be correlated with the acidic characteristics of the catalysts.

Introducción

Los nanomateriales del tipo núcleo-cubierta (core-shell) adquirieron gran importancia ya que tienen una alta funcionalidad y poseen propiedades fácilmente modificables, ya sea cambiando la composición de los materiales que los componen o la relación core-shell de los mismos [1].

La combinación de los materiales puede variar mucho. Pueden encontrarse núcleos inorgánicos/cubiertas inorgánicas como $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ o ZnO/TiO_2 , o bien inorgánico/orgánico como Zr/ polimetil metacrilato o TiO_2 /poliestireno u orgánico/inorgánico con núcleo poliestireno y cubierta SiO_2 o TiO_2 . La elección del núcleo y la cubierta depende de la aplicación que se le dará al material [2].

Generalmente se utiliza un proceso en dos pasos para preparar partículas núcleo-cubierta, obteniéndose primero partículas del núcleo y luego se deposita el material precursor de la cubierta. Se utilizan cada vez más microesferas núcleo-cubierta con un núcleo sólido, generalmente un polímero, y una cubierta de sílice porosa, como en separaciones eficientes, catálisis, y aplicaciones biomédicas [3].

El comportamiento del material es influido por el tamaño de partícula y el espesor de la cubierta porosa [4]. Un espesor pequeño es ventajoso ya que disminuye la longitud de la trayectoria de difusión, por lo que da transferencia de materia más rápida en columnas de separación y en reacciones catalíticas [5], porque la entrada, transporte y liberación de diferentes sustancias se facilita [6].

Por otra parte, los heteropoliácidos con estructura Keggin tienen propiedades especiales que los hacen particularmente valiosos en catálisis. Entre ellas, se destacan su alta acidez de tipo Brønsted, su alta solubilidad en agua y en solventes oxigenados, así como una interesante estabilidad al ser soportados sobre diferentes óxidos y polímeros. Esta última propiedad es sumamente relevante, ya que los heteropoliácidos presentan baja área específica cuando se los emplea en su forma másica [7], mientras que soportados la misma aumenta considerablemente. Trabajos previos han demostrado que el ácido tungstofosfórico se puede soportar sobre distintos materiales, obteniéndose sólidos aptos para su utilización como catalizadores en reacciones catalizadas heterogéneamente por ácidos [8,9].

A su vez, ya que en el campo de la síntesis orgánica hay una gradual tendencia hacia el desarrollo de tecnologías limpias, la utilización de las reacciones multicomponente (MCR) es cada vez mayor. Estas se aplican en la síntesis de compuestos de estructura variada, ya que se desarrollan en una sola etapa, económicamente y mediante procesos razonablemente sencillos. En las MCR, tres o más reactivos participan en la reacción, y todos ellos se incorporan al producto final, que se forma por reacciones individuales, que se dan secuencialmente en el mismo medio, sin aislamiento de intermedios. Si bien son complejas porque dependen del solvente y catalizador, y de la concentración de reactivos, recientemente se demostró que las MCR son una importante herramienta en el desarrollo de nuevos productos [10]. En particular, el compuesto a preparar en este trabajo está incluido en la familia de los imidazoles sustituidos, los que presentan variada actividad biológica, por ejemplo son importantes fármacos, poseen actividad antiinflamatoria, antialérgica o analgésica [11,12].

En este trabajo se presenta la preparación de sólidos ácidos usando como soporte esferas de poliestireno-sílice mesoporosa, impregnadas con ácido tungstofosfórico (TPA) empleando la técnica de *humedad incipiente*. Para la preparación del soporte se sintetizan esferas de poliestireno o poliestireno con adición de un co-monómero (alilamina), y se recubren con sílice empleando el método de Stöber [13] modificado, mediante hidrólisis y condensación de tetraetilortosilicato (TEOS) usando hidróxido de amonio como catalizador de la reacción sol-gel. Los sólidos se caracterizan mediante diferentes técnicas fisicoquímicas, con el objeto de observar la influencia de las características de los materiales en su actividad como catalizadores en la síntesis multicomponente en ausencia de solvente de un imidazol trisustituido, el 2,4,5-trifenil-1*H*-imidazol, conocido como lofina, que es ampliamente utilizado como indicador quimioluminiscente y para la síntesis de derivados fotoprotectores, entre otros.

Experimental

Preparación de los soportes

Las esferas de poliestireno (PS) se obtuvieron empleando las mejores condiciones encontradas en un trabajo previo [14]. Se prepararon a partir de 10 g de estireno, 0,1 g de ácido 4,4' azobis 4-cianoaléxico (ACVA) como iniciador de polimerización y 0,3 g de polivinilpirrolidona (PVP) como

agente estabilizador de la dispersión, usando etanol como solvente. Se burbujeó N₂ durante 15 min para eliminar el oxígeno del reactor. Se llevó la temperatura a 70 °C, se agregó el iniciador disuelto en una alícuota de etanol y se agitó a 300 rpm durante 24 h, luego, las esferas de PS se lavaron con etanol para eliminar restos del agente surfactante. Siguiendo el mismo procedimiento, se prepararon esferas de PS con adición de 1 ml de 3-amino-1-propeno (alilamina) como co-monómero (muestra PSAlil).

Para la obtención del recubrimiento de sílice, 60 % (p/p) de las esferas de PS o de PS con adición de alilamina respecto de la cantidad de sílice a preparar, se colocaron en 40 ml de etanol y se sonicaron durante 10 min, para obtener dispersión homogénea. Se utilizó el método de Stöber [13] modificado para la síntesis de la sílice, empleando 7 ml del precursor de sílice (TEOS) y 1 ml de hidróxido de amonio 28% (p/p) como catalizador de la reacción sol gel, a 50 °C con agitación durante 20 h. Luego, se separaron las esferas recubiertas por centrifugación y se lavaron con agua destilada, para remover residuos del catalizador. Finalmente, se secaron a temperatura ambiente y en estufa a 60 °C durante 24 h, obteniéndose los sólidos que se denominarán PS@Si y PSAlil@Si.

Obtención de los catalizadores

Empleando la técnica de impregnación a humedad incipiente y utilizando una solución de TPA en etanol-agua (1:1 v/v) con concentración adecuada para obtener 30 % TPA (p/p) en el sólido, se impregnaron los sólidos PS@Si y PSAlil@Si. El sistema se mantuvo a temperatura ambiente hasta sequedad total de la solución adicionada, obteniéndose los catalizadores PS@SiTPA30 y PSAlil@SiTPA30. Luego estos materiales se calcinaron a 200 °C para obtener las esferas que se denominarán PS@SiTPA30T200 y PSAlil@SiTPA30T200, respectivamente.

Caracterización

El estudio morfológico de los sólidos se realizó mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM) Philips Modelo 505. Las muestras colocadas en un portaobjetos, se recubrieron previamente con oro. La determinación del diámetro de las esferas se llevó a cabo a partir de las imágenes SEM, midiendo aproximadamente 150 esferas.

Los sólidos se estudiaron con un microscopio electrónico de transmisión (TEM) JEOL 100 CXII, a 100 kV y magnificación de 100000x. Las muestras fueron pre-tratadas en un mortero, sometidas a ultrasonido y depositadas en una grilla de cobre recubierta con carbón.

Los espectros de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) se obtuvieron con un equipo Bruker IFS 66 y pastillas de la muestra en KBr, en un rango comprendido entre 400 y 4000 cm⁻¹.

El área superficial específica, el volumen de poros y el tamaño medio de poros de las muestras se determinaron con un equipo Micromeritics Accusorb 2100E, con desgasificación previa a 100 °C durante 2 h.

Las propiedades ácidas de los sólidos se estimaron mediante titulación potenciométrica con n-butilamina. Para ello, una masa pesada del sólido se suspendió en acetonitrilo y se mantuvo en agitación durante 3 h. Luego la suspensión se tituló con solución 0,05 N de n-butilamina en acetonitrilo y se midió la variación de potencial de electrodo con un pHmetro Hanna 211 y un electrodo de doble unión.

Los sólidos se analizaron por espectroscopía de ³¹P MAS-NMR con un equipo Bruker MSL-300. Se utilizaron pulsos de 5 ms, tiempo de repetición de 10 s y frecuencia de 121,496 MHz para ³¹P a temperatura ambiente, siendo la resolución de 3,052 Hz por punto y la velocidad de rotación de 2,1 kHz, colectándose cientos de respuestas. Se utilizó ácido fosfórico 85% como referencia externa.

Los diagramas de difracción de rayos X se obtuvieron con un equipo Philips PW-1732, utilizando radiación CuK α , filtro de Ni, 20 mA y 40 kV en la fuente de alto voltaje, rango de barrido entre 5 y 60 ° 2 θ , a una velocidad de barrido de 1° por min.

Ensayo catalítico

La reacción se llevó a cabo en un reactor discontinuo, empleando una relación de sustratos bencilo:benzaldehído:acetato de amonio de 1:1:1,2 (expresada en mmol) y una cantidad de 1 % mmol de catalizador respecto al benzaldehído, a 130 °C durante 90 min, en ausencia de solvente, condiciones previamente obtenidas usando TPA másico como catalizador. El producto se separó por extracción, se purificó por recristalización, y se caracterizó por espectroscopías ¹H NMR y ¹³C NMR. Se determinó además el punto de fusión. El rendimiento se calculó como relación molar de producto a benzaldehído.

Resultados y discusión

Mediante SEM se observó que las esferas núcleo presentan tamaño uniforme de 2,5 μm de diámetro en el caso de las esferas de PS y de 1 μm para las esferas PSAlil. Las mismas están dispersas sin formar aglomerados entre ellas, indicando que el PVP es un buen agente estabilizante de la dispersión [14].

La imagen de las esferas de PS recubiertas con sílice se presentan en la Figura 1a. Se pone de manifiesto la ausencia de sílice desprendida o formando agregados amorfos, debido a una optimización previa de las condiciones de obtención de recubrimiento [15].

En la Figura 1b y 1c se presentan las imágenes de las esferas PS@Si impregnadas con ácido tungstofosfórico secadas, y las mismas calcinadas a 200 $^{\circ}\text{C}$, donde se puede observar que la cubierta de sílice es de aspecto liso y uniforme, que permanece intacta después de la calcinación. Resultados similares se observaron para las esferas PSAlil recubiertas e impregnadas con TPA.

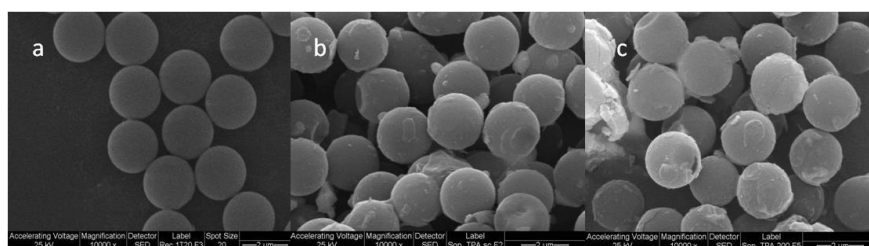


Figura 1. Micrografías SEM de las muestras:

a) PS@Si, b) PS@SiTPA30 y c) PS@SiTPA30T200. Magnificación 10000x, barra 2 μm .

Mediante el análisis por TEM (Figura 2) se observó una capa regular y uniforme conformada por nanopartículas de sílice para los sólidos PS@Si, PS@SiT200 y PS@SiTPA30T200. El espesor de la capa de sílice determinado en todos los sólidos es de aproximadamente 100 nm.

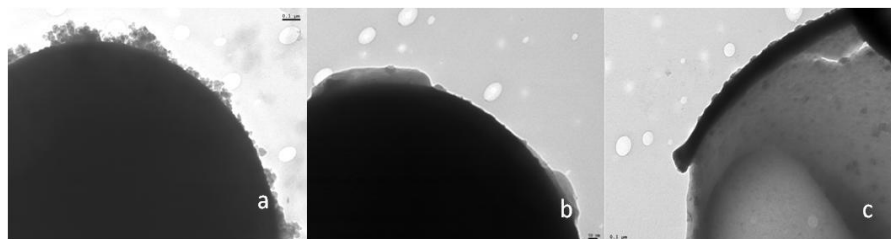


Figura 2. Micrografías TEM de las muestras:

a) PS@Si, barra: 0,1 μm ,
b) PS@SiT200, barra: 0,05 μm
c) PS@SiTPA30T200, barra: 0,1 μm .
Magnificación: 100000x.

El espectro FT-IR de las esferas PS mostró las bandas características del PS a 3025, 2929, 2849, 1601, 1492, 1459, 1027, 906, 747 y 694 cm^{-1} , en coincidencia con lo informado en literatura [16]. Para la muestra PSAlil aparecen, además, señales muy tenues a 1150 y 1120 cm^{-1} asignables al grupo amino y a 1650 cm^{-1} atribuida al estiramiento del enlace C=C [16].

Los materiales PS y PSAlil recubiertos con sílice y los impregnados con ácido tungstofosfórico (Figura 3) mostraron las bandas del PS y aparecen las bandas características de la sílice con máximos a 1104, 971 y 809 cm^{-1} , asignadas a estiramientos de los grupos Si-O-Si y Si-O, y a 470 cm^{-1} atribuida a la vibración por torsión del grupo Si-O, que coinciden con las informadas en literatura [8].

Además, a 1080 cm^{-1} aparece una banda perteneciente a la vibración del enlace del grupo P-Oa, característica del anión Keggin del TPA, a 981 y 894 cm^{-1} las bandas asignadas a la vibración de los grupos W-Od y W-Ob-W, y a 796 y 594 cm^{-1} las bandas de las vibraciones de estiramiento de W-Oc-W y Oa-P-Oa, en coincidencia con las informadas en la literatura [17], donde Oa indica oxígeno interno uniendo el P central con cuatro tríadas de octaedros WO_6 , Ob es oxígeno que conecta grupos W_3O_{13} a través de vértices, Oc oxígeno que une octaedros a través de aristas y Od oxígeno terminal [18]. Estas bandas aparecen superpuestas parcialmente a las bandas que corresponden al grupo Si-O de la sílice. Para el caso de los materiales preparados utilizando un núcleo de PS con adición del comonomero alilamina, las bandas correspondientes a los estiramientos vibracionales de los grupos correspondientes al anión del TPA y al co-monómero se encuentran solapadas con las bandas de la sílice (Figura 3b).

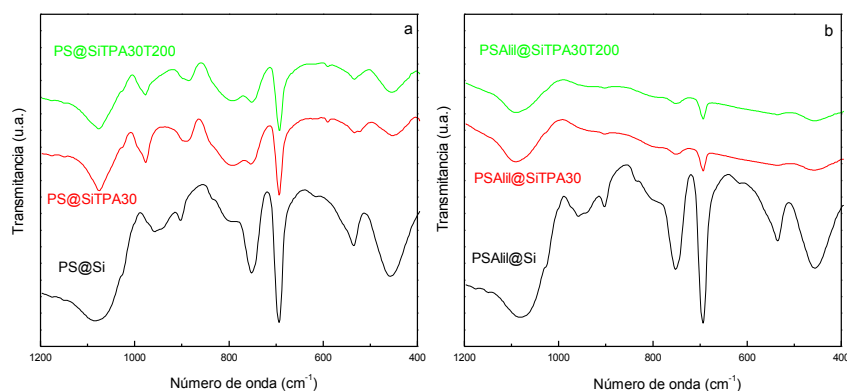


Figura 3. Espectros de FT-IR de los sólidos: a) PS@Si, PS@SiTPA30 y PS@SiTPA30T200, b) PSAlil@Si, PSAlil@SiTPA30 y PSAlil@SiTPA30T200.

Las propiedades texturales de los sólidos preparados se determinaron a través de las isothermas de adsorción-desorción de N₂, que son de tipo IV y presentan histéresis. Todos los materiales son mesoporosos, con S_{BET} baja y V_p mayor que el volumen de microporos (Tabla 1).

Tabla 1. Propiedades texturales de los materiales

Muestra	S _{BET} (m ² /g)	S _{Micro} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	D _p (nm)
PS@Si	3	-	-	-	-
PS@SiTPA30	5	-	0,01	-	8,2
PS@SiTPA30T200	19	7	0,03	-	6,9
PSAlil@Si	20	9	0,03	-	6,8
PSAlil@SiTPA30	11	-	0,23	0,05	3,1
PSAlil@SiTPA30T200	10	-	0,01	-	5,3

Las características de los diagramas de XRD que presentan los sólidos impregnados con TPA son similares al difractograma del correspondiente soporte, y superpuestas se detectan las líneas de difracción de TPA hidratado en los obtenidos con el soporte PS@Si. Coincidente con esto, el espectro de ³¹P MAS-NMR de la muestra PS@SiTPA30 presentó el pico de mayor intensidad a -15,5 ppm, asignado a la especie H₃PW₁₂O₄₀ hidratada, en la cual la interacción que prevalece es entre el TPA y el agua, y otra línea más débil a -15 ppm, que se atribuye a interacción electrostática del anión del TPA con el soporte [H_{3-x}PW₁₂O₄₀]^{-x} [H₂O-Si=]⁺. Al calcinar a 200 °C (muestra @SiTPA30T200), la relación se invierte y el pico de mayor intensidad se observa a -15 ppm, prevaleciendo la interacción.

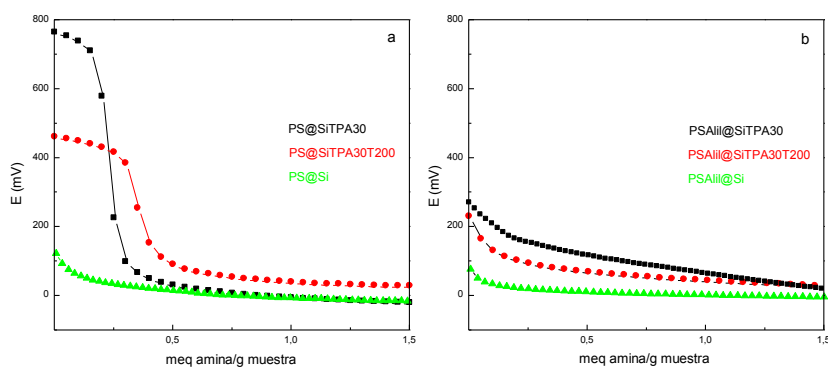
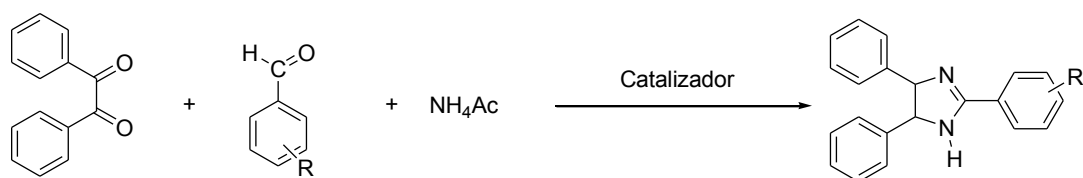


Figura 4. Curvas de titulación potenciométrica de los sólidos: a) PS@SiTPA30, PS@SiTPA30T200 y PS@Si, b) PSAlil@SiTPA30, PSAlil@SiTPA30T200 y PSAlil@Si.

A partir de las curvas de titulación potenciométrica (Figura 4) se observa que los sólidos presentan sitios ácidos muy fuertes, con valores de potencial inicial de electrodo (E_i) mayores a 100 mV [19], mucho más altos que el del soporte correspondiente. Los sólidos preparados con microesferas de PS presentaron valores superiores de fuerza ácida. Al calcinar, disminuye la fuerza ácida y el número de sitios ácidos.

Finalmente, se estudió el comportamiento catalítico de los materiales en la síntesis de 2,4,5-trifenil-1H-imidazol en las condiciones indicadas previamente. A continuación se muestra un esquema de la reacción de síntesis de imidazoles trisustituidos; en el caso del 2,4,5-trifenil-1H-imidazol R es H.



En la Tabla 2 se presentan los rendimientos obtenidos. En primer lugar, hay que destacar que no se observó formación de productos secundarios, de modo que los catalizadores son altamente selectivos.

Tabla 2. Síntesis de 2,4,5-trifenil-1H-imidazol

Catalizador	PS@SiTPA30	PS@SiTPA30T200	PSAlil@SiTPA30	PSAlil@SiTPA30T200
Rendimiento (%)	93	86	91	76

El catalizador que presentó mejor actividad catalítica fue el PS@SiTPA30, mientras que el catalizador PSAlil@SiTPA30 dio un rendimiento sólo levemente menor. Los materiales calcinados a 200 °C, muestras PS@SiTPA30T200 y PSAlil@SiTPA30T200, si bien dieron altos rendimientos, condujeron a valores menores que los sólidos sólo secados.

Los altos valores de rendimiento obtenidos con estos materiales tienen una buena correlación con las características ácidas de los mismos. Todos los catalizadores tienen sitios ácidos muy fuertes, sin embargo, al calcinar los sólidos, disminuye tanto la fuerza ácida como el número de sitios ácidos.

Conclusiones

Se prepararon materiales esféricos núcleo-cubierta (poliestireno-sílice) y se impregnaron con ácido tungstofosfórico. Se obtuvieron sólidos con la estructura Keggin del anión del TPA intacta y con acidez fuerte. Los catalizadores mostraron características fisicoquímicas adecuadas para lograr sintetizar 2,4,5-trifenil-1H-imidazol con alta selectividad y rendimiento, empleando una metodología limpia, ya que se efectuó la síntesis mediante una reacción multicomponente en ausencia de solvente.

Agradecimientos

Se agradece a L. Osiglio, G. Valle, E. Soto y M. Theiller por el apoyo experimental y a CONICET y UNLP por el apoyo financiero.

Referencias

- [1] S. Wang, M. Zhang, D. Wang, W. Zhang, S. Liu; *Micropor. Mesopor. Mater.* 139 (2011) 1-7.
- [2] R.G. Chaudhuri, S. Paria; *Chem. Rev.* 112 (2012) 2373-2433.
- [3] K.T. Li, M.H. Hsu, I. Wang, *Catal. Commun.* 9 (2008) 2257-2260.
- [4] J.J. DeStefano, S.A. Schuster, J.M. Lawhorn, J.J. Kirkland, *J. Chromatogr. A* 1258 (2012) 76-83.
- [5] L.E. Blue, J.W. Jorgenson; *J. Chromatogr. A* 1218 (2011) 7989-7995.
- [6] H. Fan, Z. Lei, J. Hong Pan, X.S. Zhao; *Mater. Lett.* 65 (2011) 1811-1814.
- [7] V.D. Monopoli, L.R. Pizzio, M.N. Blanco; *Mater. Chem. Phys.* 108 (2008) 331-336.
- [8] L.R. Pizzio, P.G. Vázquez, C.V. Cáceres, M.N. Blanco; *Appl. Catal. A: General* 256 (2003) 125-139.
- [9] I.V. Kozhevnikov; *Chem. Rev.* 98 (1998) 171-198.
- [10] E. Capdevila, J. Rayó, F. Carrión, I. Jové, J. Borrell, J. Teixidó; *Afinidad* 60 (2003) 317-337.
- [11] S. Kantevari, S. Vuppapapati, D. Biradar, L. Nagarapu; *J. Mol. Catal. A: Chem.* 266 (2007) 109-113.
- [12] L. Nagarapu, S. Apuri, S. Kantevari; *J. Mol. Catal. A: Chem.* 266 (2007) 104-108.
- [13] W. Stöber, A. Fink, E.J. Bohn; *J. Colloid Interface Sci.* 26 (1968) 62-69.
- [14] M.N. Gorsd, M.N. Blanco, L.R. Pizzio; *Procedia Mater. Sci.* 1 (2012) 432-438.
- [15] M.N. Gorsd, L.R. Pizzio, M.N. Blanco; *Procedia Mater. Sci.* (2014) En prensa.
- [16] *Aldrich library of infrared spectra*, 3rd Ed., C.J. Pouchert (Ed.), Aldrich Chemical Co., Milwaukee, 1981.
- [17] C. Rocchiccioli-Deltcheff, R. Thouvenot, R. Franck; *Spectrochim. Acta A* 32 (1976) 587-597.
- [18] L.R. Pizzio, M.N. Blanco; *Appl. Catal. A: General* 255 (2003) 265-277.
- [19] R. Cid, G. Pecci; *Appl. Catal.* 14 (1985) 15-20.