

Líquidos iónicos incluidos en una matriz de sílice: Caracterización y aplicación en síntesis orgánica

Martini María Belén¹, Palermo Valeria^{2*}, Adam Claudia G.¹, Romanelli Gustavo P.^{2,3}

¹Instituto de Química Aplicada del Litoral (IQAL, UNL-CONICET), Universidad Nacional del Litoral, Facultad de Ingeniería Química, Santiago del Estero 2829, Santa Fe, 3000, Argentina

²Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" (CINDECA, CONICET-CIC-UNLP), Universidad Nacional de La Plata, calle 47 N° 257, B1900AJK, La Plata, Argentina

³Cátedra de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales, Universidad Nacional de La Plata, Calles 60 y 119 s/n, B1904AAN, La Plata, Argentina.

vpalermo@quimica.unlp.edu.ar

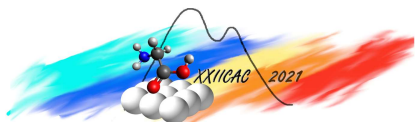
Palabras Claves: Líquidos iónicos, Sílice, Inclusión, Sol-Gel, Catálisis heterogénea

Resumen

Líquidos iónicos con base imidazólica y bisulfato como contraión (bHim y bmim), y con ácido sulfónico (bsHim y bsmim) se inmovilizaron en sílice mediante inclusión utilizando el método sol-gel. Se obtuvieron cuatro nuevos sólidos: bHim@S, bmim@S, bsHim@S y bsmim@S. Los materiales preparados se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido, difracción de Rayos X, espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier, adsorción/desorción de nitrógeno y titulación potenciométrica. Estos nuevos materiales fueron testeados como catalizadores en reacciones de síntesis orgánica, como esterificación y la reacción de Biginelli, con el objetivo de evaluar su performance en un medio heterogéneo, que permita recuperar más fácilmente el catalizador del medio de reacción.

Abstract

Ionic liquids with imidazolic bases and bisulfate counterion (bHim and bmim) and decorated with sulfonic acid (bsHim and bsmim) were immobilized in silica by inclusion following sol-gel methodology. Four new solids were obtained: bHim@S, bmim@S, bsHim@S, and bsmim@S. The prepared materials were characterized by scanning electron microscopy, X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, nitrogen adsorption/desorption, and potentiometric titration. The new materials were tested as catalysts in organic synthesis reactions, such as esterification and Biginelli reaction, in order to evaluate them as heterogeneous catalyst for these syntheses, which an easy isolation from reaction medium.



Introducción

Los líquidos iónicos (LI) son sales de gran variedad estructural formadas principalmente por un catión orgánico y un anión orgánico o inorgánico. Sus particulares propiedades derivan de la asimetría en uno o en ambos iones. Los bajos valores de punto de fusión, presión de vapor y viscosidad, como su estabilidad electroquímica y alta movilidad iónica son algunas de las propiedades que permiten su uso como solventes de extracción, medio de reacción en síntesis orgánica, catalizadores, aditivos en cromatografía y electroforesis, entre otras aplicaciones [1,2]. Los LI son considerados catalizadores bifuncionales ya que, tanto el anión como el catión del LI pueden estar involucrado en el proceso catalítico [3].

En los últimos años se han desarrollado materiales híbridos formados por la combinación de LI y un soporte sólido como sílice o alúmina. El uso de sílice como matriz está ampliamente desarrollado en varios campos de la química e ingeniería por su gran estabilidad, su alto valor de área superficial específica debido a su estructura porosa y su buena recuperabilidad. Los materiales LI-sílice permiten una mayor estabilidad del LI (optimizando su reusabilidad), otorgan mayor hidrofiliencia a la superficie de la sílice y en algunos casos una activación del LI por los silanoles de la sílice [3].

Estos materiales conteniendo LI-sílice se utilizan como adsorbentes sólidos de compuestos orgánicos y metales [4-6]; en procesos de separación como cromatografía [7]; extracción en fase sólida [8]; y en catálisis: adición de CO_2 a epóxidos, esterificación, transesterificación, adiciones electrofílicas aromáticas, condensación de benzoinas, reacciones de Knoevenagel, Michael, Hantzsch, Biginelli y desulfuración oxidativa [9-13]. Además, materiales híbridos conteniendo LI y sílice se emplearon como soportes para contener a otra fase activa (Cu, Pd, Pt, etc.) [12,14].

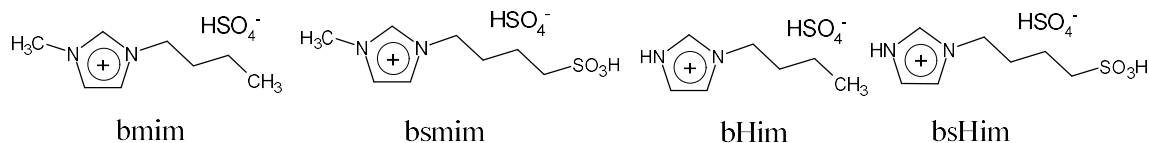
Aunque los LI actúan como catalizadores de transferencia de fase y pueden separarse de manera sencilla del medio de reacción a escala laboratorio, a gran escala se requiere gran cantidad del LI y debido a su alta viscosidad, la difusión de los sustratos es lenta, haciendo que la reacción ocurra principalmente en la interfase disminuyendo la productividad del proceso y por otro lado pueden formarse mezclas uniformes que dificultan la separación [14,15]. Por lo tanto, al estar incluidos en sílice, este catalizador sólido puede separarse con mayor facilidad y de este modo aumenta la reciclabilidad del catalizador, lo que lo hace más atractivo para utilizarlo a escala industrial. En comparación con los catalizadores metálicos que se usan en síntesis orgánica, el uso de LI-Sílice evita problemas de contaminación debido a la lixiviación (*leaching*) de metales [3].

En bibliografía se han reportado diversos métodos para soportar LI en sílice, como impregnación, *grafting*, encapsulación e inclusión [14,15]. En este trabajo, se utiliza la inclusión via sol-gel debido a los excelentes resultados que hemos obtenido al inmovilizar heteropoliácidos y calixarenos en sílice, especialmente evitando el lavado de la fase activa respecto a otros métodos de heterogenización [16,17]. Los materiales preparados se caracterizaron por diversas técnicas y se realizaron ensayos de su actividad catalítica en reacciones de síntesis orgánica como esterificación y síntesis de heterociclos, con la finalidad de encontrar un sistema catalítico heterogéneo de fácil recuperación.

Experimental

Preparación de los materiales por inclusión líquidos iónicos en sílice

Se utilizaron cuatro LI (Esquema 1), preparados a partir de los zwitteriones correspondientes con ácido sulfúrico [18]. En una cápsula de teflón y en atmósfera de nitrógeno se disolvieron 26,5 ml de tetraetoxisilano (TEOS), 23,4 ml de etanol absoluto, 7,8 ml de ácido acético glacial y 1,17 g del LI, previamente disuelto en 10,5 ml de etanol y 7,8 ml de agua destilada. Luego, se retiró de la atmósfera de nitrógeno y se mantuvo con agitación magnética por 2 h a temperatura ambiente y se dejó gelificar y envejecer. Por último, se molió en mortero. Los sólidos obtenidos se llamaron bmim@S, bsmim@S, bHim@S y bsHim@S.



Esquema 1. Estructuras de los líquidos iónicos empleados

Caracterización

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM): las micrografías de los sólidos (previamente metalizados con oro) se tomaron en un equipo Philips Modelo 505, a un potencial de 15 kV.

Difracción de Rayos X (XRD): se utilizó un equipo Philips PW-1390 con radiación Cu ($K\alpha = 1,5417 \text{ \AA}$), filtro de Ni, 20 mA y 40 kV en la fuente de alta tensión. Ángulo de barrido (2θ) entre 5° y 60° , velocidad de barrido de $2^\circ/\text{min}$.

Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR): se realizó en un equipo Bruker IFS 66, empleando pastillas de KBr, en el rango entre 400 y 4000 cm^{-1} .

Propiedades texturales: el área superficial específica (S_{BET}), volumen poral y tamaño de poro se determinaron mediante adsorción-desorción de nitrógeno a -196°C en un equipo Micromeritics ASAP 2020. Las muestras previamente fueron desgasificadas a 100°C por 700 min a 30 mm de Hg.

Titulación potenciométrica: la fuerza ácida de los sólidos se determinó por medio de titulación potenciométrica con *n*-butilamina, en un equipo Metrohm 794 Basic Titrino. Las muestras (50 mg) se suspendieron en acetonitrilo (90 ml) y se titularon con agregando 0,025 mL/min de una solución de *n*-butilamina en acetonitrilo (0,05 N).

Ensayos catalíticos

El sólido bsmim@S fue testeado como catalizador ácido en la reacción en la reacción de Biginelli (10 mmol de benzaldehído, 10 mmol de acetoacetato de etilo, 12 mmol de urea y 900 mg de catalizador a 90°C por 5 h), en la reacción de esterificación (3 mmol de ácido acético, 6 mmol de alcohol isoamílico y 800 mg de catalizador a 60°C por 4 h), en la reacción de Pechmann (empleando 15 mmol de acetoacetato de metilo, 15 mmol de resorcinol y 850 mg de catalizador a 80°C por 48 h) y en la síntesis de benzoxantona (10 mmol de β -Naftol, 5 mmol de benzaldehído y 800 mg de catalizador a 100°C por 2 h). En todos los casos los reactivos se agregaron en un balón de vidrio adosado a un tubo refrigerante, sumergido en un baño termostatizado a la temperatura correspondiente. Las mezclas de reacción se agitaron magnéticamente y se monitorearon mediante cromatografía en capa delgada.

Resultados y discusión

Las micrografías SEM muestran en todos los casos partículas de tamaños irregulares con la morfología laminar propia de la sílice. Esto demuestra que efectivamente se obtuvo un material silíceo mediante el método sol-gel empleado. A modo de ejemplo en la Figura 1 se muestran las micrografías (con una magnificación x250) de bHim@S (a), bsmim@S (b) y la sílice sin LI (c).

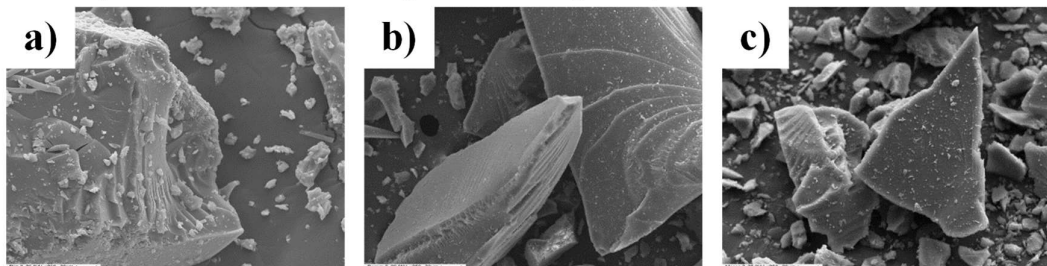


Figura 1. Micrografías x250 de bHim@S (a), bsmim@S (b) y sílice (c)

Los difractogramas obtenidos para todos los materiales presentan las bandas anchas correspondientes a la sílice amorfa, lo que indica que se forma la estructura silícea con una dispersión efectiva de los LI dentro de la misma. En la Figura 2 se muestran a modo de ejemplo los difractogramas de bHim@S, bsmim@S y sílice.

En los espectros FT-IR (Figura 3) se observan las bandas características de la sílice, las cuales se indican en la figura. Además, están presentes los picos correspondientes al ácido acético, que se utiliza como catalizador para la síntesis de la sílice, en 1718 cm^{-1} .

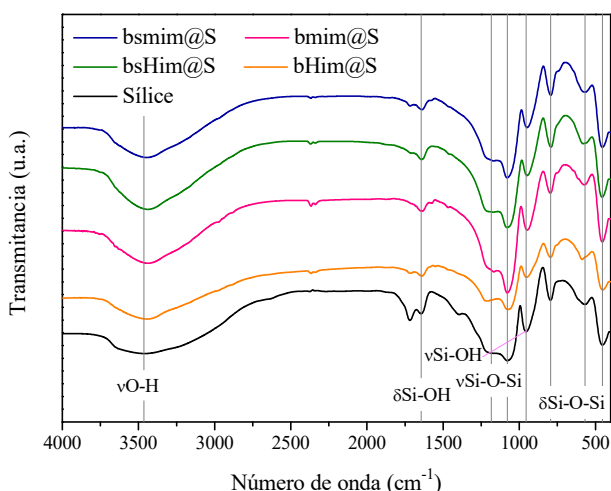


Figura 3. Espectros FT-IR de los materiales preparados

considerablemente respecto a la sílice sin LI (sílice: 600 ; bHim@S: 387 ; bsmim@S: 148 ; bsHim@S: $116\text{ m}^2/\text{g}$), y en la disminución del Volumen poral (de $0,27\text{ cm}^3/\text{g}$ para la sílice disminuye a $0,58\text{ cm}^3/\text{g}$ para bsHim@S). El tamaño de poro en todos los casos es cercano a 2 nm .

La Figura 4 muestra las curvas de titulación potenciométrica para los sólidos preparados. La fuerza ácida de los sitios superficiales (valor inicial, E_i) en todos los casos corresponde a sitios muy fuertes [20]. Se observa que la fuerza ácida de la sílice ($E_i = 125\text{ mV}$) aumenta por la presencia de los LI, debido a la naturaleza ácida de los mismos, siendo el sólido más ácido bsmim@S ($E_i = 659\text{ mV}$). La cantidad total de sitios ácidos está determinada por el área bajo la curva, y puede observarse que bsmim@S y bHim@S son los sólidos que presentan mayor cantidad de sitios ácidos. Así mismo, el *plateau* en las curvas de estos dos materiales indica la presencia de dos tipos diferentes de sitios ácidos, más marcado para el último, mientras

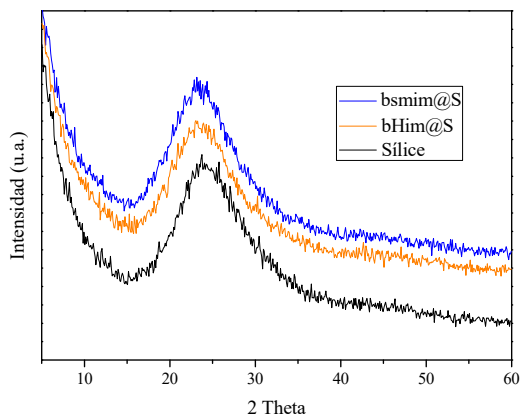


Figura 2. Difractogramas de bHim@S, bsmim@S y sílice

Los picos correspondientes a los componentes del LI [19] se ven enmascaradas por las bandas de la sílice, debido a la baja proporción del LI en relación al TEOS (precursor de la sílice). En concordancia con los resultados de SEM y XRD se observa una buena dispersión del LI dentro de la sílice.

La isoterma de adsorción/desorción de nitrógeno Tipo I típica para de la sílice microporosa, se ve modificada por la inclusión del LI (isotermas no mostradas) que se asemejan a isotermas Tipo II (material no poroso o macroporoso). Esto puede deberse a la oclusión de los poros de la sílice por las moléculas del LI, que se ve reflejado en los valores de S_{BET} que disminuyen

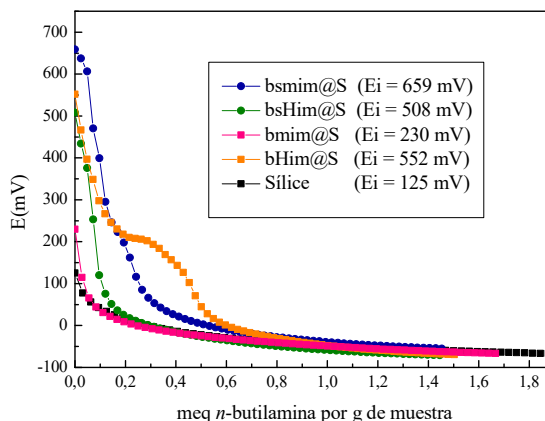
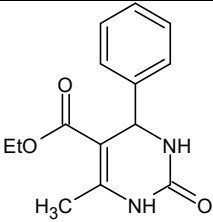
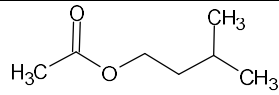
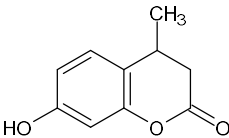
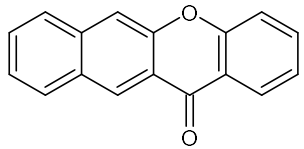


Figura 4. Curvas de titulación potenciométrica

que en los otros presentan un solo tipo de sitios ácidos.

Los ensayos catalíticos (Tabla 1) se realizaron con bsmim@S debido a su mayor acidez respecto a los otros materiales soportados sintetizados. Los resultados muestran rendimientos moderados a buenos, especialmente en la reacción de esterificación y la reacción de Biginelli. El LI sin soportar actúa como "reservorio" para la liberación de ácido sulfúrico durante una reacción química, siendo la especie responsable de la catálisis observada [18]. Los valores de rendimientos más bajos observados en el LI soportado podrían deberse a que tanto los grupos sulfónicos como el ácido sulfúrico presentes en el LI se encuentren incluidos dentro de la estructura silícea y menos disponibles, debido a la posible interacción con los silanoles de la sílice.

Tabla 1: Ensayos catalíticos empleando bsmim@S

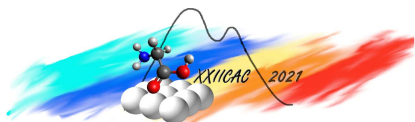
Reacción	Producto	Rendimiento (%)	Reacción	Producto	Rendimiento (%)
Biginelli		40	Esterificación		60
Pechmann		15	Benzoxantona		31

Conclusiones

Se prepararon cuatro nuevos sólidos conteniendo diferentes líquidos iónicos incluidos en una matriz de sílice. Los materiales presentan una estructura silícea pero con una acidez mayor que la sílice preparada sin LI. Estas propiedades hacen posible utilizar a los compuestos obtenidos como catalizadores sólidos ácidos en reacciones de síntesis orgánica. Los ensayos catalíticos, aunque con rendimientos moderados, comprueban que los materiales preparados son promisorios para su uso en catálisis heterogénea, especialmente en reacciones de esterificación, y nos alientan a continuar con este estudio para optimizar las condiciones de reacción y poder extender su uso a otras reacciones de síntesis orgánica. Por otro lado, se continuará investigando el sistema catalítico LI-sílice para conocer cuáles son las especies activas presentes en el material (grupos sulfónicos, ácido sulfúrico) y si efectivamente existe una interacción entre esas especies y la superficie de la sílice.

Agradecimientos

Agradecemos a CONICET, ANPCyT, UNLP y UNL por el apoyo financiero, y a M. Theiller, L. Osgilio, J. Tara y servicio de FT-IR del CINDECA por las caracterizaciones realizadas.



Referencias

- [1] A.D. Sawant, D.G. Raut, N.B. Darvatka, M.M. Salunkhe; *Green Chem. Lett. Rev.* 4 (2011) 41-54.
- [2] M.P. Singh, R.K. Singh, S. Chandra; *Prog. Mater. Sci.* 64 (2014) 73-120.
- [3] P. Hesemann; *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 10 (2018) 21-25.
- [4] H. Abdolmohammad-Zadeh, M. Galeh-Assadi, S. Shabkhizan, H. Mousazadeh; *Arab. J. Chem.* 9 (2016) S587-S594.
- [5] J. Cheng, X. Ma, Y. Wu; *Food Anal. Methods* 7 (2014) 1083-1089.
- [6] G. Fang, J. Chen, J. Wang, J. He, S. Wang; *J. Chromatogr. A* 1217 (2010) 1567-1574.
- [7] Y. Wang, M. Tian, W. Bi, K.H. Row; *Int. J. Mol. Sci.* 10 (2009) 2591-2610.
- [8] J.F. De Conto, M.R.O. Santos, A.S. Carvalho, K.V. Campos, L.S. Freitas, E.V. Benvenutti, E.W. de Menezes, C.C. Santana, S.M. Egues; *Adsorpt.* 20 (2014) 917-923.
- [9] D. Elhamifar, S. Kazempoor; *J. Molec. Catal. A: Chem.* 415 (2016) 74-81.
- [10] D. Elhamifar, P. Badin, G. Karimipoor; *J. Colloid Interface Sci.* 499 (2017) 120-127.
- [11] C. Qian, C. Yao, L. Yang, B. Yang, S. Liu, Z. Liu; *Catal. Lett.* 150 (2020) 1389-1396.
- [12] B. Karimi, M. Tavakolian, M. Akbari, F. Mansouri; *ChemCatChem* 10 (2018) 3173-3205.
- [13] H. Xu, J. Zhang, D. Zhang, Y. Guo, F. Wu; *Fuel* 288 (2021) 119655.
- [14] Y. Gu, G. Li; *Adv. Synth. Catal.* 351 (2009) 817-847.
- [15] M. Kim, S. Choi, D. Kim, D. Park; *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 3102-3107.
- [16] V. Palermo, A.G. Sathicq, T. Constantieux, J. Rodriguez, P.G. Vazquez, G.P. Romanelli; *Catal. Lett.* 145 (2015) 1022-1032.
- [17] W. Ferreira de Paiva, I. Bastos Braga, J.V. de Assis, S.M. Bonilla Castañeda, Á.G. Sathicq, V. Palermo, G.P. Romanelli, R. Natalino, M.J. da Silva, F. Terra Martins, G. Senra Gonçalves de Carvalho, G.W. Amarante, S.A. Fernandes; *Tetrahedron* 75 (2019) 3740-3750.
- [18] M.B. Martini, J.L. Fernández, C.G. Adam; *Phys. Chem. Chem. Phys.* 23 (2021) 2731-2741.
- [19] E. Pretsch, P. Bühlmann, M. Badertscher. *Determination of Organic Compounds.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2009).
- [20] R. Cid, G. Pecchi, G. Appl. Catal. 14 (1985) 15-21.