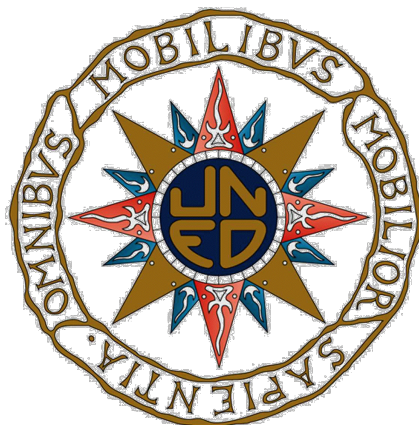


UNIVERSIDAD NACIONAL DE EDUCACIÓN A DISTANCIA
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA Y QUÍMICA TÉCNICA



**INCORPORACIÓN DE ALUMINIO Y NIOBIO EN
MATERIALES MCM-41 Y SU APLICACIÓN EN
REACCIONES DE QUÍMICA FINA**

TESIS DOCTORAL

DAVINIA BLASCO JIMÉNEZ

DIRECTORES:

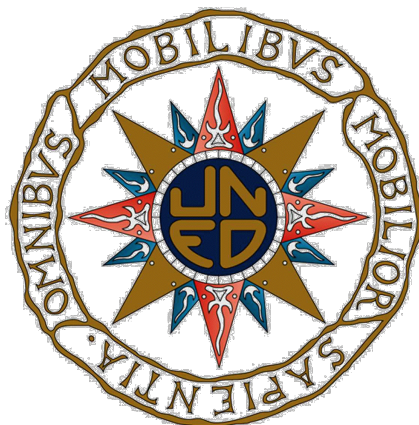
Vanesa Calvino Casilda

Rosa María Martín Aranda

Antonio José López Peinado

AÑO 2016

UNIVERSIDAD NACIONAL DE EDUCACIÓN A DISTANCIA
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA Y QUÍMICA TÉCNICA



**INCORPORACIÓN DE ALUMINIO Y NIOBIO EN
MATERIALES MCM-41 Y SU APLICACIÓN EN
REACCIONES DE QUÍMICA FINA**

DAVINIA BLASCO JIMÉNEZ

DIRECTORES:

Vanesa Calvino Casilda
Rosa María Martín Aranda
Antonio José López Peinado

AÑO 2016



Departamento de Química Inorgánica y Química Técnica

Facultad de Ciencias

Universidad Nacional de Educación a Distancia

Dña. Vanesa CALVINO CASILDA, Contratada Postdoctoral Docente e Investigadora, **Dña. Rosa María MARTÍN ARANDA** y **D. Antonio José LÓPEZ PEINADO**, Catedráticos de Química Inorgánica del Departamento de Química Inorgánica y Química Técnica de la UNED,

INFORMAN:

Que **Dña. Davinia Blasco Jiménez** ha realizado su Tesis Doctoral en el grupo de investigación “*Catálisis no Convencional Aplicada a la Química Verde*”, en el Departamento de Química Inorgánica y Química Técnica, de la Facultad de Ciencias, en la UNED.

Durante la realización de este trabajo Dña. Davinia Blasco Jiménez se ha mostrado como una doctoranda responsable, interesada por su trabajo y ha estado dispuesta a realizar, con gran aprovechamiento, tres estancias en laboratorios extranjeros, tanto europeos (Polonia y República Checa) como de Asia (Hong Kong), por un total de trece meses a lo largo de la realización de su tesis doctoral. Gracias a todo ello, las investigaciones llevadas a cabo son de carácter multidisciplinar, habiendo sido capaz de culminarlas satisfactoriamente.

Es una investigadora en formación de trato amable con todos los grupos de trabajo con los que ha compartido laboratorios y equipos. Ha establecido importantes vínculos profesionales con investigadores extranjeros, lo que le ha permitido dar gran visibilidad y proyección a su trabajo.

Su formación está avalada por la presentación de los resultados obtenidos en congresos de ámbito nacional e internacional, y por la publicación de tres artículos científicos en revistas internacionales especializadas de alto índice de impacto en su categoría:

1. “*Sonocatalysis in solvent-free conditions: An efficient eco-friendly methodology to prepare N-alkyl imidazoles using amino-grafted NbMCM-41*”. *Catalysis Today*, **2009**, 142, 283–287.
2. “*Amino-grafted metallosilicate MCM-41 materials as basic catalysts for eco-friendly processes*”. *Catalysis Today*, **2010**, 152, 119-125.
3. “*Efficient isomerization of safrole by amino-grafted MCM-41 materials as basic catalysts*”. *Catal. Today*, **2012**, 179, 159–163.

Por todo ello, informamos que esta Tesis Doctoral titulada “**Incorporación de aluminio y niobio en materiales MCM-41 y su aplicación en reacciones de Química Fina**”, realizada por Dña. Davinia Blasco Jiménez, bajo nuestra dirección, en el laboratorio del Departamento, reúne todos los requisitos, por lo que autorizamos su presentación y posterior defensa pública.

Madrid, 28 septiembre de 2015

Fdo.: Vanesa Calvino Casilda Fdo.: Rosa M^a Martín Aranda Fdo.: Antonio J. López Peinado

Las investigaciones realizadas han sido financiadas con cargo a los proyectos de investigación concedidos por MICINN (CTQ2009-10478, CTQ2010-18652 y CTM2014-56668R).

A mis padres, mi hermano y mi pareja

Las investigaciones realizadas en la presente memoria han sido financiadas con cargo a los proyectos del Ministerio de Ciencia e Innovación: CTQ-2009-10478, CTQ-2010-18652 y CTM-2014-56668-R.

Se agradece al programa Europeo Sócrates Erasmus y a la UNED la concesión de sendas becas de movilidad de estudiantes en programas de doctorado para la obtención del título de doctor con Mención Europea. Estas becas han permitido realizar una estancia en Polonia (4 meses) y otra en Hong Kong (3 meses). También se agradece a becas del Banco Santander la ayuda concedida para realizar una estancia de 6 meses en la República Checa.

AGRADECIMIENTOS

Cuando concluyes un trabajo al que has dedicado tanto esfuerzo, tanta ilusión y tantos años, eres consciente de que, sin duda, lo has conseguido gracias a la ayuda y apoyo de mucha gente. Por ello, quiero mostrar mi agradecimiento a todos aquellos que han hecho posible la realización de esta tesis doctoral.

En primer lugar, al Prof. Antonio José López Peinado, Director del Departamento de Química Inorgánica y Química Técnica cuando llegué, por ofrecerme la posibilidad de llevar a cabo mi formación en la UNED, y por orientarme, en los primeros momentos, para obtener la beca predoctoral de la UNED. Junto a él, agradezco a la Prof. Rosa María Martín Aranda y la Dra. Vanesa Calvino Casilda todo el tiempo que me han dedicado. A los tres, como directores de esta tesis, quiero agradecerles su confianza, consejos, apoyo y los medios que me han facilitado, en todo momento para poder desarrollar mi trabajo de investigación, además de su accesibilidad durante estos años.

También, al resto de profesores del Departamento, por su disposición a ayudarme y su contribución a mi formación, en especial a los profesores María Luisa Rojas Cervantes, María Elena Pérez Mayoral, María Jesús Ávila Rey, Coral Calvo, Eloisa Ortega y Juan de Dios Casquero.

Mi más sincero agradecimiento a María José Viejobueno, por haber colaborado en la parte de gestión que conlleva una tesis doctoral, y por facilitarme todos los trámites.

Agradezco a la Prof. Maria Ziolk, de Polonia y al Prof. Jiří Čejka, de la República Checa la realización de diversas medidas de caracterización de los materiales utilizados en el presente trabajo y por sus consejos y orientaciones, durante mi estancia de 4 y 6 meses respectivamente en sus laboratorios.

Agradezco al Prof. King Yeung, de la Universidad de Ciencia y Tecnología de Hong Kong por su labor en la supervisión del trabajo realizado en su laboratorio durante mi estancia de 3 meses. Asimismo agradezco a la UNED la concesión de la beca predoctoral de movilidad para realizar dicha estancia, lo que me permite optar al grado de doctor con mención europeo.

Agradezco a todos los compañeros con los que he tenido la suerte de

encontrarme, tanto en Madrid como en todas las estancias que he realizado, por su apoyo y las vivencias compartidas que me han enriquecido a nivel académico y sobre todo personal.

A mis compañeros y amigos de toda la vida con los que he pasado muchos ratos y a los que agradezco su apoyo, su ayuda, y todos los buenos momentos que hemos pasado juntos.

Deseo expresar mi más sentido agradecimiento a la pequeña Chloe por tirar siempre de mí y a Antonio y Encarna por hacerme sentir como una hija.

Y por último a mis padres, mi hermano, y sobre todo a mi pareja por la paciencia y su constante apoyo.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	21
<i>1.1. QUÍMICA VERDE.....</i>	<i>21</i>
<i>1.2. FACTOR E, FACTOR MEDIOAMBIENTAL Y ECONOMÍA ATÓMICA.....</i>	<i>23</i>
<i>1.3. CATÁLISIS HETEROGÉNEA Y QUÍMICA FINA.....</i>	<i>25</i>
<i>1.4. MATERIALES MESOPOROSOS.....</i>	<i>26</i>
<i>1.4.1. Aluminosilicatos mesoporosos MCM-41.....</i>	<i>27</i>
<i>1.4.2. Materiales SBA.....</i>	<i>28</i>
<i>1.5. FUNCIONALIZACIÓN DE SILICATOS.....</i>	<i>31</i>
<i>1.5.1. Síntesis directa.....</i>	<i>31</i>
<i>1.5.2. Métodos post-síntesis.....</i>	<i>32</i>
<i>1.6. APLICACIONES DE LOS MATERIALES MESOPOROSOS.....</i>	<i>34</i>
<i>1.7. IMPORTANCIA DE LOS COMPUESTOS HETEROCÍCLICOS.....</i>	<i>35</i>
<i>1.8. OTRAS ALTERNATIVAS CATALÍTICAS: SONOCATÁLISIS.....</i>	<i>37</i>
2. OBJETIVOS.....	41
<i>2.1. SINTETIZAR LOS SÓLIDOS OBJETO DE ESTUDIO.....</i>	<i>42</i>
<i>2.2. CARACTERIZAR LOS SÓLIDOS OBJETO DE ESTUDIO.....</i>	<i>43</i>
<i>2.3. EVALUAR LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS DIFERENTES SÓLIDOS SINTETIZADOS.....</i>	<i>44</i>
<i>2.4. SINTETIZAR HETEROCICLOS NITROGENADOS CON ACTIVIDAD BIOLÓGICA.....</i>	<i>44</i>
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	47
<i>3.1. EQUIPOS.....</i>	<i>48</i>
<i>3.2. REACTIVOS Y DISOLVENTES.....</i>	<i>49</i>

3.3. PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES.....	51
3.3.1. <i>Descomposición de 2-propanol.....</i>	<i>51</i>
3.3.2. <i>Ciclación y deshidratación de acetnilacetona.....</i>	<i>51</i>
3.3.3. <i>Condensación de Knoevenagel.....</i>	<i>52</i>
3.3.4. <i>Síntesis de imidazoles N-alquilados.....</i>	<i>52</i>
3.3.5. <i>Isomerización de safrol.....</i>	<i>53</i>
3.3.6. <i>Reciclabilidad de los catalizadores.....</i>	<i>53</i>
4. RESULTADOS.....	55
4.1. <i>SONOCATÁLISIS EN MEDIO SECO: UN MÉTODO ECOEFICIENTE PARA LA PREPARACIÓN DE IMIDAZOLES N-ALQUILADOS.....</i>	<i>57</i>
4.2. <i>METALOSILICATOS MCM-41 MODIFICADOS CON GRUPOS AMINO COMO MATERIALES BÁSICOS EN PROCESOS DE QUÍMICA VERDE.....</i>	<i>61</i>
4.3. <i>ISOMERIZACIÓN EFICIENTE DE SAFROL MEDIANTE EL USO DE CATALIZADORES BÁSICOS MCM-41 MODIFICADOS CON GRUPOS AMINO.....</i>	<i>65</i>
5. DISCUSION INTEGRADORA.....	69
5.1. <i>SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES.....</i>	<i>71</i>
5.2. <i>CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....</i>	<i>73</i>
5.2.1. <i>Textura/Estructura.....</i>	<i>73</i>
5.2.2. <i>Estabilidad térmica de aminoalcoxisilanos en matrices porosas.....</i>	<i>76</i>
5.2.3. <i>Caracterización superficial.....</i>	<i>79</i>
5.2.4. <i>Medidas de basicidad.....</i>	<i>80</i>
5.2.4.1. <i>Descomposición de 2-propanol.....</i>	<i>81</i>
5.2.4.2. <i>Ciclación/deshidratación de acetnilacetona.....</i>	<i>82</i>

5.2.4.3. Condensación de Knoevenagel.....	84
5.3. ACTIVIDAD CATALÍTICA.....	89
5.3.1. Reacciones de adición de Michael. Síntesis de imidazoles N- alquilados.....	90
5.3.2. Reacciones de isomerización de olefinas. Isomerización de safrol.....	91
6. CONCLUSIONES.....	99
6.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES MESOPOROSOS CON PROPIEDADES BÁSICAS.....	101
6.2. SÍNTESIS DE HETEROCICLOS NITROGENADOS MEDIANTE REACCIONES DE MICHAEL POR SÍLICES MESOPOROSAS.....	102
6.3. SÍNTESIS DE ISOSAFROL MEDIANTE LA REACCIÓN DE ISOMERIZACIÓN DE SAFROL CATALIZADA POR SÍLICES MESOPOROSAS.....	103
7. BIBLIOGRAFÍA.....	109
8. SUMMARY.....	116

FIGURAS

Figura 1. Áreas de aplicación de la Química Verde.....	22
Figura 2. Fundamentos para la mejora de la industria Química.....	23
Figura 3. Síntesis del material mesoporoso MCM-41.....	27
Figura 4. Copolímero tribloque: Pluronic 123.....	28
Figura 5. Canales meso y microporosos existentes en silicatos con estructura de tipo SBA-15.....	29
Figura 6. Esquema del mecanismo de síntesis de un silicato mesoporoso SBA-15.....	30
Figura 7. Diferentes rutas para la funcionalización in situ de materiales silíceos mesoporosos.....	31
Figura 8. Estructura molecular del Aciclovir (Zovirax) utilizado en el tratamiento del virus Herpes Zoster.....	36
Figura 9. Estructura molecular de piperonal utilizado como fragancia.....	37
Figura 10. Estructura del material MCM-41.....	71
Figura 11. Síntesis de MCM-41.....	71
Figura 12. Aminas empleadas en el estudio: APMS, 2APMS y 3APMS respectivamente.....	72
Figura 13. Funcionalización de la superficie de MCM-41 mediante sililación.....	73
Figura 14. Difracción de rayos X de ángulo bajo de los catalizadores: (A) y (C) Difracción original. (B) Tras la normalización del pico (100) a la misma intensidad...	75
Figura 15. FTIR de los catalizadores una vez evacuados a temperatura ambiente.....	77
Figura 16. Curvas TG de catalizadores MCM-41.....	78
Figura 17. Curvas DTG de los catalizadores APMS/AlMCM-41 y 3APMS/AlMCM-41.....	79
Figura 18. Espectros FTIR de los catalizadores a distintas temperaturas de evacuación.....	80
Figura 19. Mecanismos de reacción de la descomposición del 2-propanol.....	81

Figura 20. Reacción de ciclación de acetnilacetona.....	83
Figura 21. Condensación de Knoevenagel.....	84
Figura 22. Condensación de benzaldehído con cianoacetato de etilo a 393 K.....	85
Figura 23. Condensación de benzaldehído con malonato de etilo a 393 K.....	86
Figura 24. Modelo de funcionalización y anclaje de aminoalcoxisilanos en metalosilicatos.....	87
Figura 25. Posibles rutas de reacción para la condensación de Knoevenagel entre benzaldehído y ésteres malónicos.....	89
Figura 26. Adición de Michael entre imidazol y acrilato de etilo.....	90
Figura 27. Adición de imidazol y acrilato de etilo a 333 K. Comparación entre actividad térmica convencional y por ultrasonidos.....	91
Figura 28. Isomerización de safrol a isosafrol mediante catálisis básica.....	91
Figura 29. Isomerización de safrol sobre materiales TMCM-41.....	92
Figura 30. Efecto de la temperatura de reacción en la isomerización de safrol sobre APMS/AIMCM-41.....	94
Figura 31. Mecanismo de isomerización de safrol sobre APMS/AIMCM-41.....	96
Figura 32. Reutilización de 0.25 g de APMS/AIMCM-41 en la isomerización de safrol, empleando (15 mL) de DFM como disolvente, a 453 K, durante 10 horas.....	97

TABLAS

Tabla 1. Clasificación de la Industria Química según el valor del factor E.....	24
Tabla 2. Parámetros Textura/Estructura de los catalizadores y cantidad de nitrógeno incorporado en los materiales MCM-41 funcionalizados con aminas.....	73
Tabla 3. Estabilidad de los aminoalcoxisilanos mediante estudio FTIR.....	76
Tabla 4. Reacción modelo de la descomposición de 2-propanol.....	82
Tabla 5. Ciclación de acetnilacetona a 623 K.....	84
Tabla 6. Isomerización de Safrol a isosafrol sobre catalizadores APMS-TMCM-41.....	93

Tabla 7. Efecto del disolvente en la síntesis de isosafrol sobre catalizadores APMS/AIMCM-41.....	93
Tabla 8. Efecto del tipo de amina anclada en AIMCM-41 en la isomerización de safrol.....	95

ABREVIATURAS

AcAc: Acetnilacetona

AAE: Acetilacetato de etilo

AchE: Acetilcolinesterasa

AP: Aminopropilo

BTC: Ácido bencenotricarboxílico

CTAB: Bromuro de cetilmetilamonio

DEAP: Dietilaminopropilo

DMF: *N,N*- dimetilformamida

DRX: Difracción de Rayos-X

FTIR: Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier

MCM-41: Mobile Composition of Matter 41

PL123: Copolímero Plurónico 123

QV: Química Verde

RMN: Resonancia Magnética Nuclear

SBA-15: Santa Barbara Amorphous N° 15

S_{BET}: Área Superficial BET

TEOS: Tetraetilortosilicato

THF: Tetrahidrofurano

TG-ATD: Termogravimetría-Análisis Térmico Diferencial

V_{MESO} : Volumen de los mesoporos

V_{MICRO} : Volumen de los microporos

1. INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Química Verde

En los años ochenta, toda la industria química tomó conciencia de los problemas medioambientales y comenzó a idear cambios en los procesos y a buscar soluciones a los problemas causados. Por ello, durante la década de los noventa apareció el concepto de Química Verde, como una nueva forma de investigación en química e ingeniería para fomentar el diseño de procesos y productos que minimicen el uso y la generación de sustancias peligrosas. Este término, acuñado en 1991 por Anastas y Warner, se definió de la siguiente manera [1]:

La Química Verde es la utilización de los principios establecidos que reduce o elimina el uso o generación de sustancias peligrosas en el diseño, manufactura y aplicación de productos químicos.

Los 12 principios de la Química Verde son:

1. PREVENCIÓN DE LOS RESIDUOS: Prevenir la formación de residuos desde el principio es mejor que tratarlos o eliminarlos a posteriori.
2. ECONOMIA ATÓMICA: Diseño de métodos sintéticos que maximicen la incorporación de todos los átomos de los materiales de partida en el producto final, minimizando la formación de subproductos.
3. SÍNTESIS MÁS SEGURAS: Diseño de métodos sintéticos que minimicen el uso y generación de sustancias tóxicas.
4. PRODUCTOS MENOS TÓXICOS: Minimización tanto en el uso de reactivos químicos tóxicos como en la generación de productos de elevada toxicidad.
5. EVITAR EL USO DE SUSTANCIAS AUXILIARES: Minimizar el uso de disolventes y otras sustancias auxiliares, y que sean lo más inocuas posible.
6. EFICIENCIA ENERGÉTICA: Minimizar la energía utilizada en procesos químicos, y si es posible, realizarlos a temperatura ambiente y presión atmosférica.
7. MATERIAS PRIMAS RENOVABLES: Uso de biomasa y otras materias primas renovables siempre que sea posible.
8. REDUCCIÓN DE LAS ETAPAS DE DERIVACIÓN: Minimizar el uso de grupos protectores y otras modificaciones temporales de intermedios.
9. CATÁLISIS: Preferentemente la utilización de sistemas catalíticos, tan

selectivos como sea posible, frente a catalizadores en cantidades estequiométricas.

10. DEGRADABILIDAD: Diseño de productos químicos para su disponibilidad eventual, de modo que puedan ser destruidos posteriormente en compuestos no nocivos, que no persistan en el medio ambiente.
11. PREVENCIÓN DE LA CONTAMINACIÓN: Desarrollo de métodos de monitorización y control de procesos químicos que permitan evaluar en tiempo real la formación de sustancias peligrosas.
12. PREVENCIÓN DE LOS ACCIDENTES: Elección de procesos y prácticas que minimicen la posibilidad de accidentes químicos, incluyendo derrames, explosiones y fuegos.

Estos 12 principios permitieron establecer lo que la Química Verde significa realmente [2-4].

La **Figura 1** muestra las principales áreas de aplicación de la Química Verde, siendo el principal objetivo de la Química Verde la concienciación, a través del rediseño de los fundamentos de los procesos químicos, para la mejora de la Industria Química (**Figura 2**).



Figura 1. Áreas de aplicación de la Química Verde.

Finalmente, un factor clave en el desarrollo de la Química Verde es la presión de la sociedad y de los movimientos de acción social, además de la corresponsabilidad de los gobiernos. En este sentido, la creación de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA), supuso un ejemplo a seguir e imitar para otros países.

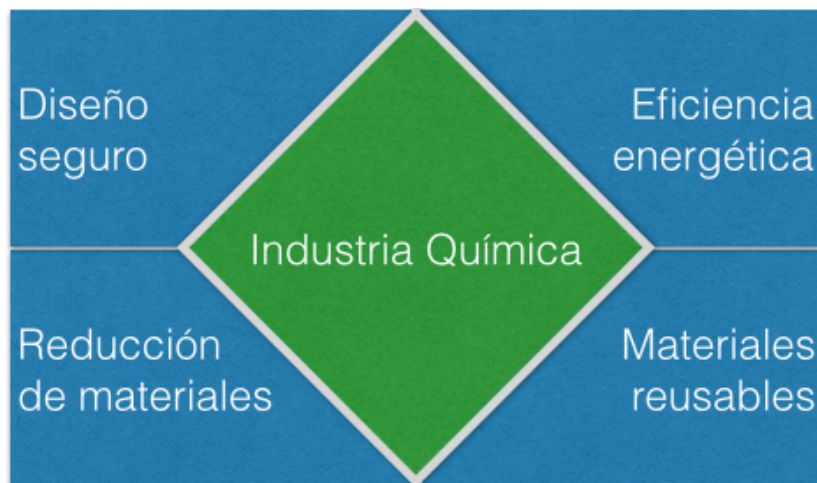


Figura 2. Fundamentos para la mejora de la industria Química.

A principios del presente siglo, Hutzinger [5] profundizó aún más en las diferencias entre la Química Verde y la Química Sostenible. La Química Verde se dedica al diseño, manufactura y uso de productos y de procesos químicos con escaso potencial de contaminación, que son factibles desde el punto de vista económico y tecnológico. La Química Sostenible, por su parte, es el mantenimiento y continuación del desarrollo ecológico. De esta forma, la Química Sostenible plantea una visión integradora donde la Química, la Sostenibilidad y la Innovación constituyen una estrategia de futuro para las empresas.

1.2. Factor E, Factor medioambiental (EQ) y Economía atómica

La Química Verde considera que el desarrollo de procesos químicos sostenibles se logra gracias a la catálisis, como refleja el noveno principio. Además, los catalizadores deben ser muy selectivos y favorecer la ruta sintética de menor impacto ambiental.

La catálisis ha facilitado el desarrollo de la química y el bienestar social, gracias

al desarrollo de nuevos catalizadores eficaces a lo largo del siglo XX. Esto ha servido para desarrollar nuevos métodos de síntesis, mediante métodos más limpios y menos contaminantes. Hoy en día estos nuevos métodos catalíticos son fundamentales constituyendo el 90 % de la industria química [6].

Sheldon [7] introdujo el concepto de **Factor E**, relacionado con la formación de residuos en un proceso. Es un indicador de la cantidad de residuos generados en un proceso (disolventes, aditivos, ácidos, bases, etc.) por Kg de producto deseado (**ecuación 1**).

$$E = \text{Kg Residuos} / \text{Kg Producto} \quad (\text{ec.1})$$

En la **Tabla 1** se presenta una clasificación de las diferentes áreas de la Industria Química en función su valor del **Factor E**.

Tabla 1. Clasificación de la Industria Química según el valor del factor E.

Industria	Volumen de producción (Toneladas)	Factor E
Petroquímica	10^6 - 10^8	0,1
Productos a gran escala	10^4 - 10^6	1-5
Química Fina	10^2 - 10^4	5-50
Farmacéutica	10 - 10^3	25-100

Se observa que los sectores de la Química Fina y de la industria farmacéutica generan la mayor cantidad de residuos por unidad de producto fabricado. En cambio, el sector petroquímico posee una tasa de formación de residuos inferior.

No obstante, los valores del **Factor E** pueden verse modificados sustancialmente si varían los criterios de optimización, es decir, considerando también aspectos tales como el impacto ambiental de los residuos, su eliminación o el uso de productos tóxicos y peligrosos. De esta manera, el factor ambiental empleado es el llamado **EQ** [8], que como se ve en la **ecuación 2**, es el resultado de multiplicar el **Factor E** por un valor arbitrario Q que modula la “agresividad” de un compuesto químico en el medio ambiente.

$$EQ = (\text{Kg Residuo} / \text{Kg Producto}) \cdot Q \quad (\text{ec.2})$$

Dado que actualmente la síntesis química se orienta hacia la economía sintética, la cual incluye, pero no limita, el número de etapas de un proceso ni la economía atómica y número de etapas, la economía sintética hace uso de diferentes herramientas y conceptos para diseñar las rutas de síntesis. Así, se tiende a minimizar el número de etapas de síntesis. El concepto de economía atómica acuñado por Sheldon [7], ofrece una estimación cuantitativa de la cantidad de átomos introducidos como reactivos que realmente son utilizados en la reacción química. Por ello, la consideración de estos conceptos supone una mejora para el medio ambiente, y un ahorro en las industrias, ya que minimiza la energía utilizada en los procesos de eliminación de residuos. La implantación de leyes cada vez más restrictivas, y las nuevas políticas de gestión ambiental en las industrias, contribuye de manera decisiva a la conservación del medio ambiente.

1.3. Catálisis heterogénea en Química Fina

La Química Fina es aquella parte de la Química preocupada por la obtención de productos de alto valor añadido, que poseen estructuras complejas y que se generan con volúmenes de producción limitados [9,10]. En realidad, es más fácil definir las características que deben presentar los productos obtenidos a través de procesos de Química Fina, ya que estos productos se diferencian de los productos a gran escala en el nivel de producción, en el elevado coste de la investigación y en el desarrollo de los mismos, así como en su durabilidad en el mercado internacional.

En general, todos estos productos deben cumplir estrictas especificaciones. Deben ser sustancias muy puras, producidas comercialmente para aplicaciones altamente especializadas. Deben ser complejas, lo que guarda una importante relación con su estructura química. Además, para su síntesis se requieren pasos muy contaminantes.

Como posibles alternativas para minimizar el número de pasos contaminantes destacan la catálisis heterogénea, o los procesos enzimáticos, entre otros.

A pesar de su baja producción, la Química Fina presenta gran versatilidad y capacidad de innovación, lo que supone un interesante y fructífero campo de

investigación para el desarrollo de procesos químicos medioambientalmente respetuosos. Por ello, hoy en día existe un gran interés en la utilización de catalizadores heterogéneos en la síntesis de productos de Química Fina.

Cabe destacar que la intensificación de los procesos en la síntesis de productos de Química Fina, mediante el uso de métodos alternativos de activación de catalizadores, como es la activación ultrasónica, la activación por microondas, la fotocatalisis o el uso de reactores membrana, que permiten mejorar la eficacia del proceso [11-18]. En este sentido, se ha desarrollado una gran variedad de estrategias dentro de la catálisis heterogénea para sustituir catalizadores homogéneos, como los ácidos y bases inorgánicos (H_2SO_4 , AlCl_3 , NaOH , etc.), por sólidos menos contaminantes. Además, es posible diseñar un catalizador de acuerdo con los requerimientos de la reacción que se pretenda llevar a cabo. Por todo ello, la industria química tiene gran interés en reemplazar los catalizadores homogéneos por catalizadores heterogéneos [19].

La necesidad de procesos más eficientes justifica la investigación en el desarrollo de catalizadores con actividad catalítica y selectividad cada vez más mejorada. Los materiales porosos presentan propiedades muy apropiadas para ser usados como catalizadores en reacciones de Química Fina, siendo posible preparar sólidos catalíticos con la estructura y composición deseada. Materiales como zeolitas, ALPO, SAPO, materiales mesoporosos (MCM-41, SBA-15, etc.) [20, 21], carbones activados micro y mesoporosos [22], materiales híbridos orgánicos-inorgánicos (MOFs) [23], etc., son excelentes catalizadores, siendo posible el control de las propiedades estructurales a escala micro- y mesoporosa.

1.4. Materiales mesoporosos

Según la IUPAC, los materiales porosos se clasifican según el diámetro de poro, en tres grupos: materiales microporosos (tamaño de poro $< 20 \text{ \AA}$), mesoporosos ($20\text{-}500 \text{ \AA}$) y macroporosos ($> 500 \text{ \AA}$) [24].

Aunque la síntesis de los primeros materiales mesoporosos a partir de sílices y alúminas amorfas estuvo limitada por problemas de estabilidad térmica, en 1992 se produjo un importante avance en el campo de los catalizadores mesoporosos. En ese

año, la compañía Mobil Oil sintetizó una nueva familia de materiales, denominados M41S con una distribución ordenada de poros, incluyendo materiales hexagonales (MCM-41), cúbicos (MCM-48) y laminares (MCM-50). Estos sólidos mesoporosos ordenados se sintetizaron usando surfactantes como agentes directores de estructura y ofrecen la posibilidad de controlar la relación Si/Al, además de ajustar el tamaño de sus canales en un rango de valores entre 20 y 100 Å [25–28].

1.4.1. Aluminosilicato mesoporoso MCM-41

De todos los materiales mencionados, el más utilizado es el MCM-41, con una estructura hexagonal. Se sintetiza mediante adición de la disolución de un surfactante amónico, CTACL (cloruro de cetiltrimetilamonio)/OH ($C_{16}H_{33}(CH_3)_3NOH/Cl$) a una disolución ácida de silicato sódico para formar un gel (**Figura 3**) que se mezcla con agua y se calienta a 100 °C durante 144 h. Cuando los materiales mesoporosos ácidos se preparan con un metal trivalente, como por ejemplo aluminio, este se añade en forma de $Na_2Al_2O_4$ a la disolución del surfactante.

En la literatura se han descrito muchos métodos sobre la síntesis de MCM-41 mediante diferentes condiciones [20]. Una característica de estos materiales es que sus paredes no presentan orden a corta distancia, y que sus propiedades se asemejan más a las de una sílice-alúmina amorfa que a las de una zeolita, teniendo, en consecuencia menor acidez en comparación con la de las zeolitas.

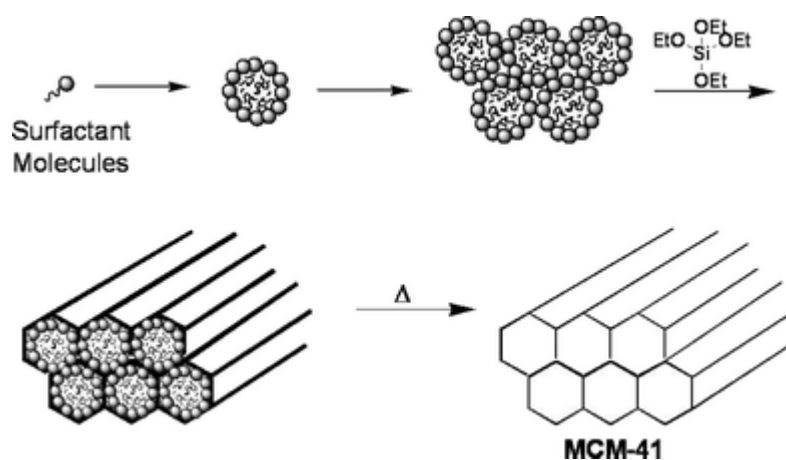


Figura 3. Síntesis del material mesoporoso MCM-41.

Estos materiales mesoporosos tienen importancia en reacciones entre moléculas voluminosas como, por ejemplo, en condensaciones de Friedländer [29], condensaciones de Michael [30], isomerización de olefinas [31], oligomerización [32], epoxidación de olefinas [33] y formación de acetales [34] y de alquilglucósidos [35]. Recientemente los materiales mesoporosos también se han usado para la liberación controlada de fármacos [36], ya que las redes de puentes siloxanos y grupos silanoles libres, les confieren propiedades adecuadas para albergar moléculas huésped.

1.4.2. Materiales SBA

Los materiales de tipo SBA se sintetizan mediante una ruta ácida [37], destacando los llamados SBA-1 y SBA-3, de estructura análoga al MCM-41, y SBA-15, de estructura hexagonal plana [38-40].

El grupo de Stucky [41-43] introdujo una nueva ruta sintética de materiales SBA, empleando copolímeros anfifílicos de dos y/o tres bloques como agentes orgánicos directores de la estructura. Especialmente, los copolímeros tribloque consistentes en óxido de polietileno-óxido de polipropileno-óxido de polietileno, $(\text{PEO})_x(\text{PPO})_y(\text{PEO})_x$, de nombre comercial Pluronic, que poseen la habilidad de formar cristales líquidos (**Figura 4**). Entre estos materiales destaca la estructura hexagonal en dos dimensiones denominada SBA-15, que posee un elevado ordenamiento de grandes canales mesoporosos uniformes (de hasta 500 Å) con paredes mesoporosas (típicamente entre 30 y 90 Å) que los hace térmica e hidrotérmicamente más estables respecto a los materiales M41S. Una de las ventajas de estas paredes gruesas estriba en la posibilidad de incorporar núcleos estables de cristales del óxido metálico constituyente en las mismas.

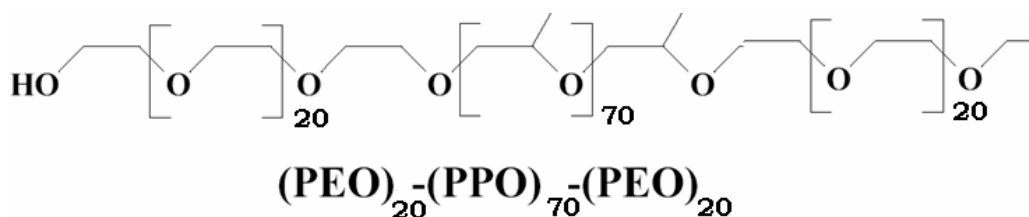


Figura 4. Copolímero tribloque: Pluronic 123.

La síntesis de estructuras de tipo SBA-15 se lleva a cabo en medio ácido ($\text{pH} \approx 1$) empleando como agente director los copolímeros tribloque de Pluronic. El tamaño de poro y el grosor de las paredes del material pueden variarse en función de la temperatura de síntesis (entre 35 y 140 °C) y durante 11 a 72 horas. Tras la reacción, el agente director de la estructura se puede recuperar mediante extracción con disolventes o por eliminación por calcinación [43]. Además, la estructura SBA-15 presenta microporos que conectan los canales mesoporosos entre sí de forma aleatoria [44, 45]. Como resultado de esta doble porosidad, los canales no presentan una superficie uniforme, sino más bien una superficie de textura irregular, tal y como se muestra en la **Figura 5** [46].

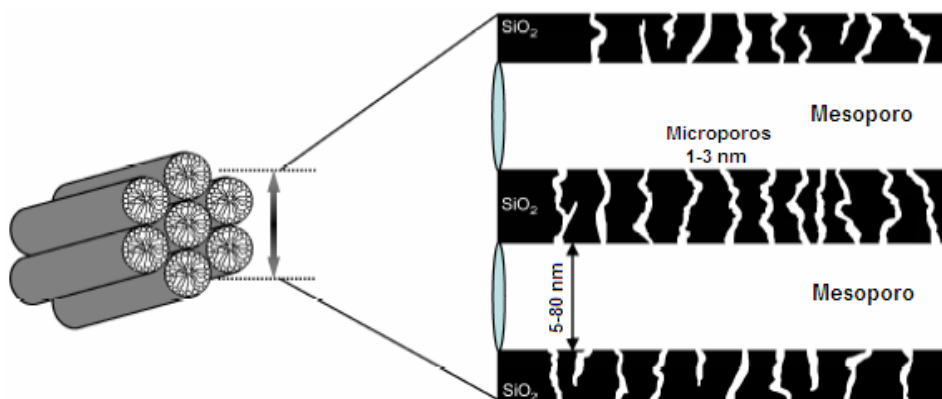


Figura 5. Canales meso y microporosos existentes en silicatos con estructura de tipo SBA-15 [46].

A diferencia del MCM-41, la estructura SBA-15 se sintetiza en medio ácido en presencia de surfactantes no iónicos tipo Pluronic 123. En la **Figura 6**, se representan las etapas en la síntesis del SBA-15. En un primer paso, tiene lugar la organización de las moléculas de surfactante formando micelas. En segundo lugar, las micelas se agrupan formando cilindros o rodillos. Seguidamente, tiene lugar la formación de las diferentes capas de silicatos alrededor de la interfase de la micela y, por último, se producen una serie de reacciones de condensación y polimerización de las especies de silicio sobre la interfase de los cilindros, originando una estructura de iones silicato-surfactante hexagonal.

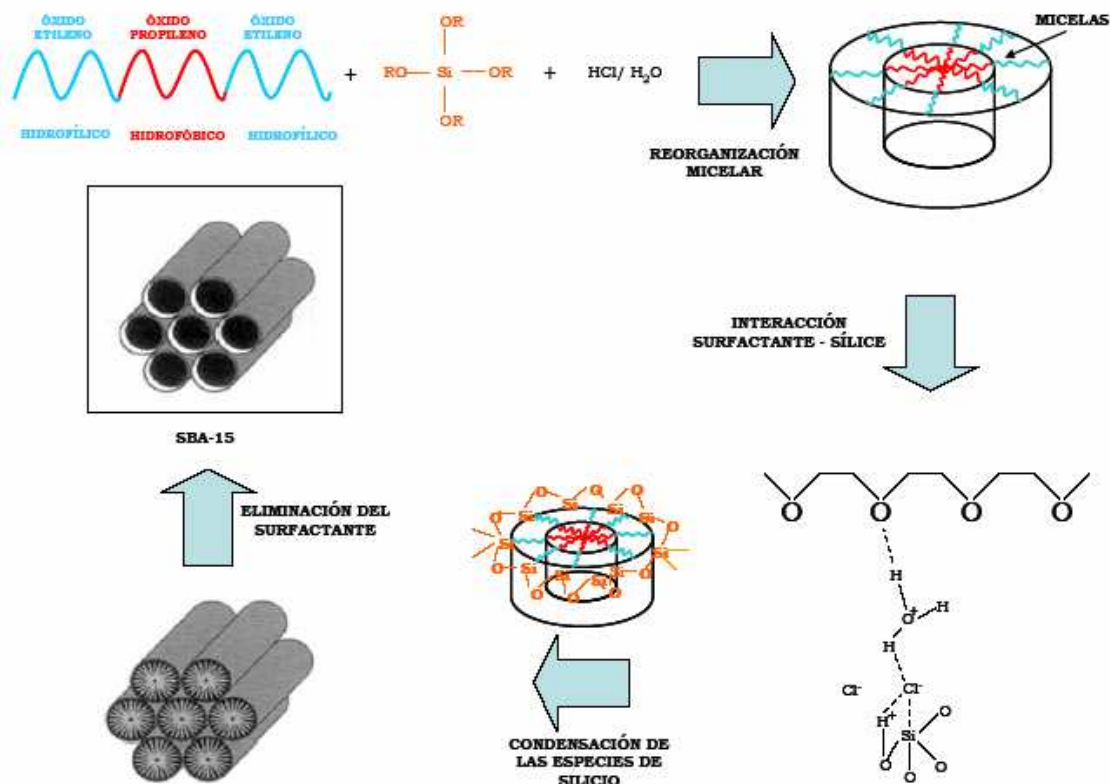


Figura 6. Esquema del mecanismo de síntesis de un silicato mesoporoso SBA-15 [46].

Los avances en la síntesis de los materiales mesoporosos M41S y SBA han proporcionado una rápida expansión de los procedimientos de síntesis [20, 47]. Aunque la estructura SBA-15 es simétricamente equivalente a la de MCM-41, existen diferencias entre ambos materiales:

- El SBA-15 tiene mayor estabilidad térmica e hidrotérmica, ya que el grosor de la pared es mayor que la del silicato MCM-41.
- El tamaño de poro del SBA-15 puede aumentarse hasta los 300 Å siendo muy superior al tamaño de los materiales MCM-41.

No obstante, la principal diferencia entre ambas estructuras radica en la presencia de microporos que conectan los canales mesoporosos entre sí de forma aleatoria en el SBA-15. Además, como resultado de esta doble porosidad, los canales presentan una superficie irregular. La presencia de esta microporosidad puede tener

interesantes implicaciones en la difusión de reactivos y productos en procesos catalíticos.

1.5. Funcionalización de silicatos mesoporosos

Los silicatos mesoporosos carecen de actividad catalítica por sí mismos, siendo necesario modificar su estructura mediante la introducción de heteroátomos y/o la incorporación de diferentes funcionalidades en su superficie para obtener materiales con actividad catalítica. La incorporación de éstos en las paredes de los materiales mesoporosos se pueden llevar a cabo siguiendo distintos métodos, bien por síntesis directa (en la etapa de síntesis del sólido precursor mesofásico) o mediante procedimientos post-síntesis [48-50].

1.5.1. Síntesis directa

Los métodos de síntesis directa, descritos hasta la fecha, para la incorporación de metales y moléculas en silicatos mesoporosos son de diversos tipos [51, 52]. En general, por este proceso, las funcionalidades químicas se incorporan en las paredes del silicato, y no en la superficie, usando las interacciones deseadas durante la formación in situ de los materiales funcionalizados. Así, se evita la aglomeración de grupos funcionales, y se la minimiza su lixiviación (**Figura 7**) [48].



Figura 7. Diferentes rutas para la funcionalización in situ de materiales silíceos mesoporosos.

La incorporación de aluminio con diversas relaciones Si/Al y usando distintas sales precursoras en materiales M41S ha sido ampliamente investigada [53-59]. En general, la incorporación de aluminio al silicato MCM-41 genera un aumento de la acidez y una disminución del ordenamiento estructural, siendo más acusado cuanto mayor es el contenido en aluminio. Así, es difícil preparar materiales Al-MCM-41 con un ordenamiento estructural razonable y con relaciones molares Si/Al inferiores a 10 [54, 60]. No obstante, se ha descrito la síntesis de materiales Al-MCM-41 con una relación Si/Al = 1.3, próxima al límite máximo de incorporación de Al a la estructura del silicato [61].

Por otra parte, la incorporación por síntesis directa de metales en los materiales del tipo SBA-15 está dificultada por las condiciones fuertemente ácidas requeridas para su síntesis. En medio ácido, los metales están presentes solo en forma catiónica, en lugar de la correspondiente forma oxigenada, lo que hace que el heteroátomo no pueda introducirse adecuadamente en las paredes mesoporosas a través del proceso de condensación con las especies de silicio.

1.5.2. Métodos post-síntesis

Mediante tratamientos post-síntesis, en la superficie de los materiales silíceos, se pueden incorporar diferentes funcionalidades químicas. El anclaje de distintos grupos funcionales en la superficie de materiales porosos a través de la condensación con grupos hidroxilo es una técnica sencilla que ha sido ampliamente investigada. Macquarrie y Fairfield [60, 62] observaron que, mediante la funcionalización con diferentes siloxanos (como 3-aminopropiltrimetoxisilano y 2-cianoetiló), incorporados directamente o anclados en los mesoporos, se generan materiales con propiedades catalíticas en distintos tipos de reacciones de Química Fina, como son la condensación aldólica y la de Knoevenagel y adiciones de Michael. Sin embargo, la funcionalización post-síntesis de materiales mesoporosos presenta una serie de inconvenientes como son un escaso control sobre la distribución y localización de la funcionalidad incorporada y/o el bloqueo parcial de los poros [53, 63].

Los centros activos se pueden introducir por diferentes vías, por lo que las propiedades del material son variables y controlables, dependiendo del procedimiento sintético [49]. Algunos de los métodos utilizados para la funcionalización de los materiales mesoporosos son:

a. Incorporación de metales en el material mesoporoso:

- **Dopaje con metales.** La forma más simple y directa para la obtención de metalosilicatos mesoporosos es la incorporación del metal en la mezcla de la reacción inicial [64].

Este es el método para la obtención de sílices mesoporosas en las que se han sustituido átomos de Si por otros elementos; entre los elementos más estudiados están el aluminio, que aporta acidez de Lewis y en algunos casos acidez de Brønsted, tal y como ya se ha comentado, útil en las reacciones catalizadas por ácidos, o titanio o niobio que le confieren acidez de Lewis al soporte. La desventaja que presenta este método es que el metal tiende a ser distribuido al azar a lo largo de las paredes del material mesoporoso.

- **Impregnación con sales de metales.** En este caso el metal se incorpora en forma de su óxido correspondiente en la superficie de la sílice mesoporosa previamente sintetizada. El metal está localizado en la interfase, cinéticamente más accesible [65].

b. Inmovilización de compuestos orgánicos, complejos metálicos u organometálicos en la superficie de los materiales mesoporosos

- **Co-condensación.** Se realiza en una sola etapa, en la cual una pequeña porción de la sílice precursora, en la síntesis del material mesoporoso, es reemplazada por un organosilano funcional, que será incorporado a la red cristalina de la sílice. Este método es simple y directo, pero tiene la desventaja de que el organosilano introducido podría quedar inaccesible o incluso oculto en la paredes de la sílice [66].

- **Desplazamiento tensoactivo.** La preparación de materiales mesoporosos funcionalizados, en este caso, se produce por desplazamiento del surfactante con el correspondiente organosilano. En este método la sílice, previamente sintetizada pero sin calcinar, se hace reaccionar con el organosilano correspondiente dando lugar directamente al producto funcionalizado [67].

- **Silanación post-calcinación/grafting.** Los materiales mesoporosos calcinados se hacen reaccionar con un organosilano funcional [68]. Hay que tener en cuenta que el número de silanoles en la superficie puede variar de una muestra a otra dependiendo de las condiciones de preparación, y sobre todo de la temperatura de calcinación. Hay dos variantes que conducen a estructuras diferentes; en ausencia de agua el organosilano se une a la superficie del material mesoporoso tan solo en los lugares disponibles, sin embargo, en presencia de pequeñas cantidades de agua interfacial, los organosilanos son hidrolizados y pueden experimentar reacciones de auto-ensamblaje dando lugar a una cobertura completa de la superficie de la sílice con un número ordenado de organosilanos funcionales [69].

1.6. Aplicaciones de los materiales mesoporosos

Como se ha mencionado en el apartado anterior, los silicatos mesoporosos no son catalíticamente activos, ya que no poseen propiedades ácido/base ni redox. Mediante la incorporación de heteroátomos del tipo Al, Zr, Ti, V, Cr, B, etc., se produce una modificación de la composición química del material, originándose materiales con propiedades ácido-base o redox, que son fundamentales para su aplicación en procesos catalíticos.

Las principales aplicaciones de las sílices mesoporosas se presentan en catálisis [20, 70,71] adsorción, separación de gases [72,73] y en medicina [74-76].

También se han utilizado las sílices mesoporosas como catalizadores en la síntesis de compuestos de alto valor añadido, como en la elaboración de alimentos, tintes, perfumes, medicamentos y productos para la agricultura; se han empleado en la formación de acetales/cetales [34,77], en la alquilación de heterociclos nitrogenados [78] isomerización [79], y en reacciones de condensación como son la condensación de Knoevenagel, para la síntesis de ésteres y nitrilos α,β -insaturados [80,81], y de Claisen-Schmidt, para sintetizar flavonas [82].

En la industria química también se han utilizado para la oxidación de alcoholes a compuestos carbonílicos [83]. Un ejemplo importante de estas transformaciones es la oxidación del alcohol bencílico a benzaldehído que presenta gran interés por sus

aplicaciones aromatizantes en cosmética, perfumería, alimentación, tintes, agroquímicos [84].

Nuestro grupo también ha descrito recientemente los primeros ejemplos de materiales silíceos bifuncionales del tipo T-MCF funcionalizados con grupos amino (donde T es Nb o Al) que catalizan eficientemente la condensación de Friedländer entre *o*-aminobenzaldehído y compuestos 1,3-dicarbonílicos. El estudio realizado [85] demuestra que los catalizadores más activos son aquellos que contienen heteroátomos en su estructura. El estudio teórico sugiere que la eficacia de los catalizadores empleados es debida a efectos cooperativos entre los heteroátomos presentes en la matriz de sílice y los grupos amino, actuando ambos como agentes activantes de los reactivos de partida y disminuyendo así la barrera de energía [86].

1.7. Importancia de los compuestos heterocíclicos

Los compuestos heterocíclicos son aquellos que poseen en su estructura uno o más heteroátomos (nitrógeno, oxígeno y/o azufre) diferentes al carbono [86, 87]. Son compuestos orgánicos de gran interés debido a que la gran mayoría de productos naturales conocidos (bases de ácidos nucleicos, hormonas, vitaminas, etc.), son fundamentales para los seres vivos. Los compuestos heterocíclicos son a menudo biológicamente activos por lo que presentan una amplia gama de aplicaciones industriales tales como productos de alimentación, fármacos, agroquímicos, perfumería, cosmética, colorantes, pigmentos, antioxidantes e inhibidores de corrosión, entre otros. La bibliografía sobre la química heterocíclica es enorme, aproximadamente la mitad de los compuestos orgánicos conocidos incluyen en su estructura al menos un componente heterocíclico y más de la cuarta parte de los trabajos de investigación publicados están relacionados con este sector.

Una de las razones más importantes de la variedad de aplicaciones de esta clase de compuestos es la posibilidad de modificar su funcionalidad cambiando sutilmente su estructura. Las posibles variaciones estructurales son el cambio de un heteroátomo por otro y la diferente ubicación de estos en el sistema anular. Otra característica importante de las posibles modificaciones estructurales es la incorporación de grupos funcionales como parte del mismo sistema anular o como sustituyentes. De esta forma se convierten

en estructuras muy versátiles empleadas para proporcionar, o para imitar, un grupo funcional.

Los derivados de anillos imidazólicos N-sustituídos son de gran interés farmacéutico gracias a sus *propiedades antivirales, fungicidas y bactericidas*, entre otras (tratamiento virus herpes simple, Citomegalovirus y Varicela-Zoster) (**Figura 8**). [88, 89]. Los imidazoles N-sustituídos comenzaron a ser utilizados en tratamientos antifúngicos a finales de los años 60, desde entonces han sido ampliamente estudiados constituyendo en la actualidad una de los principales medios terapéuticos empleados tanto para el tratamiento sistémico (infecciones más graves) como para el tratamiento tópico (infecciones leves). Además, en las tres últimas décadas ha aumentado el interés por el estudio de este grupo de fármacos ya que son numerosas las infecciones de origen fúngico producidas por el empleo masivo de nuevas drogas (antibióticos, corticosteroides e inmunosupresores) y de agresivas técnicas quirúrgicas (cateterismos, trasplantes, prótesis, etc.), así como la aparición de enfermedades inmunosupresoras como el virus de la inmunodeficiencia humana (HIV).

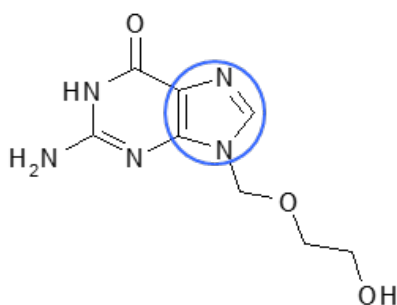


Figura 8. Estructura molecular del Aciclovir (Zovirax) utilizado en el tratamiento del virus Herpes Zoster.

El isosafrol es un compuesto orgánico heterocíclico que posee una estructura molecular relacionada con el fenilpropeno y que se presenta en forma de isómeros geométricos, *cis* y *trans* [90]. Es ampliamente utilizado en la industria de las fragancias, presentando un aroma análogo al anís o al regaliz, y es precursor del piperonal (**Figura 9**), una importante fragancia. También se utiliza en pequeñas cantidades, junto con salicilato de metilo, en saborizantes de cerveza y como pesticida. Se puede encontrar en pequeñas cantidades en varios aceites esenciales aunque comúnmente es obtenido por isomerización de la planta de aceite del

sasafrás, de donde también se puede obtener el safrol. El isosafrol puede ser extraído de hortalizas (zanahorias y nabos, entre otras) y plantas (pimienta, perejil y nuez moscada, entre otras). El isosafrol también se puede transformar en drogas como MDP2P (3,4-Methylenedioxyphenylpropan-2-ona) que a su vez se puede convertir en la droga psicoactiva MDMA (3,4-metilendioximetanfetamina), conocida comúnmente como éxtasis.

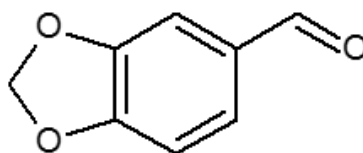


Figura 9. Estructura molecular de piperonal utilizado como fragancia.

1.8. Otras alternativas catalíticas: sonocatálisis

La sonoquímica es un fenómeno originado por la interacción entre un campo de ondas acústicas adecuado y un sistema químico potencialmente reactivo [17, 91]. La interacción tiene lugar a través del efecto conocido como cavitación [92, 93].

Las ondas de ultrasonidos tienen importantes aplicaciones en los sistemas catalíticos. Los más dramáticos, en cuanto a la efectividad ultrasónica, ocurren en sistemas sólido-líquido, en los que se produce una limpieza de la superficie catalítica de la suciedad ocluida en los poros, potenciándose así la actividad del catalizador y aumentando la conversión de la reacción [94].

Se denomina ultrasonido a aquella radiación cuya longitud de onda está fuera del campo de frecuencias audibles por el ser humano (>16 KHz). Los ultrasonidos han sido utilizados en diversos campos, siendo la primera aplicación en la reacción de hidrólisis del sulfato de metilo en 1927 [95], en la que se consiguió una notable aceleración de la misma. Pero el verdadero auge de los ultrasonidos como herramienta de laboratorio se ha producido en la última década [96]. Los efectos químicos de los ultrasonidos no se producen por la incidencia directa de las ondas sobre los reactivos, sino por el fenómeno paralelo llamado cavitación. La cavitación es la producción de microburbujas en líquidos supersaturados con gas. Esta forma de cavitación se observa, por ejemplo, en las bebidas carbonatadas, y se genera por aplicación de una presión negativa, respecto a la externa. Las distancias de equilibrio entre las moléculas del líquido pueden variar

debido a sus oscilaciones alrededor de sus posiciones de equilibrio por efecto de las ondas ultrasónicas. Estas moléculas van a vibrar en la misma dirección en la que se propagan las ondas ultrasónicas, produciéndose, de forma continua, compresiones y expansiones. Estas expansiones son las causantes de la formación de pequeñas burbujas en el seno del líquido, llamadas "cavidades". Una vez formada la cavidad, se expande varias veces su tamaño inicial, siguiendo a este crecimiento una compresión que hace explotar la burbuja, generando nuevas microburbujas que a su vez actúan como nuevas cavidades, repitiéndose el proceso sucesivamente [97]. El colapso de la burbuja produce grandes cambios de presión y de temperatura en su entorno, alcanzándose en algunos casos temperaturas del orden de 4700 °C y presiones, a niveles macroscópicos, de hasta 10^8 Pa. Unido a estos fenómenos, se generan descargas eléctricas que frecuentemente producen el llamado fenómeno de sonoluminiscencia.

Los efectos de limpieza observados en sistemas heterogéneos se han atribuido a la microagitación y a la cavitación acústica. La microagitación incrementa, en gran medida, la transferencia de los iones reactivos a la superficie catalítica para su posterior encuentro y reacción con otras especies [94, 98]. Para explicar los efectos de la cavitación cerca de las superficies sólidas se han propuesto dos posibles mecanismos. El primero de ellos [99] muestra que la asimetría de la interfase induce una deformación de la cavidad durante el colapso. Esta deformación genera un movimiento rápido del líquido existente entre la cavidad y la superficie del sólido. El segundo mecanismo planteado implica la erosión del sólido por efecto de las ondas de choque creadas por el colapso de la cavidad en el seno del líquido [91]. Ambos mecanismos han sido bien establecidos aunque la mayor o menor importancia de cada uno de ellos está aún por determinar. El origen del fenómeno de la cavitación puede ser fruto de procesos hidrodinámicos, térmicos o acústicos. Según esta última, la cavitación estable indica que se producen oscilaciones alrededor de la posición de equilibrio de la burbuja, mientras que la transitoria es aquella en la que las burbujas sufren variaciones grandes de su tamaño, fruto de su propia oscilación. No obstante, esta clasificación no es estricta, pues la cavitación estable se puede transformar en transitoria y al contrario.

Los parámetros que influyen en el rendimiento sonoquímico a la hora de aplicar los ultrasonidos en distintas reacciones son [100]:

- *Frecuencia*: un aumento de la frecuencia de irradiación produce una disminución de fase en la expansión de la onda ultrasónica, teniendo dos consecuencias:

- Para mantener la misma cavitación de un sistema, habrá que aumentar la potencia de irradiación.
- La cavitación disminuye cuando este aumento de frecuencia se aproxima a la región de los megahertzios.

- *Viscosidad del disolvente*: para que se formen cavidades en el líquido se requiere una presión negativa en la región de expansión de la onda ultrasónica que sobrepase a las fuerzas cohesivas del líquido. Según esto, la cavitación se produce con más facilidad en líquidos poco viscosos.

- *Presión de vapor*: es más fácil inducir cavitación en un líquido con baja presión de vapor.

- *Temperatura*: el aumento de temperatura supone un aumento de la presión de vapor del medio de reacción. Por otro lado, según aumenta la presión de vapor, por efecto del calentamiento, van apareciendo burbujas en el medio de propagación de las ondas, formando una barrera y disminuyendo la cavitación. Por último, cuando el líquido se somete a un calentamiento, la presión de vapor aumenta. Al aumentar la presión de vapor disminuirán las fuerzas intermoleculares, favoreciendo la formación de cavidades, pero debilitando su colapso, por lo que el fenómeno sonoquímico será menor.

- *Presión externa*: un aumento de presión supondría aplicar más energía de ultrasonidos para producir cavitación. Por el contrario, el aumento de presión significa un aumento en la intensidad del colapso cavitacional, potenciando los efectos ultrasónicos.

- *Intensidad*: por lo general, un aumento de la intensidad produce un aumento de los incrementos sonoquímicos.

*Incorporación de aluminio y niobio en materiales
MCM-41 y su aplicación en reacciones de
Química Fina*

2. OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

El desarrollo de metodologías más benignas con el medio ambiente ha fomentado la búsqueda de sólidos básicos como catalizadores para sustituir a los catalizadores homogéneos tradicionalmente empleados en procesos químicos industriales. Entre estos procesos, se encuentran reacciones de gran interés como la adición de Michael y la condensación de Knoevenagel, ambos ejemplos de procesos de acoplamiento C-C.

Por otra parte, la utilización de la radiación asistida por ultrasonidos ha puesto de manifiesto su capacidad para reducir los tiempos de reacción, trabajando en condiciones de reacción suaves con respecto a los métodos de calentamiento convencional, permitiendo además controlar la selectividad en la distribución de los productos de reacción mediante el control de diferentes parámetros de reacción.

En este contexto, el objetivo principal del presente trabajo es el diseño, síntesis y caracterización de nuevos catalizadores útiles en la síntesis de heterociclos con actividad biológica y de aplicación en la industria farmacéutica y alimentaria a través de reacciones de acoplamiento C-C (adición de Michael y condensación de Knoevenagel). En este sentido, nuestro interés se centra en el empleo de sílices mesoporosas con distintas porosidades, composiciones y propiedades ácido-base.

Los objetivos específicos de este trabajo son:

2.1. SINTETIZAR LOS SÓLIDOS OBJETO DE ESTUDIO

2.1.1. Sílices mesoporosas

Se prepararán diferentes series de sílices mesoporosas, basadas en la estructura de MCM-41, con diferentes características texturales y propiedades ácido-base.

2.1.1.1. Sílices mesoporosas conteniendo heteroátomos

Mediante el método de síntesis hidrotermal se prepararán dos series de sílices con estructura de MCM-41: AlMCM-41 y NbMCM-41. Las formas amónicas

(NH₄MCM-41, NH₄AlMCM-41 y NH₄NbMCM-41) se obtendrán vía intercambio catiónico de NH₄⁺ a partir de una disolución de NH₄Cl, y se transformarán, por calcinación en sus formas protonadas.

2.1.1.2. Sílices mesoporosas funcionalizadas con grupos amino

A partir de las formas protonadas (H-MCM-41, H-AlMCM-41 y H-NbMCM-41) se prepararán materiales mesoporosos MCM-41 funcionalizados con grupos amino mediante el anclaje o “grafting” de:

- 3-aminopropil-trimetoxisilano (APMS)
- [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoxisilano (2APMS)
- 3-[2-(2-aminoetilamino)etilamino]propil-trimetoxisilano (3APMS)

Los catalizadores así obtenidos serán nombrados siguiendo la nomenclatura:

APMS/TMCM-41, 2APMS/TMCM-41 y 3APMS/TMCM-41, siendo T: Si, Al, Nb.

2.2. CARACTERIZAR LOS SÓLIDOS OBJETO DE ESTUDIO

Los materiales sintetizados se caracterizarán por diferentes técnicas analíticas, espectroscópicas y reacciones sonda. Así, se determinarán sus características texturales –área superficial, volumen y diámetro de poro, y distribución de tamaño de poro– mediante adsorción física de N₂, su estabilidad térmica mediante Termogravimetría (TG-ATD) y su estructura por Difracción de Rayos-X (DRX).

Para determinar la concentración de sitios ácidos en las sílices objeto de estudio – sitios ácidos de Brønsted y de Lewis – se utilizará la técnica de Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR), en colaboración con el grupo de la Prof. María Ziolek de la Universidad Adam Mickiewicz en Poznan (Polonia).

La composición química de las sílices mesoporosas se determinará por análisis elemental, en el Servicio Interdepartamental de Investigación (SIdI) de la Universidad Autónoma de Madrid.

Para determinar las propiedades ácido-base de los catalizadores se llevarán a cabo las reacciones modelo de descomposición de 2-propanol, ciclación de

acetnilacetona y condensación de Knoevenagel. Esta última en colaboración con el Prof. King Yeung de la Universidad de Ciencia y Tecnología de Hong Kong.

2.3. EVALUAR LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS DIFERENTES SÓLIDOS SINTETIZADOS

La actividad catalítica de los materiales sintetizados se estudiará en la reacción de condensación de Knoevenagel entre benzaldehído y diferentes ésteres malónicos, en la adición de Michael entre imidazol y acrilato de etilo, ambas reacciones en ausencia de disolvente, y en la isomerización de safrol, tanto en ausencia como en presencia de disolvente, con el fin de investigar el efecto de la polaridad del disolvente en el medio de reacción. Además, se llevarán a cabo experimentos para optimizar la cantidad de catalizador empleada en cada proceso, así como estudios de reutilización del mismo. Finalmente, se determinará cual es la serie de catalizadores que presenta mayor actividad catalítica en las reacciones de catálisis básica investigadas.

2.4. SINTETIZAR HETEROCICLOS NITROGENADOS CON ACTIVIDAD BIOLÓGICA

Una vez evaluada la actividad catalítica de los sólidos objeto de estudio, el mejor de los catalizadores de cada serie se utilizará en:

- La obtención de heterociclos nitrogenados intermedios para la síntesis de compuestos antivirales.
- La preparación de isosafrol, ampliamente utilizado en la industria alimentaria, como saborizante y aditivo alimentario, y en la industria de fragancias.

Para evaluar el efecto de la intensificación de estos procesos, las reacciones de adición de Michael se llevarán a cabo bajo activación térmica convencional (batch) y mediante activación por ultrasonidos, y se realizará un estudio comparativo entre ambos métodos de activación (térmica convencional vs ultrasónica).

Estos objetivos se han conseguido y plasmado en los trabajos:

1. *“Sonocatalysis in solvent-free conditions: An efficient eco-friendly methodology to prepare N-alkyl imidazoles using amino-grafted NbMCM-41”*. Catalysis Today, **2009**, 142, 283–287
2. *“Amino-grafted metallosilicate MCM-41 materials as basic catalysts for eco-friendly processes”*. Catalysis Today, **2010**, 152, 119-125
3. *“Efficient isomerization of safrole by amino-grafted MCM-41 materials as basic catalysts”*. Catal. Today, **2012**, 179, 159–163

*Incorporación de aluminio y niobio en materiales
MCM-41 y su aplicación en reacciones de
Química Fina*

3. PARTE EXPERIMENTAL

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. EQUIPOS

La caracterización de los catalizadores se llevó a cabo usando las siguientes técnicas experimentales y equipos, respectivamente:

- Adsorción de N₂ a 77 K usando el equipo Micromeritics ASAP 2010
- Análisis Elemental CHNOS usando un equipo modelo Vario EL III
- Análisis Termogravimétrico utilizando el equipo TA Instruments modelo SDT Q600 TG-DSC
- Difracción de Rayos-X con un difractor de polvo Bruker AXS D8 Advanced, usando radiación CuK_α ($\lambda=1.54\text{nm}$)
- Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR) empleando el equipo Bruker modelo Vector 22
- Cromatógrafo de Gases Agilent technologies (modelo 6890N)
- Cromatógrafo de gases modelo CHROM-5
- Espectrómetro de masas Hewlett-Packard (modelo HP5971 A)
- Equipo de Ultrasonidos Selecta (modelo Ultrasound-H), 40 kHz, 550W

3.2. REACTIVOS Y DISOLVENTES

Síntesis de los soportes:

- Cloruro de cetiltrimetilamonio, Aldrich, pureza >99 %
- Silicato sódico, Aldrich, pureza >99%
- Oxalato de niobio(V), Aldrich, pureza >99%
- Sulfato amónico, Aldrich, pureza >99%

Funcionalización de catalizadores:

- (3-aminopropil)-trimetoxisilano (APMS), Aldrich, pureza 98%
- [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoxisilano (2APMS), Aldrich, pureza 98 %
- 3-[2-(2-aminoetilamino)etilamino]propil-trimetoxisilano (3APMS), Aldrich, pureza 98 %
- Cloruro amónico, ALFA AESAR, pureza 98 %
- Ácido clorhídrico,, ALFA AESAR, 36 % w/w

- Ácido nítrico, PANREAC, pureza 65 %
- Ácido sulfúrico, PANREAC, pureza 96 %

Reacciones modelo y reacciones catalíticas:

Descomposición de 2-propanol:

- 2-propanol, Aldrich, pureza 98 %

Ciclación de acetnilacetona:

- Acetnilacetona, Aldrich, pureza 98 %

Condensación de Knoevenagel:

- Benzaldehído, Aldrich, pureza 98%
- Cianoacetato de etilo, Aldrich, pureza > 98 %
- Acetoacetato de etilo, Aldrich, pureza > 98 %
- Malonato de dietilo, Aldrich, pureza > 98 %

Alquilación de imidazol:

- Imidazol, Aldrich, pureza > 98 %
- Acrilato de etilo, Aldrich, pureza > 98 %

Isomerización de Safrol:

- Safrol, Fluka, pureza > 98 %

Disolventes:

- Diclorometano, PANREAC, pureza 99,8 %
- *N,N*-Dimetilformamida, ALFA AESAR, pureza > 99,8 %
- Acetonitrilo, PANREAC, pureza > 99,9 %
- Tetrahidrofurano, PANREAC, pureza 99 %
- Acetatato de etilo, PANREAC, pureza 99 %
- Tolueno, PANREAC, pureza 99,8 %

Gases:

- Nitrógeno, PREMIER X50S, CARBUROS METÁLICOS
- Helio, PREMIER X50S, CARBUROS METÁLICOS

- Aire sintético, PREMIER X50S, CARBUROS METÁLICOS
- Hidrógeno, CARBUROS METÁLICOS

3.3. PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

3.3.1. *Descomposición de 2-propanol*

Para determinar las propiedades ácido-base de los catalizadores se llevó a cabo la reacción de descomposición de 2-propanol. En esta reacción, la existencia de centros ácidos promueve la formación de propeno y de éter diisopropílico, por acoplamiento intramolecular. Sin embargo, la presencia de centros activos con carácter básico favorece la formación de acetona, por deshidrogenación oxidativa [101].

Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor microcatalítico insertado entre el inyector y la columna de un cromatógrafo de gases CHROM-5. El lecho del catalizador (0.2 g con un diámetro de $0.5 < \phi < 1\text{mm}$) fue activado a 673K durante 2h en corriente de helio ($40\text{ cm}^3/\text{min}$). La conversión del 2-propanol se estudió a varias temperaturas (423, 473, 523 y 573K) usando pulsos de $2\text{ }\mu\text{L}$ del alcohol en corriente de helio. Los productos de la reacción (propeno, 2-propanona o acetona y éter diisopropílico) se analizaron por cromatografía de gases en el cromatógrafo acoplado en línea al microrreactor. Para ello se usó una columna Carbowax 400 (80-100 mesh) a 338K, en una corriente de helio, con un detector TCD.

3.3.2. *Ciclación y deshidratación de acetnilacetona*

Las propiedades ácido-base de los materiales preparados se determinaron mediante la reacción de ciclación y deshidratación de acetnilacetona. En esta reacción, se forma dimetilfurano en los centros ácidos de Brønsted, mientras que en los centros básicos de Brønsted se forma metil ciclopentenona [102].

Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor tubular, a presión atmosférica, usando nitrógeno como gas portador. El lecho del catalizador (0.05 g) se activó inicialmente durante 2h en corriente de nitrógeno ($40\text{ cm}^3/\text{min}$). Posteriormente, 0.5 cm^3 de acetnilacetona se dejaron circular de forma continua sobre el catalizador a 673K. Los productos de la reacción se recogieron en una trampa fría a la salida del reactor y se

analizaron por cromatografía en un cromatógrafo CHROM-5, equipado con una columna de 3 m de longitud (Silicona SE-6%- sobre Chromosorb G).

3.3.3. Condensación de Knoevenagel

La condensación de Knoevenagel en fase líquida es una reacción ampliamente utilizada para el estudio de la basicidad de tipo Lewis de diferentes sólidos básicos [103]. Consiste en la reacción entre benzaldehído y compuestos con grupos metilénicos activados que poseen diferentes valores de pK_a . Generalmente se usan cianoacetato de etilo ($pK_a=9$), acetoacetato de etilo ($pK_a=10.7$), malonato de dietilo ($pK_a=13.3$), y bromoacetato de etilo ($pK_a=16.5$). Las reacciones se llevan a cabo en ausencia de disolvente.

La evaluación de la actividad catalítica de los sólidos mediante la condensación de Knoevenagel se llevó a cabo en un sistema de reacción tipo batch compuesto por placa calefactora con agitación magnética, baño de silicona, matraz Pyrex de dos bocas y refrigerante de reflujo, en atmósfera inerte.

Una mezcla equimolar de benzaldehído y el correspondiente éster malónico (cianoacetato de etilo, acetoacetato de etilo, malonato de dietilo) se mezcló hasta alcanzar la temperatura de reacción (393K), momento en el cual se añadió el catalizador, bajo agitación continua.

Para el seguimiento de las reacciones se tomaron muestras cada hora que fueron tratadas con acetona. A continuación el catalizador se separó por filtración con una jeringa provista de un filtro (Millipore, 0,45 μm HV). Las muestras se analizaron por cromatografía de gases en un cromatógrafo Agilent 6890N con detector de ionización de llama, provisto de una columna de 60 m de metil fenil silicona.

3.3.4. Síntesis de imidazoles N-alquilados

La reacción entre imidazol (5mmol) y acrilato de etilo (5mmol) se llevó a cabo a 333K en un reactor batch y en un baño de ultrasonidos. Antes de iniciar la reacción, los catalizadores se trataron durante 24h a 333K en un horno con objeto de eliminar por completo el agua absorbida en la superficie de la muestra. Alcanzada la temperatura de reacción, se añadió el catalizador y la reacción se mantuvo durante 180 minutos. El

seguimiento de las reacciones se realizó tomando muestras cada 15 min. Cada muestra se trató con acetona. A continuación el catalizador se separó por filtración con una jeringa provista de un filtro (Millipore, 0,45 μm HV). Las muestras se analizaron por cromatografía de gases en un cromatógrafo Agilent 6890N con detector de ionización de llama, provisto de una columna de 60 m de metil fenil silicona.

Las reacciones llevadas a cabo bajo activación ultrasónica se realizaron en un baño de ultrasonidos Selecta Ultrasound-H provisto de sistema de calefacción, a una frecuencia de 40kHz y una potencia de 550W.

3.3.5. Isomerización de Safrol

La evaluación de la actividad catalítica de los sólidos en la isomerización de safrol se llevó a cabo en un sistema de reacción tipo batch compuesto por placa calefactora con agitación magnética, baño de silicona, matraz de dos bocas y refrigerante de reflujo, en atmósfera inerte. El safrol (0.4 g) en 15 mL de dimetilformamida como disolvente, se calentó, hasta la temperatura de reacción (413, 433, 453K respectivamente). Alcanzada la temperatura, se añadió el correspondiente catalizador (0.25 g) y la reacción se mantuvo durante un tiempo total de 10 horas.

Las muestras tomadas cada hora, para el seguimiento de la reacción, fueron tratadas con diclorometano. A continuación el catalizador se separó por filtración con una jeringa provista de un filtro (Millipore, 0,45 μm HV). Las muestras se analizaron por cromatografía de gases en un cromatógrafo Agilent 6890N de ionización de llama, provisto de una columna de 60 m de metil fenil silicona.

3.3.6. Reciclabilidad de los catalizadores

La recuperación y reutilización de los catalizadores, tanto en la reacción de adición de Michael, como en la isomerización de safrol se realizó empleando la muestra APMS/AlMCM-41. Tras cada una de las reacciones, el catalizador se filtró y se lavó con diclorometano. Posteriormente se secó en estufa a 333K durante 24 horas y se reutilizó en sucesivos ciclos de reacción, hasta un máximo de 4 ciclos.

*Incorporación de aluminio y niobio en materiales
MCM-41 y su aplicación en reacciones de
Química Fina*

4. RESULTADOS

*Incorporación de aluminio y niobio en materiales
MCM-41 y su aplicación en reacciones de
Química Fina*

4.1. SONOCATÁLISIS EN MEDIO SECO: UN MÉTODO ECOEFICIENTE PARA LA PREPARACIÓN DE IMIDAZOLES N-ALQUILADOS

Artículo 1

Titulo: “Sonocatalysis in solvent-free conditions: An efficient eco-friendly methodology to prepare N-alkyl imidazoles using amino-grafted NbMCM-41”

Autores: Davinia Blasco-Jiménez, Antonio J. López-Peinado, Rosa M. Martín-Aranda, Maria Ziolk, Izabela Sobczak

Revista: Catalysis Today, **2009**, 142, 283–287

Sonocatalysis in solvent-free conditions: An efficient eco-friendly methodology to prepare N-alkyl imidazoles using amino-grafted NbMCM-41

RESUMEN

En este trabajo se investigó la síntesis y caracterización de nuevos materiales mesoporosos basados en la estructura de MCM-41, por el método de “grafting” o anclaje de 3-aminopropil-trimetoxisilano (APMS) en distintas matrices de composiciones variadas de silicato MCM-41 y de niobiosilicato NbMCM-41 con una relación Si/Nb=64. Los sólidos sintetizados fueron APMS/MCM-41 y APMS/NbMCM-41.

Las propiedades texturales de los materiales sintetizados se determinaron a partir de las isotermas de adsorción de nitrógeno, presentando un área superficial comprendida en el intervalo de 1049-58 m²g⁻¹ y un diámetro de poro entre 3,8-2,7 nm, respectivamente. Todas las isotermas de adsorción, a excepción de APMS/MCM-41 son de tipo IV, característica de un material mesoporoso, según la clasificación de la IUPAC. El área decrece significativamente tras la modificación con APMS. El material APMS/MCM-41 presenta una isoterma de tipo II, lo que sugiere que la introducción de los grupos amino provoca una pérdida de mesoporosidad. De hecho, el volumen de mesoporos decae de forma significativa al introducir los grupos amino.

La composición química de los sólidos investigados fue estudiada por análisis elemental; es importante mencionar que APMS/MCM-41 presentó una concentración de nitrógeno (4.40%) superior a la de APMS/NbMCM-41 (2.78%), lo que confirma que el proceso de anclaje es más eficaz cuando se emplea como soporte la matriz MCM-41 que cuando se usa NbMCM-41.

Los sólidos estudiados son estables térmicamente en el intervalo de temperaturas comprendido entre temperatura ambiente y 673 K. A esta temperatura se observa la pérdida del grupo APMS, lo que indica la pérdida de la estructura.

Las propiedades ácidas y básicas de los sólidos mesoporosos utilizados se analizaron mediante tres tipos de reacciones modelo ampliamente desarrolladas y

aplicadas en catalizadores sólidos: la descomposición de 2-propanol, la ciclación/deshidrogenación de acetnilacetona y la condensación de Knoevenagel. Las tres reacciones test demostraron que la introducción de APMS en la estructura de las sílices mesoporosas aumenta el carácter básico de los sólidos. Este efecto es más pronunciado cuando se emplea la matriz que contiene niobio. Por condensación de Knoevenagel también se concluye que la matriz más básica es APMS/NbMCM-41. Por ello, la conclusión más importante de este trabajo es que cuando existe niobio en las sílices mesoporosas, la basicidad Lewis de los grupos APMS anclados sobre la superficie aumenta, debido a que el soporte NbMCM-41 contiene electrones móviles en átomos de oxígeno que conectan con las especies niobio de la estructura. Este fenómeno explica el hecho de que el catalizador APMS/NbMCM-41 sea más activo a pesar de tener un menor contenido en grupos amino que el catalizador APMS/MCM-41, como se deduce por análisis termogravimétrico y por análisis elemental de nitrógeno.

Los sólidos objeto de estudio se probaron en la adición de Michael entre imidazol y acrilato de etilo. Para intensificar el proceso, se llevó a cabo la reacción bajo activación de ultrasonidos y se realizó un estudio comparativo llevando a cabo la reacción también bajo activación térmica convencional. En ambas condiciones de reacción, se comprobó que el catalizador más activo es APMS/NbMCM-41. En todos los casos, la conversión aumenta cuando se emplea activación por ultrasonidos, obteniéndose una selectividad del 100% en todos los casos. Asimismo, la estructura de los catalizadores se mostró estable durante todo el proceso de reacción no observándose fenómenos de dealuminación. Los resultados obtenidos ponen por lo tanto de manifiesto que la combinación de un catalizador de tipo NbMCM-41 con grupos amino anclados en su estructura, y los efectos de la sonocatálisis sobre la reacción, constituyen un excelente método, limpio y eficaz, para la preparación de imidazoles alquilados en la posición del nitrógeno. Además, el estudio comparativo entre ambas técnicas de activación química mostró que la activación por ultrasonidos es una alternativa efectiva, práctica y sencilla al calentamiento térmico convencional, presentándose como un proceso ambientalmente benigno en el que se minimiza la generación de residuos.

De este modo, el uso de materiales de tipo APMS/NbMCM-41 se puede generalizar para la preparación eficaz de fármacos antivirales de estructura imidazólica, lo que es una alternativa al uso de catalizadores en fase líquida empleados por la industria de forma tradicional, como es NaOH/EtOH.

*Incorporación de aluminio y niobio en materiales
MCM-41 y su aplicación en reacciones de
Química Fina*



Sonocatalysis in solvent-free conditions: An efficient eco-friendly methodology to prepare N-alkyl imidazoles using amino-grafted NbMCM-41

D. Blasco-Jiménez^{a,b,*}, A.J. López-Peinado^a, R.M. Martín-Aranda^a, M. Ziolek^b, I. Sobczak^b

^aDpto. Química Inorgánica y Química Técnica, Universidad Nacional de Educación a Distancia, c/Senda del Rey 9, 28040-Madrid, Spain

^bAdam Mickiewicz University, Faculty of Chemistry, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznan, Poland

ARTICLE INFO

Article history:

Available online 20 January 2009

Keywords:

3-Aminopropyl-trimethoxysilane (APMS)/
MCM-41 and NbMCM-41
Basicity
Knoevenagel condensation
Michael addition

ABSTRACT

3-Aminopropyl-trimethoxysilane (APMS) was loaded by grafting on MCM-41 matrices of various chemical compositions, silicate (MCM-41) and niobosilicate (NbMCM-41 with Si/Nb = 64). The materials were characterised by N₂ adsorption/desorption, XRD, TG and test reactions: 2-propanol decomposition, acetylacetone cyclisation and Knoevenagel condensation. The amino-grafted samples were basic and that based on NbMCM-41 exhibited much higher basicity than the APMS/MCM-41. The catalysts were studied in Michael addition between imidazole and ethyl acrylate for the production of N-alkyl imidazoles under sonic and non-sonic activation. The most important finding from this work is that the combination of amino-grafted NbMCM-41 with ultrasound conditions is a mild and effective method for the preparation of N-substituted imidazoles.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Traditionally, heterogeneous catalysis has been associated with the production of bulk chemicals and petrochemicals while fine and specialty chemicals are produced mainly via homogeneous catalysts. Nowadays, heterogeneous catalysts are also used in fine-chemicals industry which needs more environmental-friendly production technology. These tendencies are assisted by the ability of novel catalytic materials and modern techniques of creating and investigating specific active sites on catalysts surface and new catalytic processes that are environmental-friendly.

In the field of chemical production, important development has been taken in the synthesis of relatively large and complex molecules include carbon–carbon bond forming reaction such as Michael additions. Bases are usually employed in reactions of organic compounds to abstract the proton and generate reaction intermediates, which are important in many organic reactions for fine-chemical syntheses. Therefore, in this work an efficient route for the preparation of N-alkyl imidazoles using a new type of amino-grafted NbMCM-41-64 and MCM-41 as catalysts under ultrasound activation and solvent-free conditions was applied. The method provides a simple procedure for the Michael-type additions in short reaction times. In this green solvent-free procedure, the Michael addition between imidazole and ethyl

acrylate was studied for the production of N-alkyl imidazoles with very high efficiency when amino-grafted NbMCM-41-64 was employed under ultrasound (US) activation. The amino-grafted silicate catalysts exhibit the catalytic activity for the Knoevenagel condensation probe reaction [1,2].

Ultrasound is an alternative activation source that offers short reaction time, which is particularly convening for the pharmaceutical industry [3]. In general, the sonication presents beneficial effects on the chemical reactivity, such as to accelerate the reaction, to reduce the induction period and to enhance the catalyst efficiency [4].

2. Experimental

2.1. Synthesis of the catalysts

Mesoporous molecular sieves of MCM-41-type were synthesized by a classical hydrothermal method [5] and modified in the preparation of NbMCM-41-64 (Si/Nb = 64) [6].

Synthesis was carried out in the presence of cetyltrimethylammonium chloride (Aldrich) as surfactant from mixtures containing niobium and silica sources. The reactant mixture consisted of sodium silicate (27% SiO₂ in 14% NaOH—Aldrich) and the appropriate amount niobium (V) ammonium oxalate complex (CBMM-Brasil). The ratio of Si/Nb in the gel was assumed as 64.

The formed gel from these components was stirred for about 30 min. The pH was adjusted to 11, after which the distilled water was added. The gel was loaded into a stoppered PP bottle and heated without stirring at 373 K for 24 h. The mixture was then cooled down to room temperature and the pH level was adjusted to

* Corresponding author at: Dpto. Química Inorgánica y Química Técnica, Universidad Nacional de Educación a Distancia, c/Senda del Rey 9, 28040-Madrid, Spain. Tel.: +34 91 398 7350.

E-mail address: dblasco@bec.uned.es (D. Blasco-Jiménez).

11 with oxalic acid (for NbMCM-41) and H_2SO_4 (for silicate MCM-41) in order to control the structural arrangement of MCM-41 by shifting metallosilicate polymerisation equilibrium [6]. This reaction mixture was heated again at 373 K for 24 h to produce highly ordered samples. The resulting precipitated product was washed with distilled water, dried in the air at ambient temperature, and the template in the catalysts was removed by calcination at 823 K, 2 h in helium flow and 14 h in the air under static conditions.

The ammonium forms of mesoporous molecular sieves, $\text{NH}_4\text{MCM-41}$ and $\text{NH}_4\text{NbMCM-41}$ were obtained via cation exchange with NH_4^+ ions (from NH_4Cl solution). They were transformed to hydrogen forms by calcination at 673 K for 2 h.

The hydrogen forms, H-NbMCM-41 and H-MCM-41, were the supports for grafting of 3-aminopropyl-trimethoxysilane (APMS). The grafting procedure was carried out according to [7] and was as follows: 2.3 g of the support powders were refluxed in a dry toluene solution (200 mL) containing 10 mL of APMS at 373 K for 18 h. The catalysts were recovered by filtration followed by washing in dry toluene (200 mL), water (100 mL) and acetonitrile (20 mL). The powder was dried in an oven at 373 K and stored for the later use. The obtained catalysts are denoted as APMS/MCM-41 and APMS/NbMCM-41.

2.2. Catalysts characterization

The prepared materials were characterized using XRD, N_2 adsorption/desorption, and thermogravimetric and elemental analysis.

The XRD measurements were carried out with a Bruker AXS D8 Advance diffractometer with $\text{Cu K}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.154$ nm), with a step size of 0.02° and 0.05° in the small-angle and high-angle ranges, respectively.

The N_2 adsorption/desorption isotherms were obtained in a Micromeritics ASAP equipment, model 2010. The samples were pre-treated in situ under vacuum at 333 K for 24 h. The surface area was calculated by the BET method. The pore size distributions (PSD) and the mesopore volumes were determined from the adsorption/desorption isotherms using DFT.

The thermogravimetric analyses of the solids were carried out with a ATA Instruments thermogravimetric system, model SDT Q600 TG-DSC.

2.3. Catalytic tests

2.3.1. 2-Propanol decomposition

The 2-propanol conversion (dehydration and dehydrogenation) was performed, using a microcatalytic pulse reactor inserted between the sample inlet and the column of a CHROM-5 chromatograph. The catalyst bed (0.02 g with a size fraction of $0.5 < \varnothing < 1$ mm) was first activated at 673 K for 2 h under helium flow ($40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$). The 2-propanol (Aldrich) conversion was studied at 423, 473, 523, and 573 K using 2 μl pulses of alcohol under helium flow ($40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$). The reactant and reaction products: propene, 2-propanone (acetone) and diisopropyl ether were analysed using CHROM-5 gas chromatograph on line with microreactor. The reaction mixture was separated on 2 m column filled with Carbowax 400 (80–100 mesh) at 338 K in helium flow ($40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) and detected by TCD.

2.3.2. Acetylacetone cyclisation

The materials were tested in acetylacetone (AcAc) cyclisation as a probe reaction. A tubular, down-flow reactor was used in experiments that were carried out at atmospheric pressure, using nitrogen as a carrier gas. The catalyst bed (0.05 g) was first activated for 2 h at 673 K under nitrogen flow ($40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$).

Afterwards, a 0.5-cm^3 of acetylacetone (Fluka, GC grade) was being passed continuously over the catalyst at 623 K. The substrate was delivered with a pump system and vaporized before it was passed through the catalyst bed in the presence of a flow of nitrogen carrier gas ($40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$). Reaction products were collected downstream of the reactor in the cold trap and analysed by gas chromatography with a Chrom 5 chromatograph equipped with a 3-m packed column (Silicon SE (6 wt.%) on Chromosorb G).

2.3.3. Knoevenagel probe reaction

The experimental work was carried out in a Pyrex-glass batch reactor. The equimolar mixtures of the two reactants, benzaldehyde and the active methylenic compound (ethyl cyanoacetate, ethyl acetoacetate or diethyl malonate) without any solvent were pre-heated to the reaction temperature, 393 K, under continuous stirring. Then, depending on the active methylenic compound employed, ethyl acetoacetate, ethyl cyanoacetate or diethyl malonate, 1, 2 or 10 wt.% of solid catalyst was added respectively and the reaction time started. Samples were taken periodically, and the evolution of the reaction was followed by gas chromatography, using an Agilent Technologies 6890N chromatograph.

2.4. Reaction procedures in the synthesis of N-alkyl imidazoles

Prior to the reactions (both in thermal as well as in ultrasound mode) each solid was kept in the furnace 333 K for 24 h to ensure the elimination of water.

2.4.1. Thermal induced reactions

Mixture of imidazole (5 mmol) and ethyl acrylate (5 mmol) was heated in a batch reactor and in absence of any solvent at 333 K under vigorous stirring. Then, the catalyst was added and the reaction time started. The reaction mixture was analysed by gas chromatography, using an Agilent Technologies 6890N chromatograph.

2.4.2. Ultrasound induced reactions

Imidazole (5 mmol) and ethyl acrylate (5 mmol) were mixed in a flask without any solvent. The flask was suspended into the ultrasonic bath at 333 K. Then, the catalyst was added and the reaction time started. The reactions were performed in an ultrasonic bath (Selecta Ultrasound-H) with a heating system, 40 kHz of frequency and 550 W of power.

3. Results and discussion

3.1. Catalysts characterization

3.1.1. Texture

The MCM-41 and NbMCM-41 materials, before grafting, show well-defined XRD patterns in the small-angle region typical of hexagonal mesoporous MCM-41 materials [5] (Fig. 1). They exhibit a main peak at $2\theta \sim 2^\circ$ indexed as [1 0 0] assigned to hexagonal array of parallel mesoporous tubes. The additional peaks in the range of $2\theta = 3\text{--}8^\circ$ indicate the long-range hexagonal ordered pores.

The XRD patterns of MCM-41 samples modified by grafting with 3-aminopropyl-trimethoxysilane indicate only one well-distinguished peak at $2\theta \sim 2^\circ$. Moreover, the intensity of this [1 0 0] peak decreases after the modification with APMS. This can suggest a transformation from MCM-41 with the hexagonal structure into a lower-symmetry one [8] or a partial collapse and lower regularity of the arrangement of pores after grafting.

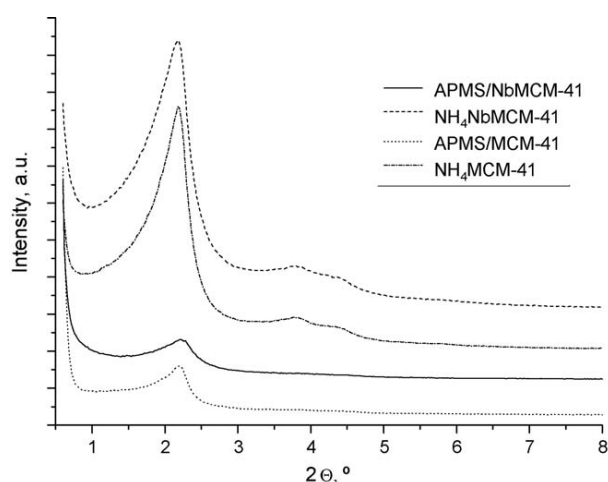


Fig. 1. XRD patterns of the MCM-41 catalysts in the small-angle range.

Table 1
The results of nitrogen adsorption.

Catalyst	BET surface area (m ² /g)	Average pore diameter (nm)	Mesopore volume (cm ³ /g)
H-MCM-41	604	2.8	0.41
APMS/MCM-41	58.4	2.7	0.11
H-Nb-MCM-41	1049	3.8	0.96
APMS/Nb-MCM-41	681	3.2	0.44

3.1.2. Nitrogen adsorption

The texture changing after grafting with APMS was confirmed by nitrogen adsorption isotherms. All of them, excluding that of APMS/MCM-41, are of type IV, characteristic for mesoporous materials according to the IUPAC classification [9]. However, the surface area significantly decreased after APMS modification from 604 to ~58 m²/g for H-MCM-41 and from 1049 to 681 m²/g for H-NbMCM-41 (Table 1). APMS/MCM-41 material exhibits the type II of isotherm, so the introduction of the amino groups leads to loss of mesoporosity. After APMS modification the mesopore volume decreases significantly.

3.1.3. Thermogravimetric analysis

Thermal stability of the samples was estimated by thermogravimetric (TG) analyses. TG curves of amino-grafted samples,

Table 3
The results of 2-propanol dehydration and dehydroxylation.

Catalyst	Temperature (K)	2-Propanol conversion (%)	Propene selectivity (%)	Diisopropyl ether selectivity (%)	Acetone selectivity (%)
H-MCM-41	423	0.2	100	0	0
H-MCM-41	473	3	89	10	0
H-MCM-41	523	24	97	3	0
H-MCM-41	573	66	100	0	0
APMS/MCM-41	423	0.1	100	0	0
APMS/MCM-41	473	0.2	100	0	0
APMS/MCM-41	523	0.2	87	0	13
APMS/MCM-41	573	0.3	92	0	8
H-NbMCM-41	423	0.1	100	0	0
H-NbMCM-41	473	4	26	74	0
H-NbMCM-41	523	33	97	3	0
H-NbMCM-41	573	67	99	0.5	0
APMS/NbMCM-41	423	0.1	57	0	43
APMS/NbMCM-41	473	1	63	9	28
APMS/NbMCM-41	523	10	99	0	1
APMS/NbMCM-41	573	27	99.5	0	0.5

Table 2
The results of elemental analysis.

Catalyst	% C	% H	% N
H-MCM-41	0.19	1.80	0.05
APMS/MCM-41	11.2	3.25	4.40
H-NbMCM-41	0.30	1.64	0.12
APMS/NbMCM-41	6.64	2.37	2.78

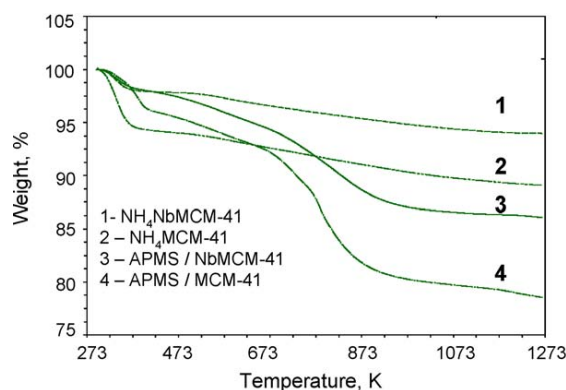


Fig. 2. TG curves of MCM-41 catalysts.

shown in Fig. 2, indicate two well distinguished weight losses, one at the temperature at about 373 K and the second above 673 K. The first is related to desorption of water, whereas the second is assigned to APMS removal. The pristine supports exhibit only one loss of weight from water desorption.

3.1.4. Elemental analysis

The increase of the percentage of nitrogen in the grafted materials (Table 2) shows that the grafting processes are successful. The amount of nitrogen in APMS/MCM-41 is about 1–6 times higher than the amount of nitrogen in APMS/NbMCM-41. This fact demonstrates that the anchoring process is more efficient if the support is MCM-41 than if the original support is NbMCM-41.

3.2. Catalytic tests

3.2.1. 2-Propanol decomposition

The modification of the acid/base properties of the mesoporous solids were investigated by controlling the selectivity to the

Table 4

The results of acetonylacetone reaction at 623 K.

Catalyst	AcAc conv. (%)	DMF-selectivity (%)	MCP-selectivity (%)	MCP/DMF
H-MCM-41	42	98	2	0.02
APMS/MCM-41	3	59	41	0.7
H-NbMCM-41	55	98	1	0.01
APMS/NbMCM-41	54	98	2	0.02

different products in the decomposition of isopropanol. The results are shown in Table 3.

In this reaction, acid sites are required to form propene by dehydration reaction, and diisopropyl ether by an intermolecular coupling reaction. The latter requires the presence of pairs, Lewis acid–base centers. On basic sites acetone is formed by oxidative dehydrogenation [10].

In the two cases of APMS modified mesoporous molecular sieves, the activity decreases in relation to that of pristine supports. However, the selectivity to acetone is observed only in the reaction carried out on the amino-grafted catalysts. It clearly evidences the basicity of the APMS modified materials. One can note that the selectivity to acetone decreases when temperature rises because 2-propanol conversion increases.

3.2.2. Acetonylacetone cyclisation/dehydration

The acid and base characteristics of the prepared materials were also evaluated using the probe reaction reported by Dessau [11], i.e. acetonylacetone cyclisation and dehydration. In this reaction, dimethylfuran (DMF) is produced on Brønsted acid centers, whereas Brønsted basic centers are involved in the formation of methylcyclopentenone (MCP). It has been established that the selectivities $MCP/DMF \gg 1$ characterize basic properties of the catalyst, whereas $MCP/DMF \ll 1$ indicates acidic character of the material. If this ratio is 1, then the acid–basic character of the catalyst can be concluded [12].

In this study, we observed that the activity of APMS/MCM-41 decreases significantly with regard to the pristine support (Table 4). It is not a case of the catalyst based on NbMCM-41 support. All the materials studied indicate the domination of Brønsted acidity over Brønsted basicity as concluded from MCP/DMF ratio below 1. It is worthy to stress that acetone is formed from 2-propanol on Lewis basic centers whereas methylcyclopentenone formation from AcAc requires Brønsted basic centers.

3.2.3. Knoevenagel probe reaction

Corma et al. [13] proposed the condensation of benzaldehyde with active methylenic compounds of different pKa values to

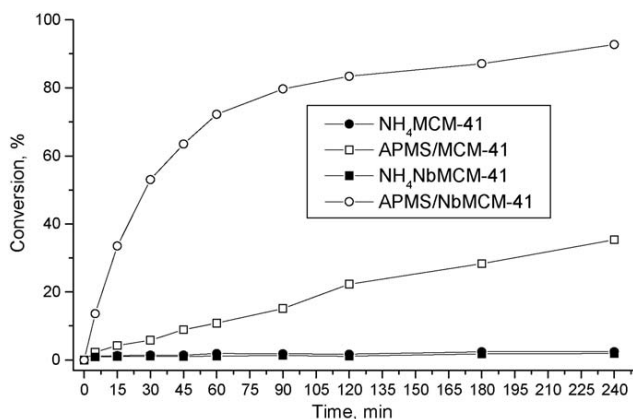


Fig. 3. Condensation of benzaldehyde and ethyl cyanoacetate at 393 K using MCM-41 and NbMCM-41 catalysts (before and after APMS modification).

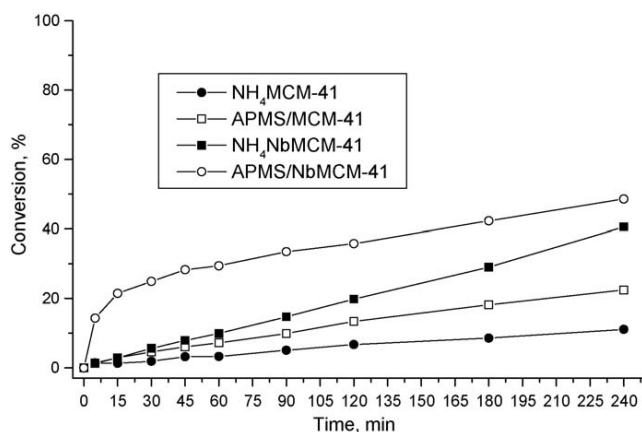


Fig. 4. Condensation of benzaldehyde and ethyl acetoacetate at 393 K using MCM-41 and NbMCM-41 catalysts (before and after APMS modification).

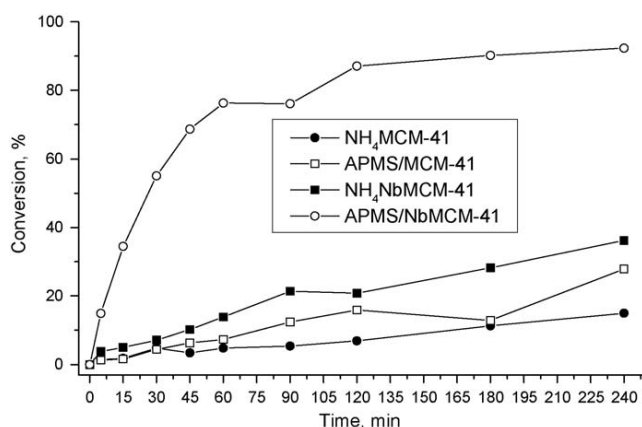


Fig. 5. Condensation of benzaldehyde and diethyl malonate at 393 K using MCM-41 and NbMCM-41 catalysts (before and after APMS modification).

measure the total amount of basic sites and the basic strength distribution in base solid catalysts.

Previous probe reactions required the activation of the catalyst at 673 K. Such a treatment could partially decompose grafted 3-aminopropyl-trimethoxysilane. That is why Knoevenagel probe reactions were also chosen to test the basicity of the prepared catalysts under mild conditions.

Figs. 3–5 summarise the results of Knoevenagel probe reactions. In the reaction between benzaldehyde and ethyl cyanoacetate, the pristine supports show very low conversion, whereas the modified catalysts exhibit much higher activity. During the whole reaction time APMS/NbMCM-41 catalyst shows the best conversion reaching 93% after 240 min, whereas the conversion obtained using APMS/MCM-41 is 35%. In all the cases the selectivity to Knoevenagel product is 100%.

In the reaction between benzaldehyde and ethyl acetoacetate, NH_4 -MCM-41 and APMS/MCM-41 show lower conversion than the NbMCM-41 based catalysts (Fig. 4). In both types of catalysts, silicate and niobosilicate, the amino-grafted materials show higher conversion than the pure supports. For this reaction also APMS/NbMCM-41 exhibits the highest activity during the whole reaction time, like in the previous described one. The final conversion after 240 min is 39%, whereas the conversion obtained on NH_4 -NbMCM-41, NH_4 -MCM-41 and APMS/MCM-41 is 35%, 11% and 23%, respectively. In all the cases the selectivity to Knoevenagel product is 100%.

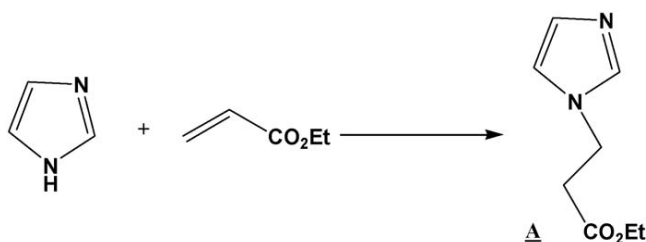


Fig. 6. Scheme of the condensation of imidazole and ethyl acrylate.

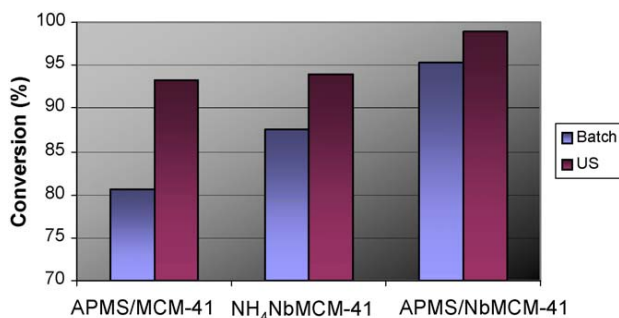


Fig. 7. Condensation of imidazole and ethyl acrylate after 180 min of the reaction in a batch reactor and in an ultrasonic reactor at 333 K.

In the reaction between benzaldehyde and diethyl malonate (Fig. 5), the APMS/NbMCM-41 solid shows the best conversion, and after 240 min the conversion is 92% whereas the conversion obtained using NH₄-NbMCM-41, NH₄-MCM-41 and APMS/MCM-41, is much lower: 36%, 15% and 28%, respectively. In this process also the amino-grafted catalysts show higher conversion than the pristine supports. The selectivity to Knoevenagel product is higher when the reaction is catalyzed by the amino-grafted solids. The highest and more stable selectivity (in the range of 90–95%) is obtained by using APMS/NbMCM-41. The supports exhibit non-stable selectivity in the range of 15–45%. The reaction catalyzed by APMS/MCM-41 provides a rather stable selectivity in the range of 60–70 during the first 120 min but it decreases in the last 2 h. This phenomenon could be explained by the auto-condensation of the products.

The three test reactions demonstrate that the introduction of APMS into the studied mesoporous structures increases the basic character of the solids. This effect is more pronounced when niobium containing support is applied. All the Knoevenagel probe reactions lead to the same conclusion: the most basic catalyst is APMS/NbMCM-41. Niobosilicate mesoporous materials enhances Lewis basicity of APMS grafted on its surface because NbMCM-41 support contains mobile electrons located on oxygen connected with framework niobium species, as was proved elsewhere [14,15]. This fact can explain the high activity obtained by using the solid APMS/NbMCM-41 as catalyst, even though its content of amine 41 is lower than in APMS/MCM-41 as thermogravimetric and elemental analysis showed.

3.3. Synthesis of *N*-alkyl imidazoles

In the present work the condensation of imidazole and ethyl acrylate has been carried out under mild experimental conditions

and in the absence of any solvent, using temperature or the ultrasound activation to accelerate the process. Under our experimental conditions, we have found that *N*-substituted derivative A (Fig. 6) is selectively obtained when ethyl acrylate is added to imidazole.

Fig. 7 shows the conversion at 180 min in a batch reactor and in an ultrasonic reactor at 333 K. The more active catalyst is APMS/NbMCM-41 in both conditions: ultrasound activated reaction and batch reaction. The conversion rises when the reaction is done by ultrasound activation by using the three chosen catalysts (NH₄-NbMCM-41, APMS/NbMCM-41 and APMS/MCM-41). The selectivity was 100% in all the cases.

4. Conclusions

The basicity of the 3-aminopropyl-trimethoxysilane grafted MCM-41 and NbMCM-41 is clearly evidenced by the results of test reactions carried out within this work, especially Knoevenagel condensation processes. The chemical composition of the mesoporous supports influence the basicity of the amino-grafted catalysts giving rise to the higher basicity of the sample based on NbMCM-41 matrix. This catalyst exhibits basicity during the Michael addition under sonic and non-sonic activation. The obtained results demonstrate that the combination of this type of amino-grafted NbMCM-41 with ultrasound conditions is a mild and effective method for the preparation of *N*-substituted imidazoles. This method thus offers a practical alternative to conventional heating catalysis and the process itself is environmental-friendly with minimal waste.

Amino-grafted NbMCM-41 can successfully be employed to obtain imidazoles with antiviral activities. These solid catalysts can compete with the traditionally used NaOH/EtOH.

Acknowledgements

D.B.J. thanks Socrates Program of EU for the possibility to stay at A. Mickiewicz University (Poznan) and the Universidad Nacional de Educación a Distancia (UNED) for providing her with the Ph.D. fellowship.

References

- [1] D.D. Das, A. Sayari, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 170 (2007) 1197.
- [2] A. Corma, R.M. Martín-Aranda, V. Fornés, J. Primo, H. García, *Appl. Catal.* 59 (1990) 237.
- [3] V. Calvino-Casilda, R.M. Martín-Aranda, X.F. Zhang, K.L. Yeung, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 158B (2005) 1985.
- [4] D.J. Flannigan, K.S. Suslick, *Nature* 434 (2005) 52.
- [5] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, D.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834.
- [6] M. Ziolek, I. Nowak, *Zeolites* 18 (1997) 356.
- [7] X. Zhang, E. Sau Man Lai, R. Martín-Aranda, K.L. Yeung, *Appl. Catal. A: Gen.* 261 (2004) 109.
- [8] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, J. Kim, Y. Han, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* 11 (1999) 2688.
- [9] K.S.W. Sing, D.H. Everet, R.A.W. Haul, L. Moskou, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603.
- [10] J. Jiménez-Jiménez, M. Rubio-Alonso, D. Eliche-Quesada, E. Rodríguez Castellón, A. Jiménez-López, *J. Phys. Chem. Solids* 67 (2006) 1007.
- [11] R.M. Dessau, *Zeolites* 10 (1990) 205.
- [12] J.J. Alcaraz, B.J. Arena, R.D. Gillespie, J.S. Holmgren, *Catal. Today* 43 (1998) 89.
- [13] A. Corma, V. Fornés, R.M. Martín-Aranda, F. Rey, *J. Catal.* 134 (1992) 58.
- [14] M. Ziolek, I. Sobczak, I. Nowak, P. Decyk, A. Lewandowska, J. Kujawa, *Micropor. Mesopor. Mater.* 35–36 (2000) 195.
- [15] M. Ziolek, I. Sobczak, A. Lewandowska, I. Nowak, P. Decyk, M. Renn, B. Jankowska, *Catal. Today* 70 (2001) 169.

4.2. METALOSILICATOS MCM-41 MODIFICADOS CON GRUPOS AMINO COMO MATERIALES BÁSICOS EN PROCESOS DE QUÍMICA VERDE

Artículo 2

Título: “Amino-grafted metallosilicate MCM-41 materials as basic catalysts for eco-friendly processes”

Autores: Davinia Blasco-Jiménez, Izabela Sobczak, Maria Ziolek, Antonio J. López-Peinado, Rosa M. Martín-Aranda

Revista: Catalysis Today, **2010**, 152, 119-125

Amino-grafted metallosilicate MCM-41 materials as basic catalysts for eco-friendly processes

RESUMEN

Este trabajo continúa la senda iniciada por el anterior, y se sintetizan y caracterizan por completo tres series de sílices mesoporosas de estructura MCM-41, de distintas composiciones químicas; aluminosilicato (AlMCM-41; Si/Al=64) y niobosilicato (NbMCM-41; Si/Al=64), que han sido modificadas mediante el anclaje de tres variedades distintas de funcionalidades amino:

- 3-aminopropil-trimetoxisilano (APMS)
- [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoxisilano (2APMS)
- 3-[2-(2-aminoetilamino)etilamino]propil-trimetoxisilano (3APMS)

Los catalizadores así obtenidos son nombrados siguiendo la siguiente nomenclatura:

APMS/TMCM-41, 2APMS/TMCM-41 y 3APMS/TMCM-41, siendo T: Si, Al, Nb.

En este caso se presenta un modelo de anclaje de los grupos amino a la estructura del metalosilicato. La novedad más importante de este trabajo, en comparación con los publicados hasta la fecha es el uso de metalosilicatos mesoporosos de diferentes composiciones y, por consiguiente, con diferentes propiedades ácido-base, como soporte de tres aminopropilalcoxisilanos (APMS, 2APMS y 3APMS). La diferencia entre estas tres aminas reside en el número de átomos de nitrógeno y en la longitud de la cadena alquílica.

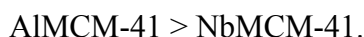
Los estudios FTIR realizados confirman que los grupos aminoetilmetoxisilano (APMS) se unen a los soportes metalosilicato mediante interacciones de especies metoxi con los hidroxilos de la superficie, dejando accesibles a los reactivos los grupos amino. Además, se comprueba que existen puentes de hidrógeno con los grupos

hidroxilo superficiales en el caso de 2APMS y de 3APMS, anclados sobre las muestras MCM-41, lo que justifica la disminución de la fuerza básica de dichos grupos amino.

Mediante estudios termogravimétricos se confirma que la estabilidad térmica de las aminas no depende de la composición química del soporte TMCM-41. Sin embargo, las medidas de basicidad determinadas por las reacciones test de descomposición de 2-propanol y condensación de Knoevenagel, sí indican que la basicidad se ve afectada por la naturaleza del soporte, encontrándose que el soporte con aluminio, AIMCM-41 presenta mayor actividad y, por tanto, mayor basicidad.

Los resultados obtenidos en este trabajo muestran que un aumento de la acidez del soporte, mejora su eficiencia catalítica en la reacción de Knoevenagel, ya que la acidez depende de la naturaleza del metal T (Al o Nb). Esta acidez de las muestras AIMCM-41 y NbMCM-41 aumenta la velocidad de formación de la sal de iminio, ya que los centros ácidos participan en la abstracción del OH⁻ del compuesto intermediario de reacción entre el benzaldehído y el éster malónico.

Además, la selectividad de la condensación de Knoevenagel depende, en gran medida, de la naturaleza del soporte. Así, para una misma amina se observa que el orden de selectividad es:



Por último, el orden de actividad observado en la condensación de Knoevenagel es:



que es concordante con el orden obtenido en la descomposición de 2-propanol.

También se ha investigado el efecto de la naturaleza de la amina anclada a cada soporte, observándose el siguiente orden de actividad en la condensación de Knoevenagel:



Esta tendencia es opuesta a la estimada mediante la descomposición de 2-propanol. La diferencia de ambos resultados puede justificarse por ser más difícil la accesibilidad de los reactivos voluminosos que están implicados en la condensación de Knoevenagel a los grupos amino =NH en las aminas 2APMS y 3APMS de las distintas muestras preparadas, así como por la disminución de basicidad de los grupos NH₂.

*Incorporación de aluminio y niobio en materiales
MCM-41 y su aplicación en reacciones de
Química Fina*



Amino-grafted metallosilicate MCM-41 materials as basic catalysts for eco-friendly processes

Davinia Blasco-Jiménez^{a,b}, Izabela Sobczak^b, Maria Ziolek^{b,*}, Antonio J. López-Peinado^a, Rosa M. Martín-Aranda^{a,**}

^a Dpto. Química Inorgánica y Química Técnica, Universidad Nacional de Educación a Distancia, c/Senda del Rey, 9, 28040 Madrid, Spain

^b Adam Mickiewicz University, Faculty of Chemistry, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznan, Poland

ARTICLE INFO

Keywords:

AIMCM-41
NbMCM-41
Aminopropyl-trimethoxysilanes
Thermal stability
Knoevenagel reactions

ABSTRACT

The compounds 3-aminopropyl-trimethoxysilane (APMS), [3-(2-aminoethylamino)propyl]trimethoxysilane (2APMS) and 3-[2-(2-aminoethylamino)ethylamino]propyl-trimethoxysilane (3APMS) were loaded by grafting on MCM-41 matrices of various chemical compositions, aluminosilicate (AIMCM-41; Si/Al = 64) and niobosilicate (NbMCM-41; Si/Nb = 64). The materials prepared were characterized using XRD, N₂ adsorption/desorption, thermogravimetric analysis, FTIR spectroscopy and elemental analysis. Thermal stability of APMS was found not to depend on the chemical composition of the support. The higher stability of 2APMS and 3APMS was related to the hydrogen bonding between amine groups and surface hydroxyls. The models of amine grafted in MCM-41 materials were proposed. Basic activity in 2-propanol dehydrogenation and Knoevenagel reactions was found strongly dependent on the nature of the support and changed in the following order: APMS/AIMCM-41 > APMS/NbMCM-41. The acidity of the support is considered for the explanation of the activity sequence.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The end of the 20th century has brought increasing interest in the use of silica materials modified with aminopropyl and/or other organic moieties as catalysts [e.g. 1–4] mainly in base-catalysed reactions. An important drawback of these materials is the lack of uniform and well ordered mesoporosity, which is of significance in catalysis. Discovery of the M41S family of mesoporous materials [5] has stimulated research in the area of surfactant-templated, periodic mesoporous hosts. Much progress has been made in the last few years in the development of organo-modified mesoporous molecular sieves [6–10]. Several reviews have been devoted to this important type of materials [e.g. 11–15].

Development of clean processes for production of fine chemicals requires the use of recyclable solid catalysts. Besides acid catalysts, solid base catalysts need to be explored. The design of base catalyst featuring large mesoporous surfaces allows performing base-catalysed reactions in the fields of production of perfumes, pharmaceuticals and agro-chemicals.

Post-synthesis grafting of organotrialkoxysilane [6,8,13,16,17] has been effectively used to incorporate active organic functional groups onto the mesoporous silicas surface. Such prepared catalysts show high activity for base-catalysed reactions because of their high surface area and large pore channels. Moreover, their activity is expected to vary by controlling the amine content, its nature and strength (primary, secondary, or tertiary amine).

The primary amino groups bound on mesoporous silicas, the materials MCM-41, SBA-15, have been previously reported efficient catalysts for the Knoevenagel condensation reaction under mild conditions [6,8]. The mechanism of their catalytic activity has also been discussed. The reaction of benzaldehyde and ethylcyanoacetate (ECA) in the presence of primary amine may proceed very fast via the formation of imine in which the benzaldehyde molecule first reacts with the –NH₂ group present on the catalyst surface to form an intermediate imine (C=N double bond) compound. Next, the acidic methylene group of ECA attacks the C=N double bond of imine and forms the condensation product leaving behind the –NH₂ group. However, in the same reaction in the presence of secondary or tertiary amines, the more common aldol type mechanism prevails. Thus, the higher activity of primary amine vs. secondary or tertiary one has been attributed to the faster reaction through imine formation [e.g. 8].

The idea of our work was to get a better insight into the role of chemical composition of metallosilicate mesoporous ordered supports on the catalytic activity of amino-grafted

* Corresponding author. Tel.: +48 61 829 1243; fax: +48 61 829 1505.

** Corresponding author. Tel.: +34 91 398 7350.

E-mail addresses: ziolek@amu.edu.pl (M. Ziolek), rmartin@ccia.uned.es (R.M. Martín-Aranda).

materials. In our previous work [18] the focus was on silicate and niobosilicate MCM-41 grafted with one amine (3-aminopropyl-trimethoxysilane – APMS). One of the aims of this study was to determine the influence of the nature of the amine (3-aminopropyl-trimethoxysilane – APMS, [3-(2-aminoethylamino)propyl]trimethoxysilane – 2APMS and 3-[2-(2-aminoethylamino)ethylamino]propyl-trimethoxysilane – 3APMS) linked to MCM-41 mesoporous molecular sieves containing various T atoms (Al and Nb) on the properties and catalytic activity of the catalysts obtained. The thermal stability of the amines grafted on aluminosilicate and niobosilicate MCM-41 supports and their activity in the base-catalysed reactions (tested in Knoevenagel condensation) have been analysed. Moreover, the role of the type of metal (Nb or Al) in MCM-41 support has been considered.

2. Experimental

2.1. Synthesis of the catalysts

Mesoporous molecular sieves of MCM-41 type were synthesized by the classical hydrothermal method [5] and modified in the preparation of AlMCM-41 and NbMCM-41-64 [19].

2.2. Grafting

The ammonium forms of mesoporous molecular sieves, $\text{NH}_4\text{AlMCM-41}$ and $\text{NH}_4\text{NbMCM-41}$ were obtained via cation exchange with NH_4^+ ions (from NH_4Cl solution). They were transformed to hydrogen forms by calcination at 673 K for 2 h.

The hydrogen forms, HAlMCM-41 and HNbMCM-41, were the supports for grafting of 3-aminopropyl-trimethoxysilane (APMS), [3-(2-aminoethylamino)propyl]trimethoxysilane (2APMS) and 3-[2-(2-aminoethylamino)ethylamino]propyl-trimethoxysilane (3APMS) (Aldrich). The grafting procedure was carried out according to [20] and was as follows: 2.3 g of the support powders were refluxed in a dry toluene solution (200 mL) containing 10 mL of APMS at 373 K for 18 h. The catalysts were recovered by filtration followed by washing in dry toluene (200 mL), water (100 mL) and acetonitrile (20 mL). The powder was dried in an oven at 373 K and stored for the later use. The catalysts obtained were labelled as APMS/TMCM-41, 2APMS/TMCM-41, 3APMS/TMCM-41.

2.3. Catalysts characterization

The materials prepared were characterized using XRD, N_2 adsorption/desorption, thermogravimetric analysis, FTIR spectroscopy and elemental analysis.

XRD measurements were carried out with a Bruker AXS D8 Advance diffractometer with $\text{Cu K}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$), with a step size of 0.02° and 0.05° in the small-angle and high-angle ranges, respectively.

The N_2 adsorption/desorption isotherms were obtained in a Micromeritics ASAP equipment, model 2010. The samples were pre-treated in situ under vacuum at 333 K for 24 h. The surface area was calculated by the BET method. The pore size distributions (PSD) and the mesopore volumes were determined from the adsorption/desorption isotherms using DFT.

The thermogravimetric analyses of the solids were carried out with ATA Instruments thermogravimetric system, model SDT Q600 TG–DSC.

The elemental analyses of the solids were carried out with Elemental Analyser Vario EL III.

Infrared spectra were recorded with the Vector 22 (Bruker) spectrometer (resolution 4 cm^{-1} , number of scans = 64). The

pressed wafers of the materials ($\sim 5 \text{ mg cm}^{-1}$) were placed in the vacuum cell and evacuated in the range RT–673 K for 1 h.

2.4. Catalytic tests

2.4.1. 2-Propanol decomposition

The 2-propanol conversion (dehydration and dehydrogenation) was performed, using a microcatalytic pulse reactor inserted between the sample inlet and the column of a CHROM-5 chromatograph. The catalyst bed (0.02 g with a size fraction of $0.5 < \phi < 1 \text{ mm}$) was first activated at 673 K for 2 h under helium flow ($40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$). The 2-propanol (Aldrich) conversion was studied at 423, 473, 523, 573 K using $2 \mu\text{l}$ pulses of alcohol under helium flow ($40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$). The reactant and reaction products: propene, 2-propanone (acetone) and diisopropyl ether were analysed using CHROM-5 gas chromatograph on line with microreactor. The reaction mixture was separated on 2 m column filled with Carbowax 400 (80–100 mesh) at 338 K in helium flow ($40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) and detected by TCD.

2.4.2. Knoevenagel probe reaction

The experimental work was carried out in a Pyrex-glass batch reactor. The equimolar mixtures of the two reactants, benzaldehyde and the active methylenic compound (ethylcyanoacetate, or diethyl malonate) without any solvent were pre-heated to the reaction temperature, 393 K, under continuous stirring. Then, depending on the active methylenic compound employed, ethylcyanoacetate or diethyl malonate, 1, 2 or 10 wt% of solid catalyst was added respectively and the reaction started. Samples were taken periodically, and the evolution of the reaction was followed by gas chromatography, using an Agilent Technologies 6890N chromatograph.

The influence of external and internal diffusion on the total rate of the reaction was determined by changing the stirring rate in the range 1000–3500 rpm and by the use of different particle sizes (0.074, 0.140, 0.250 mm diameter), respectively.

The catalysts were recycled by washing them in acetone, subsequently dried in an oven at 373 K overnight.

3. Results

3.1. Texture/structure

XRD patterns of niobosilicate MCM-41 shown in Fig. 1A indicate that grafting of APMS on this material leads to the disordering of the hexagonal arrangement of mesopores in the long range (deduced from the drop in intensity of the XRD peaks at $2\theta = 3\text{--}5^\circ$). It is seen even after normalisation of (1 0 0) peak to the same intensity value (Fig. 1B). Interestingly, the disordering is less pronounced in amino-grafted AlMCM-41 (Fig. 1C) which preserves the ordering of mesopores after APMS immobilization. It is important to stress that the amount of nitrogen in the APMS-grafted materials (Table 1) differs depending on the chemical composition of the support (APMS/NbMCM-41 > APMS/AlMCM-41). The grafting of 2APMS and 3APMS on aluminosilicate support giving rise to a

Table 1
Texture parameters of the catalysts and the amount of nitrogen in the amino-grafted MCM-41 materials.

Catalyst	Surface area BET (m^2/g)	Average pore diameter (nm)	Mesopore volume (cm^3/g)	N loading (mmol/g)
AlMCM-41	909	3.9	0.76	0.2
APMS/AlMCM-41	637	3.3	0.37	1.8
3APMS/AlMCM-41	277	2.9	0.19	4.5
NbMCM-41	1049	3.8	0.96	0.1
APMS/NbMCM-41	707	3.2	0.44	2.0
2APMS/NbMCM-41	279	2.9	0.14	2.1

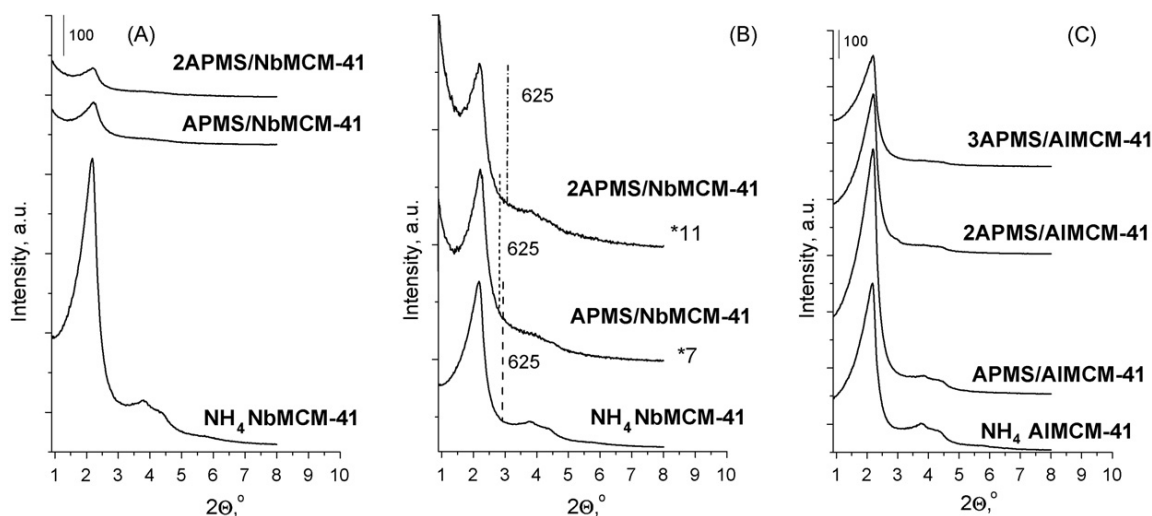


Fig. 1. XRD patterns of MCM-41 catalysts in the small-angle range; (A) and (C) original XRD patterns, (B) after normalisation of (100) peak to the same intensity value.

higher amount of nitrogen only slightly decreases the intensity of XRD reflexes indicating that even these amines do not change significantly the ordering of the material.

The textural parameters calculated from N_2 adsorption/desorption isotherms are shown in Table 1. They indicate a decrease in the surface area of amino-grafted AIMCM-41 (about 30% decrease) and NbMCM-41 (ca. 33% drop). The mesopore volume also decreases in the amino-grafted metallosilicate materials. The decrease in the mesopore volume after grafting of amines when compared with the pristine support suggests the collapse of some mesopores or blockage effect.

3.2. Thermal stability of aminoalkoxysilanes in mesoporous matrices

The thermal stability of all APMS in MCM-41 type supports was estimated on the basis of infrared spectroscopy (FTIR) measurements after evacuation of the material at various temperatures and the thermogravimetric measurements. The stability of amine is deduced from the temperature at which the drop in the band intensity of the N–H vibration in the NH_2 group takes place (the band at 1596 cm^{-1}) [21]. As follows from Table 2, irrespective of the nature of the support, the first intensity drop of the FTIR (NH_2) band, in the APMS-grafted materials, occurs at the same temperature, i.e. 473 K. It should be added that this FTIR band loses ca. 61–63% of the initial intensity after evacuation at 573 K, also irrespective of the nature of the support. Moreover, evacuation at 673 K causes almost total disappearance of the $-NH_2$ IR band for all the samples described in Table 2. However, it does not mean that amine has undergone total decomposition and has been removed after such treatment, because the chemical analysis of these samples indicates the presence of ca. 20% of the initial amount of nitrogen.

Table 2
Stability of aminoalkoxysilanes – FTIR study.

Catalysts	Start of amine decomposition from IR, temp. (K)	Disappearance of amine IR band, temp. (K)
APMS/AIMCM-41	473	673
2APMS/AIMCM-41	573	673
3APMS/AIMCM-41	573	673
APMS/NbMCM-41	473	673

The results in Table 2 also show that 2APMS and 3APMS decompose at higher temperatures than APMS. The temperature of the first intensity drop ($-NH_2$) IR band) for both, 2APMS and 3APMS is 573 K.

The thermogravimetric analyses (TGA), exemplary shown in Fig. 2 for AIMCM-41 based materials, confirmed the results of FTIR spectroscopy. The TG curves for silicate and niobosilicate MCM-41 have been compared in our earlier paper [18]. It has been evidenced that the pristine niobosilicate NbMCM-41 exhibits one drop of weight at ca. 373 K caused by desorption of water adsorbed. APMS-grafted sample shows additional weight loss that ends at ca. 900 K, irrespectively of the chemical composition of the matrix. The same is true for APMS/AIMCM-41 (Fig. 2). TG curve of 3APMS/AIMCM-41 has a shape similar to that obtained for APMS immobilized material, but the temperature of total decomposition of the amine is higher. Moreover, the DTG curve reveals three maxima indicating three steps of 3APMS decomposition.

3.3. Surface characterization

FTIR spectra were measured for identification of functional groups in the amino-modified materials evacuated at room temperature (Fig. 3). The band at 1596 cm^{-1} assigned to the NH_2 vibration dominates in the spectra of amino-grafted materials suggesting that methoxy species are involved in APMS grafting on the surface of the supports. Interestingly, the presence of methoxy species is observed in the IR spectra of 2APMS and 3APMS/AIMCM-41 (1455 cm^{-1}) [22,23] indicating that not all methoxy species are involved in the chemical interactions with surface hydroxyls leading to amino-grafting. On the contrary, in grafting of APMS most methoxy species take part in the chemical bonding with the surface. It should be emphasised that in 2APMS- and 3APMS-grafted AIMCM-41, the hydrogen bonded species were observed in hydroxyl region of IR spectra. Hydrogen bonding between amine groups of 3-aminopropyl(trimethoxysilane) and surface hydroxyls had been already suggested by Das and Sayari [8]. Our results confirmed this suggestion.

3.4. 2-Propanol decomposition

The reaction of 2-propanol decomposition has been used as a test for basic–acidic properties of the samples [24,25]. It allows estimation of the nature of acidic and basic centres and the strength

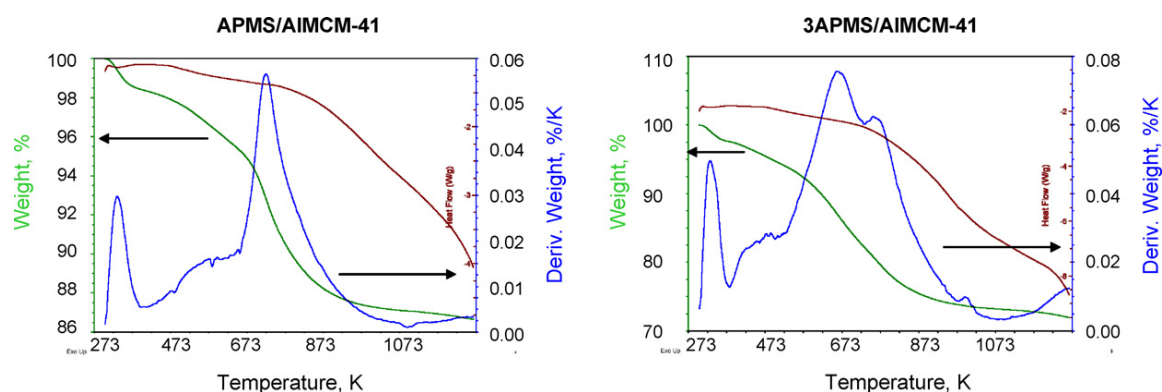


Fig. 2. DTG curves of APMS/AIMCM-41 and 3APMS/AIMCM-41 catalysts.

Table 3

The results of 2-propanol decomposition.

Catalysts	2-PrOH conv. (%)	Temp. (K)	Acetone selectivity (%)	Ref.
APMS/MCM-41	0.3	573	8	[18]
APMS/AIMCM-41	0.3	423	35	This work
2APMS/AIMCM-41	0.3	423	43	This work
3APMS/AIMCM-41	0.3	423	51	This work
APMS/NbMCM-41	0.3	423	15	[18]
2APMS/NbMCM-41	0.3	423	16	This work

of the basic centres from the products formed. Both, Brønsted and Lewis, acid sites activate the reaction towards propene formation, whereas basic centres are active in dehydrogenation to acetone. The formation of diisopropyl ether indicates the presence of Lewis acid–base pairs. The acidic route is much faster than the basic one. However, the selectivity to acetone for the same 2-propanol conversion can give a general insight into basicity (strong Lewis basic sites) of the materials. The results collected in Table 3 include those published earlier for silicate MCM-41 based materials. They indicate the following sequence of basicity of APMS-grafted MCM-41 materials:

APMS/AIMCM-41 > APMS/NbMCM-41 > APMS/MCM-41

This order indicates a significant influence of the nature of the support on the basicity.

Considering the influence of the nature of the amine grafted on the same support (AIMCM-41) one can find the following order of basic activity (deduced from acetone selectivity):

3APMS/AIMCM-41 > 2APMS/AIMCM-41 > APMS/AIMCM-41

It is important to add that the pristine supports revealed acidic properties changed as follows:

HAIMCM-41 > HNbMCM-41 > HMCM-41

3.5. Knoevenagel reactions

Liquid phase Knoevenagel test reactions for Lewis basicity of various strengths were applied for characterization of the materials prepared [26–30]. The test reactions met the green chemistry requirement, it means were performed without any solvent. The condensation of benzaldehyde and ethylcyanoacetate and diethyl malonate was carried out on the supports and amino-grafted materials. In the first reaction activated by medium basic sites ($pK_a = 9$) the only reaction product was Knoevenagel one, whereas in the reaction with diethyl malonate requiring stronger basic centres ($pK_a = 13.3$) also side-reaction products were formed.

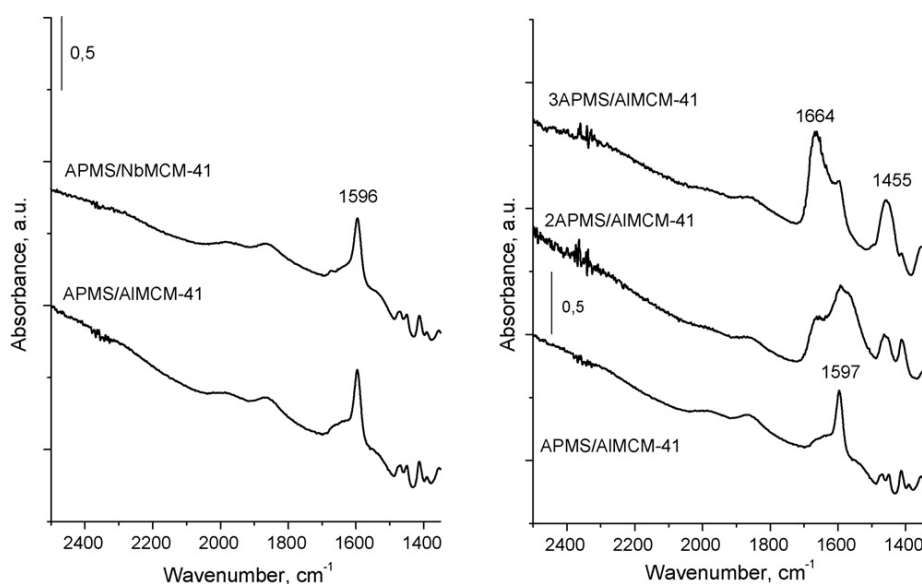


Fig. 3. FTIR spectra of the catalyst after evacuation at RT.

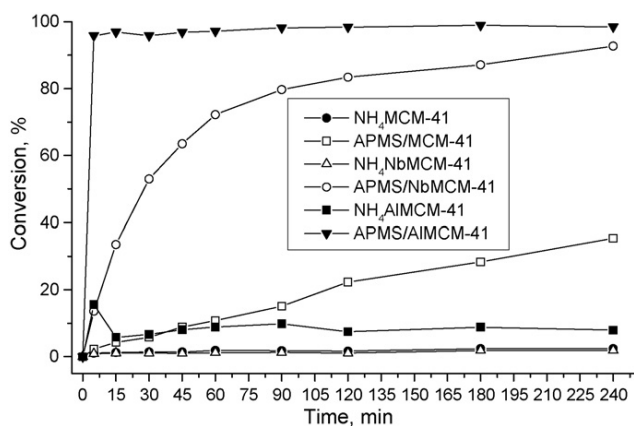


Fig. 4. Condensation of benzaldehyde and ethylcyanoacetate at 393 K using MCM-41, AIMCM-41 and NbMCM-41 catalysts (before and after APMS modification).

In liquid phase-solid catalysed reactions special care should be taken to avoid the reaction to be controlled by diffusion of the reactants. To check this, the reactions were carried out at 393 K, on stirring the solution at 1000–3500 rpm. The conversion remained practically the same, which indicated that, under our experimental conditions, the reaction was not controlled by external diffusion. The reactions were repeated under the same conditions for the catalysts with particle size from three different ranges (0.074, 0.140, 0.250 mm in diameter), at 1500 rpm. The same conversions were obtained in all cases, irrespective of the catalysts particle size. Therefore, we can assume that if a catalyst with a particle size in the range studied is used, the results will not be affected by the so-called internal diffusion. Since both external and internal diffusion did not occur, further studies were performed during the reaction.

The reaction curves for APMS-grafted MCM-41 materials are presented in Figs. 4 and 5. It is clearly evidenced that amino-grafting significantly increases benzaldehyde conversion for both Knoevenagel reactions. The order of activity is as follows:

APMS/AIMCM-41 > APMS/NbMCM-41 \gg APMS/MCM-41

and is in line with the activity sequence observed for 2-propanol decomposition. For the condensation of benzaldehyde with diethyl

malonate the selectivity to Knoevenagel product changes in the same order (Fig. 5B). It should be pointed out that the acidity of mesoporous support decreases in the same sequence.

The role of the nature of amine grafted on AIMCM-41 (the best selected support) can be estimated from the results presented in Fig. 5A. Taking into account the initial step of the reaction, the activity changes in the following order:

APMS/AIMCM-41 > 2APMS/AIMCM-41 > 3APMS/AIMCM-41

Similar results were presented by Das and Sayari [8] for amino-grafted silicate mesoporous materials. Interestingly, this sequence of activity is in contrast to that noted for 2-propanol decomposition. The difference in these results can be explained by the difficult access to –NH groups in 2APMS and 3APMS modified samples for bulky molecules used in the Knoevenagel reaction and by the decrease in the basicity strength of NH₂ groups in the same order as proposed earlier [8].

4. Discussion

The novelty of our study in comparison to the already published results [3,6,8,13,16–18] was the use of metallosilicate mesoporous materials of different chemical compositions and consequently, different acidities, as supports for three aminopropylalkoxysilanes (APMS, 2APMS and 3APMS). The differences in these three amines

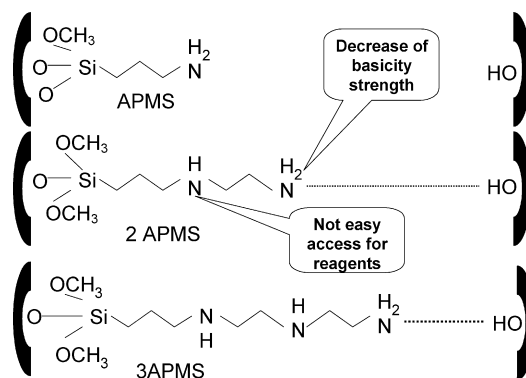


Fig. 6. Models of grafted aminoalkoxysilanes.

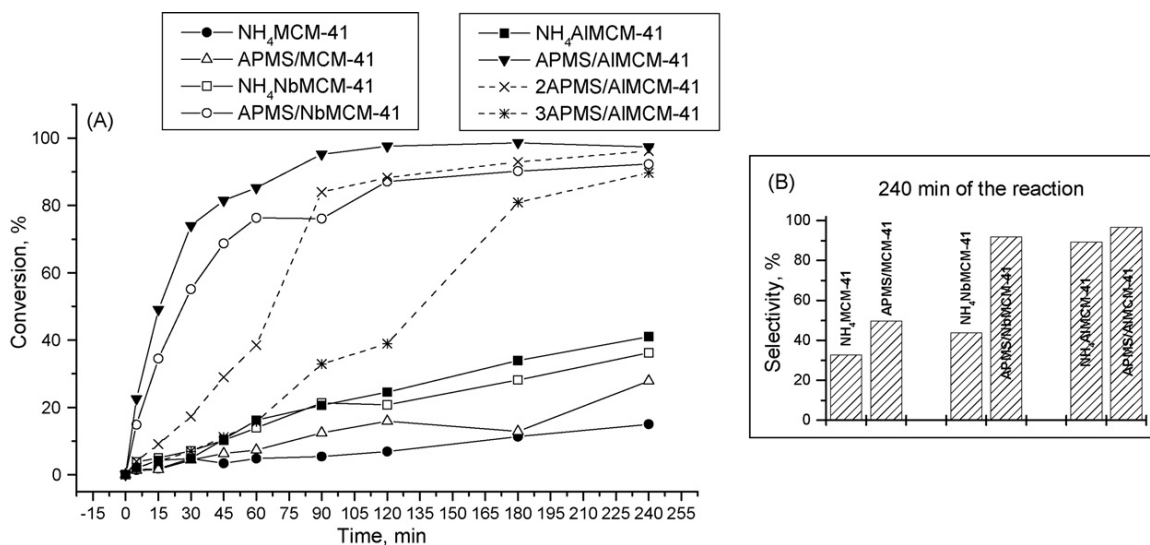
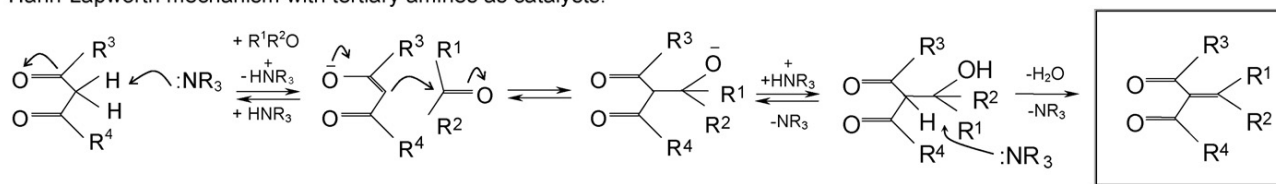


Fig. 5. Condensation of benzaldehyde and diethyl malonate at 393 K using MCM-41, AIMCM-41 and NbMCM-41 catalysts (before and after APMS modification); conversion (A) and selectivity (B).

Hann-Lapworth mechanism with tertiary amines as catalysts:



Mechanism with primary or secondary amines as catalysts:

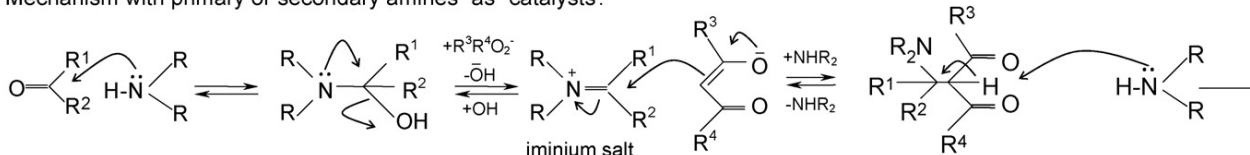


Fig. 7. Possible reaction routes for the Knoevenagel condensation between benzaldehyde and malonic esters.

are in the number of nitrogen atoms in molecules and the alkyl chain length. The acidity of the support is higher for AIMCM-41 than for NbMCM-41 [19,31]. The results of XRD and nitrogen adsorption study indicated that the textural stability and ordering of TMCM-41 (T=Al or Nb) materials during the aminopropylmethoxysilane treatment only slightly depends on the chemical composition of the material. The main point of our interest was the effect of the type of support on the thermal stability of amines and the activity in base-catalysed reactions.

The FTIR and TGA results (Fig. 2, Table 2) indicate that the stability of amines does not depend on the nature of the support (i.e. chemical composition/acidity of aluminosilicate, niobosilicate) for the amino-grafted samples. These results suggest that the type of bonding of the amines with the surface of all mesoporous materials is similar. The results of FTIR study (Fig. 3) show that the grafting of amines occurs via the interaction between silanol OH groups from the support and alkoxy groups from APMS. For 2APMS and 3APMS only one alkoxy group seems to be involved in this chemical interaction and therefore alkoxy species are well detected in the IR spectra. Analysis of these results taking into regard the presence of hydrogen bonded species in 2APMS- and 3APMS-grafted materials allowed us to propose the model of grafted aminoalkoxysilanes shown in Fig. 6. The type of amine bonding proposed in this figure, explains the higher thermal stability of 2APMS and 3APMS. Moreover, the hydrogen bonding between the surface silanol groups and NH_2 decreases the basicity strength of the amino groups. Therefore, the rate of condensation of benzaldehyde with diethyl malonate (the Knoevenagel reaction which requires strong basicity – $\text{p}K_{\text{a}} = 13.3$) is lower for 3APMS and 2APMS than that for APMS (Fig. 5). Moreover, the stabilization of amines, proposed in the model, hinders the accessibility of -NH groups for large molecules such as benzaldehyde and diethyl malonate. The molecules of 2-propanol reach the NH groups much easier and therefore, the activity in acetone formation is proportional to the number of amine groups in the material.

The effect of the acidity of the support on the basic catalysed Knoevenagel reaction evidenced in this work has to be considered in detail. There are two reaction routes described in literature for the Knoevenagel condensation between benzaldehyde and malonic esters (Fig. 7) [6,8,32–34]. One reaction pathway proceeds by the activation of benzaldehyde towards imine (C=N) salt formation and a further reaction with the methylene group of the ester. The other possibility is the activation of the ester via abstraction of proton by basic centres of the catalyst and a further reaction with benzaldehyde. Small changes in the reaction medium or the surrounding of the

basic centres can easily cause the switching of the Knoevenagel reaction route. It should be noted that the amine group facilitates the hydrolytic degradation of both silica framework and organic chain linkage [35–38]. Thus, it is expected that the protonation of amine group renders the hybrid material more stable.

The results presented in this paper show that the increased acidity of the support makes the Knoevenagel reaction more efficient. As the acidity does not influence the stability of amines in mesoporous materials one has to consider the participation of the support in the Knoevenagel reaction. Considering the possible mechanism presented in Fig. 7, one can find that the formation of imine salt (the reaction route via activation of benzaldehyde) requires the abstraction of OH^- group from the intermediate. The acidity of the support makes this process faster and as a consequence, enhances the total rate of the Knoevenagel condensation. The iminium reaction path was proposed by Katz et al. [39] for Henry reaction on silica gel modified with amines where primary amines/silanol groups activated hydroxybenzaldehyde. In the same reaction carried out on amine modified MCM-41 Asefa et al. [33] proposed the cooperative catalytic mechanism in which the formation of iminium intermediates occurs by the activation of benzaldehyde by silanols or secondary amines. In our paper the role of acidity of the support in iminium pathway is stressed.

The role of the acidity of the support can be also considered taking into account the APMS loading. Amine loading is lower for APMS/AIMCM-41 than APMS/NbMCM-41 and therefore in the first case a higher surface area of the support is accessible for the reagents and moreover, APMS molecules are more isolated. It is in line with the recent paper [33] where the authors indicated that there is an optimum number of amine grafted groups for the effective activation of benzaldehyde. Too high concentration of amines can decrease the activation of reagent.

Finally, the catalysts were tested for recyclables during four regeneration cycles with no appreciable change of activity.

5. Conclusions

1. FTIR study proved the way of APMS bonding to the support. The results have revealed that aminopropylmethoxysilanes (APMS) are grafted on metallosilicate MCM-41 supports via interactions of methoxy species with surface hydroxyls leaving amine groups accessible for reagents.
2. Hydrogen bonding of NH_2 with surface hydroxyls has been found for 2APMS and 3APMS grafted on mesoporous MCM-41 sam-

ples and it is responsible for reduction of the basicity strength of amine groups.

3. Thermal stability of amines does not depend on the chemical composition of TMCM-41, whereas the basicity tested in 2-propanol dehydrogenation and the activity in the Knoevenagel reactions are influenced by the nature of the supports (AlMCM-41 support gives rise to the higher activity).
4. The support has been shown to be involved in the Knoevenagel reaction. The acidity of the supports (AlMCM-41, NbMCM-41) increases the rate of iminium salt formation (from benzaldehyde and grafted amine) because acid sites can participate in the abstraction of OH⁻ groups from the intermediate.
5. Selectivity to the Knoevenagel products significantly depends on the nature of the support for grafted amine (AlMCM-41 > NbMCM-41).

Acknowledgements

D.B.J. thanks the Socrates Program of EU for the possibility of doing research work at the A. Mickiewicz University (Poznan), and the Universidad Nacional de Educación a Distancia (UNED) for providing her with PhD fellowship. COST action D36, WG No. D36/0006/06 and the Polish Ministry of Science (Grant No. 118/COS/2007/03) are acknowledged for the financial support.

References

- [1] A. Corma, M. Iglesias, C. Del Pino, F. Sanchez, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1991) 1253.
- [2] D.J. Macquarrie, Chem. Commun. (1996) 1961.
- [3] D.J. Macquarrie, D.B. Jackson, Chem. Commun. (1997) 1781.
- [4] Y.V.S. Rao, D.E. De Vos, P.A. Jacobs, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 36 (1997) 2661.
- [5] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, D.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, J. Am. Chem. Soc. 114 (1992) 10834.
- [6] M. Laspéras, T. Llorett, L. Chaves, I. Rodríguez, A. Cauvel, D. Brunel, Stud. Surf. Sci. Catal. 108 (1997) 75.
- [7] Z. Luan, J.A. Fournier, J.B. Wooten, D.E. Miser, Microporous Mesoporous Mater. 83 (2005) 150.
- [8] D.D. Das, A. Sayari, Stud. Surf. Sci. Catal. 170 (2007) 1197.
- [9] H.-M. Kao, Ch.-H. Liao, A. Palani, Yi-Ch. Liao, Microporous Mesoporous Mater. 113 (2008) 212.
- [10] Sujandi, E.A. Prasetyanto, S.-E. Park, Appl. Catal. A: Gen. 350 (2008) 244.
- [11] K. Moller, T. Bein, Chem. Mater. 10 (1998) 2950.
- [12] J.H. Clark, D.J. Macquarrie, Chem. Commun. (1998) 853.
- [13] A. Sayari, S. Hamoudi, Chem. Mater. 13 (2001) 3151.
- [14] J. Weitkamp, M. Hunger, U. Ryma, Microporous Mesoporous Mater. 48 (2001) 255.
- [15] T. Linssen, K. Cassiers, P. Cool, E.F. Vansant, Adv. Colloid Interface Sci. 103 (2003) 121.
- [16] P.J.E. Harlick, A. Sayari, Ind. Eng. Chem. Res. 45 (2006) 3248.
- [17] P.J.E. Harlick, A. Sayari, Ind. Eng. Chem. Res. 46 (2007) 446.
- [18] D. Blasco-Jimenez, A.J. Lopez-Peinado, R.M. Martín-Aranda, M. Ziolk, I. Sobczak, Catal. Today 142 (2009) 283.
- [19] M. Ziolk, D. Nowak, Zeolites 18 (1997) 356.
- [20] X. Zhang, E. Sau Man Lai, R. Martín-Aranda, K.L. Yeung, Appl. Catal. A: Gen. 261 (2004) 109.
- [21] K. Alan, Brisdon, Inorganic Spectroscopic Method, Oxford University Press, 1998.
- [22] G. Busca, A.S. Elmi, P. Forzatti, J. Phys. Chem. 91 (1987) 5263.
- [23] G. Busca, J. Lamotte, J.-C. Lavalley, V. Lorenzelli, J. Am. Chem. Soc. 109 (1987) 5197.
- [24] A. Gervasisni, J. Fenyvesi, A. Auroux, Catal. Lett. 43 (1997) 219.
- [25] C. Lahausse, J. Bechelîer, J.C. Lavalley, H. Lauron-Pernot, A.M. Le Govic, J. Mol. Catal. 87 (1994) 329.
- [26] A. Corma, R.M. Martín-Aranda, V. Fornés, J. Primo, H. García, Appl. Catal. 59 (1990) 237.
- [27] A. Corma, V. Fornés, R.M. Martín-Aranda, F. Rey, J. Catal. 134 (1992) 58.
- [28] I. Rodríguez, H. Cambon, D. Brunel, M. Laspéras, J. Mol. Catal. A: Chem. 130 (1998) 195.
- [29] J. Lopez-Gonzalez, A. Lopez-Peinado, R.M. Martín-Aranda, M.L. Rojas-Cervantes, Carbon 31 (1993) 1231.
- [30] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, K. Epping, A. Velty, J. Catal. 225 (2004) 316.
- [31] M. Ziolk, I. Nowak, J.C. Lavalley, Catal. Lett. 45 (1997) 259.
- [32] L. Kürti, B. Czako, Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis, Elsevier, 2005.
- [33] K.K. Sharma, R.P. Buckley, T. Asefa, Langmuir 24 (2008) 14306.
- [34] K.K. Sharma, T. Asefa, Angew. Chem. Int. Ed. 46 (2007) 2879.
- [35] R.J.P. Corriu, G. Dabosi, M. Martineau, J. Organometal. Chem. 150 (1978) 27.
- [36] R.J.P. Corriu, G. Guérin, J. Organometal. Chem. 225 (1982) 141.
- [37] J.P. Blitz, R.S. Sheedhara Murthy, D.E. Leyden, J. Colloid Interface Sci. 126 (1988) 387.
- [38] M. Etienne, A. Walcarius, Talanta 59 (2003) 1173.
- [39] J.D. Bass, A. Solovyov, A.J. Pascall, A. Katz, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 3737.

4.3. ISOMERIZACIÓN EFICIENTE DE SAFROL MEDIANTE EL USO DE CATALIZADORES BÁSICOS MCM-41 MODIFICADOS CON GRUPOS AMINO

Artículo 3

Título: “Efficient isomerization of safrole by amino-grafted MCM-41 materials as basic catalysts”

Autores: Izabela Sobczak, Maria Ziolk, Elena Pérez-Mayoral, Davinia Blasco-Jiménez, Antonio J. López-Peinado, Rosa M. Martín-Aranda

Revista: Catal. Today, 2012, 179, 159–163

Efficient isomerization of safrole by amino-grafted MCM-41 materials as basic catalysts

RESUMEN

Los resultados presentados en los apartados 4.1 y 4.2, permitieron estudiar la influencia de la composición química de los metalosilicatos, y determinar el efecto de la naturaleza del grupo amino (APMS, 2APMS y 3APMS) anclado en su estructura, sobre la basicidad de diferentes soportes de MCM-41, que contienen distintos tipos de metales T en su estructura (Al y Nb). Además, la evaluación catalítica de estos catalizadores se estudió en la adición de Michael para la obtención de imidazoles N-alkilados, tanto en condiciones de activación térmica convencional como por activación ultrasónica. Por tanto, se decidió continuar los estudios de actividad catalítica de los materiales seleccionados en otra familia de reacciones de gran interés sintético e industrial, como son las reacciones de isomerización de olefinas. Y, por ello, se profundizó en el estudio del comportamiento catalítico de las sílices mesoporosas, en la reacción de isomerización de safrol para la obtención de isosafrol.

Nuestro grupo ya poseía experiencia en reacciones de isomerización de olefinas, pues en trabajos previos [64] se estudió la isomerización de eugenol en presencia de una serie de catalizadores Nb-MCM-41 modificados con distintos cationes alcalinos (Li, Na, K y Cs).

En este apartado se estudia el efecto de la composición química y de la naturaleza del grupo amino anclado en el metalosilicato, sobre la reacción de isomerización de safrol. Asimismo, se realiza un estudio sobre la influencia del tipo de disolvente empleado durante la isomerización, así como un estudio completo sobre la reutilización del catalizador.

El resultado más relevante de esta investigación es que la conversión de safrol depende, en gran medida, de la composición química del material mesoporoso empleado y del metal T (Al o Nb) en su estructura, observándose el siguiente orden de actividad:



A la vista de los resultados, el catalizador más básico es APMS/AlMCM-41.

Además, la polaridad del disolvente es un factor importante que fomenta la formación de isosafrol. Se han empleado como disolventes DMF, acetonitrilo y THF, observándose que DMF es el mejor disolvente para promover la isomerización.

También ha sido posible determinar el efecto que tiene el tipo de grupo amino anclado sobre los catalizadores en el transcurso de la reacción. El orden de actividad observado es:



En cuanto a los estudios de recuperación y reutilización del catalizador, ha sido posible usar durante 3 ciclos consecutivos el catalizador APMS/AlMCM-41, sin apreciar pérdida de actividad, cuando la reacción se lleva a cabo a 453 K durante 10 horas. A partir del cuarto ciclo se aprecia una pequeña pérdida de actividad de aproximadamente un 6 %.

*Incorporación de aluminio y niobio en materiales
MCM-41 y su aplicación en reacciones de
Química Fina*



Efficient isomerization of safrole by amino-grafted MCM-41 materials as basic catalysts

Izabela Sobczak^a, Maria Ziolk^{a,*}, Elena Pérez-Mayoral^b, Davinia Blasco-Jiménez^{a,b}, Antonio J. López-Peinado^b, Rosa M. Martín-Aranda^{b,**}

^a Adam Mickiewicz University, Faculty of Chemistry, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznan, Poland

^b Dpto. Química Inorgánica y Química Técnica, Universidad Nacional de Educación a Distancia, c/Senda del Rey 9, 28040 Madrid, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 August 2011

Received in revised form

18 September 2011

Accepted 20 September 2011

Available online 21 October 2011

Keywords:

Basicity

Mesoporous materials

MCM-41

AlMCM-41

NbMCM-41

Aminopropyl trimethoxysilanes

Isomerization

Safrole

Isosafrole

ABSTRACT

Design of base catalyst featuring large mesoporous surfaces allows performing base-catalysed reactions in the fields of production of perfumes. Post-synthesis grafting of organotrialkoxysilanes has effectively been applied to incorporate active organic functional groups onto the mesoporous silica surfaces. The novelty of our study is the use of mesoporous materials with different chemical compositions: silicate (MCM-41), aluminosilicate (AlMCM-41; Si/Al = 64) and niobosilicate (NbMCM-41; Si/Nb = 64) and consequently, different acidity, as supports for three aminopropylalkoxysilanes (APMS), [3-(2-aminoethylamino) propyl]trimethoxysilane (2APMS) and 3-[2-(2-aminoethylamino) ethylamino]propyltrimethoxysilane (3APMS). Isomerization of safrole to the corresponding thermodynamically stable isosafrole has been carried out on these amino-grafted MCM-41 materials. Maximum conversion of around 85% with a cis/trans ratio of 1/9 at 433 K in DMF as solvent was obtained. Isomerization is strongly dependent on the nature of the support and changed in the following order: APMS/AlMCM-41 > APMS/NbMCM-41 >> APMS/MCM-41. The nature of the amine chain is also responsible of the activity. The order of activity is APMS/AlMCM-41 > 2APMS/AlMCM-41 > 3APMS/AlMCM-41.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Studies of solids with base properties and their catalytic behaviour in organic reactions have been investigated according to the environmental concerns and regulations during the last 20 years [1–3].

The bulk chemicals production is using around 95% of all industrial heterogeneous catalysts. Nevertheless, only 3–5% of such catalysts are used in the preparation of fine chemicals. Moreover, the fine chemical production accounts for approximately 20% of the profit. This fact, underlines the economic importance and the need of catalysts in the speciality production [4].

The impulse to develop new efficient and selective catalysts and the optimization of new process technology is strongly related to environmental protection, and solid acid–base catalysts play an important ecological role in the industries. The industrial processes using solid acid–base catalysts such as alkylations, isomerizations,

esterifications, condensations, amination reactions, etc. among them zeolites [5], activated carbons [6], clays [7], mesoporous materials [8] and MOFs [9].

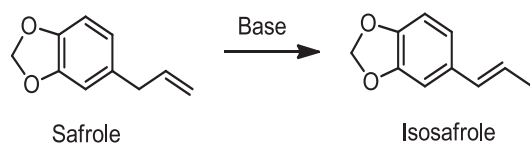
Current effort in mesoporous molecular sieves is mainly focussed on optimizing of synthesis procedures with respect to their applications in catalysis [10]. Since 1992, when mesoporous molecular sieves were synthesized by first time [11], many approaches were investigated to prepare mesoporous materials with basic properties [8], and much progress was made in the last year in the development of organo-modified mesoporous molecular sieves [12].

In our previous work, the role of chemical composition of metallosilicate mesoporous ordered supports on the catalytic activity of amino-grafted materials was investigated [13] and it was determined the influence of the nature of the amine groups (APMS, 2APMS and 3APMS) linked to MCM-41, containing various T atoms (Al–Nb); evaluation of the catalysts were assayed in the synthesis of *N*-alkylpyrazoles under ultrasound activation. Moreover, basicity of mesoporous above mentioned were also tested in the 2-propanol dehydrogenation and Knoevenagel condensation [14]. In this context, the aim of this work is to get a better insight into the role of chemical composition of amino-grafted materials based on mesoporous materials during the isomerization of safrole (Scheme 1).

* Corresponding author. Tel.: +48 61 829 1243.

** Corresponding author. Tel.: +34 91 398 7350.

E-mail addresses: ziolk@amu.edu.pl (M. Ziolk), rmartin@ccia.uned.es (R.M. Martín-Aranda).



Scheme 1. Safrole isomerization catalysed by bases.

Isomerization of other olefins, such as eugenol, using Nb-containing MCM-41 mesoporous materials modified with alkaline cations was investigated by our group [15]. Traditionally, the reaction of isomerization of eugenol and safrole is catalysed by KOH in alcoholic solutions at high temperatures [16]. Other basic solids such as hydrotalcites [17], complexes of group VII elements [18], anhydrous RhCl_3 [19] or alkali metals supported on alumina [20] were studied for isomerization of safrole.

This contribution focuses on the isomerization of safrole over amino-grafted mesoporous materials. The effects of the chemical compositions and the type of amine-grafted group on the matrices were studied.

2. Experimental

2.1. Catalysts preparation

Classical hydrothermal method [11] modified in the synthesis of Al-MCM-41 and Nb-MCM-41-64 were followed to prepare MCM-41 matrices [21,22]. The ammonium forms of MCM-41 ($\text{NH}_4\text{MCM-41}$, $\text{NH}_4\text{AlMCM-41}$ and $\text{NH}_4\text{NbMCM-41}$) were obtained via cation exchange with NH_4^+ ions from NH_4Cl solution, and transformed to hydrogen forms by calcination at 673 K for 2 h.

The hydrogen forms, H-AlMCM-41, H-NbMCM-41 and H-MCM-41, were the supports for grafting of 3-aminopropyl-trimethoxysilane (APMS), [3-(2-aminoethylamino) propyl] trimethoxysilane (2APMS) and 3-[2-(2-aminoethylamino)ethylamino] propyl-trimethoxysilane (3APMS) (Aldrich). The grafting process was carried out as follows: 2.3 g of the support powders were refluxed in a dry toluene solution (200 mL) with 10 mL of APMS at 373 K for 18 h. After filtration and washing in dry toluene, water (100 mL) and acetonitrile (20 mL), the catalysts were recovered. Lately, the powder was dried in an oven at 373 K [14]. The catalysts so obtained were labelled as APMS/TMCM-41, 2APMS/TMCM-41, 3APMS/TMCM-41 (where T atom is Si, Al, Nb).

2.2. Catalysts characterization

The grafted materials were characterized using N_2 adsorption/desorption, XRD, thermogravimetric analysis, FT-IR spectroscopy and elemental analysis.

The N_2 adsorption/desorption isotherms were obtained in a Micromeritics ASAP equipment, model 2010. Amino-grafted mesoporous materials were pre-treated in situ under vacuum at 333 K for 24 h. The surface area was calculated by the BET method. The pore size distributions (PSD) and the mesopore volumes were determined from the adsorption/desorption isotherms using DFT.

XRD measurements were carried out with a Bruker AXS D8 Advance diffractometer with $\text{Cu K}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$), with a step size of 0.02° and 0.05° in the small-angle and high-angle ranges, respectively.

The thermogravimetric analyses of the solids were carried out with ATA Instruments thermogravimetric system, model SDT Q600 TG-DSC.

Infrared spectra were recorded with the Vector 22 (Bruker) spectrometer (resolution 4 cm^{-1} , number of scans = 64). The

Table 1

Amount of nitrogen and texture parameters of the catalysts in the amino-grafted MCM-41 materials.

Catalyst	Surface area BET (m^2/g)	Average pore diameter (nm)	Mesopore volume (cm^3/g)	N loading (mmol/g)
MCM-41	604	2.8	0.41	0.03
APMS/MCM-41	580	2.7	0.11	3.1
AlMCM-41	909	3.9	0.76	0.2
APMS/AlMCM-41	637	3.3	0.37	1.8
NbMCM-41	1049	3.8	0.96	0.1
APMS/NbMCM-41	707	3.2	0.44	2.0

pressed wafers of the materials ($\sim 5 \text{ mg cm}^{-1}$) were placed in the vacuum cell and evacuated in the range of RT–673 K for 1 h.

2.3. Safrole isomerization

Isomerization of safrole was carried out in a batch reactor. Safrole (0.4 g) in 15 mL of DMF as solvent was heated while stirring in a two-neck glass reactor at atmospheric pressure in air, fitted with a condenser. The reaction was followed by GC–MS. An Agilent Technologies 6890N chromatograph using a 60 m-long phenyl–silicone capillary column and a flame ionization detector was used. Mass spectra were obtained in a Hewlett-Packard HP5971 A. Previously, it was confirmed that there is no control of the reaction rate by external or internal diffusion.

2.4. Recyclability of the catalyst

Recyclability of the materials was investigated in the isomerization of Safrole, in DMF at 453 K using the best catalyst, APMS/AlMCM-41. For the first reaction it was used the experimental protocol described above in Section 2.3. Subsequently, the catalyst was filtered and washed with dichloromethane and dried at 333 K in an oven before using for following cycle.

3. Results and discussion

3.1. Catalysts characterization

The textural data calculated from N_2 adsorption/desorption isotherms and XRD patterns are listed in Table 1. A decrease in the surface area of amino-grafted AlMCM-41 (about 30%) and ca. 33% drop in NbMCM-41 was observed. The volume of mesopore also decreases in the amino-grafted metallosilicate materials. The decrease in the mesopore volume after grafting of amines when compared with the pristine support suggests a blockage or collapse of some mesopores.

XRD patterns [14] of silicate and niobosilicate MCM-41 indicate that grafting of APMS on these materials leads to the lost of the hexagonal arrangement of mesopores in the long range, which is deduced from the drop of intensity of the XRD peaks at 2θ $3\text{--}5^\circ$ (Supplementary data). It can be seen after normalisation of (100) peak to the same intensity value. Nevertheless, the disordering is less pronounced in amino-grafted AlMCM-41, which preserves the ordering of mesopores after APMS immobilization. Table 1 shows that the amount of nitrogen in the APMS-grafted materials differs depending on the chemical composition of the supports: APMS/MCM-41 > APMS/NbMCM-41 > APMS/AlMCM-41. The grafting of 2APMS and 3APMS on aluminosilicate support giving rise to a higher amount of nitrogen only slightly decreases the intensity of XRD reflexes indicating that even these amines do not change significantly the ordering of the material.

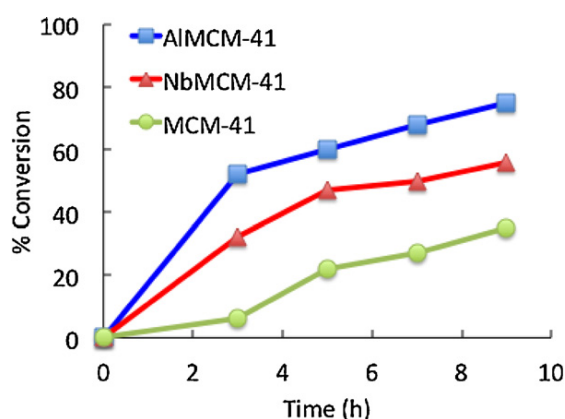


Fig. 1. Isomerization of safrole over amino-grafted MCM-41 materials with different T atoms. Safrole: 0.4 g, solvent: DMF (15 mL), catalyst: 0.25 g. Reaction temperature: 433 K.

The thermal stability of all APMS in MCM-41 type supports was estimated on the basis of infrared spectroscopy (FTIR) measurements after evacuation of the material at various temperatures and the thermogravimetric measurements. The full characterization of these samples was previously published by our group in Ref. [14].

The reaction of 2-propanol decomposition has been used as a test for basic-acidic properties of the samples and allows estimation of the nature of acidic and basic centres and the strength of the basic centres from the products formed [14]. The sequence of basicity of APMS-grafted MCM-41 materials when using this probe reaction is:

APMS/AIMCM-41 > APMS/NbMCM-41 > APMS/MCM-41

Knoevenagel test reactions for Lewis basicity of various strengths were applied for characterization of the materials prepared [14]. It is clearly evidenced that for the amino-grafting materials the order of activity is as follows:

APMS/AIMCM-41 > APMS/NbMCM-41 \gg APMS/MCM-41

And the activity changes in the following order:

APMS/AIMCM-41 > 2APMS/AIMCM-41 > 3APMS/AIMCM-41

3.2. Isomerization of safrole

Isomerization of safrole to prepare isosafrole was used in this study to evaluate the activity of various amino-grafted MCM-41. Fig. 1 summarizes the safrole isomerization activity of various MCM-41. No isomerization products were observed in blank runs. All the amino-grafted catalysts showed considerable conversions, which vary with the T atom present in the structure of the pristine material. Then, safrole isomerization catalysed by APMS/MCM-41, in DMF at 433 K, afforded mixtures of safrole/isosafrole (cis/trans isomers) in 15:85 ratio with 35% of conversion after 9 h of reaction time. Trans isomer was predominantly obtained due to its higher thermodynamic stability as expected. APMS/NbMCM-41 and APMS/AIMCM-41 lead to higher conversions for the reactions as well as slight increase of trans isomer distribution as shown in Table 2. Among the assayed catalysts APMS/AIMCM-41 showed the maximum conversion at around 85% with a cis:trans ratio of 10:90. The reaction curves for APMS-grafted MCM-41 materials are presented in Fig. 1. It is clearly evidenced that the order of activity is:

APMS/AIMCM-41 > APMS/NbMCM-41 \gg APMS/MCM-41

Table 2
Safrole isomerization to isosafrole over APMS-TMCM-41 catalysts.

Catalysts	Conversion ^a (%)	Isosafrole distribution (%)	
		Cis	Trans
APMS/MCM-41	35	15	85
APMS/NbMCM-41	56	10	90
APMS/AIMCM-41	85	10	90
Blank	–	–	–

^a Safrole: 0.4 g; solvent: DMF (15 mL); catalyst: 0.25 g. Reaction temperature: 433 K. Reaction time: 9 h.

Table 3
Effect of solvent for the isosafrole preparation over APMS/AIMCM-41.

Solvent	Dielectric constant (ϵ)	Conversion ^a (%)	Isosafrole selectivity (%)	
			Cis	Trans
DMF	38.2	85	10	90
Acetonitrile	36.6	83	10	90
THF	7.5	65	15	85

^a Safrole: 0.4 g; solvent: 15 mL; catalyst: 0.25 g. Reaction temperature: 433 K. Reaction time: 10 h.

This trend is in the line of activity sequence observed for Knoevenagel probe reaction and for 2-propanol decomposition [14]. When T atom in APMS/TMCM-41 was Al, amine groups in this APMS material resulted in the most basic centre, therefore, APMS/AIMCM-41 was the most efficient catalyst giving the highest conversions for isosafrole.

From the results mentioned above, AIMCM-41 was selected for further studies. The influence of the solvents was investigated. Table 3 shows the activity of this catalyst for safrole isomerization. DMF, acetonitrile and THF were employed. It was demonstrated that DMF and acetonitrile afforded the maximum activity around 85% with a isomer cis:trans ratio of 10:90.

From the results, it is evidenced that the conversion increases with an increase in the polarity of the selected solvents, which is in accordance with their dielectric constants. This trend is similar to those obtained by Tichit et al. [23] and Kishore and Kannan [24].

As expected, conversion of safrole increases with an increase in the reaction temperature (Fig. 2). The reaction was conducted at 413, 433 and 453 K, respectively and after 10 h of reaction time, it was observed a maximum conversion of safrole at 453 K with a value of 95%.

The role of the amino chain grafted to the mesoporous materials was also investigated. Table 4 shows conversions obtained after 10 h of reaction time when using as catalysts APMS-AIMCM-41, 2APMS-AIMCM-4 and 3APMS-AIMCM-41. Isomerization reaction

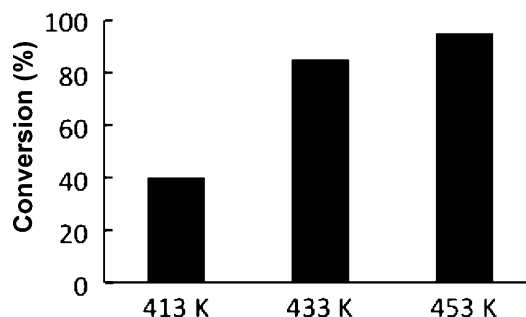
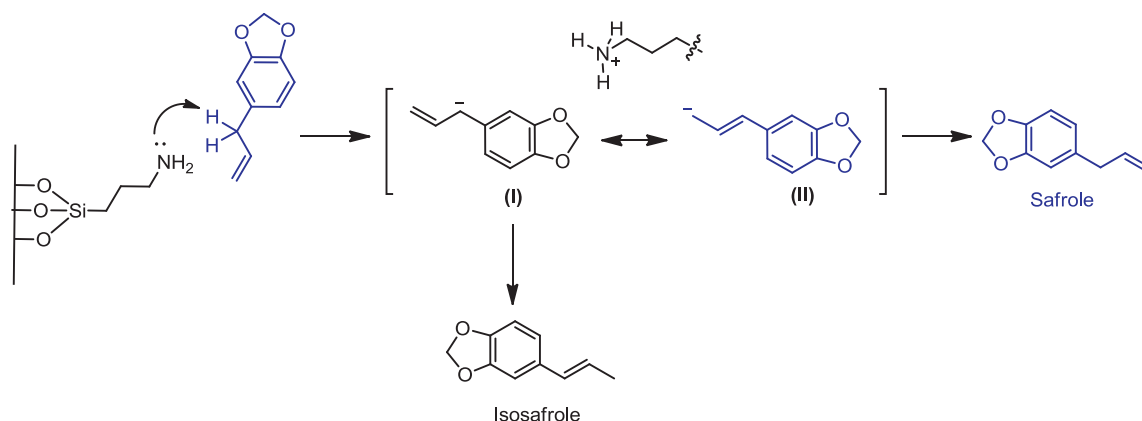


Fig. 2. Effect of the reaction temperature on the safrole isomerization. Safrole: 0.4 g, solvent: DMF (15 mL), catalyst: 0.25 g. Reaction temperatures: 413, 433 and 453 K. Reaction time: 10 h.



Scheme 2. Mechanism of safrol isomerization over APMS/AlMCM-41 catalysts.

was carried out in the presence of the best solvent, DMF, at 433 K, conversion values were in a range of 69–95%. Remarkably, safrole/isosafrole ratio was 1:9 in all the cases. The order of activity observed is:

APMS/AlMCM-41 > 2APMS/AlMCM-41 > 3APMS/AlMCM-41

Das and Sayari [25], and by Blasco-Jiménez et al. [14] obtained similar results for the amino-grafted silicate mesoporous materials. From this trend, it can be deduced that there is an optimum number of amines grafted groups to enhance the basicity of these mesoporous materials during the catalytic process. The presence of acidic sites located on the support (T atom = Al or Nb) produces a decrease of basicity on amine groups because of the possible chemical interaction as previously reported by us [14]; this acid–base interaction is increased when the aminohydrocarbon chain is longer even blocking the accessibility of the reagents and products. In this sense, too high concentration of amines decreases the activity due to its lower accessibility to the safrole. These results are in accordance with those reports by Sharma et al. [26].

Considering the possible mechanism presented in Scheme 2 in a first step, the amino group anchored to the mesoporous matrix may act as Brønsted basic site, abstracting the proton of the active methylene group of the allylic chain of safrole structure. This form is stabilized by resonance as a carbanion (structures I and II). In a second step, the carbanion is combined with a proton, affording the thermodynamically more stable isomer, isosafrol restoring the catalyst.

Recyclability of the mesoporous catalysts was tried on the isomerization of safrole in DMF at 453 K using the best catalyst, APMS/AlMCM-41; thus, the used material was filtered, washed and dried before using for the isomerization of safrole. No significant differences were observed for the second and third cycles, probably because of the absence of by-products as shown in Fig. 3. A small decrease in the conversion was noted in the fourth cycle (around 6%).

Table 4
Effect of the amino chains grafted to the Al-MCM-41 in the safrole isomerization.

Catalyst	Conversion ^a (%)	Isosafrole selectivity (%)	
		Cis	Trans
APMS/AlMCM-41	95	10	90
2APMS/AlMCM-41	81	10	90
3APMS/AlMCM-41	69	10	90

^a Safrole: 0.4 g; solvent: DMF (15 mL); catalyst: 0.25 g. Reaction temperature: 453 K. Reaction time: 10 h.

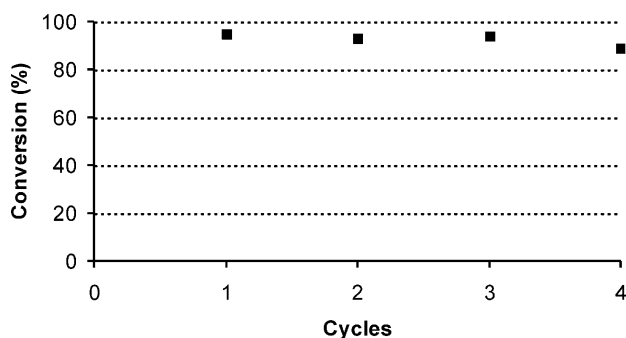


Fig. 3. Reusability of the APMS/AlMCM-41 on the safrole isomerization. Safrole: 0.4 g, solvent: DMF (15 mL), catalyst: 0.25 g. Reaction temperature: 453 K. Reaction time: 10 h.

4. Conclusions

Amino-grafted mesoporous materials T-MCM-41 where T = Al, Nb and Si were prepared by anchoring three different amino functionalized chains (with primary, secondary and tertiary amine groups; APMS, 2APMS and 3APMS, respectively). Isomerization of safrole was conducted over these materials. Among the studied catalysts, APMS-AlMCM-41 showed conversions around 85% after 9 h, using DMF as solvent at 433 K. The conversion of safrole significantly depends on the nature of the support for grafted amine chains (APMS/AlMCM-41 > APMS/NbMCM-41 ≫ APMS/MCM-41). The polarity of the solvent is an important factor to enhance the formation of isosafrole, being DMF the optimum solvent to carry out the isomerization. The nature of the amine chain is also responsible of the achieved conversion of safrole to isosafrole. The order of activity is APMS/AlMCM-41 > 2APMS/AlMCM-41 > 3APMS/AlMCM-41. Basic amino groups attached to the mesoporous materials are probably the active sites involved in the isomerization reaction; incorporation of acidic sites on the support supposed an enhancement of the basicity of the amine groups in APMS/TMCM-41 when T = Al or Nb.

Acknowledgements

Authors thank Spanish MICINN (Projects CTQ2009-10478 and CTQ2010-18652) and Polish Ministry (Grant No. N N204 032536) for financial assistance. D.B.J. thanks the ERASMUS Program of EU for the possibility of doing research work at the A. Mickiewicz University (Poznan), and Universidad Nacional de Educación a Distancia (UNED) for a PhD Fellowship.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.cattod.2011.09.031.

References

- [1] Y. Ono, Catal. Today 38 (1997) 321.
- [2] H. Hattori, Appl. Catal. A: Gen. 222 (2001) 247.
- [3] R.A. Sheldon, I. Arends, U. Hanefeld, Green Chemistry and Catalysis, Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2007.
- [4] W. Hölderich, Catal. Today 62 (2000) 115.
- [5] A. Corma, Chem. Rev. 95 (1995) 559.
- [6] V. Calvino-Casilda, A.J. López-Peinado, C.J. Durán-Valle, R.M. Martín-Aranda, Catal. Rev. 52 (2011) 82.
- [7] J. Weitkamp, M. Hunger, U. Ryma, Micropor. Mesopor. Mater. 48 (2001) 255.
- [8] (a) R.M. Martín-Aranda, J. Čejka, Top. Catal. 53 (2010) 141;
(b) F. Domínguez-Fernández, J. López-Sanz, E. Pérez-Mayoral, D. Bek, R.M. Martín-Aranda, A.J. López-Peinado, J. Čejka, ChemCatChem 1 (2009) 241;
(c) I. Matos, E. Pérez-Mayoral, E. Soriano, A. Zukal, R.M. Martín-Aranda, A.J. López-Peinado, I. Fonseca, J. Čejka, Chem. Eng. J. 161 (2010) 377.
- [9] (a) V. Calvino-Casilda, R.M. Martín-Aranda, Rec. Pat. Chem. Eng. 4 (2011) 1;
(b) E. Pérez-Mayoral, J. Čejka, ChemCatChem 3 (2011) 157.
- [10] A. Taguchi, F. Schüth, Micropor. Mesopor. Mater. 77 (2005) 1.
- [11] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, D.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, J. Am. Chem. Soc. 114 (1992) 10834.
- [12] E. Sujandi, A. Prasetyanto, S.-E. Park, Appl. Catal. A: Gen. 350 (2008) 244.
- [13] D. Blasco-Jiménez, I. Sobczak, M. Ziolk, A.J. López-Peinado, R.M. Martín-Aranda, Catal. Today 142 (2009) 283.
- [14] D. Blasco-Jiménez, I. Sobczak, M. Ziolk, A.J. López-Peinado, R.M. Martín-Aranda, Catal. Today 152 (2010) 119.
- [15] V. Calvino-Casilda, E. Pérez-Mayoral, R.M. Martín-Aranda, Z. Zienkiewicz, I. Sobczak, M. Ziolk, Top. Catal. 53 (2010) 179.
- [16] G.V. Salmoria, E.C. Dall'Oglio, C. Zucco, Synth. Commun. 27 (1997) 4335.
- [17] D. Kishore, S. Kannan, J. Mol. Catal. A: Chem. 223 (2004) 225.
- [18] T. Carlen, A. Ludi, Helv. Chim. Acta 75 (1982) 1604.
- [19] L. Cerveni, A. Krejciiknova, A. Marhoul, V. Ruzicka, React. Kinet. Catal. Lett. 33 (1987) 471.
- [20] L.N. Thach, D.-L. Hanh, N. Hiep Ba, A.S. Radhakrishana, B.B. Sing, A. Loupy, Synth. Commun. 23 (1993) 1379.
- [21] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, Nature 359 (1992) 710.
- [22] M. Ziolk, I. Nowak, Zeolites 18 (1997) 356.
- [23] D. Tichit, D. Lutić, B. Coq, R. Durand, R. Teissier, J. Catal. 291 (2003) 167.
- [24] D. Kishore, S. Kannan, J. Mol. Catal. A: Gen. 244 (2006) 83.
- [25] D.D. Das, A. Sayari, Stud. Surf. Sci. Catal. 170 (2007) 1197.
- [26] K.K. Sharma, R.P. Buckley, T. Asefa, Langmuir 10 (2008) 14306.

5. DISCUSIÓN INTEGRADORA

*Incorporación de aluminio y niobio en materiales
MCM-41 y su aplicación en reacciones de
Química Fina*

5. DISCUSIÓN INTEGRADORA

El trabajo de investigación desarrollado en esta Tesis Doctoral consiste en la preparación y caracterización de diferentes materiales mesoporosos basados en la estructura de MCM-41 (**Figura 10**) y en el estudio de su actividad catalítica en procesos de “Química Fina”, como son las reacciones de adición de Michael y de isomerización de olefinas. La sonocatálisis se emplea como método alternativo y eficaz para la síntesis de compuestos con actividad biológica.

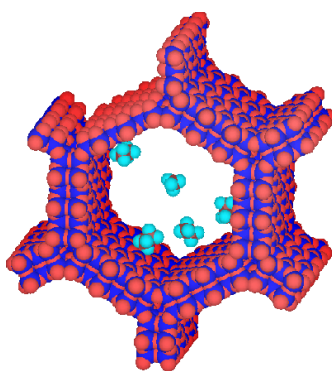


Figura 10. Estructura del material MCM-41.

5.1. SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

Los materiales mesoporosos se prepararon a partir de la correspondiente matriz de sílice MCM-41 mediante el método de síntesis hidrotérmica convencional [104], y se modificaron posteriormente con metales (Al, Nb) para la preparación de AlMCM-41 y NbMCM-41 [105]. En la **Figura 11** se resume el método de la preparación de MCM-41 empleado como soporte.

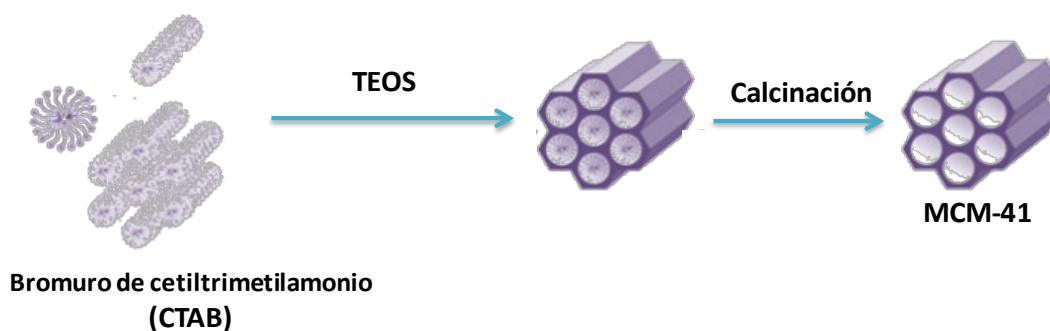


Figura 11. Síntesis de MCM-41.

Las formas amónicas ($\text{NH}_4\text{MCM-41}$, $\text{NH}_4\text{AlMCM-41}$ y $\text{NH}_4\text{NbMCM-41}$) se prepararon vía intercambio catiónico de NH_4^+ a partir de una disolución de NH_4Cl , y se transformaron, por calcinación a 673 K durante 2 horas, en sus formas protonadas.

Las formas protonadas, HAlMCM-41 y HNbMCM-41 se emplearon como soporte para el anclaje o “grafting” de las aminas (**Figura 12**):

- 3-aminopropil-trimetoxisilano (APMS)
- [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoxisilano (2APMS)
- 3-[2-(2-aminoetilamino)etilamino]propil-trimetoxisilano (3APMS)

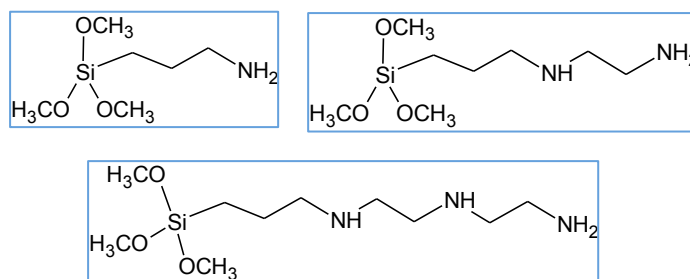


Figura 12. Aminas empleadas en el estudio: APMS, 2APMS y 3APMS respectivamente.

Para el anclaje de estos grupos se siguió el método descrito en la literatura [106] que consiste en mantener durante 18 horas a 373 K, 2.3 g del soporte a reflujo, en una disolución de tolueno (200 mL) que contiene 10 mL de AMPS. Posteriormente, el sólido resultante se filtra y se lava con tolueno (200 mL), agua (100 mL) y acetonitrilo (20 mL), y se seca en un horno a 373 K (**Figura 13**).

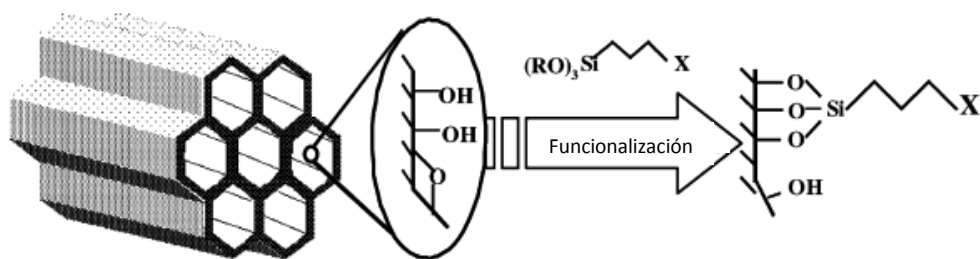


Figura 13. Funcionalización de la superficie de MCM-41 mediante sililación.

Los catalizadores así obtenidos se denominan:

APMS/TMCM-41, 2APMS/TMCM-41 y 3APMS/TMCM-41, siendo T: Si, Al, Nb.

5.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

5.2.1 Textura/estructura

Las propiedades texturales de los materiales sintetizados se determinaron a partir de las isothermas de adsorción de nitrógeno, presentando un área superficial comprendida en el intervalo de $1049\text{-}58\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y un diámetro de poro entre $3,8\text{-}2,7\text{ nm}$, respectivamente. Todas las isothermas de adsorción, a excepción de APMS/MCM-41 son de tipo IV, característica de un material mesoporoso, según la clasificación de la IUPAC. El área decrece significativamente tras la modificación con APMS. El material APMS/MCM-41 presenta una isoterma de tipo II, lo que sugiere que la introducción de los grupos amino provoca una pérdida de mesoporosidad. De hecho, el volumen de mesoporo decae de forma significativa al introducir los grupos amino.

La composición química de los sólidos investigados fue estudiada por análisis elemental; es importante mencionar que APMS/MCM-41 presentó una concentración de nitrógeno (4.40 %), superior a la de APMS/NbMCM-41 (2.78 %), lo que confirma que el proceso de anclaje es más eficaz cuando se emplea como soporte la matriz MCM-41 que cuando se usa NbMCM-41.

Mediante análisis químico y medidas de adsorción/desorción de nitrógeno (**Tabla 2**) se observa que la cantidad de nitrógeno de los materiales APMS difiere según la composición química del soporte:

AMPS/MCM-41 > AMPS/NbMCM-41 > AMPS/AlMCM-41.

Tabla 2. Parámetros Textura/Estructura de los catalizadores y cantidad de nitrógeno incorporado en los materiales MCM-41 funcionalizados con aminas.

Catalizador	Área Superficial BET (m²/g)	Diámetro medio de poro (nm)	Volumen Mesoporo (cm³/g)	Contenido en N (mmol/g)
MCM-41	604	2.8	0.41	0.03
APMS/MCM-41	58	2.7	0.11	3.1
AlMCM-41	909	3.9	0.76	0.2
APMS/AlMCM-41	637	3.3	0.37	1.8
3APMS/AlMCM-41	277	2.9	0.19	4.5
NbMCM-41	1049	3.8	0.96	0.1
APMS/NbMCM-41	707	3.2	0.44	2.0
2APMS/NbMCM-41	279	2.9	0.14	2.1

Las medidas de adsorción/desorción de nitrógeno indican una disminución del área aproximadamente del 30 % en APMS/AlMCM-41 y del 33% en APMS/NbMCM-41. El volumen de mesoporos también disminuye en los materiales con grupos amino inmovilizados, lo que sugiere un colapso o bloqueo de los mismos.

Los materiales 2APMS y 3APMS sobre aluminosilicatos tienen mayor contenido en nitrógeno. Sin embargo, mediante DRX se comprueba que la presencia de grupos amino no cambia de forma significativa la estructura ordenada del material. Los patrones de difracción de rayos X del niobiosilicato MCM-41 sugieren que el anclaje de APMS sí supone un desordenamiento de la estructura hexagonal de los mesoporos, lo que se deduce de la pérdida de intensidad del pico a $2\theta = 3-5^\circ$. Este desorden es menos pronunciado en APMS/AlMCM-41, que mantiene su estructura mesoporosa ordenada

tras la inmovilización del grupo APMS (**Figura 14**).

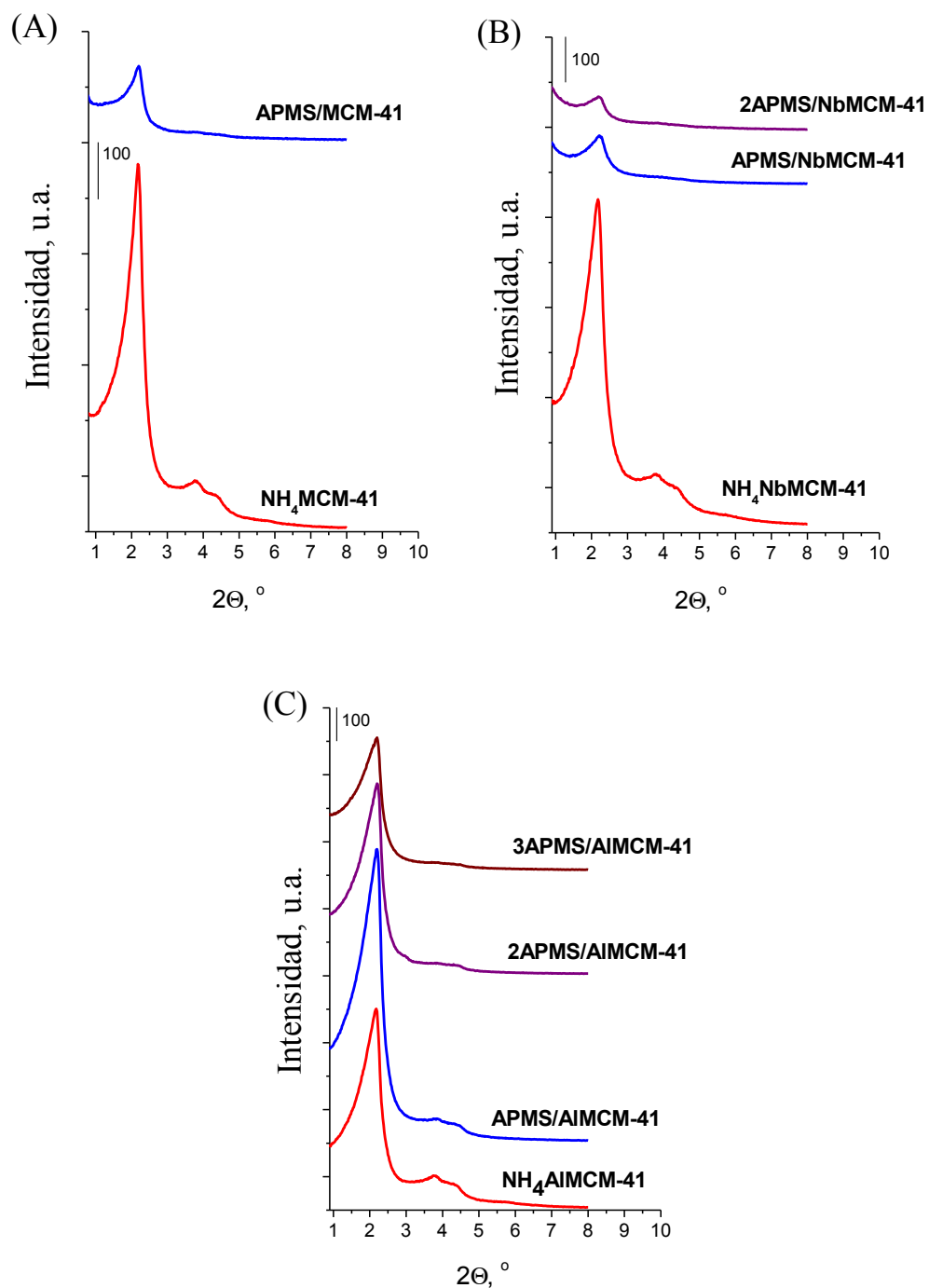


Figura 14. Difracción de rayos X de ángulo bajo de los catalizadores: (A) y (C) Difracción original. (B) Tras la normalización del pico (100) a la misma intensidad.

5.2.2 Estabilidad térmica de aminoalcoxisilanos en matrices mesoporosas

La estabilidad térmica de todas las muestras APMS sobre MCM-41, se ha estimado mediante medidas de FTIR, tras la evacuación de los materiales a distintas temperaturas (**Tabla 3**) (**Figura 15**) y por técnicas termogravimétricas (**Figura 16**). La estabilidad de la amina se deduce de la temperatura a la cual cae la intensidad de la banda de vibración N-H en el grupo NH₂ (1596 cm⁻¹). Independientemente de la naturaleza del soporte, la primera caída en la intensidad de la banda NH₂ tiene lugar a la misma temperatura (473 K). Además, la banda FTIR pierde alrededor de un 61-63 % de la intensidad inicial tras evacuación a 573 K, siendo también independiente de la naturaleza del soporte. La evacuación a 673 K provoca la práctica desaparición de la banda NH₂ en los espectros de IR en todos los materiales. Por el contrario, este hecho no significa que la amina evolucione hasta descomposición total tras el calentamiento, ya que los análisis químicos indican la presencia de un 20 % del contenido de nitrógeno inicial.

Tabla 3. Estabilidad de los aminoalcoxisilanos mediante estudio FTIR

Catalizador	Inicio descomposición de amina (K)	Desaparición total de la banda IR de la amina (K)
APMS/AlMCM-41	473	673
2APMS/AlMCM-41	573	673
3APMS/AlMCM-41	573	673
APMS/NbMCM-41	473	673

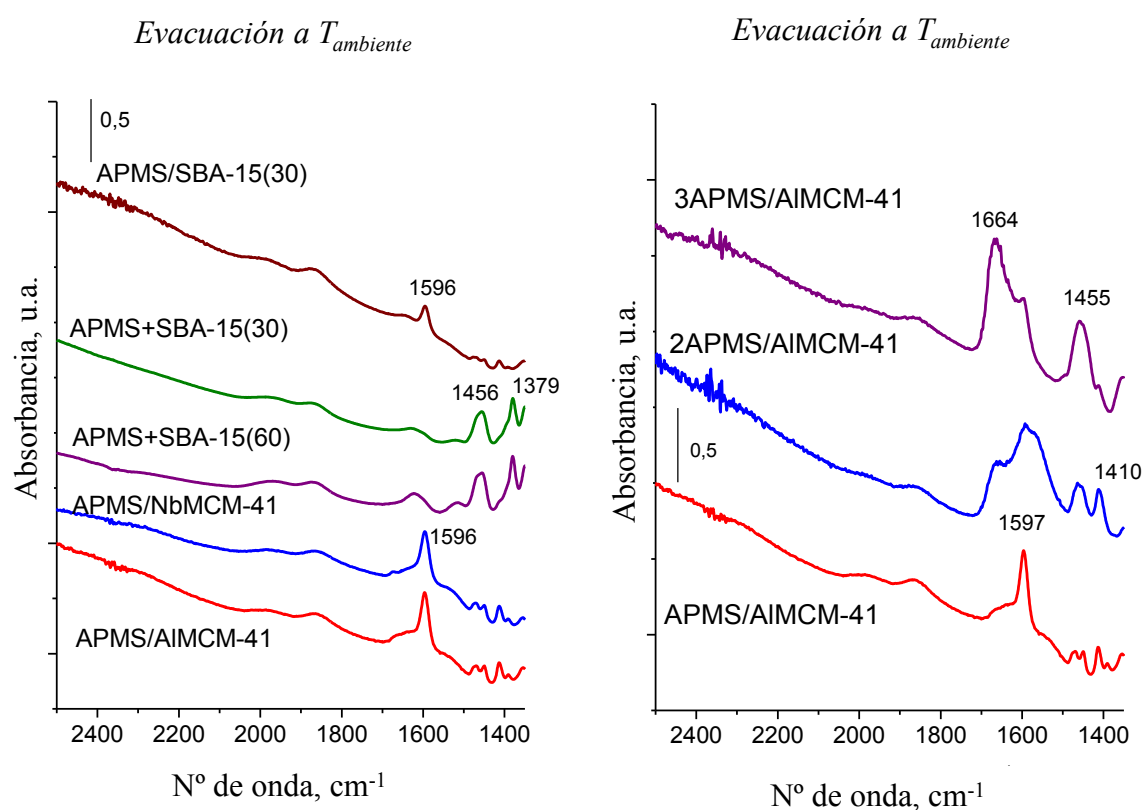


Figura 15. FTIR de los catalizadores una vez evacuados a temperatura ambiente.

Las aminas 2APMS y 3APMS descomponen a temperaturas más elevadas que APMS. La temperatura de la primera disminución de intensidad de la banda NH_2 para 2APMS y 3APMS se observa a 573K.

Las medidas termogravimétricas para los materiales basados en AlMCM-41, confirman los resultados de FTIR.

En las curvas de análisis térmico de los silicatos y niobiosilicatos MCM-41, se observan dos pérdidas de peso bien diferenciadas; una a 373 K y la otra a 673 K. La primera de ellas se debe a la desorción de agua, mientras que la segunda se asigna a la pérdida de los grupos amino (APMS). Los soportes originales (1 y 2 en la **Figura 16**) sólo presentan la pérdida de peso debida a la desorción de agua. Las muestras con APMS inmovilizado, además presentan una pérdida adicional de peso que termina a unos 900 K, independientemente de la composición química de la matriz. Esta misma tendencia se observa APMS/AlMCM-41 y APMS/NbMCM-41. Las curvas de análisis térmico de 3APMS/AlMCM-41 tienen una forma similar a las obtenidas para los

materiales APMS, pero presentando una temperatura de descomposición total superior.

Además, los análisis de DTG muestran 3 máximos, lo cual indica 3 escalones en la descomposición de 3APMS (**Figura 17**).

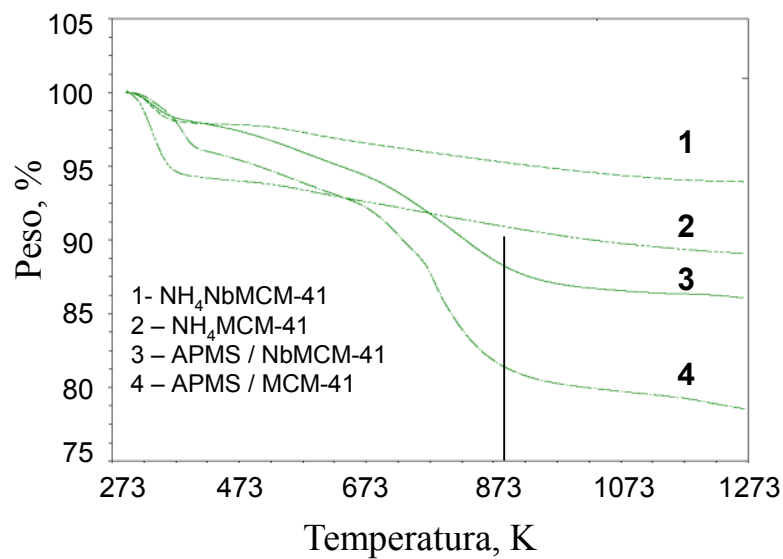


Figura 16. Curvas TG de catalizadores MCM-41.

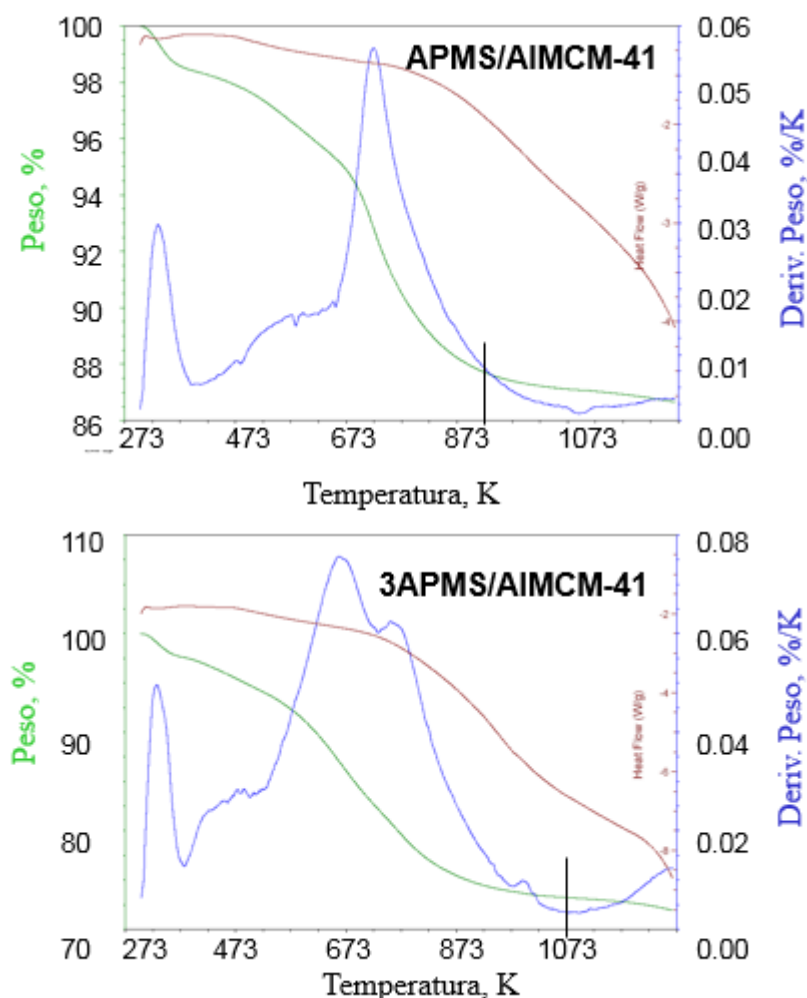


Figura 17. Curvas DTG de los catalizadores APMS/AIMCM-41 y 3APMS/AIMCM-41.

5.2.3 Caracterización superficial

Las medidas de FTIR permitieron identificar los grupos funcionales de los materiales APMS. La banda a 1596 cm^{-1} , la cual se asigna a la vibración NH_2 , predomina en el espectro de materiales APMS, lo que indica que las especies metoxi están involucradas en su inmovilización en la superficie de los soportes. En las muestras 2APMS y 3APMS de AIMCM-41, la banda a 1455 cm^{-1} de especies metoxi sugiere que no todas las especies metoxi están involucradas en la interacción química con los grupos OH de la superficie. Por el contrario, en las muestras APMS, la mayoría de las especies metoxi sí están inmersas en la creación de enlaces con la superficie.

En las muestras 2APMS/AIMCM-41 y 3APMS/AIMCM-41 además, se observan enlaces de hidrógeno en la región de los hidroxilos del espectro de IR (**Figura**

18).

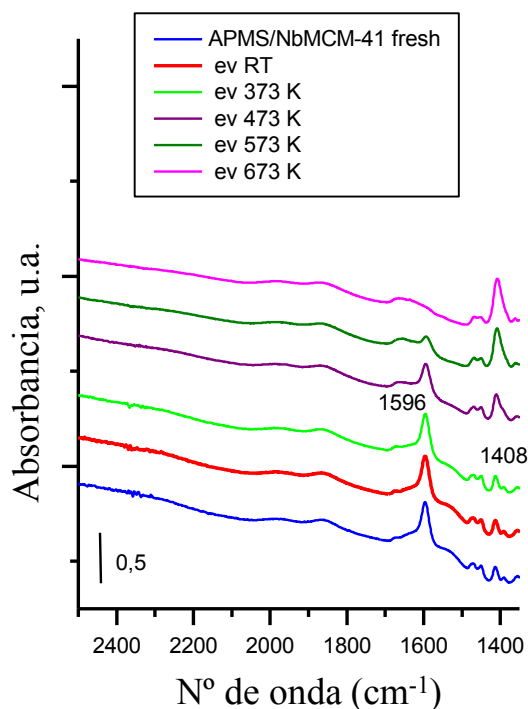


Figura 18. Espectros FTIR de los catalizadores a distintas temperaturas de evacuación.

5.2.4 Medidas de basicidad

Las propiedades ácidas y básicas de los sólidos mesoporosos utilizados se analizaron mediante tres tipos de reacciones modelo ampliamente desarrolladas y aplicadas en catalizadores sólidos: la descomposición de 2-propanol, la ciclación/deshidrogenación de acetilacetona y la condensación de Knoevenagel. Las tres reacciones test demostraron que la introducción de APMS en la estructura de las sílices mesoporosas aumenta el carácter básico de los sólidos. Este efecto es más pronunciado cuando se emplea la matriz que contiene niobio. Por condensación de Knoevenagel también se concluye que la matriz más básica es APMS/NbMCM-41. Por ello, el resultado más importante de este trabajo es que cuando existe niobio en las sílices mesoporosas, la basicidad Lewis de los grupos APMS anclados sobre la superficie aumenta, debido a que el soporte NbMCM-41 contiene electrones móviles en los átomos de oxígeno que conectan con las especies niobio de la estructura. Este fenómeno explica el hecho de que el catalizador APMS/NbMCM-41 sea más activo a pesar de tener un menor contenido en grupos amino que el catalizador APMS/MCM-41,

como también se deduce por análisis termogravimétrico y por análisis elemental de nitrógeno.

5.2.4.1. Descomposición de 2-propanol

La descomposición de 2-propanol o isopropanol, es una reacción test empleada para la caracterización de las propiedades ácidas y básicas (Brønsted o Lewis) de algunos sólidos [107]. Tanto la deshidratación del alcohol para dar propeno como la reacción intermolecular para dar di-isopropileter tienen lugar en centros ácidos mientras que la deshidrogenación oxidativa para dar cetona requiere la existencia de centros básicos.

La **Figura 19** muestra un esquema de los distintos mecanismos que pueden tener lugar para la formación de los distintos productos.

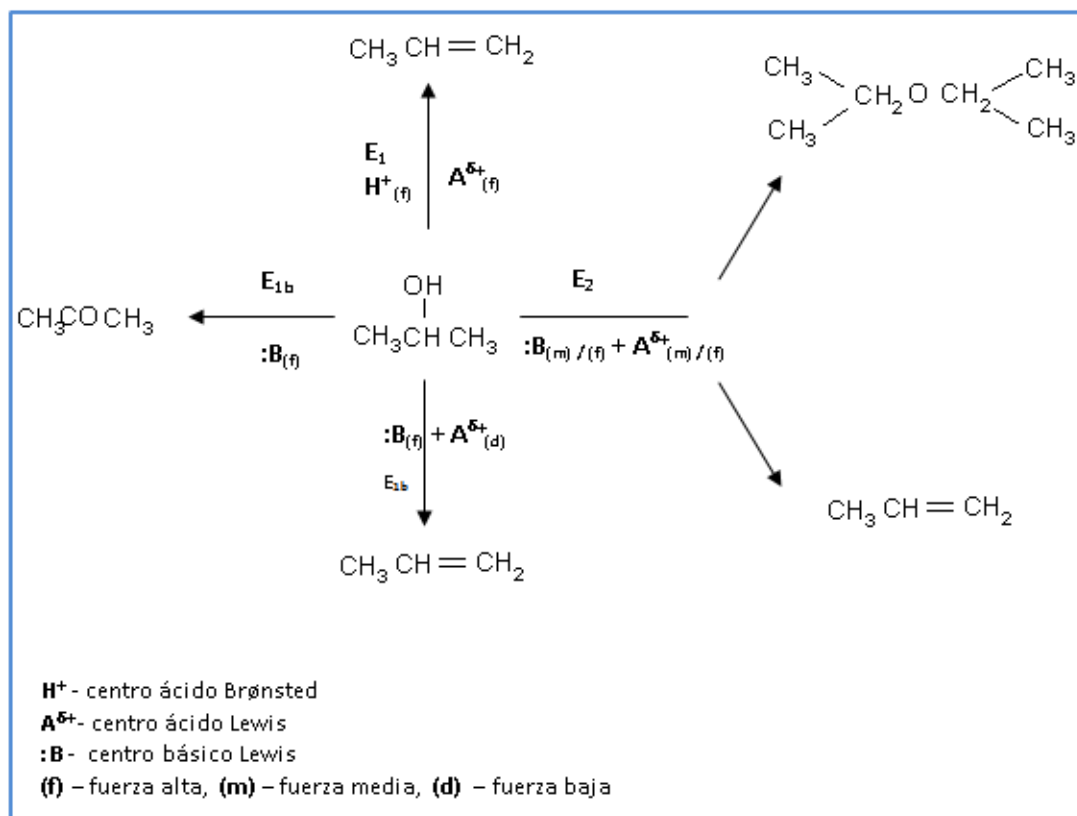


Figura 19. Mecanismos de reacción de la descomposición del 2-propanol.

La **Tabla 4** muestra los resultados obtenidos en la descomposición de 2-propanol en el estudio de las sílices mesoporosas funcionalizadas. Se observa que la basicidad de las

sílices mesoporosas (selectividad a acetona) aumenta con el contenido de nitrógeno en la amina, para un mismo soporte, siendo el orden de basicidad establecido:



De igual manera, se establece que el orden de basicidad determinado para los distintos soportes es:



lo que implica una importante influencia de la naturaleza del soporte en la basicidad.

Tabla 4. Reacción modelo de la descomposición de 2-propanol (2-PrOH).

Catalizador	2-PrOH conv (%)	Temp (K)	Acetona sel (%)
APMS/MCM-41	0.3	573	8
APMS/AIMCM-41	0.3	423	35
2APMS/AIMCM-41	0.3	423	43
3APMS/AIMCM-41	0.3	423	51
APMS/NbMCM-41	0.3	423	15
2APMS/NbMCM-41	0.3	423	16

5.2.4.2. Ciclación/deshidratación de acetnilacetona

Las propiedades ácido-base de los materiales preparados se determinaron mediante la reacción de ciclación y deshidratación de acetnilacetona [108]. Dependiendo del carácter ácido o básico de los centros activos, se pueden obtener dos productos diferentes: en los centros ácidos (Brønsted) se produce dimetilfurano (DMF) mientras que los centros básicos (Brønsted) están relacionados con la producción de metilciclopentanona (MCP) (**Figura 20**).

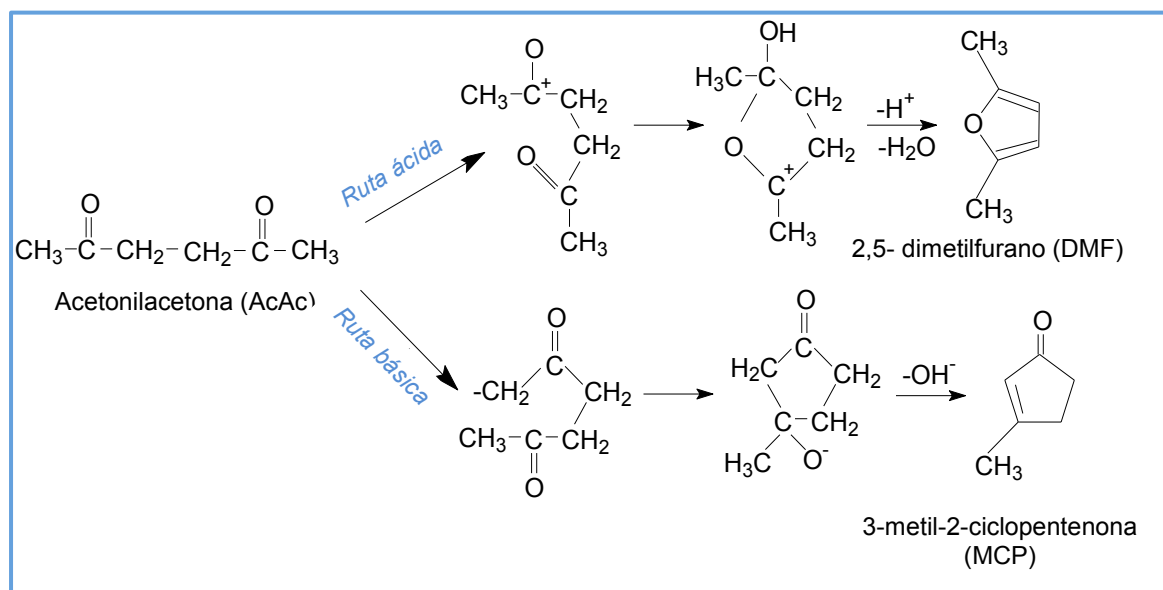


Figura 20. Reacción de ciclación de acetnilacetona.

Se establece que la relación de selectividades para ambos productos (MCP/DMF) obtenidas en la reacción puede tomarse como un indicador del carácter ácido-básico siguiendo los siguientes criterios [108]:

MCP/DMF \gg 1 indica un carácter básico del catalizador

MCP/DMF \ll 1 indica un carácter ácido del catalizador

MCP/DMF = 1 indica un carácter ácido-básico del catalizador

La **Tabla 5** muestra los resultados de basicidad que se han obtenido mediante el estudio de las propiedades ácido-base de los catalizadores por ciclación de acetnilacetona.

Tabla 5. Ciclación de acetnilacetona a 623 K.

Catalizador	Acetonilacetona Conv (%)	DMF Sel (%)	MCP Sel (%)	MCP/DMF
H-MCM-41	41	98	2	0.02
APMS/MCM-41	3	59	41	0.7
H-AIMCM-41	67	98	2	0.02
H-NbMCM-41	55	98	1	0.01
APMS/NbMCM-41	54	98	2	0.02

5.2.4.3 Condensación de Knoevenagel

La condensación de Knoevenagel es una reacción catalizada por catalizadores básicos o bifuncionales ácido-base en la que un compuesto carbonílico se condensa con un compuesto con grupos metilénicos que son activados por uno o dos sustituyentes electrófilos, conduciendo a la formación de olefinas y agua (**Figura 21**). Esta reacción, puesta a punto por Corma y col. [109], se puede utilizar como reacción modelo para estudiar la fuerza básica de Lewis de los catalizadores, cualitativa y cuantitativamente, ya que permite determinar el número y la fuerza de los centros básicos existentes en un sólido. Así, permite establecer una correlación de basicidades entre diversas series de catalizadores, incluso en condiciones suaves de reacción.

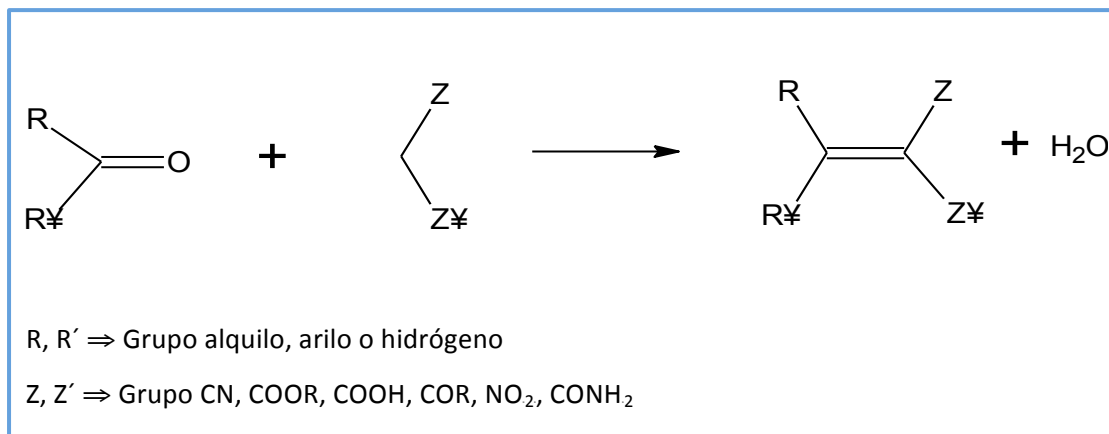


Figura 21. Condensación de Knoevenagel.

En este trabajo se realiza por primera vez un estudio completo de la basicidad de las sílices mesoporosas.

Se ha estudiado el efecto de la composición del soporte y el efecto que ejerce el tipo de amina incorporada a cada soporte. Además, ha sido posible proponer un modelo de funcionalización y anclaje de las aminas a la matriz catalítica.

Las **Figuras 22 y 23** representan los resultados obtenidos en la condensación de Knoevenagel. Mediante el empleo de esta reacción se ha podido deducir que el orden de basicidad es:



que es concordante con la secuencia obtenida en la descomposición de 2-propanol.

Cuando se estudió el efecto de la funcionalización con aminas, se observó que el orden de basicidad es:



Este orden es contrario al obtenido por descomposición de 2-propanol. La discrepancia entre ambos resultados puede explicarse por la difícil accesibilidad al grupo NH, en las aminas 2APMS y 3APMS, debido a las moléculas voluminosas de reactivos usadas en la condensación de Knoevenagel.

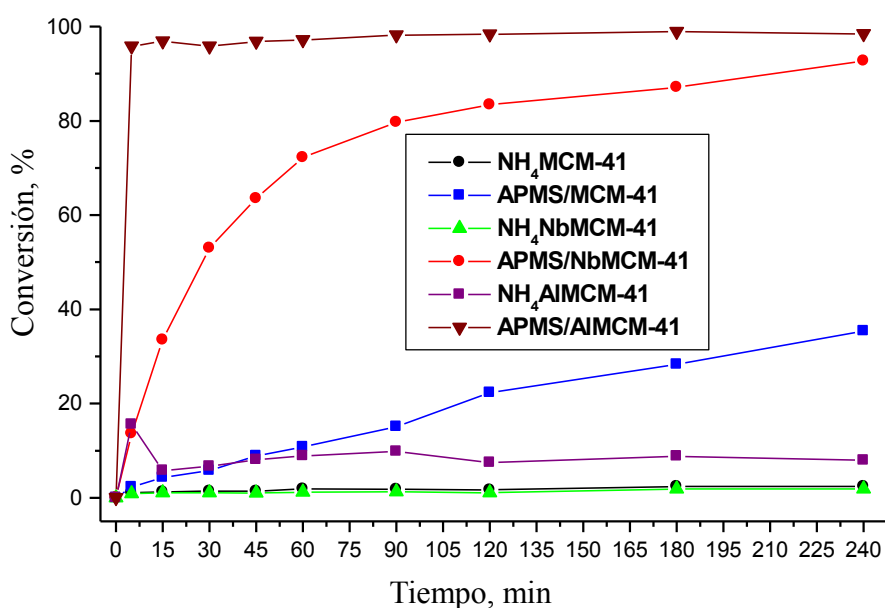


Figura 22. Condensación de benzaldehído con cianoacetato de etilo a 393K.

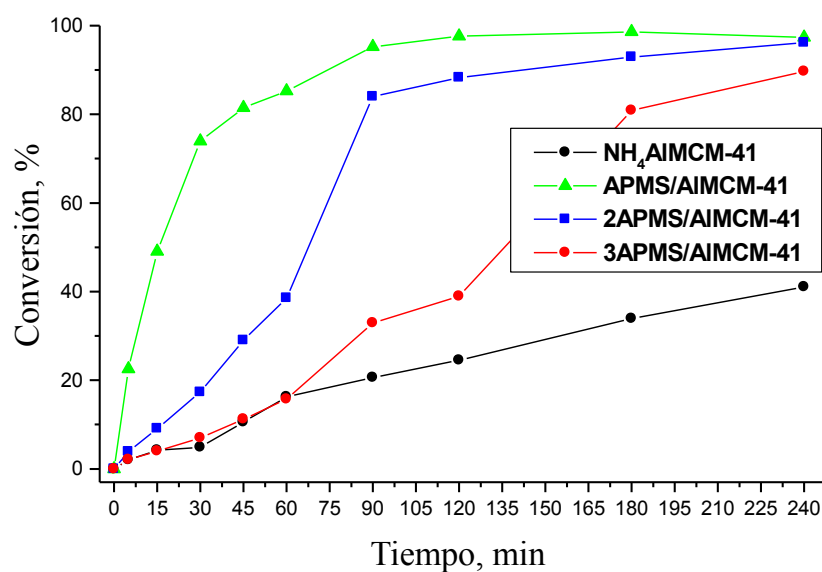


Figura 23. Condensación de benzaldehído con malonato de etilo a 393K.

Todos estos resultados han permitido proponer, por primera vez en la literatura, un modelo de funcionalización de sílices mesoporosas con aminoalcoxisilanos. A pesar de las numerosas publicaciones existentes sobre este tipo de materiales [53], nunca, hasta este trabajo, se había realizado un estudio completo sobre el efecto que ejercen el soporte y el tipo de amina, en las propiedades ácido-base de metalosilicatos.

La **Figura 24** representa el modelo de anclaje propuesto para los diferentes alcoxisilanos estudiados (APMS, 2APMS, y 3APMS). Las tres aminas se diferencian en el número de átomos de nitrógeno que contienen, y en la longitud de la cadena alquímica.

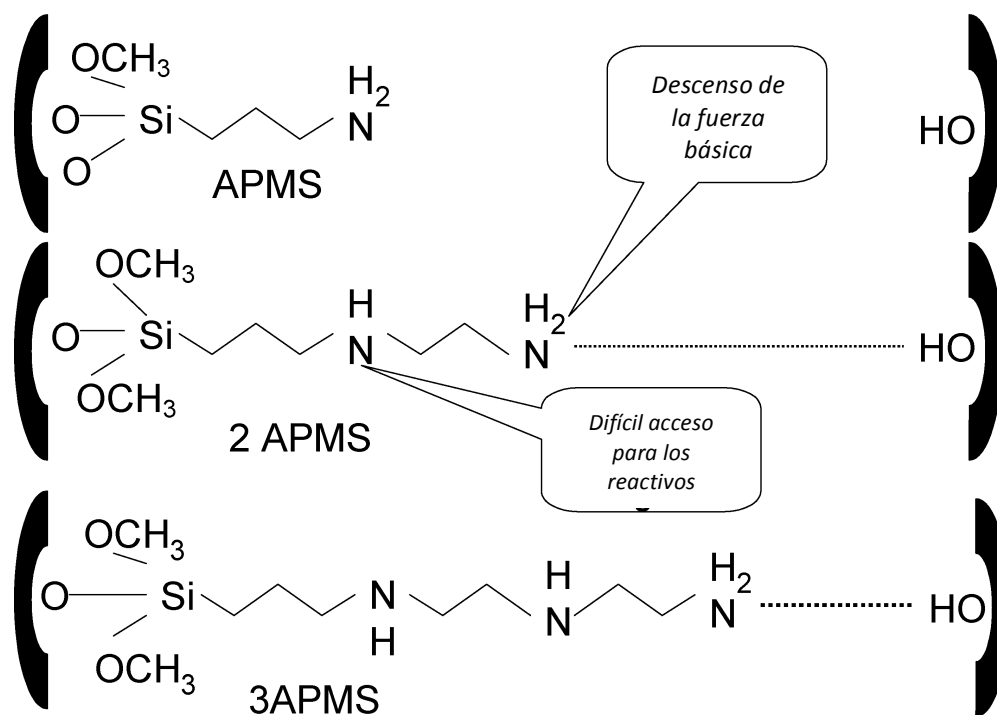


Figura 24. Modelo de funcionalización y anclaje de aminoalcoxisilanos en metalosilicatos.

Como se ha comentado anteriormente, los resultados obtenidos mediante FTIR y análisis térmico, indican que la estabilidad de las aminas no depende de la naturaleza del soporte (por ejemplo, composición química y acidez del aluminosilicato y niobiosilicato) para las muestras funcionalizadas con aminas. De ello se deduce que el tipo de enlace entre las aminas y todos los soportes sea similar. La técnica de FTIR indica que el anclaje de las aminas tiene lugar entre los grupos OH de los silanoles de cada soporte con los grupos alcoxi de las cadenas del correspondiente aminoalcoxisilano para la amina APMS. En cambio, en las aminas 2APMS y 3APMS, sólo uno de los grupos alcoxi está implicado en la interacción química y, por tanto, las especies alcóxido de pueden identificar en los espectros de FTIR. Si además de estos resultados, consideramos la existencia de enlaces de hidrógeno en las muestras que contienen 2APMS y 3APMS, es posible proponer el modelo que se ha representado en la **Figura 24**.

El modelo de enlace de las aminas propuesto, explica la mayor estabilidad

térmica de las muestras 2APMS y 3APMS. Además, el enlace de hidrógeno entre los grupos silanoles superficiales y el grupo NH_2 , disminuye la fuerza básica de los grupos amino. En concordancia con este hecho, la condensación de Knoevenagel entre benzaldehído y malonato de dietilo, que requiere mayor fuerza básica ($\text{pK}_a=13.3$), es menor en el caso de la 3APMS y 2APMS que cuando se emplea APMS. Y más aún, la estabilización de las aminas, que propone el modelo, impide o dificulta el acceso de moléculas voluminosas como son los reactivos utilizados en esta reacción, a los grupos $=\text{NH}$. La molécula de 2-propanol debido a su menor tamaño, es mucho más accesible a los grupos $=\text{NH}$, por lo que la producción de acetona es proporcional al número de grupos amino del material.

Una vez que se ha confirmado el efecto de la acidez de los soportes en la condensación de Knoevenagel, y teniendo en cuenta que es una reacción catalizada por catalizadores básicos y bifuncionales ácido-base, se realizó un estudio sobre el mecanismo de reacción en detalle. En la literatura hay descritas dos rutas de reacción entre benzaldehído y ésteres malónicos [110-114]. Una de ellas procede por activación del benzaldehído hacia la formación de la sal de imina ($\text{C}=\text{N}$) y una posterior reacción con el grupo metilénico del éster malónico. La otra ruta propone la activación del éster mediante la abstracción del protón por parte de los centros básicos del catalizador, y posterior reacción con benzaldehído. Pequeños cambios en el medio de reacción, o en las proximidades de los centros básicos, puede producir un cambio en el mecanismo de la reacción de Knoevenagel. Dado que los grupos amino favorecen la degradación hidrolítica tanto del soporte como de la cadena alquílica anclada [115-118], es de esperar que la protonación del grupo amino de lugar al material más estable. De estos resultados, se deduce que una mayor acidez del soporte, conlleva mejores resultados en la condensación de Knoevenagel. Como la acidez no altera la estabilidad de las aminas en los materiales mesoporosos, cabe pensar en la posibilidad de la participación del soporte en la reacción de Knoevenagel. Considerando el mecanismo representado en la **Figura 25**, cabe esperar que la formación de la sal de imina (por reacción via activación del benzaldehído), necesite la abstracción del grupo OH^- del intermediario. La acidez del soporte hace este proceso más rápido, y en consecuencia, acelera el proceso total de la condensación de Knoevenagel. La ruta de formación de la sal de iminio fue propuesta por el grupo de Katz, en la reacción de Henry [119] sobre gel de sílice modificada con aminas, donde aminas primarias y los grupos silanoles activan el hidroxibenzaldehído.

En esta misma reacción, llevada a cabo usando MCM-41 funcionalizados con aminas, *Asefa y col* [113] propusieron un mecanismo catalítico cooperativo en el cual la formación del intermediario iminio ocurre por la activación del benzaldehído por los silanoles o aminas secundarias. En nuestro estudio, la influencia de la acidez del soporte es aún más relevante en el mecanismo vía sal de iminio.

Del mismo modo, también se ha estudiado la influencia de la acidez del soporte considerando la naturaleza de la amina incorporada, cuando se comparan los metalosilicatos AIMCM-41 y NbMCM-41. Así, la cantidad de amina presente en APMS/AIMCM-41 es menor que la incorporada en la muestra APMS/NbMCM-41 y, por tanto, en el aluminosilicato, es mayor el área accesible para los reactivos y los grupos amino se encuentran más aislados. Por lo tanto, existe una cantidad óptima de aminas ancladas para conseguir una condensación de benzaldehído eficaz. Un exceso de concentración de amina, disminuye la activación de los reactivos.

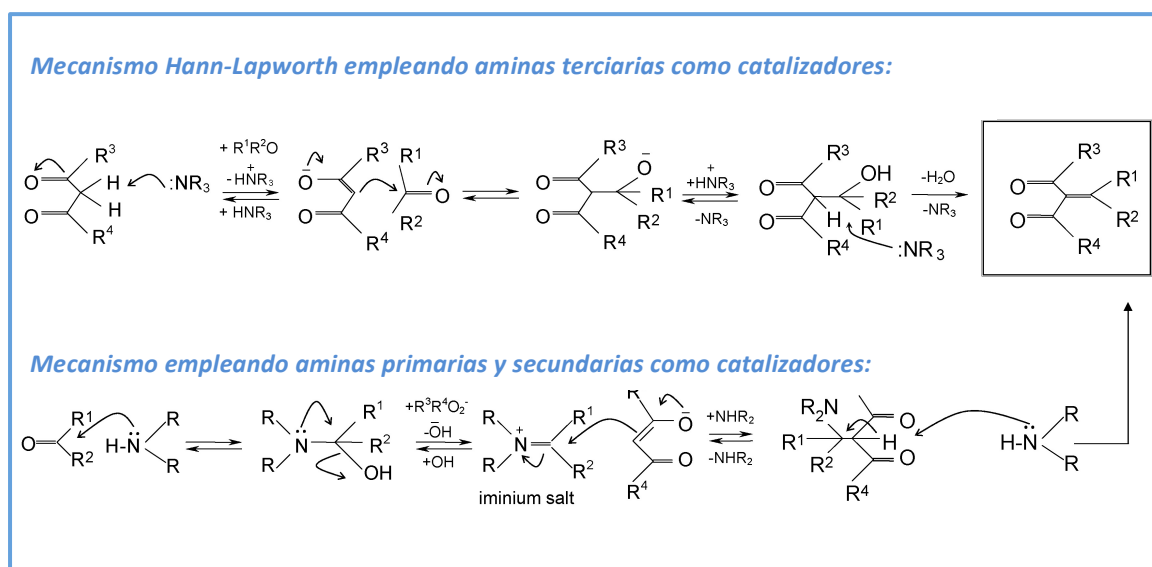


Figura 25. Posibles rutas de reacción para la condensación de Knoevenagel entre benzaldehído y ésteres malónicos.

5.3. ACTIVIDAD CATALÍTICA

Una vez caracterizados los materiales, la actividad catalítica de los sólidos se investigó en reacciones de adición e isomerización [31, 120, 121]. En todos los casos, el orden de actividad encontrado es:



5.3.1. Reacciones de adición de Michael. Síntesis de imidazoles *N*-alquilados

En primer lugar se llevó a cabo la comparación entre la actividad del silicato MCM-41 y el niobiosilicato Nb-MCM-41, funcionalizados con 3-metoxipropil-trimetoxisilano (APMS), empleando APMS/MCM-41 y APMS/NbMCM-41. Los catalizadores investigados se probaron en la adición de Michael entre imidazol y acrilato de etilo (**Figura 26**), en condiciones suaves de reacción, 333 K y en ausencia de disolvente.

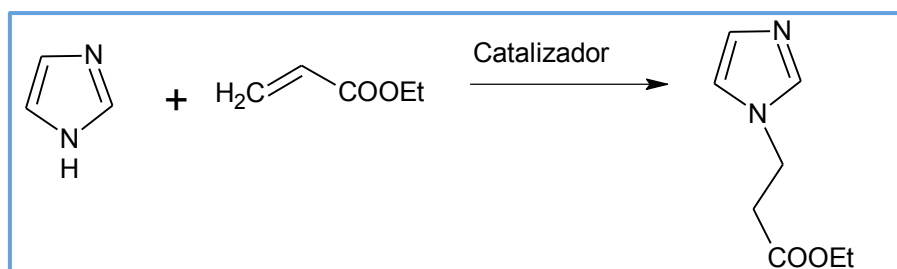


Figura 26. Adición de Michael entre imidazol y acrilato de etilo.

Como se puede observar en la **Figura 27**, el catalizador más activo es el que contiene niobio, NbMCM-41. También se estudió la reacción bajo activación por ultrasonidos, para disponer de un estudio comparado entre la activación térmica convencional y la activación ultrasónica. En la **Figura 27** se constata que a 180 min de reacción, y 333 K, el catalizador más activo es el que contiene niobio, con el que se obtiene un 99 % de conversión a los 180 minutos, bajo activación ultrasónica y un 94 % bajo activación térmica convencional, frente al 80 % y 92 % respectivamente que se obtienen cuando se emplea el silicato APMS/MCM-41, bajo activación térmica convencional y ultrasónica, respectivamente.

En todos los casos y catalizadores ensayados, la activación mediante ultrasonidos aporta mejores conversiones que el calentamiento convencional, manteniendo constante una selectividad del 100 %.

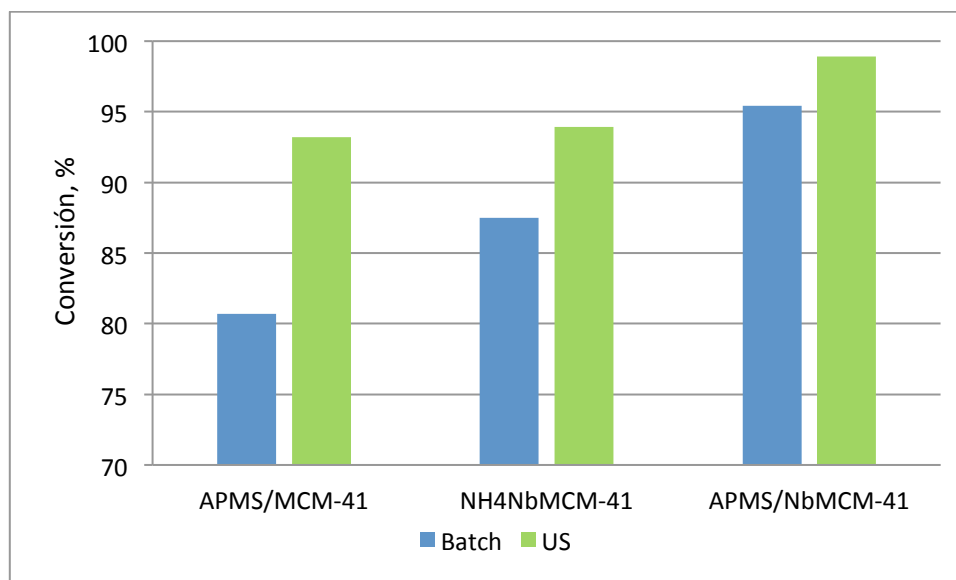


Figura 27. Adición de imidazol y acrilato de etilo a 333 K. Comparación entre actividad térmica convencional y por ultrasonidos.

5.3.2. Reacciones de isomerización de olefinas. Isomerización de safrol

Los estudios de actividad catalítica llevados a cabo mediante la isomerización de safrol, realizado en el presente trabajo de tesis doctoral, ha servido para profundizar en el entendimiento de la relación estructura/actividad de los materiales mesoporosos, y ha permitido definir, de forma más precisa, las tendencias obtenidas en cuanto al efecto de la composición química de las distintas sílices estudiadas y del efecto del tipo de amina que se ancla sobre la misma (**Figura 28**).

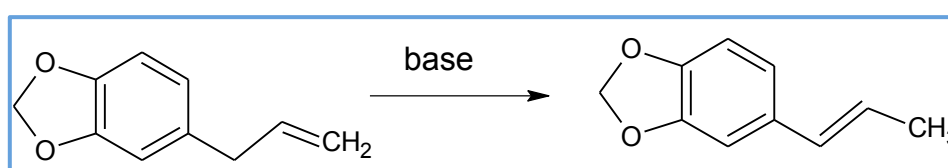


Figura 28. Isomerización de safrol a isosafrol mediante catálisis básica.

Antes de iniciar el estudio catalítico, se realizaron ensayos para confirmar que no existe control por difusión externa ni interna, además de constatar que, en una reacción blanco, es decir, en ausencia de catalizador, la isomerización no tiene lugar.

Todos los catalizadores funcionalizados con grupos amino presentaron buenas propiedades catalíticas. En la **Figura 29** se muestran los valores de conversión obtenidos en relación al efecto del átomo T (Nb o Al) del material mesoporoso.

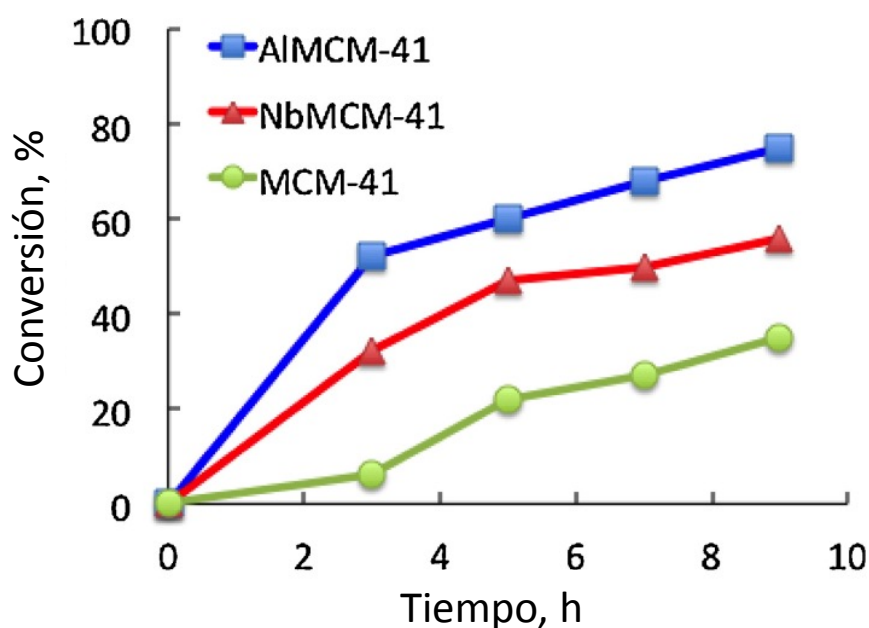


Figura 29. Isomerización de safrol sobre materiales TMCM-41. Safrol (0.4 g), catalizador (0.25 g) en 15 mL de DMF. Temperatura: 433 K.

Todos los materiales mesoporosos investigados presentaron buena actividad, siendo el más básico el catalizador APMS/AIMCM-41, con el que se obtiene un 85 % de conversión en 10 horas de reacción, seguido del APMS/NbMCM-41, que dio una conversión del 60 % en el mismo tiempo. Con la muestra APMS/MCM-41, sin niobio ni aluminio, la actividad fue la menor de las obtenidas, observándose tan solo un 40 % de conversión a las 10 horas.

Cuando se analizaron las mezclas de reacción, se observó una distribución de isosafrol (cis/trans) en la que siempre el isómero trans era el mayoritario. En la **Tabla 6** se muestran los valores de conversión y la distribución de productos formada al cabo de 9 horas de reacción. De entre todos los catalizadores investigados, la muestra

APMS/AlMCM-41 resultó ser la que más conversión mostró, con un 85 % y una relación *cis/trans* de 10:90, como cabía esperar, dada la mayor estabilidad térmica del isómero *trans*.

Tabla 6. Isomerización de Safrol a isosafrol sobre catalizadores APMS-TMCM-41.

Catalizador	Conversión* (%)	Distribución Isosafrol (%)	
		<i>cis</i>	<i>trans</i>
APMS/MCM-41	35	15	85
APMS/NbMCM-41	56	10	90
APMS/AlMCM-41	75	10	90
Blanco	---	---	---

* Safrol: 0.4 g, Disolvente: DMF (15 mL), Catalizador: 0.25 g. Temperatura de reacción: 433 K. Tiempo de reacción: 9 h

Una vez confirmado que el catalizador APMS/AlMCM-41 se mostró como el más activo en la obtención de isosafrol, se vio conveniente realizar un estudio sobre la influencia de la polaridad del disolvente en el transcurso de la reacción. Para ello, se seleccionaron tres disolventes con distintas polaridades; DMF, acetonitrilo y THF. En la **Tabla 7** se presentan las conversiones. Se confirma que éstas fueron mayores cuando se empleó DMF y acetonitrilo, obteniéndose una conversión del 85 % y una relación de producto *cis/trans* de 10:90.

Tabla 7. Efecto del disolvente en la síntesis de isosafrol sobre catalizadores APMS/AlMCM-41.

Disolvente	Constante Dieléctrica (ϵ)	Conversión* (%)	Selectividad Isosafrol (%)	
			<i>cis</i>	<i>trans</i>
DMF	38.2	85	10	90
Acetonitrilo	36.6	83	10	90
THF	7.5	65	15	85

* Safrol: 0.4 g, Disolvente: 15 mL, Catalizador: 0.25 g. Temperatura de Reacción: 433 K. Tiempo de Reacción: 10 h

Con estos resultados, se deduce que la conversión aumenta a medida que aumenta la polaridad del disolvente. El grupo de *Tichit* consiguió los mismos resultados en cuanto a relación polaridad del disolvente/actividad catalítica [122].

El estudio completo se realizó a tres temperaturas diferentes; 413, 433 y 453 K, y se observó un máximo de actividad a 453 K, obteniendo un valor de conversión de safrol del 95 %. En la **Figura 30** se representan los valores de conversión obtenidos a las tres temperaturas y durante 10 horas de reacción.

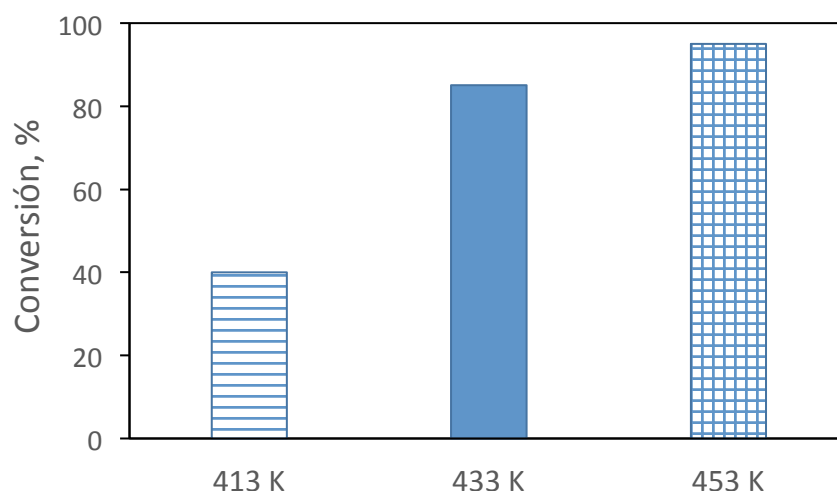


Figura 30. Efecto de la temperatura de reacción en la isomerización de safrol sobre APMS/AlMCM-41. Safrol: 0.4 g, Disolvente: DMF (15 mL), Catalizador: 0.25 g. Temperaturas de reacción: 413, 433 y 453 K. Tiempo de reacción: 10 h.

La influencia del tipo de amina anclada a la matriz de material mesoporoso también se estudió en la reacción de isomerización de safrol. La **Tabla 8** muestra los valores de conversión obtenidos, durante 10 horas de reacción y 453 K. Para este estudio se seleccionó el mejor disolvente, DMF, y se obtuvieron valores de conversión entre 69-95 %, estableciéndose el siguiente orden de actividad:



Este orden de actividad observado está en concordancia con la basicidad estimada en la reacción test de basicidad de Knoevenagel y con los resultados de la reacción de descomposición del 2-propanol. También coincide con los que habían definido *Das* y *Sayari* en estudios previos [111].

Tabla 8. Efecto del tipo de amina anclada en AIMCM-41 en la isomerización de safrol.

Catalizador	Conversión* (%)	Selectividad Isosafrol (%)	
		<i>cis</i>	<i>trans</i>
APMS/ AIMCM-41	95	10	90
2APMS/AIMCM-41	81	10	90
3APMS/AIMCM-41	69	10	90

* Safrol: 0.4 g, Disolvente: DMF (15 mL), Catalizador: 0.25 g. Temperatura de reacción 433 K. Tiempo de reacción: 10 h.

A la vista de los resultados, a medida que aumenta la longitud de la cadena del grupo amino, y aumenta el número de grupos amino, disminuye la actividad de los materiales, ya que se bloquea la accesibilidad del safrol a los centros activos [113].

En un avance más de esta investigación, se ha propuesto un posible mecanismo para justificar el proceso de isomerización sobre materiales mesoporosos. En la **Figura 31**, y como primer paso, el grupo amino anclado a la matriz mesoporosa, puede actuar como centro básico de Lewis, abstrayendo el protón del grupo metilénico de la cadena alílica del safrol. Este intermediario, puede estabilizarse, por resonancia, como carbanión (estructuras I y II). En un segundo paso, el carbanión se combina con un protón, permitiendo la formación del isómero termodinámicamente más estable, que es el isosafrol, para finalizar el proceso con la recuperación de la estructura del catalizador.

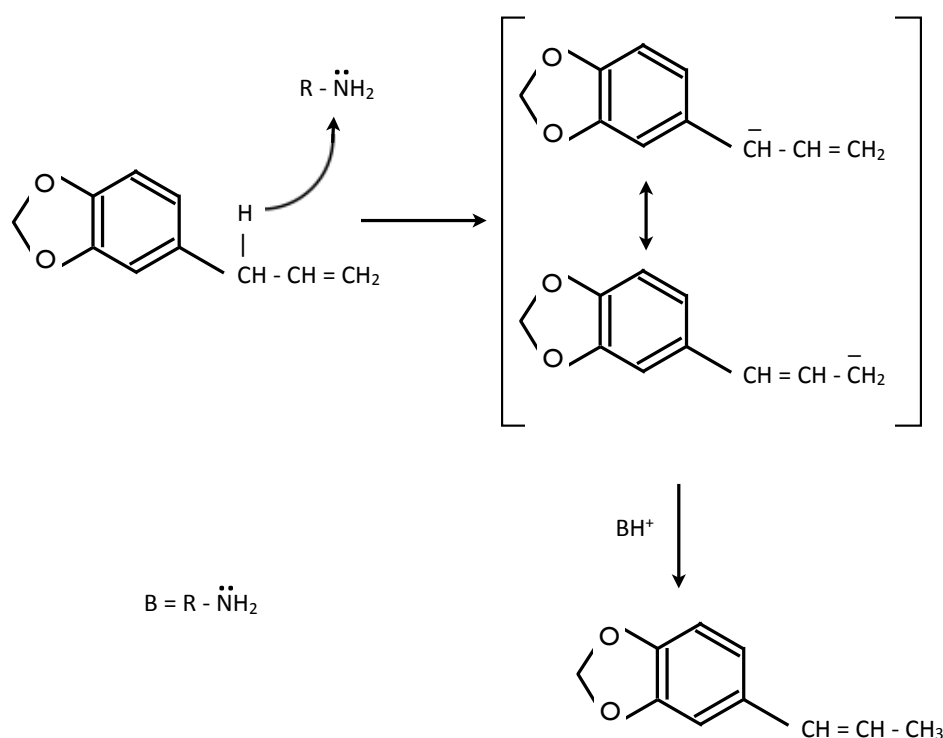


Figura 31. Mecanismo de isomerización de safrol sobre APMS/AlMCM-41.

Para completar el estudio se realizaron experimentos de reutilización del catalizador, concretamente de la muestra APMS/AlMCM-41, en la reacción de isomerización de safrol a 453 K, y usando como disolvente DMF. A la vista de los resultados que se muestran en la **Figura 32** el catalizador se puede reutilizar durante tres ciclos consecutivos manteniendo su total actividad. Durante el cuarto ciclo se produjo una pequeña disminución en el rendimiento de la reacción, que se estima en un 6 %.

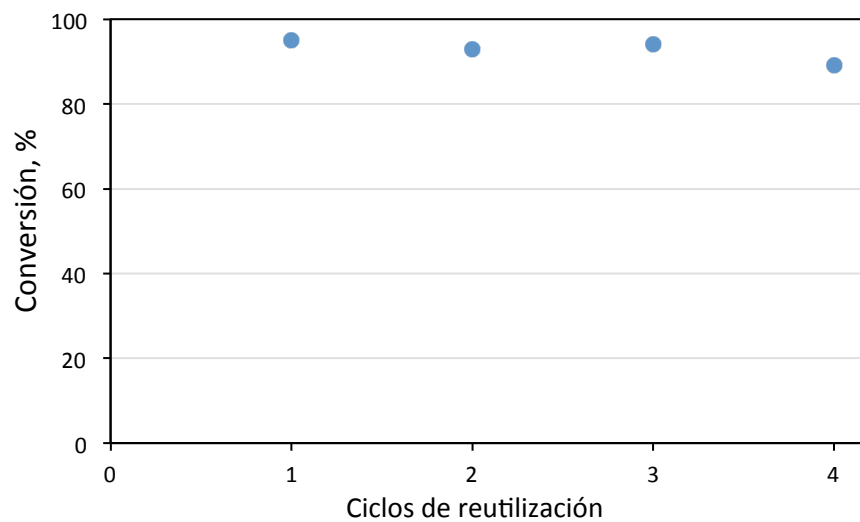


Figura 32. Reutilización de 025 g de APMS/AlMCM-41 en la isomerización de safrol, empleando (15 mL) de DFM como disolvente, a 453 K, durante 10 h.

*Incorporación de aluminio y niobio en materiales
MCM-41 y su aplicación en reacciones de
Química Fina*

6. CONCLUSIONES

*Incorporación de aluminio y niobio en materiales
MCM-41 y su aplicación en reacciones de
Química Fina*

6. CONCLUSIONES

Como resultado de las investigaciones realizadas para la elaboración de la presente Memoria de Tesis Doctoral, pueden extraerse las siguientes conclusiones:

6.1. Síntesis y caracterización de materiales mesoporosos con propiedades básicas

1. Se han sintetizado sílices mesoporosas basadas en la estructura T-MCM-41, funcionalizada con aminas primarias, secundarias y terciarias, mediante el anclaje de 3-aminopropil-trimetoxisilanos (APMS), siendo T (Al, Nb) y, por primera vez se ha definido la relación entre la composición química y su actividad catalítica en reacciones de catálisis básica.
2. Por primera vez se han determinado las propiedades ácido-base de los materiales APMS/T-MCM-41, mediante reacción de descomposición de isopropanol, ciclación/dehidratación de acetilacetona, y mediante la condensación de Knoevenagel.
3. Mediante estudios de FTIR, se determina que los aminopropilmetoxisilanos (APMS) se unen al soporte vía interacciones de las especies metoxi con los grupos hidroxilo de la superficie, dejando accesibles los grupos amino.
4. En las muestras 2 y 3APMS/MCM-41 se han observado enlaces de hidrógeno del grupo NH₂ con hidroxilos superficiales, lo que reduce la fuerza básica del grupo amino.
5. Los grupos amino (APMS) destruyen de forma significativa la estructura del silicato MCM-41, siendo las muestras AlMCM-41 y NbMCM-41 las más estables.
6. La estabilidad de las aminas no depende de la composición química de MCM-41, sin embargo, en la actividad en la condensación de Knoevenagel influye la naturaleza del soporte, siendo la muestra AlMCM-41 la de mayor actividad.
7. La actividad de estas sílices en la condensación de Knoevenagel depende de la naturaleza del soporte unido a la amina: AlMCM-41 > NbMCM-41 >> MCM-41.
8. Las medidas de basicidad obtenidas por condensación de Knoevenagel indican que el orden de basicidad es:



Esta tendencia es opuesta a la estimada mediante la descomposición de 2-propanol. La diferencia de ambos resultados se justifica por el difícil acceso a los grupos amino $-NH_2$, en las aminas 2APMS y 3APMS, de las distintas muestras preparadas, por parte de los reactivos voluminosos que están implicados en la condensación de Knoevenagel, y por la disminución de basicidad de los grupos NH_2 .

9. Cuando existe niobio en las sílices mesoporosas, la basicidad de Lewis de los grupos APMS anclados sobre la superficie aumenta, debido a que el soporte NbMCM-41 contiene electrones móviles en los átomos de oxígeno que conectan con las especies niobio de la estructura. Este fenómeno explica el hecho de que el catalizador APMS/NbMCM-41 sea más activo a pesar de tener un menor contenido en grupos amino que el catalizador APMS/MCM-41, como se deduce por análisis termogravimétrico y por análisis elemental de nitrógeno.

6.2. Síntesis de heterociclos nitrogenados mediante la reacción de adición de Michael por sílices mesoporosas

1. La basicidad del 3-aminopropil-trimetoxisilano (APMS) anclado sobre los soportes MCM-41 y NbMCM-41, queda demostrada por los resultados obtenidos en la reacción test de basicidad de Knoevenagel, que además se corresponde con los resultados de actividad en la reacción de adición de Michael entre imidazol y acrilato de etilo.

2. La composición química de los soportes mesoporosos ejerce un efecto sobre la basicidad de los catalizadores una vez funcionalizados con grupos aminos. Se ha encontrado que la basicidad de la muestra NbMCM-41 es mayor que cuando el soporte presenta niobio en su estructura.

3. Los catalizadores son activos para favorecer la reacción tanto bajo activación térmica convencional como bajo activación ultrasónica.

4. Se ha descrito una metodología limpia para la síntesis de imidazoles sustituidos, con actividad biológica, mediante el uso combinado de ultrasonidos y catalizadores mesoporosos, con rendimientos superiores al 90 %.

5. El método puesto a punto en este trabajo ofrece una clara alternativa al calentamiento térmico convencional de las reacciones catalíticas, siendo en sí mismo, un proceso limpio, en el que se obtiene una mínima cantidad de productos contaminantes.

6. La reutilización de los catalizadores TMCM-41, funcionalizados con grupos amino, es posible al menos durante tres ciclos consecutivos sin mostrar pérdidas significativas de actividad.

6.3. Síntesis de isosafrol mediante la reacción de isomerización de safrol catalizada por sílices mesoporosas

1. Se han empleado con éxito tres materiales TMCM-41 (T= Al, Nb) funcionalizados con grupos amino (primario, secundario y terciario) para la isomerización de safrol.

2. Se ha descrito una ruta de síntesis de isosafrol, mediante el uso de sílices mesoporosas, con rendimientos superiores al 85 % y selectividades hacia el producto trans del 90 %.

3. El catalizador APMS-AIMCM-41 mostró las mejores conversiones, cercanas al 90 % en 9 horas de reacción, empleándose DMF como disolvente.

4. La conversión del safrol depende, en gran medida, de la naturaleza del soporte de la matriz mesoporosa, (APMS/AIMCM-41 > APMS/NbMCM-41 >> APMS/MCM-41).

5. La polaridad del disolvente es un factor importante para favorecer la formación de isosafrol, siendo DMF el disolvente más apropiado para la reacción.

6. La naturaleza del grupo amino también tiene efecto sobre la reacción, siendo el orden encontrado:



7. Los grupos básicos aminos son los centros activos del catalizador durante la reacción de isomerización.

8. Un aumento de la acidez del soporte, supone un aumento de basicidad del grupo amino en APMS/TMCM-41, cuando T es Al o Nb.

9. La reutilización del catalizador se estudió en las reacciones de isomerización. Los catalizadores TMCM-41, funcionalizados con grupos amino, se han reutilizado durante tres ciclos consecutivos sin mostrar pérdidas significativas de actividad. A partir del cuarto ciclo consecutivo se observa una ligera pérdida de actividad, menor del 6%.

CONCLUSIONS

Derived of the investigations of this work, the following conclusions can be presented:

1. Synthesis and characterization of mesoporous materials with basic properties

1. Amino-grafted mesoporous silicas based on T-MCM-41, where T= Al o Nb were synthesized by anchoring three different amino functionalized amine groups: APMS; 2APMS and 3APMS, respectively. For the first time, it has been described the relationship between chemical composition of the silica and the catalytic activity in base catalyzed reactions.

2. For the first time, it has been determined the acid-base properties of APMS/T-MCM-41 materials by probe reactions as isopropanol decomposition, acetylacetone cyclisation/dehydration and Knoevenagel condensation.

3. FTIR studies proved as APMS is bonding to the support. The results have revealed that aminopropylmethoxysilanes (APMS) are grafted on metallosilicate MCM-41 supports via interactions of methoxy species with surface hydroxyls leaving amine groups accessible for reagents.

4. Hydrogen bonding of NH₂ with surface hydroxyls groups has been found for 2APMS and 3APMS grafted on mesoporous MCM-41 samples, and it is responsible for reduction of the basicity strength of amine groups.

5. The amino groups (APMS) destroy the structure of the support, being the samples AlMCM-41 and NbMCM-41 the most stable.

6. Thermal stability of amines does not depend on the chemical composition of TMCM-41, whereas the basicity tested in 2-propanol dehydrogenation and the activity in Knoevenagel condensation are influenced by the nature of the supports (AlMCM-41 support gives rise to the higher activity).

7. The activity and selectivity of the silicas in the Knoevenagel condensation depend on the nature of the support grafted for grafted amine: AlMCM-41 > NbMCM-41 >> MCM-41.

8. The basicity obtained by Knoevenagel condensation as probe reaction indicates that the order of basicity is: APMS/AlMCM-41 > 2APMS/AlMCM-41 > 3APMS/AlMCM-

41. This sequence of activity is in contrast to that noted for 2-propanol decomposition. The difference in the results can be explained by the difficult access to –NH groups in 2APMS and 3APMS modified samples for bulky molecules used in Knoevenagel condensation and by the decrease in the basicity strength of NH₂ groups.

9. Niobiosilicate mesoporous materials enhances Lewis basicity of APMS grafted on its surface because Nb-MCM-41 support contains mobile electrons located on oxygen connected with framework niobium species. This fact explains the activity obtained by using the solid APMS/NbMCM-41 as catalyst; even though its content of amine is lower than APMS/MCM-41 as thermogravimetric and elemental analysis showed.

2. Synthesis of N-heterocycles by Michael addition on mesoporous materials

1. The basicity of the 3-aminopropyl-trimethoxysilane grafted MCM-41 and NbMCM-41 is clearly evidenced by tests reactions carried out, especially by Knoevenagel condensation, and it is confirmed by the activity results obtained during the Michael addition between imidazole and ethyl acrylate.

2. The chemical composition of the mesoporous supports influence the basicity of the amino-grafted catalysts giving rise to the higher basicity of the sample based on NbMCM-41 matrix.

3. These catalysts exhibit basicity during the Michael addition under sonic and non-sonic activation.

4. A new clean methodology has been described in the synthesis of substituted imidazoles with biological activities, by the combination of this type of amino-grafted catalysts with ultrasound activation under mild conditions. On NbMCM-41, 90% yields of N-Substituted imidazoles are obtained.

5. The method offers a practical alternative to conventional heating catalysis and the process itself is environmental-friendly with minimal waste.

6. The recyclability of the mesoporous materials was tried on the TMCM-41 catalysts. No significant differences were observed in the second and third cycles. A small decrease was observed in the fourth cycle.

3. Isosafrol synthesis on basic mesoporous materials by isomerization of safrole

1. Isomerization of safrole has been successfully carried out on three mesoporous materials, TMCM-41 (T= Al, Nb), previously functionalized by amino groups.
2. It has been described the synthesis of isosafrole by using mesoporous materials with yields around 85 % and selectivities of 90 % towards the trans-isomer.
3. The APMS-AIMCM-41 catalyst showed the higher conversions, close to 90 % in 9 hour, when DMF was used as solvent.
4. Safrole conversion significantly depends on the nature of the support for grafted amine chains;



5. The polarity of the solvent is an important factor to enhance the formation of isosafrole, being the DMF the optimum solvent to carry out the isomerization.
6. The nature of the amine chain is also responsible of the achieved conversion of safrole to isosafrole. The order of activity is:



7. Basic amino groups attached to the mesoporous materials are the active sites involved in the isomerization reaction.
8. The incorporation of acid sites on the support supposed an enhancement of the basicity of the amine groups in APMS/TMCM-41, when T= Al or Nb.
9. Recyclability of the samples was studied driving the isomerization reaction. The TMCM-41 amino grafted catalysts were used unless three times without loss of activity. A small decrease in conversion was noted in the fourth cycle (around 6 %).

7. BIBLIOGRAFÍA

*Incorporación de aluminio y niobio en materiales
MCM-41 y su aplicación en reacciones de
Química Fina*

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] P. T. Anastas, J. C. Warner, in *Green Chemistry: Theory and Practice*. Oxford University press (2000).
- [2] M. Lancaster, *Green Chemistry: An Introductory Text. Principles and Concepts of Green Chemistry*. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry (2004).
- [3] J. H. Clark, *Green Separation Processes*. In: *Green Chemistry for Sustainable Development*. [ed.] J. G. Crespo C. A. M. Afonso. Weinheim: Wiley-VCH, (2005).
- [4] A. S. Matlack, *Introduction to Green Chemistry*. s.l.: CRC Press, (2001).
- [5] O. Hutzinger, *Environ Sci Pollut Res Int* 6(3), (1999) 123.
- [6] J. N. Armor, *Catalysis Today*, 163(1) (2011) 3.
- [7] R. A. Sheldon, J. Dakka, *Catalysis Today*, 19(2) (1994) 215.
- [8] B. M. Trost, *Science*, 254 (5037) (1991)1471 .
- [9] P. Pollak, *Fine Chemicals: The Industry and the Business*, *Fine Chemicals: The Industry and the Business* (2011).
- [10] S. Lehmann, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. John Wiley & Sons, Inc. (2000).
- [11] J. Čejka, G. Centi, J. Pérez-Pariente, W.J. Roth, *Catal. Today*, 179 (2012) 2.
- [12] C. Martínez, A. Corma, *Coord. Chem. Rev.* 255 (2011) 1558.
- [13] A. Corma, *Chem. Rev.*, 97 (1997) 2373.
- [14] D. Brunel, A. C. Blanc, A. Galarneau, F. Fajula, *Catal. Today* 73 (2002) 139.
- [15] F. Rodríguez-Reinoso, A. Sepúlveda-Escribano, *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials*, ed. H. S. Nalwa, 5 (2001) 309.
- [16] V. Calvino-Casilda, A. J. López-Peinado, C. J. Durán-Valle, R. M. Martín-Aranda, *Catal. Rev.: Sci. Eng.*, 52 (2010) 325.
- [17] R.M. Martín-Aranda; V. Calvino-Casilda, *Recent Patents in Chemical Engineering* 3(2) (2010) 82.
- [18] R.M. Martín-Aranda, J. López-Sanz, *Green Solvents I, Properties and applications in Chemistry*, A. Mohammad, Inmamuiddin Ed. Springer, NY, (2012).

- [19] A. Corma, H. Garcia, *Chem. Rev.*, 103 (2003) 4307.
- [20] R. M. Martín-Aranda, J. Čejka, *Top. Catal.*, 53 (2010) 141.
- [21] J. Cejka, J. Pérez-Pariente, W.J. Roth, Ed., *Zeolites: from Model Materials to Industrial Catalysis*, Transworld research network, India (2008).
- [22] M. Godino-Ojer, A.J. López-peinado, R.M. Martín-Aranda, J. Przepiorski, E. Pérez-Mayoral, E. Soriano, *Chem.Cat.Chem.*, 3 (2014) 3440.
- [23] V. Calvino-Casilda, R.M. Martín-Aranda, *Recent Patents on Chemical Engineering*, 4 (2011) 1.
- [24] K. S. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.*, 57 (1985) 603.
- [25] S. Ayyappan, C. N. R. Rao, *Chem. Commun.*, (1997) 575.
- [26] J. A. Knowles, M. J. Hudson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1995) 2083.
- [27] N. Ulagappan, Neeraj, B. V. N. Raju, C. N. R. Rao, *Chem. Commun.*, (1996) 2243.
- [28] U. Ciesla, S. Schacht, G. D. Stucky, K. K. Unger, F. Schüth, *Angew. Chem. Int., Ed. Engl.*, 35 (1996) 541.
- [29] C. J. Durán-Valle, M. Madrigal-Martínez, M. Martínez-Gallego, I. M. Fonseca, I. Matos, A. M. Botelho do Rego, *Catal. Today* 187 (2012) 108.
- [30] V. Calvino-Casilda, R. M. Martín-Aranda, A. J. López-Peinado, *Catal. Lett.*, 129 (2009) 281.
- [31] M. Hartmann, A. Pöppl, L. Kevan, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 9906.
- [32] N. Ulagappan, C. N. R. Rao, *Chem. Commun.*, (1996) 1685.
- [33] D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Angew. Chem, Int. Ed. Engl.*, 1995, 34, 2014.
- [34] E. Pérez-Mayoral, R. M. Martín-Aranda, A. J. López-Peinado, P. Ballesteros, A. Zukal, J. Čejka, *Top. Catal.*, 52 (2009) 148.
- [35] T. Abe, A. Taguchi, M. Iwamoto, *Chem. Mater.*, 7 (1995) 1429.
- [36] T. Doi, T. Miyake, *Chem. Commun.*, (1996) 1635.
- [37] P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Access in Nanoporous Materials*, Eds.: T. J. Pinnavaia, M. F. Thorpe, Plenum Press, New York, (1995).

- [38] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. D. Stucky, *Nature*, 368 (1994) 317.
- [39] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schüth, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, 6 (1994) 1176.
- [40] Q. Huo, D. I. Margolese, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, 8 (1996) 1147.
- [41] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science*, 279 (1998) 548.
- [42] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 6024.
- [43] G. D. Stucky, D. Zhao, P. Yang, W. Lukens, N. Melosh, B. F. Chmelka, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 117 (1998) 1.
- [44] M. Kruk, M. Jaroniec, C. H. Ko, R. Ryoo, *Chem. Mater.*, 12 (2000) 1961.
- [45] R. van Grieken, G. Calleja, G. D. Stucky, J. A. Melero, R. A. García, J. Iglesias, *Langmuir*, 19 (2003) 3966.
- [46] C. M. Yang, B. Zibrowius, W. Schmidt, F. Schüth, *Chem. Mater.*, 15 (2003) 3739.
- [47] J. A. Martens, J. Jammaer, S. Bajpe, A. Aerts, Y. Lorgouilloux, C. E. A. Kirschhok, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 140 (2011) 2.
- [48] A. Pineda-Pineda, Tesis Doctoral, Universidad de Córdoba (2013).
- [49] J. López-Sanz, Tesis Doctoral, UNED (2015).
- [50] J. Sáinz-Pardo, Tesis Doctoral, Universidad Rey Juan Carlos (2007).
- [51] T. Maschmeyer, M. E. Raimondi, J. M. Seddon, *Encyclopedia of materials: science and technology*, Editor: Buschow, Elsevier, Londres, (2001) 5342.
- [52] N. Linares, E. Serrano, M. Rico, A. M. Balu, E. Losada, R. Luque, J. García-Martínez, *Chem. Commun.*, 47 (2011) 9024.
- [53] L. Sun, X. Liu, H. Zhou, *Chem.Soc. Rev.*, 44 (2015) 5092.
- [54] Z. H. Luan, C. F. Cheng, W. Z. Zhou, J. Klinowski, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 1018.
- [55] J. Kim, M. Tanabe, M. Niwa, *Micropor. Mat.*, 10 (1997) 85.
- [56] K. Fang, J. Ren, Y. Sun, *Mater. Chem. Phys.*, 90 (2005) 16.

- [57] F. Kang, Q. Wang, S. Xiang, *Mater. Lett.*, 59 (2005) 1426.
- [58] G. A. Eimer, L. B. Pierella, G. A. Monti, O. A. Anunziata, *Catal. Commun.*, 4 (2003) 118.
- [59] G. A. Eimer, L. B. Pierella, G. A. Monti, O. A. Anunziata, *Catal. Lett.*, 78 (2002) 65.
- [60] D. J. Macquarrie, *Chem. Commun.*, (1996) 1961.
- [61] M. T. Janicke, C. C. Landry, S. C. Christiansen, S. Birtalan, G.D. Stucky, B. F. Chmelka, *Chem. Mater.*, 11 (1999) 1342.
- [62] D. J. Macquarrie, S. E. Fairfield, *J. Mater. Chem.*, 7 (1997) 2201.
- [63] D. S. Shepard, W. Zhou, T. Maschmeyer, J. M. Matters, C. L. Roper, S. Parsons, B. F. G. Johnson, M. J. Duer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 37 (1998) 2719.
- [64] Z. Zienkiewicz, V. Calvino-Casilda, I. Sobczak, M. Ziolek, R. M. Martín-Aranda, A. J. López-Peinado, *Catal. Today*, 142 (2009) 303.
- [65] Y. S. Cho, J. C. Park, B. Lee, Y. Kim, J. Yi, *Catal. Lett.*, 81 (2002) 89.
- [66] S. Huh, J. W. Wiench, J.-C. Yoo, M. Pruski, V. S.-Y. Lin, *Chem. Mater.*, 15 (2003) 4247.
- [67] V. Antochshuk, M. Jaroniec, *Chem. Mater.*, 12 (2000) 2496.
- [68] I. Sobczak, M. Ziolek, E. Pérez-Mayoral, D. Blasco-Jiménez, A. J. López-Peinado, R. M. Martín-Aranda, *Catal. Today*, 179 (2012) 159.
- [69] S. R. Wasserman, G. M. Whitesides, I. M. Tidswell, M. Ocko, P. S. Pershan, J. D. Axe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 111 (1989) 5852.
- [70] A. Taguchi, F. Schüth, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 77 (2005) 1.
- [71] H.-Y. Chan, V.-H. Nguyena, J.C.S. Wu, V. Calvino-Casilda, M.A. Bañares and H. Bai, *Catalysts*, 5(2) (2015) 518-533
- [72] A. Katiyar, S. Yadav, P. G. Smirniotis, N. G. Pinto, *J. Chromatogr. A*, 1122 (2006) 13.
- [73] P. Kumar, V. V. Guliants, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 132 (2010) 1.
- [74] P. Renuka Devi, K. G. Dhanalakshmi, *Int. J. Adv. Life Sci.*, 4 (2012) 1.
- [75] M. Vallet-Regi, F. Balas, D. Arcos, *Angew. Chem.*, 46 (2007) 7548.

- [76] H. Wang, X. Gao, Y. Wang, J. Wang, X. Niu, X. Deng, *Ceram. Int.*, 38 (2012) 6931.
- [77] V. Calvino-Casilda, K. Stawicka, M. Trejda, M. Ziolek and M.A. Bañares, *J. Phys. Chem. C.*, 118(20) (2014) 10780-10791.
- [78] I. Matos, E. Pérez-Mayoral, E. Soriano, A. Zukal, R. M. Martín-Aranda, A. J. López-Peinado, I. Fonseca, J. Čejka, *Chem. Eng. J.*, 161 (2010) 377.
- [79] V. Calvino-Casilda, E. Pérez-Mayoral, R. M. Martín-Aranda, Z. Zienkiewicz, I. Sobczak, M. Ziolek, *Top. Catal.*, 53 (2010) 179.
- [80] S. L. Hruba, B. H. Shanks, *J. Catal.*, 263 (2009) 181.
- [81] V. Calvino-Casilda, Tesis Doctoral, UNED (2008).
- [82] X. Wang, S. Cheng, *Catal. Commun.*, 7 (2006) 689.
- [83] T. Matsumoto, M. Ueno, N. Wang, S. Kobayashi, *Chem. Asian J.*, 3 (2008) 196.
- [84] R. V. Sharma, K. K. Soni, A. K. Dalai, *Catal. Commun.*, 29 (2012) 87.
- [85] A. Smuszkiewicz, J. López-Sanz, E. Pérez-Mayoral, E. Soriano, I. Sobczak, M. Ziolek, R. M. Martín-Aranda, A. J. López-Peinado, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 378 (2013) 38.
- [86] G. R. Newkome, W. W. Paudler. *Contemporary Heterocyclic Chemistry*. New York : Wiley (1982).
- [87] A. R. Katritzky, *Handbook of heterocyclic chemistry*. Oxford: Pergamon Press, (1985).
- [88] C. Avendaño, J. Carlos Menendez, *Medicinal Chemistry of Anticancer Drugs*, Elsevier (2015).
- [89] E. Pérez-Mayoral, V. Calvino-Casilda, M. Godino, A.J. López Peinado, R.M. Martín-Aranda, Book: "Green synthetic approaches for biologically relevant heterocycles", Chapter 15: "Porous catalytic systems in the synthesis of bioactive heterocycles and related compounds" (2014) 377.
- [90] E.J. Massaro, *Handbook of Human Toxicology*, CRC Press (1997).
- [91] D.J. Flannigan, K.S. Suslick, *Nature*; 434 (2005) 52.
- [92] V. Calvino-Casilda, R.M. Martín-Aranda; X.F. Zhang, K.L. Yeung. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 158B (2005) 1985.

- [93] S. Ferrera-Escudero, E. Perozo-Rondón, V. Calvino-Casilda, B. Casal-Piga, R.M. Martín-Aranda, A.J. López-Peinado, C.J. Duran-Valle, *Appl. Catal.*, 378 (2010) 26.
- [94] K.S. Suslick, "Ultrasound, its chemical, physical and biological effects" VCH Publishers Inc., Germany (1988).
- [95] R. Richard, S. Loomis, *J. Am. Chem. Soc.*, 49 (1927) 3086.
- [96] M. Emayavaramban, N. Santhi, C. Gopi, C. Manivannan, A. Raguraman. *International Lett. Chem, Phys and astronomy*, 9 (2), (2013) 172.
- [97] J.P. Lorimer, *Chem. Soc. Rev.*; 16, (1987) 239.
- [98] D. Peters, *J. Mater; Chem.*, 6 (10) (1996) 1605.
- [99] W. Lautherbon, A. Vogel, *Anum. Rev. Fluid Mech.*, 16, (1984) 223.
- [100] T. J. Mason, "Practical sonochemistry" Ellis Horwood Ltd. (1991).
- [101] J. Jiménez-Jiménez, M. Rubio-Alonso, D. Eliche-Quesada, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, *J. Phys. Chem. Solids*, 67 (2006) 1007.
- [102] R.M. Dessau, *Zeolites*, 10 (1990) 205.
- [103] A. Corma, R.M. Martín-Aranda, F. Rey, *J. Catal.* 134 (1992) 58.
- [104] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, D.T. Kresge, K.D. Schmidt, C.T.W. Chu, D.O. Olson, E. W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 10834.
- [105] M. Ziolk, I. Novak, *Zeolites*, 18 (1997) 365.
- [106] X. Zhang, E. Sau Man Lai, R.M. Martín-Aranda, K.L. Yeung, *Appl. Catal. A: Gen.*, 261 (2004) 109.
- [107] A. Gervasini, J. Fenyvesi, A. Auroux, *Catal. Lett.*, 43 (1997) 219.
- [108] J.J. Alcaraz, B.J. Arena, R.D. Gillespie, J.S. Holmgren, *Catal. Today*, 43 (1998) 89.
- [109] A. Corma, R.M. Martín-Aranda, V. Fornés, J. Primo, H. García, *Appl. Catal.*, 59 (1990) 237.
- [110] M. Lasperas, T. Llorett, L. Chaves, I. Rodriguez, A. Cauvel, D. Brunel, *Stud.Surf. Sci. Catal.*, 108 (1997) 75.

- [111] D.D. Das, A. Sayari, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 170 (2007) 1197.
- [112] L. Kürti, B. Czko, *Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis*, Elsevier (2005).
- [113] K.K. Sharma, R.P. Buckley, T. Asefa, *Langmuir*, 24 (2008) 14306.
- [114] K.K. Sharma, T. Asefa, *Angew.Chem. Int. Ed.*, 46 (2007) 2879.
- [115] R.J.P. Corriu, G. Dabosi, M. Martineau, *J. Organometal. Chem.*, 150 (1978) 27.
- [116] R.J.P. Corriu, G. Guérin, *J. Organometal. Chem.* 225 (1982) 141.
- [117] J.P. Blitz, R.S. Sheedhara Murthy, D.E. Leyden, *J. Colloid Interface Sci.*, 126 (1988) 387.
- [118] M. Etienne, A. Walcarious, *Talanta*, 59 (2003) 1173.
- [119] J.D. Bass, A. Solovyov, A.J. Pascal, A.Katz. *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (2006) 3737.
- [120] D. Blasco-Jiménez, A.J. López-Peinado, R.M. Martín-Aranda, M. Ziolek, I. Sobczak, *Catal. Today*, 142 (2009) 283.
- [121] D. Blasco-Jiménez, I. Sobczak, *Catal. Today*, 152 (2010) 152.
- [122] D. Tichit, D. Lutic, B. Coq, R. Durand, R. Teissier, *J. Catal.*, 291 (2003) 167.

Summary

Summary

This Thesis Project highlights the significant potential of mesoporous materials (MCM-41) in the field of Green Chemistry and Heterogeneous Catalysis (**Figure 1**). It has been focused on the design and preparation of mesoporous materials using different synthetic strategies. These MCM-41 materials have been successfully employed as catalysts for a wide range of acid-base processes as demonstrated in this work.

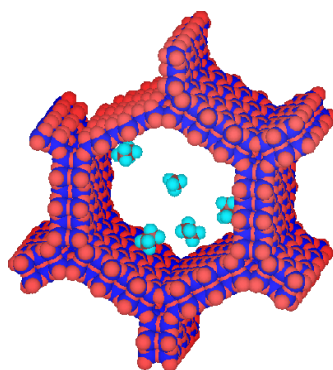


Figure 1. MCM-41 structure.

The results have been published in the Catalysis Today Journal:

1. “*Sonocatalysis in solvent-free conditions: An efficient eco-friendly methodology to prepare N-alkyl imidazoles using amino-grafted NbMCM-41*”. Catalysis Today, **2009**, 142, 283–287.
2. “*Amino-grafted metallosilicate MCM-41 materials as basic catalysts for eco-friendly processes*”. Catalysis Today, **2010**, 152, 119-125.
3. “*Efficient isomerization of safrole by amino-grafted MCM-41 materials as basic catalysts*”. Catal. Today, **2012**, 179, 159–163.

Firstly, in the work entitled “Sonocatalysis in solvent-free conditions: An efficient eco-friendly methodology to prepare N-alkyl imidazoles using amino-grafted NbMCM-41”, mesoporous silicates have been functionalized with aminopropyl groups with the aim to develop highly active materials for base-catalysed processes such as Michael additions and Knoevenagel condensations. MCM-41 functionalized with different amino loadings have been synthesised and fully characterised using a range of analytical

techniques.

Their catalytic activities have been subsequently investigated in the Knoevenagel condensation of benzaldehyde with ethyl cyanoacetate and diethyl malonate, as well as in the Michael addition between imidazole and ethyl acrylate under sonic and non-sonic conditions (**Figure 2**). A comparative study between Al and Nb functionalized materials has been done in the selected reactions.

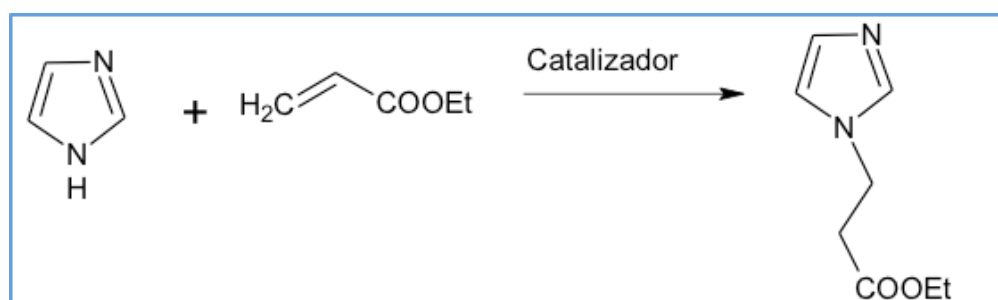


Figure 2. Michael addition between imidazole and ethyl acrylate.

The effect of the amount of catalyst added in the reaction has been evaluated as well as the effect of ultrasound irradiation parameters including power, temperature and time of sonication. High activities and selectivities towards main target product (N-alkyl-imidazole) were reached for the catalysed processes (**Figure 3**). By first time, it has been described the relationship between chemical composition of the silica and the catalytic activity in base catalyzed reactions.

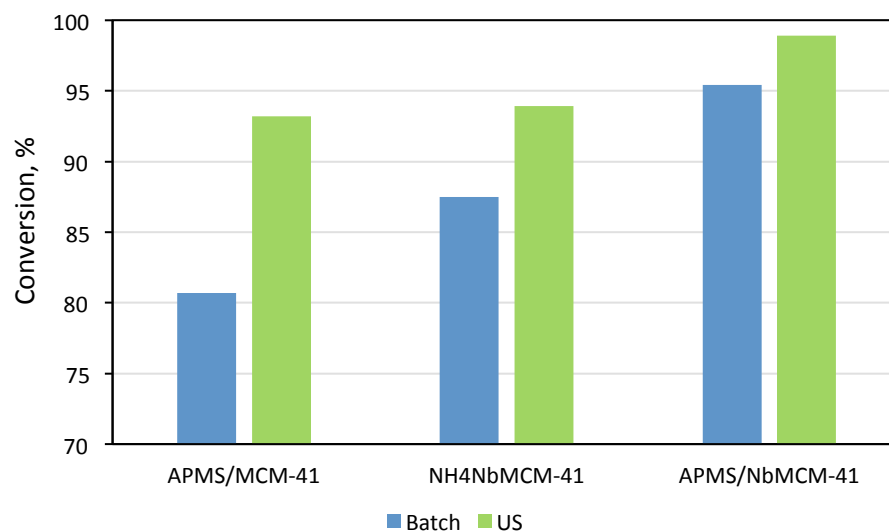


Figure 3. Results of conversion in Michael addition between imidazole and ethyl acrylate at 333 K. Thermal vs sonic activation.

It was determined the acid-base properties of APMS/T-MCM-41 materials by isopropanol decomposition, acetylacetone cyclisation/dehydration and Knoevenagel condensation as probe reactions. Niobiosilicate mesoporous materials enhance Lewis basicity of APMS grafted on its surface because Nb-MCM-41 support contains mobile electrons located on oxygen connected with framework niobium species. This fact explains the activity obtained by using the solid APMS/NbMCM-41 as catalyst; even though its content of amine is lower than APMS/MCM-41, as thermogravimetric and elemental analysis showed.

The synthesis of N-heterocycles by Michael addition on mesoporous materials were carried out concluding that the basicity of the 3-aminopropyl-trimethoxysilane grafted MCM-41 and NbMCM-41 is clearly evidenced by tests reactions carried out, especially by Knoevenagel condensation. This is confirmed by the activity results obtained during the Michael addition between imidazole and ethyl acrylate.

In addition, the chemical composition of the mesoporous supports influences the basicity of the amino-grafted catalysts giving rise to the higher basicity of the sample based on NbMCM-41 matrix.

These catalysts exhibit basicity during the Michael addition under sonic and non-sonic activation. Finally, a new clean methodology has been described in the synthesis of substituted imidazoles with biological activities, by the combination of this type of amino-grafted catalysts with ultrasound activation under mild conditions. On NbMCM-41, 90% yield of N-Substituted imidazole is obtained. As important result, it can be stated that, the method offers a practical alternative to conventional heating catalysis and the process itself is environmental-friendly with minimal waste.

Following the Green Chemistry rules, the recyclability of the mesoporous materials was tried on the TCM-41 catalysts. No significant differences were observed in the second and third cycles. A small decrease was observed in the fourth cycle.

The manuscript, “Amino-grafted metallosilicate MCM-41 materials as basic catalysts for eco-friendly processes” described a novel synthetic methodology for the incorporation of Al and Nb on mesoporous aluminosilicates.

The idea of our work was to get a better insight into the role of mesoporous ordered supports on the basicity of amino-grafted materials. One of the aims of our study was to determine the influence of the nature of the amine linked to MCM-41 mesoporous molecular sieves containing various T atoms (Al and Nb) on the properties and catalytic activity of the catalysts obtained. The thermal stability of the amines grafted on silicate, aluminosilicate and niobosilicate MCM-41 supports and their activity in the base catalysed reactions (tested in Knoevenagel condensation) have been analysed.

The materials prepared were characterized using XRD, nitrogen adsorption/desorption, thermogravimetric analysis, FT-IR spectroscopy and elemental analysis. Thermal stability of APMS was found not to depend on the chemical composition of the support. The higher stability of 2APMS and 3APMS was related to the hydrogen bonding between amine groups and surface hydroxyls. The models of amine grafted in MCM-41 materials were proposed. Basic activity in 2-propanol dehydrogenation and Knoevenagel reactions was found strongly dependent on the nature of the support and changed in the following order:

APMS/AlMCM-41 > APMS/NbMCM-41 >> APMS/MCM-41.

The acidity of the support (measured in acetylacetone test reaction) and the ordering of mesopores in the catalysts are considered for the explanation of the activity sequence.

For the synthesis of the catalysts the compounds:

- 3-aminopropyl-trimethoxysilane (APMS)
- [3-(2-Aminoethylamino) propyl] trimethoxysilane (2APMS)
- 3-[2-(2-Aminoethylamino)ethylamino] propyl-trimethoxysilane (3APMS)

were loaded by grafting on MCM-41 matrices of various chemical compositions, silicate (MCM-41), aluminosilicate (AlMCM-41; Si/Al=64) and niobosilicate (NbMCM-41; Si/Nb=64). Mesoporous molecular sieves of MCM-41 type were synthesized by the classical hydrothermal method and modified in the preparation of AlMCM-41 and NbMCM-41-64. The synthesis was carried out in the presence of cetyltrimethylammonium chloride as a surfactant added to the mixtures containing aluminium or niobium and silica sources. The reactant mixture consisted of sodium silicate (27 % SiO₂ in 14 % NaOH) and the appropriate amount of aluminium sulphate or niobium (V) ammonium oxalate complex. The *grafting* was done on the ammonium forms of mesoporous molecular sieves, NH₄MCM-41, NH₄AlMCM-41 and NH₄NbMCM-41 obtained via cation exchange with NH₄⁺ ions (from NH₄Cl solution). They were transformed to hydrogen forms by calcination at 673 K for 2 hours.

The hydrogen forms, H-AlMCM-41, H-NbMCM-41 and H-MCM-41, were the supports for grafting of 3-aminopropyl-trimethoxysilane (APMS), [3-(2-Aminoethylamino) propyl] trimethoxysilane (2APMS) and 3-[2-(2-Aminoethylamino)ethylamino] propyl-trimethoxysilane (3APMS). The catalysts obtained were labelled as APMS/MCM-41, 2APMS/MCM-41 and 3APMS/MCM-41.

The full catalysts characterization employed different technics: XRD, nitrogen adsorption/desorption, thermogravimetric analysis, FT-IR spectroscopy and elemental analysis.

XRD patterns of silicate and niobosilicate MCM-41 indicate that grafting of APMS on these materials leads to the disordering of the hexagonal arrangement of mesopores. Interestingly, it is not the case of amino-grafted AlMCM-41, which preserves the ordering of mesopores after APMS immobilization. It is important to stress that the amount of nitrogen in the APMS grafted materials differs depending on the chemical composition of the support and changes in the following order:

APMS/MCM-41 > APMS/NbMCM-41 > APMS/AlMCM-41 (**Table 1**).

The grafting of 2APMS and 3APMS on aluminosilicate support, giving rise to a higher amount of nitrogen, only slightly decreases the intensity of XRD reflexes indicating that even these amines do not change significantly the ordering of the material.

The textural and structural parameters calculated from nitrogen adsorption/desorption isotherms and XRD patterns are shown in **Table 1**. They indicate that in APMS grafted on silicate MCM-41 not only the disordering of mesopores arrangement deduced from XRD patterns takes place but also a significant drop in the surface area and mesopore volume occurs. A smaller decrease in the surface area of amino-grafted AlMCM-41 (about 30 % decrease) and NbMCM-41 (ca. 33 % drop) is observed. The mesopore volume also decreases in the amino grafted metallosilicate materials, but the value of this drop of volume is much lower than in the case of APMS/MCM-41 materials. The decrease in the mesopore volume after grafting of amines when compared with the pristine support suggests the collapse of some mesopores or blockage effect.

Table 1. Texture/structure parameters of the catalysts and the amount of nitrogen in the amino-grafted MCM-41 materials.

Catalyst	Surface area BET (m ² /g)	Average pore diameter (nm)	Mesopore volume (cm ³ /g)	N loading (mmol/g)
MCM-41	604	2.8	0.41	0.03
APMS/MCM-41	58	2.7	0.11	3.1
AlMCM-41	909	3.9	0.76	0.2
APMS/AlMCM-41	637	3.3	0.37	1.8
3APMS/AlMCM-41	277	2.9	0.19	4.5
NbMCM-41	1049	3.8	0.96	0.1
APMS/NbMCM-41	707	3.2	0.44	2.0

The above discussion indicates that the stability and ordering of MCM-41 materials during the aminopropylmethoxysilane treatment strongly depends on the chemical composition of the mesoporous material. The introduction of the metal (Nb, Al) to the silicate MCM-41 matrix enhances these features, which is especially seen in AlMCM-41 support.

The thermal stability of all APMS in MCM-41 type supports was estimated on the basis of infrared spectroscopy (FTIR) measurements after evacuation of the material at various temperatures and the thermogravimetric measurements. The stability of amine is deduced from the temperature at which the drop in the band intensity of the N-H vibration in the NH₂ group takes places (the band at 1596 cm⁻¹). As follows from **Table 2**, irrespective of the nature of the support, the first intensity drop of the FTIR (NH₂) band, in the APMS grafted materials, occurs at the same temperature, i.e. 473 K. It should be added that this FTIR band loses ca 61-63 % of the initial intensity after evacuation at 573 K, also irrespective of the nature of the support. Moreover, evacuation at 673 K causes the disappearance of the -NH₂ IR band for all the samples described in **Table 2**. However, it does not mean that amine has undergone total decomposition and has been removed after such treatment, because the chemical analysis of these samples indicates the presence of ca. 20 % of the initial amount of nitrogen.

Table 2. Stability of aminoalkoxysilanes – FTIR study.

Catalysts	Start of amine decomposition from IR Temp. K	Disappearance of amine IR band, Temp. K
APMS/AlMCM-41	473	673
2APMS/AlMCM-41	573	673
3APMS/AlMCM-41	573	673
APMS/NbMCM-41	473	673

The results in **Table 2** also show that 2APMS and 3APMS decompose at higher temperatures than APMS. The temperature of the first intensity drop ((-NH₂) IR band) for both, 2- and 3-APMS is 573 K.

The FTIR spectroscopy results are confirmed by the thermogravimetric analyses (TGA). The pristine silicate and niobiosilicate MCM-41 exhibit one drop of weight at ca. 373 K caused by desorption of water adsorbed. APMS grafted samples show additional weight loss that ends at ca. 900 K, irrespectively of the chemical composition of the matrix. The same occurs for APMS/AlMCM-41. TG curve of 3APMS/AlMCM-41 has a shape similar to that obtained for APMS immobilized material, but the temperature of total decomposition of the amine is higher. Moreover, the DTG curve reveals three maxima indicating three steps of 3APMS decomposition.

FTIR spectra were measured for identification of functional groups in the amino-modified materials evacuated at room temperature. The band at 1596 cm⁻¹ assigned to the NH₂ vibration dominates in the spectra of amino-grafted materials suggesting that methoxy species are involved in APMS grafting on the surface of the supports. Interestingly, the presence of methoxy species is observed in the IR spectra of 2APMS and 3APMS/ AlMCM-41 (1455 cm⁻¹), indicating that not all methoxy species are involved in the chemical interactions with surface hydroxyls leading to amino-grafting. On the contrary, most methoxy species take part in the chemical bonding with the surface in grafting of APMS. It should be emphasised that in 2- and 3APMS grafted AlMCM-41, the hydrogen-bonded species were observed in IR spectra. Hydrogen-bonding between amine groups of 3-aminopropyl(trimethoxysilane) and surface

hydroxyls had been already suggested by Das and Sayari [111]. Our results confirmed this suggestion.

The basicity was tested by 3 probe reactions: *decomposition of 2-propanol, acetylacetone cyclisation and Knoevenagel probe reaction.*

The reaction of 2-propanol decomposition has been used as a test for basic-acidic properties of the samples. It allows estimation of the nature of acidic and basic centres and the strength of the basic centres from the products formed. Both, Brønsted and Lewis, acid sites activate the reaction towards propene formation, whereas basic centres are active in dehydrogenation to acetone. The formation of diisopropyl ether indicates the presence of Lewis acid–base pairs. The acidic route is much faster than the basic one. However, the selectivity to acetone for the same 2-propanol conversion can give a general insight into basicity (strong basic sites) of the materials. The results collected in **Table 3** suggest the following sequence of basicity for APMS-grafted MCM-41 materials:



This order indicates a significant influence of the nature of the support on the basicity.

Considering the influence of the nature of the amine grafted on the same support (AlMCM-41) one can find the following order of basic activity (deduced from acetone selectivity):



Table 3. The results of 2-propanol decomposition.

Catalysts	2-PrOH conv., %	Temp., K	Acetone selectivity, %
APMS/MCM-41	0.3	573	8
APMS/AlMCM-41	0.3	423	35
2APMS/AlMCM-41	0.3	423	43
3APMS/AlMCM-41	0.3	423	51
APMS/NbMCM-41	0.3	423	15
2APMS/NbMCM-41	0.3	423	16

The acetylacetone cyclisation was performed as acid-basic test reaction allowing determination of the nature of Brønsted acid and basic centres. It is known that in AcAc cyclisation dimethylfuran (DMF) is produced on Brønsted acid centres, whereas Brønsted basic centres are involved in the formation of methylcyclopentenone (MCP). Taking into account the activity of the samples studied in this reaction, given in **Table 4**, the following order of acidity of the supports can be proposed: H-AlMCM-41 > H-NbMCM-41 > H-MCM-41. Interestingly, the acidity does not decrease after amino-grafting on metallosilicate materials suggesting that silanol groups are involved in the interaction between methoxy species from the amine and the surface of the support.

Table 4. The results of acetylacetone cyclisation at 623 K.

Catalyst	AcAc conversion, %	DMF selectivity, %	MCP selectivity, %
H-MCM-41	41	98	2
APMS/MCM-41	3	59	41
H-AlMCM-41	67	98	2
H-NbMCM-41	55	98	2
APMS/NbMCM-41	54	98	2

Liquid phase Knoevenagel test reactions for Lewis basicity of various strengths were applied for characterization of the materials prepared. The test reactions met the green chemistry requirement; it means that they were performed without any solvent. The condensation of benzaldehyde and ethyl cyanoacetate and diethyl malonate was carried out on the supports and amino-grafted materials. In the first reaction activated by medium basic sites ($pK_a = 9$) the only reaction product was Knoevenagel one, whereas in the reaction with diethyl malonate requiring stronger basic centres ($pK_a = 13.3$) also side-reaction products were formed.

The reaction curves for APMS-grafted MCM-41 materials clearly evidenced that amino-grafting significantly increases benzaldehyde conversion for both Knoevenagel reactions. The order of activity is as follows:



and is in line with the activity sequence observed for 2-propanol decomposition. For the condensation of benzaldehyde with diethyl malonate the selectivity to Knoevenagel product changes in the same order. It should be pointed out that the acidity of mesoporous support decreases in the same sequence.

The role of the nature of amine grafted on AlMCM-41 (the best selected support) was estimated. Taking into account the initial step of the reaction, the activity changes in the following order:



Sayari presented similar results for amino-grafted silicate mesoporous materials. Interestingly, this sequence of activity is in contrast to that noted for 2-propanol decomposition. The difference in these results can be explained by the difficult access to $-NH$ groups in 2- and 3APMS modified samples for bulky molecules used in the Knoevenagel reaction and by the decrease in the basicity strength of grafted NH_2 groups.

The novelty of our study in comparison to the already published results was the use of mesoporous materials of different chemical compositions and consequently,

different acidity, as supports for three aminopropylalkoxysilanes (APMS, 2APMS and 3APMS). The differences in these three amines are in the number of nitrogen atoms in molecules and the alkyl chain length. The acidity of the supports changes in the following order: AIMCM-41>NbMCM-41>MCM-41. The main point of our interest was the effect of the type of support on the thermal stability of amines and the activity in base catalysed reactions.

The FTIR and TGA results (**Table 2**) indicate that the stability of amines does not depend on the nature of the support (i.e. chemical composition/acidity of silicate, aluminosilicate, niobiosilicate) for the amino-grafted samples. These results suggest that the type of bonding of the amines with the surface of all mesoporous materials is similar. The results of FTIR study show that the grafting of amines occurs via the interaction between silanol OH groups from the support and alkoxy groups from APMS. The number of silanol groups is lower in both metalosilicate supports (AIMCM-41 and NbMCM-41) and therefore, the amount of nitrogen from grafted APMS is lower in catalysts based on these supports. For 2- and 3APMS not all alkoxy groups are involved in this chemical interaction and therefore they are detected in the IR spectra. Analysis of these results taking into regard the presence of hydrogen bonded species in 2APMS and 3APMS grafted materials allowed us to propose the model of grafted aminoalkoxysilanes. The type of amine bonding proposed, explains the higher stability of 2APMS and 3APMS. Moreover, the hydrogen bonding between the surface silanol groups and NH₂ decreases the basicity strength of the amino groups. Therefore, the rate of condensation of benzaldehyde with diethyl malonate (the Knoevenagel reaction which requires strong basicity – pK_a = 13.3) is lower for 3APMS and 2APMS than that for APMS. Moreover, the stabilization of amines, proposed in the model, hinders the accessibility of –NH groups for large molecules such as benzaldehyde and diethyl malonate. The molecules of 2-propanol reach the NH groups much easier and therefore, the activity in acetone formation is proportional to the number of amine groups in the material (**Figure 4**).

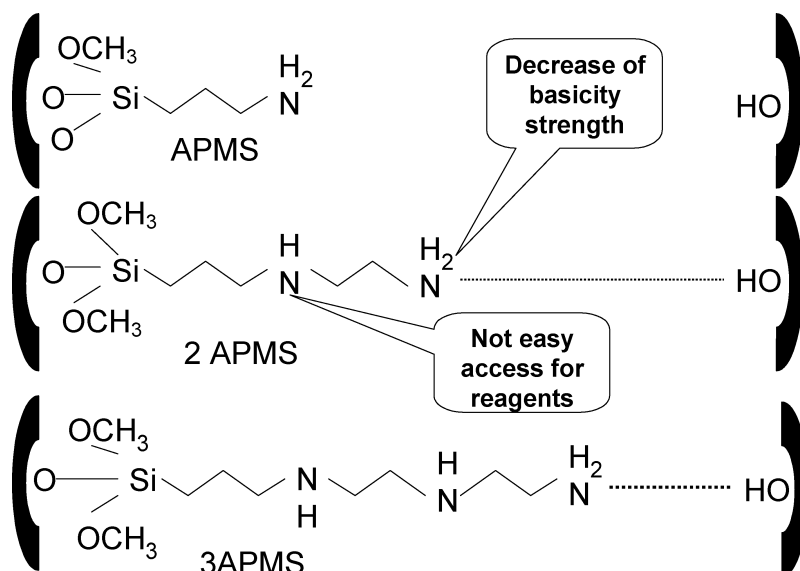


Figure 4. Model of functionalization and grafting of aminoalcoxysilanes.

The effect of the acidity of the support on the basic catalysed Knoevenagel reaction evidenced in this work has to be considered in detail. There are two reaction routes described in literature for the Knoevenagel condensation between benzaldehyde and malonic esters. One reaction pathway proceeds by the activation of benzaldehyde towards imine (C=N) salt formation and a further reaction with the methylene group of the ester. The other possibility is the activation of the ester via abstraction of proton by basic centres of the catalyst and a further reaction with benzaldehyde. Small changes in the reaction medium or the surrounding of the basic centres can easily cause the switching of the Knoevenagel reaction route.

The results presented in this paper show that the increased acidity of the support makes the Knoevenagel reaction more efficient. As the acidity does not influence the stability of amines in mesoporous materials one has to consider the participation of the support in the Knoevenagel reaction. Considering the possible mechanism, one can find that the formation of imine salt (the reaction route via activation of benzaldehyde) requires the abstraction of -OH group from the intermediate. The acidity of the support makes this process faster and as a consequence, enhances the total rate of the Knoevenagel condensation.

AlMCM-41 support exhibits the best ordering of mesopores after amino-grafting. The ordered arrangement of mesopores in MCM-41 type materials plays an important role in the catalytic activity. Thus, one cannot exclude that in this study the ordering also enhances the activity in the Knoevenagel condensation. The ordering of mesopores seems to play a crucial role at the beginning of the Knoevenagel reaction manifested as a significant difference in the reaction curve of APMS/AlMCM-41 and APMS/NbMCM-41, the latter being mostly disordered. It is clear that in the well-ordered mesopore system (APMS/AlMCM-41) the diffusion effect is insignificant and benzaldehyde conversion is high at the initial step of the reaction. However, after ca 240 min of the reaction the activity of both, APMS/AlMCM-41 and APMS/NbMCM-41, is almost the same indicating a significant role of the acidity of the amino-grafted samples. The role of the acidity of the support can be also considered taking into account the APMS loading. Amine loading is lower for APMS/AlMCM-41 than APMS/NbMCM-41 and therefore in the first case a higher surface area of the support is accessible for the reagents.

From this paper, it can be stated:

1. Aminopropylmetoxysilanes (APMS) are grafted on MCM-41 supports via interactions of methoxy species with surface hydroxyls leaving amine groups accessible for reagents.
2. Hydrogen bonding of NH_2 with surface hydroxyls has been found for 2- and 3APMS grafted on mesoporous MCM-41 samples and it reduces the basicity strength of amine groups.
3. APMS grafting significantly destroys the structure of MCM-41 silicate. The samples AlMCM-41 and NbMCM-41 are more stable against the APMS treatment.
4. Stability of amines does not depend on the chemical composition of MCM-41, whereas the activity in the Knoevenagel reactions is influenced by the nature of the supports (AlMCM-41 support gives rise to the highest activity).

5. The acidity of the support (AlMCM-41 or NbMCM-41) increases the rate of iminium salt formation (from benzaldehyde and grafted amine) because acid sites can participate in the abstraction of OH⁻ groups from the intermediate.
6. The ordering of the mesoporous materials influences the activity in the initial stage of the Knoevenagel condensation.
7. Selectivity to the Knoevenagel products significantly depends on the nature of the support for grafted amine (AlMCM-41 > NbMCM-41 >> MCM-41).

In the work “*Efficient isomerization of safrole by amino-grafted MCM-41 materials as basic catalysts*”, isomerization of safrole has been successfully carried out on three mesoporous materials, TMCM-41 (T=Al, Nb), previously functionalized by amino groups (**Figure 5**).

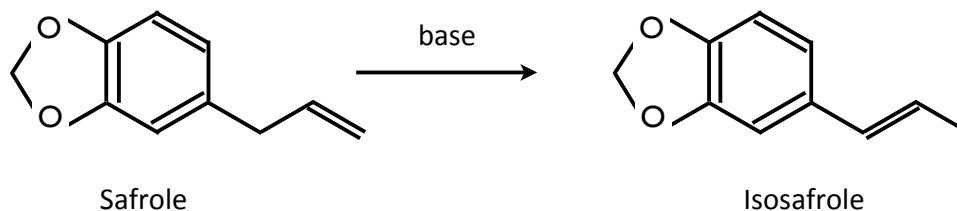


Figure 5. Safrole isomerization over aminografted-MCM-41.

The aim of this work is to get a better insight into the role of chemical composition of aminografted materials based on mesoporous materials, during the isomerization of safrole.

Isomerization of other olefins, such as eugenol, using Nb-containing MCM-41 mesoporous materials modified with alkaline cations was investigated. Traditionally, the reaction of isomerization of eugenol and safrole is catalysed by KOH in alcoholic solutions at high temperatures. Other basic solids such as hydrotalcites, complexes of

group VII elements, anhydrous RhCl_3 or alkali metals supported on alumina were studied for isomerization of safrole.

This contribution focuses on the isomerization of safrole over amino-grafted mesoporous materials. The effects of the chemical compositions and the type of amine-grafted group on the matrices were studied.

Isomerization of safrole was carried out in a batch reactor. Previously, it was confirmed that there is no control of the reaction rate by external or internal diffusion. This isomerization was used in this study to evaluate the activity of various amino-grafted MCM-41. **Figure 6** summarizes the safrole isomerization activity of various MCM-41 materials. All the amino-grafted catalysts showed considerable conversions, which vary with the T atom present in the structure of the pristine material. The APMS/AlMCM-41 showed maximum conversion at around 85% with a cis-trans ratio of 10:90. Trans isomer was predominantly obtained due to its higher thermodynamic stability.

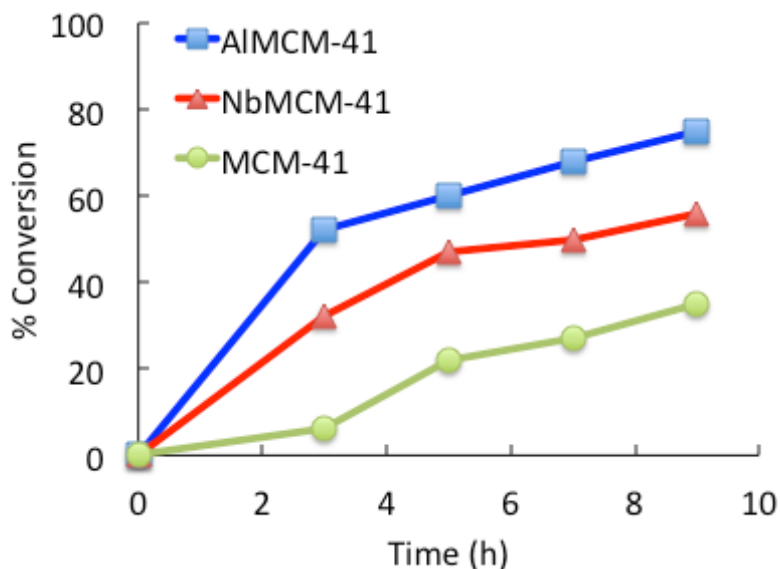


Figure 6. Isomerization of safrole over amino-grafted MCM-41 materials with different T atoms. Safrole: 0.4 g, Solvent: DMF (15 mL), Catalyst: 0.25 g. Reaction temperature: 433 K.

It is clearly evidenced that the order of activity is:



This trend is in the line of activity sequence observed for Knoevenagel probe reaction and for 2-propanol decomposition. From the results mentioned above, AlMCM-41 was selected for further studies. The influence of the solvents was investigated and is listed in **Table 5**.

Table 5. Safrole isomerization to isosafrole over APMS-TMCM-41 catalysts

Catalysts	Conversion * (%)	Isosafrole distribution (%)	
		cis	trans
APMS/MCM-41	35	15	85
APMS/NbMCM-41	56	10	90
APMS/AlMCM-41	75	10	90
Blank	---	---	---

* Safrole: 0.4 g, Solvent: DMF (15 mL), Catalyst: 0.25 g. Reaction temperature: 433 K. Reaction time: 9 h.

Table 6 shows the activity of this catalyst for safrole isomerization. DMF, acetonitrile and THF were employed. It was demonstrated that DMF and acetonitrile afforded the maximum activity around 85% with a isomer cis:trans ratio of 10:90.

Table 6. Effect of solvent for the isosafrole preparation over APMS/AlMCM-41.

Solvent	Dielectric constant (ϵ)	Conversion * (%)	Isosafrole selectivity (%)	
			cis	trans
DMF	38.2	85	10	90
Acetonitrile	36.6	83	10	90
THF	7.5	65	15	85

* Safrole: 0.4 g, Solvent: 15 mL, Catalyst: 0.25 g. Reaction temperature: 433 K. Reaction time: 10 h.

From the results, it is evidenced that the conversion increases with an increase in the polarity of the selected solvents, which is in accordance with their dielectric constants. This trend is similar to those obtained by Tichit et al [122].

As expected, conversion of safrole increases with an increase in the reaction temperature (**Figure 7**). The reaction was conducted at 413, 433 and 453 K respectively and after 10h of reaction time; it was observed a maximum conversion of safrole at 453 K with a value of 95 %.

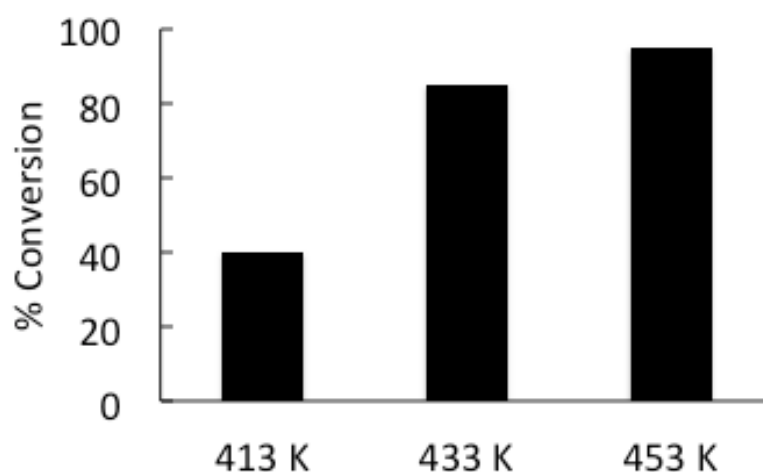


Figure 7. Effect of the reaction temperature on the safrole isomerization over APMS/AlMCM-41. Safrole: 0.4 g, Solvent: DMF (15 mL), Catalyst: 0.25 g. Reaction temperatures: 413, 433 and 453 K. Reaction time: 10 h.

The role of the amino chain grafted to the mesoporous materials was also investigated. **Table 7** shows conversions obtained after 10 hours of reaction when using as catalysts APMS-AlMCM-41, 2APMS-AlMCM-41 and 3APMS-AlMCM-41.

Table 7. Effect of the amino chains grafted to the Al-MCM-41 in the safrole isomerization.

Catalyst	Conversion* (%)	Isosafrole selectivity (%)	
		cis	trans
APMS/ AlMCM-41	95	10	90
2APMS/AlMCM-41	81	10	90
3APMS/AlMCM-41	69	10	90

*Safrole: 0.4 g, Solvent: DMF (15 mL), Catalyst: 0.25 g. Reaction temperature: 433 K. Reaction time: 10 h.

The order of activity observed is:



Das and Sayari and our previous work obtained similar results for the amino-grafted silicate mesoporous materials used in the Knoevenagel reaction. From this trend, it can be deduced that there is an optimum number of amines grafted groups to enhance the basicity of mesoporous materials during the catalytic process. Too high concentration of amines decreases the activity due to its lower accessibility to the safrole.

Considering the possible mechanism presented in **Figure 8**, it can be proposed that in a first step, the amino group anchored to the mesoporous matrix may act as Brønsted basic site, abstracting the proton of the active methylene group of the allylic chain of safrole structure. This form is stabilized by resonance as a carbanion. In a second step, the carbanion is combined with a proton, affording the thermodynamically more stable isomer of isosafrole. Finally, the catalyst is restored.

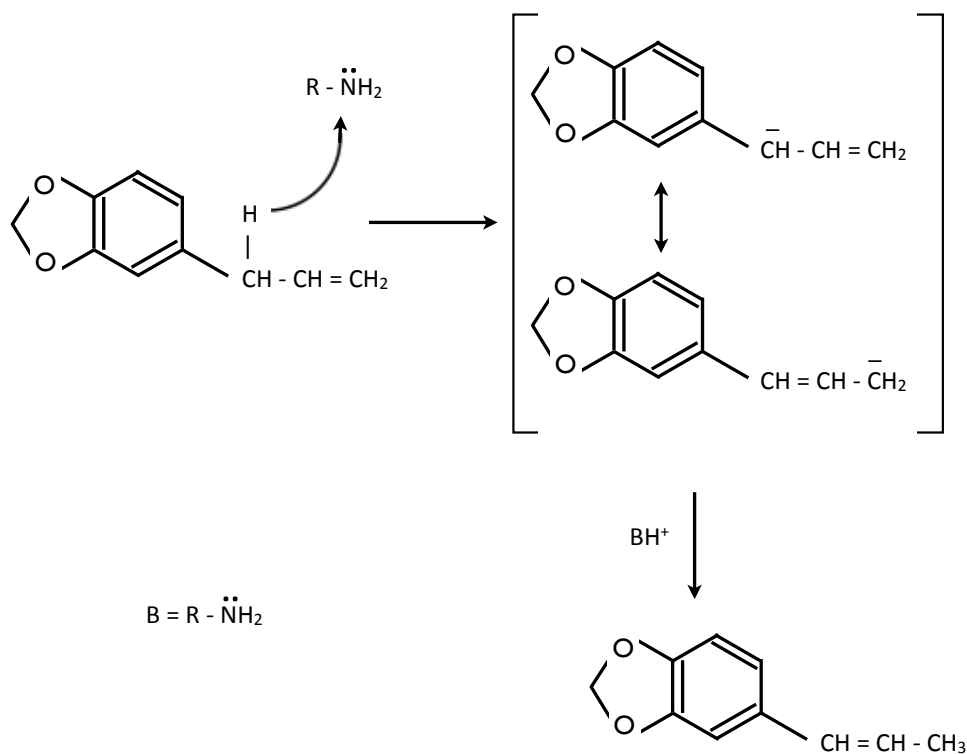


Figure 8. Mechanism of safrol isomerization over APMS/AlMCM-41 catalysts.

To evaluate the recyclability of the mesoporous catalysts, the used materials were filtered, washed and dried before using for the isomerization of safrole (**Figure 9**). No significant differences were observed for the second and third cycles. A small decrease in the conversion was noted in the fourth cycle (around 6 %).

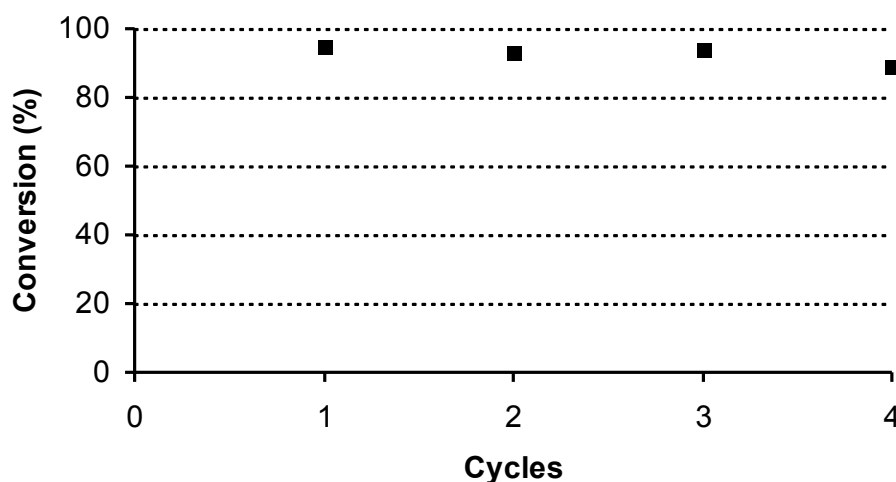


Figure 9. Recyclability of the catalysts at 433K. Safrole: 0.4 g cat: 0.25 g, DMF (15 mL).

According to the information described above, the basicity of the 3-aminopropyl-trimethoxysilane grafted T-MCM-41 is clearly evidenced by the results of test reactions, especially by Knoevenagel condensation. The chemical composition of the mesoporous supports influences the basicity of the amino-grafted catalysts. These catalysts exhibit activity during the Michael addition and safrole isomerization. The obtained results demonstrated that the combination of this type of catalyst with ultrasound activation is a mild and effective method for the preparation of *Fine Chemical Products*. The method offers an alternative to the conventional routes of synthesis employed in the chemical industry. The process itself is environmental-friendly with minimal waste.