



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
Unidad Iztapalapa

Posgrado en Química

Tesis Para Obtener el Grado de Doctora en Ciencias Químicas

Título de la Tesis

Síntesis de materiales y su uso como catalizadores
en la obtención de triazoles y carbonatos cíclicos

M en C. Blanca Ivonne Vergara Arenas

Asesora

Dra. Leticia Lomas Romero

Asesor

Dr. Guillermo E. Negrón Silva

3 de Junio de 2019

Abreviaciones

MCM-41	Mobil Composition of Matter
ZS	Zirconia sulfatada
Al/MCM-41	Mobil Composition of Matter dopado con aluminio
IUPAC	Unión internacional de química pura y aplicada
m	Metros
g	Gramos
cm	Centímetros
Å	ångstrom
BET	Brunauer–Emmett–Teller
cc	Centímetros cúbicos
TPD	temperaturas programadas
RMN	Resonancia magnética nuclear
δ	Desplazamiento químico
ppm	Partes por millón
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
H₂O	Agua
EtOH	Etanol
HCl	Ácido clorhídrico
HDL	Hidróxido doble laminar
OM	Óxido mixto

Índice

Resumen	1
Hipótesis	2
Objetivos	3
Objetivos generales	3
Objetivos particulares	3
Capítulo 1: Introducción	5
1.1. Materiales:	5
1.1.1. Zirconia Sulfatada (ZS).....	5
1.1.1.1. Estructura de la zirconia sulfatada.....	5
1.1.1.2. Síntesis de la zirconia sulfatada.....	6
1.1.1.3. Propiedades de la zirconia sulfatada.....	7
1.1.2. MCM-41.....	7
1.1.2.1. Estructura de MCM-41.....	8
1.1.2.2. Dopaje (Al/MCM-41).....	8
1.1.2.3. Síntesis de MCM.41.....	9
1.1.2.4. Propiedades del MCM-41.....	9
1.1.3. Hidróxidos dobles laminares (HDLs).....	10
1.1.3.1. Estructura de los HDLs.....	10
1.1.3.2. Óxidos mixtos (OM).....	11
1.1.3.3. Síntesis de los HDLs.....	12

1.1.3.4. Propiedades de los HDLs.....	12
1.2. Catálisis.....	13
1.2.1. Catálisis homogénea.....	15
1.2.2. Catálisis heterogénea.....	16
1.3. Inhibidores de la corrosión.....	17
1.3.1. Corrosión de aceros.....	18
1.3.2. Inhibidores orgánicos de la corrosión.....	18
1.4. Compuestos orgánicos	20
1.4.1. 1,2,3-Triazoles.....	20
1.4.2. Carbohidratos.....	22
1.4.3. Esteroides: Levonorgestrel y Etinilestradiol.....	22
1.4.4. Xantinas: Teofilina y Teobromina.....	23
1.4.5. Carbonatos cíclicos.....	24
1.4.5.1. Dióxido de carbono (CO ₂).....	25
1.4.5.2. Síntesis de carbonatos cíclicos.....	27
Capítulo 2: Antecedentes.....	32
2.1. Zirconia Sulfatada: Catalizador en reacciones de transformación y síntesis orgánica.....	32
2.2. MCM-41: Catalizador en reacciones de transformación y síntesis orgánica..	37
2.2.1 MCM-41 como almacenaje de gases.....	37
2.2.2. MCM-41 como soporte de ácido sulfónico.....	37

2.2.3. MCM-41 como soporte catalítico de paladio.....	39
2.3. Al-MCM-41: Catalizador en reacciones de transformación y síntesis orgánica.....	41
2.4. HDLs: Catalizadores en reacciones de transformación y síntesis orgánica...	43
2.5. Óxidos mixtos: Catalizadores en reacciones de transformación y síntesis orgánica.....	46
Capítulo 3: Discusión de resultados.....	49
3.1. Síntesis de materiales	49
3.1.1. Zirconia Sulfatada.....	49
3.1.1.1. Caracterización de la zirconia sulfatada.....	50
3.1.2. MCM-41 y Al/MCM.....	52
3.1.2.1. Caracterización de MCM-41 y Al/MCM-41.....	53
3.1.3. Identificación de sitios ácidos de Brønsted y Lewis presentes en MCM-41, Al-MCM-41 y SZ.....	55
3.1.4. Hidróxidos Dobles Laminares (HDLs) y Óxidos Mixtos (OM).....	56
3.1.4.1. Caracterización de HDLs y OM de Mg/Fe.....	57
3.1.5. Síntesis de OM Cu/Al.....	60
3.1.5.1. Caracterización del óxido mixto Cu/Al.....	61
3.2. Evaluación catalítica	62
3.2.1. Síntesis de 4-aril-NH-1,2,3-triazoles.....	62
3.2.1.1. Síntesis de β -nitroestirenos.....	63

3.2.1.2. Caracterización de β -nitroestirenos.....	65
3.2.1.3. Síntesis de 4-aril-NH-1,2,3-triazoles a partir de β -nitroestirenos.....	66
3.2.1.4. Síntesis de 4-aril-NH-1,2,3-triazoles a partir de aldehídos.....	69
3.2.1.5. Caracterización de 4-aril-NH-1,2,3-triazoles.....	71
3.2.1.6. Mecanismo de reacción.....	72
3.2.2. Síntesis de 1,2,3-triazoles usando HDL y OM de Mg/Fe.....	73
3.2.2.1. Caracterización de los 1,2,3-triazoles.....	75
3.2.3. Síntesis de la azida: (2R,3R,4S,5R,6S)-2-(azidometil)-4,5-bis(benciloxi)-6-metoxitetrahydro-2H-piran-3-ol.....	76
3.2.3.1. Caracterización de la azida: (2R,3R,4S,5R,6S)-2-(azidometil)-4,5-bis(benciloxi)-6-metoxitetrahydro-2H-piran-3-ol.....	77
3.2.4. Síntesis de triazoles-carbohidratos.....	79
3.2.4.1. Caracterización de triazoles-carbohidratos.....	80
3.2.5. Síntesis de xantinas-triazoles-carbohidratos.....	82
3.2.5.1. Caracterización de xantinas-triazoles-carbohidratos.....	82
3.2.6. Síntesis de esteroides-triazoles-carbohidratos.....	84
3.2.6.1. Caracterización de esteroide-triazoles-carbohidratos.....	85
3.2.7. Síntesis de carbonatos cíclicos.....	89
3.2.7.1. Propuesta mecanismo de reacción.....	95
3.3. Evaluación de 1,2,3-triazoles como inhibidores de la corrosión (evaluación electroquímica).....	96

3.3.1. Proceso de adsorción.....	104
3.3.2. SEM-EDS.....	106
Capítulos 4 : Parte experimental.....	108
4.1. Métodos generales.....	108
4.2. Procesos Generales.....	109
4.2.1. Materiales.....	109
4.2.2. Síntesis de compuestos orgánicos.....	119
4.3. Caracterización de los productos	121
4.3.1. β -nitroestirenos 7a-7i (tabla 3.4).....	121
4.3.4. Síntesis de la azida: (2R,3R,4S,5R,6S)-2-(azidometil)-4,5-bis(benciloxi)-6-metoxitetrahidro-2H-piran-3-ol.....	131
4.3.5. 1,2,3-triazoles-carbohidratos.....	134
4.3.6. carbohidrato-1,2,3-triazoles-xantina.....	137
4.3.7. carbohidrato-1,2,3-triazoles-esteroide.....	140
4.4. Síntesis de carbonatos cíclicos	143
4.4.1. Calibración óxido de estireno.....	143
4.4.2. Síntesis de 4-fenil-1,3-dioxolan-2-ona.....	145
4.4.3. Cinética de reacción.....	146
4.4.4. Calibración óxido de ciclohexano.....	147
4.5. Evaluación de la inhibición.....	148
Conclusiones	149

Perspectivas	152
Bibliografía	154
Anexo I	172
Anexo II	206

Resumen

En esta tesis se presenta el diseño de materiales catalíticos, y su aplicación en reacciones orgánicas, para generar compuestos de interés biológico o industrial. Como primera parte se sintetizaron los materiales con carácter ácido zirconia sulfatada, MCM-41 y Al/MCM-41 para su uso como catalizadores en la cicloadición de un aldehído o β -nitroestireno con azida de sodio para obtener una familia de 4-aril-NH-1,2,3-triazoles. También se sintetizaron hidróxidos dobles laminares con diferente composición (metales), los cuales se utilizaron como catalizadores para la síntesis de 1,2,3-triazoles y carbonatos cíclicos. La síntesis de 1,2,3-triazoles se llevó a cabo a partir de alquinos terminales y azidas derivadas, se utilizaron como catalizadores el hidróxido doble laminar de Mg/Fe, y los óxidos mixtos Mg/Fe y Cu/Al, donde se demostró la efectividad del catalizador, y la obtención 1,2,3-triazoles nuevos en buenos rendimientos. La familia de 1,2,3-triazoles derivado de anilinas y bencenos sustituidos con grupos metoxi, se evaluaron como inhibidores de la corrosión en medio ácido. Por otra parte, se sintetizaron carbonatos cíclicos a partir de epóxido y CO₂ usando como catalizadores sales halogenadas en conjunto de un hidróxido doble laminar.

Hipótesis

El diseño de materiales mesoporosos que contienen centros metálicos, permitirá su aplicación como catalizadores en reacciones orgánicas, para la obtención de productos de valor agregado biológica e industrialmente atractivos.

Objetivos

Objetivos generales

- Desarrollar sistemas catalíticos altamente selectivos y eficientes para transformaciones orgánicas, que permitan acceder a moléculas de interés biológico y/o industrial.

Objetivos particulares

- Sintetizar zirconia sulfatada por el método sol-gel.
- Sintetizar materiales del tipo MCM-41 y dopar el MCM-41 con Al.
- Sintetizar y caracterizar hidróxidos dobles laminares ($[M_n^{II}M_m^{III}(OH)_{2(n+m)}]^{m+}[A^{n-}]_{m/n} \cdot yH_2O$, donde M_n^{II} metales divalentes, M_m^{III} metales trivalentes, A^{n-} anión interlaminares, y número de agua), con diferente composición respecto a los metales divalentes y trivalentes, por el método de coprecipitación.
- Estudiar el comportamiento catalítico de los materiales en las reacciones de cicloadición de aldehídos, β -nitroestireno, alquinos y azida de sodio para obtener triazoles y transformación en carbonatos cíclicos por fijación de CO_2 a epóxidos.
- Llevar a cabo la síntesis de 4-aryl-NH-1,2,3-triazoles a partir de β -nitroestireno y azida de sodio, usando ZS o MCM-41 como catalizadores.
- Realizar la reacción de multicomponente entre un aldehído, azida de sodio y nitrometano para la obtención de 4-aryl-NH-1,2,3-triazoles.
- Con las condiciones óptimas llevar a cabo una librería de 4-aryl-NH-1,2,3-triazoles con diferentes sustituyentes.
- Observar la eficiencia de los materiales (HDL y OM Mg/Fe) como catalizadores en la reacción de Huisgen en presencia y ausencia de ascorbato de sodio.
- Sintetizar una familia de 1,2,3-triazoles a partir de cloruro de bencilo, azida de sodio y fenilbencilos sustituidos con OMe y NH_2 .
- Sintetizar sistemas complejos, cuya estructura central posea 1,2,3-triazoles.
- Demostrar la eficiencia de los sistemas catalíticos, mediante la síntesis de 1,2,3-triazoles con potencial activada biológica.

- Sintetizar la azida (2R,3R,4S,5R,6S)-2-(azidometil)-4,5-bis(benciloxi)-6-metoxitetrahydro-2H-piran-3-ol.
- Utilizar el óxido mixto Cu/Al para obtener una serie de triazoles a partir de azidas de carbohidratos, y alquinos derivados de etilenglicol y xantinas.
- Observar la eficiencia del material para la obtención de 1,2,3-triazoles, a partir de azidas de carbohidratos y esteroides (levonorgestrel y etinilestradiol).
- Sintetizar carbonatos cíclicos de interés industrial por fijación de CO₂ a epóxidos.
- Observar la eficiencia de la presencia de un co-catalizador en la reacción de cicloadición de CO₂ y epóxidos.
- Observar la influencia del disolvente, temperatura y presión en la reacción de cicloadición de CO₂ y epóxidos.
- Usar óxido de ciclohexeno como precursor para la síntesis de su carbonato cíclico, en presencia de CO₂.
- Mostrar la eficiencia como inhibidores de la corrosión de los 1,2,3-triazoles en medio ácido.
- Contribuir al desarrollo de la química sustentable en nuestro país.

Capítulo 1.

Introducción

1.1. Materiales

1.1.1. Zirconia Sulfatada (ZS)

La zirconia sulfatada¹ fue descrita por primera vez en 1962,² como un óxido de zirconio modificado con iones sulfato que presentaba una acidez muy fuerte. La ZS posee sitios ácidos más fuertes que los presentes en una zeolita, por lo que se le considera un superácido. Se ha utilizado principalmente para la producción de combustibles líquidos con alto octanaje o biodisel,³ también es considerado un buen catalizador heterogéneo en diversas reacciones orgánicas en el que su proceso catalítico se basa en la acidez del catalizador,⁴⁵ como en la dimerización de etileno,⁶ isomerización de n-butano,⁷ esterificación de ácidos carboxílicos,⁸ síntesis de sulfoxidos,⁹ benzodiacepinas,¹⁰ síntesis de nitroesterienos,¹¹ entre otros.¹²

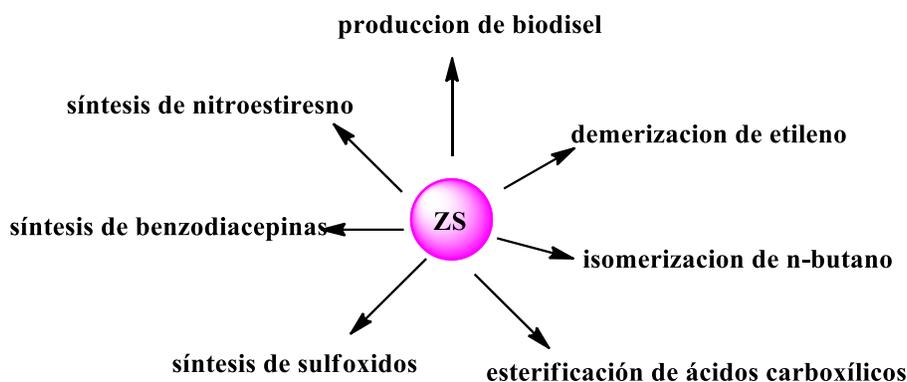


Figura 1.1. Aplicación de ZS en reacciones orgánicas.

1.1.1.1. Estructura de la zirconia sulfatada

La zirconia sulfatada es óxido de zirconio dopado con iones sulfato por lo que este puede presentarse con dos estructuras cristalinas, dependiendo de la forma de síntesis y temperatura de calcinación. Las estructuras cristalinas que presenta son monoclinica y tetragonal.¹³

La estructura tetragonal es la más común, ya que al dopar el óxido de zirconio con iones sulfato da mayor estabilidad para la formación de esta estructura cristalina. Los iones

Zr^{4+} está rodeado por ocho iones de oxígeno, cuatro de ellos a una distancia de 2.455 Å y los otros cuatro a una distancia de 2.064 Å (figura 1.2).¹⁴

La estructura monoclinica es la menos común y la mayoría se obtiene con una mezcla también con tetragonal, en esta estructura cristalina los cationes Zr^{4+} están situados en los planos paralelos al (001) y separados por los planos de aniones (O^{2-}). Cada ion Zr^{4+} está rodeado por siete iones de oxígeno, de tal forma que está coordinado triangularmente con los iones de oxígeno de un plano O_I , y tetragonalmente con los iones de oxígeno de un segundo plano O_{II} (figura 1.2.).¹⁵

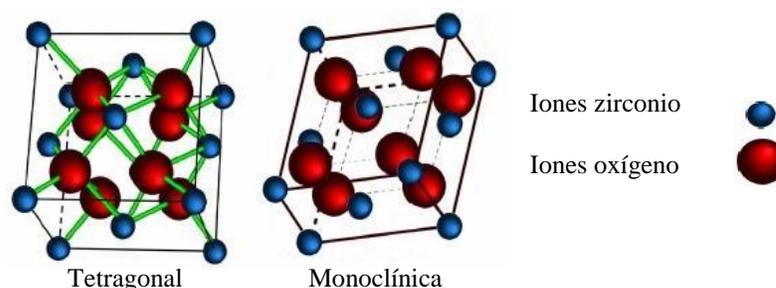


Figura 1.2. Estructuras cristalinas tetragonal y monoclinica.

1.1.1.2. Síntesis de la zirconia sulfatada

El método más usado para la síntesis de la ZS es el de precipitado donde se usa una mezcla de oxiclورو de zirconio e hidróxido de amonio.¹⁶ En este método los factores que determinan la estructura cristalina de la ZS es el pH durante la precipitación del hidróxido de zirconio, la cantidad del agente de sulfatación y la temperatura de calcinación.¹⁷ El alta área específica y estabilidad térmica de hasta 1000°C, se debe a la variación de los parámetros ante mencionados. En este método si la precipitación del hidróxido de zirconio se lleva a cabo con un pH menor o igual que dos, se forma zirconia con estructura monoclinica, si el pH se controla a más de 5 se obtiene zirconia con estructura tetragonal. La técnica más usada para la síntesis ZS es el método sol-gel, el cual consiste en la inclusión de iones sulfato durante la gelación, se utiliza ácido sulfúrico como agente de sulfatación. En esta técnica se agrega una disolución de ácido sulfúrico a una disolución de n-propóxido de zirconio en 2-propanol, se observa la formación de un gel el cual se seca y calcina para obtener la zirconia sulfatada.¹⁸

1.1.1.3. Propiedades de la zirconia sulfatada

La ZS es un material con propiedades ácidas, muy atractivo para el uso en varios campos de la química, así como en la industria. Presenta acidez de Brønsted y Lewis esto está directamente relacionado con el método de síntesis del material.

Se han propuesto varios modelos para explicar las propiedades ácidas de la ZS, a continuación, se describen los más relevantes:

En la figura 1.3. a) muestra el modelo que relaciona el origen de los sitios Brønsted con grupos hidroxilos puente, no existe la formación de enlace con hidrogeno, por lo que, las propiedades ácidas de la ZS se atribuyen a la alta electronegatividad de Zr^{4+} .¹⁹

Otra propuesta considera que, en condiciones altas de deshidratación, el ión SO_4^{2-} presenta excelentes propiedades ácidas de Lewis, mientras que en condiciones medias de deshidratación los iones H_3O^+ y HSO_4^- producen acidez de Brønsted, la cual es similar a la del ácido sulfúrico (figura 1.3. b)).²⁰

Finalmente, el tercer modelo que se presenta, los grupos sulfato de la ZS presentan una estructura bidentada En este modelo la fuerza de los sitios ácidos de Lewis Zr^{4+} aumenta por el efecto inductivo de los grupos sulfatos, y en presencia de agua los sitios ácidos de Lewis pueden convertirse en sitios ácidos de Brønsted (figura 1.3. c)).²¹

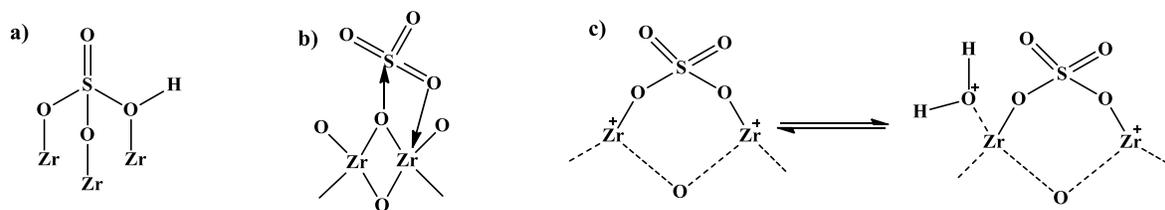


Figura 1.3. Modelos de la ZS representado los sitios ácidos de Lewis y Brønsted.

1.1.2. MCM-41

La familia de materiales denominada MCM-41 se describió por primera vez por investigadores de la compañía Mobil Oil Corporation en el año de 1992. Este descubrimiento inició una nueva etapa para la síntesis de un novedoso tipo de sólidos y originaron un interés creciente en sus aplicaciones. Comúnmente se utiliza como soporte catalítico, también por sus propiedades de adsorción y separación de gases del medio ambiente, se ha convertido en

un buen almacenador de gases, como es el caso de hidrogeno²² y CO₂.²³ El MCM-41 tiene estabilidad térmica, química y mecánica, una estructura porosa uniforme y una gran área de superficie, por lo se ha utilizado en la síntesis de diversas reacciones orgánicas, como en la síntesis de aminonitrilos, iminas²⁴ síntesis de imidazoles,²⁵ también se ha utilizado como soporte catalítico dopándolo con metales de transición para reacciones de acoplamiento Sonogashira,^{26,27} entre otros.

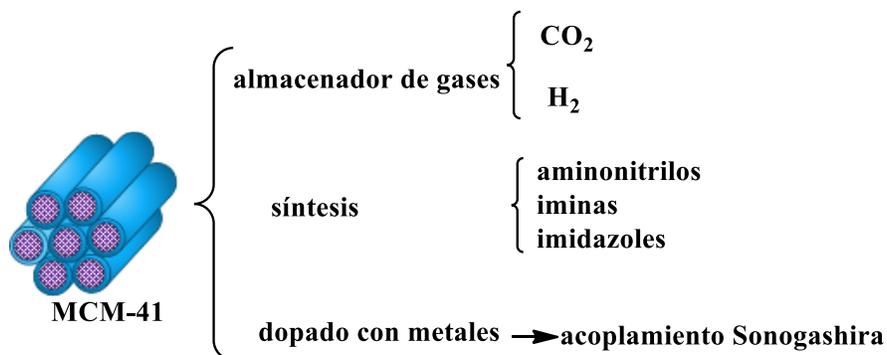


Figura 1.4. Uso de MCM-41 en diversas aplicaciones.

1.1.2.1. Estructura de MCM-41

La familia de materiales mesoporosos denominados M41S agrupa a tres compuestos distintos fácilmente de identificar mediante la técnica de difracción de rayos X, los materiales con arreglos laminares se les denomina MCM-51, cuando está en fase cubica MCM-48 y en fase hexagonal se le denomina MCM-41.²⁸

El material MCM-41 se caracteriza, por poseer un sistema de poros unidimensionales extremadamente estrechos con arreglo hexagonal y una distribución uniforme de tamaño, cuyos diámetros pueden variar sistemáticamente entre 1.5 y 10 nm.²⁹



Figura 1.5. Estructura de la familia de materiales M41S.

1.1.2.2. Dopaje (Al/MCM-41)

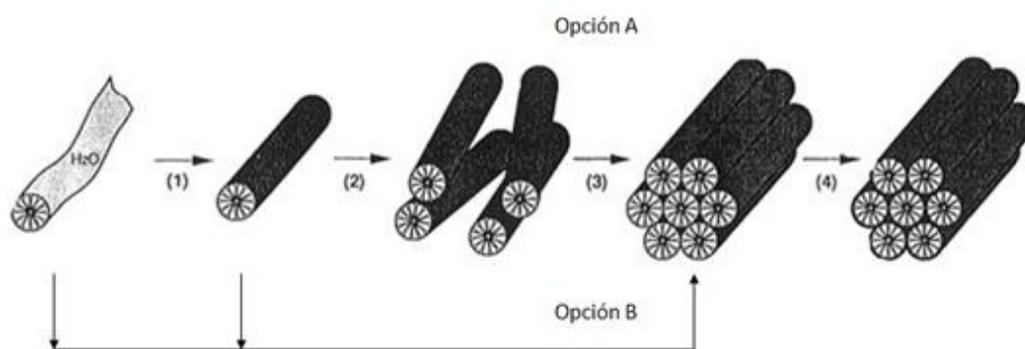
El MCM-41 por sus propiedades estructurales y su composición, puede utilizarse como soporte catalítico, es decir, puede ser anclado o dopado con alguna molécula orgánica

o algún metal, el dopaje de este material con metales se ha estudiado ampliamente debido a que al dopar el MCM-41 puede obtener las propiedades catalíticas del metal.³⁰

El dopaje del MCM-41 con aluminio, puede llevar a obtener un material con propiedades ácidas, las cuales pueden ser en beneficio para el uso de este material como un catalizador en ciertas reacciones, en las que su proceso catalítico sea por medio de un catalizador ácido, un beneficio notable es poder reactivar el material para futuros ciclos de reacción.³¹ También en estudios previos al dopar el material con aluminio o algún metal de transición,³² este no cambia sus propiedades físicas y estructurales al obtener superficies, volumen de poro y tamaño de poro similar al MCM-41 sin dopar.³³

1.1.2.3. Síntesis de MCM.41

Se han descrito dos posibles rutas de síntesis del MCM-41; la opción A, implica que partir de un cierto umbral de temperatura y concentraciones, las micelas de un surfactante se disponen en disolución acuosa en forma de varillas, esferas o estructuras laminares, las cuales según las condiciones de síntesis se orientan posteriormente para generar los correspondientes cristales líquidos (Esquema 1.1.). Una vez constituidos, en los intersticios que quedan entre los mismos, se produce la polimerización de las unidades de silicio, que conducen finalmente a la formación del material MCM-41. En la opción B, los precursores de silicio interactúan con el promotor de estructura desde el comienzo, forzando la formación de los cristales líquidos y creciendo sobre los mismos (Esquema 1.1.).³⁴



Esquema 1.2. Síntesis del MCM-41

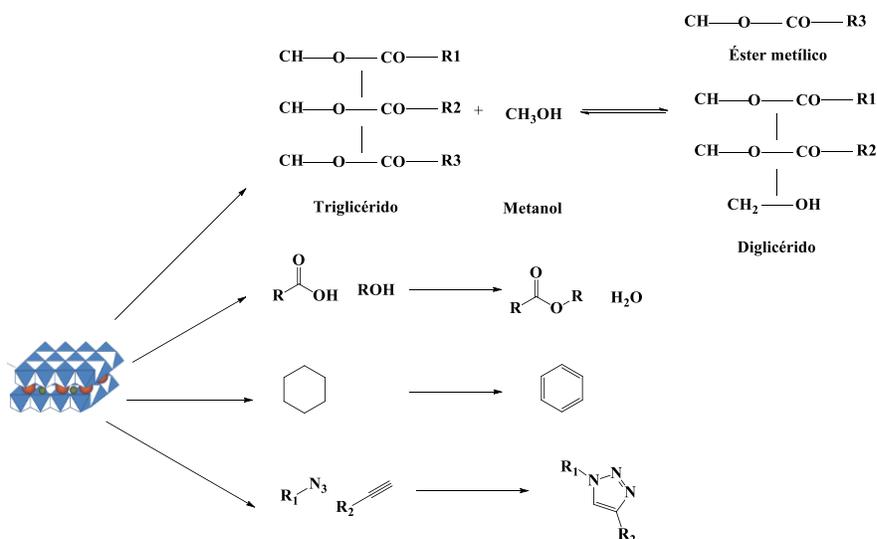
1.1.2.4. Propiedades del MCM-41

El MCM-41 material mesoporoso con sistema de poros unidimensionales, cuenta con propiedades físicas muy interesantes como es: alta área específica igual o mayor a 1000 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ y un volumen específico de poros de hasta 1.3 $\text{cc} \cdot \text{g}^{-1}$. También como se había

mencionado anteriormente por su composición puede utilizarse como un tamiz molecular. Las propiedades acidas son débiles sin embargo presenta cierta acidez al ser su composición principal una sílice.³⁵

1.1.3. Hidróxidos dobles laminares (HDLs)

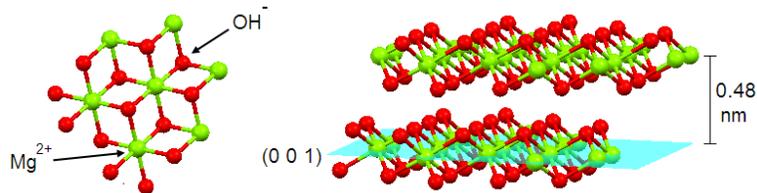
Los hidróxidos dobles laminares, son muy parecidos en composición química, al grupo de minerales inorgánicos llamados arcillas aniónicas, las cuales están compuestas por al menos dos tipos de cationes metálicos. Estos materiales no son tan abundantes en la naturaleza, pero su fácil y económica forma de sintetizarlos los hace atractivos en diversos campos de trabajo.³⁶



Esquema 1.3. Uso de HDL como catalizador en reacciones orgánicas.

1.1.3.1. Estructura de los HDLs

Las hidrotalcitas (HT) o hidróxidos dobles laminares (HDLs) son una familia de compuestos inorgánicos de estructura laminar, también denominados arcillas aniónicas, con estructura tipo brucita, la brucita es hidróxido de magnesio (Mg(OH)₂) los cationes Mg²⁺ están coordinados octaédricamente por seis grupos OH⁻, que forma capas, las cuales están empaquetan unas con otras formando laminas enlazadas por puentes de hidrogeno.



Esquema 1.4. Estructura de brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$).

Cuando algunos átomos de magnesio son reemplazados por átomos trivalentes, infiriéndole carga positiva a las láminas, se denominan las HT o HDLs, y su fórmula general es: $[\text{M}_n^{2+}\text{M}_m^{3+}(\text{OH})_{2(n+m)}]^{m+}[\text{A}^{x-}]_{m/x} \cdot y\text{H}_2\text{O}$; donde M^{2+} y M^{3+} son cationes de metales divalentes y trivalentes, respectivamente, A representa el anión (normalmente carbonato), “y” es el número de moléculas de agua en el espacio interlaminar. La relación $m/(m+n)$ puede variar entre 0.17 y 0.33, dependiendo de la combinación de metales M^{2+} y M^{3+} . Las propiedades de área específica, carácter básico y cristalinidad están fuertemente influenciadas por la composición y la naturaleza de los aniones y de los cationes (figura 1.6.).³⁷

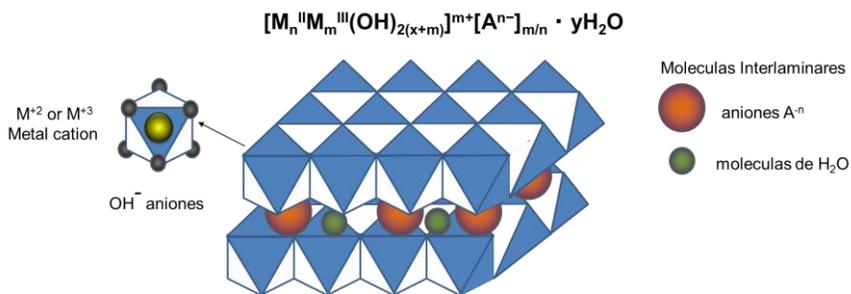


Figura 1.6. Estructura general de los hidróxidos doble laminar.

1.1.3.2. Óxidos mixtos (OM)

Al calcinar los HT o HDLs a una temperatura de 500 a 6000 °C se obtiene la formación de los óxidos mixtos la cual es la estructura colapsada de los HDLs, este material tiene mayor área superficial, así como diferentes propiedades que lo hace de interés para usarlo como un catalizador, y al ser una mezcla de óxidos de metales da lugar a desarrollar sistemas catalíticos de mayor eficiencia. Estos óxidos mixtos se han utilizado en diversas reacciones orgánicas como es la reacción de multicomponente de Husgen, en la cuales e

utilizan óxidos mixtos de cobre y aluminio dando mayor eficiencia en comparación del uso del hidróxido doble laminar correspondiente.³⁸

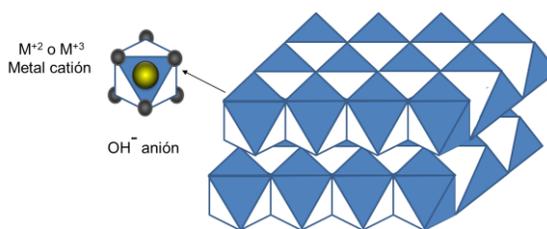


Figura 1.7. Estructura general de los óxidos mixtos.

1.1.3.3. Síntesis de los HDLs

Las HT son minerales comunes en la naturaleza, sin embargo, los HDLs no lo son, por esa razón se han desarrollado diferentes métodos para la preparación de estos materiales, como, sol-gel, urea, hidrólisis inducida y precipitación. A su vez la síntesis de dichos materiales es relativamente sencilla y de bajo costo. El método por precipitación también llamado “co-precipitación” que indica que todos los cationes precipitan simultáneamente a una relación fija para la disolución de los reactivos, este método es uno de los más utilizados para preparar grandes cantidades de material por su sencilla metodología, la cual consiste en mezclar una solución de nitratos de los metales deseados, con otra solución básica con el anión requerido entre el espacio de las láminas, llevándolo a un tratamiento térmico de 24 horas.³⁹ En los últimos años se ha sustituido el calentamiento convencional por el calentamiento de microondas, este calentamiento es muy eficiente debido a el corto tiempo de envejecimiento del material.⁴⁰

1.1.3.4. Propiedades de los HDLs

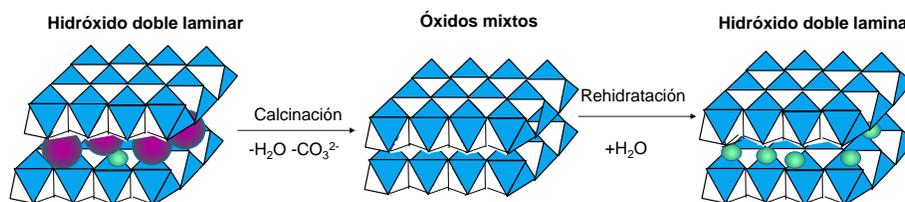
Las HT o HDLs pueden ser usados como catalizadores en sus formas secas, calcinadas, y rehidratadas. Estos materiales presentan propiedades de suma importancia, por ejemplo, pueden realizarse reacciones de intercambio iónico, mediante tratamientos químicos y térmicos. Esta propiedad de intercambio iónico permite modificar las propiedades básicas de los HDLs.

La basicidad de las hidrotalcitas, al someterla a calcinación, pierde grupos hidroxilo y carbonatos lo cual muestra un carácter de base de Lewis. Al someter a las hidrotalcitas a

tratamientos térmicos, se observan tres tipos de centros básicos: i) Grupos hidroxilos terminales, los cuales se comportan como centros básicos de Brønsted, ii) pares ácido/base (O^{2-} / M^+), donde O^{2-} es el centro básico y el catión M^+ el centro ácido, y iii) oxígenos terminales O^{2-} .

Se han realizado experimentos en los cuales se calcina las HT o HDLs a diferentes temperaturas. Por lo que la temperatura de calcinación es un factor muy importante para la destrucción de la estructura laminar de las HT o HDLs, cuando se calienta a temperaturas menores a 150 °C las HT pierden las moléculas de agua interlaminares y la estructura tipo brucita persiste, si se calienta entre 300 °C y 500 °C se pierden los grupos hidroxilo de las láminas y se descomponen los grupos carbonato en CO_2 , provocando un colapso del arreglo laminar, entre 500 °C y 600 °C se forma una solución sólida de óxidos mixtos de los metales involucrados y a temperaturas mayores de 600°C tiene lugar la formación de las fases periclasa y espinela.⁴¹

El óxido mixto es una de las formas más estables de los HDLs, y es un factor importante para observar una de las propiedades más relevantes de estos materiales tal es el caso del “efecto memoria” en el cual, al colapsar la estructura laminar y obtener el óxido mixto este se puede reconstruir mediante un tratamiento térmico y ya sea solo rehidratando y metiendo una molécula diferente entre las láminas reconstruidas (esquema 1.4.).⁴²



Esquema 1.4. Efecto memoria de los HDLs.

1.2. Catálisis

La catálisis es el proceso por el cual aumenta o disminuye la velocidad de una reacción, debido a la intervención de un catalizador. Las sustancias que reducen la velocidad de reacción se denominan catalizadores negativos o inhibidores, y las sustancias que aumentan la velocidad de reacción se les llama catalizadores positivos. Los catalizadores en una reacción química intervienen en pasos intermedios, pero al final de la reacción no se ven

inalterados por lo cual, no se cuentan como reactivos o como productos. Los catalizadores dan un paso o una variación del camino a seguir en una reacción, la cual puede necesitar mayor y menor energía de activación que el proceso sin catalizador.

En este contexto basándose en la ecuación de Arrhenius (ecuación 1.1) con temperatura, y concentraciones de los reactivos constantes, si la energía de activación se ve disminuida, la velocidad de la reacción crecerá. Por lo tanto, más colisiones moleculares tienen la energía necesaria para alcanzar el estado de transición. En consecuencia, los catalizadores permiten reacciones que de otro modo no se podrían llevar a cabo.

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \dots\dots\dots \text{ecuación (1)}$$

En un diagrama de energía se puede observar el comportamiento de la velocidad de reacción, al llevar a cabo la reacción en presencia, ausencia de un catalizador y en presencia de un inhibidor. En la figura 1.8. se muestra un diagrama de energía de una reacción exotérmica ya que el ΔH de reacción es negativa, el gráfico en rojo representa la reacción con un inhibidor, en verde la reacción sin catalizador y en azul la reacción con catalizador, se nota evidentemente que la energía de activación de la reacción con inhibidor es mayor a la que se lleva a cabo sin catalizador, y la energía de activación de la reacción con catalizador es menor que la reacción sin catalizador. Es decir $E_{a(\text{inhibidor})} > E_{a(\text{sin catalizador})} > E_{a(\text{con catalizador})}$.

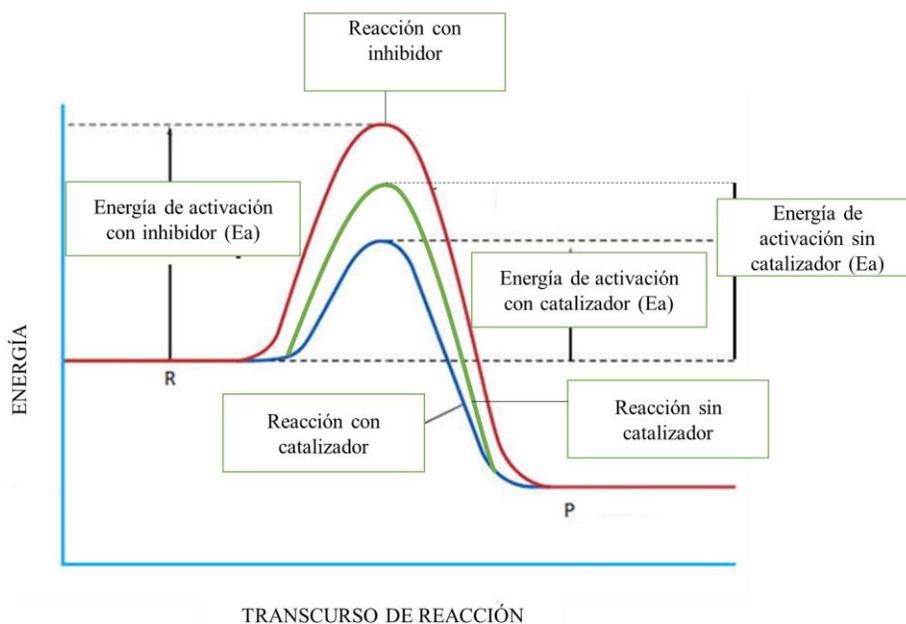


Figura 1.8. Diagrama de energía de una reacción.

Los catalizadores se pueden clasificar como catalizadores heterogéneos u homogéneos.

1.2.1. Catálisis homogénea

La catálisis homogénea tiene lugar cuando los reactivos y el catalizador se encuentran en la misma fase, sea líquida o gaseosa. En este tipo de catálisis se puede determinar con mayor facilidad el mecanismo de reacción y por consecuencia se puede dominar el proceso catalítico. La catálisis homogénea, es un pilar importante para procesos industriales, el uso de catalizadores como complejos mononucleares de metales de transición se utilizan ampliamente en la industria en los últimos años debido a que al emplear este proceso es posible obtener altos rendimientos, productos de alta pureza, entre otros. Algunos procesos más importantes en la industria que utiliza complejos organometálicos son: Procesos oxo de carbonilación de olefinas, polimerización de olefinas oxidación de olefinas, oxidación de alcanos, polimerización-condensación, etc. Estos procesos se llevan a cabo a bajas temperaturas y son reacciones selectivas, esto se debe a la selección adecuada del catalizador, disolvente y condiciones. Sin embargo, al usar este tipo de catalizadores, se encuentran varios inconvenientes, como la dificultad de separar el catalizador del medio de reacción, esto presenta un mayor industrial. Tomando en cuenta estas desventajas del uso de catalizadores homogéneos, se han diseñado catalizadores homogéneos soportados, los cuales se inmovilizan el complejo metálico activo sobre un soporte como sílice, alúmina o carbón. Sin embargo, en muchos casos esto no es posible, ya que la entidad catalítica activa no es el complejo inicialmente introducido a la reacción, sino una especie derivada de él.

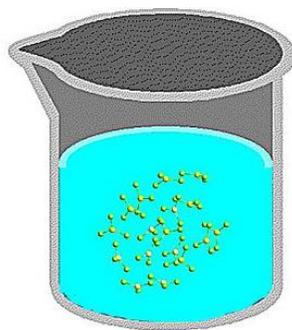


Figura 1.9. Catálisis homogénea.

1.2.2. Catálisis heterogénea

En la catálisis heterogénea, la reacción se lleva cabo en una región interfacial, es decir la reacción sucede en diferentes fases, los reactivos pueden estar en estado gas o disolución mientras que el catalizador se encuentra en estado sólido. En este tipo de catálisis el fenómeno catalítico está relacionado con las propiedades químicas de la superficie del sólido es decir del catalizador. Un catalizador heterogéneo es efectivo si existe la quimisorción de uno o más de los reactivos de la reacción en el sólido (catalizador), se puede formar un complejo superficial sustrato-catalizador este será el causante de la disminución de la velocidad de la reacción (figura 1.10).

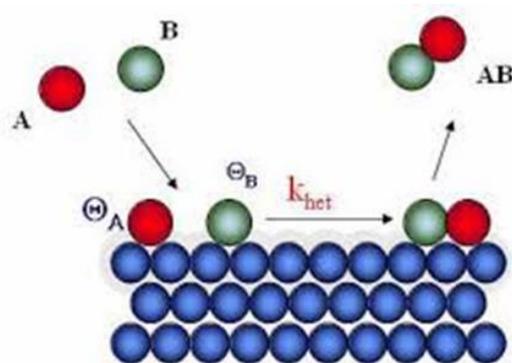


Figura 1.10. Catálisis heterogénea.

Por lo anterior, en la actualidad, el uso de catalizadores heterogéneos en la síntesis de compuestos orgánicos, es de gran interés ya que ofrece numerosas ventajas sobre los procesos tradicionales de la química orgánica (tabla 1.1). Estos beneficios incluyen a nivel general, un requerimiento menor de energía y una disminución en la producción de contaminantes. A nivel molecular, el uso de la catálisis heterogénea permite tener un control sobre la selectividad de las reacciones a catalizar, así como de los productos que se desean obtener. Es importante resaltar que los procesos catalíticos heterogéneos, se pueden diseñar con el propósito de recuperar fácilmente al catalizador, reactivarlo y reutilizarlo las veces que el mismo proceso catalítico lo permita.⁴³

Tabla 1.1. Diferencias importantes entre catalizadores homogéneos y heterogéneos

	Catalizadores	
	Homogéneos	Heterogéneos
Se lleva a cabo el proceso catalítico	En el mismo estado de agregación que los sustratos.	En diferentes estados de agregación sólido-gas o sólido-liquido por lo general estos catalizadores son sólidos.
Selectividad	alta	baja
Activos	alta	baja
Recuperación	difícil	fácil
Re-uso	difícil	fácil

El diseño de un sistema catalítico heterogéneo no solo se enfoca en la reacción orgánica a catalizar, también aborda las estrategias a seguir para la síntesis del catalizador, su estudio estructural y sus transformaciones durante los procesos catalíticos. El sistema catalítico heterogéneo, se diseña con la intención de obtener altos rendimientos de reacción, por lo que es necesario detectar las posibles fuentes de envenenamiento del catalizador heterogéneo, y que lo modifiquen estructuralmente y por lo tanto disminuyan su actividad catalítica. Lo anterior motiva a obtener un sistema catalítico estable, altamente rentable y benigno con el medio ambiente.

1.3. Inhibidores de la corrosión

Uno de los problemas principales en la industria pesada es la corrosión de materiales metálicos, lo que repercute directamente en pérdidas económicas para ese sector productivo.⁴⁴ Usualmente, la remoción de los óxidos de hierro a nivel industrial se realiza mediante el uso de ácidos minerales, de los cuales el más usado es el ácido clorhídrico. Sin embargo, la agresividad de los mismos acelera la degradación de los materiales, provocando que estos terminen por disolverse en los medios ácidos.⁴⁵

1.3.1. Corrosión de aceros

La corrosión se define como el deterioro de un material a consecuencia de un ataque electroquímico por su entorno. De manera más general, puede entenderse como la tendencia general que tienen los materiales a buscar su forma más estable o de menor energía interna. Siempre que la corrosión esté originada por una reacción electroquímica (oxidación), la velocidad a la que tiene lugar dependerá en alguna medida de la temperatura, de la salinidad del fluido en contacto con el metal y de las propiedades de los metales en cuestión. Otros materiales no metálicos también sufren corrosión mediante otros mecanismos.

El proceso de corrosión puede determinarse por diferentes procesos como:

Corrosión química esta se lleva a cabo por medio de una reacción heterogénea entre la fase sólida del metal y una fase gaseosa o líquida que es el medio.

Corrosión electroquímica es el proceso en el que un metal se corroe al estar en contacto directo con un tipo diferente de metal y ambos metales se encuentran inmersos en un electrolito o medio húmedo se produce cuando el metal.

Corrosión bioquímica está constituida por el ataque de los metales por parte de bacterias, especialmente en las canalizaciones enterradas.

Por otra parte, el acero es un material que se utiliza en la industria comúnmente, el acero es una aleación de hierro y carbono, por lo que al estar en un ambiente agresivo es frecuente que ocurra el fenómeno de corrosión por lo que es uno de los grandes problemas a nivel industrial.

Para contrarrestar este problema se han utilizado diversas moléculas para recubrir los materiales corroídos o sustancias para disminuir este proceso.

1.3.2. Inhibidores orgánicos de la corrosión

En la actualidad, la industria petrolera ha recurrido a los inhibidores orgánicos que contienen N, O y S en su estructura base,⁴⁶ para contrarrestar el problema de la corrosión. Este tipo de inhibidores se obtienen de manera eficiente mediante rutas de síntesis de fácil acceso, y suelen ser utilizados en bajas concentraciones durante el proceso de la inhibición

de la corrosión.⁴⁷ Estos compuestos orgánicos que actúan como inhibidores deben tener electrones libres por compartir, estas pueden ser moléculas neutras o aniones (figura 1.11.).

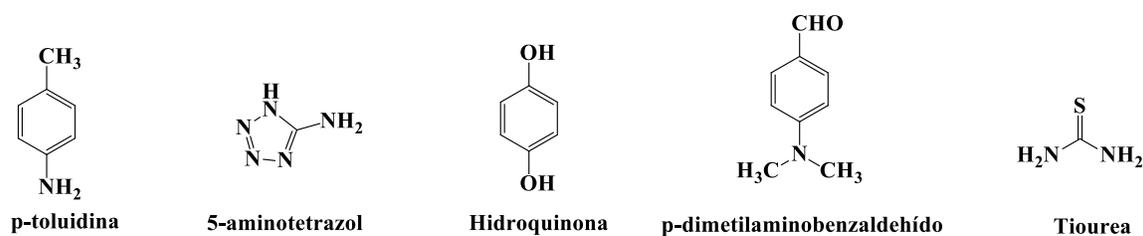


Figura 1.11. Ejemplos de inhibidores orgánicos.

Una familia de moléculas de gran importancia como inhibidores de la corrosión son los mercaptomidazoles, como el 2-mercaptoimidazol, 2-mercaptobenzimidazol, 2-mercapto-5-methylbenzimidazol, 2-mercapto-5-nitrobenzimidazol, etc (figura 1.12).⁴⁸

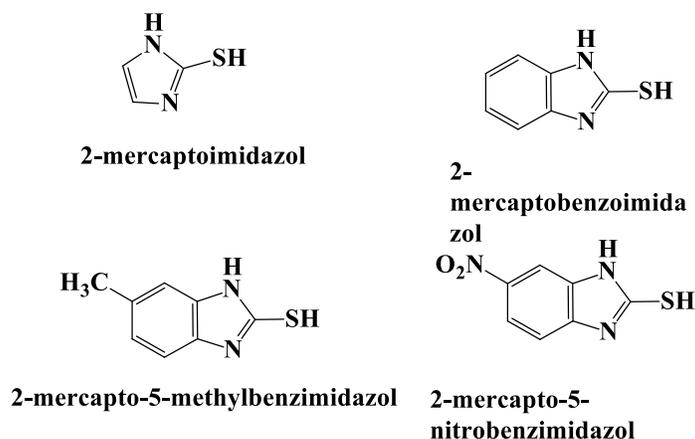


Figura 1.12. Inhibidores de la corrosión, con S y N.

Dentro de este grupo de moléculas orgánicas podemos encontrar a los triazoles, siendo los 1,2,4-triazoles los más utilizadas para este propósito.⁴⁹ Sin embargo, recientemente se ha puesto especial atención en los 1,2,3-triazoles como inhibidores (figura 1.13), como consecuencia de la facilidad con la que son obtenidos sintéticamente y su notable eficiencia como inhibidores.⁵⁰

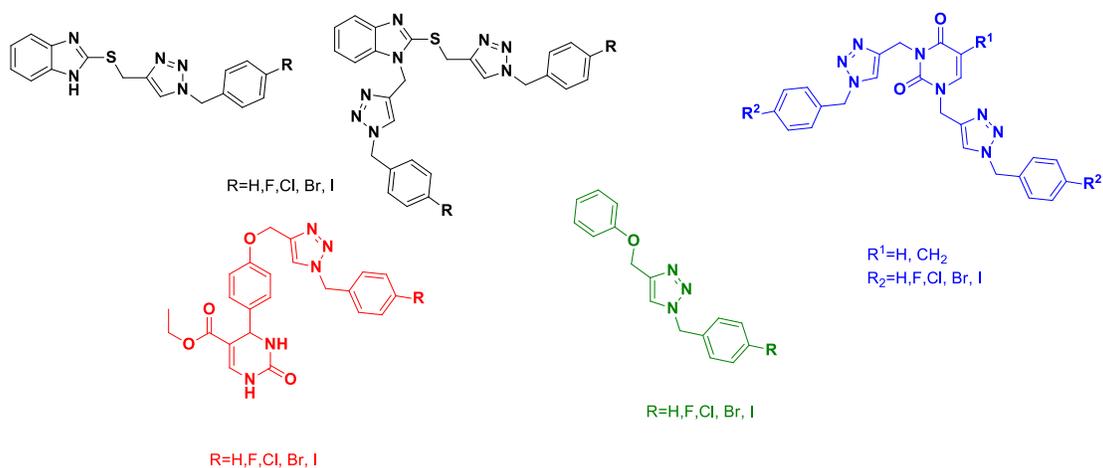
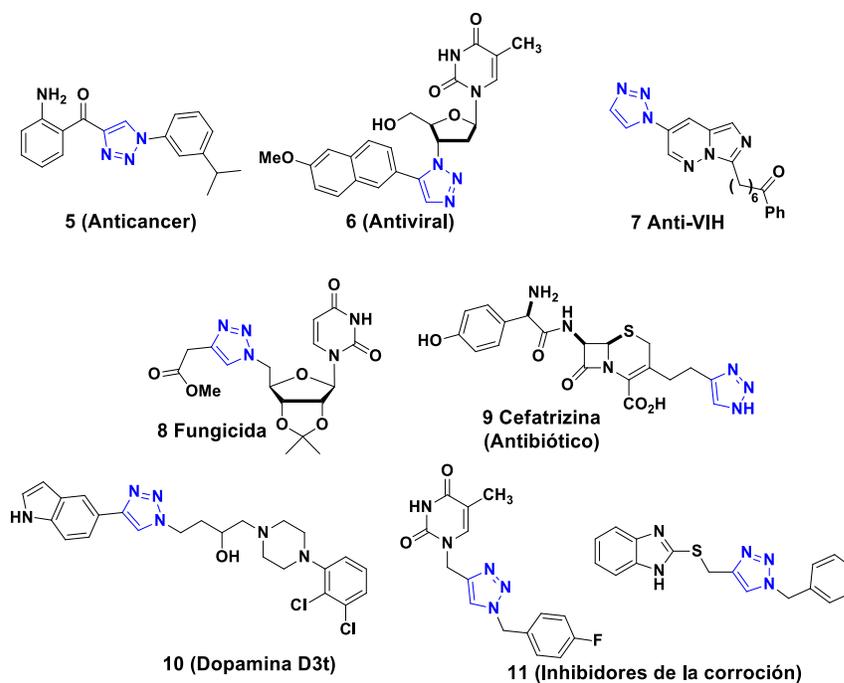


Figura 1.13. Ejemplos de moléculas con estructura central de 1,2,3-triazol.

1.4. Compuestos orgánicos

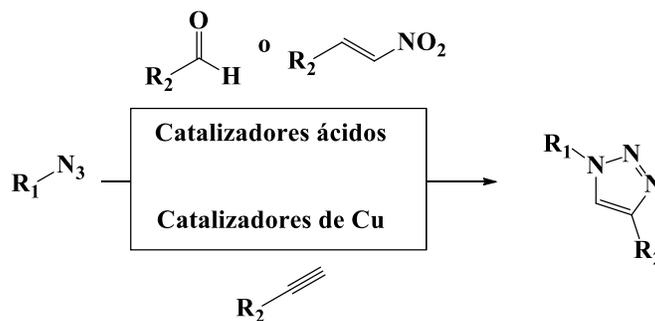
1.4.1. 1,2,3-Triazoles

Los 1,2,3-triazoles son moléculas de gran importancia por sus características estructurales, estabilidad y comportamiento con otros grupos funcionales dentro de moléculas con actividad biológica, algunas moléculas que se utilizan para diversas aplicaciones biológicas en su estructura muestra un triazol tal es el caso de algunos anticancerígenos, antibacterianos, antialérgicos, anti-VIH, entre otros⁵¹ (esquema 1.5), también en el ámbito industrial como buenos inhibidores de la corrosión.⁵²



Esquema 1.5. Moléculas con actividad biológica.

Numerosos grupos de investigación han desarrollado en los últimos años un creciente interés por este tipo de moléculas. Por lo que se han buscado diferentes rutas sintéticas para llegar a estos compuestos, se han variado, sustratos, catalizadores, disolventes, entre otros parámetros de interés, por ejemplo, el uso de β -nitroestirenos o aldehídos, con azidas en presencia de catalizadores ácidos para la obtención 1,2,3-triazoles. El uso de alquinos terminales y azidas para la obtención de 1,2,3-triazoles disustituidos en las posiciones 1 y 4, es la reacción típica para la síntesis de este tipo de triazoles, utilizando catalizadores de cobre, principalmente sales, a esta reacción se le llama comúnmente cicloadición de Huisgen (CuAAC).



Esquema 1.6. Síntesis de triazoles.

1.4.2. Carbohidratos

Los carbohidratos son una de las biomoléculas más abundantes en la naturaleza, son moléculas esenciales para la supervivencia de los seres vivos. Forman parte de los principales componentes dietéticos, como azúcares, almidones, fibras que estos son útiles para controlar el peso corporal, y en ocasiones trata diverticulosis diabetes y cardiopatías. La principal función de los carbohidratos es proporcionar energía para el cuerpo, especialmente al cerebro, y al sistema nervioso. Una enzima llamada amilasa ayuda a descomponer carbohidratos en glucosa (azúcar en la sangre), que se utiliza para obtener energía en el cuerpo, además de proporcionar energía los carbohidratos, y las moléculas intracelulares están involucradas en el reconocimiento molecular como receptores de la superficie celular.⁵³ Algunos glicoconjugados como glicolípidos, glicoproteínas o glucopéptidos son utilizados con frecuencia como medicamentos antimicrobianos y también como candidatos para usarlos como fármacos contra el cáncer. La glicosilación de muchos productos naturales biológicamente activos pueden disminuir su toxicidad, aumentar su solubilidad en agua. También, la presencia de azúcar en los fármacos puede ayudar a observar su actividad biológica, muchas moléculas simples tienen como base un carbohidrato y son conocidos por su notable efectividad farmacológica.⁵⁴

Los monosacáridos son la forma más esencial de los carbohidratos al contar con solo una molécula de carbohidrato, estas moléculas se pueden clasificar como tetrasas, pentosas, hexosas, heptosis, octosis, etc. Dentro de las hexosas esta la D-glucosa, D-galactosa (figura 1.14).⁵⁵ Y el conjunto de más de un carbohidrato, se puede clasificar como disacáridos, oligosacáridos y polisacáridos.

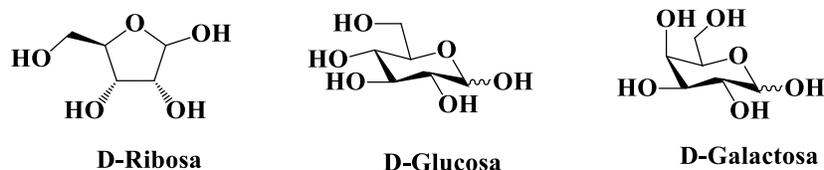


Figura 1.14. carbohidratos más comunes.

1.4.3. Esteroides: Levonorgestrel y Etinilestradiol

Los productos de químicos con amplia gama de aplicaciones en ña vida cotidiana, se producen a gran escala en todo el mundo. Por sus propiedades físicas y químicas muchas de estas moléculas o sus metabolitos, terminan en el medio ambiente, donde pueden inducir

efectos adversos sobre organismos en el medio. La presencia de esteroides hormonales en el medio ambiente, se han convertido en un tema de preocupación a nivel mundial, ya que se pueden denominar como residuos contaminantes en el ambiente, por sus propiedades que pueden alterar el comportamiento en diversos organismos.⁵⁶

Los estrógenos y progestágenos son dos clases de hormonas femeninas esteroídales, están conformados por tres anillos de ciclohexano (A, B y C) y un anillo de cinco miembros (D) (figura 1.15.).⁵⁷ Los estrógenos son moléculas fundamentales para regular la proliferación y diferenciar células en glándulas mamarias, también regulan varios eventos fisiológicos como el comportamiento sexual, desarrollo de órganos reproductivos y ciclo menstrual, el etinilestradiol es un estrógeno que comúnmente se utiliza como anticonceptivo.⁵⁸ Los progestágenos son moléculas que su principal función es mantener el embarazo, así como regulación del ciclo menstrual, dentro de estas moléculas se encuentra el levonorgestrel es una molécula que su principal uso es como principal activo en la pastilla del siguiente día, también, se utiliza para prevenir la hiperplasia endometrial.⁶⁰

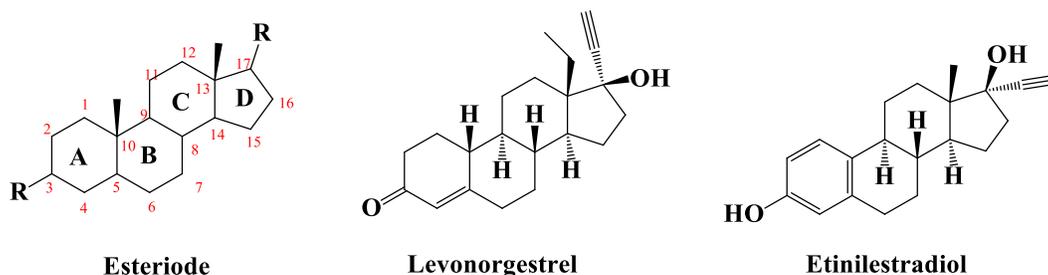


Figura 1.15. Esteriode, levonogestrel y etinilestraldiol.

Al año se puede obtener una inmensa cantidad de fármacos caducos, los cuáles como ya se había mencionado pueden causar grandes problemas en el medio ambiente por lo que se ha buscado una ruta paralela para utilizar este tipo de moléculas en un ámbito diferente. Como la formación de 1,2,3-triazoles a partir de estas moléculas.

1.4.4. Xantinas: Teofilina y Teobromina

Las xantinas son alcaloides que pertenecen a grupo de las bases purinicas que incluyen sustancias endógenas tan importantes como la guanina adenina y ácido úrico. La

cafeína, teobromina y teofilina (figura 1.16.) están presentes en el café, cacao, té verde y negro, estas tres moléculas se les conoce también como xantinas metiladas, por lo que también se les llama metilxantinas,⁶¹ son sustancias fisiológicamente activas, contienen nitrógeno, oxígeno y carbono e hidrogeno y se pueden encuentran en plantas. El consumo de estas moléculas se considera beneficiosa ya que, muestra efectos farmacológicos positivos. Entre estos efectos están la estimulación del sistema nervioso muy débil, actúa principalmente como un diurético y relajante muscular, sin embargo, el consumo en exceso de estas xantinas puede traer consecuencias como arritmia cardiaca, excitación, náuseas, gastritis, cáncer, mal funcionamiento de riñones entre otros.

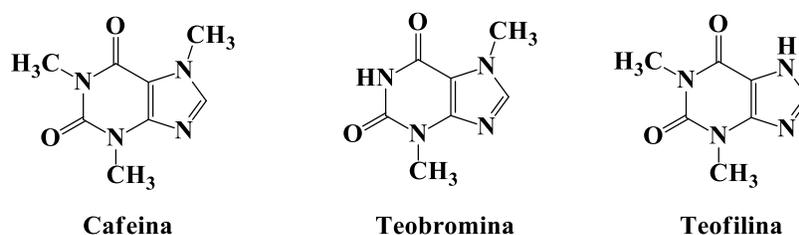


Figura 1.16. Cafeína, teobromina y teofilina.

La teobromina es el alcaloide que se encuentra en mayor proporción en la planta teobroma cacao (cacao), contiene entre 1 y 4 % y la teofilina se encuentra en las hojas de “Camellia sinensis” la planta de donde proviene el té verde y negro.⁶²

1.4.5. Carbonatos cíclicos

Los seres humanos dependemos de los combustibles fósiles, como fuente de energía, sin embargo, al utilizar esta energía se produce como subproducto el dióxido de carbono (CO₂), el cual se libera a la atmosfera. A este gas se le considera como uno de los principales responsables del cambio climático⁶³ en el mundo, por lo que la comunidad científica, se ha dado a la tarea de investigar alternativas para el uso de CO₂. Una atractiva idea para el uso de CO₂ que se genera como contaminante, es su transformación en un compuesto de interés industrial, sin embargo por la baja reactividad del CO₂ hay pocos procesos viables para lograr este fin.⁶⁴

Una alternativa para el uso de CO₂ es considerarlo materia prima en la síntesis de carbonatos cíclicos,⁶⁵ partiendo de un epóxido, CO₂ y un catalizador.⁶⁶ El carbonato cíclico

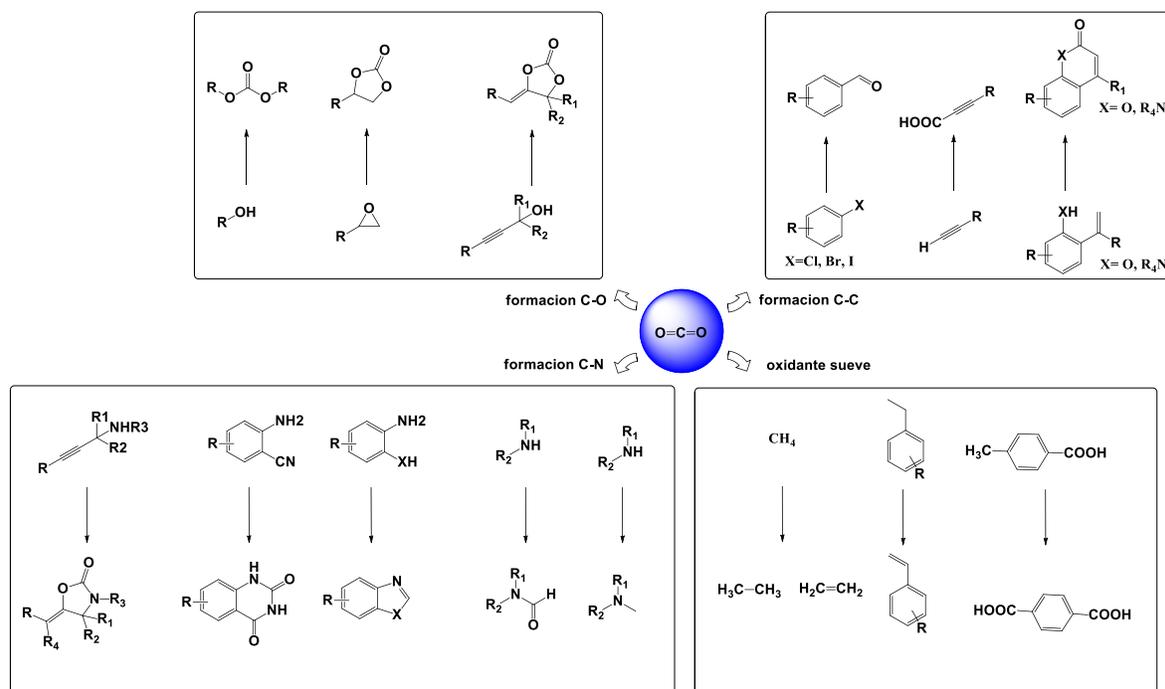
de 5 miembros,⁶⁷ se puede utilizar a nivel industrial como disolventes polares apróticos, electrolitos para baterías de iones de litio, y como intermedios en la fabricación de productos de química fina,⁶⁸ también como materias primas en la síntesis de diversos compuestos químicos.⁶⁹

En recientes años se han sintetizado carbonatos cíclicos usando una gran variedad de disolventes, catalizadores y co-catalizadores homogéneos y heterogéneos, pero, la alta demanda de realizar procesos que no dañen el medio ambiente, se ha dado a la tarea de buscar el mejor catalizador, que sea eficiente así como amigable con el medio ambiente, se han utilizado materiales del tipo líquidos iónicos, MOFs,⁷⁰ polímeros,⁷¹ materiales porosos (soportes de líquidos iónicos)⁷² y algunos organocatalizadores, el uso de estos catalizadores y su eficiencia dependen del co-catalizador (sales halogenadas), solvente temperatura y presión.

1.4.5.1. Dióxido de carbono (CO₂)

Los altos niveles de concentración de dióxido de carbono (CO₂) en el medio ambiente ha dado pauta para la búsqueda de un eficiente sistema de captura de CO₂ desde la adsorción en materiales como MOFs, materiales mesoporosos como MCM-41 entre otros, una atractiva y eficiente forma de uso y captura de CO₂ es usarlo como materia prima en diversas reacciones orgánicas para la formación de compuestos orgánicos de interés industrial y biológico, el CO₂ es una fuente de carbono C1 para la transformación moléculas orgánicas de interés, el CO₂ por su abundancia, estabilidad y no toxicidad, es una molécula fácil de obtener y utilizar sin embargo su baja reactividad lleva a buscar catalizadores que pueda activar la molécula eficientemente.

Algunos de los usos del CO₂ como materia prima en una transformación orgánica son la síntesis de urea,⁷³ carbamatos,⁷⁴ ácidos carboxílicos,⁷⁵ ciclación de o-fenilenediaminas,⁷⁶ complejos de dicarbonatos,⁷⁷ formación de aminas,⁷⁸ N-metilación,⁷⁹ policarbonatos,⁸⁰ ésteres,⁸¹ laconas,⁸² entre otros, sin embargo el uso de CO₂ aún es muy bajo para los niveles que existen en el mundo.⁸³ (esquema 1.7.)



Esquema 1.7. Uso de CO_2 como materia prima.

- Activación de CO_2

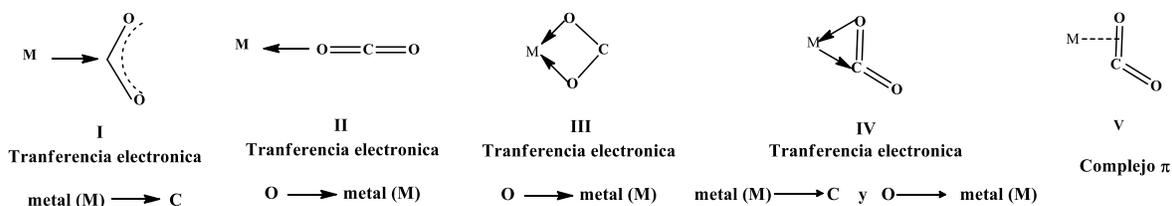
La forma más estable del carbono oxidado es el CO_2 , una molécula lineal y estable. Sin embargo, reacciona fácilmente con nucleófilos fuertes para obtener nuevos enlaces C-C, C-H, para utilizar de forma eficiente y práctica el CO_2 se debe diseñar moléculas que partan de un sustrato menos activo que el CO_2 , para poder llevar a cabo la reacción en condiciones suaves, ya que, al llevar a cabo reacciones con alta energía de activación, puede llevar a obtener CO_2 nuevamente. Se han desarrollado protocolos sintéticos para utilizar CO_2 y sustratos específicos que pueda interaccionar eficientemente, es decir llevar a cabo una activación cooperativa entre el sustrato y el CO_2 , a menudo es importante el uso de catalizadores. Algunas de las moléculas de partida que se utilizan para la activación cooperativa del CO_2 con el sustrato, están los reactivos nucleófilos organometálicos, epóxidos, aziridinas, entre otras.

Para hacer más eficiente la activación entre el CO_2 y el sustrato es necesario utilizar un buen catalizador, por ejemplo, el uso de compuestos organometálicos como catalizadores.

84

El CO_2 puede ser activado de diferentes formas con el metal ya que el CO_2 tiene múltiples sitios activos, el átomo de carbono en un centro de ácido de Lewis electrófilo y los

átomos de oxígeno actúan como una base de Lewis nucleófilo débil. El CO_2 en su estado fundamental, posee dos enlaces C-O equivalentes, que podrían coordinarse con un centro de metal de transición. Por lo que se conoce una serie de complejos de CO_2 y metal de transición. Si un centro metálico reacciona con una molécula de CO_2 , hay cinco formas de quelación posibles. El complejo **I** con un enlace M-C se denomina como metalacarboxilato. Los centros metálicos ricos en electrones son más fáciles para formar este tipo de complejos a través de la transferencia de electrones desde el centro del metal al átomo de carbono. El complejo **II** hay una interacción débil entre el par de electrones de un átomo de oxígeno y el centro metálico por lo que lo hace el menos posible. El complejo **III** es el más estable, el CO_2 actúa como un ligante bidentado con dos átomos de oxígeno, en este caso, favorece un centro metálico más deficiente en electrones para la transferencia de electrones del átomo de oxígeno al metal de transición. Una combinación de los dos procesos de transferencia de electrones mencionados anteriormente produce el complejo de metalaciclo **IV** de tres miembros. Por último, el π -complejo **V** de unión lateral puede formarse en una disposición espacial similar de átomos a través de la coordinación de doble enlaces C-O con el metal central.⁸⁵ (Esquema 1.8.)



Esquema 1.8. Posibles formas de quelación de un metal de transición con CO_2 .

1.4.5.2. Síntesis de carbonatos cíclicos

Los carbonatos están constituidos por un carbono y tres oxígenos, usualmente se agrupan en inorgánicos (con metal) y derivados orgánicos.⁸⁶ Entre los carbonatos orgánicos se encuentran los carbonatos cíclicos y policarbonatos. Los policarbonatos se usan comúnmente para la manufactura de CDs, DVDs, anteojos, entre otros usos, por su resistencia y transparencia óptica.⁸⁷

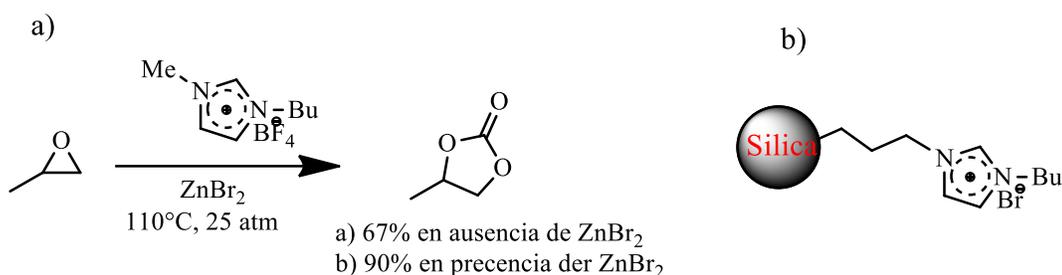
Los carbonatos cíclicos se usan como materia prima, para la síntesis de poliureas, derivados de ureas,⁸⁸ también pueden ser usados como disolventes ecológicos (Green solvents),⁸⁹ aditivos para la gasolina,⁹⁰ entre otros usos. Los carbonatos orgánicos tienen

una amplia gama de aplicación en la industria por lo que, en las últimas décadas, se ha buscado opciones atractivas para la síntesis de estos compuestos, una estrategia interesante es partir de CO₂ como fuente de C1, esto se debe a que con el uso de CO₂ como materia prima puede implicar una reducción en el cambio climático y beneficios económicos para la industria. Los carbonatos cíclicos se pueden obtener por una reacción de acoplamiento entre el CO₂ y heterociclos (epóxidos, oxetanas), las condiciones de reacción (disolvente, temperatura, presión, tiempo de reacción) varían de acuerdo al catalizador.⁹¹ Algunos de los carbonatos más comerciales son el dimetil carbonato, difenil carbonato, etilen carbonato y propilen carbonato, estos comenzaron a ser comerciales a mitad de 1950.⁹²

Los carbonatos cíclicos de 5 miembros se sintetizan principalmente partiendo de un epóxido y CO₂, se ha utilizado una gran variedad de catalizadores tanto inorgánicos como orgánicos a continuación se muestran los catalizadores que se usan más comúnmente para esta síntesis.

- Líquidos iónicos como catalizadores

Líquidos iónicos, o su combinación con sales metálicas se han utilizado como catalizadores para la síntesis de cíclicos carbonatos debido a la facilidad de recuperación del catalizador y a la fácil purificación del producto.⁹³ Un ejemplo del uso de líquidos iónicos como catalizador la reporto Peng, sintetizó propilen carbonato en presencia de 1-butil-3-metilimidazolium tetrafluoroborato ([BMIm]BF₄), se llevó a cabo la reacción a 25 atmósferas y 110°C, se obtuvo 67 % de conversión a carbonato en seis horas,⁹⁴ también, se llevó a cabo la reacción con un ácido de Lewis como co-catalizador (ZnBr₂) en presencia del mismo líquido iónico se obtuvo un visible aumento la conversión.⁹⁵ (Esquema 1.9. a))

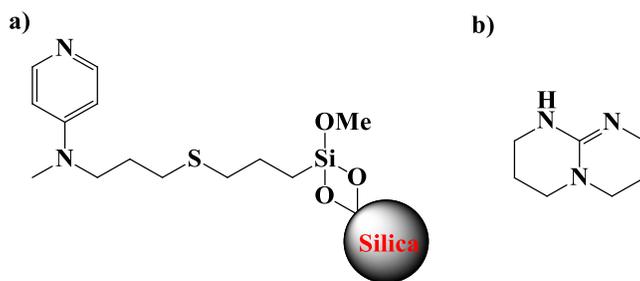


Esquema 1.9. Uso de líquidos iónicos como catalizadores

Por otra parte, se han utilizado líquidos iónicos soportados en un material y una sal de zinc. En principio sintetizaron un líquido iónico usando como soporte silica por el método sol-gel, y usaron $ZnCl_2$ como co-catalizador, para la obtención del carbonato cíclico a partir de CO_2 y un epóxido, necesitaron 15 atmosferas y $110^\circ C$, para obtener 96 % de rendimiento del compuesto de interés, cabe destacar que al usar solo la sal de zinc se recupera la materia prima y al usar solo el líquido iónico soportado se obtiene 59 % de rendimiento, por lo que, el uso de la combinación de la sal y el líquido iónico es indispensable (esquema 1.9. b)).⁹⁶

- Organocatalizadores

Jones uso dimetilamoniopiridina (DMAP) como catalizador para la síntesis de carbonato cíclico de propileno, también uso derivados de DMAP inmovilizados con silica (catalizador heterogéneo). Se llevó a cabo la síntesis del carbonato a partir de óxido de propileno, CO_2 , y DMAP como catalizador, a $120^\circ C$, con 17 atmosferas de presión, y obtuvieron 85 % de conversión, al aumentar la presión a 34 atmosferas obtuvieron 92 % de conversión del carbonato. También usaron el DMAP soportado en silica a $120^\circ C$, 34 atmosferas, obteniendo 81 % de conversión (esquema 1.10. a)).⁹⁷ Otros autores también han reportado el uso aminas y aminas soportadas con silica como catalizadores, estos compuestos tienen el mismo efecto antes mencionado, se obtiene buenos rendimientos al usar las aminas solas y las aminas soportadas en silica, sin embargo, el beneficio de la amina soportada es que se puede reutilizar siendo un catalizador heterogéneo, por su fácil recuperación y activación (esquema 1.10. b)).⁹⁸



Esquema 1.10. uso de compuestos orgánicos como catalizadores

- Sales halógenas y sales de metales como catalizadores

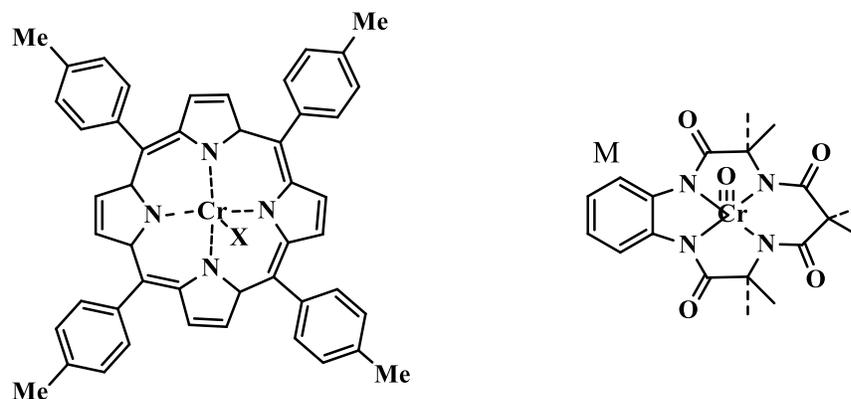
Se han utilizado un sinnúmero de catalizadores simples y muy complejos para la obtención de carbonatos cíclicos, en la tabla 1.2. se muestran algunos catalizadores simples como sales halogenadas o sales de metales, también el uso de fosfinas. Se puede observar que, en la mayoría de los casos al utilizar estos catalizadores, se llevó a cabo las reacciones a altas temperaturas, así como presión con más de 40 atmósferas, en la mayoría de los casos se obtiene de buenos a moderados resultados y el tiempo de reacción en todos los casos es largo de más de 72 horas.

Tabla 1.2. Uso de sales como catalizadores para las síntesis de carbonatos cíclicos

Sal	Temperatura/°C	Presión/atm	Resultado
K ₂ CO ₃ , KCl, LiBr y NaOH ⁹⁹	120	50	30-70
NaI/PPh ₃ /PhOH ¹⁰⁰	120	40	De buenos a moderados
CaCl ₂ /octil ₃ (Me)NCl ¹⁰¹	120	40	Moderados
NiCl ₂ /PPh ₃ ¹⁰²	120	25	>99
RuCl ₃ /SiO ₂ ¹⁰³	80	25	Mezcla carbonato y policarbonato

- Compuestos de cromo como catalizadores

También se han utilizado compuestos de cromo como catalizadores para la síntesis de carbonatos cíclicos, el uso de complejos organometálicos con cromo (III) y cromo (IV) (esquema 1.11.), se han utilizado como catalizadores, obtienen los carbonatos cíclicos con moderados rendimientos, cabe mencionar que los complejos con cromo muestran alta actividad en presencia de ciertos disolventes.¹⁰⁴



Esquema 1.11. Algunos complejos organometalicos de cromo.

- Materiales como catalizadores

El uso de materiales inorgánicos como catalizadores es muy prometedor, ya que, al poder usar estos compuestos como catalizadores heterogéneos hay grandes beneficios al ser compuestos reutilizables principalmente, en trabajos previos se han utilizado materiales mesoporosos del tipo SBA-15 anclados con líquidos iónicos, obteniendo buenos resultados al usar este tipo de material, al utilizar MCM-41 anclado con aminas también da buenos resultados, por otra parte se han utilizado también la hidrotalcita Mg/Al como catalizador sin embargo se han obtenido resultados moderados. En este trabajo se utilizaron una familia de hidróxidos dobles laminares como catalizadores variando temperatura, presión, co-catalizador y disolvente, para encontrar las mejores condiciones para la obtención de carbonatos cíclicos.

Capítulo 2.

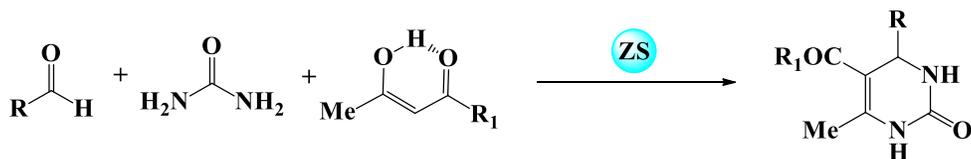
Antecedentes

2.1. Zirconia Sulfatada: Catalizador en reacciones de transformación y síntesis orgánica

Por sus propiedades de carácter ácido la zirconia sulfatada se ha utilizado como un catalizador en diversas reacciones orgánicas, la eficiencia de este a dado lugar a un extenso número de publicaciones en los últimos años también dando lugar a ser usada a nivel industrial para diversas transformaciones de compuestos de interés. A continuación, se muestran algunas reacciones orgánicas en las que se ha sustituido el catalizador homogéneo por la zirconia sulfatada usándolo como catalizador heterogéneo.

- Reacción de Biginelli

La reacción de condensación de tres componentes entre un aldehído, β -ceto ester y urea en condiciones ácidas fuertes se le conoce como la reacción de Biginelli, se reportó por primera vez en 1893 por Biginelli.¹⁰⁵ Esta reacción se ha llevado a cabo usando una diversidad de catalizadores, como cloruro de lantano,¹⁰⁶ montmorillonita,¹⁰⁷ heteropoliácidos,¹⁰⁸ sílica impregnada con ácido sulfúrico¹⁰⁹ entre otros. En el 2005 Reddy reportó un método fácil para la síntesis de 3,4-dihidropirimidin-2(1H)-onas mediante la reacción en un solo paso entre la condensación de un aldehído, β -ceto ester y urea o tiourea, sin disolvente, empleando zirconia sulfatada como catalizador a 100°C. la reacción procede con excelentes resultados bajo estas condiciones (esquema 2.1).¹¹⁰ Otros autores como Gopalakrishnan¹¹¹ y Kumar,¹¹² también han utilizado este material para la formación de compuestos de interés por medio de la reacción de Biginelli.



Esquema 2.1. Reacción de Biginelli usando ZS como catalizador.

- Condensación de Knoevenagel

La condensación de Knoevenagel se lleva a cabo entre un aldehído y un metileno activado, esta reacción se emplea para la formación de diversos compuestos químicos e intermediarios químicos, como compuestos heterocíclicos de interés biológico,¹¹³ polímeros,^{114 115} derivados de cumarinas, cosméticos, perfumes y fármacos.¹¹⁶

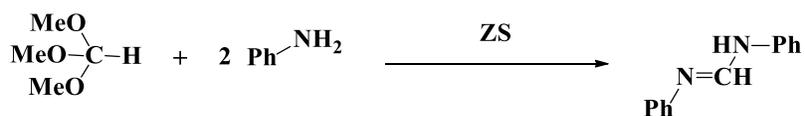
Para esta reacción se ha empleado ZS como catalizador, utilizando como materia prima compuestos alifáticos, aromáticos, aldehídos heterocíclicos con malononitrilo sin disolvente, en condiciones suaves, esta reacción se ha llevado a cabo en un solo paso por lo que la hace muy atractiva (esquema 2.2.).¹¹⁷



Esquema 2.2. Condensación de Knoevenagel usando ZS como catalizador.

- Síntesis de formamidinas

Para la formación de formamidinas a partir de anilina y ortoformiato de trimetilo, se ha utilizado varios óxidos de metales sulfatados, como $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{HfO}_2$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$, se han comparado la efectividad de estos catalizadores, después de una hora de reacción a 40°C se muestra que la reacción catalizada con ZS es la mejor en rendimiento y selectividad (esquema 2.3.).¹¹⁸



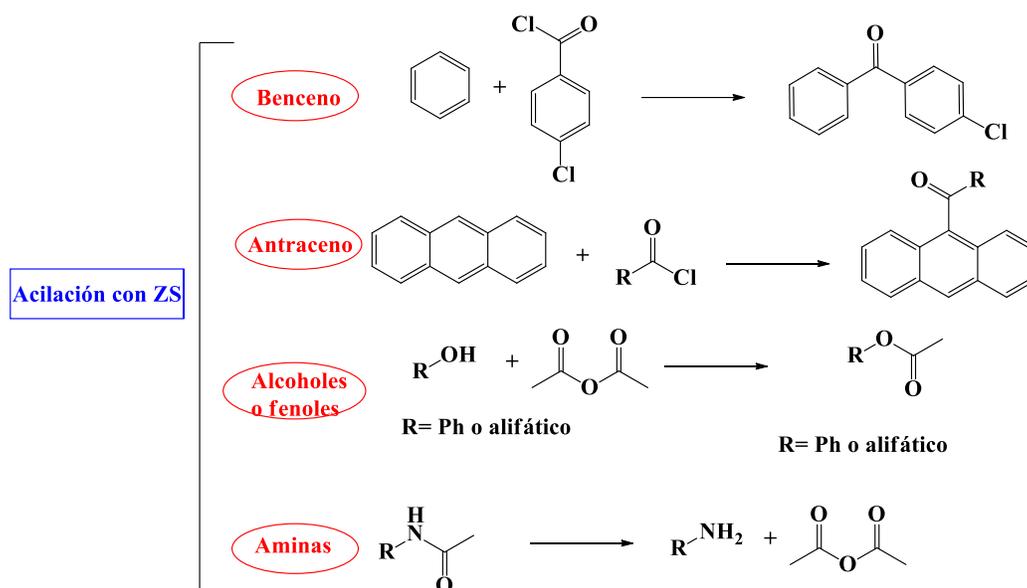
Esquema 2.3. Síntesis de formamidina

- Acilación de compuestos aromáticos

Las cetonas aromáticas son importantes intermediarios para compuestos de química fina, las síntesis de dichos compuestos se pueden llevar a cabo mediante la acilación de aromáticos, usando cloruros de acilo o anhídridos carboxílicos.¹¹⁹ tradicionalmente esta reacción se lleva a cabo usando algún ácido de Brønsted o Lewis como catalizador, sin embargo el uso de estos catalizadores lleva al desperdicio y deshecho de grandes cantidades de ácidos en el

medio ambiente por lo que se ha sustituido estos compuestos por materiales con carácter ácido como la ZS, dando excelentes resultados.

Dentro de este contexto la ZS se ha utilizado para la acilación de benceno,¹²⁰ bencenos sustituidos,¹²¹ antraceno,¹²² naftaleno,¹²³ fenoles, alcoholes y aminas (esquema 2.4).¹²⁴

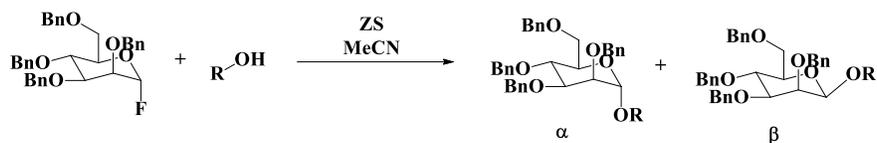


Esquema 2.4. Acilación de compuestos orgánicos catalizados con ZS.

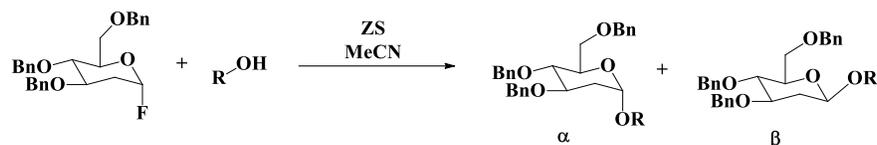
- Glicosidación de carbohidratos

La glicosidación es uno de los procesos más importantes en la metodología sintética para preparar glicosidos y oligosacáridos. En este proceso se obtiene altos rendimientos, alta regioselectividad y estereoselectividad con las metodologías ya descritas. Por lo que, es complicado encontrar metodologías realmente relevantes para este proceso, sin embargo, el atractivo uso de materiales los cuales se puedan reutilizar, son llamativos para estos procesos en los cuales se sustituyen ácidos orgánicos que pueden ser perjudiciales para ciertos procesos biológicos. En recientes años se ha utilizado ZS para llevarse a cabo la reacción de glicosidación y obtener β -manopiranosidos (esquema 2.5 a)),¹²⁵ y 2-desoxiglucopiranosidos (esquema 2.5. b)),¹²⁶ se ha obtenido excelentes rendimientos, así como alta regioselectividad y estereoselectividad.

a) Glicosidación de fluoruro de manopiranosilo bencilado



b) Glicosidación de fluoruro de 2-desoxiglucopiranosilo



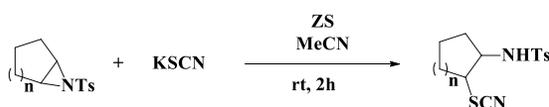
Esquema 2.5. Glicosidación de carbohidratos.

- Reacciones regioselectivas de apertura de anillos

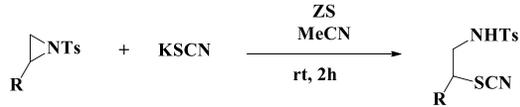
La ZS se ha utilizado para la apertura selectiva de anillos de aciridinas y epóxidos, estos compuestos son de suma importancia como intermediarios para la obtención de compuesto de valor agregado.

Se ha llevado a cabo la apertura del anillo de aciridinas bicíclicas utilizando KSCN y ZS, utilizando acetonitrilo a temperatura ambiente durante dos horas haciendo eficiente este proceso. Utilizando la misma metodología se ha abierto el anillo de N-tosil-2-arylaciridina. También algunas aciridinas bicíclicas se ha abierto su anillo con ZS y tioles para la obtención de aminosulfuros (esquema 2.6).¹²⁷

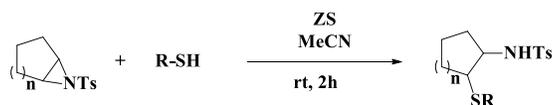
a) Apertura del anillo de aciridinas bicíclicas con KSCN y ZS



b) Apertura del anillo de N-tosil-2-arylaciridinas con KSCN y ZS



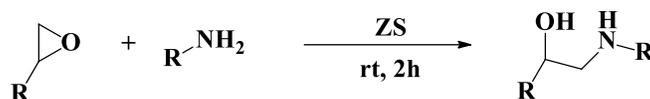
c) Apertura del anillo de aciridinas bicíclicas con KSCN y tioles



Esquema 2.6. Apertura del anillo de aciridinas

Los β -amino alcoholes son un intermediario de gran importancia en la síntesis orgánica, la obtención de este tipo de alcoholes se lleva a cabo mediante la apertura del anillo de epóxidos, en un medio ácido. Reddy y colaboradores ha utilizado ZS como catalizador ácido para la apertura de anillos del óxido de ciclohexeno, óxido de propileno y óxido de

estireno utilizando diferentes aminas para la obtención de β-amino alcoholes (esquema 2.7).¹²⁸



Esquema 2.6. Apertura del anillo de epóxidos con ZS.

- Transesterificación

La transesterificación es un proceso en el cual un éster es transformado en otro éster por medio de un intercambio entre un alcoxilo. Muchos grupos de investigación han trabajado en la transesterificación de triacetina con metanol y salicilato de metilo con fenol, empleando ZS como catalizador ácido. El biodiesel es un combustible atractivo, y respetuoso con el medio ambiente se puede utilizar en diversos procesos, además que es un combustible fácil de sintetizar por medio de la transesterificación de grasas de animales y aceites vegetales. Recientemente se ha modelado un estudio para la transesterificación de triacetina tomando como referencia para triglicéridos más robustos, se llevó a cabo la reacción a 90°C usando una diversidad de ácidos y materiales con carácter ácido como ácido sulfúrico, amberlita-15, ácido fosfórico zeolitas y ZS, los resultados mostraron que al usar ácido sulfúrico es el proceso más viable al obtener casi un 100% de conversión, sin embargo la ZS obtiene un significativo resultado sobre todos los demás materiales y ácidos usados por lo que es de importancia en este tipo de proceso el uso de ZS (esquema 2.7).¹²⁹



Esquema 2.7. Transesterificación de triacetina.

2.2. MCM-41: Catalizador en reacciones de transformación y síntesis orgánica

El MCM-41 se utiliza comúnmente como un soporte catalítico, se puede impregnar con diversas moléculas orgánicas o inorgánicas, este proceso es de suma importancia, ya que, al impregnar este material, sus características cambian totalmente adoptando las características catalíticas de la molécula impregnada. Además, que el MCM-41 puede ser útil en diversas áreas de la química como un almacenaje de gases debido a su estructura y propiedades texturales. A continuación, se describe brevemente algunas de las aplicaciones de este material.

2.2.1 MCM-41 como almacenaje de gases

Un problema global es la producción de gases por la combustión de combustibles fósiles, así como el problema de almacenaje de muchos gases, estos gases se pueden almacenar como líquidos criogénicos, gases comprimidos o pueden ser almacenados en materiales basados en la fisisorción o quimisorción de estos gases, dentro de estos gases se encuentra el CO₂, H₂, N₂, etc.¹³⁰ Por esta razón se ha dado a la tarea de encontrar una molécula con la capacidad necesaria para poder soportar y almacenar estos gases, un ejemplo es el MCM-41,¹³¹ por sus características estructurales con su arreglo hexagonal ordenado de grandes poros cilíndricos y su gran superficie.¹³²

Por ejemplo, para el almacenaje de H₂ se ha demostrado que moléculas con estructuras similares a las zeolitas, son adecuadas para este proceso ya que pueden adsorber y desorber el hidrogeno.¹³³ La capacidad de almacenaje de H₂ en zeolitas es de 60 bares a 298 K, 0.5% en peso,¹³⁴ por lo que a modo de comparación Nijkamp ha demostrado que el MCM-41 tiene mayor capacidad de adsorción de H₂, a 298 K con 95 bares y 0.68% en peso. Cabe mencionar que el MCM-41 puede ser un material de almacenaje para otros gases con similares resultados mostrando que su eficiencia puede ser mejor que otros materiales con base de carbono y sílice.¹³⁵

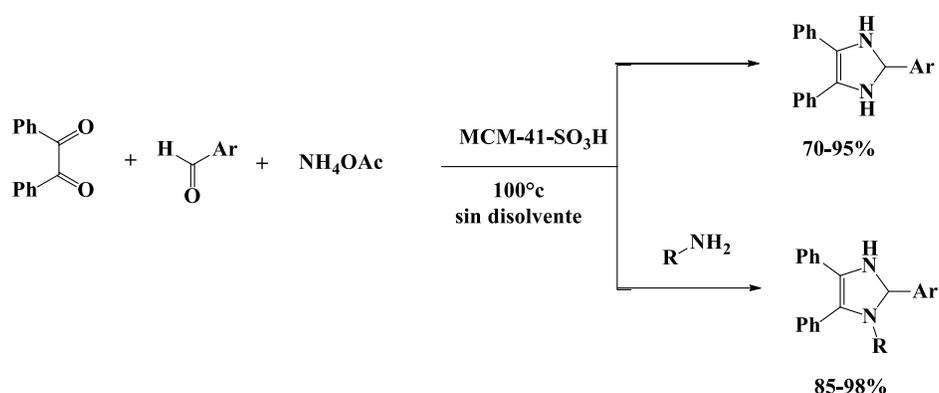
2.2.2. MCM-41 como soporte de ácido sulfónico.

El ácido sulfónico anclado a MCM-41 es utilizado como un catalizador ácido sólido se ha reportado en los últimos años para varias rutas sintéticas. La ventaja del MCM-41-SO₃H es que puede recuperarse y reutilizarse varias veces sin perder su eficiencia. A continuación, se

describen el uso de MCM-41-SO₃H como un catalizador sólido y heterogéneo en la síntesis de varios compuestos orgánicos que tienen aplicaciones industriales y farmacéuticas.¹³⁶

- Síntesis de imidazoles sustituidos

En la literatura existen diferentes métodos para la síntesis de imidazoles sustituidos, usando varios catalizadores ácidos como FeCl₃·6H₂O,¹³⁷ SiO₂/ NaHSO₄,¹³⁸ HClO₄-SiO₂,¹³⁹ L-prolina,¹⁴⁰ I₂,¹⁴¹ NiCl₂·6H₂O.¹⁴² Sin embargo, a pesar de su potencial aplicación muchos de estos catalizadores dan como resultados bajos rendimientos, uso de disolventes tóxicos, y el uso de temperaturas altas. Por esta razón algunos autores han buscado otro tipo de catalizador o soporte para la eficiente síntesis de imidazoles sustituidos, Mahdavi han mostrado un método sencillo para la síntesis de 2,4,5-trisustituidos y 1,2,4,5-tetra sustituidos imidazoles usando MCM-41-SO₂H como catalizador, a 100°C sin el uso de disolventes, obteniendo resultados en rendimiento del compuesto mayor a 70% (esquema 2.8).¹⁴³

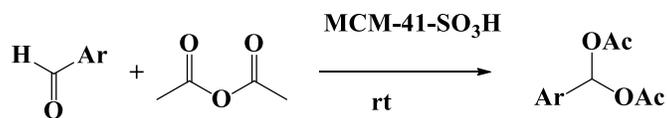


Esquema 2.8. Síntesis de imidazoles sustituidos.

- Síntesis de acilales

Para la síntesis de muchas moléculas, especialmente en la síntesis de fármacos, a menudo es necesaria la protección de un grupo carbonilo.¹⁴⁴ El anhídrido acético se usa ampliamente para la protección de compuestos carbonílicos debido a la estabilidad de los diacetatos de gema (acilales) en condiciones básicas neutras y suaves, así como en medio ácido. Comúnmente se sintetizan los acilales por la condensación de un aldehído y anhídrido acético utilizan catalizadores del tipo de SnCl₄/SiO₂,¹⁴⁵ NbCl₅,¹⁴⁶ N-bromosuccinimida (NBS),¹⁴⁷ ácido fosfórico soportado en sílica,¹⁴⁸ montmorillonita,¹⁴⁹ LiClO₄,¹⁵⁰ HClO₄-SiO₂,¹⁵¹ y Amberlita-15.¹⁵² Aunque en muchos casos los gemdiacetatos se obtuvieron con

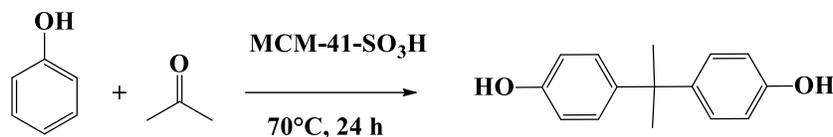
buenos rendimientos, la mayoría de estos métodos presentan algunas desventajas como el largo tiempo de reacción, el uso de catalizadores homogéneos o disolventes nocivos, y alta temperatura de reacción. Por lo que, Tourani ha desarrollado una síntesis eficiente y de alto rendimiento de acilas a través de la reacción de condensación de aldehídos con anhídrido acético usando MCM-41-SO₃H como un catalizador heterogéneo, libre de disolvente con condiciones suaves a temperatura ambiente (esquema 2.9.).¹⁵³



Esquema 2.9. Síntesis de acilales.

- Síntesis de bisfenol-A

El bisfenol-A es una importante materia prima para la síntesis de resinas así como de polímeros, la producción de esta molécula se lleva a cabo a nivel industrial por medio de un intercambio iónico con Amberlita-15.¹⁵⁴ Sin embargo, la estabilidad termal de las resinas es el problema más grave que enfrenta esta síntesis, por lo que Das llevo a cabo la síntesis de bisfenol-A mediante la condensación de fenol con acetona en presencia de MCM-41-SO₃H a 70°C obtuvo excelentes resultados por lo que es un proceso viable para la síntesis de este compuesto (esquema 2.10.).¹⁵⁵



Esquema 2.10. Síntesis de Bisfenol-A.

2.2.3. MCM-41 como soporte catalítico de paladio

Un enfoque notable que se ha empleado ampliamente es la inmovilización de complejos metálicos sobre sílice mesoporosa.¹⁵⁶ Esto se debe en gran parte a la estabilidad química y térmica de la sílice, además de sus costos y disponibilidad relativamente más bajo.¹⁵⁷ Aunque los catalizadores inmovilizados se han utilizado ampliamente en diversas reacciones de transformación orgánica, como la polimerización de olefinas,¹⁵⁸ las reacciones de acoplamiento cruzado de Suzuki-Miyaura y Sonogashira,¹⁵⁹ las reacciones de acoplamiento

de Heck,¹⁶⁰ la oligomerización¹⁶¹ y reacciones de hidrogenación,¹⁶² entre otras. Por lo que en los últimos años se ha buscado el diseño de catalizadores que contengan paladio soportados e inmovilizados en mesoporos para darles una mayor estabilidad. A continuación, se muestran algunos ejemplos del uso y síntesis de MCM-41 como inmovilizador de catalizadores de paladio.

- MCM-41 para la metoxicarbonilación de 1-hexeno

Debido a la importancia de las reacciones de metoxicarbonilación en la producción de productos domésticos e industriales, tales como productos químicos, cosméticos y productos farmacéuticos,¹⁶³ es importante diseñar catalizadores selectivos que también se puedan separar fácilmente de la mezcla de reacción. Es sorprendente que la metoxicarbonilación de olefinas haya sido testigo de informes muy limitados. Pocos ejemplos incluyen complejos de paladio (II) que contienen líquidos iónicos de ligandos de imidazol iónicos en la alcoxicarbonilación de yoduros de arilo.¹⁶⁴ En otro hallazgo, se encontró que los catalizadores de paladio inmovilizados con sílice del ligando (2-difenilfosfino) etano dan una conversión completa de haluros de arilo con una quimioselectividad del 97% hacia productos éster.¹⁶⁵ Por lo que, Ojwach y colaboradores diseñó un catalizador de paladio inmovilizado en un MCM-41 para la metoxicarbonilación de 1-hexeno.

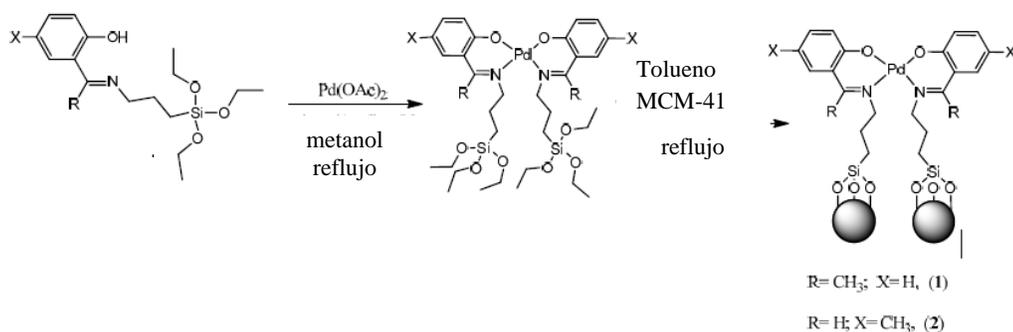


Figura 2.1. Síntesis de catalizador de paladio inmovilizado en MCM-41.

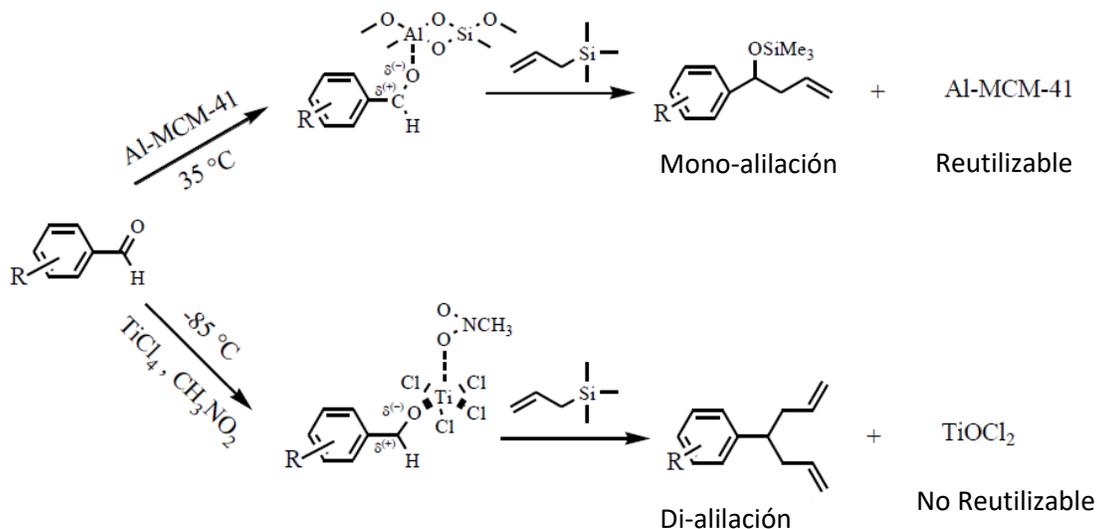
En la figura 2.1. se muestra la ruta de síntesis para el catalizador de paladio soportado en MCM-41. La actividad catalítica de este catalizador fue como se esperaba mostrando una mayor estabilidad, por el entorno de coordinación alrededor del paladio. Los complejos inmovilizados se reciclaron hasta cuatro veces sin apreciable pérdida en la actividad catalítica, cambios en el estado físico y morfología de las especies activas.¹⁶⁶

2.3. Al-MCM-41: Catalizador en reacciones de transformación y síntesis orgánica

El MCM-41 como ya se había mencionado antes se puede usar como soporte catalítico, adoptando las propiedades de agente dopante. Al dopar el MCM-41 con aluminio, puede aumentar su acidez considerablemente ya que los átomos de aluminio se incorporan al MCM-41, la síntesis y caracterización de este material se ha estudiado ampliamente, así como las fuentes de aluminio, y como está distribuido entre los poros del MCM-41,¹⁶⁷ sin embargo, se ha estudiado poco en el ámbito de ser usado como catalizador heterogéneo, a continuación, se presentarán algunos usos de este material como catalizador para diversas reacciones.¹⁶⁸

- Alilación de aldehídos aromáticos con aliltrimetilsilano

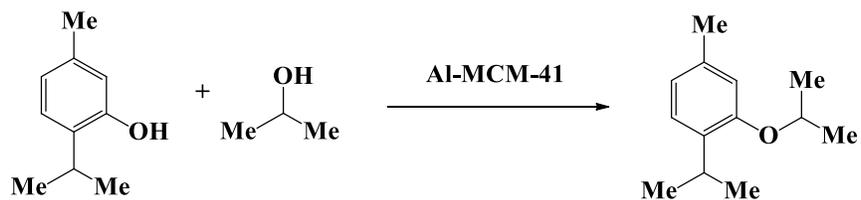
Lamia Brahmí sintetizó Al-MCM-41 mesoporoso, llevó a cabo la alilación de aldehídos aromáticos. El rendimiento catalítico del catalizador Al-MCM-41 como ácido de Lewis lo comparó con TiCl_4 . Los resultados mostraron que en presencia de Al-MCM-41, se obtiene homoalil silil éter independientemente de la naturaleza de los aldehídos aromáticos a una temperatura de 35°C . Cuando se utilizó TiCl_4 , las reacciones requieren una temperatura de 85°C y todos los productos obtenidos se debieron a la dialilación. Para explicar esta diferente alilación en presencia de Al-MCM-41 o TiCl_4 , propuso dos mecanismos de reacción plausibles. El Al-MCM-41 lo utilizó en cuatro experimentos consecutivos sin pérdida importante de actividad catalítica, lo que confirma su estabilidad. Por lo que el autor presentó un nuevo método para preparar la alilación única en un corto período de tiempo y con condiciones suaves (esquema 2.11).¹⁶⁹



Esquema 2.11. Alilación de aldehídos en presencia de Al-MCM-41.

- Isopropilación de *m*-Cresol

La alquilación de fenoles es una importante reacción en la industria, ya que los alquilfenoles son intermediario en la manufactura de fármacos, pesticidas, plásticos entre otros usos. La isopropilación de fenol con alcohol isopropílico se ha llevado a cabo usando zeolitas.¹⁷⁰ La isopropilación de cresoles es la más importante para este proceso ya que es el precursor de mentol. Por lo que Murugesan y colaboradores realizaron un estudio sobre la isopropilación de *m*-Cresol, usando Al-MCM-41 como catalizador, la reacción la llevaron a cabo con diferentes temperaturas de 250 a 400°C obteniendo los mejores resultados con una conversión del 45% a 325°C. Por lo que concluyeron que el Al-MCM-41 podría ser una alternativa conveniente y ecológica a los catalizadores de ácidos minerales peligrosos y altamente corrosivos para la isopropilación del *m*-Cresol (esquema 2.12).¹⁷¹



Esquema 2.12. Isopropilación de *m*-Cresol catalizado por Al-MCM-41.

- Esterificación de ácido acético

Los ésteres orgánicos son importantes intermediarios en la síntesis de compuesto de química fina, fármacos, disolventes perfumes, cosméticos, auxiliares quirales, preservantes de comida entre otros.¹⁷² por lo que la esterificación es una impórtate reacción en la síntesis orgánica, esta técnica puede proteger un ácido carboxílico en una molécula,¹⁷³ comúnmente se emplean catalizadores, como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido sinfónico entre otros ácidos fuertes,¹⁷⁴ también como se había mencionado anteriormente la ZS puede ser de gran utilidad, pero para ampliar más el panorama del uso de materiales en estas reacciones también se ha usado Al-MCM-41. Palani y Pandurangan, estudiaron la esterificación en fase gas del ácido acético con alcohol amílico, usando Al-MCM-41 su proceso fue exitoso, y más eficiente que en fase líquida. Comprobaron que al usar el Al-MCM-41 necesitaban mayor energía por lo que debían aumentar la temperatura, sin embargo, la ventaja más notable fue que solo se formó el acetato de amilo sin la formación de otros ésteres isómeros.¹⁷⁵



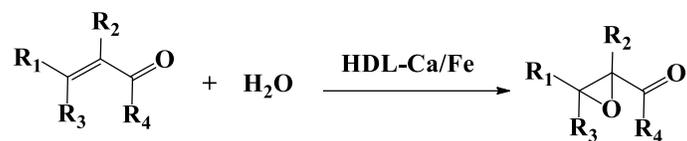
Esquema 2.13. Esterificación de ácido acético.

2.4. HDLs: Catalizadores en reacciones de transformación y síntesis orgánica

Los HDLs son de gran interés debido a su bajo costo, su facilidad de síntesis y su extenso campo de aplicación. La versatilidad de estos materiales se debe fundamentalmente a su composición química laminar, fácilmente modificable en el laboratorio, y a la variabilidad adicional que le otorga la posibilidad de intercambiar el anión laminar. Debido a su naturaleza biocompatible, estos materiales, especialmente los que se componen únicamente de magnesio y aluminio, son empleados en la industria farmacéutica como excipientes, principios activos y en la intercalación de fármacos. En el área de la química orgánica se usan como catalizadores heterogéneos debido a su fácil preparación, su modificación estructural (poro y área específica), la modulación de sus propiedades básicas (base de Brønsted-Lewis), y su reciclaje.¹⁷⁶

- Epoxidación de α,β -cetonas insaturadas

Una de las aplicaciones en síntesis orgánica de los HDLs es en la epoxidación de α,β -cetonas insaturadas usando peróxido de hidrogeno y HDL-Mg/Al procediendo con buenos resultados sin embargo al usar HDL-Ca/Fe es más eficiente la reacción se obtiene un 50% de rendimiento al usar DMF, ciclohexeno o n-hexano. Y la estructura de la HDL después de la reacción continúa siendo estable prometidora para el reusó del catalizador.¹⁷⁷



Esquema 2.14. Epoxidación de α,β -cetonas insaturadas.

- Transesterificación de carbonato de etileno

La transesterificación como ya se ha mencionado es un proceso importante para diversos campos de la química, la esterificación de glicol con ácido láurico se ha llevado a cabo usando HDL-Mg/Al obteniendo en buenos rendimientos, por lo que se ha probado otros HDLs y otras materias primas para llevar a cabo la reacción.¹⁷⁸ Por ejemplo, se ha realizado la transesterificación de carbonato de etileno usando metanol y como catalizadores HDL-Zn/Al, Ni/Al o Mg/Al dando buenos resultados para la transformación del carbonato a carbonato de dimetilo y etilenglicol (esquema 2.15).¹⁷⁹

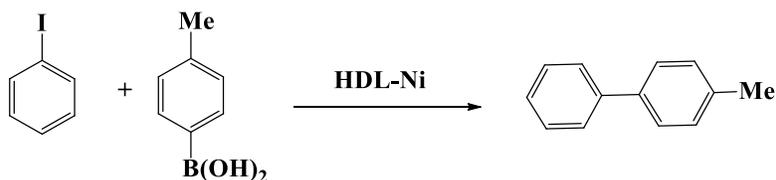


Esquema 2.15. Transesterificación de carbonato de etileno.

- Hidróxidos dobles laminar de níquel para acoplamiento cruzado C-C (Suzuki)

Comúnmente la reacción de Suzuki se lleva a cabo por el acoplamiento de ácido borónico con haluros de arilo en presencia de paladio (0) y una base. Generalmente la reacción se realiza con temperaturas que van de los 60 a 180 °C con excelentes resultados, el uso de paladio (0) como catalizador homogéneo es el método más usado dado que se obtienen buenos resultados para el enlace C-C.¹⁸⁰ Sin embargo el uso de este tipo de catalizadores nos lleva a un gran problema de reciclaje ya que al ser catalizadores homogéneos no se pueden reutilizar además conduce a la pérdida de metales nobles y metales residuales en los

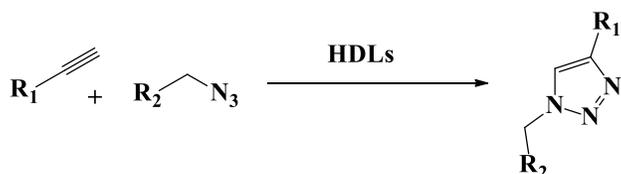
productos y la purificación se requiere necesariamente, especialmente cuando se utiliza en la producción farmacéutica. Por lo tanto, es necesario eliminar las impurezas de metales residuales en los productos y perder los metales costosos por la sustitución de paladio, parcial o totalmente, con metales baratos como metales no noble.¹⁸¹ Por otro lado, la catálisis heterogénea es una opción prometedora porque ofrece varias ventajas, como una alta estabilidad del catalizador, el catalizador se elimina fácilmente de la mezcla de la reacción por simple filtración y reutiliza el catalizador muchas veces con una pérdida de actividad frecuente mínima y se considera una de ellas. Las formas importantes para lograr la sostenibilidad. Recientemente Mokhtar preparo hidróxidos dobles laminares que contienen níquel los cuales fueron evaluados catalíticamente en la reacción de acoplamiento de Suzuki a partir de ácido 4-tolilborónico y yodobenceno, en el cual se obtuvo buenos resultados al obtener hasta un 90% de rendimiento del compuesto después de 30 minutos de reacción, comparo la eficiencia del HDL-Ni y una sal de níquel en el cual se demuestra que es más eficiente la reacción al usar HDL-Ni (esquema 2.16).¹⁸²



Esquema 2.16. Acoplamiento C-C reacción de Suzuki.

- Cicloadición de una azida y un alquino terminal

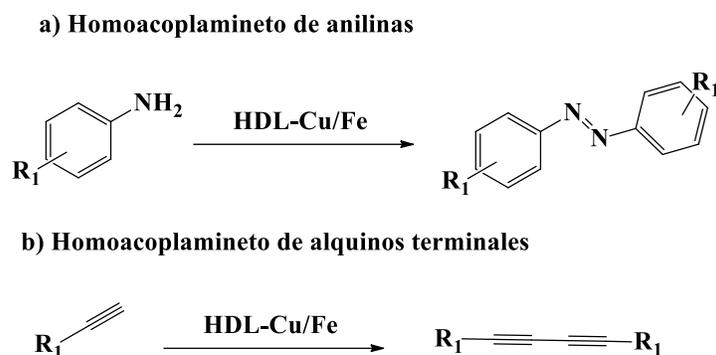
Una de las reacciones orgánicas donde se han utilizado los HDLs como catalizadores heterogéneos, es la cicloadición de un alquino a una azida, para dar triazoles, los cuales son heterociclos aromáticos de cinco miembros constituidos por tres átomos de nitrógeno y dos átomos de carbono. Se han utilizado HDLs de Cu/Fe y Cu/Al obteniendo buenos resultados tomando en cuenta que existe la fuente de cobre en ambos HDLs (esquema 2.17).¹⁸³



Esquema 2.17. Síntesis de 1,2,3-triazoles usando HDLs como catalizadores.

- Reacciones de homoacoplamiento

El HDL-Cu/Fe también se ha utilizado en reacciones de homoacoplamiento de anilinas y alquinos terminales. Estas reacciones se han llevado a cabo en reactores a baja presión y temperatura. Se han obtenido los compuestos en buenos rendimientos después de 15 horas. Proponiendo un nuevo catalizador para este tipo de reacciones dando lugar a nuevos usos en diversas reacciones similares (esquema 2.18.).¹⁸⁴



Esquema 2.18. Reacciones de homoacoplamiento catalizadas por HDL-Cu/Fe.

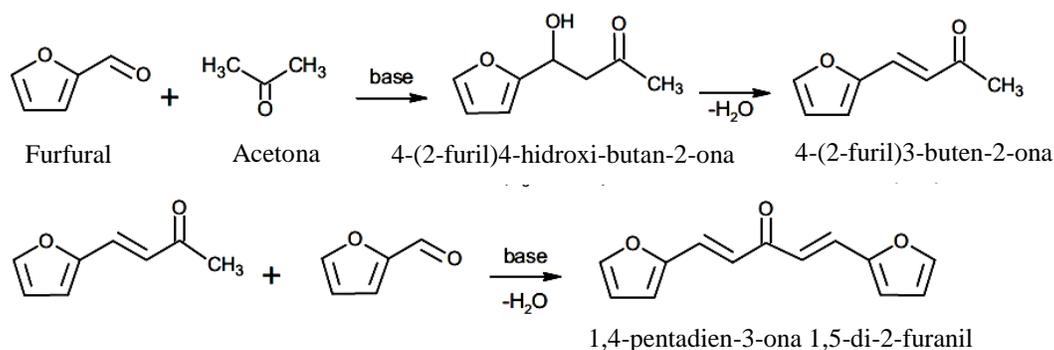
2.5. Óxidos mixtos: Catalizadores en reacciones de transformación y síntesis orgánica

Una propiedad importante de los HDLs es que al calentar su estructura laminar colapsa y se obtiene un óxido mixto el cual cambian totalmente sus propiedades químicas como texturales. Por ejemplo, las hidrotalcitas (HDL-Mg/Al) al estar con estructura laminar tiene propiedades básicas de Brönsted y al ser calcinadas y colapsar su estructura este nuevo material obtiene propiedades básicas de Lewis, y al ser reconstruidas dependiendo del anión interlaminar puede obtener propiedades básicas de Lewis. Por lo que al ser calcinados los HDLs, es decir los óxidos mixtos pueden llevar a cabo reacciones orgánicas diferentes o con mejor eficiencia en cuanto a rendimientos, tiempo de reacción y carga de catalizador.

- Condensación aldólica de furfural y acetona

Lukás Hora trabajó en la condensación aldólica de furfural y acetona utilizando y comparando HDL-Mg/Al y óxido mixto Mg/Al (OM-Mg/Al). La reacción la llevo a cabo a dos temperaturas a 20°C y 100°C, en el cual se pudo observar que al utilizar el OM la mejor temperatura es a 100°C, se obtiene una conversión del furfural casi del 100%, y se obtiene

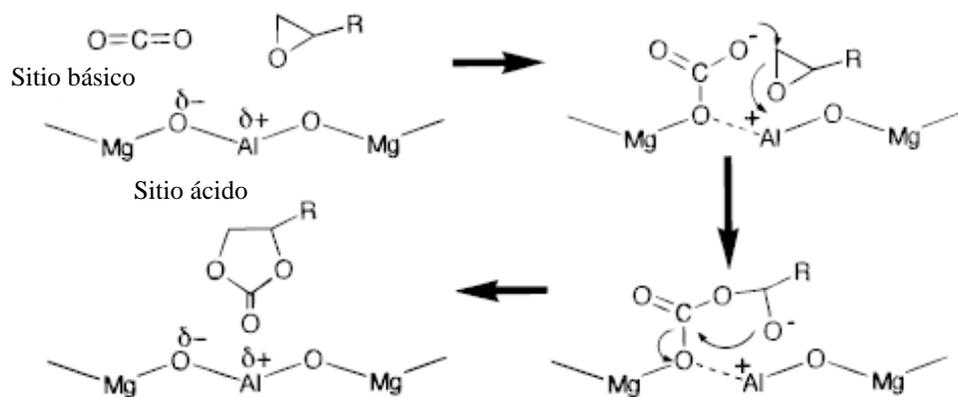
un 70% de conversión al 4-(2-furil)3-buten-2-ona, 20% al 1,4-pentadien-3-ona 1,5-di-2-furanil y mínima la formación de 4-(2-furil)4-hidroxi-butan-2-ona. El comprobó la eficiencia de este material para condensación aldólica de furfural y acetona (esquema 2.19.).¹⁸⁵



Esquema 2.19. condensación aldólica de furfural y acetona.

- Síntesis de carbonatos cíclicos catalizado con óxido mixto Mg/Al

En el 99 Kaneda observo la actividad catalítica para la síntesis de carbonatos cíclicos a partir de epóxidos y CO₂, preparo HDL de Mg/Al con diferentes realciones estequiometricas de 3 a 8 y las calcinaron a diferentes temperaturas de 400 a 100°C. en la cuales observaron que los mejores resultados en cuanto a conversión en la reacción orgánica fue cuando el catalizador se calcino a 400°C con la estructura de óxido mixto en el cual se obtuvo buenos resultados en cuanto a conversión del epóxido a carbonato cíclico. En el esquema 2.20 se observa el mecanismo de reacción propuesto por el autor, en el cual menciona que la reacción de adición se inicia mediante la adsorción de CO₂ en los sitios básicos de Lewis para formar una especie de carbonato, e independientemente, el epóxido se coordina en el sitio vecino de un ácido en la superficie. El epóxido coordinado se abre por un ataque nucleofílico de las especies de carbonato, lo que conduce a una especie de anión oxi que produce el correspondiente carbonato cíclico como producto.¹⁸⁶



Esquema 2.20. Síntesis de carbonatos cíclicos catalizados por OM-Mg/Al.

Capítulo 3.

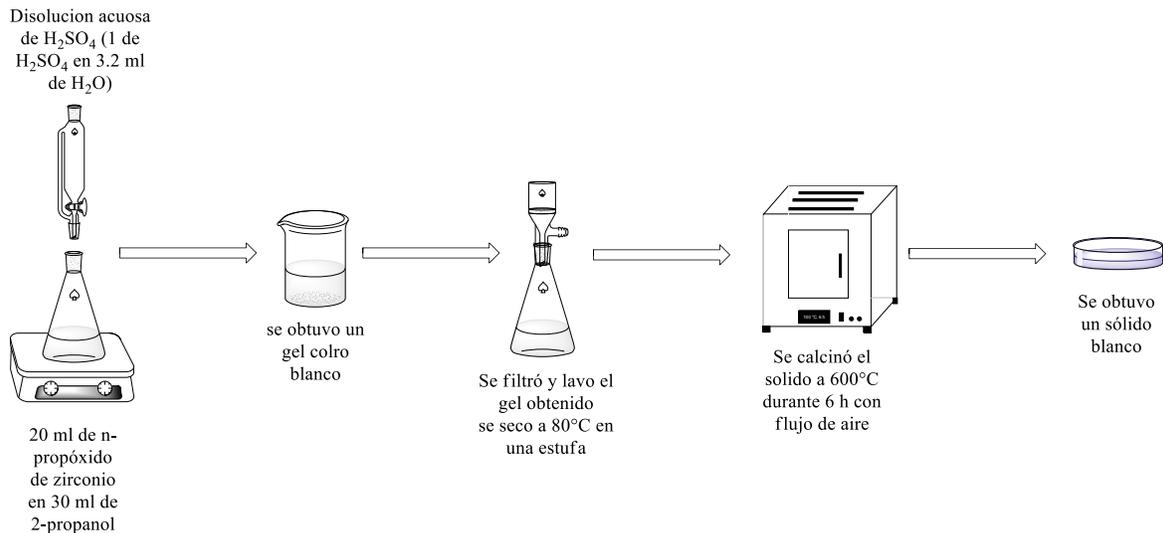
Discusión de resultados

3.1. Síntesis de materiales

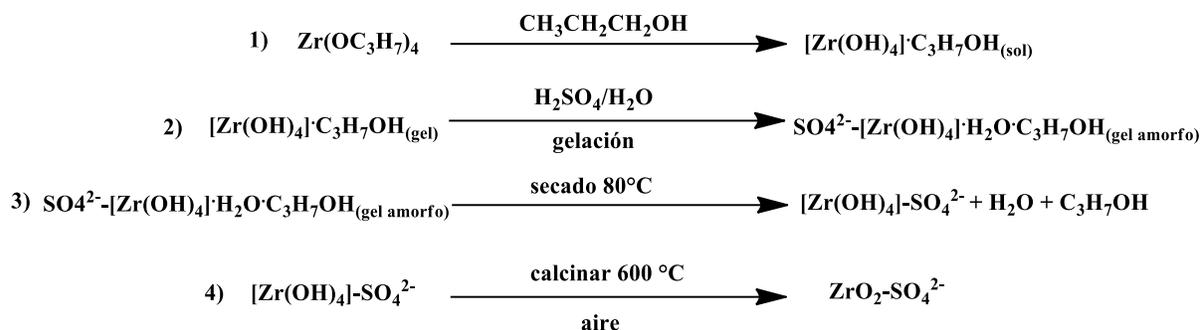
3.1.1. Zirconia Sulfatada

La síntesis de la ZS se llevó a cabo por el método sol-gel, se prepararon dos disoluciones una de ácido sulfúrico en agua y otra de propóxido de zirconio en 2-propanol, la primera disolución se agregó a la segunda, obteniendo un gel color blanco, se filtró y seco en una estufa a 80°C, finalmente se calcino a 600°C (esquema 3.1.).¹⁸⁷

Las reacciones propuestas se muestran en el esquema 3.2., donde la primera ecuación muestra la etapa “sol” al disolver el propóxido de zirconio en 2-propanol, la siguiente ecuación muestra la formación de un gel amorfo al agregar la disolución del ácido sulfúrico etapa “gel”, al secar se obtiene el hidróxido de zirconio sulfatado, finalmente al calcinar se obtiene el óxido de zirconio sulfatado (ZS).¹⁸⁸



Esquema 3.1. Síntesis de zirconia sulfatada.



Esquema 3.2. Propuesta mecanismo de reacción de la ZS.

3.1.1.1. Caracterización de la zirconia sulfatada

La ZS sintetizada se caracterizó por la técnica de difracción de rayos X de polvos y fisisorción de nitrógeno para observar sus características estructurales.

- Difracción de Rayos X

El difractograma de la ZS se muestra en la figura 3.1., en el cual se pueden observar el patrón característico de la fase cristalina tetragonal de la zirconia, dado por los planos (1 0 1), (0 0 2), (2 0 0), (1 1 2) y (2 1 1).¹⁸⁹

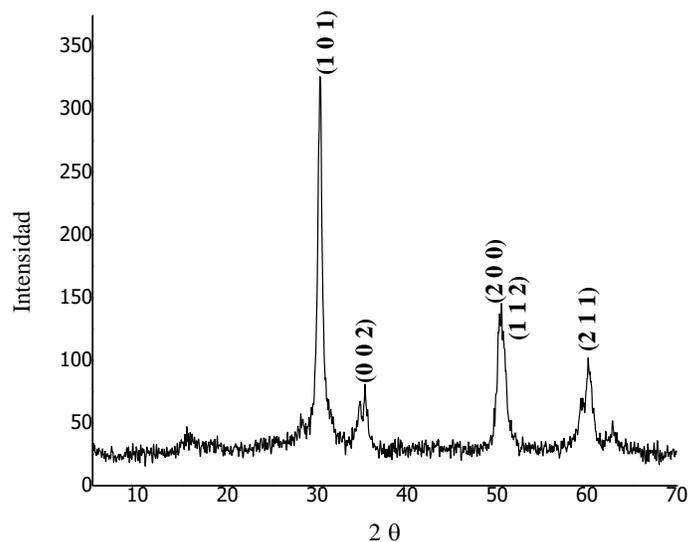


Figura 3.1. Difractograma de Rayos X de ZS.

- Fisisorción de nitrógeno

Las propiedades texturales de la ZS se determinaron por fisisorción de nitrógeno, las isotermas de absorción-desorción de nitrógeno se muestran en la figura 3.2., estas isotermas corresponden al tipo IV según la IUPAC,¹⁹⁰ que corresponden a una adsorción en multicapa sobre materia porosa. El ciclo de histéresis puede asociarse con el desarrollo de una red porosa y de una condensación capilar retardada sobre la superficie de los cristales porosos. La isoterma del tipo IV es característica de los sólidos mesoporosos. En estas partículas se produce la adsorción en multicapa, hasta que se alcanza una presión relativa concreta, a partir de la cual se produce la condensación capilar.^{191, 192} también se observa una isoterma que presenta una histéresis tipo H2, la cual es característica de los sólidos con canales cilíndricos, el tamaño y la forma no son uniformes para este tipo de histéresis.^{193, 194} el área BET es de 90.35 m²/g, el volumen de poro es de 0.12 cm³/g y el tamaño de poro es de 52.01 Å (tabla 3.1.).

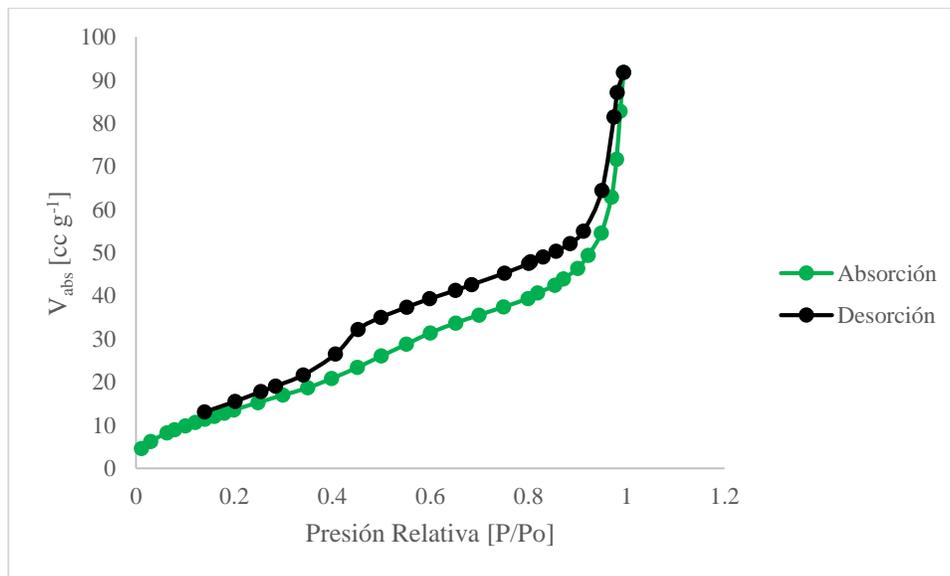


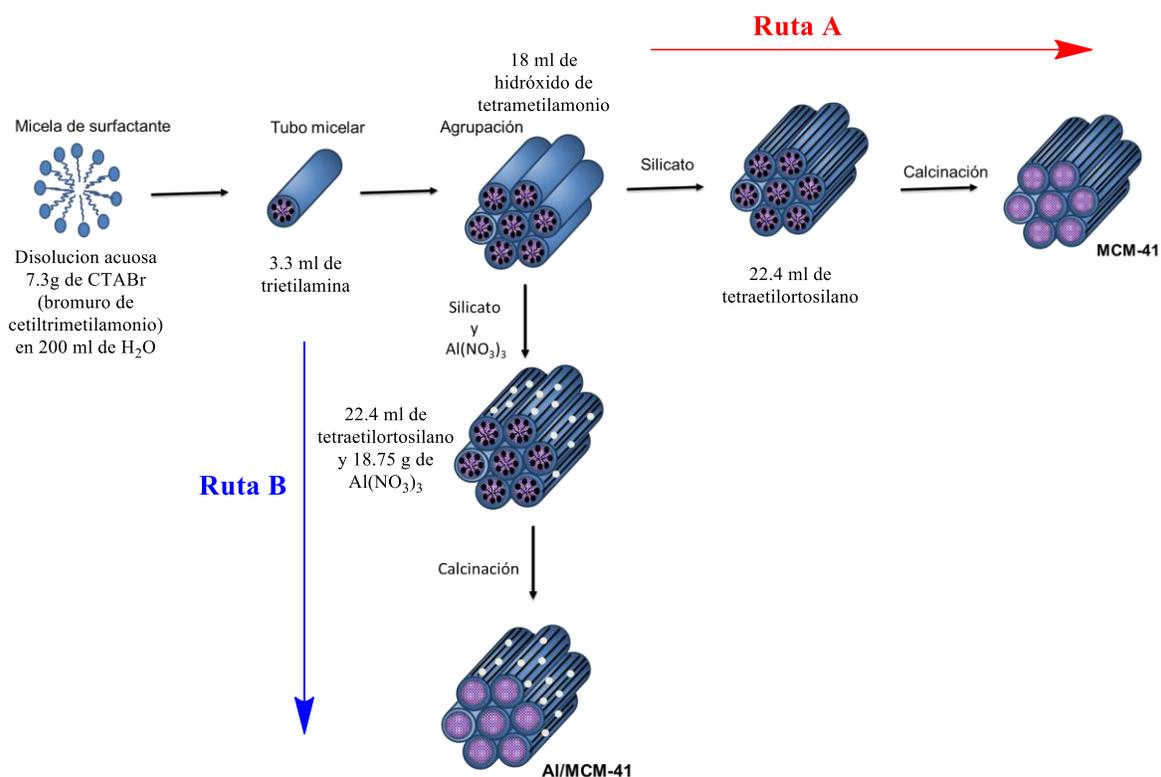
Figura 3.2. Isotermas de absorción-desorción de nitrógeno de ZS.

Tabla 3.1. Propiedades texturales de la ZS

<i>Area BET (m²/g)</i>	90.35
<i>Volumen de poro (cm³/g)</i>	0.12
<i>Tamaño de poro (Å)</i>	52.01

3.1.2. MCM-41 y Al/MCM-41

La preparación del MCM-41 y Al/MCM-41 se llevó a cabo por el método sol-gel, en la primera etapa al realizar la disolución de CTABr se forman las micelas de surfactante, al agregar la amina (trietilamina) se forman los tubos micelares, después comienza la agrupación al agregar el hidróxido de tetrametilamonio, para obtener el MCM-41 se agrega el silicato (TEOS) y se calcina para remover la materia orgánica (esquema 3.3., Ruta A), y para el Al/MCM-41 la impregnación y la cobertura con el silicato se hacen al mismo tiempo se agregó nitrato de aluminio y TEOS, y para eliminar la materia orgánica de igual forma se calcino ambos materiales se obtuvieron con estructura hexagonal (esquema 3.3., Ruta B).



Esquema 3.3. Síntesis de MCM-41 y Al/MCM-41

3.1.2.1. Caracterización de MCM-41 y Al/MCM-41

- Difracción de Rayos X del MCM-41 y Al/MCM-41

En la figura 3.3. se observa el difractograma de rayos X de polvo del MCM-41 (azul) y Al/MCM-41 (negro) sintetizados, donde claramente muestran el patrón característico de MCM-41 en ambos casos, se observan los planos (1 0 0) y (2 0 0).

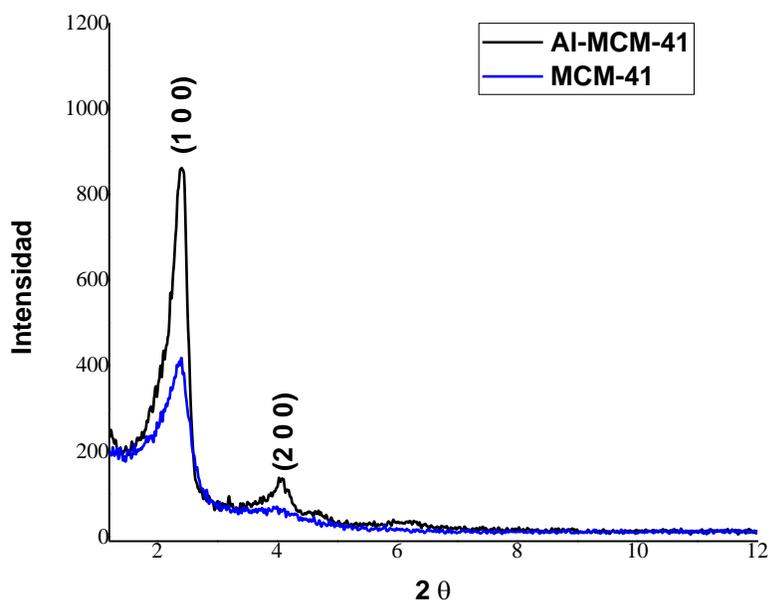


Figura 3.3. Difracción de rayos X de MCM-41 y Al/MCM-41.

- Fisisorción de nitrógeno de MCM-41 y Al/MCM-41

Las isothermas de adsorción-desorción del MCM-41 (figura 3.4.) y Al-MCM-41 (figura 3.5.) son del tipo IV de acuerdo con la clasificación de la IUPAC, que es típica de materiales mesoporosos. El área BET, volumen de poro y tamaño de poro fueron de 1392.35 m².g⁻¹, 0.85 cm³.g⁻¹, y 24.30 Å respectivamente (tabla 3.2.). Y del Al-MCM-41 área BET, volumen de poro y tamaño de poro fueron de 1221.79 m².g⁻¹, 0.85 cm³.g⁻¹, and 26.49 Å (tabla 3.2.), respectivamente. En ambas isothermas presentan una histéresis del tipo H2, la cual es característica de los sólidos mesoporosos con canales cilíndricos, de tamaño y forma uniformes.

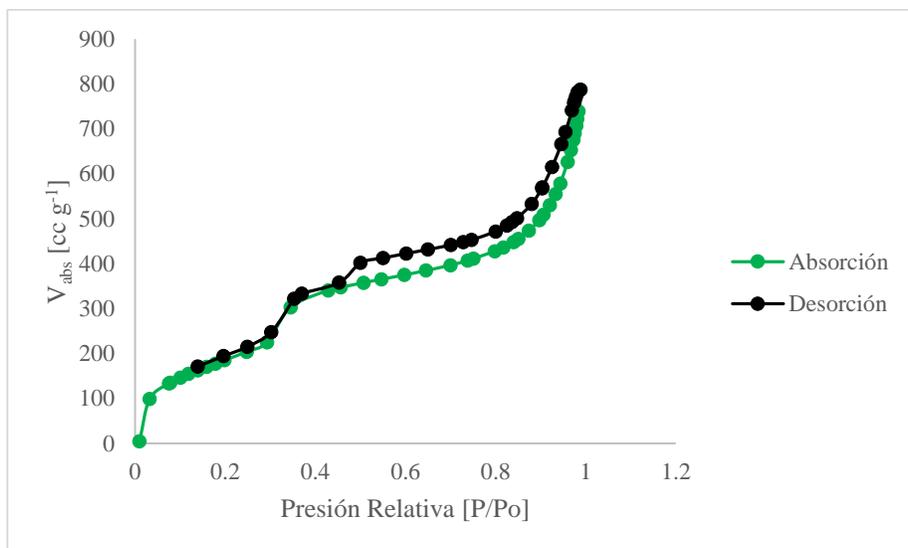


Figura 3.4. Isothermas de absorción-desorción de nitrógeno de MCM-41.

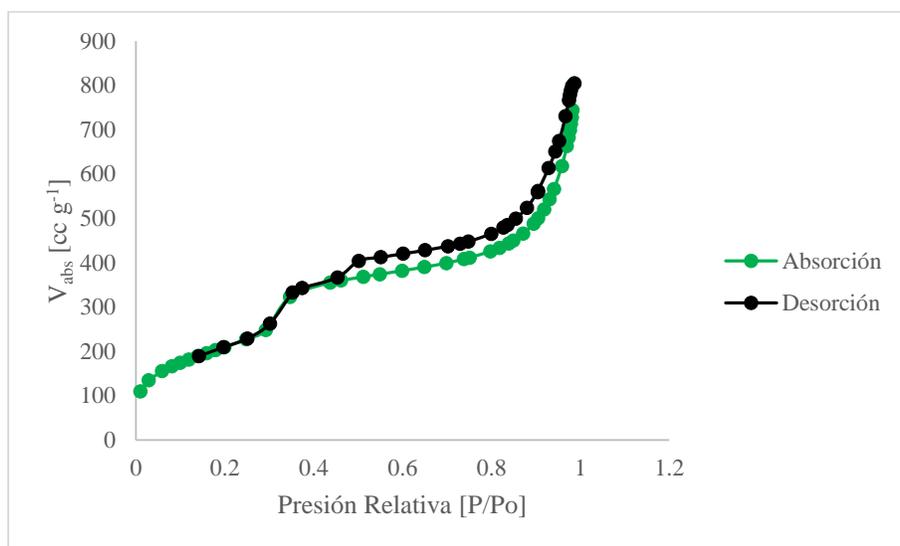


Figura 3.5. Isothermas de absorción-desorción de nitrógeno de Al/MCM-41.

Tabla 3.2. Propiedades texturales del MCM-41 y Al-MCM-41

Material	MCM-41	Al-MCM-41
<i>Área BET (m²/g)</i>	1392.35	1221.79
<i>Volumen de Poro (cm³/g)</i>	0.85	0.85
<i>Tamaño de Poro (Å)</i>	24.30	26.49

3.1.3. Identificación de sitios ácidos de Brønsted y Lewis presentes en MCM-41, Al-MCM-41 y SZ

Es posible determinar la fortaleza ácida, la acidez superficial y distribución de la fortaleza de los centros activos en los materiales, por la desorción de amoníaco a temperaturas programadas (TPD). Esta técnica se lleva a cabo mediante quimisorción de una mezcla gaseosa de NH_3/He a diferentes temperaturas, siendo las más habituales 60, 120 y 180°C. Otro método para la determinar los sitios ácidos en los materiales es la absorción de piridina estudiada por espectroscopía de infrarrojo. Gracias a este procedimiento es posible observar señales típicas de una interacción del nitrógeno de la piridina con los sitios ácidos de Lewis, así como con los sitios ácidos de Brønsted.

Mediante la técnica de adsorción de piridina, se cuantifico los sitios de ácido de Bronsted y Lewis presentes en los MCM-41, MCM-41-Al y ZS, se obtuvo a 80°C, la espectroscopía infrarroja, mostró las bandas características del ión piridinio en 1600 cm^{-1} (sitios de ácido de Bronsted), y piridina coordinados sobre sitios ácidos de Lewis en 1445 cm^{-1} (figura 3.6.). La concentración de ambos tipos de sitios ácidos puede estimarse a partir de las intensidades de las bandas a 1600 y 1445 cm^{-1} . Estos resultados indican una mayor concentración de sitios ácidos de Lewis (tabla 3.3).

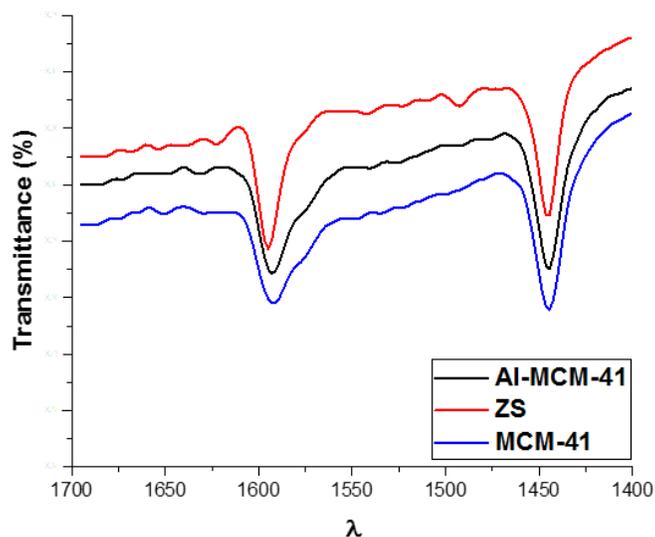


Figura 3.6. Espectro de IR desorción de piridina del MCM-41, Al-MCM-41y ZS a 80 °C.

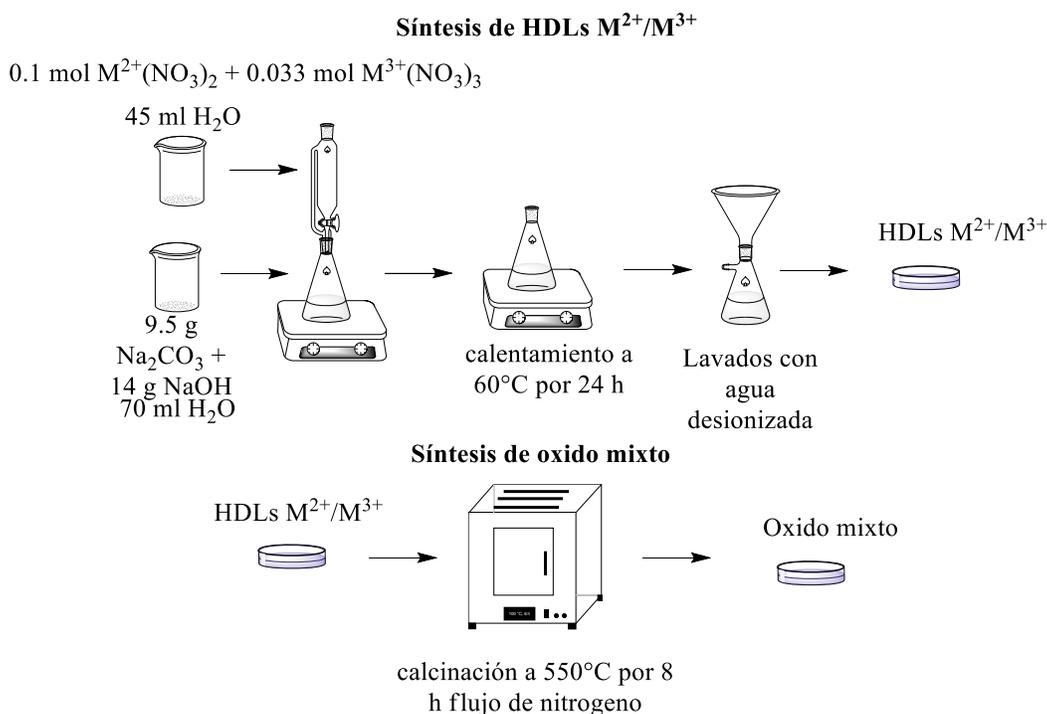
Tabla 3.3. Concentración de acidez de Brønsted y Lewis

Material	MCM-41	Al-MCM-41	ZS
A.I. (Bronsted) mmol	1.36	3.15	3.83
A.I. (Lewis) mmol	1.41	3.88	5.03
Bronsted mmol/g	81	218	227
Lewis mmol/g	78	249	277
Ácidos mmol/g	159	467	504

3.1.4. Hidróxidos Dobles Laminares (HDLs) y Óxidos Mixtos (OM)

Los hidróxidos dobles laminares se sintetizaron por el método de coprecipitación, se realizaron dos disoluciones, una disolución básica (NaOH/NaCO₃) y una disolución de sales de metales (sal metal divalente/sal metal trivalente, 3-1). La primera disolución se agrega a la segunda se obtuvo un gel, el gel se envejeció a 60°C durante 24 horas, finalmente se lavó hasta pH=7 y se secó en una estufa a 100°C (esquema 3.4.).

Para la síntesis del óxido mixto el HDL seco se calcina a 600°C con flujo de nitrógeno, durante 6 horas.



Esquema 3.4. Síntesis de HDLs y óxido mixto.

3.1.4.1. Caracterización de HDLs y OM de Mg/Fe

- Difracción d Rayos X de HDLs de Mg-Fe

En la figura 3.7. se observa el difractograma de rayos X de los HDLs Mg/Fe donde se observan los planos (0 0 3), (0 0 6), (0 1 2), (0 1 5), (0 1 8), (1 1 0) y (1 1 3), estos planos son similares a los descritos en la literatura.¹⁹⁵

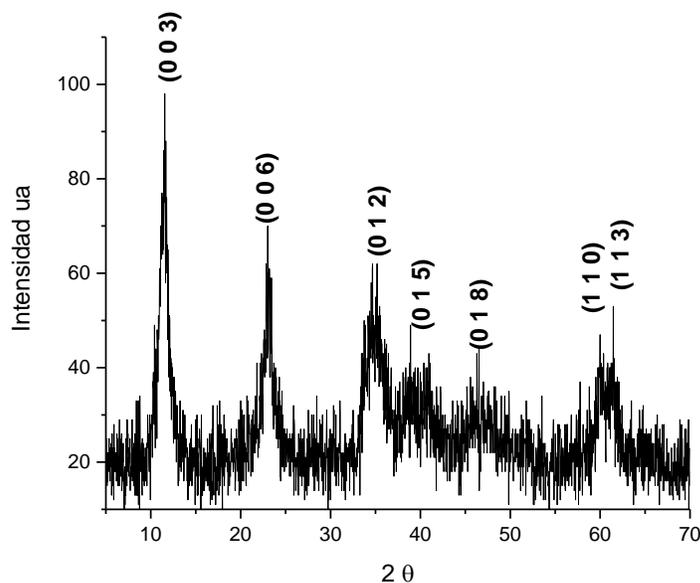


Figura 3.7. Rayos X del hidróxido doble laminar (HDLs) Mg-Fe.

- Difracción de Rayos X de OM de Mg/Fe

En la figura 3.8. se observa el difractograma de rayos X del óxido mixto Mg/Fe, se observan los planos (1 0 4), (0 1 8) y (1 1 3) que son característicos del óxido de magnesio (MgO).

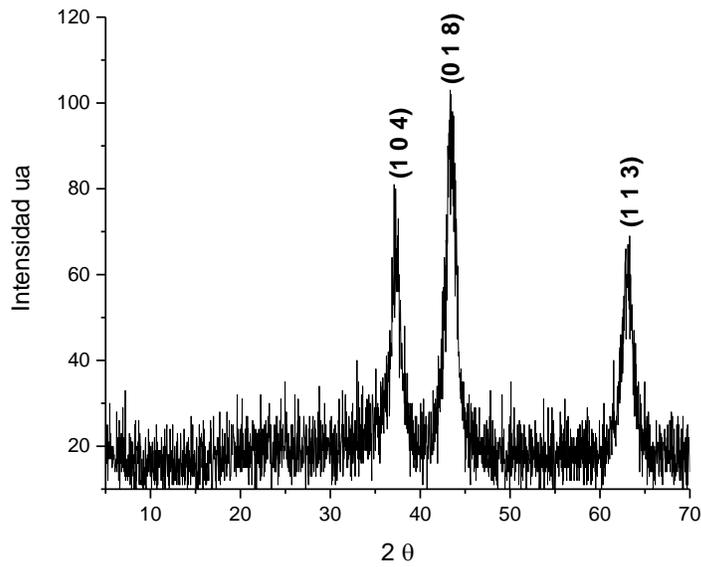


Figura 3.8. Rayos X de los óxidos mixtos (OM).

- Difracción d Rayos X de los HDLs

En la figura 3.9. se observan los difractogramas de rayos X de polvo de los HDLs (a-Mg/Al, b-Mg/Cr, c-Ni/Al, d-Co/Al, e-Zn/Al, f-Ni/Fe y g-Ni/Cr), se pueden observar los planos (0 0 3), (0 0 6), (0 1 2), (0 1 5), (0 1 8) y (1 1 0), estos valores son similares a los descritos en la literatura. ¹⁹⁶ (ver parte experimental)

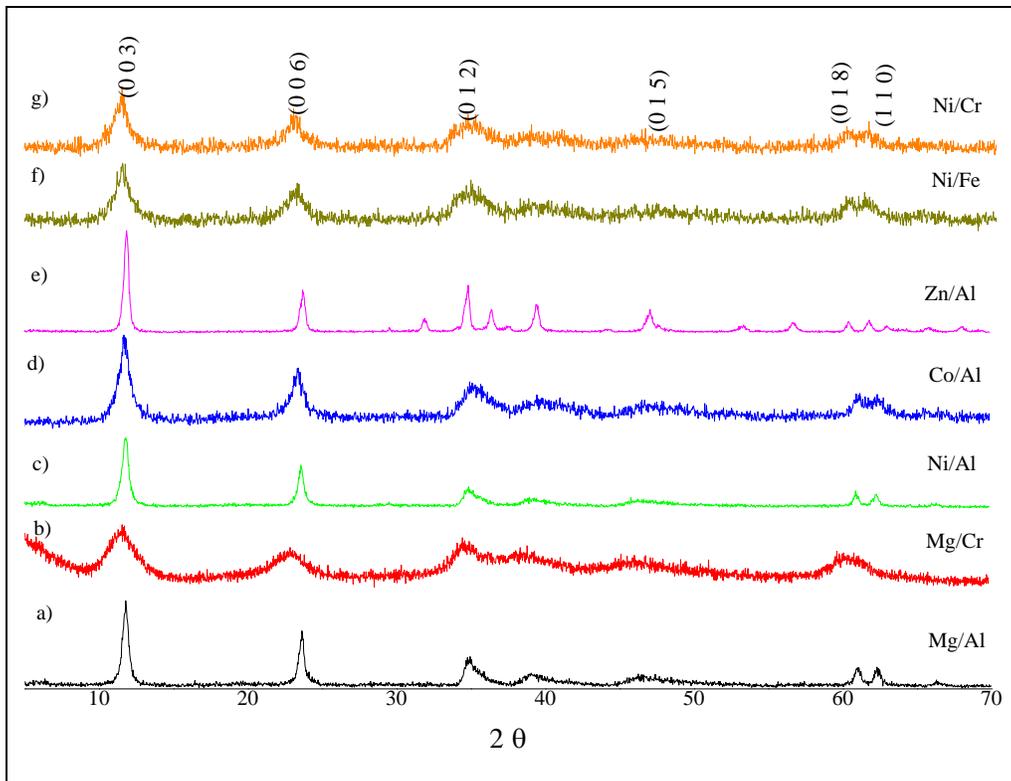


Figura 3.9. Difractogramas de rayos X de los hidróxidos dobles laminares (HDLs).

- Difracción de Rayos X de OM

En la figura 3.10. se observan los difractogramas de rayos X de polvo de los óxidos mixtos, los planos corresponden a los óxidos de los metales de composición. (ver parte experimental)

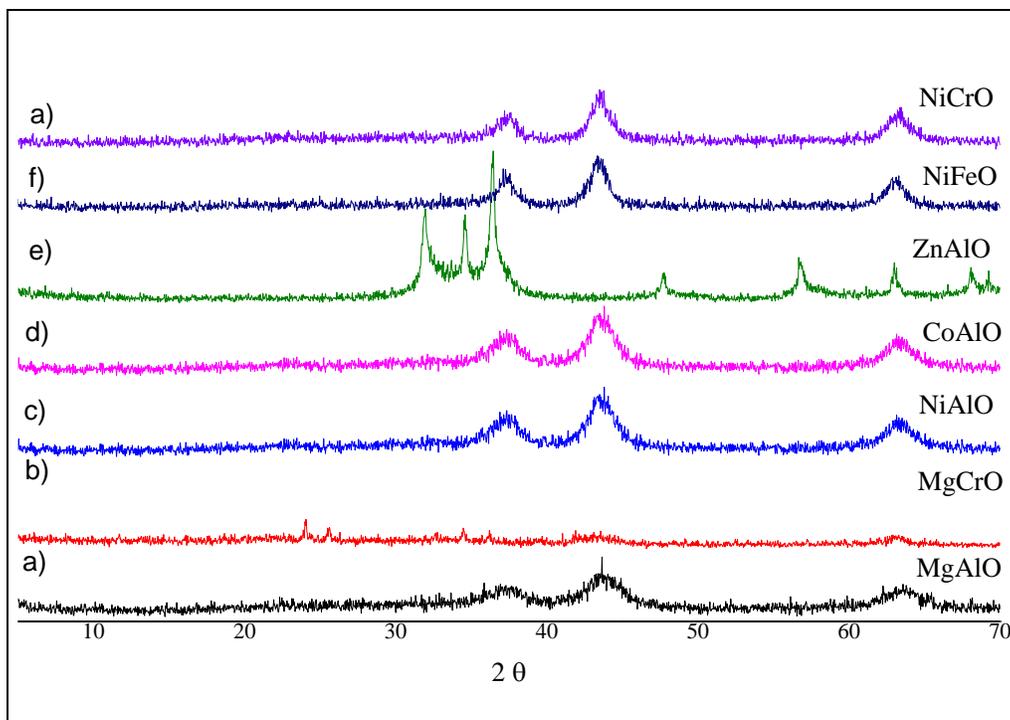
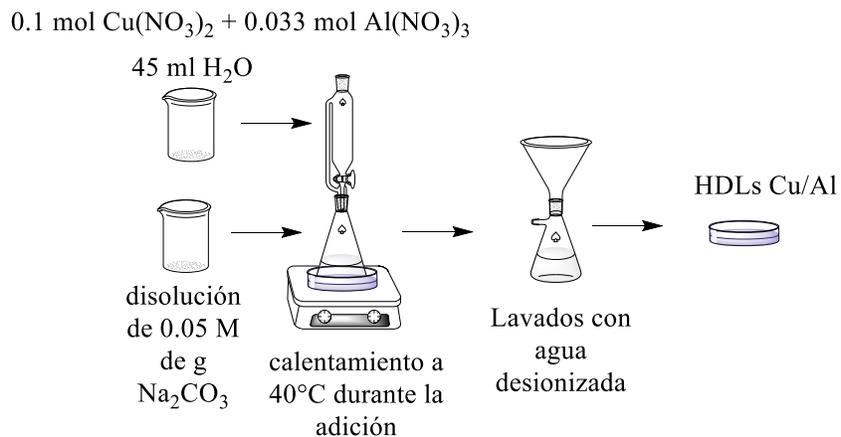


Figura 3.10. Difractogramas de rayos X de los óxidos mixtos (OM).

3.1.5. Síntesis de OM Cu/Al

El HDL de Cu/Al cuenta con las características generales de los hidróxidos doble laminar, sin embargo, la forma de síntesis es ligeramente diferente a la síntesis de los otros HDL, ya que, al preparar el material en medio muy básico $\text{pH} > 10$ se forma tenorita (CuO). La síntesis del HDL se llevó a cabo por el método de coprecipitación moderando la basicidad del medio, se realizan dos disoluciones, la primera de carbonato de sodio (0.05 M), y la segunda de nitrato de cobre y nitrato de aluminio (3-1), se adiciono la segunda disolución a la primera a 40°C , obteniendo, un gel color azul, se dejó en agitación a 40°C , hasta obtener un cambio de color a verde, se lava el material hasta $\text{pH}=7$ y se seca en una estufa a 100°C . Para obtener el óxido mixto Cu/Al, se calcino el HDL Cu/Al a 550°C , durante 6 horas con flujo de nitrógeno (esquema 3.5.).

Síntesis de HDLs Cu/Al



Síntesis de óxido mixto



Esquema 3.5. Síntesis de HDL y OM de Cu/Al

3.1.5.1. Caracterización del óxido mixto Cu/Al

El óxido mixto de Cu/Al se caracterizaron por difracción de rayos X de polvos, en la figura 3.11. se muestran el difractograma correspondiente al OM de Cu/Al. Se observa los planos (1 1 0), (1 1 1), (2 0 2), (0 2 2), (1 1 3), (3 1 1), y (2 2 0) característicos del CuO .

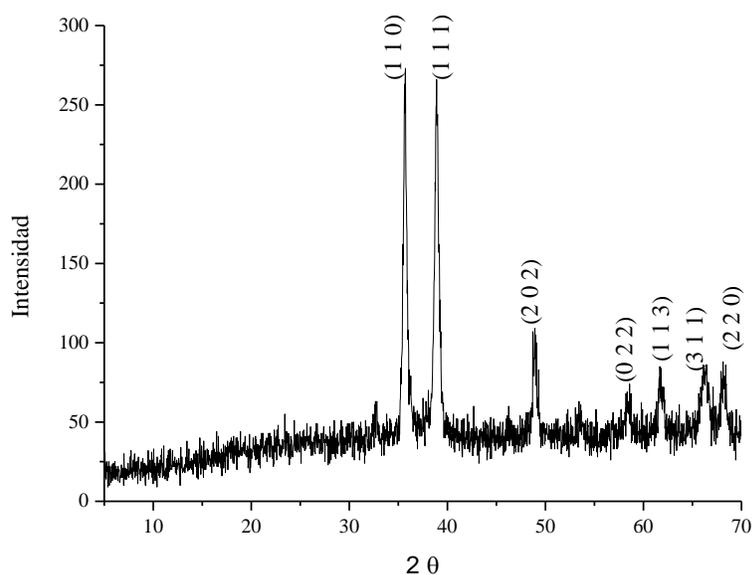
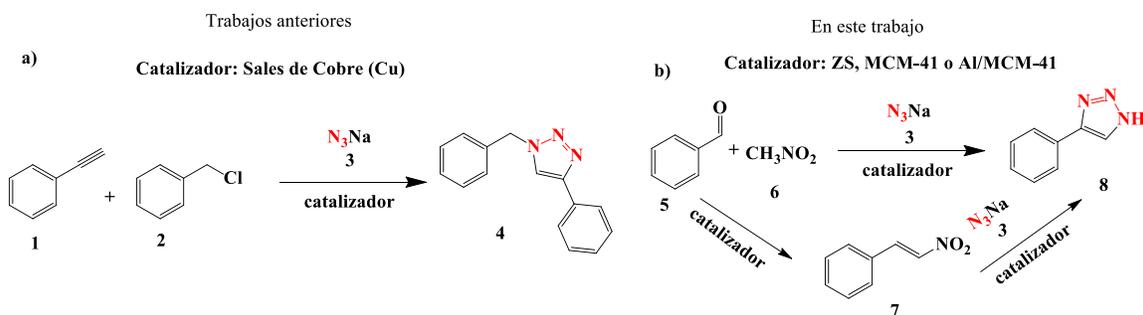


Figura 3.11. Difractograma de HDL y OM de Cu/Al

3.2. Evaluación catalítica

3.2.1. Síntesis de 4-aril-NH-1,2,3-triazoles

La condensación de aldehídos con nitroalcanos es una reacción clásica para sintetizar β -nitroestirenos en condiciones básicas. Además, la cicloadición de β -nitroestirenos con azida de sodio, es una reacción conocida para sintetizar 4-aril-NH-1,2,3-triazoles (esquema 3.6. b)). Tomando en cuenta esos, se desarrolló las mismas transformaciones orgánicas en presencia de catalizadores heterogéneos como ZS, MCM-41 y Al-MCM-41. Por otro lado, la reacción de cicloadición de una azida y un alquino (reacción de Huisgen), permitirá obtener de forma directa a los 1,2,3-triazoles (esquema 3.6. a)), sin embargo, se busca una alternativa para la síntesis de 1,2,3-triazoles partiendo de otros sustratos.



Esquema 3.6. Síntesis de 1,2,3-triazoles

Numerosos trabajos de investigación desarrollados en los últimos años, demuestran un creciente interés por 1,2,3-triazoles. Recientemente se describió la síntesis de 4-*aryl*-NH-1,2,3-triazoles partiendo de nitroestirenos y azida de sodio en presencia de ácido *p*-toluensulfónico.¹⁹⁷ Otra alternativa descrita en la literatura, es usar Amberlita-15 como catalizador.¹⁹⁸ Algunas reacciones multicomponentes desarrolladas para este fin, hacen uso del reactivo de Julia, un aldehído y azida de sodio.¹⁹⁹ El proceso también se ha estudiado en la ausencia de metales, los cuales han sido sustituidos por ácidos orgánicos²⁰⁰ o bisulfito sódico y sulfito de sodio, como catalizadores.

3.2.1.1. Síntesis de β -nitroestirenos

Se llevó a cabo la reacción de condensación de un aldehído **5a-5i** y nitroestireno **6** a 80°C con calentamiento asistido por microondas, en presencia de MCM-41, Al/MCM-41 y ZS,²⁰¹ como co-catalizador, y se usó DMF o tolueno como disolvente para obtener los respectivos β -nitroestirenos **7a-7i**. Los resultados se muestran en la tabla 3.4. se puede observar que al usar ZS que los rendimientos son buenos y al usar Al/MCM-41 la tendencia es similar que con ZS, sin embargo, al usar MCM-41 los rendimientos son bajos, esto se debe a que su pH es menor que en la ZS y en Al-MCM-41. Cabe destacar que el uso de piperidina es determinante para esta reacción, también el uso del disolvente en estos casos al usar tolueno se obtuvieron los mejores resultados.

Tabla 3.4. Síntesis de β -nitrostirenos^a

Rc1ccc(C=O)cc1 + C[N+](=O)[O-] $\xrightarrow[\text{MW, 80}^\circ\text{C, 30 min}]{\text{Piperidine (9)}}$ Rc1ccc(C=C[N+](=O)[O-])cc1

5a-5i 6 7a-7i

Ensayo	R=Aldehído	Producto	Rendimiento % ^b		
			MCM-41	Al-MCM-41	ZS
1	5a = H	7a	10 ^c	60 ^c	70 ^c
			12 ^d	75 ^d	80 ^d
2	5b = 4-Me	7b	12 ^c	84 ^c	87 ^c
			15 ^d	91 ^d	95 ^d
3	5c = 3-OMe	7c	10 ^c	79 ^c	88 ^c
			13 ^d	88 ^d	95 ^d
4	5d = 3,4-Di-OMe	7d	11 ^c	55 ^c	62 ^c
			15 ^d	62 ^d	70 ^d
5	5e = 3,4,5-Tri-OMe	7e	10 ^c	65 ^c	73 ^c
			12 ^d	78 ^d	85 ^d
6	5f = 6-Bromopiperonal	7f	11 ^c	57 ^c	66 ^c
			12 ^d	61 ^d	75 ^d
7	5g = 4-Cl	7g	10 ^c	78 ^c	85 ^c
			12 ^d	82 ^d	90 ^d
8	5h = 2-Br	7h	10 ^c	77 ^c	88 ^c
			11 ^d	88 ^d	95 ^d
9	5i = Furfural	7i	5 ^c	75 ^c	88 ^c
			8 ^d	82 ^d	90 ^d

^a Reactivos: aldehído (1 mmol), nitrometano (3 mmol), piperidina (0.1 mmol), material (50 mg). ^b Rendimiento después de purificar por columna cromatográfica. ^c DMF se usó como disolvente. ^d Tolueno se usó como disolvente.

3.2.1.2. Caracterización de β -nitroestirenos

La caracterización de los β -nitroestirenos obtenidos se llevó a cabo por resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C . A continuación, se discuten las señales características en esta familia de compuestos. La identificación de esas señales permite una rápida evaluación del éxito de la reacción si se analizan crudos de reacción.

En la figura 3.12. se muestra el espectro de RMN ^1H del compuesto **7b**. En $\delta = 2.36$ ppm se observa un singulete correspondiente al metilo en la posición 4 del anillo aromático, mientras que en $\delta = 7.29$ y 7.84 - 7.74 ppm se observan dos dobletes con $J = 8.0$ Hz correspondientes a los H del anillo aromático, las señales dobles en $\delta = 8.08$ y 8.17 ppm corresponden a los hidrógenos del alqueno con una $J = 13.6$ Hz típica para un alqueno con configuración *trans*.

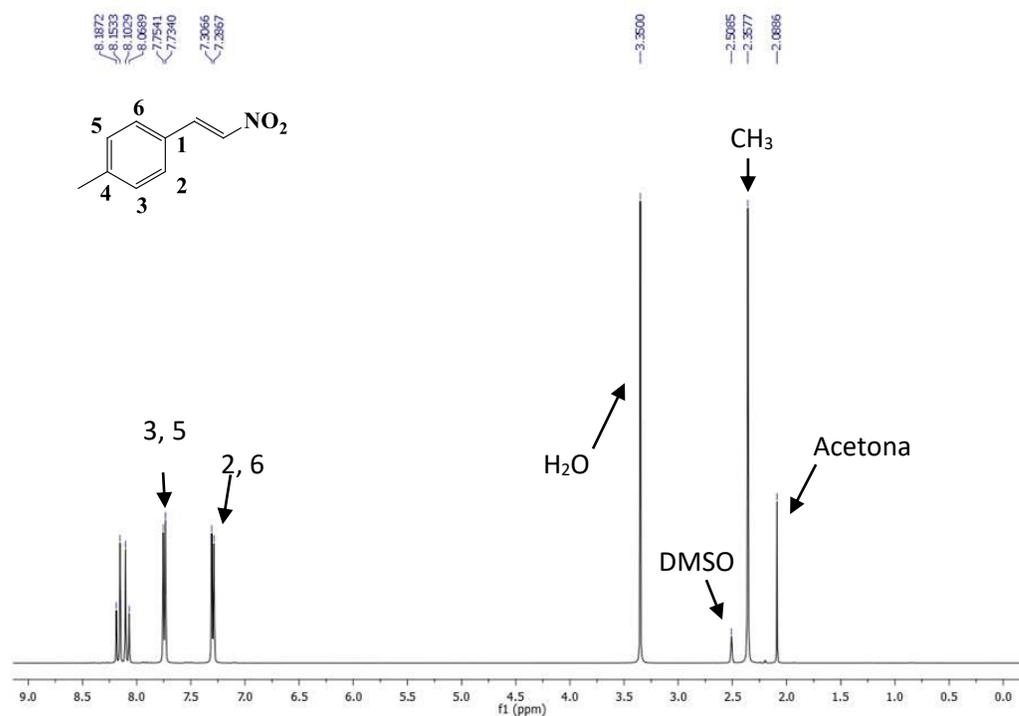


Figura 3.12. Espectro RMN ^1H compuesto **7b**.

El espectro de RMN de ^{13}C , se muestra en la Figura 3.13. para el compuesto **7b**, donde se observan señales en $\delta = 21.6$ ppm correspondiente al metilo en la posición 4 del anillo aromático, en $\delta = 128.0$ ppm se observa un C ipso del anillo aromático, en $\delta = 130.28$ y

130.32 ppm asignada a los 4 carbonos CH del anillo aromático, $\delta = 143.0$ ppm asignada al otro carbono ipso y $\delta = 137.7$ y 139.8 ppm asignada a los carbonos del alqueno (**RMN 7a-7i en parte experimental y anexo 1**).

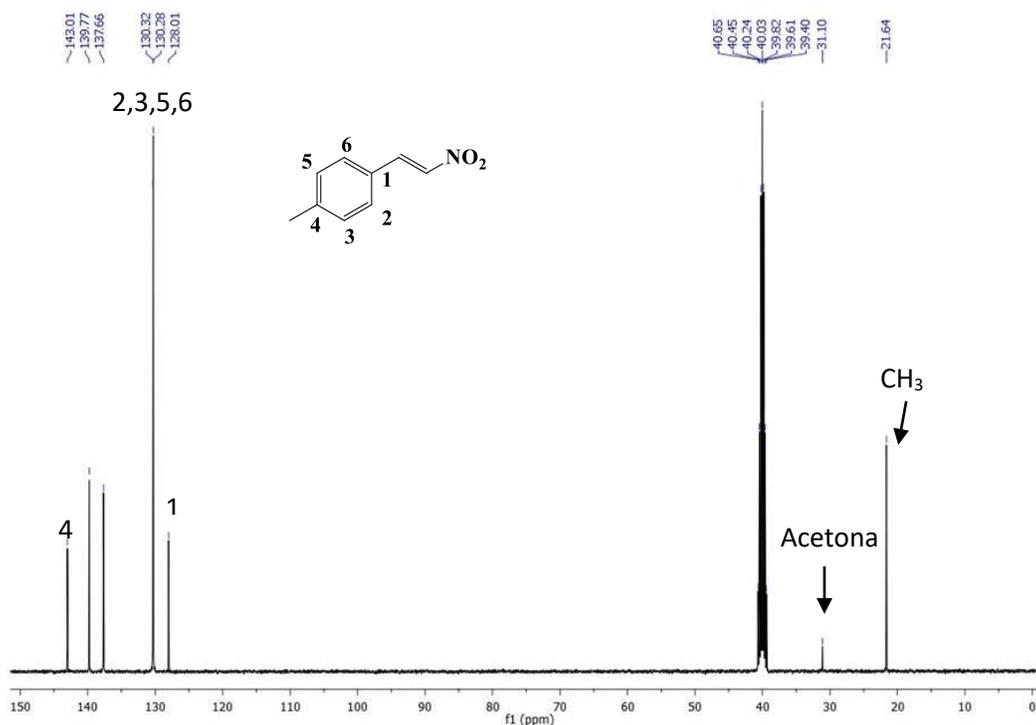


Figura 3.13. Espectro RMN ^{13}C del compuesto **7b**.

3.2.1.3. Síntesis de 4-aryl-NH-1,2,3-triazoles a partir de β -nitroestirenos

Se llevó a cabo la cicloadición 1,3-dipolar partiendo del β -nitroestireno y azida de sodio, para obtener los 4-aryl-NH-1,2,3-triazoles **8a**, se realizaron diferentes ensayos utilizando MCM-41, Al-MCM-41 y ZS.

En los ensayos 1 y 2 (tabla 3.5.), la reacción se realizó en presencia de zirconia sulfatada, en el primero se utilizó DMF como disolvente y se obtuvo 60 % de rendimiento, mientras que, en el segundo, se usó como disolvente una mezcla de agua etanol y se obtuvo 65 % de rendimiento. Al utilizar Al-MCM-41 como catalizador, se obtuvo 51 y 55 % de rendimiento, se usó como disolventes DMF y una mezcla de agua-etanol respectivamente

(ensayos 3 y 4, tabla 3.5.). Finalmente, en los ensayos 5 y 6 se utilizó el MCM-41 obtiene 8 % de rendimiento al usar como disolvente DMF y 11 % de rendimiento al utilizar la mezcla de agua-etanol (tabla 3.5.).

Tabla 2.5. Cicloadición 1,3-dipolar catalizada por materiales^a

Ensayo	Disolvente	Material	Rendimiento % ^b
1	DMF	ZS	60
2	H ₂ O-EtOH	ZS	65
3	DMF	Al-MCM-41	51
4	H ₂ O-EtOH	Al-MCM-41	55
5	DMF	MCM-41	8
6	H ₂ O-EtOH	MCM-41	11

^a. Condiciones: β-nitroestireno (1 mmol), azida de sodio (1.2 mmol), material (50 mg), disolvente (2 ml). ^b. Purificado por cromatografía por columna.

En la tabla 3.6. se muestran los resultados obtenidos de la síntesis de 4-aryl-NH-1,2,3-triazoles **8b-8i**, a partir de azida de sodio y β-nitroestirenos **7b-7i**, se usó MCM-41, Al-MCM-41 y ZS como catalizadores, y como disolventes DMF y una mezcla de H₂O-EtOH, se observa que al usar MCM-41 se obtiene bajo rendimiento del compuesto de interés en todos los casos, al usar DMF o la mezcla de H₂O-EtOH. Se observa que al usar Al/MCM-41 y ZS los rendimientos aumentan considerablemente, en todos los casos al usar la mezcla de H₂O-EtOH se obtuvo un de un 5% a 10 % más del producto de interés.

Tabla 3.6. Cicloadición 1,2-dipolar de azida de sodio y β -nitrostirenos^a

Ensayo	R=Aldehído	Producto	Rendimiento % ^b		
			MCM-41	Al-MCM-41	SZ
1	7a = H	8a	11 ^c	55 ^c	65 ^c
			8 ^d	51 ^d	60 ^d
2	7b = 4-Me	8b	10 ^c	57 ^c	70 ^c
			7 ^d	52 ^d	75 ^d
3	7c = 3-OMe	8c	15 ^c	68 ^c	72 ^c
			13 ^d	64 ^d	70 ^d
4	7d = 3,4-Di-OMe	8d	17 ^c	73 ^c	80 ^c
			15 ^d	70 ^d	74 ^d
5	7e = 3,4,5-Tri-OMe	8e	19 ^c	78 ^c	84 ^c
			12 ^d	75 ^d	80 ^d
6	7f = 6-Bromopiperonal	8f	10 ^c	65 ^c	70 ^c
			7 ^d	60 ^d	74 ^d
7	7g = 4-Cl	8g	10 ^c	70 ^c	70 ^c
			5 ^d	55 ^d	58 ^d
8	7h = 2-Br	8h	10 ^c	65 ^c	60 ^c
			6 ^d	60 ^d	64 ^d
9	7i = Furfural	8i	18 ^c	77 ^c	81 ^c
			11 ^d	73 ^d	80 ^d

^a Condiciones: β -nitrostireno (1 mmol), azida de sodio (1.2 mmol), material (50 mg). ^b Rendimiento después de purificación por columna cromatográfica. ^c Mezcla de H₂O-EtOH como disolvente. ^d DMF como disolvente.

3.2.1.4. Síntesis de 4-aryl-NH-1,2,3-triazoles a partir de aldehídos

Se observó la eficiencia de los catalizadores ZS, MCM-41 y Al-MCM-41, en la reacción de cicloadición entre azida de sodio y β -nitroestirenos, para la formación de los 4-aryl-1NH-1,2,3-triazoles, por otro lado, se llevó a cabo la reacción de multicomponente entre benzaldehído, nitrometano y azida de sodio, en presencia de ZS, MCM-41 y Al-MCM-41 como catalizadores, utilizando como disolventes DMF y una mezcla de H₂O-EtOH (1:2), para obtener el 4-aryl-1NH-1,2,3-triazol, en la tabla 3.7. se muestran los resultados obtenidos, al utilizar DMF como disolvente y ZS como catalizador se obtiene 85 % de rendimiento al utilizar la mezcla de H₂O-EtOH se obtuvo 50 % de rendimiento, cuando se utilizó el Al/MCM-41 se obtuvo 70 % y 35 % de rendimiento al utilizar DMF y la mezcla de H₂O-EtOH como disolventes respectivamente. Y finalmente se usó el MCM-41 donde los rendimientos caen a un 15 % y 3 % en DMF y la mezcla de H₂O-EtOH. Como bien se puede deducir que los mejores rendimientos se observan al utilizar DFM como disolvente y ZS como catalizador siguiendo de el Al-MCM-41.

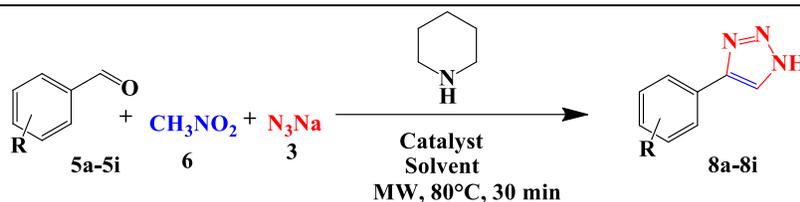
Tabla 3.7. Síntesis de 4-aryl-1NH-1,2,3-triazol a partir de benzaldehído.

Ensayo	Disolvente	Material	Rendimiento %
1	DMF	ZS	85
2	H ₂ O-EtOH	ZS	50
3	DMF	Al-MCM-41	70
4	H ₂ O-EtOH	Al-MCM-41	35
5	DMF	MCM-41	15
6	H ₂ O-EtOH	MCM-41	3

^a Condiciones: benzaldehído (1 mmol), nitrometano (1.5 mmol), azida de sodio (1.2 mmol), material (50 mg), disolvente (2 ml). ^b Purificado por cromatografía por columna

Seguendo con esta idea, se sintetizó una familia de estos triazoles a partir de aldehídos, nitrometano y azida de sodio, se utilizó ZS, Al-MCM-41 y MCM-41 como catalizadores y DMF como disolvente. En la tabla 3.8. se observan los resultados obtenidos, la tendencia se mantiene al observar el mayor rendimiento al utilizar el material que presenta mayor acidez en este caso ZS, siguiendo en acidez y resultados Al/MCM-41 y finalmente con los rendimientos más bajos MCM-41.

Tabla 3.8. Reacción multicomponente para obtener 4-aryl-NH-1,2,3-triazoles^a



Ensayo	R=Aldehído	Producto	Rendimiento % ^b		
			MCM-41	Al-MCM-41	SZ
1	5a = H	8a	15	70	85
2	5b = 4-Me	8b	21	80	90
3	5c = 3-OMe	8c	18	72	91
4	5d = 3,4-Di-OMe	8d	21	71	92
5	5e = 3,4,5-Tri-OMe	8e	17	80	90
6	5f = 6-Bromopiperonal	8f	15	75	86
7	5g = 4-Cl	8g	12	70	87
8	5h = 2-Br	8h	14	72	80
9	5i = Furfural	8i	15	90	92

^a Condiciones: aldehído (1 mmol), nitrometano (3 mmol), piperidina (0.1 mmol), azida de sodio (1.2 mmol), material (50 mg) y DMF como disolvente. ^b Rendimiento después de purificación por columna cromatográfica.

3.2.1.5. Caracterización de 4-aryl-NH-1,2,3-triazoles

Se caracterizaron los 4-aryl-NH-1,2,3-triazoles con resonancia magnética de ^1H y ^{13}C . En la figura 3.14. se observan el RMN de ^1H para el compuesto **8b**, las señales características de estos compuestos se discuten a continuación, en $\delta = 2.29$ ppm se observa un singulete que corresponde al metilo del en la posición 4 del anillo aromático, en $\delta = 2.33$ ppm se observa una señal ancha que corresponde al H del NH del triazol, en $\delta = 7.22$ y 7.73 ppm se observan dos multipletes con un $J = a$ 4.4 y 4.0 Hz correspondientes a los 4 CH del anillo aromático, y en $\delta = 8.25$ ppm se observa un singulete correspondiente al CH del triazol.

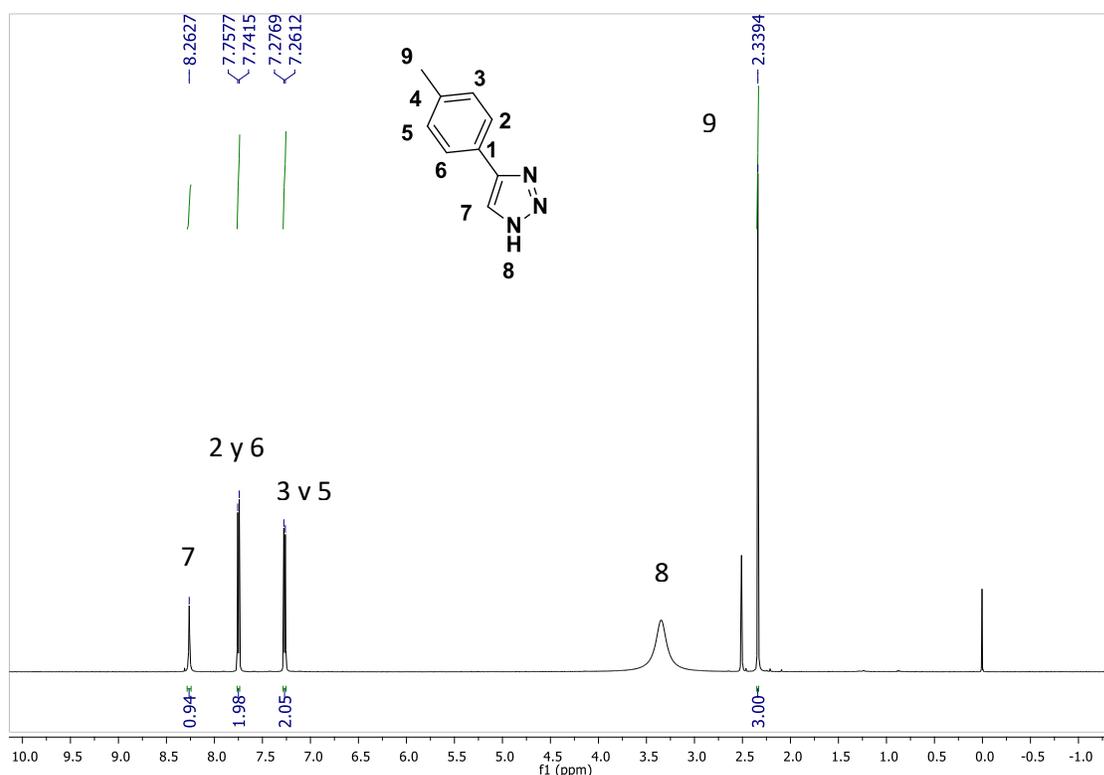


Figura 3.14. Espectro RMN ^1H compuesto **8a**

En la 3.15. se observa el espectro de RMN de ^{13}C , para el compuesto **8b**, donde se observan señales en $\delta = 21.3$ ppm correspondiente al CH_3 , en $\delta = 125.9$ y 129.9 ppm asignada a los 4 carbonos CH del anillo aromático y $\delta = 237.9$ ppm asignada al carbono CH del triazol (RMN **8a-8i** en parte experimental y anexo 1).

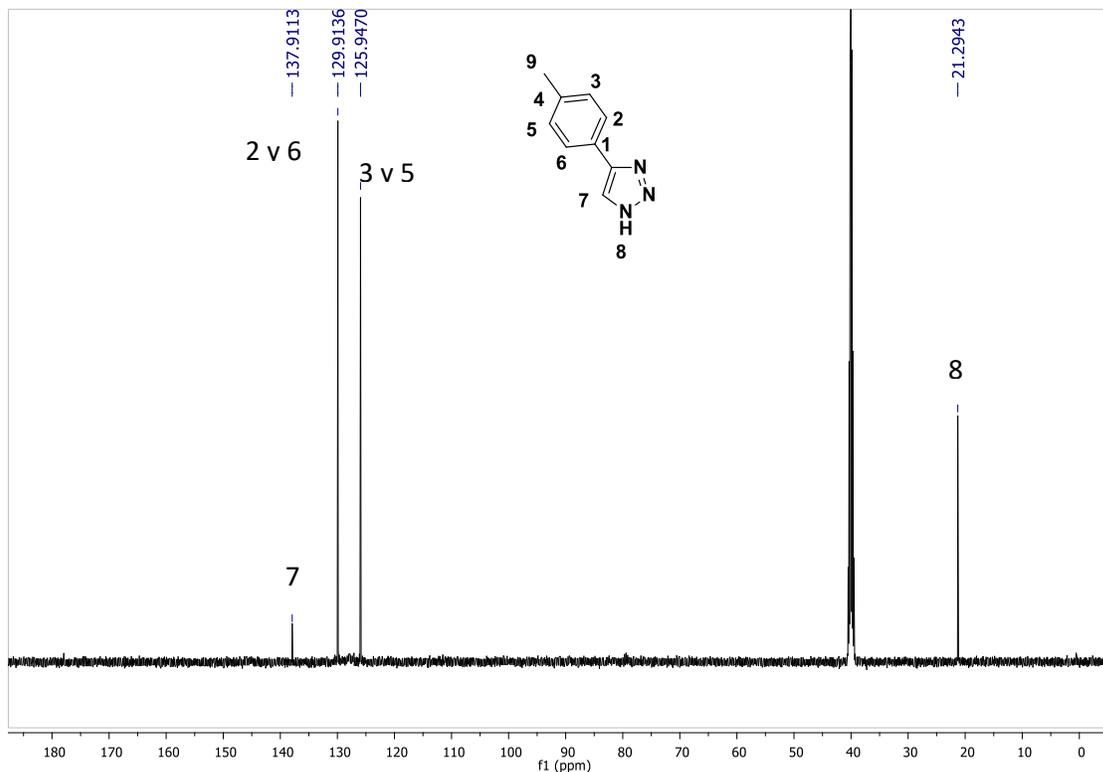
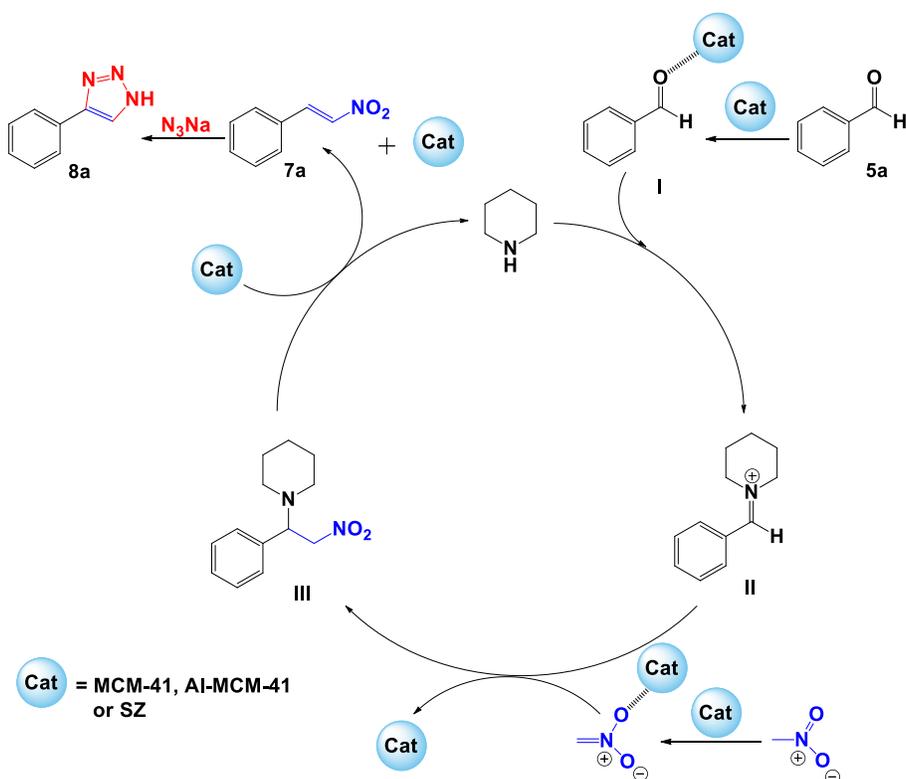


Figura 3.15. Espectro RMN ^{13}C del compuesto **8a**.

3.2.1.6. Mecanismo de reacción

Un posible mecanismo de reacción se muestra en el esquema 3.7. el primer paso comienza con la interacción del material con el aldehído, para obtener el intermediario **I**, este intermediario reacciona con la piperidina para obtener el intermediario **II**. La siguiente etapa es la condensación de **II** con el nitrometano activado también con el material, se elimina la piperidina para obtener el β -nitroestireno **7a**. Finalmente, el triazol **8a** se obtiene por una cicloadición 1,3-dipolar.



Esquema 3.7. Propuesta del mecanismo de reacción.

3.2.2. Síntesis de 1,2,3-triazoles usando HDL y OM de Mg/Fe

Se realizó un estudio comparativo del uso del HDL Mg/Fe y del óxido mixto Mg/Fe, en la reacción multicomponente para obtener los fenil-bencil 1,2,3-triazoles, a partir de los alquinos **1**, **10-15**, cloruro de bencilo **2** y azida de sodio **3**, en presencia y ausencia de ascorbato de sodio, usando una mezcla de H₂O-EtOH como disolvente (tabla 3.9.). Los mejores rendimientos de reacción para cada uno de los alquinos, se obtuvieron cuando el proceso catalítico se realiza con el óxido mixto en presencia de ascorbato de sodio. Si el catalizador heterogéneo no se calcina, es decir se utiliza HDL, el rendimiento decrece considerablemente esto se observa en todos los casos. La presencia de ascorbato de sodio fue determinante para obtener buenos rendimientos. Todo lo anterior, concuerda con lo descrito en la literatura para la misma reacción orgánica usando sistemas catalíticos similares (HDL Cu/Al). Sin embargo, el principal aporte al respecto es el uso de un HDL y OM que contiene Fe(II), el cual no se había utilizado como catalizador de una reacción de cicloadición de un alquino terminal y un azido-derivado.

Tabla 3.9. Síntesis de 1,2,3-triazoles en presencia de HDL y OM de Mg-Fe.

Ensayo	Alquino	Triazol	Rendimiento (%) ^b	
			HDL	OM
1			48 ^c	65 ^c
			15 ^d	30 ^d
2			40 ^c	55 ^c
			10 ^d	35 ^d
3			40 ^c	55 ^c
			10 ^d	30 ^d
4			45 ^c	60 ^c
			10 ^d	30 ^d
5			30 ^c	50 ^c
			10 ^d	25 ^d
6			25 ^c	25 ^c
			5 ^d	10 ^d
7			25 ^c	55 ^c
			10 ^d	30 ^d

^aCondiciones: alquino (1 mmol), cloruro de bencilo **2** (1.2 mmol), NaN₃ **3** (1.2mmol), catalizador (10 mg) y EtOH-H₂O (2 mL, 3:1). ^bRendimiento después de purificación por columna cromatográfica. ^cEn presencia de ascorbato de sodio (10 mg). ^dEn ausencia de ascorbato de sodio.

Una vez sintetizados los triazoles, se evaluaron como inhibidores de la corrosión, considerando que estructuralmente representan una familia de triazoles diferente a las descritas en la literatura. En este caso los sustituyentes electrodonadores están presentes en el anillo aromático que proviene del alquino, contrario a los modelos que se venían estudiando en nuestro grupo de investigación,²⁰² donde los sustituyentes se encontraban en el anillo aromático del anillo bencílico.

3.2.2.1. Caracterización de los 1,2,3-triazoles

Los 1,2,3-triazoles se caracterizaron con resonancia magnética de ^1H y ^{13}C . El espectro de RMN de ^1H se observa en la figura 3.16. para el compuesto **18**, los desplazamientos representativos de estos triazoles se describen a continuación, en $\delta = 3.84$ ppm se observa un singulete que corresponde al CH_3 del grupo metoxi, en $\delta = 5.57$ ppm se observa otro singulete correspondiente al CH_2 del bencilo en la posición 1 del anillo del triazol, $\delta = 6.95, 7.31-7.42, 7.74$ ppm corresponden a los CH de los anillos aromáticos, y en $\delta = 7.60$ ppm para el CH del anillo del triazol.

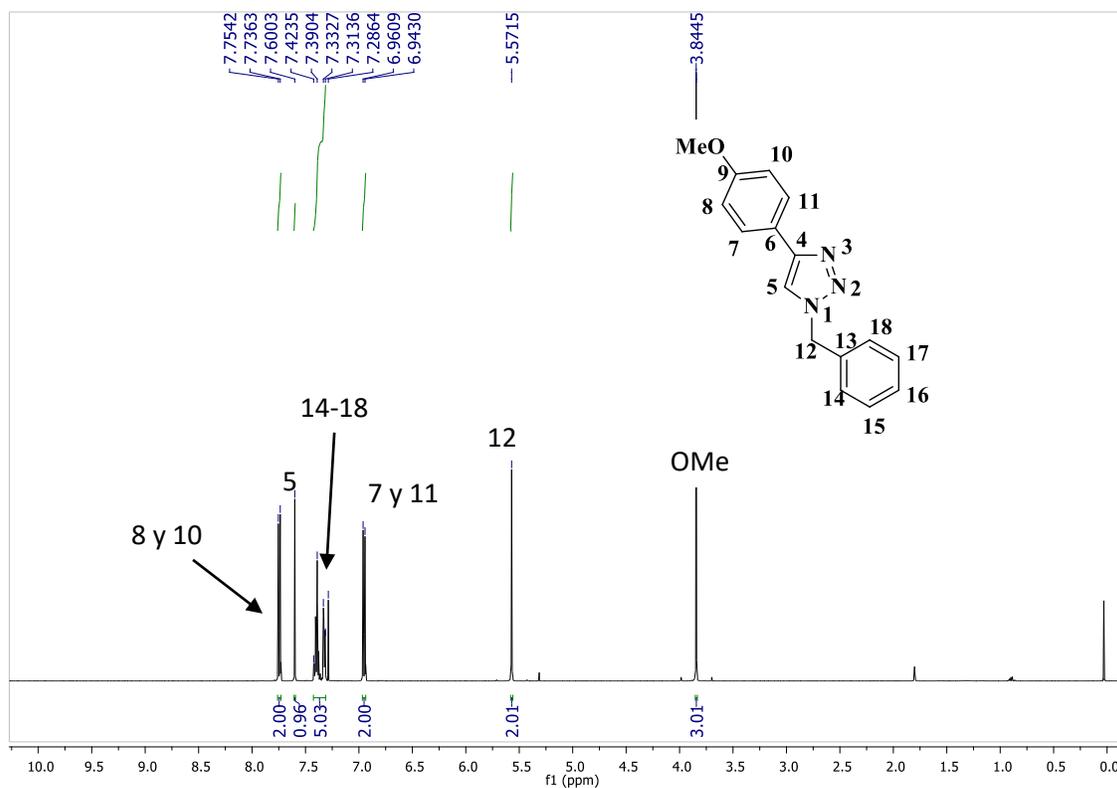


Figura 3.16. Espectro RMN ^1H compuesto **18**

En la figura 3.17. se observa el espectro de RMN de ^{13}C , para el compuesto **18**, donde se observan señales en $\delta = 54.2$ ppm para el CH_2 , en $\delta = 55.3$ ppm asignada a el CH_3 del grupo metoxi, $\delta = 114.2$ ppm para el CH del anillo de triazol, $\delta = 118.7, 123.3, 127.0, 128.0, 128.7, 129.1, 134.8$ y 159.6 ppm asignadas a los carbonos CH de los anillos aromáticos y en $\delta = 148.1$ ppm asignada al C ipso del triazol (**RMN de 1, 16-21 en parte experimental y anexo 1**).

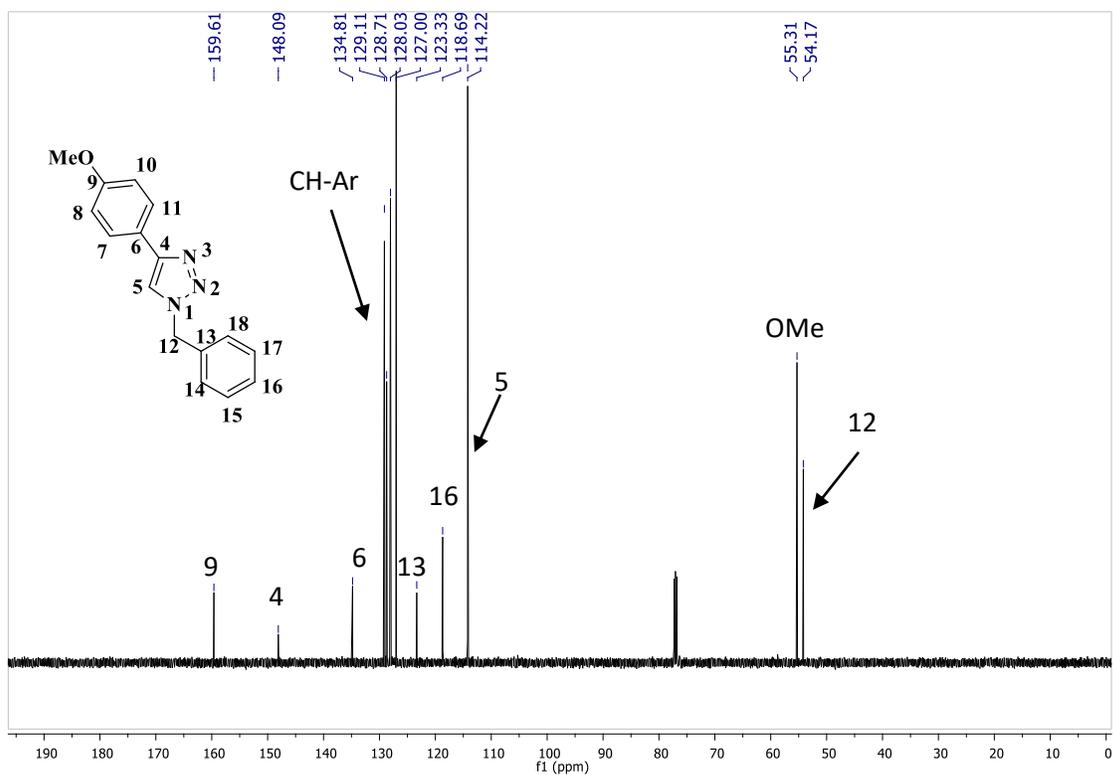
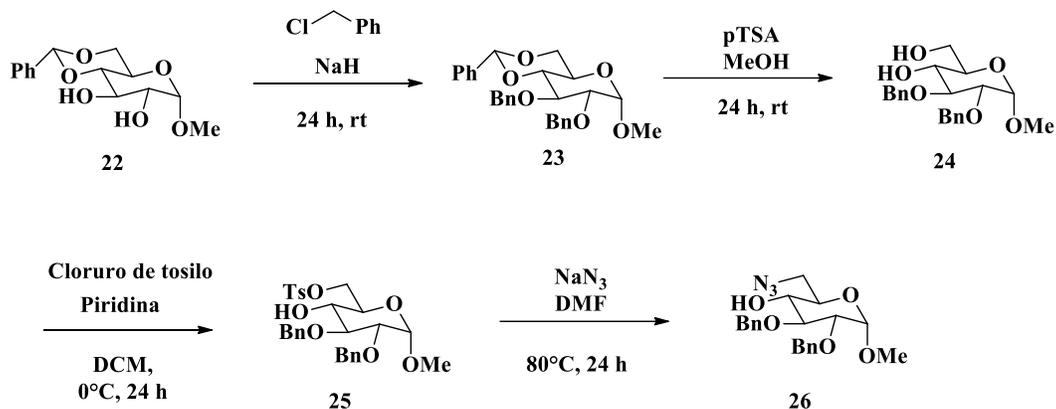


Figura 3.17. Espectro RMN ^{13}C del compuesto **18**.

3.2.3. Síntesis de la azida: (2R,3R,4S,5R,6S)-2-(azidometil)-4,5-bis(benciloxi)-6-metoxitetrahydro-2H-piran-3-ol

Se llevó a cabo la síntesis de (2R,3R,4S,5R,6S)-2-(azidometil)-4,5-bis(benciloxi)-6-metoxitetrahydro-2H-piran-3-ol azida **26**, usando como base glucosa, se comienza la síntesis con la protección de los OH libres de (2R,4aR,6S,7R,8R,8aS)-6-metoxi-2-fenilhexahidropirano[3,2-d][1,3]dioxina-7,8-diol **22** en presencia de una base fuerte (NaH) y cloruro de bencilo **2**, se obtuvo 80% de rendimiento de (2R,4aR,6S,7R,8S,8aR)-7,8-bis(benciloxi)-6-metoxi-2-fenilhexahidropirano[3,2-d][1,3]dioxina **23**. Para desproteger **23**

se usó ácido para toluensulfónico en metanol se obtuvo 74% de rendimiento de (2R,3R,4S,5R,6S)-4,5-bis(benciloxi)-2-(hidroximetil)-6-metoxitetrahydro-2H-piran-3-ol **24**. Se tosilo **24**, usando cloruro de tosilo y piridina en diclorometano, y se obtuvo 75% del compuesto ((2R,3R,4S,5R,6S)-4,5-bis(benciloxi)-3-hidroxi-6-metoxitetrahydro-2H-piran-2-yl)metil 4-metilbencenesulfonate **25**, finalmente se agregó un exceso de azida a **25** en DMF y se obtuvo 67% de rendimiento de la azida **26**.²⁰³



Esquema 3.8. Síntesis de (2R,3R,4S,5R,6S)-2-(azidometil)-4,5-bis(benciloxi)-6-metoxitetrahydro-2H-piran-3-ol

3.2.3.1. Caracterización de la azida: (2R,3R,4S,5R,6S)-2-(azidometil)-4,5-bis(benciloxi)-6-metoxitetrahydro-2H-piran-3-ol

La azida **26** se caracterizó con resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C . En la figura 3.18. se muestra el espectro de RMN ^1H de la azida. El multiplete de $\delta = 7.28-7.38$ ppm corresponde a los CH de los dos anillos aromáticos, en $\delta = 5.02$ y 4.75 ppm se observan dobletes que pertenecen al CH_2 en la posición del carbono 3 del anillo del carbohidrato, $\delta = 4.66$ ppm se observa un doble de dobles que pertenece a los H del CH_2 de la posición 2 del anillo de carbohidrato, en $\delta = 4.64$ ppm se observa un doblete que corresponde al CH del carbono anomérico, en $\delta = 3.70-3.76$ ppm se observa un multiplete que corresponden a los CH del anillo de carbohidrato, en $\delta = 3.51$ ppm, se observa un doble de dobles correspondiente al CH del carbono 4, se observa otro doble de dobles en $\delta = 3.48$ ppm para el CH del carbono 5, se observa un multiplete en $\delta = 3.37-3.43$ ppm para el CH_2 del carbono 5 y para el O-metilo del carbono anomérico, finalmente en 2.19 se observa una señal ancha que corresponde al OH.

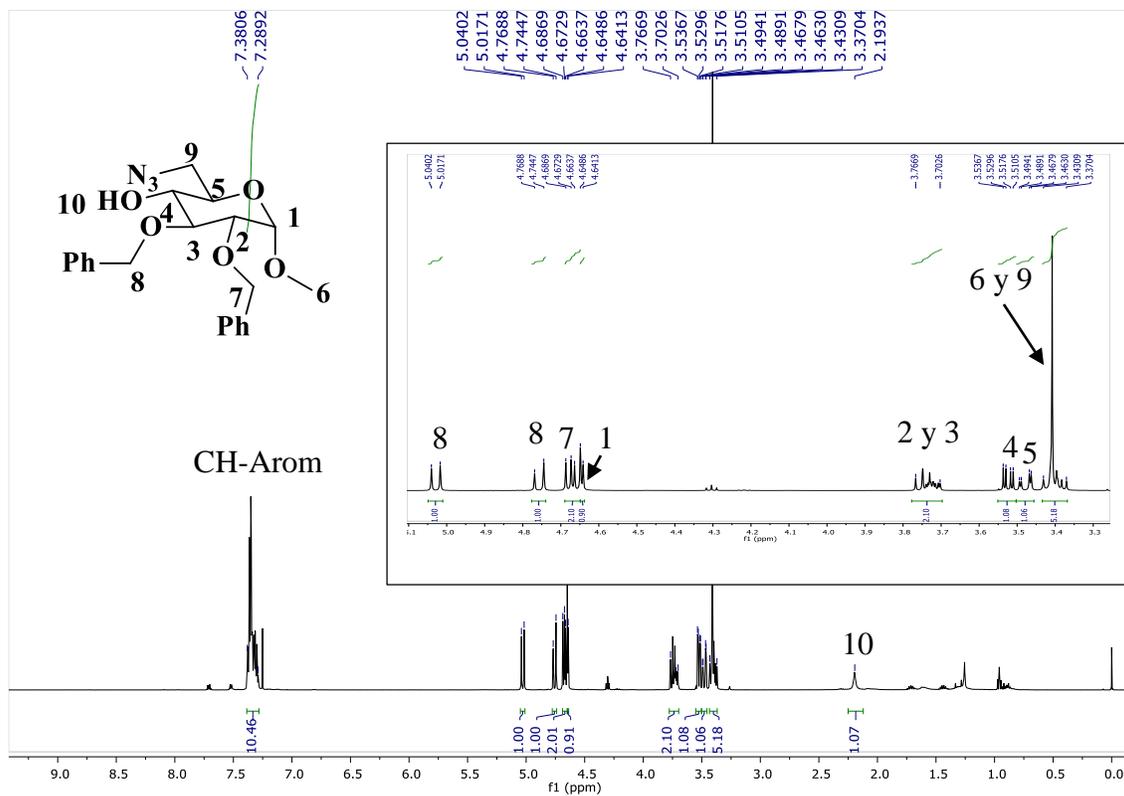


Figura 3.18. Espectro RMN ^1H compuesto 26.

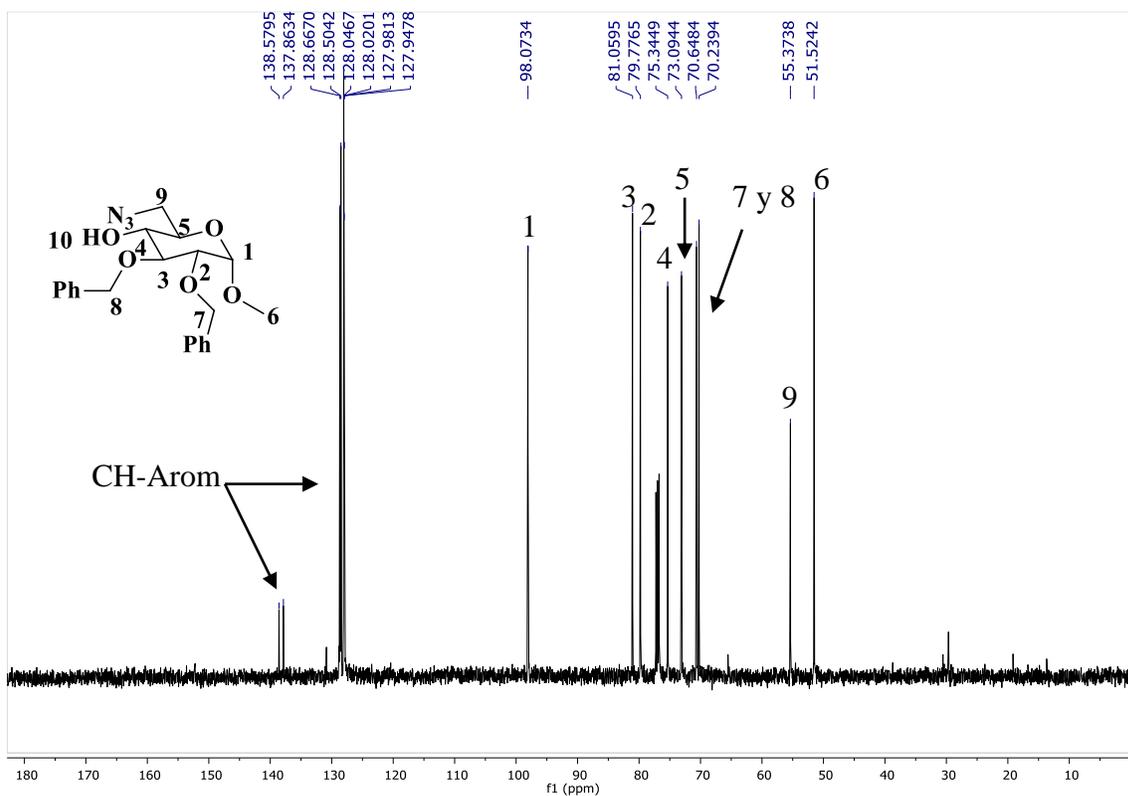
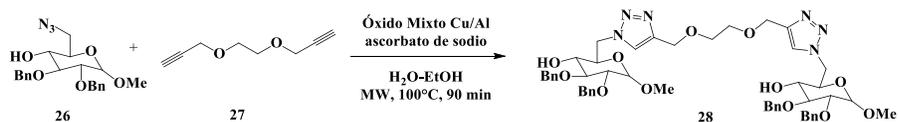


Figura 3.19. Espectro RMN ^{13}C del compuesto 26.

En la figura 3.19. se muestra el espectro de RMN de ^{13}C , para el compuesto **26**, donde se observan señales en $\delta = 137.9\text{-}139.654.2$ ppm para el CH del anillo aromáticos, en $\delta = 98.07$ ppm asignada al CH del carbono anomérico, $\delta = 73.09\text{-}81.1$ ppm para el CH del anillo del carbohidrato, en $\delta = 55.37, 70.2$ y 70.6 ppm asignadas a los carbonos CH_2 y en $\delta = 51.5$ ppm asignada al CH_3 (**RMN de 22 a 26 en parte experimental y anexo 1**).

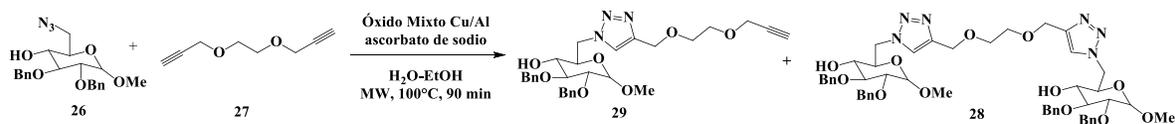
3.2.4. Síntesis de triazoles-carbohidratos

En esta parte del trabajo se llevó a cabo la síntesis de 1,2,3-triazoles a partir de azidas derivadas de carbohidratos y un di-alquino derivado de etilenglicol. Primero se sintetizó el compuesto **28**, a partir de dos equivalentes de (2R,3R,4S,5R,6S)-2-(azidometil)-4,5-bis(benciloxi)-6-metoxitetrahydro-2H-piran-3-ol **26** (descrita en el capítulo 4), un equivalente de di-alquino de etilenglicol **27**, 10 mg de óxido mixto Cu-Al, 10 mg de ascorbato de sodio en etanol-agua, se calentó asistido por microondas, durante 90 minutos a 100°C , se obtuvo 95% de rendimiento del di-triazol (esquema 3.9.).



Esquema 3.9. Síntesis de di-triazol de bencil-glucosa

Por otra parte, se realizó la síntesis del mono-triazol, se usó un equivalente del azida **26** y dos equivalentes del dialquino **27**, con las mismas condiciones, se obtuvo una mezcla del di-triazol **28** y mono-triazol **29**, 9% y 65% de rendimiento respectivamente (esquema 3.10.).



Esquema 3.10. Síntesis de mono-triazol de bencil-glucosa

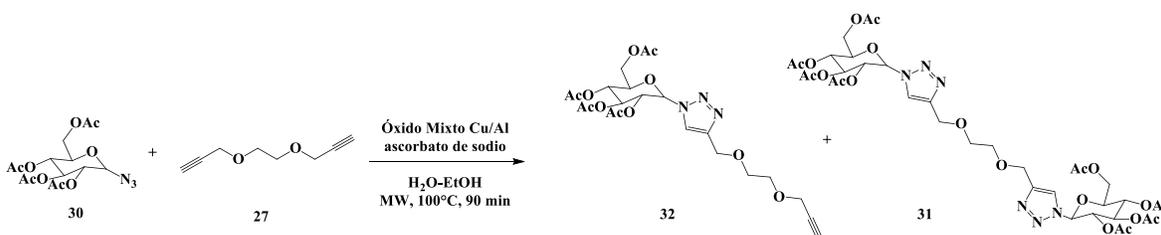
La síntesis de los compuestos **31** y **32** se llevó a cabo usando las mismas condiciones, es decir, 10 mg de óxido mixto Cu/Al, 10 mg de ascorbato de sodio, en microondas a 100°C , durante 90 minutos. Para la síntesis de **31** se usó dos equivalentes de (2R,3R,4S,5R)-2-

(acetoxymethyl)-6-azidotetrahydro-2H-pyran-3,4,5-triyl triacetate **30** y un equivalente del di-alquino de etilenglicol **27**, se obtuvo 76% de rendimiento (esquema 4.5.).



Esquema 4.5. Síntesis de di-triazol de acetil-glucosa

Para la síntesis de **32** se usó un equivalente del azida **30** y dos equivalentes del di-alquino **27**, se obtuvo una mezcla de los triazoles mono **32** y di **31** 45% de rendimiento en ambos casos (esquema 4.6).



Esquema 4.6. Síntesis de mono-triazol de acetil-glucosa

3.2.4.1. Caracterización de triazoles-carbohidratos

Los 1,2,3-triazoles **28**, **29**, **31** y **32** se caracterizaron con resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C . En la figura 3.19. se muestran los espectros de RMN ^1H de los 1,2,3-triazol **31** y **32**. En ambos espectros se observa un singulete en $\delta = 7.90$ ppm que corresponde a los CH de los triazoles, en $\delta = 5.92$ ppm se observa un doblete que correspondiente al CH del carbono anomérico con $J = 9.15$ Hz, para el triazol **31** se observa un singulete en $\delta = 3.70$ ppm para 4 H de la cadena entre los oxígenos, mientras que para **32** se observa un multiplete que corresponde a los mismos 4 H en $\delta = 3.70$ - 3.72 ppm, en ambos espectros se observan cuatro señales simples que corresponden a los CH_3 de los acetatos en el intervalo de $\delta = 1.80$ a 2.10 ppm, para **32** se observa un triplete en $\delta = 2.45$ ppm corresponde al CH de la triple ligadura, mientras que en el espectro de **31** no se observa dicha señal.

En la figura 3.20. se observa los espectros de ^{13}C de los triazoles **31** y **32**. En la imagen se indican las señales representativas de estos compuestos (RMN de **28** y **29** en parte experimental y anexo 1).

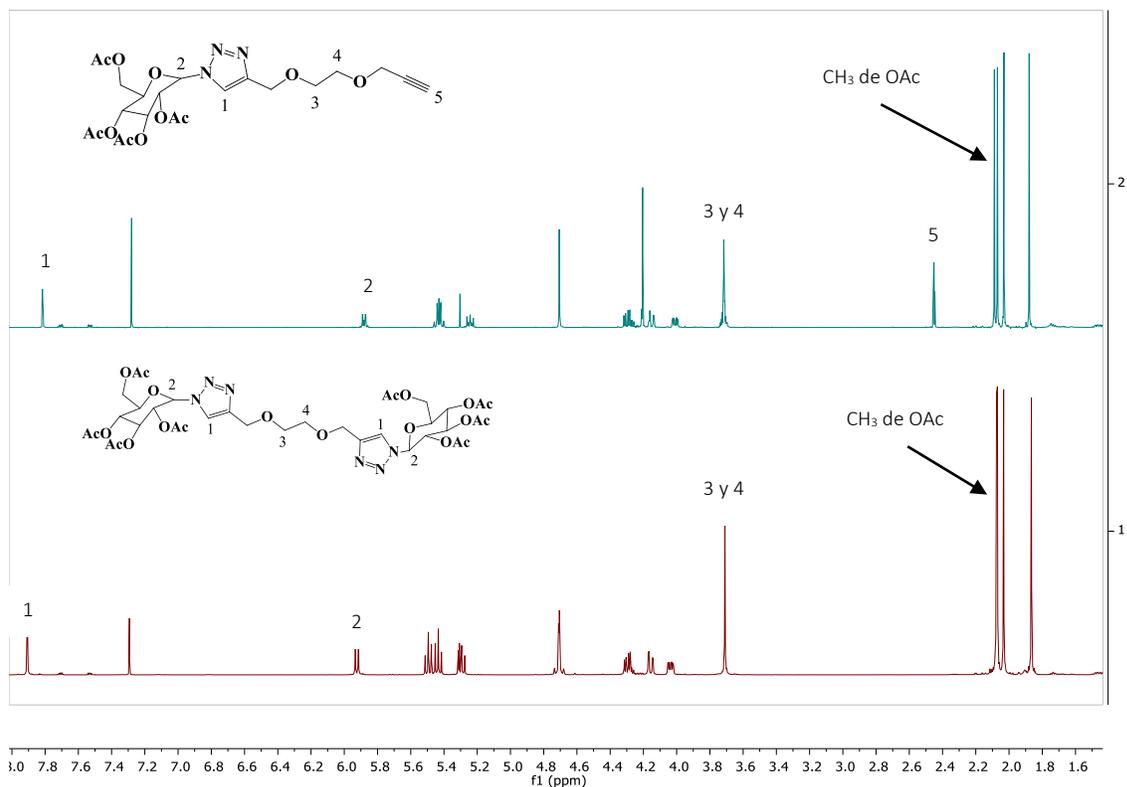


Figura 3.19. Espectros de RMN de ^1H de los compuestos **31** y **32**.

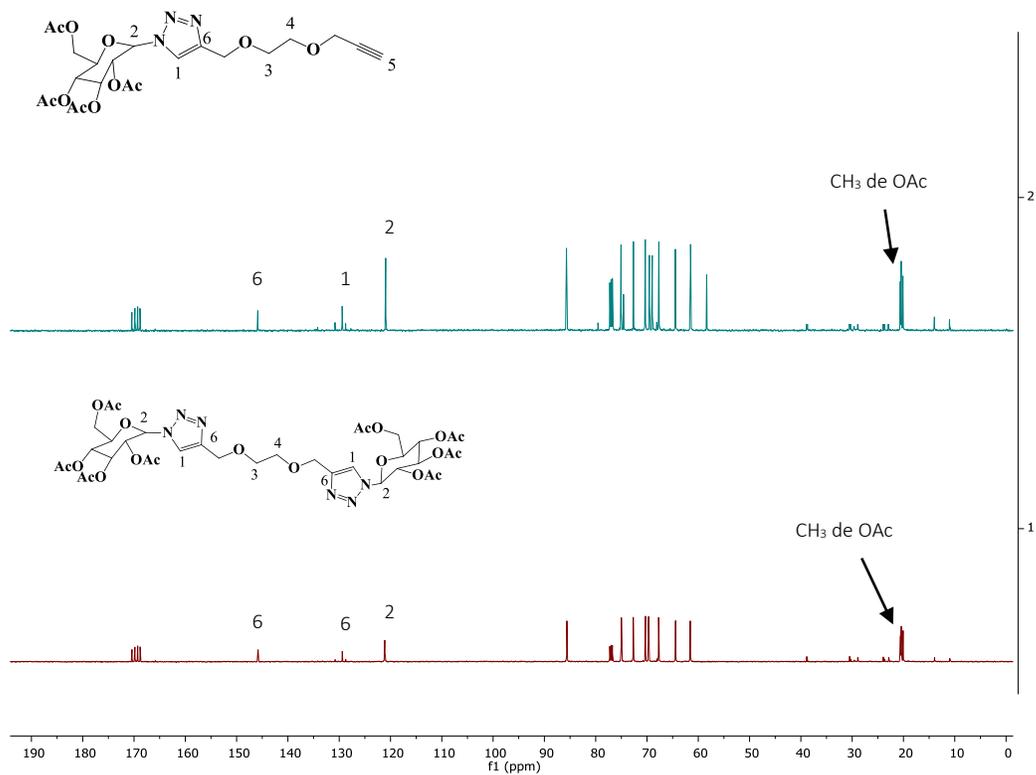
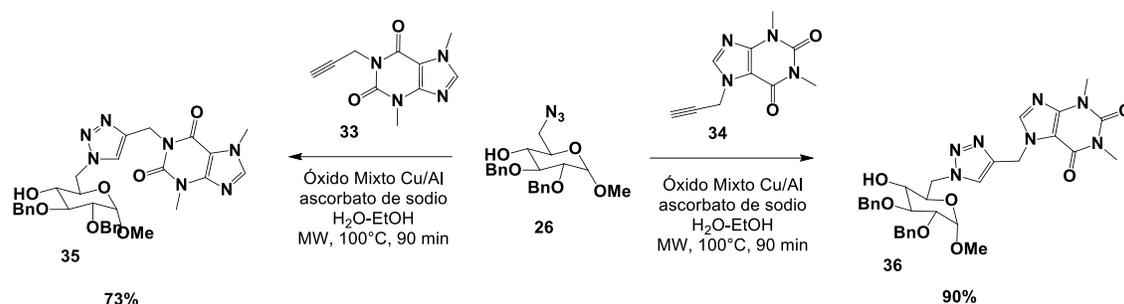


Figura 3.20. Espectros de RMN de ^{13}C de los compuestos **31** y **32**.

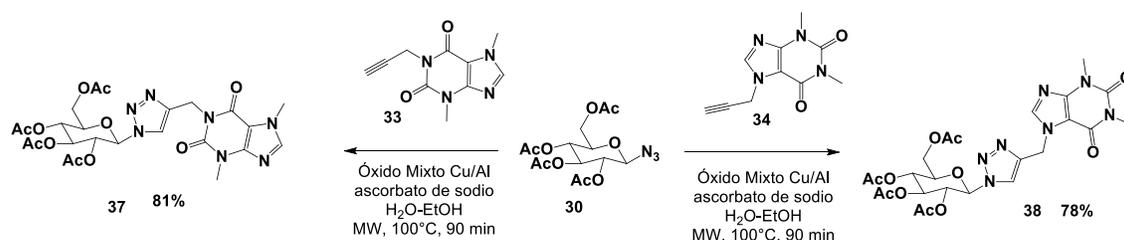
3.2.5. Síntesis de xantinas-triazoles-carbohidratos

Se llevó a cabo la síntesis de los xantinas-triazoles-carbohidratos **35** y **36** a partir de la azida **26** usando los alquinos derivados de las xantinas, teobromina **33** y teofilina **34**, se utilizó 10 mg del óxido mixto Cu/Al como catalizador y como agente reductor 10 mg de ascorbato de sodio, en una mezcla agua-etanol, a 100°C, durante 90 minutos, se obtuvo 73% de **35** y 90% de **36** (esquema 3.11.).



Esquema 3.11. Síntesis de 1,2,3-triazoles a partir de bencil-glucosa y xantinas.

También se sintetizaron los triazoles **37** y **38** usando el (2R,3R,4S,5R,6R)-2-(acetoximetil)-6-azidotetrahidro-2H-piran-3,4,5-triyl triacetato **30**, y los alquinos derivados de las xantinas **33** y **34** utilizando las mismas condiciones, se obtuvo 81% de **37** y 78 % de **38** (esquema 3.12.).



Esquema 3.12. Síntesis de triazoles a partir de acetil-glucosa y xantinas

3.2.5.1. Caracterización de xantinas-triazoles-carbohidratos

Los 1,2,3-triazoles **35**, **36**, **37** y **38** se caracterizaron con resonancia magnética nuclear de ¹H y ¹³C. En la figura 3.21. se muestra el espectro de RMN ¹H del 1,2,3-triazol **38**. Se observa un singlete en $\delta = 8.05$ ppm correspondiente al CH del anillo aromático de la teofilina, en $\delta = 7.77$ ppm corresponde a los CH del anillo de triazol, el doblete en $\delta = 5.85$ ppm corresponde al carbono anomérico, el doblete en $\delta = 5.61$ ppm corresponde al CH₂ del

triazol-teofilina, las señales en $\delta = 5.22-5.26$, 5.24 y 3.98-4.02 ppm son del anillo del carbohidrato, se observan dos dobles de doble en $\delta = 4.29$ y 4.18 ppm que pertenecen al CH₂ del carbohidrato, los singuletes en $\delta = 3.75$, 3.43 ppm corresponden a los CH₃ de la teofilina y en $\delta = 2.08$, 2.06, 2.02 y 1.79 ppm se observan 4 singuletes que pertenecen a los metilos de los acetato del carbohidrato.

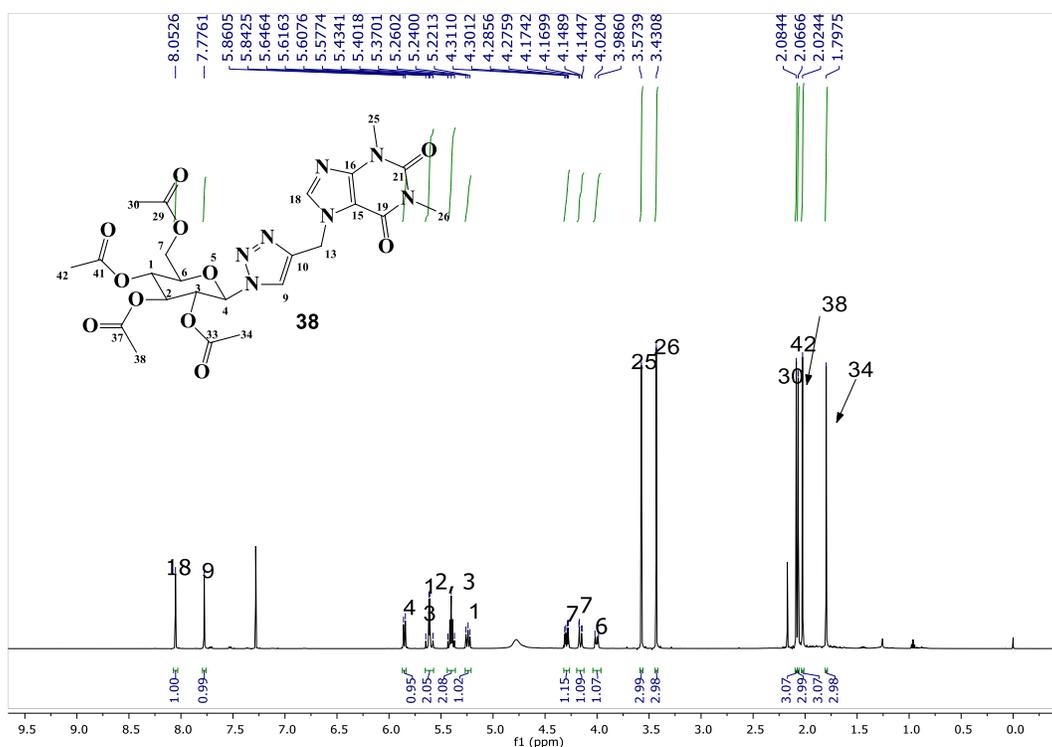


Figura 3.21. Espectro RMN ¹H compuesto **38**.

En la figura 3.22. se muestra el espectro de RMN de ¹³C, para el compuesto **38**, donde se observan señales en $\delta = 170.4$, 169.8, 169.3 y 168.7 ppm para el C de los acetatos, en $\delta = 155.4$, 151.6, 148.9 142.8 y 106.5 ppm asignadas a los carbonos de la teofilina, en $\delta = 141.2$ y 122.3 ppm corresponde a los carbonos del anillo de triazol, en $\delta = 85.8$ ppm corresponde al carbono anomérico, $\delta = 75.2$ a 67.6 ppm para el CH del anillo del carbohidrato, en $\delta = 61.7$ ppm asignada al carbono CH₂ del carbohidrato, en $\delta = 41.3$ ppm corresponde al CH₂, del triazol-teofilina $\delta = 29.7$ y 27.9 ppm asignadas a los CH₃ de la teofilina y en $\delta = 20.6$, 20.45, 20.4, 19.9 asignadas para los metilos de los acetatos. (RMN de **35**, **36** y **37** en parte experimental y anexo 1).

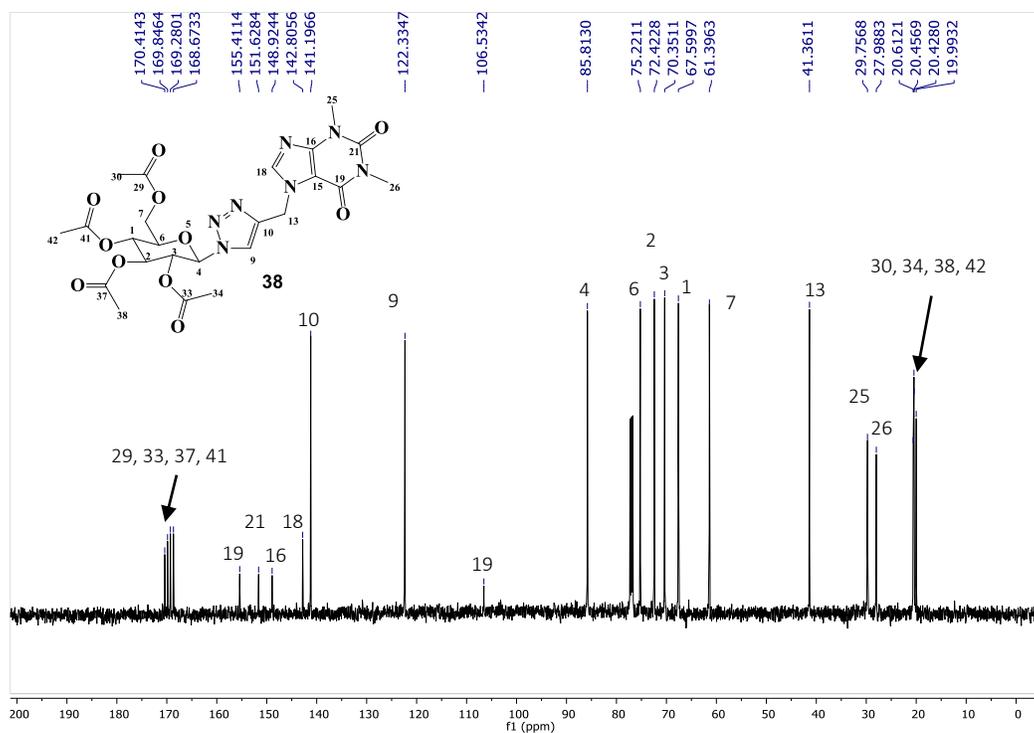
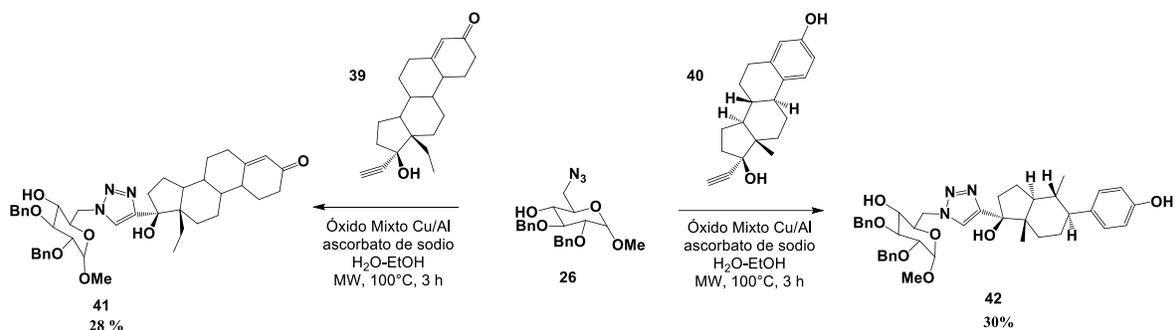


Figura 3.22. Espectro RMN ^{13}C del compuesto **38**.

3.2.6. Síntesis de esteroides-triazoles-carbohidratos

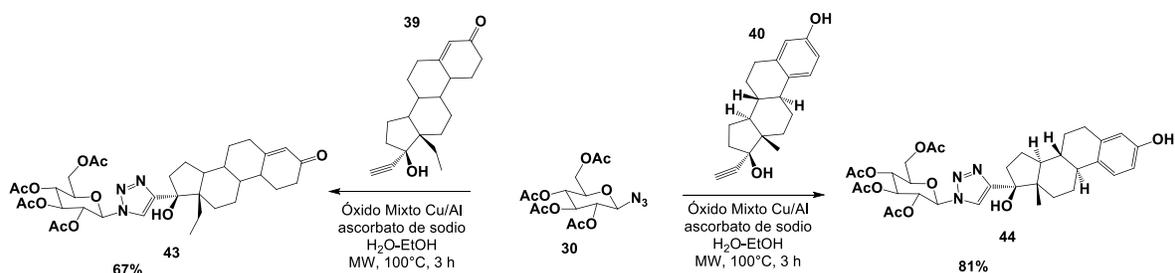
En esta parte del trabajo, el objetivo es conectar moléculas de carbohidratos y esteroides a través de un 1,2,3-triazol, se realizó la síntesis de 1,2,3-triazoles a partir de azidas de carbohidratos y esteroides (levonorgestrel y etinilestradiol), mediante la reacción de cicloadición alquino-azida catalizada por el óxido mixto Cu/Al.

Se llevó a cabo la síntesis de los compuestos **41** y **42** a partir de un equivalente de la azida **26**, levonorgestrel **39** y etinilestradiol **40** según el caso, 10 mg del óxido mixto de Cu-Al como catalizador, 10 mg de ascorbato de sodio como agente reductor y etanol-agua como disolvente, a 100°C , durante cuatro horas, se obtuvo 28 % y 30 % de rendimiento de **41** y **42** respectivamente (esquema 3.13.).



Esquema 3.13. Síntesis de 1,2,3-triazoles de bencil-glucosa y esteroides

También se llevó a cabo la síntesis de los compuestos **43** y **44**, utilizando la azida **30**, con las mismas condiciones, se obtuvo 67% y 81 % de rendimiento respectivamente (esquema 3.14.). Cabe mencionar que la diferencia de rendimientos se puede deber a la baja solubilidad de los esteroides en el medio



Esquema 3.14. Síntesis de 1,2,3-triazoles de acetil-glucosa y esteroides

3.2.6.1. Caracterización de esteroide-triazoles-carbohidratos

De igual forma los 1,2,3-triazoles **41**, **42**, **43** y **44**, se caracterizaron con resonancia magnética nuclear de ¹H y ¹³C. En la figura 3.23. se muestra el espectro de RMN ¹H de 1,2,3-triazol **42**. Las señales más representativas para este triazol se describen a continuación, en $\delta = 8.97$ ppm corresponde al OH del anillo A del esteroide, en $\delta = 7.76$ ppm se observa un singlete correspondiente al CH del anillo de triazol, en $\delta = 7.26$ - 7.37 ppm se observa un multiplete que corresponde a los CH de los anillos aromáticos, en $\delta = 6.94$ y 6.48 ppm se observan dos dobletes que pertenecen al CH del anillo aromático del esteroide, y un singlete en $\delta = 6.42$ ppm que también corresponde a un CH del anillo aromático del esteroide, las demás señales se especifican en la imagen

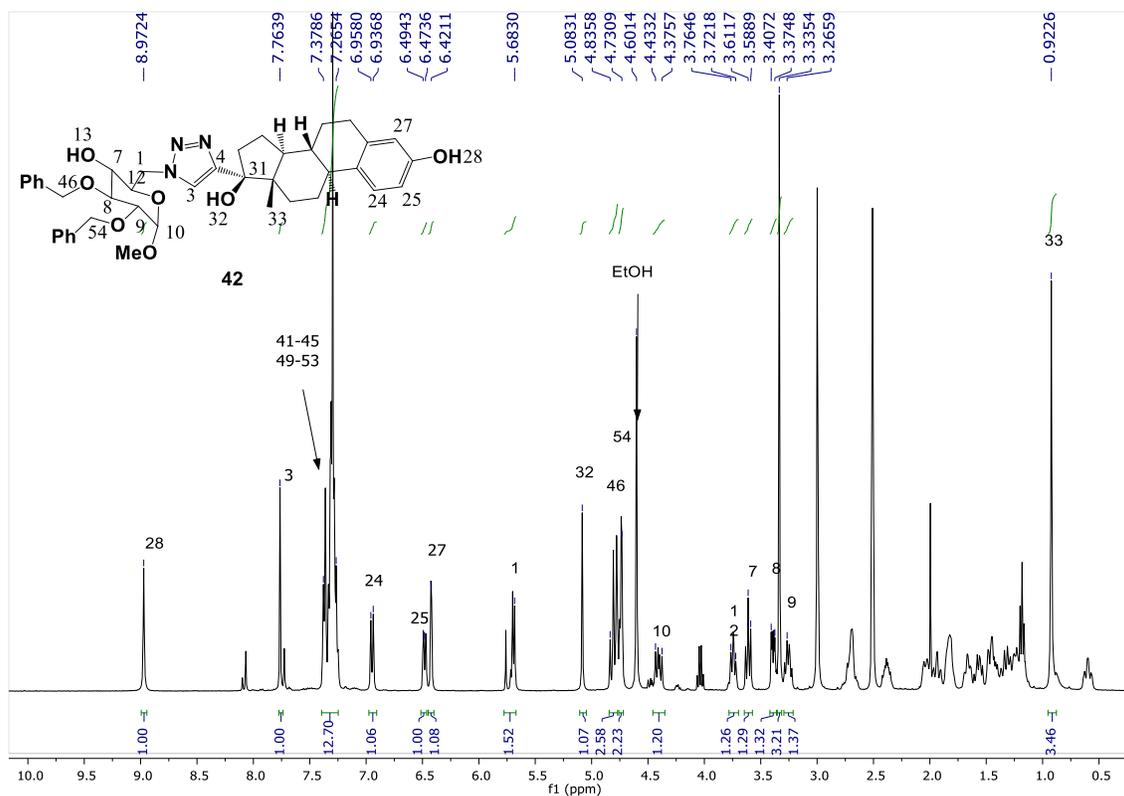


Figura 3.23. Espectro RMN ^1H compuesto 42.

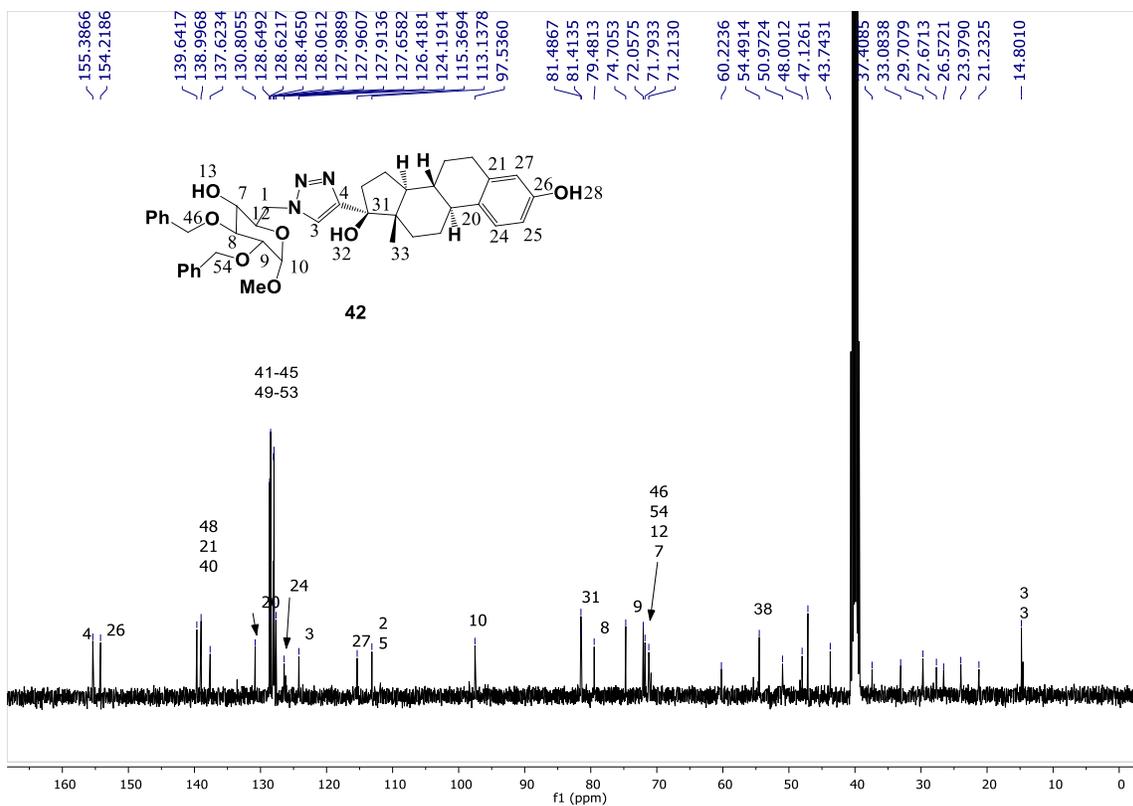


Figura 3.24. Espectro RMN ^{13}C del compuesto 42.

En la figura 3.24. se muestra el espectro de RMN de ^{13}C , para el compuesto **42**, donde se observan las señales características de este compuesto en $\delta = 124.2$ ppm para el CH del anillo de triazol, en $\delta = 97.6$ ppm asignada al CH del carbono anomérico, en $\delta = 154.2, 138.9, 126.4, 113.1$ ppm para los CH del anillo aromático del esteroide, las demás señales se especifican en la imagen (**RMN de 41, 43 y 44 en parte experimental y anexo 1**).

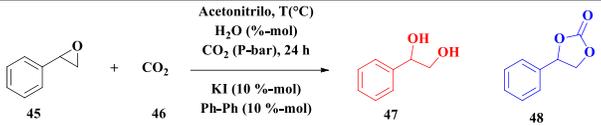
3.2.7. Síntesis de carbonatos cíclicos

Esta parte del trabajo se enfocó en la reacción de CO_2 con epóxidos para obtener el correspondiente carbonato cíclico. Se analizó el efecto que puede causar sobre la reacción, el uso de una sal halogenada yoduro de tetrabutilamonio (TBAI) y yoduro de potasio (KI) como catalizador, del disolvente acetonitrilo y etanol y el uso de hidróxidos dobles laminares como co-catalizador.

Se llevó a cabo la reacción de cicloadición de óxido de estireno y CO_2 usando yoduro de potasio como catalizador y acetonitrilo como disolvente, en diferentes condiciones. Como primeros experimentos se realizó la reacción a 1.6 bares de presión, a temperatura ambiente y a 50°C , durante 24 horas (tabla 3.10., ensayo 1 y 2), se observó 2% y 4 % de conversión a carbonato cíclico, la conversión de la materia prima al compuesto de interés es muy lenta con estas condiciones. Un experimento alternativo fue usar agua, ya que, estudios previos han demostrado que la presencia de agua en combinación con una sal del tipo yoduro de potasio, puede activar de forma más eficiente al epóxido. El epóxido puede ser activado en diferentes partes: la primera con la coordinación del átomo de hidrogeno de la molécula de agua con el átomo de oxígeno del epóxido para forma un puente de hidrogeno resultado de la polarización del enlace C-O, al mismo tiempo, el anión halógeno realiza un ataque nucleofílico a la parte menos impedida estéricamente del epóxido es decir al átomo β -carbono,²⁰⁴ por lo que se observó la influencia del agua en la reacción, se llevó a cabo la reacción usando las misma condiciones de los primeros experimentos, a temperatura ambiente y 1.6 bares de presión y 100 %-mol del agua (tabla 3.10., ensayo 3) se obtuvo 5 % de conversión a diol y solo 1% a carbonato. Se incrementó la temperatura a 50°C , sin embargo, se obtuvo 24 % de conversión a diol y 42 % a carbonato (tabla 3.10., ensayo 4), estos resultados muestran casi la totalidad de conversión de la metería prima a el diol o el carbonato, sin embargo, el objetivo de este trabajo fue obtener carbonatos cíclicos por lo que se llevó a estudiar otros parámetros. Se

llevó a cabo la reacción con menos agua se agregó solo el 10%-mol, a 50°C, y 1.6 bares se observó que la reacción procedió más lento, solo se obtuvo de conversión del carbonato 9% y 2 % de diol (tabla 3.10., ensayo 5).

Tabla 3.10. Influencia del agua en la síntesis de carbonatos cíclicos.

				
Ensayo	H ₂ O (%-mol)	Temperatura (°C)	Conversión ^b	
			Diol	Carbonato
1	-	25	0	2
2	-	50	0	4
3	100%	25	5	1
4	100%	50	24	42
5	10%	50	2	9

^a Condiciones: óxido de estireno (1 mmol), yoduro de potasio (0.1 mmol), bifenil (0.1 mmol), agua (0.1-1 mmol) y acetonitrilo (2 ml). ^b Conversiones relativas a la materia prima (epóxido) calculado por GC relativa a un estándar interno (bifenil). (Curva de calibración para el óxido de estireno usada para calcular la concentración del carbonato cíclico).

Para continuar con el estudio se utilizó etanol en lugar de agua para observar el efecto que podría tener en la reacción, se usó etanol con diferentes concentraciones (10%-mol o como disolvente), se llevó a cabo la reacción a 50°C, 1.68 bares de presión, se usó acetonitrilo como disolvente y 10%-mol etanol, se obtuvo 15% de conversión a carbonato en 24 horas (tabla 3.11., ensayo 1), se aumentó la temperatura a 70°C, con las mismas condiciones se obtuvo 16% de conversión a carbonato cíclico (tabla 3.11., ensayo 2). Cuando se incrementó la presión a 20 bares y a 70°C, usando acetonitrilo y 10%- mol de etanol solo se obtuvo 8% de conversión a carbonato, pero se observó una notable disminución en la concentración de óxido de estireno a un 70% (tabla 3.11., ensayo 3). Una variable importante fue usar el etanol como disolvente, se obtuvo 23 % de conversión a carbonato a 50°C, 1.68 bares (tabla 3.11., ensayo 4), se incrementó la temperatura a 70°C manteniendo la presión a 1.68 bares, y se obtuvo 66 % de conversión carbonato en 24 horas (tabla 3.11., ensayo 5), se disminuyó la presión a 1 bar se obtuvo 63 % de conversión a carbonato en 24 horas (tabla 3.11., ensayo 6). Se puede observar que la conversión a carbonato con una presión de 1.8 bares y muy similar a cuando se usó 1 bar de presión, por lo que se decidió utilizar esta presión en los siguientes experimentos.

Tabla 3.11. Influencia del etanol en la síntesis de carbonatos cíclicos^a

<chem>c1ccc(cc1)C2OC2</chem> + <chem>CO2</chem> Acetonitrilo, T(°C) EtOH (%-mol) CO ₂ (P-bar), 24 h KI (10%-mol) Ph-Ph (10%-mol)				
			<chem>c1ccc(cc1)C(O)CO</chem> 47	<chem>c1ccc(cc1)C2OC(=O)O2</chem> 48
Ensayo	Temperatura (°C)	Presión (bar)	Etanol (%-mol)	Conversión a carbonato(%) ^b
1	50	1.6	10%-mol	15
2	70	1.6	10%-mol	16
3	70	20	10%-mol	8
4	50	1.6	Disolvente	23
5	70	1.6	Disolvente	66
6	70	1	Disolvente	63

^a Condiciones: óxido de estireno (1 mmol), yoduro de potasio (0.1 mmol), bifenil (0.1 mmol), agua (0.1-1 mmol) y acetonitrilo (2 ml). ^b Conversiones relativas a la materia prima (epóxido) calculado por GC relativa a un estándar interno (bifenil). (Curva de calibración para el óxido de estireno usada para calcular la concentración del carbonato cíclico).

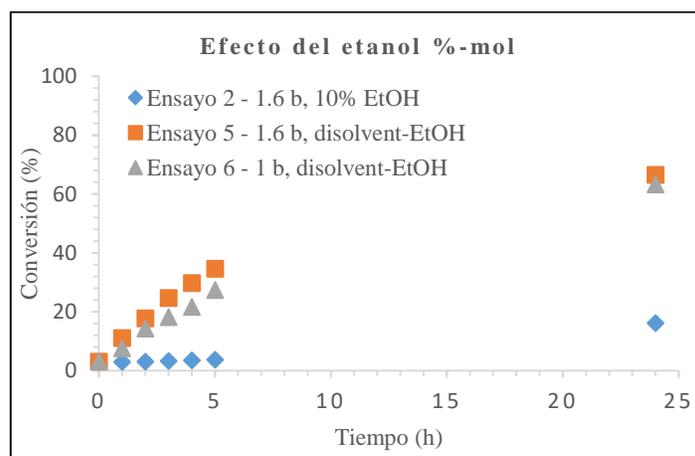


Figura 3.25. Cinética de la reacción a diferentes concentraciones de etanol.

La cinética de la reacción de muestra en la figura 3.25., a 70°C, 1 y 1.6 bares de presión, usando diferente concentración de etanol, cuando la reacción se lleva a cabo usando solo un 10% mol de etanol, el avance de la reacción es lento, al usar el etanol como disolvente, la reacción es considerablemente rápida, en cinco horas se observa 34% y 27% de conversión, a 1.6 y 1 bares de presión respectivamente.

Tabla 3.12. Efecto de la sal halogenada y el disolvente en la síntesis de carbonatos cíclicos.

Ensayo	Sal halogenada %- mol	Disolvente	Conversión	
			5 h	24 h
1	-	EtOH	0	1
2	-	MeCN	0	0
3	10% KI	EtOH	27	63
4	100% KI	EtOH	59	76
5	10% KI	MeCN	4	25
6	10% TBAI	EtOH	24	62
7	100% TBAI	EtOH	73	76
8	10% TBAI	MeCN	1	6

^aCondiciones: óxido de estireno (1 mmol), ioduro de potasio (0.1 mmol), bifenil (0.1 mmol) y etanol (0.1- como solvente). ^bConversión relativa a la materia prima (epóxido) calculado por CG relativa a bifenil (hestandar interno) (se usó la curva de calibración del óxido e estireno para el cálculo de la concentración de carbonato cíclico)

También se estudió la importancia de la sal halogenada y el disolvente en la reacción, cuando se llevó a cabo la reacción a 70°C, y 1 bar de presión en ausencia de sal halogenada, usando como disolventes acetonitrilo o etanol la reacción no procede (figura 3.26., tabla 3.12., ensayo 1 y 2). Cuando se agregó 10%-mol de KI o TBAI usando como disolventes acetonitrilo y etanol la reacción procede, sin embargo, al usar acetonitrilo y cualquiera de las dos sales los resultados son similares (figura 3.27., tabla 3.12., ensayo 5 y 8) y la eficiencia de la reacción es muy baja. Al usar etanol y 10% de KI o TBAI los efectos son significativos, al observar que en cinco horas la reacción procede a un 27% y 24% de conversión, después de 24 horas se obtuvo 63-62% de conversión (figura 3.27., tabla 3.12., ensayo 3 y 6), al aumentar la concentración de las sales halogenadas (100% - mol) en etanol, es significativa la rapidez de la reacción en ambos casos (KI y TBAI), en 5 horas se obtiene 59% y 73% de

conversión respectivamente, al pasar 24 horas, no se observó gran aumento en la conversión, obteniendo 76% de conversión en ambos casos (figura 3.26., tabla 3.12., ensayo 4 y 7).

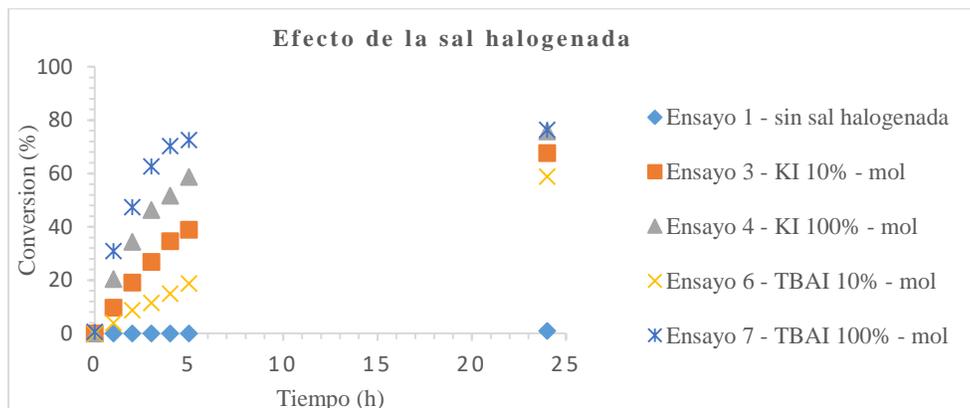


Figura 3.26. Efecto de la sal halogenada.

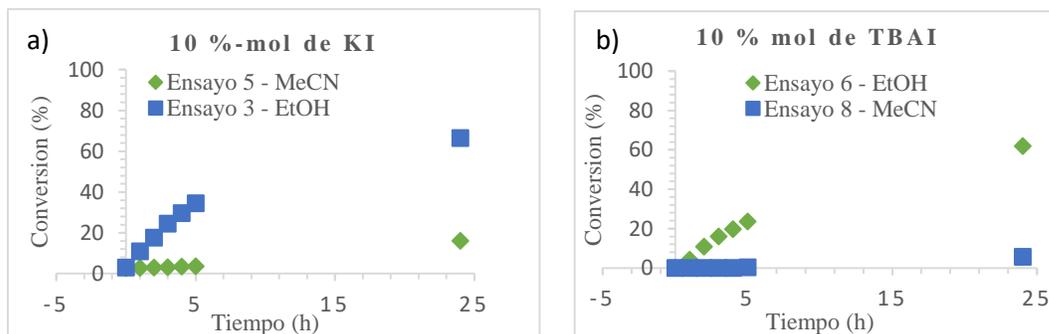


Figure 3.27. Efecto del disolvente a) ioduro de potasio como catalizador b) TBAI como catalizador.

Tomando en cuenta los resultados obtenidos, en esta parte del trabajo se llevó a cabo la reacción usando hidróxidos dobles laminares, el propósito del uso de estos materiales es observar su eficiencia en diferentes condiciones y si es necesario el uso o no de co-catalizadores del tipo sales halogenadas.

Se usó HDL – Mg/Cr como catalizador y como co-catalizador 10% mol de KI a 70°C y 1 bar de presión, sin embargo, la reacción no procede, se incrementó la temperatura a 100°C, pero se obtuvieron los mismos resultados, es decir la eficiencia de la reacción es muy baja, pero cuando se aumentó la presión a 1.6 bares la reacción procede a 53% de conversión a carbonato, la presión es un factor importante para el uso de materiales en esta reacción (figura 3.28.).

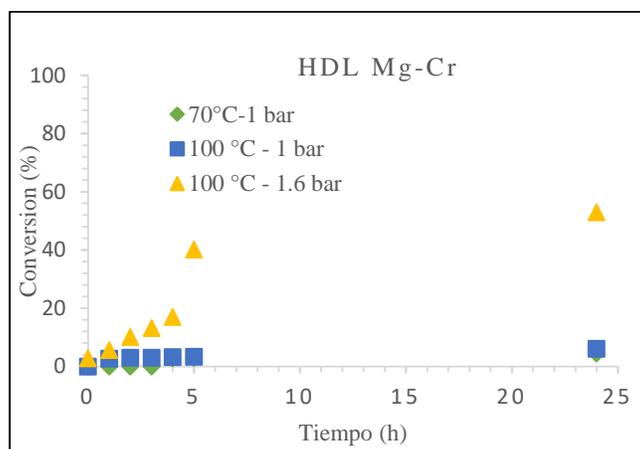


Figura 3.28. Síntesis de carbonatos cíclicos usando HDL Mg/Cr como catalizador.

Para observar la influencia de la composición de los hidróxidos dobles laminares se llevó a cabo la reacción a 100°C y 1.68 bares de presión, usando los HDL secos y calcinados (óxidos mixtos), los mejores resultados fue cuando se usó el HDL Mg/Cr calcinado (C-Mg/Cr) y seco (D-Mg/Cr), Ni/Al calcinado (C-Ni/Al) y seco (D-Ni/Al), y Ni/Cr calcinado (C-Ni/Cr), cuando se usó C-Ni/Al o C-Mg/Cr, se obtuvo 51% y 61% de conversión respectivamente, sin embargo, al usar Ni/Cr calcinada (C-Ni/Cr) se obtuvo 35% de conversión, y al usar Mg/Al calcinada o seca se obtuvo conversión muy baja tan solo del 5%, los resultados usando los demás HDL son similares obteniendo de un 61% para el mejor y un 3% para el peor (figura 3.29.). Se puede observar que los mejores resultados fueron, cuando se utilizaron los HDLs con cromo y níquel, se atribuyen los resultados a que estos metales pueden activar fácilmente el CO₂. Se llevó a cabo la reacción con las mismas condiciones utilizando sales de cromo y níquel, para comparar la eficiencia de los materiales con estas sales, se utilizó óxido crómico, nitrato crómico y nitrato de níquel al 10%-mol, se observó que al usar las sales de cromo se obtuvo en ambos casos un 30 % de conversión a carbonato y un 15 % al diol, al usar el nitrato de níquel se obtuvo 23 % de conversión a carbonato y se observa 66% del óxido de estireno. Por lo que, es evidente que al usar los materiales (HDL y OM), se obtienen mejores resultados.

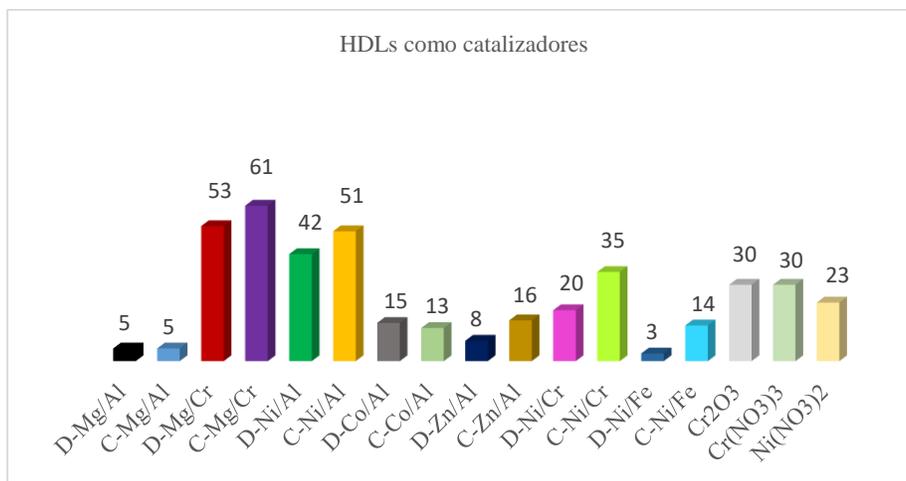
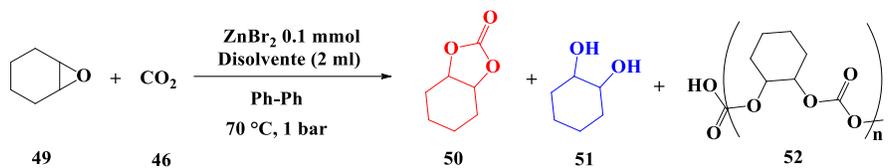


Figura 3.29. Síntesis de carbonatos cíclicos usando HDLs como catalizadores.

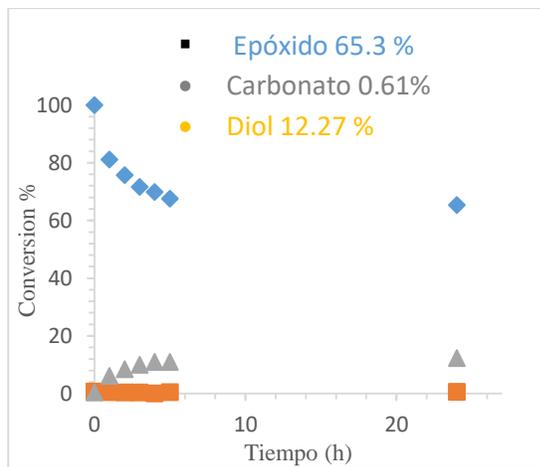
Por otra parte, tomando en cuenta los mejores resultados en la síntesis de carbonatos cíclicos, usando óxido de estireno, CO₂, sal halogenada como catalizador y etanol como disolvente a 70°C, y 1 bar de presión se llevó a cabo la reacción usando otro sustrato (óxido de ciclohexeno).

La síntesis del carbonato del ciclohexeno se llevó a cabo, usando las mejores condiciones, primero se usó 10%-mol de ioduro de potasio como catalizador, y etanol como disolvente, sin embargo, no se observó conversión a carbonato cíclico, se aumentó la cantidad de KI a 100%-mol, pero tampoco se observó el carbonato cíclico, al usar TBAI y TBABr solo se observó 1% y 3% de conversión a carbonato cíclico.

En previos estudios, muestran que la presencia de un ácido de Lewis puede activar de forma eficiente a los epóxidos, por esta razón se usó 10%-mol de bromuro de zinc (ZnBr₂) se usó acetonitrilo como disolvente a 70°C, y 1 bar de presión, se observó un sólido blanco a la media hora, en cinco horas, la concentración de óxido de ciclohexeno disminuyo a un 67%, después de 24 horas se observó 65% de concentración de epóxido, 0.6% de carbonato y 12% de diol y 10 mg del solido blanco (figura 3.30. a). En la figura 3.30. b se muestran los resultados obtenidos, usando etanol como disolvente, después de dos horas de reacción se observó la formación de un sólido blanco, después de cinco horas se obtuvo 42% de conversión a carbonato cíclico, 7% de diol y se observó aun 40% de epóxido, después de 24 horas se obtuvo 73% de carbonato, y 11% de diol y se recuperó 14% de epóxido, se observó que la velocidad de reacción en estas condiciones es relativamente rápida.



a) Acetonitrilo



Se obtuvo 10 mg de solido que no es soluble en ningún disolvente.

b) Etanol

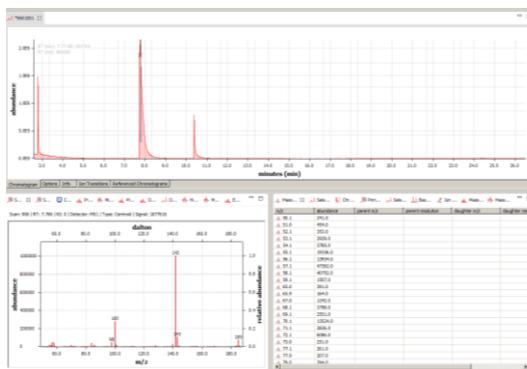
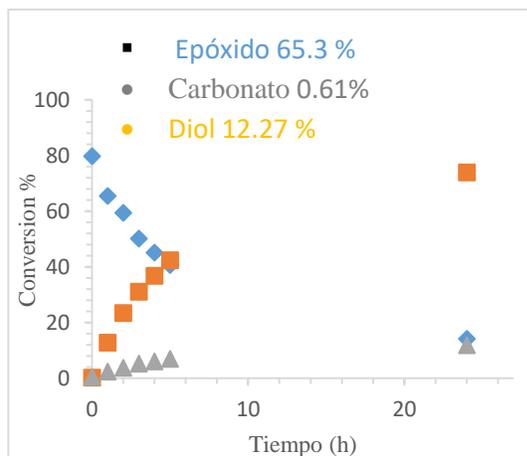
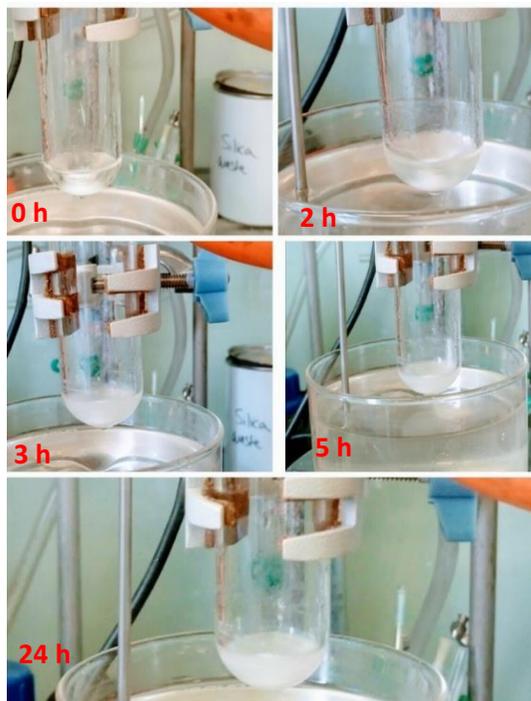


Figura 3.30. Síntesis de carbonato de ciclohexeno en **a)** acetonitrilo y **b)** etanol.

Se usó otro ácido de Lewis (MgBr_2) y etanol como disolvente en cinco horas se observó la formación de 20% de diol, en 24 horas se obtuvo 20% de diol sin embargo solo se obtuvo 3.5% de carbonato, y se recuperó 65% de epóxido, al usar acetonitrilo como disolvente, se observó la formación de un sólido blanco sin embargo al transcurso de 24 horas, se obtuvo solo 2% de carbonato, 18% de diol y 38% de epóxido. También se usaron los HDL Mg/Cr y Zn/Al usando las condiciones óptimas para este sistema (100°C , 1.6 bares, 10%-mol KI co-catalizador) sin embargo, no se obtuvo avance de la reacción, se observa solo la materia prima. Como bien se sabe el óxido de ciclohexeno es difícil su activación, comparando con el óxido de estireno por esta razón es más complicado encontrar un sistema en el cual se pueda activar de forma eficiente el sustrato y el CO_2 .

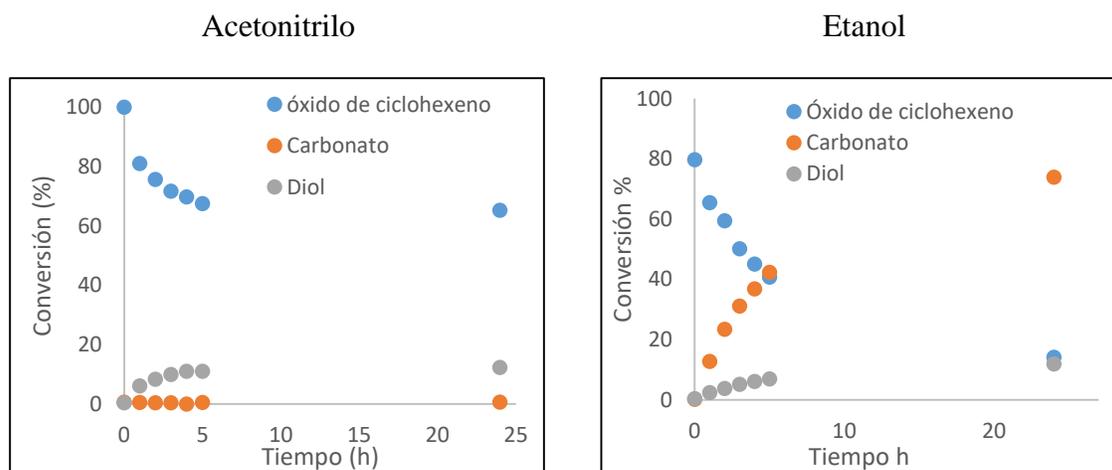
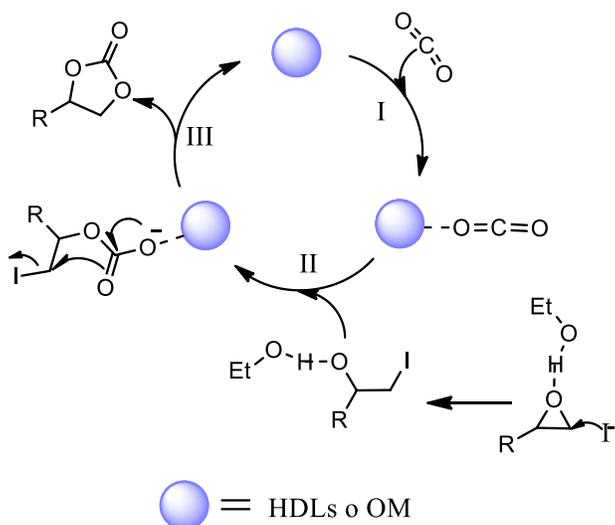


Figura 3.31. Cinética de la reacción para la obtención de carbonato de ciclohexeno

3.2.7.1. Propuesta mecanismo de reacción.

En el esquema 5.7 se muestra el posible mecanismo para la reacción de ciclo adición de un CO_2 a un epóxido, catalizada por un material (HDL o OM) y yoduro de potasio, tomando en cuenta la influencia del disolvente (etanol). La reacción comienza con la interacción débil entre el par de electrones de un átomo de oxígeno del CO_2 y el centro metálico del material (I), por otra parte, el etanol y el ioduro de potasio, atacan las diferentes partes del epóxido. Primero, el átomo de H de la molécula de etanol, con el átomo de O del epóxido forman un puente de hidrogeno, resultado de la polarización del enlace C-O y el anión de la sal halogenada realiza un ataque nucleofílico a la parte menos impedida

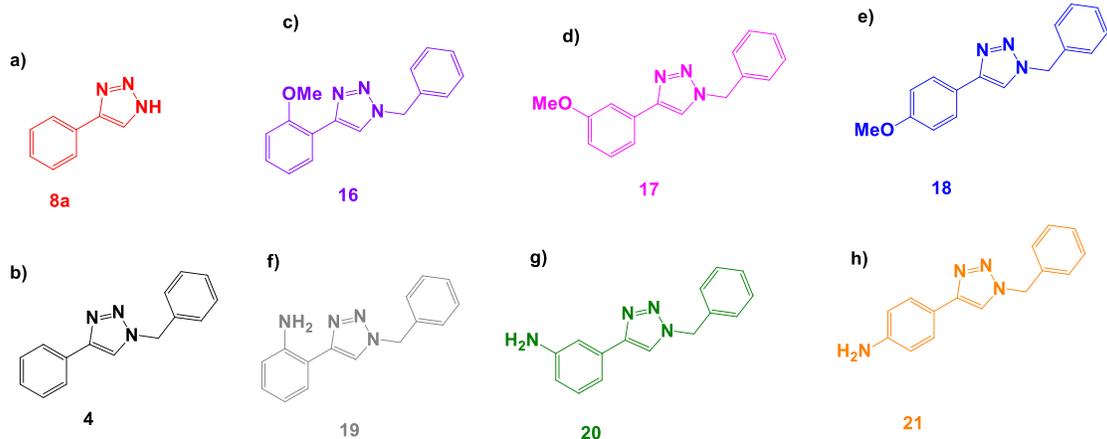
estéricamente. Dando como resultado la apertura del epóxido, se forma un anión alquinoarbonato con la interacción del anión O^- del epóxido y el CO_2 activado (II). Finalmente, en la última etapa se obtienen la formación del carbonato cíclico por una sustitución intermediaria del halógeno (III).



Esquema 3.15. Propuesta mecanismo de reacción.

3.3. Evaluación de 1,2,3-triazoles como inhibidores de la corrosión (evaluación electroquímica)

En esta parte del trabajo se llevó a cabo la evaluación de 1,2,3-triazoles como inhibidores de la corrosión en el acero en un medio ácido, los triazoles que se analizó su capacidad como inhibidor se observa en el esquema 3.16.



Esquema 3.16. Estructuras químicas de los triazoles evaluados como inhibidores de la corrosión

El diagrama de Nyquist de la figura 3.32., correspondiente al sistema sin inhibidor (blanco) y las diferentes concentraciones del compuesto **8a**. Se puede observar que cuando no hay inhibidor, el semicírculo formado solo presenta una constante de tiempo alcanzando un valor de Z_{re} de $50 \Omega\text{cm}^2$. Además, para todas las concentraciones estudiadas, se observa un semicírculo alargado el cual denota que el proceso de disolución está controlado la resistencia a la transferencia de carga.²⁰⁵ La deformación en los semicírculos de las diferentes concentraciones es atribuida a la rugosidad del material, los sitios activos o bien la no homogeneidad de los sólidos.²⁰⁶ Sin embargo, presenta un aumento continuo en el valor de Z_{re} .

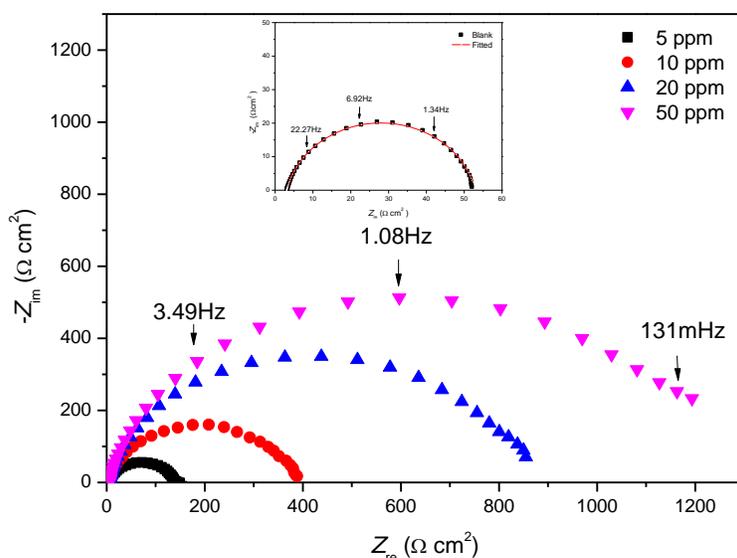


Figura 3.32. Diagramas de Nyquist sin y con diferentes concentraciones del **8a** como inhibidor de la corrosión para el acero API 5L X70 inmerso en 1M de HCl

Posteriormente con los circuitos eléctricos equivalentes se realizó el ajuste de los diagramas de impedancia mostrados en la figura 3.33., para obtener las resistencias correspondientes y así calcular la eficiencia de inhibición. La figura 3.33.-a es utilizada cuando al sistema no se le agrega inhibidor y la figura 3.33.-b corresponde cuando se le han adicionado las diferentes concentraciones del inhibidor.

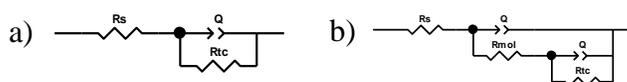


Figura 3.33. Circuitos eléctricos equivalentes utilizados en el sistema sin y con inhibidor

La eficiencia de los inhibidores propuestos, η , puede ser calculada mediante la siguiente ecuación:

$$\eta = \frac{\left(\frac{1}{R_p}\right)_{blanco} - \left(\frac{1}{R_p}\right)_{inhibidor}}{\left(\frac{1}{R_p}\right)_{blanco}} \times 100 \quad (1)$$

Donde R_p Blanco= resistencia a la polarización sin inhibidor

R_p Inhibidor = resistencia a la polarización en presencia del inhibidor.

Tabla 3.13. Parámetros electroquímicos para **8a** como inhibidor de la corrosión.

<i>C/ppm</i>	0	5	10	20	50
<i>R_s/Ωcm²</i>	5.0	5.3	5.1	5.1	5.1
<i>±SD</i>	0.00	0.02	0.01	0.01	0.01
<i>N</i>	0.8	0.9	0.8	0.9	0.9
<i>C_{dl}/μF cm²</i>	1490.0	147.9	147.2	147.1	143.6
<i>±SD</i>	0.0	23.3	53.4	64.2	39.3
<i>R_{ct}/Ωcm²</i>	50.0	167.3	437.3	919.9	1285.3
<i>±SD</i>	0.0	23.3	53.4	64.2	39.3
<i>η/%</i>	-	69.5	88.4	94.5	96.1
<i>±SD</i>	-	4.4	1.4	0.4	0.1

En la tabla 3.13. se muestran los resultados obtenidos después del ajuste de los datos experimentales con los circuitos eléctricos equivalentes de la figura 3.33., En el cual se observan que los valores de la R_{ct} incrementan a medida que se aumenta la concentración del inhibidor alcanzando un máximo a 50 ppm con una eficiencia de inhibición del 96.1%. De acuerdo a la norma PEMEX, se considera que el compuesto **8a** es un excelente inhibidor de la corrosión. Por otro lado, el valor de la capacitancia de la doble capa electroquímica (C_{dl}) disminuye, lo cual se atribuye a que presenta un desplazamiento gradual de las moléculas de agua con las del compuesto **8a** en el electrodo de trabajo que conduce a la disminución de los sitios activos y como consecuencia retrasar el fenómeno de la corrosión.²⁰⁷

Después de demostrar la efectividad del compuesto **8a**, se adicionó un sustituyente CH₂-bencilo a la estructura química del **8a** para observar la influencia de este otro fragmento en la inhibición de la corrosión. En la figura 3.34.-a, se muestra el diagrama de Nyquist correspondiente al heterociclo **4** a diferentes concentraciones, observando un aumento continuo en el valor de Z_{re} alcanzando un máximo de $\sim 2000 \Omega\text{cm}^2$ a 50 ppm. Haciendo un comparativo del diagrama de Nyquist del inhibidor **4** con **8a** (figura 3.32.), se observa que desde 5 ppm el valor de Z_{re} es mayor desde 5 ppm para el inhibidor **4**, ya que alcanzó $\sim 500 \Omega\text{cm}^2$, lo cual se atribuye a que los electrones que posee el fragmento CH₂-bencilo mejoran la inhibición de la corrosión.

Se observó el efecto de un grupo electodonador en uno de los anillos aromáticos (esquema 3.16., **16-18**) primero se consideró los isómeros (*orto* **16**, *meta* **17**, *para* **18**) con un grupo metoxi (-OCH₃). Los diagramas de Nyquist se muestran en la figura 3.34. b a d. En el caso del inhibidor **16**, presenta un aumento continuo en el valor de Z_{re} , además de que está controlado por la resistencia a la transferencia de carga.²⁰⁸ Los diámetros de los semicírculos son menores en comparación con el compuesto que no tiene el grupo metoxi, lo cual se atribuye a que los oxígenos que poseen pares de electrones libres sin compartir, uno de ellos puede situarse en un orbital *p* paralelo a los orbitales *p* que forman el sistema aromático que permite un efecto resonante con alta densidad electrónica en el anillo aromático.

Los diagramas de Nyquist para el triazol **17** (figura 3.34.-c), muestra el análisis del barrido a diferentes concentraciones, el valor de Z_{re} no presenta gran variación. El sustituyente (-OMe) en posición meta es sustituyente desactivante a esta característica se le atribuyen estos resultados, la mayor eficiencia de inhibición se obtuvo a 50 ppm.

Por otra parte, cuando fue evaluado el inhibidor de la corrosión **18**, en los diagramas de Nyquist se pueden apreciar dos constantes de tiempo, uno atribuida a la resistencia la transferencia de carga y otra a las moléculas del inhibidor.²⁰⁹ Para este caso, es notorio observar que el sustituyente en la posición para (-p) no mejora la inhibición contra la corrosión

Basándose en estos resultados se puede inferir que la presencia del grupo metoxi en las posiciones *orto*, *meta* y *para* en el anillo aromático, no influye en el incremento de la capacidad de inhibición, comparándose con el triazol **4**.

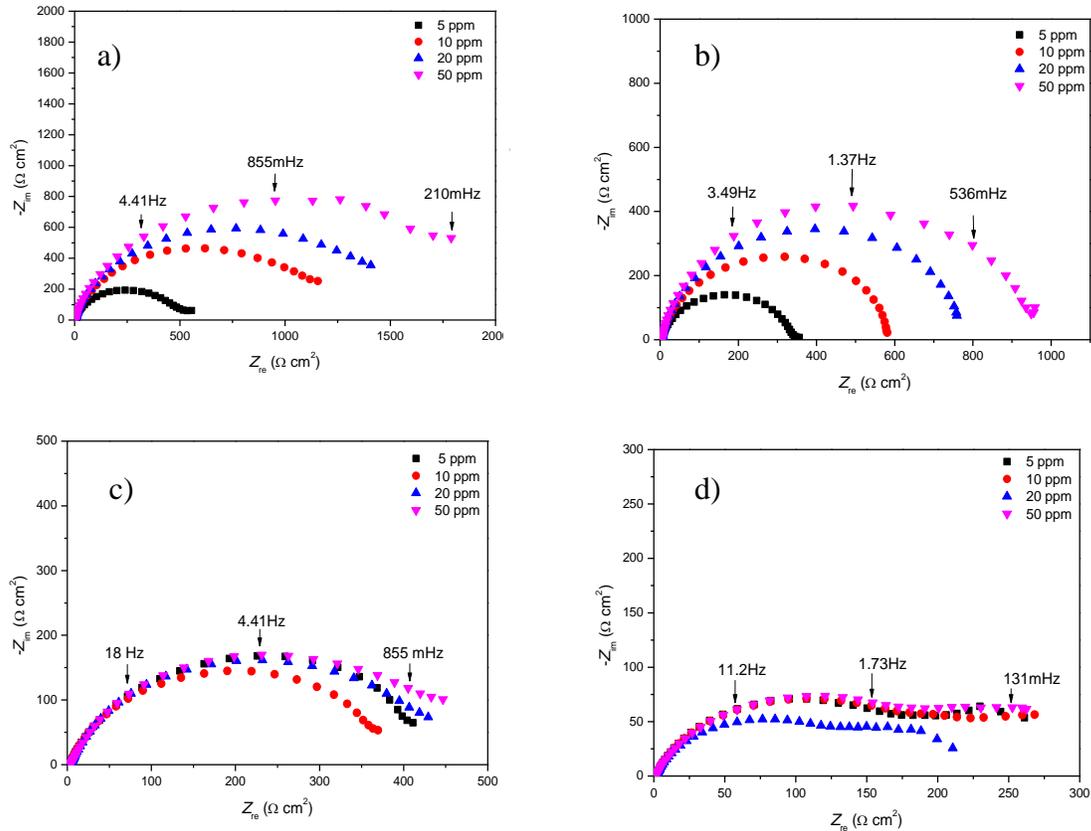


Figura 3.34. Diagramas de Nyquist del acero API 5L X70 en presencia de diferentes concentraciones de: a) **4** , b) **16**, c)**17** y d) **18** inmersos en 1M de HCl

En la tabla 3.14., se muestran los resultados después del ajuste correspondiente con los datos experimentales, observando que la inhibición de la corrosión incrementa cuando se aumenta la concentración del inhibidor. Por otro lado, la presencia del grupo metoxi en la estructura química disminuye el valor de la resistencia a la transferencia de carga y por lo tanto la inhibición de la corrosión disminuye.

Tabla 3.14. Parámetros electroquímicos de derivados de 1,2,3-triazoles para el acero API 5L X70 inmerso en 1M HCl

Triazol	C/ppm	$R_s/\Omega\text{cm}^2$	$\pm\text{SD}$	n	$C_{dl}/\mu\text{F}$ cm^2	$\pm\text{SD}$	$R_{ct}/\Omega\text{cm}^2$	$\pm\text{SD}$	$\eta/\%$	$\pm\text{SD}$
4	0	5	0	0.8	1490	0	50	0		
	5	4.3	0.0	0.9	112.4	5.9	683.7	126.9	92.4	1.5
	10	4.1	0.0	0.9	107.8	1.8	1350.0	66.4	96.3	0.2
	20	4.1	0.0	0.9	110.0	3.8	1693.0	101.4	97.0	0.2
	50	4.2	0.0	0.9	116.9	1.9	2306.0	174.4	97.8	0.2
16	5	4.2	0.0	0.8	119.7	9.9	416.7	56.9	87.8	1.7
	10	4.2	0.0	0.9	125.8	4.3	638.9	42.6	92.1	0.5
	20	4.2	0.0	0.8	127.4	3.3	820.6	29.8	93.9	0.2
	50	4.2	0.0	0.8	129.6	4.5	1046.8	68.4	95.2	0.3
17	5	1.6	0.4	0.8	106.6	13.3	420.5	33.8	88.0	0.9
	10	1.7	0.3	0.7	103.3	21.1	421.1	26.0	88.1	0.8
	20	2.4	0.5	0.7	112.9	12.9	471.5	14.0	89.4	0.3
	50	3.0	0.3	0.7	117.0	11.9	498.5	5.9	90.0	0.1
18	5	0.6	0.0	0.6	273.4	34.5	131.2	14.0	73.3	2.2
	10	0.7	0.2	0.9	309.1	157.7	240.4	19.6	79.1	1.8
	20	0.8	0.1	0.9	391.4	157.8	248.7	77.2	78.0	6.3
	50	0.9	0.1	0.9	369.5	88.0	237.0	13.9	78.8	1.2

Posteriormente, se procedió a evaluar a los triazoles con grupo (-NH₂) en el anillo aromático, como inhibidores de la corrosión. Los diagramas Nyquist se muestran en la figura 3.35., donde se puede notar que en todos ellos hay un aumento en el valor de Z_{re} a medida que se incrementa la concentración del inhibidor. El grupo amina (-NH₂) mostró mejores propiedades para inhibir la corrosión en la posición orto debido a que es un sustituyente activante fuerte.

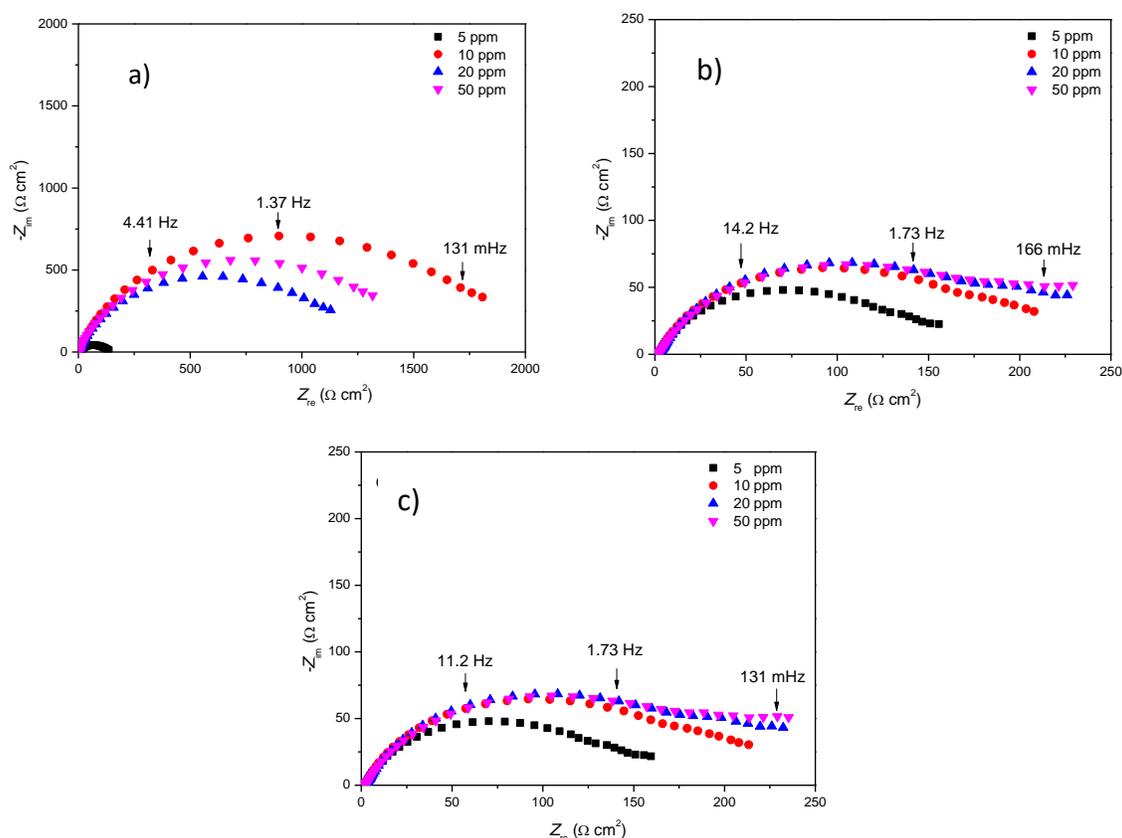


Figura 3.35. Diagramas de Nyquist de los triazoles : a) **19**, b) **20** y c) **21** en el acero API 5L X70 inmersos en 1M de HCl

De igual forma, después del ajuste de los datos experimentales en la tabla 3.15., se muestran sus parámetros electroquímicos de los triazoles **19**, **20** y **21**. Los valores de R_{ct} incrementan a medida que aumenta la concentración del inhibido caso contrario ocurre con el valor de C_{dl} que disminuye atribuido al desplazamiento de las moléculas de agua por las moléculas del inhibidor.²¹⁰ Por otro lado, la segunda constante de tiempo propuesta en los diagramas de Nyquist es atribuido a la resistencia de las moléculas orgánicas (R_{moi}) para los compuestos **19** y **20**.

Tabla 3.15. Parámetros electroquímicos de derivados de 1,2,3-triazoles para el acero API 5L Xon sustituyentes (-NH₂)₇₀ inmerso en 1M HCl

Triazol	C/ppm	$R_s/\Omega\text{cm}^2$	$\pm\text{SD}$	n	$C_{dl}/\mu\text{F}$ cm^2	$\pm\text{SD}$	$R_{ct}/\Omega\text{cm}^2$	$\pm\text{SD}$	$R_{mol}/\Omega\text{cm}^2$	$\pm\text{SD}$	$\eta/\%$	$\pm\text{SD}$
19	0	5.0	0.0	0.8	1490.0	0.0	50.0	0.0	0.0	-		
	5	10.7	0.1	0.9	66.7	19.1	419.4	210.4	117.7	91.3	80.5	15.2
	10	10.7	0.2	0.9	72.3	17.6	1937.0	131.1	170.1	85.1	97.4	0.2
	20	5.3	0.1	0.9	138.8	26.8	1076.2	100.5	205.9	10.2	95.3	0.4
	50	5.3	0.1	0.9	143.4	72.3	1545.0	28.3	115.9	8.6	96.8	0.1
20	5	7.3	0.0	0.9	187.2	45.2	336.9	93.1	26.0	13.2	83.6	5.5
	10	7.4	0.0	0.9	170.0	12.6	376.7	88.6	95.6	76.2	85.9	3.4
	20	6.7	0.5	0.9	163.3	5.2	473.7	23.0	1.0	0.2	89.4	0.5
	50	7.0	0.0	0.9	167.1	1.7	460.2	36.9	3.2	3.0	89.1	0.8
21	5.0	1.6	0.0	0.7	336.7	11.7	164.5	3.6	-	-	69.6	0.7
	10.0	1.7	0.1	0.7	283.2	16.3	220.8	11.0	-	-	77.3	1.1
	20.0	1.8	0.0	0.7	296.5	18.7	238.8	11.8	-	-	79.0	1.0
	50.0	1.7	0.1	0.7	331.2	17.1	237.9	1.9	-	-	79.0	0.2

En la figura 3.36., se muestra el comparativo de los diferentes compuestos heterocíclicos. La presencia del grupo bencilo en la estructura química del compuesto es importante ya que mejora su actividad inhibitoria (figura 3.36.-a). Sin embargo, la presencia del grupo metoxi o el grupo amina unido al anillo del benceno en las posiciones *meta* y *para* no mejora su efectividad contra la corrosión (figura 3.36.-b y c), pero la presencia del grupo metoxi y amino en la posición orto se observó que son buenos inhibidores **16** con $\eta \sim 97.6\%$ y **19** con $\eta \sim 96.8\%$ a 50 ppm.

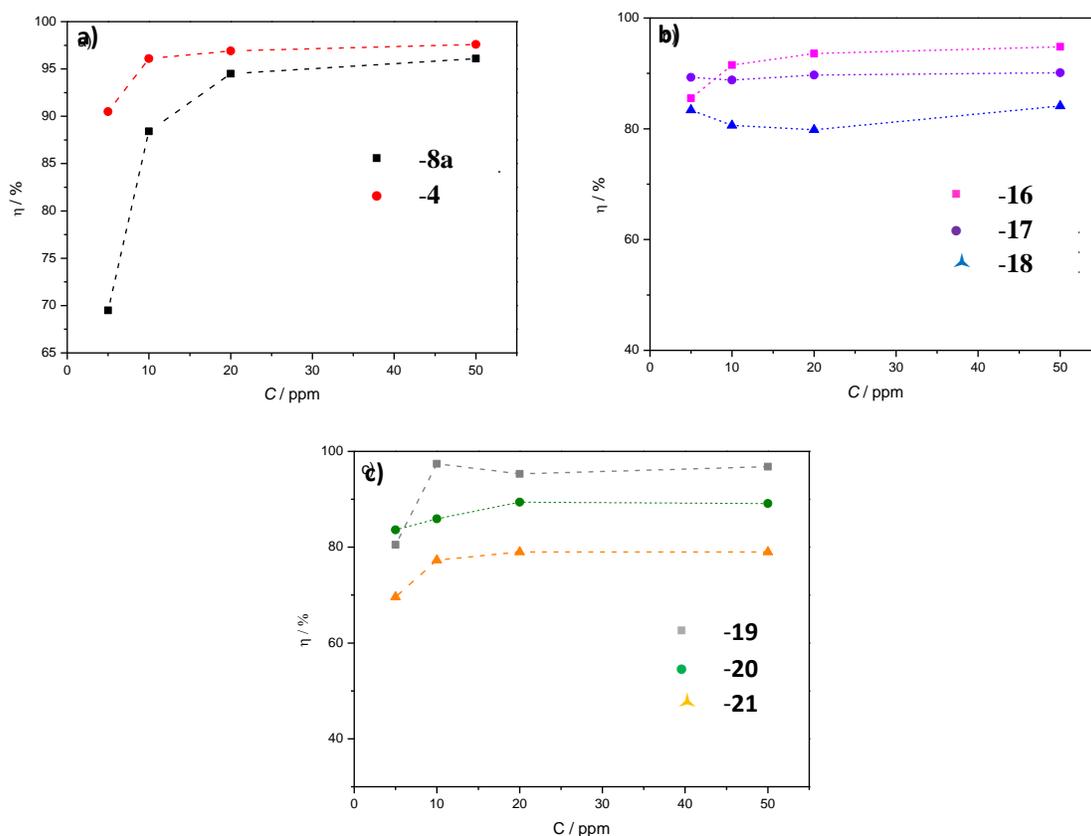


Figura 3.36. Variación de la eficiencia de inhibición de fenil-triazol **8a** y los derivados bencil-fenil-triazoles **4**, **16-21** en función de la concentración para el acero API 5L X70 inmerso en 1M de HCl

3.3.1. Proceso de adsorción

Después de calcular los parámetros electroquímicos para los 1,2,3-triazoles (esquema 3.16.) en condiciones estáticas, es necesario describir la interacción del inhibidor con la superficie metálica, calculando el grado de recubrimiento mediante la siguiente ecuación ²¹¹:

$$\theta = \frac{I_{corr}(\text{Blank}) - I_{corr}(\text{inhibitor})}{I_{corr}(\text{Blank})} \quad (2)$$

En la literatura existen diversos modelos de adsorción que relacionan el grado de recubrimiento con la superficie metálica como el modelo de Temkin, Freundlich, Frumkin²¹² o el de Langmuir.²¹³

Se realizó el ajuste con el modelo de adsorción de Langmuir (ecuación 3), se observó que tiene un ajuste lineal, ya que tuvo un coeficiente de correlación (R^2) cercano a 1.

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{k_{ads}} + C \quad (3)$$

Donde C = concentración y k_{ads} = constante de adsorción.

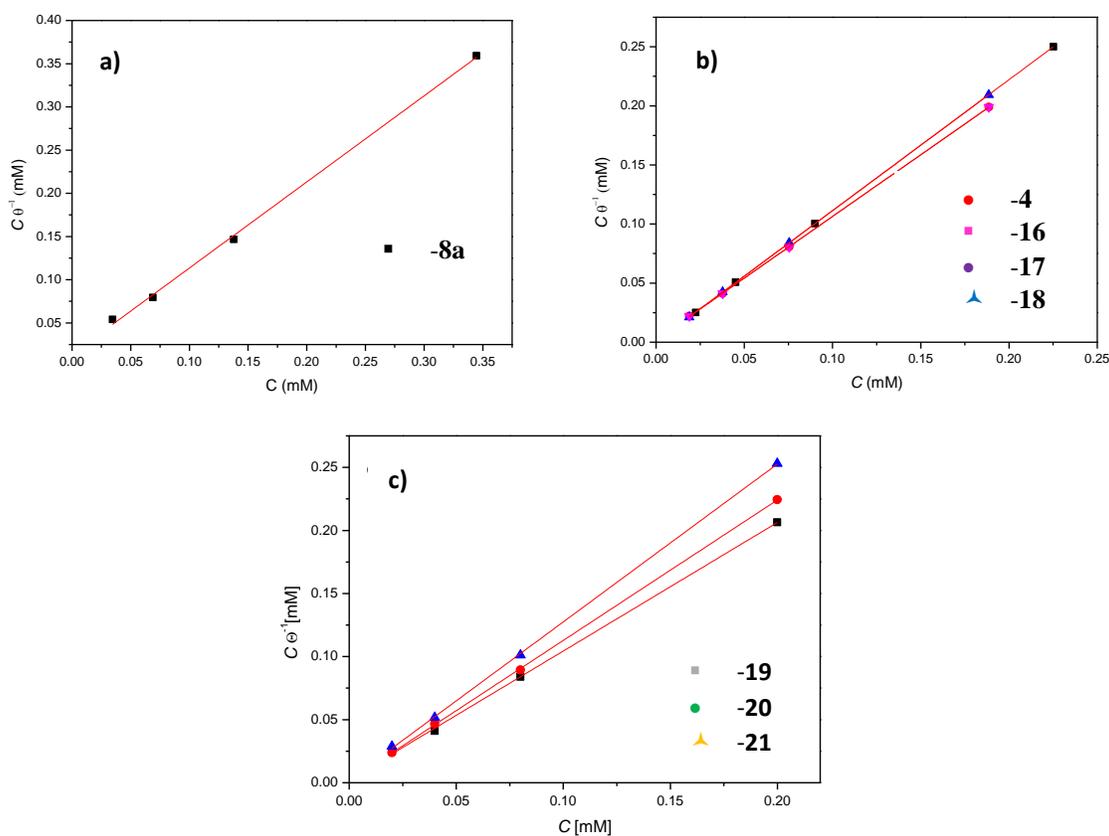


Figura 3.37. Isoterma de Langmuir de los fenil-triazol **8a** y los derivados bencil-fenil-triazoles **4**, **16-21** como inhibidores de la corrosión en la superficie del acero API 5L X70 inmerso en 1M de HCl

Tabla 3.16. Parámetros de adsorción de los derivados de 1,2,3-triazoles inmersos en 1M de HCl

Inhibidor	Ln k_{ads}	ΔG°_{ads} kJmol^{-1}
8a	4.27	-10.42
4	7.41	-18.08
16	6.16	-15.02
17	7.60	-18.52
18	5.99	-14.6
19	6.50	-15.8
20	6.07	-14.8
21	6.16	-15.02

En las Figura 3.37. se muestran las isotermas de adsorción del modelo de Langmuir para cada uno de los inhibidores de la corrosión, observando que el valor ΔG°_{ads} es menor a -20 KJ/mol (tabla 3.16.) lo que nos indica que la interacción del inhibidor con la superficie metálica es del tipo fisorción.²¹⁴

3.3.2. SEM-EDS

En la figura 3.38. se muestra las microcopias con su respectivo análisis químico para el metal pulido, en ausencia y presencia del inhibidor, para corroborar la efectividad cada uno de los compuestos obtenidos por EIS.

La figura 3.38.a correspondiente al acero pulido, se observa que principalmente este metal está compuesto por hierro (Fe), manganeso (Mn), carbono (C) y silicio (Si). Cuando fue sumergido al medio corrosivo, en la figura 3.38.b para cuando el acero está inmerso en la solución de ácido clorhídrico, se observa que aparte de la composición del acero está presente el oxígeno, los iones cloruro, responsables del fenómeno de la corrosión. Figura 3.38.c, que de igual forma tenemos presente al oxígeno, así como los iones cloruros. En las microscopias correspondientes a las muestras con inhibidor (figuras 3.38.c, 3.38.d y 3.38.e) en comparación con la muestra expuesta al medio corrosivo (figura 3.38.b), se observa que disminuye el proceso de corrosión.

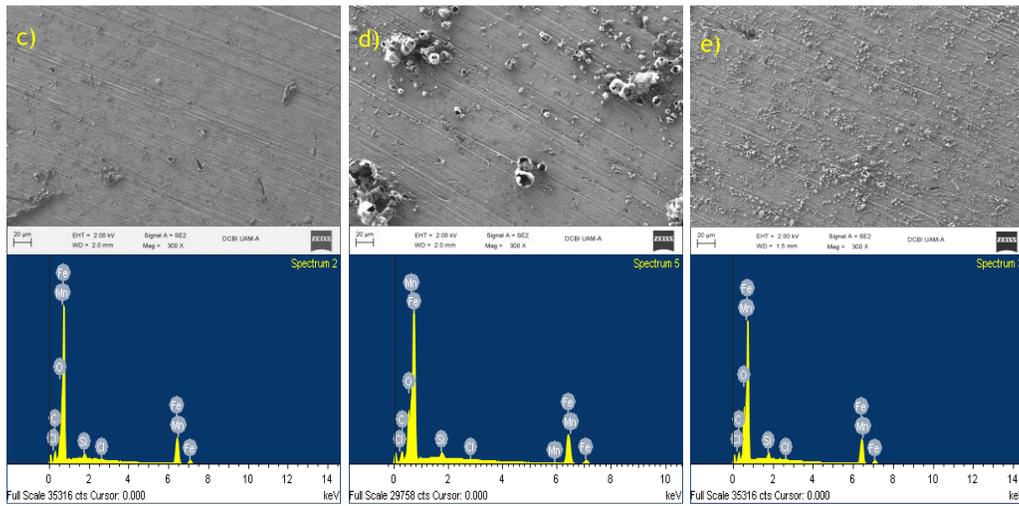
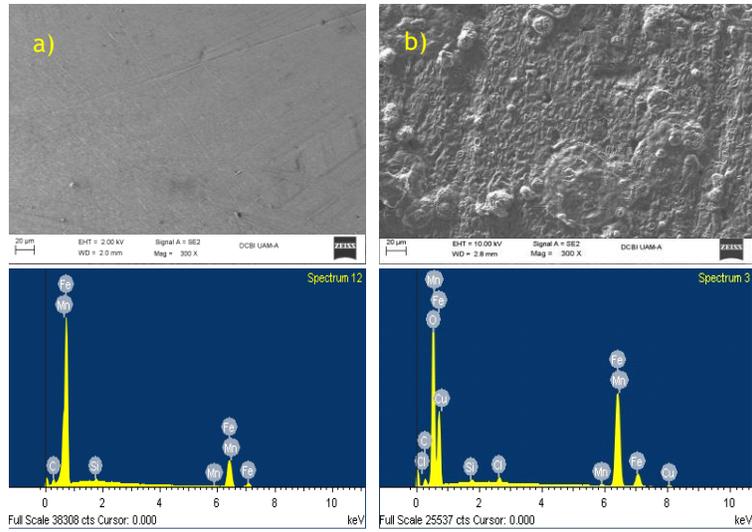


Figura 3.38. Espectros de SEM-EDS del acero API 5L X70 del a) metal pulido, b) en presencia de medio corrosivo y en presencia de 50 ppm: c) **4**, d) **16** y e) **19**.

Capítulos 4.

Parte experimental

4.1. Métodos generales

Todos los reactivos y disolventes usados en esta tesis, están disponibles comercialmente (Aldrich-Sigma). Para la purificación de todos los compuestos se realizó columnas cromatograficas se usó silica gel Kiese 60 (230-400 mesh), los puntos de fusión se determinaron usando el aparato Fisher-Johns. Los espectros de RMN se obtuvieron usando los espectrómetros Bruker Ascend-400 (400 MHz) y Bruker Avance DMX-500 (500 MHz). Los desplazamientos químicos δ están espesados en ppm y las constantes de acoplamiento J en herts (Hz). Para los experimentos realizados con calentamiento asistido con irradiación de microondas, se usó el microondas Discover System (CEM Corporation) utilizando viales de vidrio estándar de microondas sellado. Cromatógrafo de gases GC 6890N Agilent Technologies columna HP-5 5% “PhenylMethylSiloxane” (30 m x 320 μm x 0.25 μm). Horno inicial a 70°C rampa a 25°C/min hasta 180°C por 1 minuto, después a 25°C/Min hasta 280°C por 2 minutos. Inyector a 250°C detector FID a 250°C. El nitrógeno de adsorción-desorción de la isoterma de los materiales se obtuvo a -196 ° C en el equipo Micromeritics ASAP 2020. Difracción de rayos X en polvo (XRD) se realizó utilizando un (45 kV, 40 mA). Se utilizó el microcopio electrónico de barrido Ziess Supra 55 VP soportando las muestras en cinta de carbono doble cara sobre portamuestras de aluminio, se empleó un detector de electrones secundarios y el análisis semicuantitativo elemental se realizó con el detector Oxford.

4.2. Procesos Generales

4.2.1. Materiales

- *Síntesis de Zirconia sulfatada*

En un matraz de 100 mL se mezclaron 20 mL de n-propóxido de zirconio (70 % en n-propanol) y 30 mL de 2-propanol, agitando a temperatura ambiente durante 10 minutos. A la solución anterior se agregó lentamente, una solución de ácido sulfúrico (1ml de H₂SO₄ en 3.2 ml de H₂O) con agitación vigorosa hasta la formación de un gel blanco. El gel se secó a 80°C durante 18 h, posteriormente se calcinó en una mufla con flujo de aire a 600°C por 6 h, se obtuvo 6 gramos de un sólido blanco.

- *Síntesis de MCM-41*

Se adicionan 7.289 g de CTABr (Bromuro de cetiltrimetilamonio) a 200 ml de agua desionizada con agitación a 30°C hasta formar una solución transparente, se continúa la agitación a temperatura ambiente, a la cual se le adicionan 3.34 ml de etilamina, 18 ml de hidróxido de tetrametilamonio y 22.35 ml de tetraetilortosilano al término de la adición se forma un gel blanco el cual se deja agitando durante 20 minutos. Posteriormente se somete a tratamiento de ultrasonido en un matraz Erlenmeyer con tapón a temperatura ambiente por un periodo de 4 horas. Al terminar el tratamiento se obtiene un precipitado blanco que se recuperó por filtración y se lavó con aproximadamente 2 L de agua desionizada. Se seca el material obtenido en una estufa a 60°C y se calcina con flujo de aire con una rampa de calentamiento de 2°C por minuto a 540°C por 6 horas.

- *Síntesis de Al/MCM-41*

Se adicionan 7.289 g de CTABr (Bromuro de cetiltrimetilamonio) a 200 ml de agua desionizada con agitación a 30°C hasta formar una solución transparente, se continúa la agitación a temperatura ambiente, a la cual se le adicionan 3.34 ml de etilamina, 18 ml de hidróxido de tetrametilamonio y 22.35 ml de tetraetilortosilano al término de la adición se forma un gel blanco el cual se deja agitando durante 20 minutos. Posteriormente se le agrega 8.22 g de nitrato de aluminio. La mezcla se agita durante 30 minutos más para después ser sometido a tratamiento de ultrasonido en un matraz Erlenmeyer con tapón a temperatura ambiente por un periodo de 4 horas. Al terminar el tratamiento se obtiene un precipitado blanco que se recuperó por filtración y se lavó con aproximadamente 2 L de agua

desionizada. Se seca el material obtenido en una estufa a 60°C y se calcina con flujo de aire con una rampa de calentamiento de 2°C por minuto a 540°C por 6 horas.

- *Síntesis del óxido mixto Cu/Al*

Se realizan dos soluciones: la primera solución: En un vaso de precipitado de 500 ml se colocaron 11.6 g de nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$) y 9.37 g de nitrato de aluminio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) disueltos en 90 ml de agua desionizada. La segunda solución 100 mL de carbonato de sodio 0.5M. La primera solución se agrega a la segunda solución a 40 °C, la adición debe ser lenta aproximadamente durante 2-3 horas. Se obtiene un gel de color azul. Se deja agitar el gel a 40 °C, hasta que se observe el gel color verde. El gel obtenido se lavó 5 veces con agua desionizada y se secó en una estufa a 120 °C durante 18 horas. El sólido obtenido es de color verde y fue calcinado a 540 °C por 6 horas.

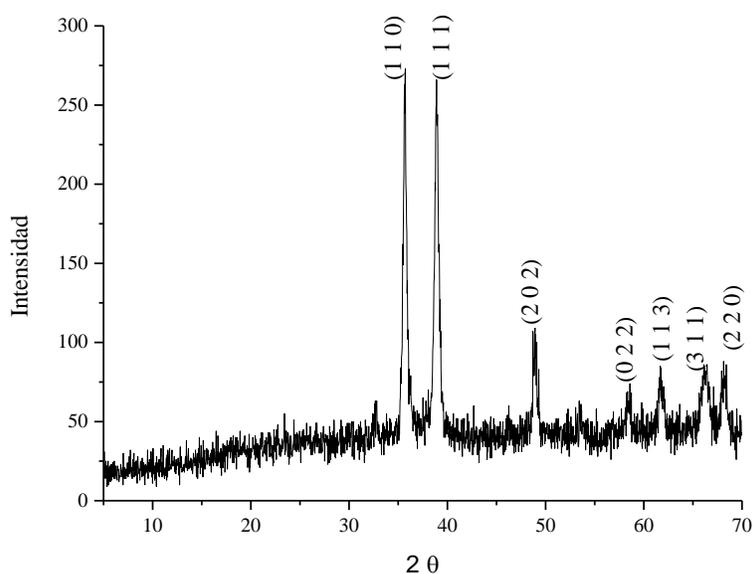


Figura 4.1. Difractograma de rayos X del Óxido Mixto Cu/Al

- *Síntesis de los HDLs y OMs*

Mg/Fe

Se preparó una solución de 25.6 g de $Mg(NO_3)_2$ y 12.1 g de $Fe(NO_3)_3$ en 45 ml de agua desionizada, la cual fue adicionada gota a gota durante 3 horas una solución acuosa de 14 g de NaOH y 9.54 g de Na_2CO_3 en 70ml de agua desionizada, agitando vigorosamente hasta obtener un gel de color blanco. El gel obtenido se colocó en un baño de aceite a 60 °C durante 24 horas, se dejó enfriar y se efectuaron lavados con agua desionizada hasta pH 8, secando en una estufa durante 18 horas a 120 °C, se obtuvieron 10 g de un sólido café estable al aire.

El HDL Mg/Fe se calcino a 450°C en una mufla tubular con flujo de nitrógeno durante 8 horas, se obtuvo 7g de un sólido negro estable al aire.

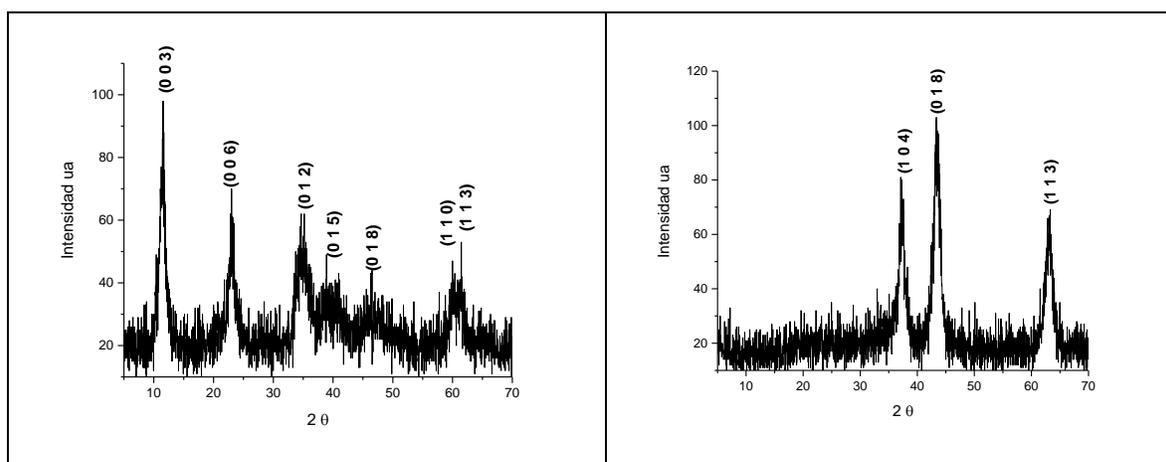


Figura 4.2. Difractograma de rayos X del HDL y OM Mg/Fe

Mg/Al

Se preparó una solución de 25.6 g de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ y 18.75 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ en 45 mL de agua desionizada, la cual fue adicionada gota a gota durante 3 horas una solución acuosa de 14 g de NaOH y 9.54 g de Na_2CO_3 en 70 mL de agua desionizada, agitando vigorosamente hasta obtener un gel de color blanco. El gel obtenido se colocó en un baño de aceite a $60\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas, se dejó enfriar y se efectuaron lavados con agua desionizada hasta pH 8, secando en una estufa durante 18 horas a $120\text{ }^\circ\text{C}$.

La muestra se calcinó a $550\text{ }^\circ\text{C}$ durante 6 horas, con flujo de N_2 y rampa de $120\text{ }^\circ\text{C}$ por hora.

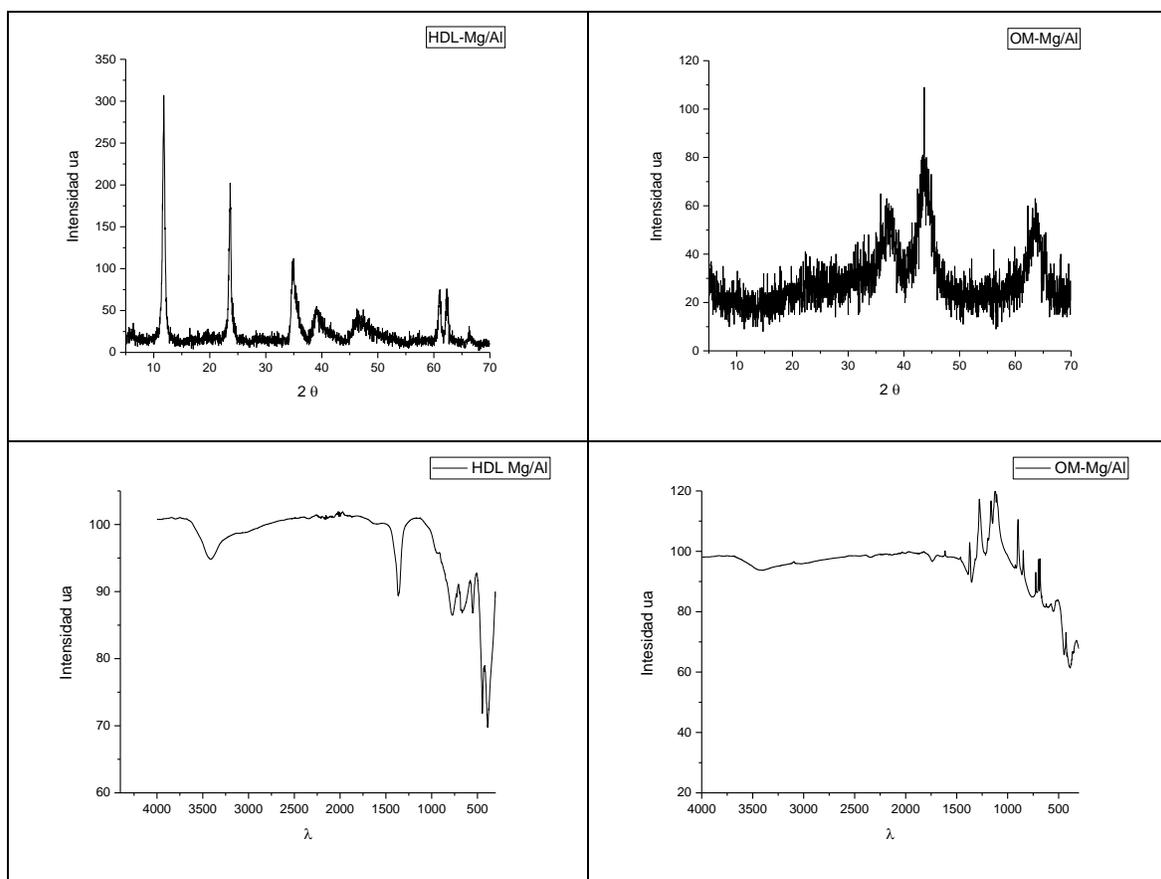


Figura 4.3. Caracterización de HDL-Mg/Al y OM-Mg/Al.

Mg/Cr

Se preparó una solución de 12.8 g de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ y 6 g de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ en 30 mL de agua desionizada, la cual fue adicionada gota a gota durante 3 horas una solución acuosa de 7 g de NaOH y 3.67 g de Na_2CO_3 en 35 mL de agua desionizada, agitando vigorosamente hasta obtener un gel de color gris-azul. El gel obtenido se colocó en un baño de aceite a $60\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas, se dejó enfriar y se efectuaron lavados con agua desionizada hasta pH 8, secando en una estufa durante 18 horas a $120\text{ }^\circ\text{C}$.

La muestra se calcinó a $550\text{ }^\circ\text{C}$ durante 6 horas, con flujo de N_2 y rampa de $120\text{ }^\circ\text{C}$ por hora.

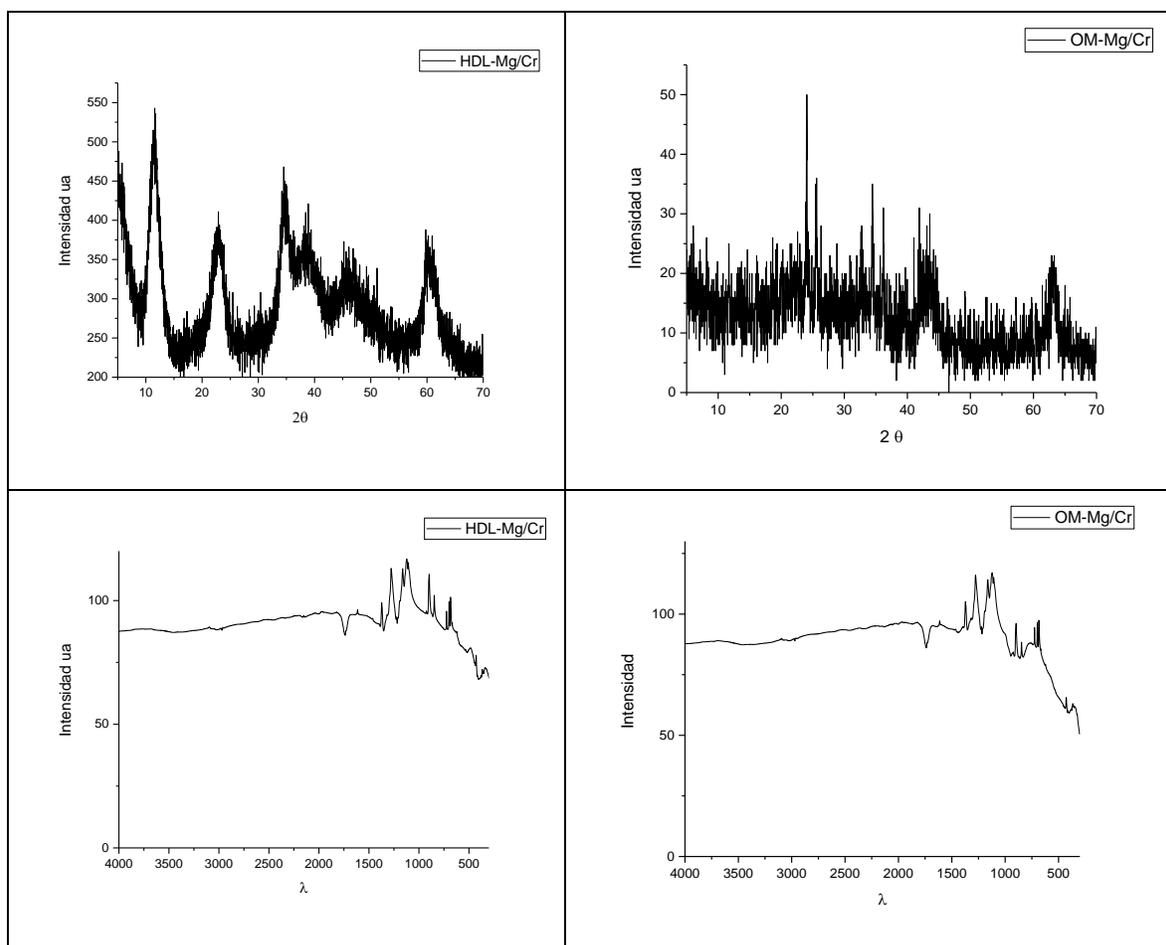


Figura 4.4. Caracterización de HDL-Mg/Cr y OM-Mg/Cr.

Ni/Al

Se preparó una solución de 0.015 mol de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ y 0.05 mol de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ en 30 mL de agua desionizada, la cual fue adicionada gota a gota durante 3 horas una solución acuosa de 7 g de NaOH y 3.67 g de Na_2CO_3 en 35 mL de agua desionizada, agitando vigorosamente hasta obtener un gel de color gris-azul. El gel obtenido se colocó en un baño de aceite a $60\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas, se dejó enfriar y se efectuaron lavados con agua desionizada hasta pH 8, secando en una estufa durante 18 horas a $120\text{ }^\circ\text{C}$.

La muestra se calcinó a $550\text{ }^\circ\text{C}$ durante 6 horas, con flujo de N_2 y rampa de $120\text{ }^\circ\text{C}$ por hora.

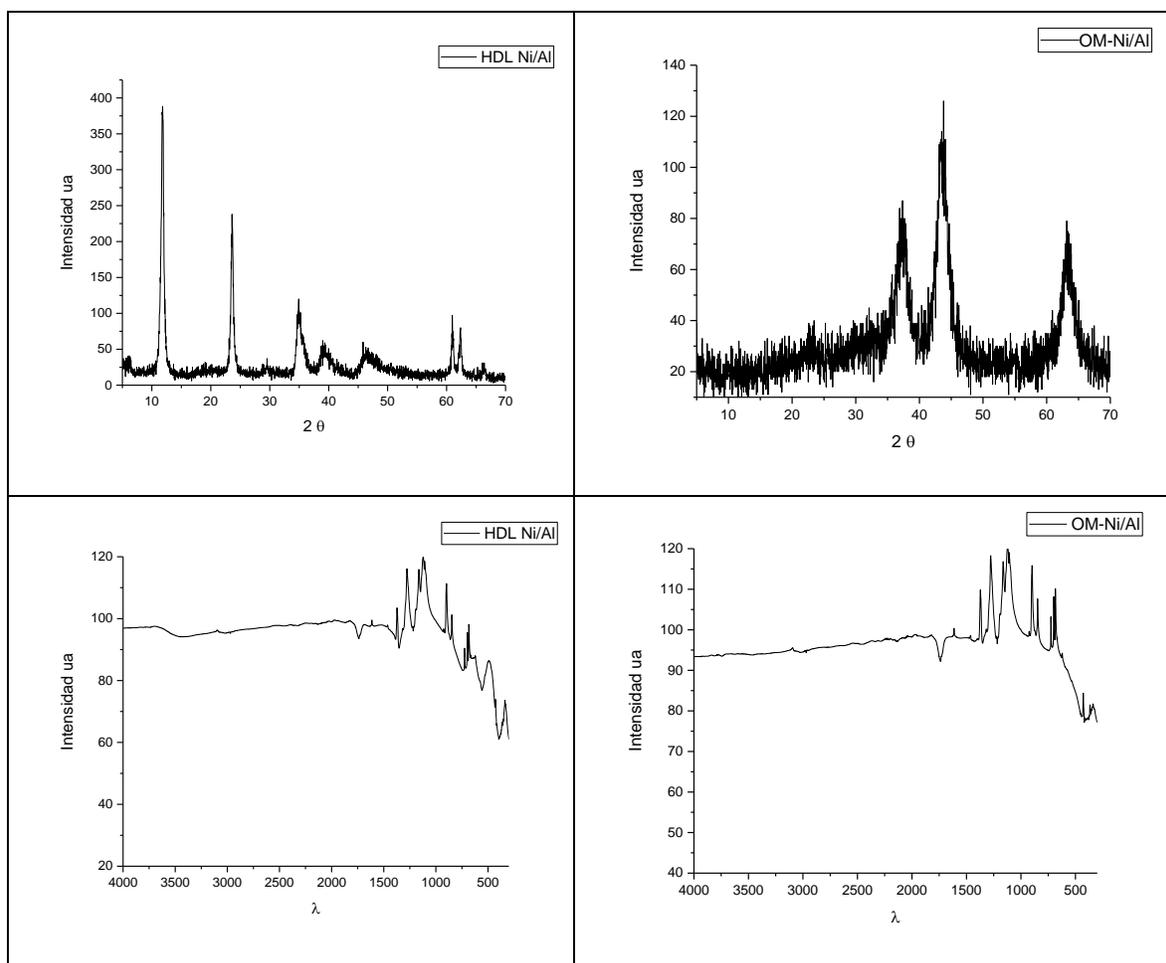


Figura 4.5. Caracterización de HDL-Ni/Al y OM-Ni/Al.

Co/Al

Se preparó una solución de 0.015 mol de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ y 0.05 mol de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ en 30 mL de agua desionizada, la cual fue adicionada gota a gota durante 3 horas una solución acuosa de 7 g de NaOH y 3.67 g de Na_2CO_3 en 35 mL de agua desionizada, agitando vigorosamente hasta obtener un gel de color gris-azul. El gel obtenido se colocó en un baño de aceite a 60 °C durante 24 horas, se dejó enfriar y se efectuaron lavados con agua desionizada hasta pH 8, secando en una estufa durante 18 horas a 120 °C.

La muestra se calcinó a 550 °C durante 6 horas, con flujo de N_2 y rampa de 120 °C por hora.

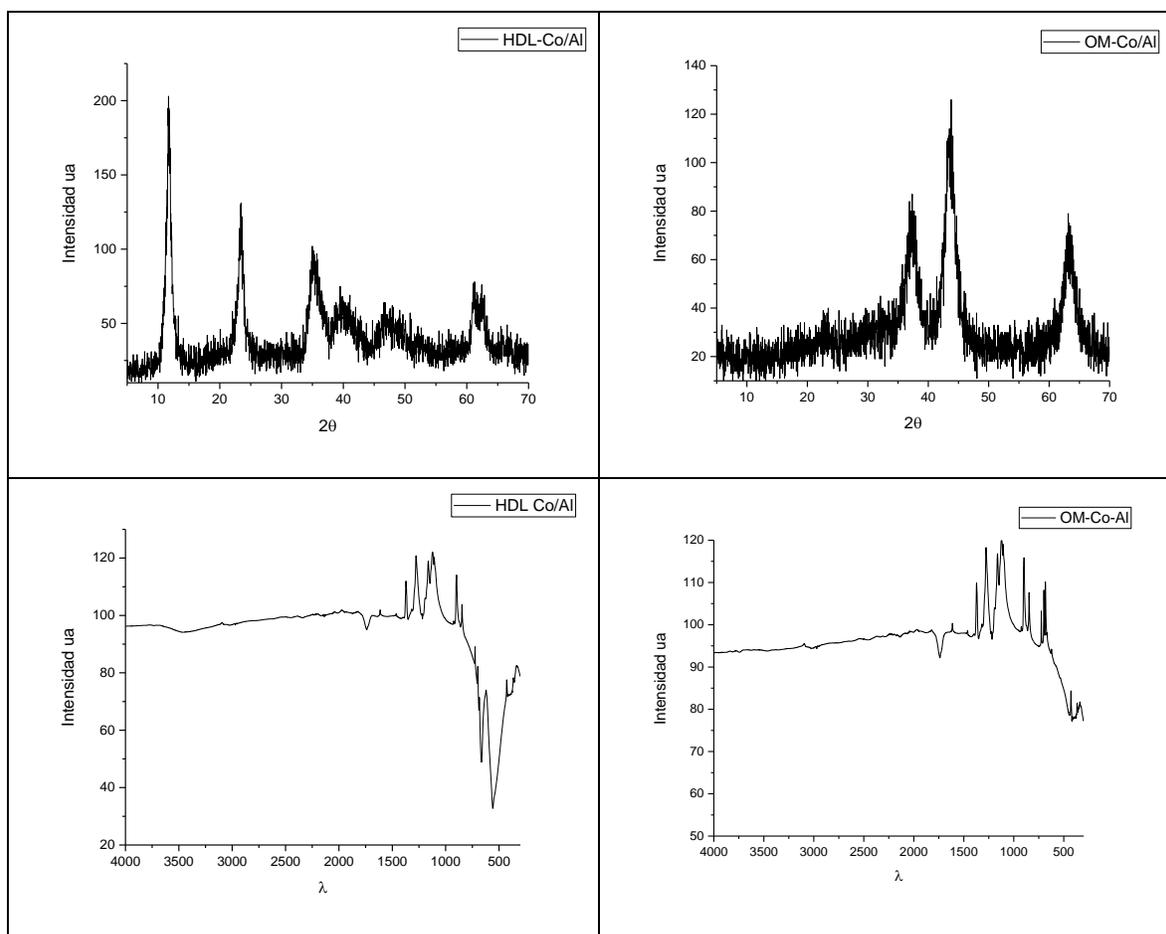


Figura 4.6. Caracterización de HDL-Co/Al y OM-Co/Al.

Zn/Al

Se preparó una solución de 0.015 mol de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ y 0.05 mol de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ en 30 mL de agua desionizada, la cual fue adicionada gota a gota durante 3 horas una solución acuosa de 7 g de NaOH y 3.67 g de Na_2CO_3 en 35 mL de agua desionizada, agitando vigorosamente hasta obtener un gel de color gris-azul. El gel obtenido se colocó en un baño de aceite a 60 °C durante 24 horas, se dejó enfriar y se efectuaron lavados con agua desionizada hasta pH 8, secando en una estufa durante 18 horas a 120 °C.

La muestra se calcinó a 550 °C durante 6 horas, con flujo de N_2 y rampa de 120 °C por hora.

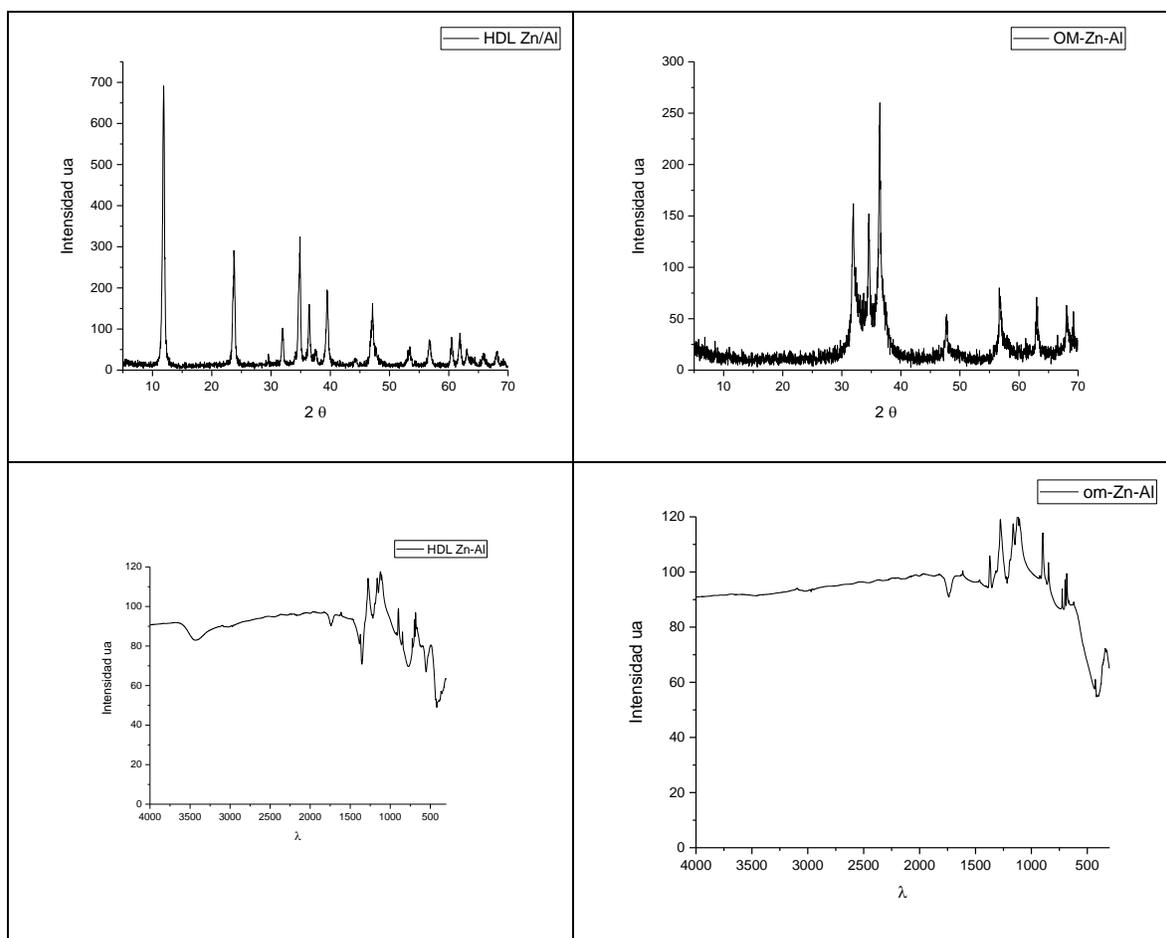


Figura 4.7. Caracterización de HDL-Zn/Al y OM-Zn/Al.

Ni/Fe

Se preparó una solución de 0.015 mol de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ y 0.05 mol de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ en 30 mL de agua desionizada, la cual fue adicionada gota a gota durante 3 horas una solución acuosa de 7 g de NaOH y 3.67 g de Na_2CO_3 en 35 mL de agua desionizada, agitando vigorosamente hasta obtener un gel de color gris-azul. El gel obtenido se colocó en un baño de aceite a 60 °C durante 24 horas, se dejó enfriar y se efectuaron lavados con agua desionizada hasta pH 8, secando en una estufa durante 18 horas a 120 °C.

La muestra se calcinó a 550 °C durante 6 horas, con flujo de N_2 y rampa de 120 °C por hora.

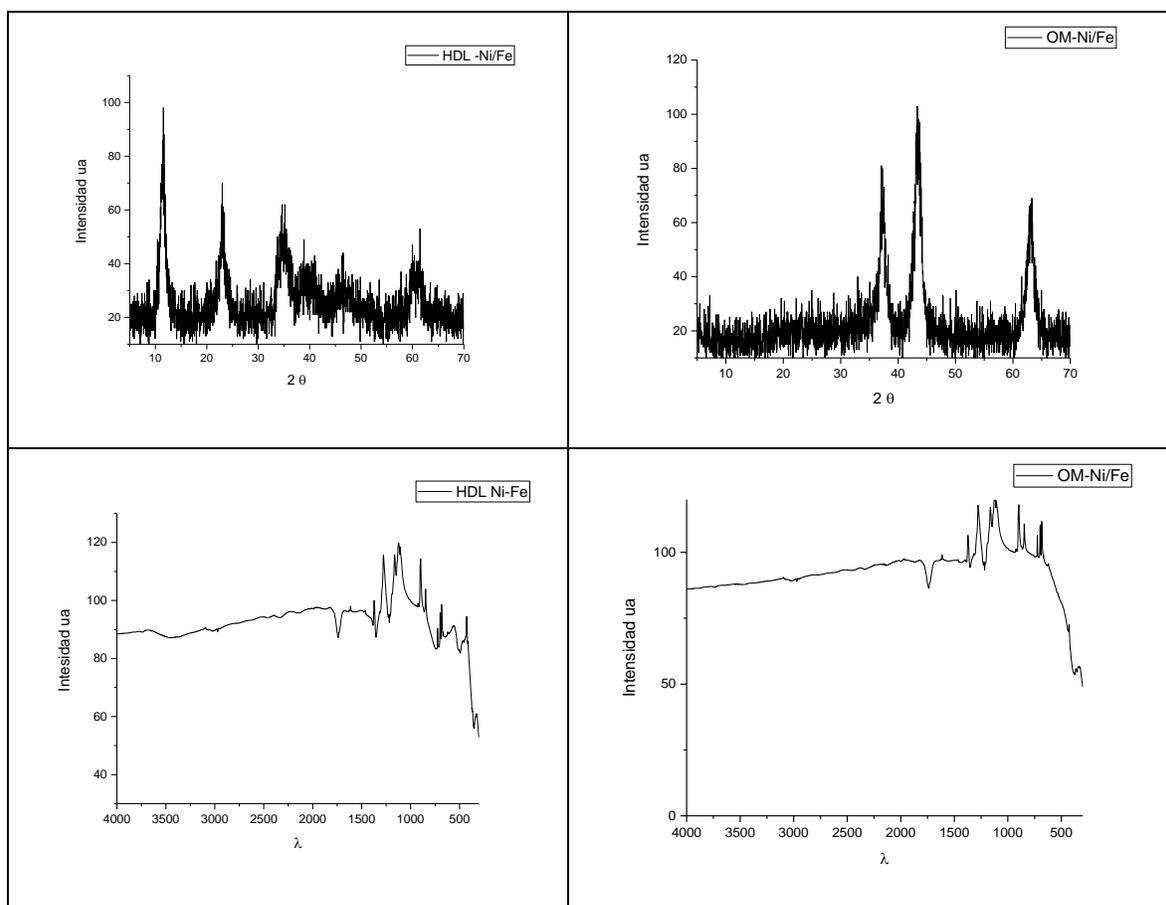


Figura 4.8. Caracterización de HDL-Ni/Fe y OM-Ni/Fe.

Ni/Cr

Se preparó una solución de 0.015 mol de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ y 0.05 mol de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ en 30 mL de agua desionizada, la cual fue adicionada gota a gota durante 3 horas una solución acuosa de 7 g de NaOH y 3.67 g de Na_2CO_3 en 35 mL de agua desionizada, agitando vigorosamente hasta obtener un gel de color gris-azul. El gel obtenido se colocó en un baño de aceite a 60 °C durante 24 horas, se dejó enfriar y se efectuaron lavados con agua desionizada hasta pH 8, secando en una estufa durante 18 horas a 120 °C.

La muestra se calcinó a 550 °C durante 6 horas, con flujo de N_2 y rampa de 120 °C por hora.

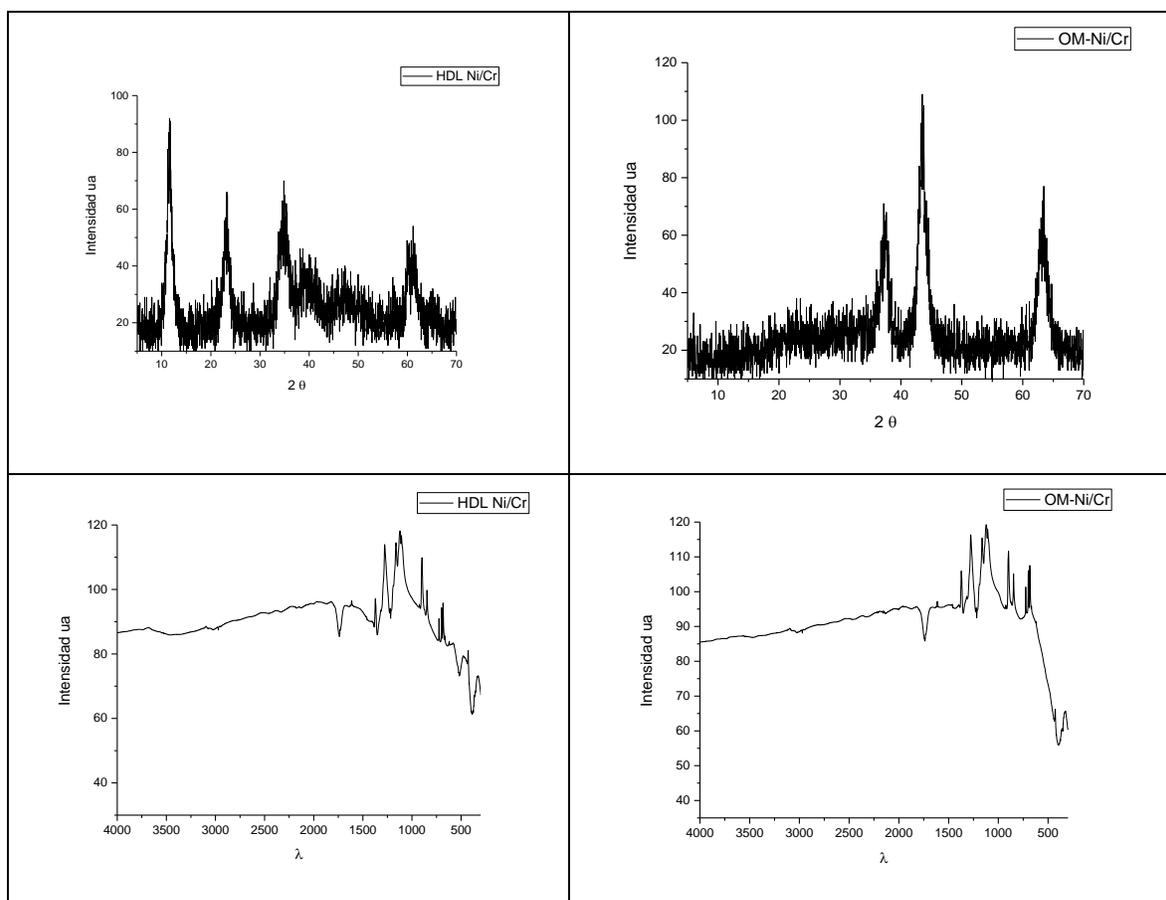


Figura 4.9. Caracterización de HDL-Ni/Cr y OM-Ni/Cr.

4.2.2. Síntesis de compuestos orgánicos

- Síntesis de derivados β -nitroestirenos

En un tubo de microondas de 10 ml y provisto con una barra magnética, se adicionaron 50 mg del material catalítico, 2 mL de disolvente, 3 mmol (0.16 mL) de nitrometano, 1 mmol de aldehído y 10 %mol (0.01 mL, 0.1 mmol) de piperidina, se calentó a reflujo durante 30 minutos en un reactor de microondas. El material se removió mediante centrifugación (5 minutos a 2500 rpm), se lavó 5 veces con CH_2Cl_2 (5 ml), el disolvente se evaporó hasta sequedad. El producto se purificó por cromatografía en columna (CH_2Cl_2) y cristalización (EtOAc-Eter de petróleo).

- *Síntesis de 4-aril-NH-1,2,3-triazoles a partir de β -nitroestirenos*

En un tubo de microondas de 10 ml y provisto con una barra magnética, se adicionaron 50 mg del material catalítico, 2 mL de disolvente, 1 mmol del β -nitroestireno, azida de sodio (1.2 mmol), se calentó a 80°C durante 30 minutos en un reactor de microondas. El material se removió mediante centrifugación (5 minutos a 2500 rpm), se lavó 5 veces con CH_2Cl_2 -MeOH (5 ml), el disolvente se evaporó hasta sequedad. El producto se purificó por cromatografía en columna (EtOAc-Éter de petróleo, 90-10, v-v) y cristalización (EtOAc-Eter de petróleo).

- *Síntesis de 4-aril-NH-1,2,3-triazoles a partir de aldehidos*

En un tubo de microondas de 10 ml y provisto con una barra magnética, se adicionaron 50 mg del material catalítico, 2 mL de disolvente, 1 mmol del aldehido, 3 mmol de nitrometano, 1.2 mmol de azida de sodio, 0.1 mmol de piperidina, se calentó a 80°C durante 30 minutos en un reactor de microondas. El material se removió mediante centrifugación (5 minutos a 2500 rpm), se lavó 5 veces con CH_2Cl_2 -MeOH (5 ml), el disolvente se evaporó hasta sequedad. El producto se purificó por cromatografía en columna con gradiente (EtOAc-Éter de petróleo, 90-10, v-v) y cristalización (EtOAc-Eter de petróleo).

- *Síntesis de 1,2,3-triazoles usando HDL y OM de Mg/Fe como catalizador*

En un tubo de microondas de 10 ml y provisto con una barra magnética, se adicionaron 50 mg del material catalítico, en 2 ml de una mezcla de H_2O -EtOH (3:1, v/v), 1 mmol del alquino, 1.2 mmol de cloruro de bencilo, 1.2 mmol de azida de sodio y 50 mg de ascorbato de sodio. se calentó a 80°C durante 30 minutos en un reactor de microondas. El material se

removió mediante centrifugación (5 minutos a 2500 rpm), se lavó 5 veces con CH₂Cl₂-MeOH (5 ml), el disolvente se evaporó hasta sequedad. El producto se purificó por cromatografía en columna con gradiente (EtOAc-Éter de petróleo, 50-50, v-v) y cristalización (EtOAc-Eter de petróleo).

- Síntesis de 1,2,3-triazoles (**28 y 31**)

En un tubo de microondas se agregó 2 equivalentes de la azida derivada de glucosa (**26 o 30**), un equivalente de bis(prop-2-in-1-yloxi)metane, ascorbato de sodio (10 mg), óxido mixto Cu/Al (10 mg), en 1.5 ml de una mezcla de H₂O-EtOH. Se irradia durante 60 minutos a 100 °C. Se purifico por columna cromatografía usando gradiente acetato de etilo-metanol (90-10).

- Síntesis de 1,2,3-triazoles (**29 y 32**)

En un tubo de microondas se agregó un equivalente de la azida derivada de glucosa (**26 o 30**), dos equivalente de bis(prop-2-in-1-yloxi)metane, ascorbato de sodio (10 mg), óxido mixto Cu/Al (10 mg), en 1.5 ml de una mezcla de H₂O-EtOH. Se irradia durante 60 minutos a 100 °C. Se purifico por columna cromatografía usando gradiente acetato de etilo-hexano (90-10).

- Síntesis de 1,2,3-triazoles (**35-38**)

En un tubo de microondas se agregó un equivalente de la azida derivada de glucosa (**26 o 30**), un equivalente del alquino derivado de xantina (**33 o 34**), ascorbato de sodio (10 mg), oxido mixto de Cu/Al (10 mg), etanol-agua (0.5/1.5 ml), y se dejó en calentamiento 90 minutos a 100°C. Se purifico por columna cromatográfica usando gradiente hexano-acetato de etilo (20-80).

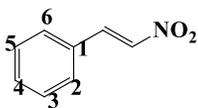
- Síntesis de 1,2,3-triazoles (**41-44**)

En un tubo de microondas se agregó un equivalente de la azida derivada de glucosa (**26 o 30**), un equivalente de levonorgestrel o etinilestradiol, ascorbato de sodio (10 mg), oxido mixto de Cu/Al (10 mg), etanol-agua (0.5/1.5 ml), y se dejó en calentamiento cuatro horas a 100°C. Se purifico por columna cromatográfica usando gradiente hexano-acetato de etilo (50-50).

4.3. Caracterización de los productos

4.3.1. β -nitroestirenos 7a-7i (tabla 3.4)

(E)-(2-nitrovinil)benceno (7a)



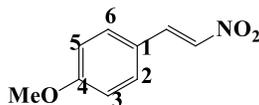
Se obtuvieron 104 mg (70%) de **7a** un sólido amarillo p.f. 55-57°C (Lit.²¹⁵ p.f. 56°C).

RMN ¹H (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 7.46-7.50 (m, 2H, ArH), 7.52-7.56 (m, 1H, ArH), 7.84-7.88 (m, 2H, ArH), 8.13 (d, *J*=13.6 Hz, 1H, =CH), 8.22 (d, *J*=13.6 Hz, 1H, =CH) ppm.

RMN ¹³C (125.7 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 129.6, 130.2, 130.8, 132.5, 138.5, 139.7 ppm.

MS (CI) (C₈H₇NO₂): *m/z* = 190 [M+41]⁺, 178 [M+29]⁺, 150 [M+1]⁺, 135, 107.

(E)-1-metoxi-4-(2-nitroetenil)benceno (7b).



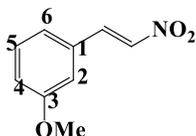
Se obtuvieron 131 mg (75%) de **7b** de un sólido color amarillo claro p.f. 84-86°C (Lit.²¹⁶ p.f. 86-87°C).

RMN ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 8.13 (d, *J* = 13.5 Hz, 1H, =CH), 8.09 (d, *J* = 13.5 Hz, 1H, =CH), 7.83 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, ArH), 7.05 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, ArH), 3.83 (s, 3H, OCH₃) ppm.

RMN ¹³C (100.6 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 163.0, 139.2, 132.4, 123.2, 115.3, 56.0 ppm.

MS (CI) (C₉H₉NO₃): *m/z* = 220 [M+41]⁺, 208 [M+29]⁺, 180 [M+1]⁺, 165, 150, 137.

(E)-1-metoxi-3-(2-nitroetenil)benceno (7c).



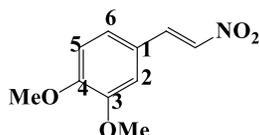
Se obtuvieron 150 mg (85%) de **7c** un sólido amarillo claro p.f. 91-95°C (Lit.²¹⁷ p.f. 93-94°C).

RMN ^1H (500 MHz, DMSO- d_6): δ = 8.26 (d, J = 13.6 Hz, 1H, =CH), 8.09 (d, J = 13.6 Hz, 1H, =CH), 7.37-7.42 (m, 2H, ArH), 7.45-7.47 (m, 1H, ArH), 7.08-7.11 (m, 1H, ArH), 3.81 (s, 3H, OCH $_3$) ppm.

RMN ^{13}C (125.7 MHz, DMSO- d_6): δ = 160.1, 139.6, 138.8, 132.1, 130.6, 123.1, 118.8, 114.5, 55.8 ppm.

MS (CI) (C $_9$ H $_9$ NO $_3$): m/z = 220 [M+41] $^+$, 208 [M+29] $^+$, 180 [M+1] $^+$, 165, 152, 137.

(E)-1,2-dimetoxi-4-(2-nitroetenil)benceno (7d).



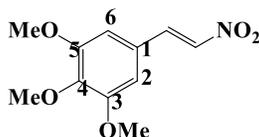
Se obtuvieron 130 mg (60%) de **7d** un sólido amarillo p.f. 140-142°C (Lit.²¹⁸³⁴ p.f. 140-141°C).

RMN ^1H (400 MHz, DMSO- d_6): δ = 8.21 (d, J = 13.5 Hz, 1H, =CH), 8.07 (d, J = 13.5 Hz, 1H, =CH), 7.49 (d, J = 1.8 Hz, 1H, ArH), 7.43 (dd, J = 1.8, 8.3 Hz, 1H, ArH), 7.06 (d, J = 8.3 Hz, 1H, ArH), 3.83 (s, 3 H, OCH $_3$), 3.82 (s, 3 H, OCH $_3$) ppm

RMN ^{13}C (100.6 MHz, DMSO- d_6): δ = 153.0, 149.7, 140.3, 136.4, 126.1, 123.4, 112.2, 111.8, 56.3, 56.2 ppm.

MS (CI) (C $_{10}$ H $_{11}$ NO $_4$): m/z = 250 [M+41] $^+$, 238 [M+29] $^+$, 210 [M+1] $^+$, 194, 178, 167.

(E)-1,2,3-trimetoxi-5-(2-nitroetenil)benceno (7e).



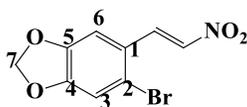
Se obtuvieron 174 mg (75%) de **7e** un sólido amarillo p.f. 114-116°C (Lit.²¹⁹ p.f. 120°C).

RMN ^1H (400 MHz, DMSO- d_6): δ = 8.28 (d, J = 13.5, 1H, =CH), 8.06 (d, J = 13.5 Hz, 1H, =CH), 7.24 (s, 2H, ArH), 3.83 (s, 6H, OCH $_3$), 3.73 (s, 3H, OCH $_3$) ppm.

RMN ^{13}C (100.6 MHz, DMSO- d_6): δ = 153.6, 141.5, 140.1, 137.9, 126.1, 108.2, 60.7, 56.7 ppm.

MS (CI) (C $_{11}$ H $_{13}$ NO $_5$): m/z = 280 [M+41] $^+$, 268 [M+29] $^+$, 240 [M+1] $^+$, 224.

(E)-5-bromo-6-(2-nitroetenil)benzo[d][1,3]dioxol (7f).



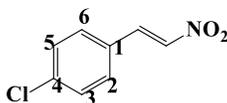
Se obtuvieron 176 mg (65%) de **7f** un sólido amarillo intenso p.f. 156-158°C.

RMN ¹H (400MHz, DMSO-*d*₆): δ = 8.19 (s, 2H, =CH), 7.67 (s, 1 H, ArH), 7.41 (s, 1 H, ArH), 6.19 (s, 2H, OCH₂O) ppm.

RMN ¹³C (100.6 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 152.2, 148.6, 138.9, 137.2, 123.1, 120.1, 113.6, 108.0, 103.6 ppm.

MS (CI) (C₉H₆BrNO₄): *m/z* = 314, 312 [M+41]⁺, 302, 300 [M+29]⁺, 274, 272 [M+1]⁺, 259, 257, 244, 242, 231, 229, 228, 226, 193, 176, 162.

(E)-1-cloro-4-(2-nitroetenil)benceno (7g).



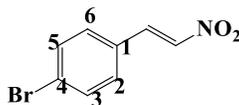
Se obtuvieron 150 mg (80%) de **7g** de un sólido amarillo p.f. 111-113°C (Lit.²²⁰ p.f. =113-114°C).

RMN ¹H (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 8.26 (d, *J*=13.6 Hz, 1H, =CH), 8.13 (d, *J*=13.6 Hz, 1H, =CH), 7.89 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, ArH), 7.55 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, ArH) ppm.

RMN ¹³C (125.7 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 139.0, 138.4, 137.2, 131.9, 129.8, 129.7 ppm.

MS (CI) (C₈H₆ClNO₂): *m/z* = 226, 224 [M+41]⁺, 214, 212 [M+29]⁺, 186, 184 [M+1]⁺, 143, 141.

(E)-1-bromo-4-(2-nitroetenil)benceno (7h).



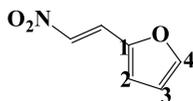
Se obtuvieron 169 mg (75%) de **7h** un sólido amarillo p.f. 141-143°C (Lit.²²¹³⁵ p.f. 148-150°C).

RMN ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 8.26 (d, *J* = 13.6 Hz, 1H, =CH), 8.12 (d, *J*=13.6 Hz, 1H, =CH), 7.82 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, ArH), 7.70 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, ArH) ppm.

RMN ¹³C (100.6 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 139.1, 138.5, 132.7, 132.1, 130.1, 126.2 ppm.

MS (CI) (C₈H₆BrNO₂): $m/z = 270, 268 [M+41]^+, 258, 256 [M+29]^+, 230, 228 [M+1]^+, 215, 213, 187, 185, 150.$

(E)-2-(2-nitroetenil)furano (7i).



Se obtuvieron 122 mg (90%) de **7i** un sólido amarillo claro p.f. 71-73°C (Lit.²²² p.f. 72°C).

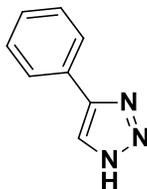
RMN ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = 8.02$ (d, $J = 13.3$ Hz, 1H, =CH), 8.01 (d, $J = 1.3$ Hz, 1H, ArH), 7.75 (d, $J = 13.3$ Hz, 1H, =CH), 7.29 (d, $J = 3.5$ Hz, 1H, ArH), 6.76 (dd, $J = 1.8, 3.5$ Hz, 1H, ArH) ppm.

RMN ¹³C (100.6 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = 148.6, 146.9, 134.9, 126.6, 121.6, 114.2$ ppm.

MS (CI) (C₆H₅NO₃): $m/z = 180 [M+41]^+, 168 [M+29]^+, 140 [M+1]^+, 97.$

4.3.2. 4-aril-NH-1,2,3-triazoles 8a-8i (tabla 3.8)

4-fenil-1NH-[1,2,3]-triazol (8a).

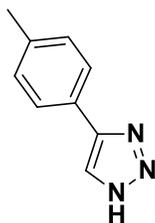


Se obtuvieron 79 mg (55 %) de **8a** un sólido blanco, p.f. = 149-151 °C 8Lit.²²³ p.f. = 147-148 °C).

RMN ¹H (DMSO-*d*₆, 500 MHz): $\delta = 15.16$ (s, 1H, NH, triazol), 8.67–8.06 (m, 1H, ArH), 7.88 (d, $J = 5.0$ Hz, 2H, ArH), 7.47 (s, 2H, ArH), 7.37 (s, 1H, ArH, triazol) ppm.

RMN ¹³C (125.7 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = 162.79, 130.99, 129.39, 128.59, 127.73, 126.04$ ppm.²²⁴

4-(4-metilfenil)-1NH-[1,2,3]-triazol (8b).

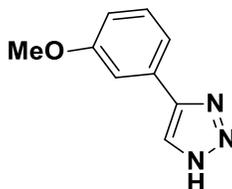


Se obtuvieron 111 mg (70%) de **8b** un sólido blanco, p.f. = 160-162 °C [Lit.²²⁵ p. f. = 157-159 °C].

RMN ¹H (DMSO-*d*6, 500 MHz): δ = 8.25 (s, 1H, ArH, triazol). 7.73 (d, *J* = 4.0 Hz, 2H, ArH), 7.22 (d, *J* = 4.4 Hz, 2H, ArH), 2.29 (s, 3H, CH₃) ppm.

RMN ¹³C (125.7 MHz, DMSO-*d*6): δ = 137.9, 129.9, 125.9, 21.3 ppm.⁷

4-(3-metoxifenil)-1NH-[1,2,3]-triazol (8c).

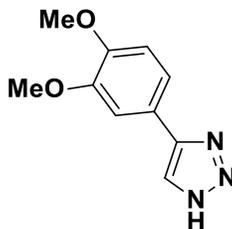


Se obtuvieron 124 mg (71 %) de **8c** un aceite incoloro

RMN ¹H (DMSO-*d*6, 500 MHz): δ = 7.92 (s, 1H, ArH, triazol), 7.23-7.38 (m, 3H, ArH), 6.86 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, ArH), 3.80 (s, 3H, OCH₃).

RMN ¹³C (125.7 MHz, DMSO-*d*6): δ = 160.1, 130.2, 118.6, 114.6, 111.4, 55.3 ppm.⁶

4-(3,4-dimetoxifenil)-1NH-[1,2,3]-triazol (8d).

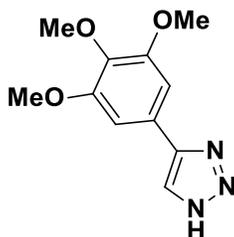


Se obtuvieron 138 mg (67%) de **8d** un sólido blanco, p.f. = 102-104 °C.

RMN ¹H (DMSO-*d*6, 500 MHz): δ = 7.85 (br. s, 1H, ArH, triazol), 7.34–7.42 (m, 2H, ArH), 6.93 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H, ArH), 3.96 (s, 3H, OCH₃), 3.92 (s, 3H, OCH₃) ppm.

RMN ^{13}C (125.7 MHz, DMSO-*d*6): δ = 150.2, 148.8, 148.5, 135.8, 128.2, 118.8, 111.4, 109.2, 56.0 ppm.²²⁶

4-(3,4,5-trimetoxifenil)-1NH-[1,2,3]-triazol (8e).

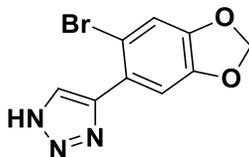


Se obtuvieron 123 mg (60%) de 8e un sólido blanco, p.f. = 174-175 °C.

RMN ^1H (DMSO-*d*6, 500 MHz): δ = 8.34 (br s, 1H, ArH, triazol), 7.17 (s, 2H, ArH), 3.85 (s, 6H, OCH₃), 3.69 (s, 3H, OCH₃) ppm.²²⁷

RMN ^{13}C (125.7 MHz, DMSO-*d*6): δ = 153.8, 137.96, 106.2, 105.25, 107.2, 103.5 (2xArCH), 60.5 (OCH₃), 56.4 (2xOCH₃) ppm.

4-(6-bromo-1,3-benzodioxol-5-il)-1NH-[1,2,3]-triazol (8f).

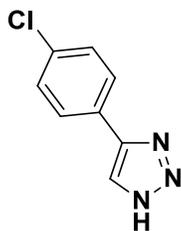


Se obtuvieron 148 mg (56 %) de 8f um sólido blanco, p.f. = 149.151 °C.

RMN ^1H (DMSO-*d*6, 500 MHz): δ = 10.06 (s, 1H, ArH, triazol), 7.41 (s, 2H, ArH), 7.29 (s, 2H, ArH), 6.13 (s, 2H, O₂CH₂) ppm.

RMN ^{13}C (125.7 MHz, DMSO-*d*6): δ = 190.4, 153.9, 148.6, 147.9, 127.9, 121.1, 113.7, 107.9, 103.76 ppm.

4-(4-Chlorophenyl)-1NH-[1,2,3]-triazole (8g).

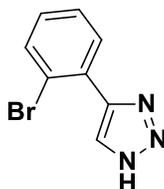


Se obtuvieron 102 mg (57 %) de **8g** un sólido blanco p.f. = 150-152 °C. (Lit.²²⁸ p.f. = 153-154 °C).

RMN ¹H (DMSO-*d*6, 500 MHz): δ = 15.16 (br s, 1H, NH, triazol), 8.38 (br s, 1H, ArH, triazole), 7.89 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, ArH), 7.52 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, ArH) ppm.²²⁹

RMN ¹³C (125.7 MHz, DMSO-*d*6): δ = 133.0, 129.4, 129.0, 128.9, 128.6, 127.7 ppm.

4-(2-Bromofenil)-1NH-[1,2,3]-triazol (**8h**).

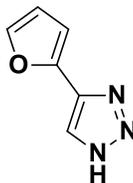


Se obtuvieron 112 mg (50%) de **8h** un sólido blanco, p.f. = 94-96 °C. (Lit.²³⁰ p.f. = 86.9-87.9 °C).

RMN ¹H (DMSO-*d*6, 500 MHz): δ = 8.31(br s, 1H, ArH, triazol), 7.75 (m, 2H, ArH), 7.47 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H, ArH), 7.33 (m, 1H, ArH) ppm.

RMN ¹³C (125.7 MHz, DMSO-*d*6): δ = 141.2, 130.9, 128.8, 128.4, 127.4, 125.4, 118.6 ppm.

4-(furan-2-il)-1NH-[1,2,3]-triazol (**8i**).



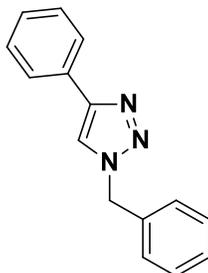
Se obtuvieron 97 mg (72 %) de **8i** un aceite incoloro.

RMN ¹H (DMSO-*d*6, 500 MHz): δ = 7.89 (s, 1H, ArH, triazol), 7.42 (d, *J* = 1.0 Hz 1H), 6.76 (d, *J* = 3.5 Hz, 1H, 0.9 Hz), 6.42 (dd, *J* = 3.5, 1.5 Hz 1H, 1.8 Hz) ppm.

RMN ¹³C (125.7 MHz, DMSO-*d*6): δ = 145.3, 142.8, 139.2, 128.2, 111.6, 107.8 ppm.²³¹

4.3.3. 1,2,3-triazoles (tabla 3.9)

1-Bencil-4-fenil-1*H*-1,2,3-triazol (4).

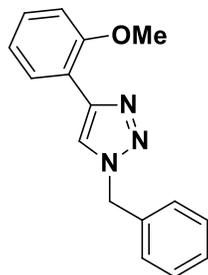


Se obtuvieron 235.28 mg (65%) de **4** un sólido blanco, p.f. = 129-131 °C (Lit.²³² p.f. = 127-130 °C).

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.77-7.80 (m, 2H, ArH), 7.65 (s, 1H, ArH, triazol), 7.35-7.41 (m, 5H, ArH), 7.28-7.32 (m, 3H, ArH), 5.56 (s, 2H, NCH₂) ppm.

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz): δ = 148.2, 134.7, 130.6, 129.1, 128.8, 128.78, 128.2, 128.1, 125.7, 119.5, 54.2 ppm.²³³

1-bencil-4-(2-metoxifenil)-1*H*-1,2,3-triazol (16).

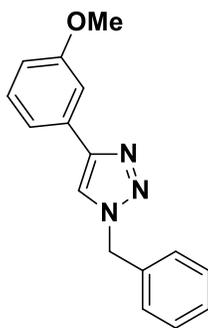


Se obtuvieron 145 mg (55%) de **16** un sólido blanco, p.f. = 165-167 °C (Lit.²³⁴ p.f. = 167-169 °C).

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8.39 (dd, *J* = 1.7, 7.7 Hz, 1H, ArH), 8.00 (s, 1H, ArH, triazole), 7.30-7.41 (m, 6H, ArH), 7.09 (td, *J* = 1.0, 7.6 Hz, 1H, ArH), 6.97 (dd, *J* = 1.0, 8.3 Hz, 1H, ArH), 5.61 (s, 2H, NCH₂), 3.89 (s, 3H, OCH₃) ppm.

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz): δ = 155.6, 143.6, 135.2, 129.0, 128.9, 128.5, 127.8, 127.7, 123.0, 121.0, 119.4, 110.7, 55.3, 53.9 ppm.

1-bencil-4-(3-metoxifenil)-1H-1,2,3-triazol (17).

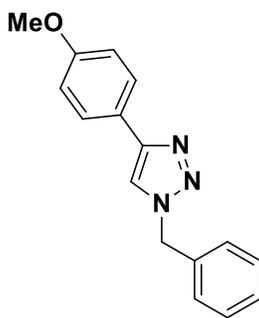


Se obtuvieron 145 mg (55 %) de **17** un sólido blanco, p.f. = 158-160 °C

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.67 (s, 1H, ArH, triazol), 7.45 (ddd, *J* = 0.4, 1.3, 2.6 Hz, 1H, ArH), 7.38-7.43 (m, 3H, ArH), 7.29-7.35 (m, 4H, ArH), 6.88 (ddd, *J* = 1.6, 2.6, 7.7 Hz, 1H, ArH), 5.58 (s, 2H, NCH₂), 3.87 (s, 3H, OCH₃) ppm.

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz): δ = 160.0, 148.1, 134.6, 131.8, 129.8, 129.1, 128.7, 128.0, 119.7, 118.1, 114.3, 110.7, 55.3, 54.2 ppm.²³⁵

1-bencil-4-(4-metoxifenil)-1H-1,2,3-triazol (18).

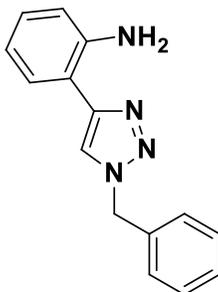


Se obtuvieron 159 mg (60%) de **18** un sólido blanco, p.f. = 144-145 °C (Lit.²³⁶ p.f. = 143-144 °C).

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.74 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H, ArH), 7.60 (s, 1H, ArH, triazol), 7.31-7.42 (m, 5H, ArH), 6.95 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H, ArH), 5.57 (s, 2H, NCH₂), 3.84 (s, 3H, OCH₃) ppm.

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz): δ = 159.6, 148.1, 134.8, 129.1, 128.7, 128.0, 127.0, 123.3, 118.7, 114.2, 55.3, 54.2 ppm.

2-(1-bencil-1H-1,2,3-triazol-4-il)anilina (19).

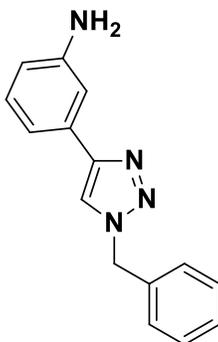


Se obtuvieron 130 mg (50 %) de **19** un sólido amarillo, p.f. = 94-96 °C. (Lit.²³⁷ p.f. = 97-98 °C).

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.65 (s, 1H, ArH, triazol), 7.24-7.40 (m, 6H, ArH), 7.08 (dd, *J* = 1.55, 8.04 Hz, 1H, ArH), 6.62-6.76 (m, 2H, ArH), 5.55 (s, 2H, NCH₂), 5.50 (br s, 2H, NH₂) ppm.

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz): δ = 148.8, 145.1, 134.5, 129.1, 129.0, 128.7, 128.0, 127.6, 119.7, 117.2, 116.7, 113.5, 54.3 ppm.

3-(1-bencil-1H-1,2,3-triazol-4-il)anilina (20).

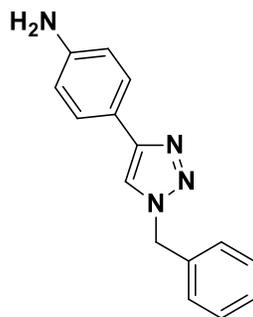


Se obtuvieron 130 mg (50 %) de **20** un sólido amarillo, p.f. = 149.151 °C.

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.60 (s, 1H, ArH, triazole), 7.34 -7.38 (m, 3H, ArH), 7.26-7.30 (m, 3H, ArH), 7.01-7.16 (m, 2H, ArH), 6.62 (d, *J* = 6.0 Hz, 1H, ArH), 5.55 (s, 2H, NCH₂), 3.74 (bs, 2H, NH₂) ppm.

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz): δ = 148.3, 146.8, 134.7, 131.4, 129.7, 128.9, 128.7, 128.0, 119.5, 115.9, 114.8, 112.1, 54.1 ppm.²³⁸

4-(1-bencil-1H-1,2,3-triazol-4-il)anilina (21).

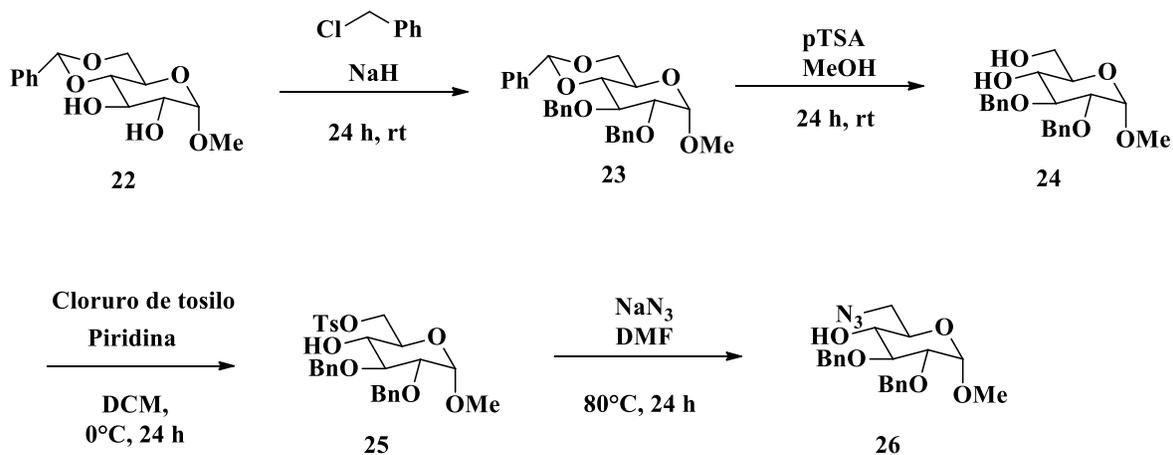


Se obtuvieron 137 mg (55 %) de **21** un sólido amarillo, p.f. = 161-163 °C. (Lit.⁸ p.f. = 160-161 °C).

NMR ¹H (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.56-7.62 (m, 2H, ArH), 7.52 (s, 1H, ArH, triazole), 7.27-7.41 (m, 5H, ArH), 6.68-6.73 (m, 2H, ArH), 5.55 (s, 2H, NCH₂), 3.74 (bs, 2H, NH₂) ppm.

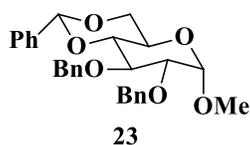
RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz): δ = 146.5, 134.9, 129.1, 128.7, 128.0, 126.9, 126.1, 121.1, 118.1, 115.2, 54.1 ppm.²³⁹

4.3.4. Síntesis de la azida: (2R,3R,4S,5R,6S)-2-(azidometil)-4,5-bis(benciloxi)-6-metoxitetrahidro-2H-piran-3-ol



Esquema 6.1. Síntesis de (2R,3R,4S,5R,6S)-2-(azidometil)-4,5-bis(benciloxi)-6-metoxitetrahidro-2H-piran-3-ol.

(2R,4aR,6S,7R,8S,8aR)-7,8-bis(benciloxi)-6-metoxi-2-fenilhexahidropirano[3,2-d][1,3]dioxina



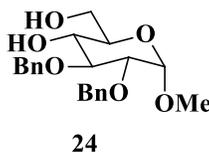
Se realizó una disolución de 22 (1g, 3.5 mmol, 1 eq) en 10 ml de DMF, se agito a 0°C, durante 30 min, se agregó hidruro de sodio (508 mg, 21.2 mmol, 6 eq) manteniendo la temperatura, se dejó agitando durante 1 hora más a 0°C finalmente se agregó cloruro de bencilo (1.2 ml, 10.5 mmol, 3 eq), la reacción se dejó en agitación 24 horas. Después de 24 horas se agregó agua a la mezcla de reacción, y se realizaron extracciones usando acetato de etilo-agua (5 veces), a la fase orgánica se agregó salmuera y se realizó extracciones (2 veces), se agregó sulfato de sodio a la fase orgánica, y se concentró el crudo de reacción, se realizó una columna cromatografica, acetato de etilo-hexano usando gradiente (20-80).

Se obtuvieron 1.3 g (80%) de un sólido de color blanco p.f. = 89-91°C.

RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.47-7.49 (m, 2H), 7.23-7.38 (m, 13H), 5.54 (s, 1H), 4.91 (d, *J* = 11.3 Hz, 1H), 4.84 (dd, *J* = 12.1, 6.35 Hz, 2H), 4.69 (d, *J* = 12.15 Hz, 1H), 4.59 (d, *J* = 3.7 Hz, 1H), 4.25 (dd, *J* = 10.15, 4.8 Hz, 1H), 4.04 (t, *J* = 9.3 Hz, 1H), 3.80-3.85 (m, 1H), 3.70 (t, *J* = 10.3 Hz, 1H), 3.59 (t, *J* = 9.35 Hz, 1H), 3.55 (dd, *J* = 9.3, 3.7 Hz, 1H), 3.40 (s, 3H).

RMN ¹³C (125.7 MHz, CDCl₃) : δ = 138.7, 138.2, 137.4, 128.9, 128.4, 128.3, 128.2, 128.1, 128.0, 127.9, 127.5, 126.0, 101.3, 99.2, 82.1, 79.2, 78.6, 75.3, 73.7, 69.0, 62.3, 55.3.

(2R,3R,4S,5R,6S)-4,5-bis(benciloxi)-2-(hidroximetil)-6-metoxitetrahidro-2H-piran-3-ol



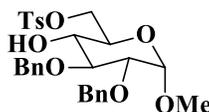
En un matraz se disolvió **23** (700 mg, 1.5 mmol, 1 eq) en 20 ml de metanol, se agregó el ácido p-toluensulfónico (200 mg, 1.13 mmol, 0.75 eq), y se dejó en agitación a temperatura ambiente, después de 24 horas se concentró a alto vacío, y se purificó por columna cromatografía usando gradiente acetato de etilo-hexano (80-20).

Se obtuvo 415 mg (74 %) de un aceite amarillento.

RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.27-7.37 (m, 10H), 5.01 (d, *J* = 11.40 Hz, 1H), 4.75 (d, *J* = 12.2 Hz, 1H), 4.70 (d, *J* = 11.45 Hz, 1H), 4.65 (d, *J* = 12.15 Hz, 1H), 4.60 (d, *J* = 3.55 Hz, 1H), 3.70-3.80 (m, 3H), 3.58-3.61 (m, 1H), 3.52 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 3.49 (dd, *J* = 9.5, 3.55 Hz, 1H), 3.37 (s, 3H), 2.49 (s, 1H), 2.02-2.10 (s, 1H).

RMN ¹³C (125.7 MHz, CDCl₃): δ = 138.7, 137.9, 128.6, 128.5, 128.1, 127.9, 127.9, 127.8, 98.2, 81.3, 79.8, 75.4, 73.1, 70.7, 70.4, 62.4, 55.2.

((2R,3R,4S,5R,6S)-4,5-bis(benciloxi)-3-hidroxi-6-metoxitetrahydro-2H-piran-2-il)metil 4-metilbencenesulfonato



25

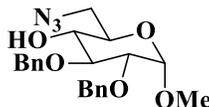
Se disolvió 282 mg (0.75 mmol, 1 eq) de **24** en 10 ml de diclorometano, se agregó 0.3 ml de piridina (3.75 mmol, 5 eq), a 0°C, se dejó en agitación 10 minutos manteniendo la temperatura, se agregó 285 mg de cloruro de tosilo (1.5 mmol, 2 eq), y se dejó en agitación 24 horas. Se concentró la mezcla de reacción y se purificó en columna cromatográfica hexano-acetato de etilo usando gradiente (60-40).

Se obtuvo 300 mg (75 %) de un aceite color amarillo.

RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.76 (d, *J* = 8.55 Hz, 2H), 7.28-7.36 (m, 12H), 4.98 (d, *J* = 11.55 Hz, 1H), 4.61-4.75 (m, 3H), 4.55 (d, *J* = 3.55 Hz, 1H), 4.22 (d, *J* = 3.65 Hz, 2H), 3.68-3.74 (m, 2H), 3.40-3.46 (m, 2H), 3.32 (s, 3H), 2.42 (s, 3H), 2.24 (s, 1H).

RMN ¹³C (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 144.8, 138.6, 137.9, 133.0, 129.7, 128.6, 128.1, 128.0, 127.9, 127.9, 98.1, 81.0, 79.5, 75.4, 73.2, 69.4, 68.9, 68.8, 55.3, 21.6.

(2R,3R,4S,5R,6S)-2-(azidometil)-4,5-bis(benciloxi)-6-metoxitetrahydro-2H-piran-3-ol



26

Se disolvió 300 mg (0.56 mmol, 1 eq) de **25** en DMF, agrego azida de sodio en exceso (295 mg, 4.54 mmol, 8 eq), y se dejó en calentamiento 24 horas a 80 °C. Se realizó extracciones acetato de etilo-salmuera (5 veces), la fase orgánica se secó con sulfato de sodio, y se concentró la mezcla de reacción, se purificó por columna cromatográfica hexano-acetato de etilo usando gradiente (80-20)

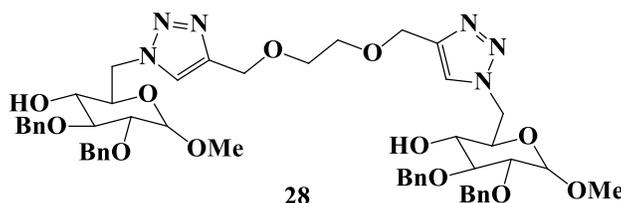
Se obtuvo 152 mg (67 %) de un aceite incoloro

RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.28-7.38 (m, 10H), 5.02 (d, *J* = 11.55 Hz, 1H), 4.75 (d, *J* = 12.05 Hz, 1H), 4.64-4.68 (m, 3H), 3.70-3.76 (m, 2H), 3.52 (dd, *J* = 9.55, 3.55 Hz, 1H), 3.47 (dd, *J* = 13.1, 2.5 Hz, 1H), 3.37-3.43 (m, 5H), 2.19 (s, 1H).

RMN ¹³C (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 138.57, 137.9, 128.7, 128.5, 128.1, 128.0, 128.0, 127.9, 98.07, 81.05, 79.8, 75.3, 73.1, 70.6, 70.2, 55.4, 51.5.

4.3.5. 1,2,3-triazoles-carbohidratos

(2R,3R,5R)-4,5-bis(benciloxi)-2-(((4-((2-(((1-(((2R,3R,4S,5R)-4,5-bis(benciloxi)-3-hidroxi-6-metoxitetrahydro-2H-piran-2-il)metil)-1H-1,2,3-triazol-4-il)metoxi)etoxi)metil)-1H-1,2,3-triazol-1-il)methyl)-6-metoxitetrahydro-2H-piran-3-ol



28

Se obtuvo 78 mg (95 %) de un aceite amarillo.

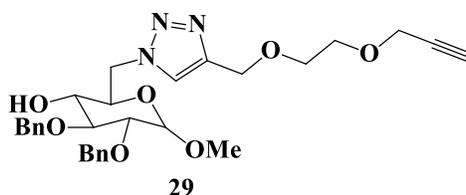
RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.87 (s, 2H), 7.27-7.34 (m, 20H), 4.95 (d, *J* = 11.35 Hz, 2H), 4.72 (dd, *J* = 1.95, 11.35 Hz, 4H), 4.63 (d, *J* = 4.05 Hz, 2H), 4.61 (s, 2H), 4.57 (t, *J* =

5.8 Hz, 2 H), 4.55 (q, $J = 6.25$ Hz, 2H), 3.88-3.91 (m, 2H), 3.78 (t, $J = 9.15$ Hz, 2H), 3.37-3.40 (m, 2H), 3.19 (s, 6H), 3.14 (t, $J = 9.55$ Hz, 2H) ppm.

RMN ^{13}C (126 MHz, CDCl_3) : $\delta = 144.9, 138.6, 137.9, 130.8, 128.7, 128.5, 128.4, 128.3, 128.0, 127.9, 127.8, 124.1, 98.1, 80.9, 79.6, 75.4, 73.1, 70.6, 69.5, 69.4, 64.5, 55.3, 50.7$ ppm.

IR : 3398.4, 2912.9, 1724.7, 1496.6, 1453.2, 1360.9, 1197.2, 1044.7, 911.0, 836.8, 734.6, 696.5, 559.89, 461.6 cm^{-1} .

(2R,3R,4S,5R)-4,5-bis(benciloxi)-6-metoxi-2-((4-((2-(prop-2-in-1-iloxi)etoxi)metil)-1H-1,2,3-triazol-1-il)metil)tetrahidro-2H-piran-3-ol



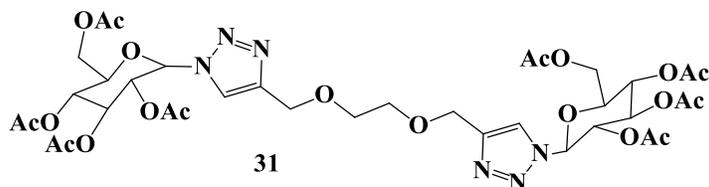
Se obtuvo 41 mg (65 %) de un aceite amarillo.

RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.66$ (s, 1H), 7.32-7.38 (m, 10H), 5.00 (d, $J = 11.45$ Hz, 1H), 4.75 (t, $J = 12.3$ Hz, 2H), 4.68-4.71 (m, 3H), 4.64 (d, $J = 12.1$ Hz, 1H), 4.59 (d, $J = 3.55$ Hz, 1H), 4.55 (q, $J = 6.6, 14.4$ Hz, 1H), 4.20 (d, $J = 2.4$ Hz, 2H), 3.90-3.94 (m, 1H), 3.80 (t, $J = 9.2$ Hz, 1H), 3.71 (s, 4H), 3.43 (dd, $J = 3.6, 9.55$ Hz, 1H), 3.23 (s, 3H), 3.18 (t, $J = 9.85$ Hz, 1H), 2.44 (t, $J = 2.4$ Hz, 1H) ppm.

RMN ^{13}C (126 MHz, CDCl_3) : $\delta = 144.9, 138.5, 137.8, 129.4, 128.6, 128.5, 128.0, 127.9, 127.9, 124.1, 98.2, 80.9, 79.6, 75.4, 74.5, 73.2, 70.7, 69.4, 69.3, 68.9, 67.7, 64.6, 58.3, 55.3, 50.8$ ppm.

IR: 3232.6, 2924.7, 2111.7, 1721.8, 1496.7 1453.3, 133.7, 1270.0, 1193.2, 1098.5, 1046.2, 911.0, 836.3, 818.1, 795.0, 735.4, 693.2, 568.0, 455.5 cm^{-1} .

(2R,3R,5R)-2-(acetoximetil)-6-(4-((2-((1-((2S,3S,4R,5S,6S)-3,4,5-triacetoxi-6-(acetoximetil)tetrahidro-2H-piran-2-il)-1H-1,2,3-triazol-4-il)metoxi)etoxi)metil)-1H-1,2,3-triazol-1-il)tetrahidro-2H-piran-3,4,5-triyl triacetate



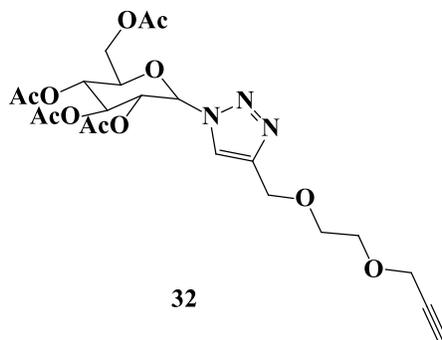
Se obtuvo 64 mg (76 %) de un sólido blanco, p.f. = 198-200 °C.

RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.90 (s, 1H), 5.92 (d, *J* = 9.15 Hz, 2H), 5.49 (t, *J* = 9.5 Hz, 2H), 5.43 (t, *J* = 9.25 Hz, 2H), 5.27-5.31 (m, 2H), 4.70 (d, *J* = 1.6 Hz, 4H), 4.29 (q, *J* = 5.1, 13.15, 17.65 Hz, 2H), 4.15 (dd, *J* = 1.15, 12.5 Hz, 2H), 4.01-4.05 (m, 2H), 3.70 (s, 4H), 2.07 (s, 3 H), 2.06 (s, 3H), 2.03 (s, 3H), 1.86 (s, 3H) ppm.

RMN ¹³C (126 MHz, CDCl₃): δ = 170.4, 169.8, 169.3, 168.8, 145.8, 129.4, 121.1, 85.6, 74.9, 72.7, 70.3, 69.7, 67.7, 64.4, 61.6, 20.6, 20.5, 20.4, 20.1 ppm.

IR: 2940.6, 1743.6, 1434.5, 1365.6, 1217.2, 110.0, 1033.8, 926.8, 926.8, 840.5, 812.0, 763.6, 726.6, 684.9, 610.8, 592.8 cm⁻¹.

(2R,3R,4S,5R)-2-(acetoximetil)-6-(4-((2-(prop-2-in-1-iloxi)etoxi)metil)-1H-1,2,3-triazol-1-il)tetrahidro-2H-piran-3,4,5-triyl triacetate



Se obtuvo 30 mg (45 %) de un sólido blanco, p.f. = 205-206 °C.

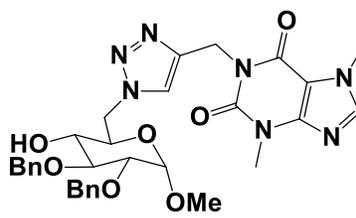
RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.82 (s, 1H), 5.88 (d, *J* = 9.2 Hz, 1H), 5.41-5.44 (m, 2H), 5.22-5.26 (m, 1H), 4.70 (s, 2H), 4.26-4.30 (m, 1H), 4.20 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 4.15 (dd, *J* = 2.15, 12.6 Hz, 1H), 3.99-4.02 (m, 1H), 3.70-3.72 (m, 1H), 2.45 (t, *J* = 2.33 Hz, 1H), 2.08 (s, 3H), 2.07 (s, 3H), 2.03 (s, 3H), 1.87 (s, 3H) ppm.

RMN ¹³C (126 MHz, CDCl₃) : δ = 170.4, 169.8, 169.2, 168.8, 145.9, 129.4, 120.9, 85.7, 75.1, 74.6, 72.6, 70.3, 69.5, 68.9, 67.7, 67.6, 64.5, 61.5, 58.4, 20.6, 20.5, 20.4, 20.1 ppm.

IR: 3279.1, 3134.1, 2953.8, 9, 489.3, 1740.3, 1425.7, 1365.7, 1327.1, 1228.4, 1211.2, 1086.5, 1030.8, 917.4, 840.9, 600.7, 542.9, 489.3, 409.5.

4.3.6. carbohidrato-1,2,3-triazoles-xantina

1-((1-(((2R,3R,4S,5R,6S)-4,5-bis(benciloxi)-3-hidroxi-6-metoxitetrahidro-2H-piran-2-il)metil)-1H-1,2,3-triazol-4-il)metil)-3,7-dimetil-1H-purine-2,6(3H,7H)-diona



35

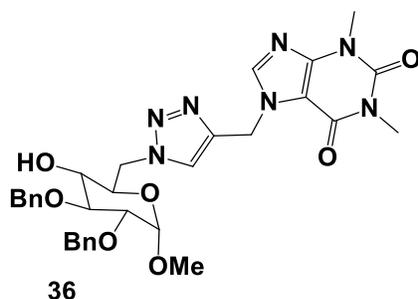
Se obtuvo 32 mg (73 %) de un sólido blanco p.f.= 123-125°C

RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.72 (s, 1H), 7.49 (s, 1H), 7.29-7.35 (m, 10 H), 5.29 (d, J = 5.7 Hz, 2H), 4.72 (t, J = 12.1 Hz, 2 H), 4.66 (dd, J = 2.35, 14.4 Hz, 1H), 4.62 (d, J = 12.1 Hz, 1H), 4.57 (d, J = 3.6 Hz, 1H), 4.47 (dd, J = 6.85, 14.4 Hz, 1H), 3.95 (s, 3H), 3.86-3.89 (m, 1H), 3.77 (t, J = 9.2 Hz, 1H), 3.54 (s, 3H), 3.41 (dd, J = 3.6, 9.5 Hz, 1H), 3.19 (s, 3H), 3.17 (t, J = 9.2 Hz, 1H), 2.86 (s, 1H).

RMN ¹³C (126 MHz, CDCl₃) : δ = 154.7, 151.3, 148.8, 143.4, 141.6, 138.5, 137.9, 128.5, 128.4, 128.0, 127.9, 127.8, 124.7, 107.6, 98.1, 80.9, 79.6, 75.4, 73.2, 70.8, 69.5, 55.3, 50.8, 55.3, 50.8, 35...9, 33.5, 29.6.

IR: 3577.6, 3446.1, 3235.4, 2921.4, 1703.1, 1671.9, 1550.4, 1496.7, 1452.4, 1372.5, 1238.1, 1192.9, 1095.1, 1059.6, 944.0, 909.2, 801.3, 765.1, 730.7, 692.5, 619.8, 508.3, 461.3.

7-((1-(((2R,3R,4S,5R,6S)-4,5-bis(benciloxi)-3-hidroxi-6-metoxitetrahidro-2H-piran-2-il)metil)-1,2,3-triazol-4-il)metil)-1,3-dimetil-1H-purina-2,6(3H,7H)-diona



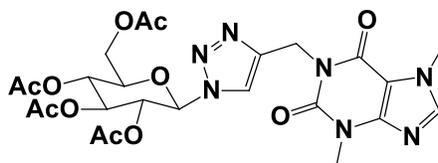
Se obtuvo 39 mg (90 %) de un sólido blanco p.f.= 136-139°C

RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.88 (s, 1H), 7.81 (s, 1H), 7.28-7.36 (m, 10 H), 5.54 (s, 2H), 4.98 (d, J = 11.4 Hz, 1H), 4.72 (t, J = 12 Hz, 2H), 4.66 (dd, J = 3.55, 14.4 Hz, 1H), 4.62 (d, J = 12.05 Hz, 1H), 4.55 (d, J = 3.55 Hz, 1H), 4.50 (q, J = 6.7, 14.4 Hz, 1H), 3.87 (td, J = 2.35, 12.15 Hz, 1H), 3.76 (t, J = 9.15 Hz, 1H), 3.55 (s, 3H), 3.39 (dd, J = 3.6, 9.5 Hz, 1H), 3.37 (s, 3H), 3.15 (s, 3H), 3.12 (t, J = 7.1 Hz, 1H), 2.72 (d, J = 2.6 Hz, 1H).

RMN ¹³C (126 MHz, CDCl₃) : δ = 155.3, 151.5, 148.9, 141.4, 138.4, 137.8, 130.9, 128.8, 128.6, 128.5, 128.1, 128.0, 127.9, 125.1, 106.4, 98.2, 80.8, 79.6, 75.5, 73.2, 70.6, 69.3, 55.3, 51.0, 41.4, 29.7, 27.9.

IR: 3450.5, 3130.8, 2923.1, 2848.3, 1732.6, 1702.7, 1646.3, 1598.9, 1544.1, 1453.5, 1217.6, 1099.5, 1055.2, 967.7, 733.2, 693.2, 614.7, 500.4.

(2R,3R,4S,5R,6R)-2-(acetoximetil)-6-(4-((3,7-dimetil-2,6-dioxo-2,3,6,7-tetrahidro-1H-purin-1-il)metil)-1H-1,2,3-triazol-1-il)tetrahidro-2H-piran-3,4,5-triyl triacetato



37

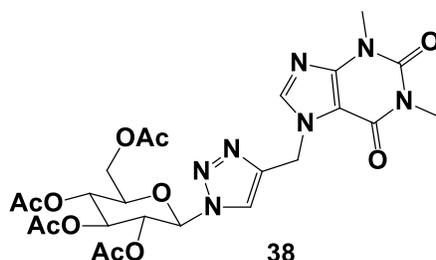
Se obtuvo 62 mg (81 %) de un sólido blanco p.f.= 131-133°C

RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.86 (s, 1H), 7.52 (s, 1H), 5.85 (d, J = 9.05 Hz, 1H), 5.36-5.45 (m, 3H), 5.20-5.28 (m, 2H), 3.28 (dd, J = 4.95, 12.6 Hz, 1H), 4.13 (dd, J = 2.15, 12.6

Hz, 1H), 3.99 (s, 3H), 3.96-3.98 (m, 1H), 3.57 (s, 3H), 2.08 (s, 3H), 2.05 (s, 3H), 2.02 (s, 3H), 1.83 (s, 3H).

RMN ^{13}C (126 MHz, CDCl_3) : δ =170.5, 169.89, 169.3, 168.8, 154.7, 151.2, 148.9, 144.3, 141.6, 121.8, 107.6, 85.6, 75.1, 72.7, 70.2, 67.7, 61.5, 35.8, 33.6, 29.7, 20.6, 20.5, 20.4, 20.1.
IR: 2923.1, 2852.7, 1750.9, 1704.2, 1658.6, 1549.8, 1456.0, 1368.2, 1212.8, 1098.9, 1036.29, 923.6, 771.3, 741.0, 610.6, 507.5, 456.4.

(2R,3R,4S,5R,6R)-2-(acetoximetil)-6-(4-((1,3-dimetil-2,6-dioxo-2,3-dihidro-1H-purin-7(6H)-il)metil)-1H-1,2,3-triazol-1-il)tetrahidro-2H-piran-3,4,5-triyl triacetato



Se obtuvo 60 mg (78 %) de un sólido blanco p.f.= 99-101°C

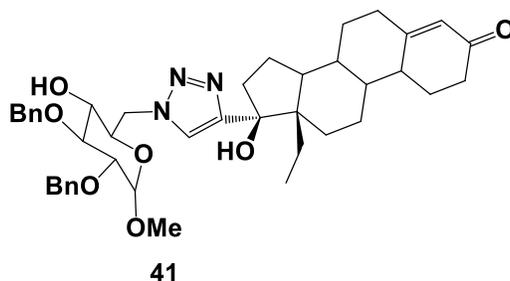
RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) : δ = 8.05 (s, 1H), 7.77 (s, 1H), 5.85 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 5.61 (d, J = 4.35 Hz, 2H), 5.22-5.26 (m, 2H), 5.24 (t, J = 9.35 Hz, 1H), 4.29 (dd, J = 4.90, 12.70 Hz, 1H), 4.18 (dd, J = 2.15, 12.65 Hz, 1H), 3.98-4.02 (m, 1H), 3.57 (s, 3H), 3.43 (s, 3H), 2.08 (s, 3H), 2.06 (s, 3H), 2.02 (s, 3H), 1.79 (s, 3H).

RMN ^{13}C (126 MHz, CDCl_3) : δ = 170.4, 169.8, 169.3, 168.7, 155.4, 151.6, 148.9, 142.8, 141.2, 122.3, 106.5, 85.8, 75.2, 72.4, 70.3, 67.6, 61.4, 41.36, 29.7, 27.9, 20.6, 20.5, 20.4, 19.9.

IR: 2949.4, 2927.4, 2865.9, 1743.5, 1700.5, 1654.6, 1547.1, 1352.0, 1375.6, 1327.1, 1212.4, 1100.7, 1035.0, 923.4, 761.5, 747.9, 599.2, 599.2, 497.9.

4.3.7. carbohidrato-1,2,3-triazoles-esteroide

(13S,17S)-17-(1-(((2R,3R,4S,5R)-4,5-bis(benciloxi)-3-hidroxi-6-metoxitetrahidro-2H-piran-2-il)metil)-1H-1,2,3-triazol-4-il)-13-etil-17-hidroxi-6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-dodecahidro-1H-ciclopenta[a]fenantren-3(2H)-ona



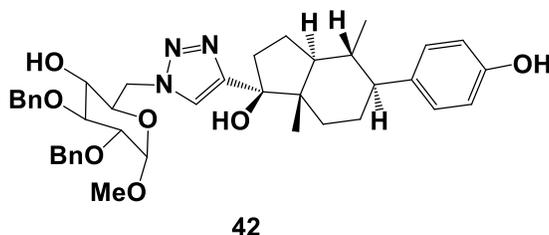
Se obtuvo 50 mg (28 %) de un sólido blanco Pf. = 150-152 °C

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.10 (s, 1H), 7.31-7.37 (m, 1H), 5.86 (s, 1H), 5.03 (d, *J* = 11.44 Hz, 2H), 4.77 (d, *J* = 12.08 Hz, 2H), 4.68 (t, *J* = 11.4 Hz, 4H), 4.57 (d, *J* = 3.52 Hz, 2H), 3.75 (t, *J* = 9.48 Hz, 2H), 3.62 (t, *J* = 9.48 Hz, 2H), 3.47-3.52 (m, 3H), 3.4 (s, 3H), 3.22 (t, *J* = 7.76 Hz, 2H), 0.79-2.55 (señales esteroide).

RMN ¹³C (100.6 MHz, CDCl₃) : δ = 219.2, 199.8, 165.9, 138.5, 137.9, 129.5, 128.7, 128.5, 128.1, 128.1, 128.0, 124.9, 98.0, 81.0, 79.8, 75.4, 73.4, 68.7, 55.5, 49.4, 42.5, 39.6, 36.5, 35.7, 35.3, 29.9, 26.9, 26.6, 25.2, 21.0, 17.5, 7.4.

IR: 2930.2, 2857.5, 2099.26, 1726.6, 1660.8, 1607.5, 1448.5, 1416.7, 1361.6, 1262.4, 1223.3, 1211.5, 1114.0, 1049.7, 1003.2, 974.3, 932.1, 906.6, 839.9, 816.9, 759.0, 732.5, 697.6, 603.5, 603.5, 584.3, 530.6, 479.9, 457.6.

(2R,3R,4S,5R,6S)-4,5-bis(benciloxi)-2-((4-((1S,3aS,4R,5S,7aS)-1-hidroxi-5-(4-hidroxifenil)-4,7a-dimetiloctahidro-1H-inden-1-il)-1H-1,2,3-triazol-1-il)metil)-6-metoxitetrahidro-2H-piran-3-ol



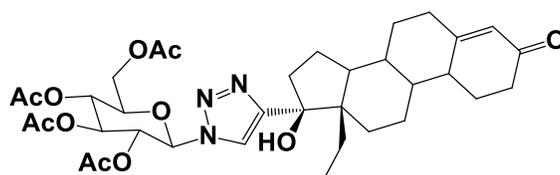
Se obtuvo 52 mg (30 %) de un sólido blanco p.f. = 139-141 °C

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.97 (s, 1H), 7.76 (s, 1H), 7.26-7.37 (m, 10H), 6.94 (d, *J* = 8.48 Hz, 1H), 6.48 (d, *J* = 8.28 Hz, 1H), 6.42 (s, 1H), 5.70 (t, *J* = 6.92 Hz, 1H), 5.08 (s, 1H), 4.80 (t, *J* = 11.48 Hz, 2H), 4.73 (t, *J* = 2.76 Hz, 2H), 4.40 (q, *J* = 8.88, 14.2 Hz, 1H), 3.74 (t, *J* = 8.68 Hz, 1H), 3.61 (t, *J* = 9.12 Hz, 1H), 3.68 (q, *J* = 3.36, 9.44 Hz, 1H), 3.33 (s, 3H), 3.25 (q, *J* = 9.12, 16.68 Hz, 1H), 0.60-2.69 (señales esteroide), 0.92 (s, 3H).

RMN ¹³C (100.6 MHz, CDCl₃) : δ = 155.4, 154.2, 139.6, 138.9, 137.6, 130.8, 128.7, 128.6, 128.5, 128.1, 128.0, 127.9, 127.9, 127.6, 126.4, 124.2, 115.4, 113.1, 97.5, 81.5, 81.4, 79.5, 74.7, 72.0, 71.8, 71.2, 60.2, 54.5, 50.9, 48.0, 47.1, 43.7, 37.4, 33.1, 29.7, 27.7, 26.5, 23.9, 21.2, 14.8.

IR: 2930.2, 2857.5, 2099.26, 1739.5, 1530, 1450.8, 1365.51, 1217.6, 1054.8, 968.3, 736.8, 693.6.

(2R,3R,4S,5R,6R)-2-(acetoximetil)-6-(4-(((13S,17S)-13-etil-17-hidroxi-3-oxo-2,3,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahidro-1H-ciclopenta[a]fenantren-17-il)-1H-1,2,3-triazol-1-il)tetrahidro-2H-piran-3,4,5-triyl triacetato



43

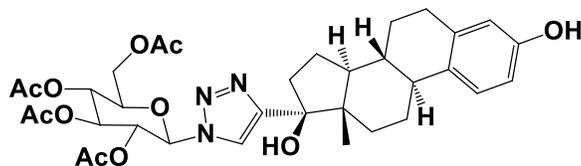
Se obtuvo 120 mg (67 %) de un sólido blanco Pf. = 139-140°C

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.12 (s, 1H), 5.87 (s, 1H), 5.32 (s, 1H), 5.24 (t, *J* = 11.85 Hz, 2H), 5.14 (d, *J* = 12.15 Hz, 1H), 5.11 (t, *J* = 5.1 Hz, 1H), 4.98 (t, *J* = 11.3 Hz, 1H), 4.66-4.68 (m, 2H), 2.13 (s, 3H), 2.10 (s, 3H), 2.05 (s, 3H), 2.03 (s, 3H), 1.01-2.57 (señales esteroide) ppm.

RMN ¹³C (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 199.8, 165.8, 129.5, 124.9, 103.8, 87.9, 74.0, 72.5, 70.6, 61.6, 50.9, 50.7, 49.4, 42.5, 39.6, 36.5, 35.7, 35.2, 29.9, 26.6, 25.4, 21.0, 20.7, 30, 6, 17.5.

IR: 2931.8, 2874.7, 175.8, 1663.3, 1367.4, 1211.3, 1100.6, 1033.6, 921.6, 598.6 cm⁻¹.

(2R,3R,4S,5R,6R)-2-(acetoximetil)-6-(4-((8R,9S,13S,14S,17S)-3,17-dihidroxi-13-metil-7,8,9,11,12,13,14,15,16,17-decahidro-6H-ciclopenta[a]fenantren-17-il)-1H-1,2,3-triazol-1-il)tetrahidro-2H-piran-3,4,5-triyl triacetato



44

Se obtuvo 141 mg (81 %) de un sólido blanco p.f. = 156-158°C

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.75 (s, 1H), 7.06 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 6.60 (d, J = 10.8 Hz, 1H), 6.57 (s, 1H), 5.90 (d, J = 9.16 Hz, 1H), 5.41-5.52 (m, 2H), 5.28 (t, J = 9.8 Hz, 1H), 4.33 (dd, J = 12.72, 4.84 Hz, 1H), 4.16 (d, J = 14.56 Hz, 1H), 4.01-4.05 (m, 1 H), 3.79-3.80 (s, 1H), 3.47 (t, J = 4.08 Hz, 1H), 2.10 (s, 3H), 2.09 (s, 3H), 2.05 (s, 3H), 1.86 (s, 3H), 1.05-2.06 (señales esteroide).

RMN ¹³C (100.6 MHz, CDCl₃) : δ = 170.6, 170.0, 169.5, 168.8, 154.5, 153.5, 138.3, 132.4, 126.4, 119.8, 115.3, 112.6, 85.7, 82.6, 75.1, 72.6, 70.2, 67.7, 61.5, 60.5, 53.5, 48.3, 47.3, 43.3, 39.4, 37.9, 32.7, 29.6, 27.3, 26.3, 23.6, 20.7, 20.6, 20.5, 20.2, 20.1, 14.2, 14.1.

IR: 2918.6, 2861.5, 2360.4, 2312.0, 2232.9, 2123.0, 1752.1, 1609.8, 1500.2, 1445.5, 1368.7, 1212.8, 1086.0, 1034.6, 921.6, 866.8, 610.4.

4.4. Síntesis de carbonatos cíclicos

4.4.1. Calibración óxido de estireno

Se realizaron cinco soluciones a diferentes concentraciones del óxido de estireno y del 1-fenil-1,2-etanodiol con un estándar interno con una concentración constante y se analizaron por cromatografía de gases.

Tabla 4.1. Soluciones óxido de estireno

Disolución [A]	Concentración estándar [A]	AA	AD	Área AA/AD	
1	0.75	0.0075	334.6	92.6	3.613390929
2	0.5	0.005	350.2	122.1	2.868140868
3	0.25	0.0025	167.7	124.1	1.351329573
4	0.1	0.001	62.5	120.4	0.51910299
5	0.05	0.0005	34.8	124.6	0.27929374

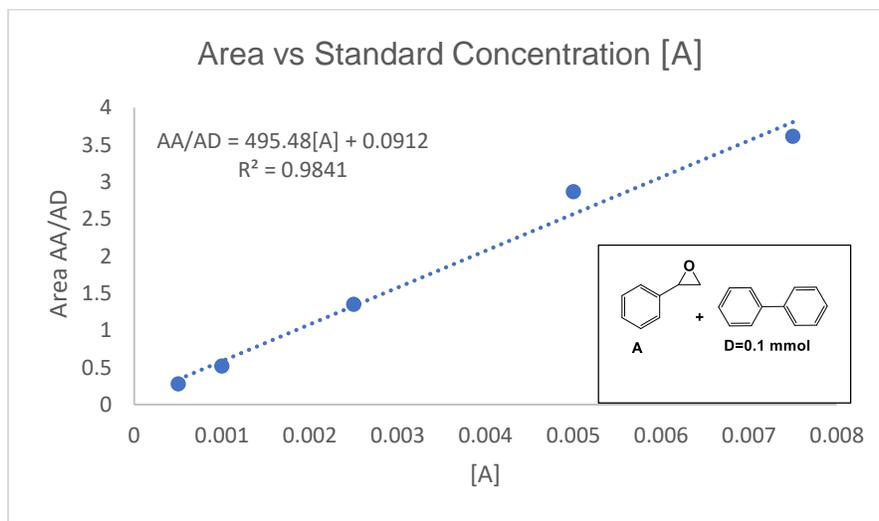
Tabla 4.2. Soluciones 1-fenil-1,2-etanodiol

Solución [B]	Concentración estándar [B]	AB	AD	Área AB/AD	
6	0.75	0.0075	586	115.7	5.064822818
7	0.5	0.005	431	129.4	3.330757342
8	0.25	0.0025	186.1	124.3	1.497184232
9	0.1	0.001	72.9	116.7	0.624678663
10	0.05	0.0005	37.6	126.5	0.297233202

Para conocer la concentración de la materia de partida y los productos en la reacción, se realizaron muestras patrón para realizar las respectivas curvas de calibración, en la figura 6.8. se observan las gráficas de calibración a) se llevó a cabo soluciones de óxido de estireno

con un estándar interno (bifenilo) con una concentración constante de 0.1 M, la gráfica b) muestra la curva de calibración de 1-fenil-1,2-etanodiol, también se realizaron varias soluciones con concentraciones de 0.7 a 0.05 M con el estándar interno (bifenilo) con la concentración constante de 0.1 M. Con las gráficas de calibración se pudo obtener las ecuaciones para calcular la concentración de los respectivos compuestos.

a) $[A]=\left[\frac{(AA/AD)-0.0912}{495.48}\right]\times 100$



b) $[B]=\left[\frac{(AB/AD)+0.0949}{684.19}\right]\times 100$

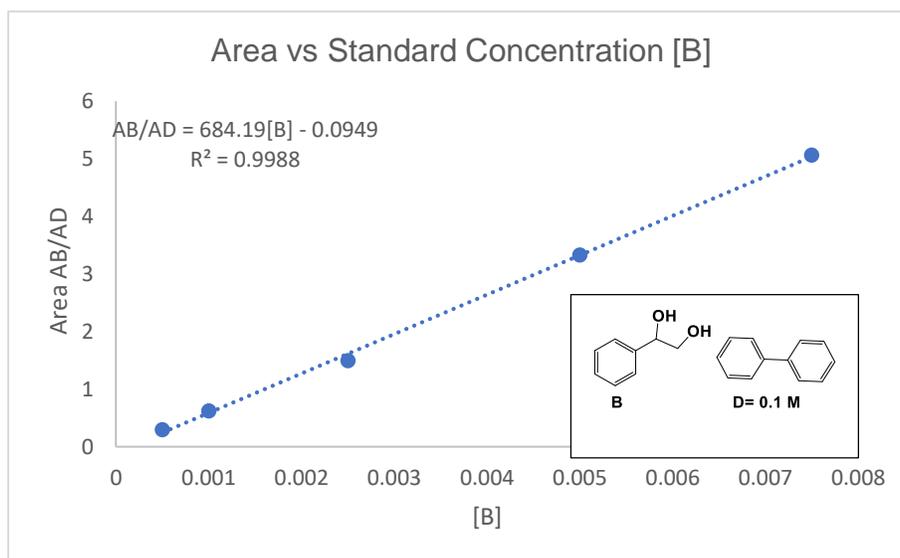
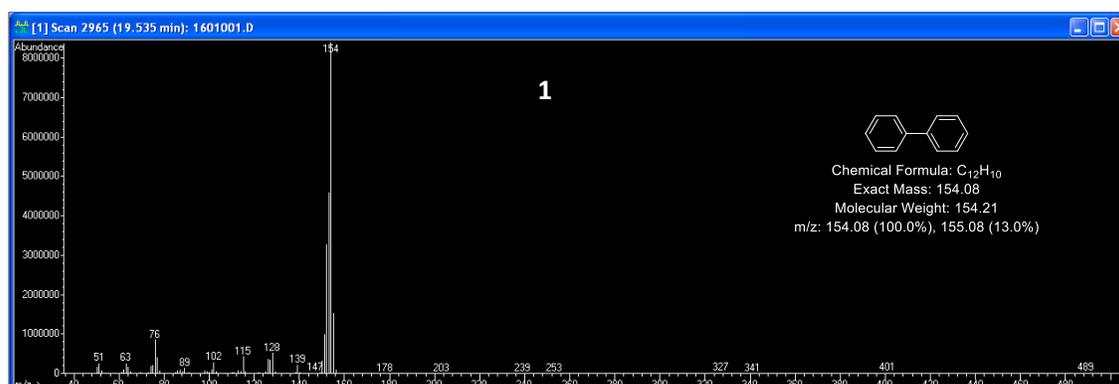
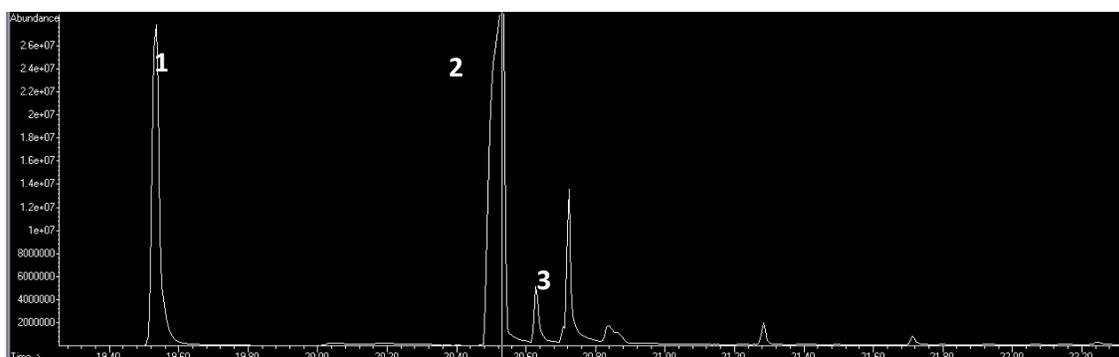
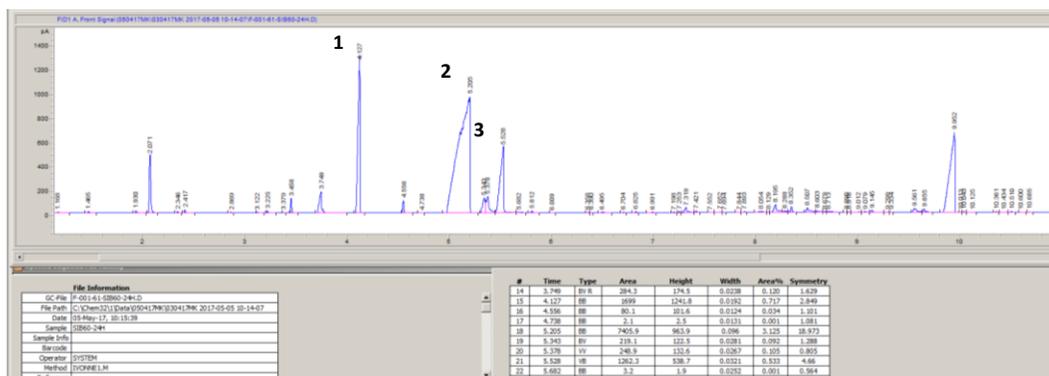


Figura 4.10. Graficas de calibración a) oxido de estireno b) 1-fenil-1,2-etanodiol

4.4.2. Síntesis de 4-fenil-1,3-dioxolan-2-ona

En un schlenk, bajo atmosfera de CO₂ se agregó 50 mg del material, yoduro de potasio (0.1 mmol), bifenilo (0.1 mmol), oxido de estireno (1 mmol) y acetonitrilo (2 ml), se dejó en agitación a 70°C durante 24 horas a 1.68 bar de presión. Se analizó el avance de la reacción cada hora por cromatografía de gases.



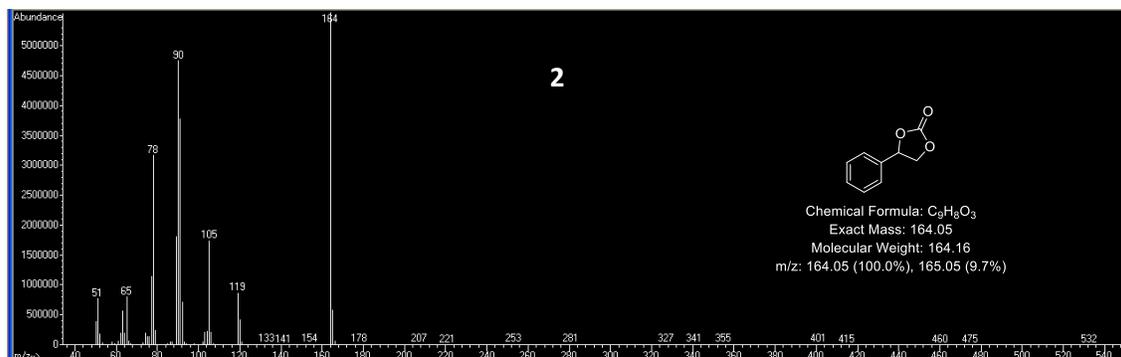
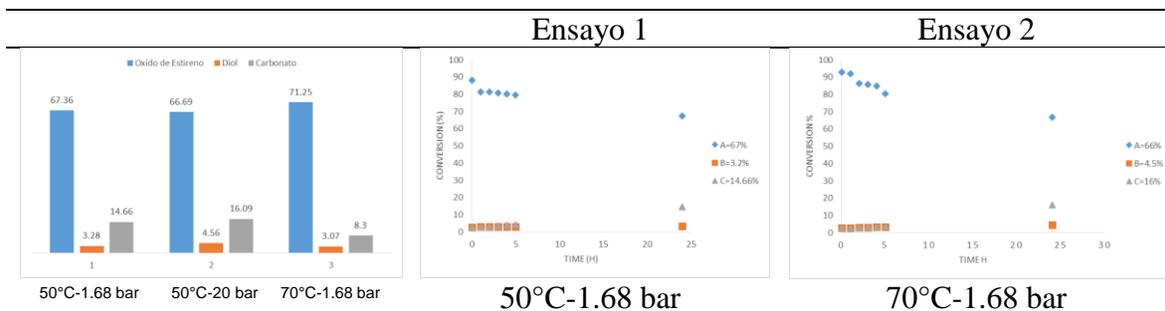


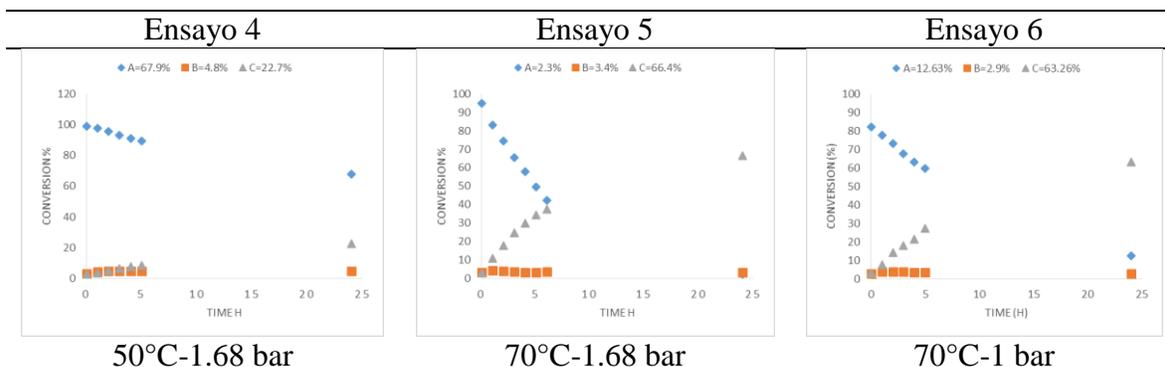
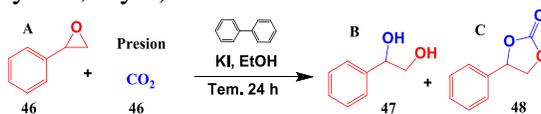
Figura 4.11. Cromatogramas de gases y masas.

4.4.3. Cinética de reacción

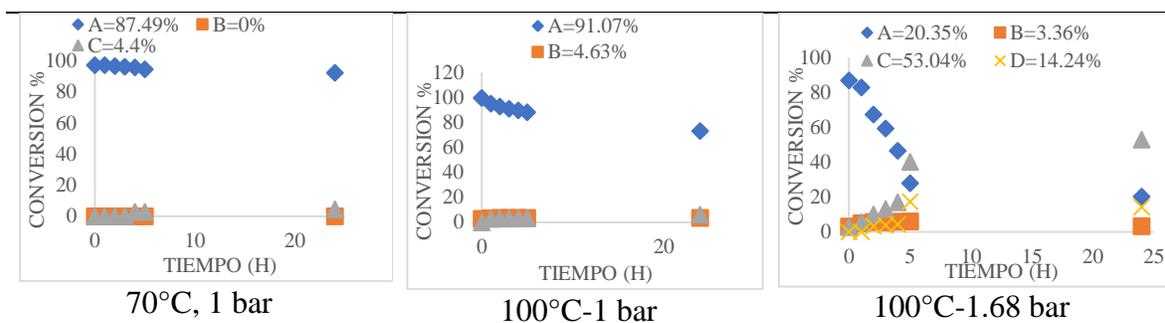
- (Tabla 3.11, Ensayos 1, 2 y 3)



- (Tabla 3.11, Ensayos 4, 5 y 6)



- Uso de Mg/Cr como catalizador



4.4.4. Calibración óxido de ciclohexano

Se realizaron cinco soluciones estándar en un ml de etanol, con concentraciones de 0.75 a 0.05 M del óxido de ciclohexano, con un estándar interno constante (bifenil) de 0.05 M, se realizaron disoluciones con las disoluciones estándar para ser analizadas en el cromatografo de gases.

Tabla 4.3. Soluciones estándar en 1 ml de etanol

	[A]/M	n/mmol	W/mg	volumen / μ L	[D]/M	W/mg
1	0.75	0.75	73.605	75.8	0.05	7.7
2	0.5	0.5	49.07	50.6	0.05	7.7
3	0.25	0.25	24.535	25.3	0.05	7.7
4	0.1	0.1	9.814	10.1	0.05	7.7
5	0.05	0.05	4.907	5.0	0.05	7.7

Tabla 4.4. Disoluciones: 10 μ l de disolución estándar en 990 μ l de etanol

[A]	[D]	AA	AD	AA/AD área
0.0075	0.0005	325.5	47.9	6.78
0.005	0.0005	223.12	53.3	4.18
0.0025	0.0005	111.1	51.1	2.17
0.001	0.0005	47.19	53.6	0.88
0.0005	0.0005	38.82	55.9	0.69

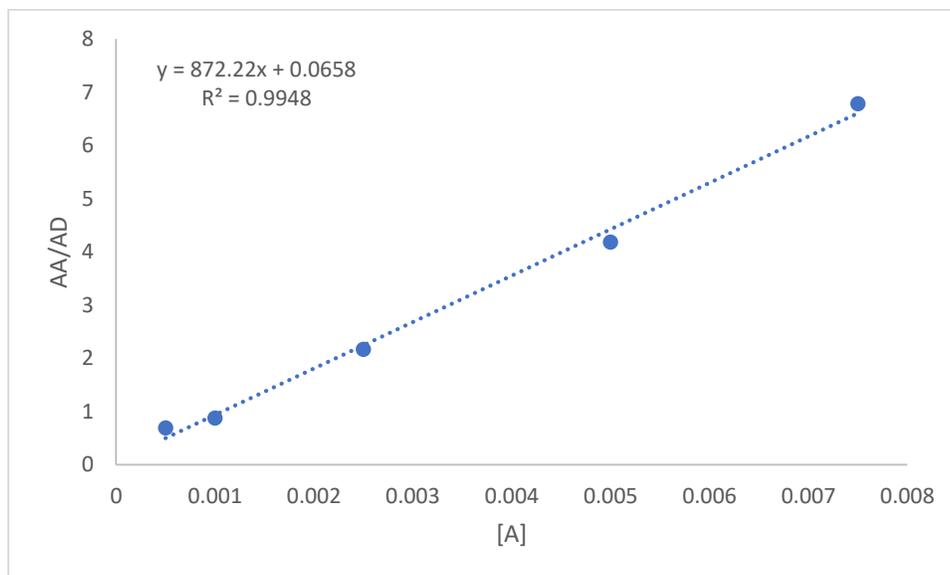


Figura 4.12. Calibración del óxido de ciclohexano.

4.5. Evaluación de la inhibición

- *Preparación de las soluciones*

Se preparó una disolución 0.01 M en DMF con los triazoles **8a**, **4**, **16-21** (Esquema 3.1.). Posteriormente, se agregaron las concentraciones de 5, 10, 20 y 50 ppm del inhibidor en la solución de corrosiva 1M HCl, utilizando un equipo Gill AC.

- *Evaluación electroquímica*

Espectroscopia de impedancia electroquímica: Se aplicó un potencial sinusoidal de ± 20 mV en un intervalo de frecuencia (10^{-1} Hz a 10^4 Hz) en una celda electroquímica de tres electrodos, el electrodo de trabajo fue de acero API 5L X70, el electrodo de referencia Ag /AgCl saturado y el contra electrodo de grafito. La superficie del electrodo fue preparada usando un método de metalografía convencional utilizando un área expuesta de 4.52 cm^2 .

Con los resultados obtenidos con el experimento anterior, se realizó un estudio cinético de inhibición utilizando los mejores inhibidores. El experimento se realizó con tiempos de inmersión de 30 días máximo.

Conclusiones

Se prepararon materiales con carácter catalítico, que se usaron satisfactoriamente para la síntesis de 1,2,3-triazoles y carbonatos cíclicos. La zirconia sulfatada, el MCM-41 y los hidróxidos dobles laminares, cuentan con diferentes características, respecto a su estructura, capacidad catalítica, estabilidad y composición.

El uso de materiales con propiedades acidas como la zirconia sulfatada, el MCM-41 y el MCM-41 dopado con aluminio, se usaron para la síntesis de 1,2,3-triazoles a partir de un aldehído o β -nitroestireno, se obtuvieron buenos resultados cabe destacar que el uso de este tipo de materiales no se había utilizado para esta síntesis anteriormente. Por otra parte, el mayor reto fue utilizar estos materiales en una reacción multicomponente para la síntesis de triazoles a partir de aldehídos, nitrometano y azida de sodio, de igual forma se observó que acidez del material depende para el progreso de la reacción, es decir entre mayor acidez el rendimiento es mayor también, se obtuvieron los triazoles con buenos rendimientos, y se considera un menor gaste energético por ser una reacción multicomponente y saltar un paso estratégico. también un aspecto importante fue la reacción multicomponente al partir de un aldehído, azida de sodio y nitrometano, se llevó a cabo la síntesis del nitroestireno “in situ” por lo que es un importante aporte el uso de estos materiales en esta síntesis.

Por otra parte al llevar a cabo las síntesis de 1,2,3-triazoles a partir de alquinos y azidas derivadas, se demostró la efectividad de usar un hidróxido doble laminar de Mg/Fe y los óxidos mixtos de Mg/Fe y Cu/Al a pesar de ser materiales diferente en estructura y composición, se obtuvieron los compuestos en buenos rendimientos, el uso del óxido mixto Cu/Al ya se había utilizado anteriormente en trabajos previos, pero el uso de este, en sistemas mucho más complejos le da la importancia del uso de este material, también, el uso del HDL y OM Mg/Fe, da un amplio panorama para el uso de catalizadores con metales distintos al Cu I o Cu II para llevar la reacción de Huisgen con satisfactorios resultados.

Primer se llevó a cabo la reacción de multicomponente a partir de un alquino, un halogenuro de bencilo y azida de sodio con el uso de HDL y OM de Mg/Fe, con satisfactorios resultados.

Consecuentemente se sintetizaron los 1,2,3-triazoles partiendo de azidas derivadas de carbohidratos, alquinos derivados de etilenglicol, xantinas y esteroides hormonales, usando como catalizador OM de Cu/Al, estos triazoles se obtuvieron en buenos rendimientos y se caracterizaron mostrando la pureza e identificación de los compuestos con resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C . La síntesis del mono-triazol y di-triazoles se logró a partir de azida derivadas de carbohidratos y di-alquino derivado de etilenglicol, en buenos rendimientos, cabe destacar que al llevar a cabo la síntesis del mono-triazol en ambos casos (azida de bencil-glucosa y azida de acetil-glucosa) se obtuvo en bajos rendimientos, ya que, a pesar de agregar un exceso del alquino se comienza la formación del di-triazol, se obtuvo en menores o iguales rendimientos. Los xantinas-triazoles-carbohidratos, se obtuvieron en buenos rendimientos, siendo fácil su purificación y recuperación del catalizador. Al sintetizar los triazoles el azida de bencil-glucosa los rendimientos fueron bajos, al obtener 28%-30% de rendimiento, esto se debe a la baja solubilidad de los esteroides en el medio (agua-etanol), por otro lado, realizar la síntesis con el azida de acetil-glucosa los rendimientos aumentaron a 60%-80% de rendimiento.

También, el uso de HDL y OM con diferente composición, respecto a metales, se usaron para la captura de CO_2 por medio de una reacción multicomponente con epóxidos, este tipo de reacciones se ha llevado a cabo con el uso de diferentes catalizadores en su mayoría catalizadores homogéneos de difícil recuperación, en nuestro caso fue importante el uso de estos materiales en conjunto del disolvente y el co-catalizador, lo que nos llevó a encontrar sistemas catalíticos a baja presión y temperatura y con tiempos de reacción bajos, en los que se obtuvo los compuestos en buenas conversiones, respecto a la materia prima.

Se obtuvieron los carbonatos cíclicos con buenos resultados, cuando se utilizó el sistema sal halogenada y etanol como disolvente, a 70°C y un bar de presión. Se observó que al utilizar 100%-mol de TBAI la cinética de la reacción procede a más del 50% en cinco horas. Por otra parte, el sistema yoduro de potasio y HDL Mg/Cr en acetonitrilo no es eficiente a 70°C , y 1 bar de presión, pero, al aumentar la presión a 1.6 bares se observa evidentemente que la reacción procede en 24 horas a más del 50%, cabe destacar que al usar solo la sal halogenada en acetonitrilo tampoco se obtuvieron buenos rendimientos. Se utilizaron los diferentes HDLs, tomando en cuenta la composición de estos se obtiene de

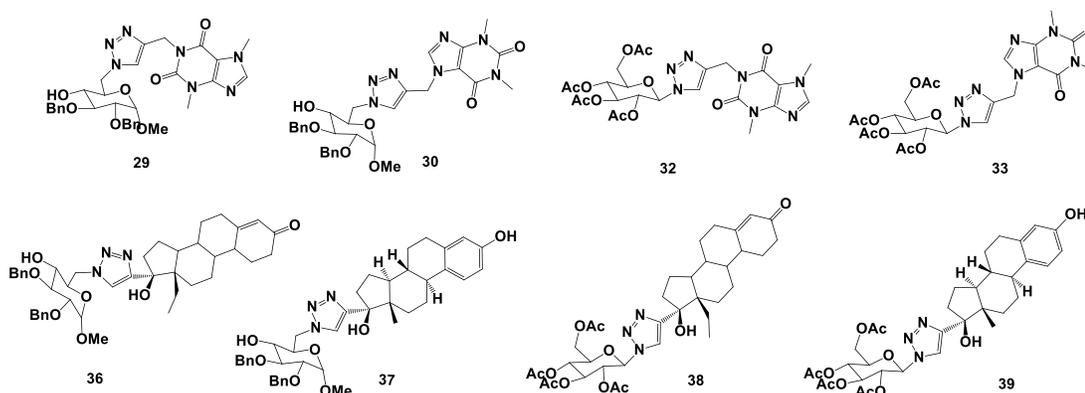
regulares a malos resultados del carbonato cíclico. también se utilizó sales de cromo y níquel para comparar los resultados con los materiales en lo cual se puede observar que al usar los materiales los resultados son mejores. Al usar otro sustrato se observó que el sistema KI-etanol y KI-HDL-acetonitrilo no es eficiente. Cuando se usó un ácido de Lewis del tipo bromuro de zinc la reacción procede a más del 70%.

En conjunto el uso de estos materiales abre un amplio campo de trabajo para obtener compuestos de valor agregado utilizando catalizadores que se pueden recuperar fácilmente y podemos contribuir a algunos de los aspectos de la química verde.

Por otra parte, los 1,2,3-triazoles (**4**, **8a**, **16-21**) obtenidos fueron evaluados como inhibidores de la corrosión, demostrando que la presencia de grupos activantes en la posición orto en uno de los anillos aromáticos, influye en el proceso de inhibición de la corrosión, el estudio de adsorción para estos compuestos se usó la ecuación de Langmuir, donde se observó que la interacción del inhibidor con la superficie metálica es del tipo fisisorción.

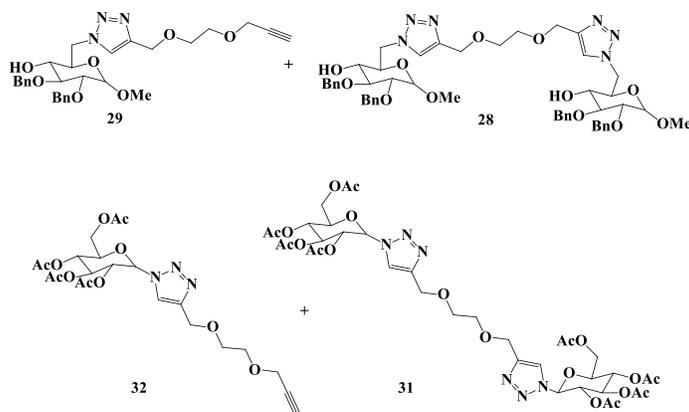
Perspectivas

El uso de estos compuestos como inhibidores de la corrosión, y la observación de su actividad biológica, es un panorama importante en el que se le puede dar uso a estas moléculas, que fueron diseñadas con estos propósitos, además de ser relativamente sencillo el método de síntesis y la disposición de las materias primas, las deja al alcance fácil para cualquier aplicación.



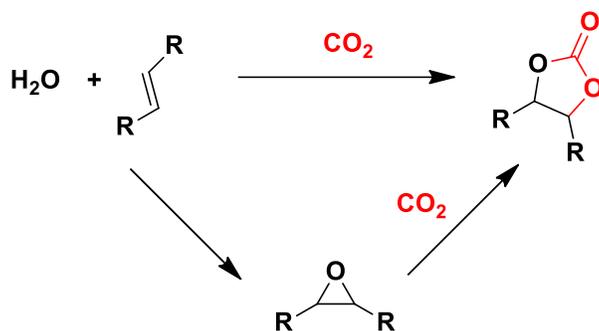
Posibles compuestos bifuncionales.

Este tipo de triazoles, pueden ser usados como ejes con cierres para el diseño de rotaxanos, utilizando ciclodextrinas como macrociclos, este puede ser un sistema sencillo en el cual se pueden dar premisas para la obtención de rotaxanos mucho más complejos, cabe destacar que el uso de triazoles en estructuras para rotaxanos tanto en los ejes como en los macrocilos ya tienen una amplia gama en los últimos años.



Posibles ejes para la síntesis de rotaxanos.

La síntesis de epóxidos a partir de alquenos con la posibilidad de utilizarlos para la síntesis de carbonatos cíclicos, consecuente de llevar a cabo una reacción multicomponente a partir de alquenos y CO₂ formando primero el epóxido y consecuente el carbonato, es un panorama que puede estar abierto para el diseño más atractivo de metodologías para la captura de CO₂ y la obtención de compuestos con valor agregado.



Síntesis de carbonatos cíclicos

Bibliografía

1. ¹ C. Liu, L. D. Pfefferle, G. L. Haller, *Top. Catal.* **2014**, *57*, 774.
2. ¹ K. Arata, *Green Chem.* **2009**, *11*, 1719.
3. ¹ a) J. M. Hidalgo, M. Zbuzek, R. Černý, P. Jíša, *Cent. Eur. J. Chem.*, **2014**, *12*, 1.;
b) A. F. Lee, J. A. Bennett, J. C. Manayil, K. Wilson, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 7887.
4. ¹ a) M. Hino, S. Kobayashi, K. Arata, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6439; b) K. Arata, *Adv. Catal.*, **1990**, *37*, 165; c) F. R. Chen, G. Coudurier, J. C. Vendirine, *J. Catal.*, **1993**, *143*, 616.; d) L. M. Kustov, V. B. Kazansky, F. Figueras, D. Tichit, *J. Catal.*, **1994**, *150*, 143; e) Y. Wang, J. Ma, D. Liang, M. Zhou, F. Li, R. Li, *J. Mat. Sci.*, **2009**, *44*, 6736.
5. ¹ a) X. M. Song, A. Sayari, *Catal. Rev.*, **1996**, *38*, 329.; b) B. M. Reddy, M. K. Patil, *Curr. Org. Chem.*, **2008**, *12*, 118; c) B. M. Reddy, M. K. Patil, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 2185; d) C. X. Hernández-Reyes, D. Angeles-Beltrán, L. Lomas-Romero, E. González-Zamora, R. Gaviño, J. Cárdenas, J. A. Morales-Serna, G. E. Negrón-Silva, *Molecules*, **2012**, *17*, 3359.
6. ¹ a) V. Hulea, *ACS Catal.*, **2018**, *8*, 3263.; b) J. R. Sohn, *J. Ind. Eng. Chem.*, **2004**, *10*, 1.; c) F. Speiser, P. Braunstein, L. Saussine, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, *38*, 784.
7. ¹ a) J. E. Tabora, R. J. Davis, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1995**, *91*, 1825.; b) M. Hino, S. Kobayashi, K. Arata, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 6439.; c) W. L. Luyben, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2011**, *50*, 3382.
8. ¹ a) J. A. Melero, J. Iglesias, G. Morales, *Green Chem.*, **2009**, *11*, 1285.; b) L. A. S. do Nascimento, L. M. Z. Tito, R. S. Angelica, C. E. F. da Costa, J. R. Zamian, G. N. da Rocha Filho, *Appl. Catal. B Environ.*, **2011**, *101*, 495–503.; c) J. Jiang, F. Gandara, Y. B. Zhang, K. Na, O. M. Yaghi, W. G. Klemperer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 12844.
9. ¹ K. K. Ialli, D. S. Nagvekar, *J. Org. Chem.*, **1991**, *56*, 1867.
10. ¹ a) M. Balakrishna, B. Kaboudin, *Tetrahedron Lett.*, **2001**, *42*, 1127.; b) M. Pozarentzi, J. S. Stephanatou, C. A. Tsoleridis, *Tetrahedron Lett.*, **2002**, *43*, 1755.
11. ¹ R. González-Olvera, B. I. Vergara-Arenas, G. E. Negrón-Silva, D. Angeles-Beltrán, L. Lomas-Romero, A. Gutiérrez-Carrillo, V. H. Lara, J. A. Morales-Serna, *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 99188.
12. ¹ a) G. X. Yan, A. Wang, I. E. Wachs, J. Baltrusaitis, *Applied Catalysis A. General*, **2019**, *572*, 210.; b) B. M. Reddy, P. M. Sreekanth, P. Lakshmanan, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2005**, *237*, 93.; c) C. Boyadjian, L. Lefferts, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2018**, 1956.

13. ¹ Zinc and Zirconia; Edited by John Johnston, Ted Lister and Colin Osborne; Royal Society of Chemistry, **1999**, UK.
14. ¹ Zinc and Zirconia; Edited by John Johnston, Ted Lister and Colin Osborne; Royal Society of Chemistry, **1999**, UK.
15. ¹ Zinc and Zirconia; Edited by John Johnston, Ted Lister and Colin Osborne; Royal Society of Chemistry, **1999**, UK.
16. ¹ Y. Sun, S. Ma, Y. Du, L. Yuan, S. W. J. Yang, F. Deng, F.-S. Xiao, *J. Phys. Chem. B.*, **2005**, *109*, 2567.
17. ¹ F. Bedilo, M. A. Plotnikov, N. V. Mezentseva, A. M. Volodin, G. M. Zhidomirov, I. M. Rybkin, K. J. Kladunde, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2005**, *7*, 3059.
18. ¹ L. Nadxieli Palacios-Grijalva, D. Y. Cruz-González, L. Lomas-Romero, E. González-Zamora, G. Ulibarri, G. E. Negrón-Silva, *Molecules*, **2009**, *14*, 4065.
19. ¹ Skoog, Holler, Nieman, Principios de análisis instrumental, 5ª Edición, Editorial Mc Graw Hill, **2001**.
20. ¹ K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Mouscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska, *IUPAC*, **1985**, *57*, 603.
21. ¹ W.-H. Chen, H.-HsinKo, A. Sakthivel, S.-J. Huang, S.-H. Liu, A.-Y. Lo, T.-C. Tsai, S.-B. Liu, *Catalysis Today*, **2006**, *116*, 111.
22. ¹ T. Riemer, D. Spielbauer, M. Hunger, G. A. H. M., H. Knözinger, *J. Chem. Soc. Commun.*, **1994**, 1181.
23. ¹ F. Babou, G. Coudurier, J. C. Vedrine, *Journal of Catalysis*, **1995**, *152*, 341.
24. ¹ D. Farcasiu, J. Q. Li, *Applied Catalysis A: General*, **1998**, *175*, 1.
25. ¹ a) J. Weitkamp, M. Fritz, S. Ernst, *Int J Hydrogen Energy*, **1995**, *20*, 967.; b) D. Sheppard, C. Buckley, *Int J Hydrogen Energy*, **2008**, *33*, 1688.; b) M. G. Nijkamp, J. E. M. J. Raaymakers, A. J. van Dillen, K. P. de Jong, *Appl Phys A Mater Sci Process*, **2001**, *72*, 619.
26. ¹ E. E. Ünveren, B. Ö. Monkul, S. Sarioglan, N. Karademir, E. Alper, *Petroleum*, **2017**, *3*, 37.
27. ¹ M. Eslami, M. G. Dekamin, L. Motlagh, A. Maleki, *Gren Chem. Lett. and Rev.*, **2018**, *11*, 36.
28. ¹ G. H. Mahdavinia, A. M. Amani, H. Sepehrian, *Chin. J. Chem.*, **2012**, *30*, 703.

29. ¹ M. Nasrollahzadeh, M. Atarod, M. Alizadeh, A. Hatamifard, S. M. Sajadi, *Curr. Org. Chem.*, **2017**, *21*, 708.
30. ¹ W. Laosiripojana, W. Kiatkittipong, C. Sakdaronnarongc, S. Assabumrungrat, N. Laosiripojana, *Renew. Energ.*, **2019**, *135*, 1048.
31. ¹ a) N. Pal. A. Bhaumik, *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 24363; b) N. Linares, A. M. Silvestre-Albero, E. Serrano, J. Silvestre-Albero, J. García-Martínez, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 7681.
32. ¹ A. Corma, Q. Kan, F. Rey, *Chem. Commun.*, **1998**, 579
33. ¹ C. Cai, H. Wang, J. Han, *Appl. Surf. Sci.*, **2011**, *257*, 9802.
34. ¹ J. B. Rosenholma, H. Rahiala, J. Puputti, V. Stathopoulo, P. Pomonisd, I. Beurroies, K. Backfolk, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2004**, *250*, 289.
35. ¹ T. Jiang, Y. Tang, Q. Zhao, H. Yin, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2008**, *315*, 299.
36. ¹ Y. Cesteros, G. L. Haller, *Microporous Mater.*, **2001**, *43*, 171.
37. ¹ C. T. Kresge, W. J. Roth, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3663.
38. ¹ Skoog, Holler, Nieman, *Principios de análisis instrumental*, 5ª Edición, Editorial Mc Graw Hill, **2001**.
39. ¹ K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Mouscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska, *IUPAC*, **1985**, *57*, 603.
40. ¹ D. W. Ball, *Fisicoquímica*, 1ª Edición, Editorial Thomson, **2005**.
41. ¹ Rajesh H. Vekariya, Neelam P. Prajapati, and Hitesh D. Patel, *Synth. Commun.*, **2016**, *41*, 1713.
42. ¹ D. R. Martínez, G. Carbajal, *Avances en Química*, **2012**, *7*, 87.
43. ¹ a) Sels B. F.; De Vos D. E.; Jacobs P. A. *Catal. Rev.* **2001**, *43*, 443; b) Kannan, S. *Catal. Surv. Asia* **2006**, *10*, 117; c) Debecker, D. P.; Gaigneaux, E. M.; Busca, G. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3920; d) Nishimura S.; Takagaki A.; Ebitani K. *Green Chem.* **2013**, *15*, 2026; e) Costantino, U.; Costantino F.; Elisei F.; Latterini L.; Nocchetti M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 13254.
44. ¹ C. J. Heard, J. Cejka, M. Opanasenko, P. Nachtigall, G. Centi, S. Perathoner, *Adv. Mater.* **2018**, 1801712.

45. ¹ J. A. Rivera O., G. Fetter y P. Bosch, Characterization of basic catalysts of the type hydrotalcite synthesized by microwave irradiation, *Revista Mexicana de Ingeniería química*, **5**, (3), 263-286, (2006).
46. ¹ G. Negron, L. Soto, A. Guerra, L. Lomas, J. Mendez, Preparación de hidrotalcitas mediante radiación de microondas Evaluación de la actividad catalítica, *Journal of Mexican Chemical Society*, **44**, (4), 251-256, (2000).
47. ¹ a) J. Shen, M. Ma, C. Hu, Structural and Surface Acid/Base Properties of Hydrotalcite-Derived MgAlO Oxides Calcined at Varying Temperatures, **137**, (2), 295-301, (1998). b) I. Nebot D., V. Rives, J. Rocha, J. B. Carda, Estudio de la composición térmica de compuestos tipo hidrotalcita, *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, **41**, (4), 411-414, (2002).
48. ¹ a) Cárdenas J.; Morales-Serna J. A.; Sánchez E.; Lomas L.; Guerra N.; Negrón G. *Arkivoc* **2005**, (vi), 428; b) Morales-Serna J. A.; Sánchez E.; Velázquez R.; Bernal, J.; García-Ríos, E.; Gaviño, R. Negrón-Silva, G.; Cárdenas, J. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, **8**, 4940; c) Morales-Serna J. A.; Vera A.; Paleo E.; García-Ríos E.; Gaviño R.; García de la Mora G.; Cárdenas J., *Synthesis* **2010**, 4261; d) Morales-Serna J. A.; Jaime-Vasconcelos M. A.; García-Ríos E.; Cruz A.; Angeles-Beltrán D.; Lomas-Romero L.; Negrón-Silva G. E.; Cárdenas J., *RSC Adv.* **2013**, **3**, 23046.
49. ¹ J. Clark, R. Sheldon, R. Colin, M. Poliakoff, L. Walter, 15 years of *Green Chem.*, **2014**, **16**, 18.
50. ¹ D. A. Winkler, M. Breedon, P. White, A. E. Hughes, E. D. Sapper and I. Cole, *Corros Sci.*, 2016, **106**, 229.
51. ¹ a) K. Wan, P. Feng, B. Hou and Y. Li, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 77515; b) S. M. Shaban, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 39784-39800.
52. ¹ a) E. Garcia-Ochoa, S. J. Guzmán-Jiménez, J. G. Hernández, T. Pandiyan, J. M. Vásquez-Pérez and J. Cruz-Borbolla, *J. Mol. Struct.*, 2016, **1119**, 314; b) M. A. Hegazy, S. S. Abd El Rehim, A. M. Badawi and M. Y. Ahmed, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 49070; c) M. A. Hegazy, *J. Mol. Liq.*, 2015, **208**, 227; d) H. Tian, Y. Frank Cheng, W. Li and B. Hou, *Corros Sci.*, 2015, **100**, 341; e) M. S. Shihab and A. F. Mahmood, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2016, **89**, 505; f) A. L. Chong, J. I. Mardel, D. R. MacFarlane, M. Forsyth and A. E. Somers, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2016, **4**, 1746; g) M. H. Keshavarz, K. Esmaelpour, A. N. Golikand and Z. Shirazi, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2016, **642**, 906.

53. ¹ a) S. K. Saha, A. Dutta, P. Ghosh, D. Sukul and P. Banerjee, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 17898; b) M. Shabani-N., M. Behpour, F. Sadat R., M. Hamadani and V. Nejadshafiee, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 23357.
54. ¹ R. Álvarez-Bustamante, G. Negrón-Silva, M. Abreu-Quijano, H. Herrera-Hernández, M. Romero-Romo, A. Cuán, M. Palomar-Pardavé, *Electrochimica Acta*, **2009**, *54*, 5393
55. ¹ a) M. El Bakri, R. Tourir, N. Dkhireche, M. Ehn Touhami, A. Rochdi and A. Zarrouk, *Arab. J. Sci. Eng.*, 2016, **41**, 75; b) D. K. Ivanou, K. A. Yasakau, S. Kallip, A. D. Lisenkov, M. Starkevich, S. V. Lamaka, M. G. S. Ferreira and M. L. Zheludkevich, *RSC Adv.*, 2016, **6** 12553; c) G. Rajkumar and M. G. Sethuraman, *Res. Chem. Intermed.*, 2016, **42**, 1809; d) J. Balaji and M. G. Sethuraman, *Res. Chem. Intermed.*, 2016, **42**, 1328.
56. ¹ a) A. Espinoza-Vázquez, F. J. Rodríguez-Gómez, R. González-Olvera, D. Angeles-Beltran, D. Mendoza-Espinosa and G. E. Negrón-Silva, *RSC Adv.*, 2016, **18**, 72885; b) A. Espinoza-Vázquez, G. E. Negrón-Silva, R. González-Olvera, D. Angeles-Beltran, M. A. Romero-Romo and M. E. Palomar-Pardavé, *Arab. J. Sci. Eng.*, 2016, **41**, ; c) A. Espinoza-Vázquez, G. E. Negrón-Silva, R. González-Olvera, D. Angeles-Beltran, H. Herrera-Hernández, M. A. Romero-Romo and M. E. Palomar-Pardavé, *Mater. Chem. Phys.*, 2014, **145**, 407.
57. ¹ a) G. C. Tron, T. Pirali, R. A. Billington, P. L. Canonico, G. Sorba, A. A. Genazzani, *Med. Res. Rev.* **2008**, *28*, 278.; b) M. J. Giffin, H. Heaslet, A. Brik, Y. C. Lin, G. Cauvi, C. H. Wong, D. E. McRee, J. H. Elder, C. D. Stout, B. E. Torbett, *J. Med. Chem.* **2008**, *51*, 6263; c) X.-P. He, J. Xie, Y. Tang, J. Li, G.-R. Chen, *Curr. Med. Chem.*, **2012**, *19*, 2399.
58. ¹ a) G. E. Negrón-Silva, R. González-Olvera, D. Angeles-Beltran, N. Maldonado-Carmona, A. Espinoza-Vázquez, M. E. Palomar-Pardavé, M. A. Romero-Romo, R. Santillán, *Molecules*, **2013**, *18*, 4613; b) R. González-Olvera, A. Espinoza-Vázquez, G. E. Negrón-Silva, M. E. Palomar-Pardavé, M. A. Romero-Romo, R. Santillán, *Molecules*, **2013**, *18*, 15064; c) D. Y. Cruz-González, R. González-Olvera, G. E. Negrón-Silva, L. Lomas-Romero, A. Gutiérrez-Carrillo, M. E. Palomar-Pardavé, M. A. Romero-Romo, R. Santillan, *Synthesis*, **2014**, *46*, 1217.
59. ¹ a) R. L. Whistler, C. L. Smart, *Polysaccharide chemistry. Academic Press: New York*, **1953**, 1-493.; b) A. Varki, *Biological roles of oligosaccharides: all of the theories are*

correct. Glycobiology, **1993**, *3*, 97-130.; c) Lis, H.; Sharon, N. Lectins: Carbohydrate-specific proteins that mediate cellular recognition. *Chem. Rev.*, **1998**, *98*, 637-674.;d) Rudd, P. M.; Elliott, T.; Cresswell, P.; Wilson, I. A.; Dwek, R. A. Glycosylation and the immune system. *Science*, **2001**, *291*, 2370-2376.; e) Bertozzi, C. R. and Kiessling, L. L. Chemical glycobiology. *Science*, **2001**, *291*, 2357-2364.; f) Dwek, R. A. Glycobiology: toward understanding the function of sugars. *Chem. Rev.*, **1996**, *96*, 683-720.; g) Varki, A.; Freeze, H. H.; Vacquier, V. D. Glycans in development and systemic physiology. In *Essentials of Glycobiology*, 2nd ed. Varki, A.; Cummings, R. D.; Esko, J. D.; Freeze, H. H.; Stanley, P.; Bertozzi, C. R.; Hart, G. W.; Etzler, M. E., Eds. Cold Spring Harbor Laboratory Press: (NY), **2009**, chapter 38.

60. ¹ a) Nogueira, C. M.; Parmanhan, B. R.; Farias P. P.; Corrêa, A. G. A importância crescente dos carboidratos em química medicinal. *Rev. Virtual Quim.*, **2009**, *1*, 149-159.; b) Cao, H.; Hwang, J.; Chen, Xi. Carbohydrate-containing natural products in medicinal chemistry. In Ed. Tiwari, V. K. & Mishra B.B. *Opportunity, Challenge and Scope of Natural Products in Medicinal Chemistry*, **2011**: pp. 411-431.; c) Cipolla, L.; La Ferla, B.; Airoidi, C.; Zona, C.; Orsato, A.; Shaikh, N.; Russo, L.; Nicotra, F. Carbohydrate mimetics and scaffolds: sweet spots in medicinal chemistry. *Fut. Med. Chem.*, **2010**, *2*, 587-599.; d) Cipolla, L.; Gregori, M.; So, P-W. Glycans in magnetic resonance imaging: determinants of relaxivity to smart agents, and potential applications in biomedicine. *Curr. Med. Chem.*, **2011**, *8*, 1002-1018.; e) Cipolla, L.; Peri, F., Carbohydrate-based bioactive compounds for medicinal chemistry applications. *Mini-Rev. Med. Chem.*, **2011**, *11*, 39-54.; f) Lonngren, J. Carbohydrates and the pharmaceutical industry. *Pure Appl. Chem.*, **1989**, *61*, 1313-1314.; g) Horne, G.; Wilson, F. X. Therapeutic applications of iminosugars: current perspectives and future opportunities. *Prog. Med. Chem.*, **2011**, *50*, 135-176.; h) Etayo, P.; Badorrey, R.; Villegas, M. D.; Galvez, G. A.; Víu, P. L. An expeditious method for the first asymmetric synthesis of Dexoxadrol from the chiral pool. *Synlett.*, **2010**, 1775-1778.

61. ¹ Tripathi, R. P.; Singh, B.; Bisht, S. S.; Pandey, J., L-Ascorbic Acid in Organic Synthesis: An Overview. *Curr. Org. Chem.*, **2009**, *13*, 99-122.

62. ¹ Marina Kuster · Maria J. López de Alda, Damià Barceló, *The Handbook of Environmental Chemistry Vol. 5, Part O* (2005): 1–24

63. ¹ L. Ma, S. R. Yates, *Trends in Analytical Chemistry*, 2018, *109*, 142-153.

64. ¹ Hasan H. Kazan, Emrah Özcan, Esra T. Ecik, Bünyemin Cosut, *ChemistrySelect* 2018, 3, 2962 – 2967
65. ¹ Gregory M. Anstead, Kathryn E. Carlsson, John A. Katzenellenbogen, *Steroids*, 1997, 62, 268-303.
66. ¹ Yan-Qiu Liang, Guo-Yong Huang, Shuang-Shuang Liu, Jian-Liang Zhao, Yuan-Yuan Yang, Xiao-Wen Chen, Fei Tian, Yu-Xia Jiang, Guang-Guo Ying, *Aquatic Toxicology* 160 (2015) 172–179
67. ¹ a) R.R. Griffiths and E.M. Vernotica. Is caffeine a flavoring agent in cola soft drinks? *Arch. Fam. Med.* **9(8)**: 727–34 (2000).; b) J.A. Carrillo and J. Benitez. Clinical significant pharmacokinetic interaction between dietary caffeine and medications. *Clin. Pharmacokinet.* **39(2)**: 127–53 (2000).; c) S.M. Evans and R.R. Griffiths. Caffeine withdrawal: a parametric analysis of caffeine dosing conditions. *J. Pharmacol. Exp. Ther.* **289(1)**: 285–94 (1999).
68. ¹ a) L. Perez-Martinez, S. Sagrado, and M.J. Medina-Hernandez. A rapid procedure for determination of caffeine, theophylline and theobromine in urine by micellar liquid chromatography and direct sample injection. *Anal. Chim. Acta.* **304**: 195–201 (1995).; b) A. Meyer, T. Ngruwonsange, and G. Henze. Determination of adenine, caffeine, theophylline and theobromine by HPLC with amperometric detection. *Fresenius J. Anal. Chem.* **356**: 284–87 (1996).; c) C. Vogt, S. Corandi, and E. Rohde. Determination of caffeine and other purine compounds in food and pharmaceuticals by micellar electrokinetic chromatography. *J. Chem. Educ.* **74(9)**: 1126–30 (1997).
69. ¹ T. M. Lenton, *Clim. Change*, **2006**, 76, 7–29.
70. ¹ M. Mikkelsen, M. Jorgensen and F. C. Krebs, *Energy Environ. Sci.*, **2010**, 3, 43–81.
71. ¹ M. North, R. Pasquale, C. Young, *Green Chem.*, **2010**, 12, 1514–1539.
72. ¹ X. Fu, D. Zhou, K. Wang, H. Jing, *Journal of CO₂ Utilization*, **2016**, 14, 31–36.
73. ¹ S. Fukuoka, M. Kawamura, K. Komiya, M. Tojo, H. Hachiya, K. Hasegawa, M. Aminaka, H. Okamoto, I. Fukawa and S. Konno, *Green Chem.*, **2003**, 5, 497–507.
74. ¹ T. Sakakura, K. Kohno, *Chem. Commun.*, **2009**, 1312–1330.
75. ¹ Q. Liu, L. Wu, R. Jackstell and M. Beller, *Nat. Commun.*, **2015**, 1-15.

76. ¹ Jun Liang, Yuan-Biao Huang, Rong Cao, *Coordination Chemistry Reviews*, **2019**, 378, 32–65
77. ¹ Zhin-Wei Liu, Bao-Hang Han, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, **2019**, 16, 20-25.
78. ¹ a) Dong-Hui Lan, Na Fan, Ying Wang, Xian Gao, Ping Zhang, Lang Chen, Chak-Tong Au, Shuang-Feng Yin, *Chinese Journal of Catalysis*, **2016**, 37, 826–845; b) Minqi Zhu, Moises A. Carreon, *J. Appl. Pplym. Sci.* **2014**, 39738-39738.
79. ¹ a) C. C. Truong, J. Kim, Y. Lee and Y. J. Kim, *ChemCatChem*, **2017**, 9, 247; b) M. Tamura, K. Ito, Y. Nakagawa and K. Tomishige, *J. Catal.*, **2016**, 343, 75; c) Z. Ying, C. Wu, S. Jiang, R. Shi, B. Zhang, C. Zhanga and F. Zhao, *Green Chem.*, **2016**, 18, 3614; d) Z. Ying, C. Zhang, S. Jiang, Q. Wu, B. Zhang, Y. Yu, M. Lan, H. Cheng and F. Zhao, *Journal of CO2 Utilization*, **2016**, 15, 131.
80. ¹ a) L. Biancalana, G. Bresciani, C. Chiappe, F. Marchetti and G. Pampaloni, *New J. Chem.*, **2017**, 41, 1798; b) J.-H. Ye, L. Song, W.-J. Zhou, T. Ju, Z.-B. Yin, S.-S. Yan, Z. Zhang, J. Li and D.-G. Yu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55, 10022; c) J. Kothandaraman, A. Goeppert, M. Czaun, G. A. Olah and G. K. S. Prakash, *Green Chem.*, **2016**, 18, 5831.
81. ¹ a) H. Díaz-Velázquez, Z.-X. Wu, M. Vandichel and F. Verpoort, *Catal Lett.*, **2017**, 147, 463; b) K. Kuge, Y. Luo, Y. Fujita, Y. Mori, G. Onodera and M. Kimura, *Org. Lett.*, **2017**, 19, 854; c) T. Suga, T. Saitou, J. Takaya and N. Iwasawa, *Chem. Sci.*, **2017**, 8, 1454; d) X. Ren, Z. Zheng, L. Zhang, Z. Wang, C. Xia and K. Ding, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56, 310; e) C. K. Ng, J. Wu, T. S. A. Hor and H.-K. Luo, *Chem. Commun.*, **2016**, 52, 11842; f) F. Julia-Hernández, M. Gaydou, E. Serrano, M. van Gemmeren and R. Martin, *Top Curr Chem (Z)*, **2016**, 374, 45; g) M. Ahamed, J. Verbeek, U. Funke, J. Lecina, A. Verbruggen and G. Bormans, *ChemCatChem*, **2016**, 8, 3692; h) Q. Qian, J. Zhang, M. Cui and B. Han, *Nat. Commun.*, **2016**, 1; i) Q. Ren, N. Wu, Y. Cai and J. Fang, *Organometallics*, **2016**, 35, 3932; j) S. Tanaka, K. Watanabe, Y. Tanaka and T. Hattori, *Org. Lett.*, **2016**, 18, 2576; k) S. Kawashima, K. Aikawa and K. Mikami, *Eur. J. Org. Chem.*, **2016**, 3166; l) C. Fink, M. Montandon-Clerc and G. Laurenczy, *Chimia*, **2015**, 69, 746; m) Y. Masuda, N. Ishida and M. Murakami, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 14063; n) T. G. Ostapowicz, M. Schmitz, M. Krystof, J. Klankermayer and W. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 12119.
82. ¹ Z. Zhang, Q. Sun, C. Xia and W. Sun, *Org. Lett.*, **2016**, 18, 6316.

83. ¹ Burchert, S. Yao, R. Mglger, C. Schattenberg, Y. Xiong, M. Kaupp and M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 1894.
84. ¹ B. Dong, L. Wang, S. Zhao, R Ge, X. Song, Y. Wang and Y. Gao, *Chem. Commun.*, **2016**, *52*, 7082.
85. ¹ a) F. D Bobbink, S. Das and P. J Dyson, *Nat. Protoc.*, **2017**, *12*, 417; b) T. Toyao, S. M. A. H. Siddiki, K. Ishihara, K. Kon, W. Onodera and K. Shimizu, *Chem. Lett.*, **2017**, *46*, 68.
86. ¹ a) C. Martn and A. W. Kleij, *Macromolecules*, **2016**, *49*, 6285; b) S. Honda and H. Sugimoto, *Macromolecules*, **2016**, *49*, 6810; c) Y. Liu, W.-M. Ren, K.-K. He, W.-Z. Zhang, W.-B. Li, M. Wang and X.-B. Lu, *J. Org. Chem.*, **2016**, *81*, 8959.
87. ¹ a) S. S. Bhojgude, T. Roy, R. G. Gonnade and A. T. Biju, *Org. Lett.*, **2016**, *18*, 5424; b) S. Fenner and L. Ackermann, *Green Chem.*, **2016**, *18*, 3804; c) S. S. Gholap, M. Takimoto and Z. Hou, *Chem. Eur. J.*, **2016**, *22*, 8547; d) T. Janes, K. M. Osten, A. Pantaleo, E. Yan, Y. Yang and D. Song, *Chem. Commun.*, **2016**, *52*, 4148.
88. ¹ M. Sharif, R. Jackstell, S. Dastgir, B. Al-Shihi and M. Beller, *ChemCatChem*, **2017**, *9*, 542.
89. ¹ G. Fiorani, W. Guo, A. W. Kleij, *Green Chem.*, **2015**, *17*, 1375-1389.
90. ¹ a) Huang, K., Sun, C.-L. & Shi, Z.-J. Transition metal-catalyzed C-C bond formation through the fixation of carbon dioxide. *Chem. Soc. Rev.* *40*, 2435–2452 (2011). b) Behr, A. Carbon dioxide as an alternative C1-building block: activation by transition metal complexes. *Angew. Chem.* *100*, 681–698 (1988).
91. ¹ Qiang Liu, Lipeng Wu, Ralf Jackstell, Matthias Beller, *Nat. Commun.*, 2015, 1-15.
92. ¹ A.- A. G. Shaikh and S. Sivaram, *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 951–976
93. ¹ I. Omae, *Catal. Today*, 2006, **115**, 33–52; T. Sakakura and K. Kohno, *Chem. Commun.*, 2009, 1312–1330.
94. ¹ P. Jessop, T. Ikariya and R. Noyori, *Chem. Rev.*, 1995, *95*, 259–272.
95. ¹ B. Schaffner, J. Holz, S. P. Verevkin and A. Bner, *Tetrahedron Lett.*, 2008, *49*, 768–771; (h) M. North and M. Omedes- Pujol, *Tetrahedron Lett.*, 2009, *50*, 4452–4454; (i) M. North, F. Pizzato and P. Villuendas, *ChemSusChem*, 2009, *2*, 862–865; (j) W. Clegg, R. W. Harrington, M. North, F. Pizzato and P. Villuendas, *Tetrahedron: Asymmetry*, 2010,; (k) M. North and P. Villuendas, *Org. Lett.*, 2010, *12*, 2378–2381.

96. ¹ R. Zevenhoven, S. Eloneva and S. Teir, *Catal. Today*, 2006, **115**, 73–79.
97. ¹ J. H. Clements, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, 42, 663–674.
98. ¹ S. Fukuoka, M. Kawamura, K. Komiyama, M. Tojo, H. Hachiya, K. Hasegawa, M. Aminaka, H. Okamoto, I. Fukawa and S. Konno, *Green Chem.*, 2003, 5, 497–507.
99. ¹ S. Zhang, Y. Chen, F. Li, X. Lu, W. Dai and R. Mori, *Catal. Today*, 2006, **115**, 61–69.; J. Sun, S.-I. Fujita and M. Arai, *J. Organomet. Chem.*, 2005, **690**, 3490–3497.
100. ¹ J. Peng, Y. Deng, *New J. Chem.*, 2001, **25**, 639–641.
101. ¹ H. S. Kim, J. J. Kim, H. Kim and H. G. Jang, *J. Catal.*, 2003, **220**, 44–46.
102. ¹ L.-F. Xiao, F.-W. Li, J.-J. Peng and C.-G. Xia, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2006, 253, 265–269.
103. ¹ R. A. Shiels and C. W. Jones, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2007, **261**, 160–166.
104. ¹ K. M. K. Yu, I. Kurcic, J. Gabriel, H. Morganstewart and S. C. Tsang, *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 3863–3872.
105. ¹ G. Rokicki, W. Kuran and B. Pogorzelska-Marciniak, *Monatsh. Chem.*, 1984, **115**, 205–214.
106. ¹ J. W. Huang and M. Shi, *J. Org. Chem.*, 2003, **68**, 6705–6709.
107. ¹ K. Kossev, N. Koseva and K. Troev, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2003, **194**, 29–37.
108. ¹ F. Li, C. Xia, L. Xu, W. Sun and G. Chen, *Chem. Commun.*, 2003, 2042–2043.
109. ¹ C. R. Gomes, D. M. Ferreira, C. J. L. Costantino and E. R. P. González, *Tetrahedron Lett.*, 2008, **49**, 6879–6881.
110. ¹ a) W. J. Kruper and D. V. Dellar, *J. Org. Chem.*, 1995, **60**, 725–727. b) D. J. Darensbourg, J. L. Rodgers, R. M. Mackiewicz and A. L. Phelps, *Catal. Today*, 2004, **98**, 485–492.
111. ¹ P. Biginelli, *Gazz. Chim. Ital.*, **1893**, 23, 360.
112. ¹ J. Lu, Y. Bai, Z. Wang, B. Yang, H. Ma, *Tetrahedron Lett.*, **2000**, 41, 9075.
113. ¹ F. Bigi, S. Carloni, B. Frullanti, R. Maggi, G. Sartori, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 3465.
114. ¹ J. S. Yadav, B. V. Subba Reddy, P. Sridhar, J. S. S. Reddy, K. Nagaiah, N. Lingaiah, P. S. Saiprasad, *Eur. J. Org. Chem.*, **2004**, 552.
115. ¹ P. Salehi, M. Dabiri, M. A. Zolfigol, M. A. B. Fard, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, 44, 2889.

116. ¹ B. M. Reddy, P. M. Sreekanth, P. Lakshmanan, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2005**, *237*, 93.
117. ¹ M. Gopalakrishnan, P. Sureshkumar, V. Kanagarajan, J. Thanusu, R. Govindaraju, M. R. Ezhilarasi, *Lett. Org. Chem.*, **2006**, *3*, 484.
118. ¹ D. Kumar, M. S. Sundaree, B. G. Mishra, *Chem. Lett.*, **2006**, *35*, 1074.
119. ¹ L. F. Tietze, *Chem. Rev.*, **1996**, *96*, 115.
120. ¹ R. L. Reeves, S. Patai, Eds. *The Chemistry of Carbonyl Compounds*; Interscience Publishers: New York, **1996**, 567.
121. ¹ C. Jones, *Org. React.*, **1967**, *15*, 204.
122. ¹ B. M. Trost, I. Fleming, C. H. Heathcock, Eds.; *Pergamon Press: Oxford, U.K.*, **1991**, *2*, 341.
123. ¹ B. M. Reddy, M. K. Patil, K. N. Rao, G. K. Reddy, *J. Mol. Catal., A: Chem.*, **2006**, *258*, 302.
124. ¹ C.-H. Lin, C.-H. Tsai, H.-C. Chang, *Catal. Lett.*, **2005**, *104*, 135.
125. ¹ H. Szmant, *Organic Building Blocks of the Chemical Industry*; Wiley: New York, **1989**.
126. ¹ a) G. D. Yadav, A. A. Pujari, *Green Chem.*, **1999**, *69*. b) S. N. Koyande, R. G. Jaiswal, R. V. Jayaram, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1998**, *37*, 908.
127. ¹ a) J. Deutsch, A. Trunschke, D. Müller, V. Quaschnig, E. Kemnitz, H. Lieske, *J. Mol. Catal., A: Chem.*, **2004**, *207*, 51. b) J. Deutsch, A. Trunschke, D. Müller, V. Quaschnig, E. Kemnitz, H. Lieske, *Catal. Lett.*, **2003**, *88*, 9. c) J. Deutsch, V. Quaschnig, E. Kemnitz, A. Auroux, H. Ehwald, H. Lieske, *Top. Catal.*, **2000**, *13*, 281. d) A. Trunschke, J. Deutsch, D. Müller, H. Lieske, V. Quaschnig, E. Kemnitz, *Catal. Lett.*, **2002**, *83*, 271. e) F. Zane, S. Melada, M. Signoretto, F. Pinna, *Appl. Catal. A*, **2006**, *299*, 137.
128. ¹ J. Deutsch, H. A. Prescott, D. Müller, E. Kemnitz, H. Lieske, *J. Catal.*, **2005**, *231*, 269.
129. ¹ F. Effenberger, E. Sohn, G. Epple, *Chem. Ber.*, **1983**, *116*, 1195.
130. ¹ K. J. Ratnam, R. S. Reddy, N. S. Sekhar, M. L. Kantam, F. Figueras, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2007**, *276*, 230.
131. ¹ a) H. Nagai, K. Kawahara, S. Matsumura, K. Toshima, *Tetrahedron Lett.*, **2001**, *42*, 4159.; b) K. Toshima, K. Kasumi, S. Matsumura, *Synlett*, **1999**, 813.

132. ¹ K. Toshima, K.-I. Kasumi, S. Matsumura, *Synlett*, **1998**, 643.
133. ¹ B. Das, R. Ramu, B. Ravikanth, K. R. Reddy, *Tetrahedron Lett.*, **2006**, 47, 779.
134. ¹ B. M. Reddy, M. K. Patil, B. T. Reddy, S.-E. Park, *Catal. Commun.*, **2008**, 9, 950.
135. ¹ D. E. Lopez, J. G. Jr. Goodwin, D. A. Bruce, E. Lotero, *Appl. Catal. A*, **2005**, 295, 97.
136. ¹ A. S. Al-Fatesh, Hananatia, A. A. Ibrahim, A. H. Fakeeha, S. K. Singh, N. K. Labhsetwar, H. Shaikh, S. O. Qasim, *Renew. Energ.*, **2019**, doi: 10.1016/j.renene.2019.03.082
137. ¹ E. DüNDAR-Tekkaya, Y. Yürüm, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2016**, 41, 9789.
138. ¹ a) D. Sheppard, C. Buckley, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2008**, 33, 1688.; b) K. J. Edler, P. A. Reynolds, P. J. Branton, F. R. Trouw, J. W. White, *J. Chem. Soc. Faraday T.*, **1997**, 93, 1667.; c) S. V. Kolotilov, A. V. Shvets, N. V. Kas'yan, *Theor. Exp. Chem.*, **2006**, 42, 271.; d) S. Ramachandran, J.-H. Ha, D. K. Kim, *Catal. Commun.*, **2007**, 8, 1934.; e) S. J. Park, S. Y. Lee, *J. Colloid. Interface Sci.*, **2010**, 346, 194.; f) E. DüNDAR-Tekkaya, Y. Yürüm, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2015**, 40, 7636.; g) P. Carraro, V. Elías, A. A. G. Blanco, K. Sapag, G. Eimer, M. Oliva, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2014**, 39, 8749. h) K. P. Prasanth, M. C. Raj, H. C. Bajaj, T. H. Kim, R. V. Jasra, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2010**, 35, 2351.; i) C. Wu, Q. Gao, J. Hu, Z. Chen, W. Shi, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **2009**, 117, 165.
139. ¹ J. Weitkamp, M. Fritz, S. Ernst, *Int. J. Hydrogen Energy*, **1995**, 20, 967.
140. ¹ S. Beyaz Kayiran, F. Lamari Darkrim, *Surf. Interface Anal.*, **2002**, 34, 100.
141. ¹ a) M. G. Nijkamp, J. E. M. J. Raaymakers, A. J. van Dillen, K. P. de Jong, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process*, **2001**, 72, 619.; b) S. J. Park, S. Y. Lee, *J. Colloid. Interface Sci.*, **2010**, 346, 194.
142. ¹ R. H. Vekariya, N. P. Prajapati, H. D. Patel, *Synth. Commun.*, **2016**, 46, 1713.
143. ¹ M. M. Heravi, F. Derikvand, M. Haghighi, *Monatsh. Chem.*, **2008**, 139, 31.
144. ¹ A. R. Karimi, Z. Alimohammadi, J. Azizian, A. A. Mohammadi, M. Mohammadzadeh, *Catal. Commun.*, **2006**, 7, 728.
145. ¹ S. Kantevari, S. V. Vuppalapati, D. O. Biradar, L. Nagarapu, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2007**, 266, 109.
146. ¹ S. Samai, G. N. Nandi, P. Singh, M. T. Singh, *Tetrahedron*, **2009**, 65, 10155.

147. ¹ M. Kidwai, P. Mothsra, V. Bansal, R. K. Somvanshi, A. S. Ethayathulla, S. Dey, T. P. Singh, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2007**, *265*, 177.
148. ¹ M. M. Heravi, K. Bakhtiari, H. A. Oskooie, S. Taheri, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2007**, *263*, 279.
149. ¹ G. H. Mahdavinia, A. M. Amani, H. Sepehrian, *Chin. J. Chem.* **2012**, *30*, 703.
150. ¹ P. Wuts, *T. Green, Protective Groups in Organic Chemistry, 4th ed; Wiley: New York*, **2007**.
151. ¹ Y. Q. Li, L. H. Cheng, *Chin. Chem. Lett.*, **2001**, *12*, 565.
152. ¹ S.-T. Gao, Y. Zhao, C. Li, J.-J. Ma, C. Wang, *Synth. Commun.*, **2009**, *39*, 2221.
153. ¹ B. Karimi, H. Seradj, G R. Ebrahimian, *Synlett*, **2000**, *2000*, 0623.
154. ¹ F. Zhang, H. Liu, Q.-J. Zhang, Y.-F. Zhao, F.-L. Yang, *Synth. Commun.*, **2010**, *40*, 3240.
155. ¹ Z.-H. Zhang, T.-S. Li, C.-G. Fu, *J. Chem. Res.*, **1997**, 174.
156. ¹ A. Ziyaei, N. Azizi, M. R. Saidi, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2005**, *238*, 138.
157. ¹ V. T. Kamble, V. S. Jamode, N. S. Joshi, A. V. Biradar, R. Y. Deshmukh, *Tetrahedron Lett.*, **2006**, *47*, 5573
158. ¹ A. R. Hajipour, A. Zarei, A. E. Ruoho, *Tetrahedron Lett.*, **2007**, *48*, 2881.
159. ¹ H. Tourani, M. R. Naimi-Jamal, M. G. Dekamin, M. Amirnejad, *C. R. Chim.*, **2012**, *15*, 1072.
160. ¹ G. D. Yadov, N. Kirthivasan, *Appl. Catal.*, **1997**, *154*, 29.
161. ¹ D. Das, J.-F. Lee, S. Cheng, *Chem. Commun.*, **2001**, 2178.
162. ¹ a) A. E. Collis, I. T. Horvath, *Catal. Sci. Technol.*, **2011**, *1*, 912.; b) C. M. Standfest-Hauser, T. Lummerstorfer, R. Schmid, H. Hoffmann, K. Kirchner, M. Puchberger, A. M. Trzeciak, E. Mieczynska, W. Tylus, J. J. Ziółkowski, *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2004**, *210*, 179–187.
163. ¹ J. M. Thomas, R. Raja, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, *689*, 4110.
164. ¹ Z. Ma, W. H. Sun, N. Zhu, Z. Li, C. Shao, Y. Hu, *Polym. Int.*, **2002**, *51*, 349.
165. ¹ a) J. Zhi, D. Song, Z. Li, X. Lei, A. Hu, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 10707.; b) Z. Chen, Z.-M. Cui, F. Niu, L. Jiang, W.-G. Song, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 6524.; c) S. Sadjadi, F. Koohestani, N. Bahri-Laleh, K. Didehban, *J. Solid State Chem.*, **2019**, *271*, 59.

166. ¹ R. L. Oliveira, W. He, R. J. K. Gebbink, K. P. de Jong, *Catal. Sci. Technol.*, **2015**, 5, 1919.
167. ¹ R. Espinoza, R. Snel, C. Korf, C. Nicolaides, *Appl. Catal.*, **1987**, 29, 295.
168. ¹ a) Y. Nakagawa, K. Tomishige, *Catal. Commun.*, **2010**, 12, 154.; b) K. H. Lee, B. Lee, K. R. Lee, M. H. Yi, N. H. Hur, *Chem. Commun.*, **2012**, 48,4414.
169. ¹ a) T. Bredenkamp, C. Holzapfel, *Catal. Commun.* **2017**, 96, 74.; b) K. Kosswig, W. Schaefer, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1980**, 19, 330.
170. ¹ a) R. K. Grasselli, A. Sleight, *Structure-Activity and Selectivity Relationships in Heterogeneous Catalysis; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands*, **1991**; 67.; b) J. J. De Pater, B. J. Deelman, C. J. Elsevier, G. van Koten, *Adv. Synth. Catal.*, **2006**, 348, 1447.
171. ¹ R. S. Mane, T. Sasaki, B. M. Bhanage, *RSC Adv.*, **2015**, 5, 94776.
172. ¹ S. O. Akiri, S. O. Ojwach, *Catalysts*, **2019**, 9, 143.
173. ¹ a) M. Janicke, D. Kumar, G. D. Stucky, B. F. Chmelka, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1994**, 84, 243.; b) R. Schmidt, D. Akporiaye, M. Stocker, O. H. Ellestad, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1994**, 84, 61. c) R. B. Borade, A. Clearfield, *Catal. Lett.*, **1995**, 31, 267.; d) K. R. Kloetstra, H. W. Zandbergen, H. van Bekkum, *Catal. Lett.*, **1995**, 33, 157.
174. ¹ a) A. Corma, A. Martinez, V. Martinez-Soria, J. B. Monton, *J. Catal.*, **1995**, 153, 25.; b) R. Mokaya, W. Jones, Z. Luan, M. D. Alba, J. Klinowski, *Catal. Lett.*, **1996**, 37, 113. c) A. Corma, M. S. Grande, V. Gonzalez-Alfaro, A. V. Orchilles, *J. Catal.*, **1996**, 159, 375.
175. ¹ L. Brahmi, T. Ali-Dahmane, R. Hamacha, S. Hacini, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2016**, 423, 31.
176. ¹ V. V Balasubramanian, V. Umamaheswari, M. Palanichamy, V. Murugesan, *Narosa Publications, New Delhi*, **1998**, 331.
177. ¹ V. Umamaheswari, M. Palanichamy, V. Murugesan, *J. Catal.*, **2002**, 210, 367.
178. ¹ M. A. Ogliaruso, J. F. Wolfe, *Synthesis of Carboxylic Acids Esters and their Derivatives, Wiley, New York*, **1991**.
179. ¹ E. Haslam, *Tetrahedron*, **1980**, 36, 2409.
180. ¹ R. B. Wagner, D. H. Zook, *Synthetic Organic Chemistry, Wiley, New York*, **1953**.
181. ¹ A. Palani, A. Pandurangan, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2005**, 226, 129.

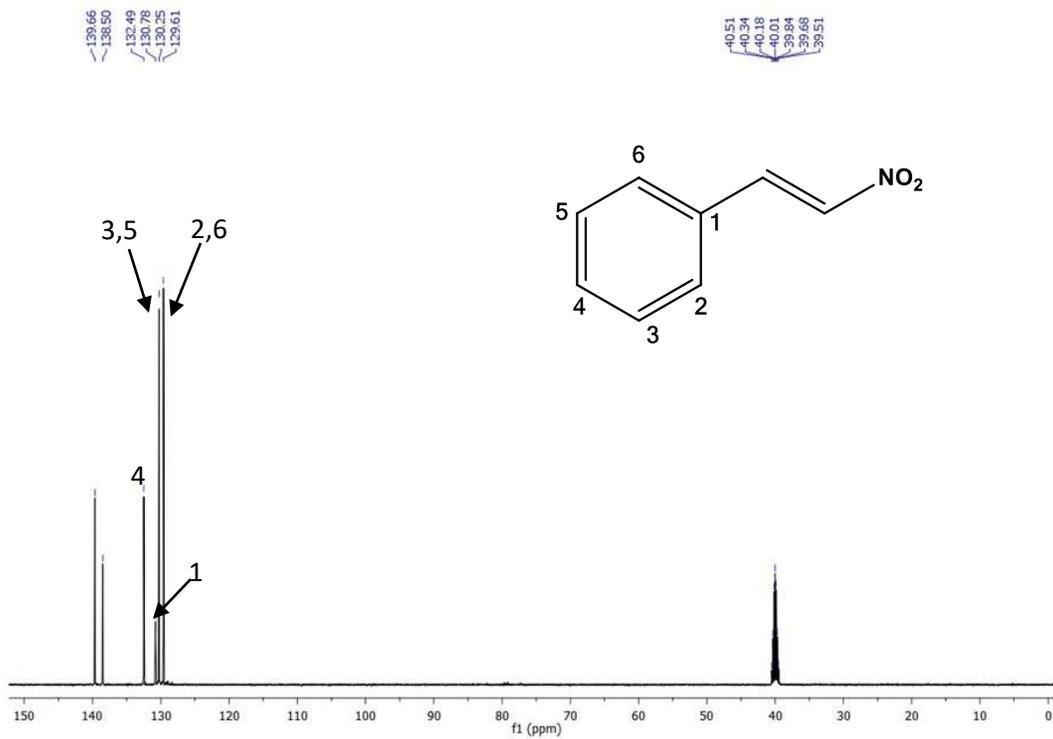
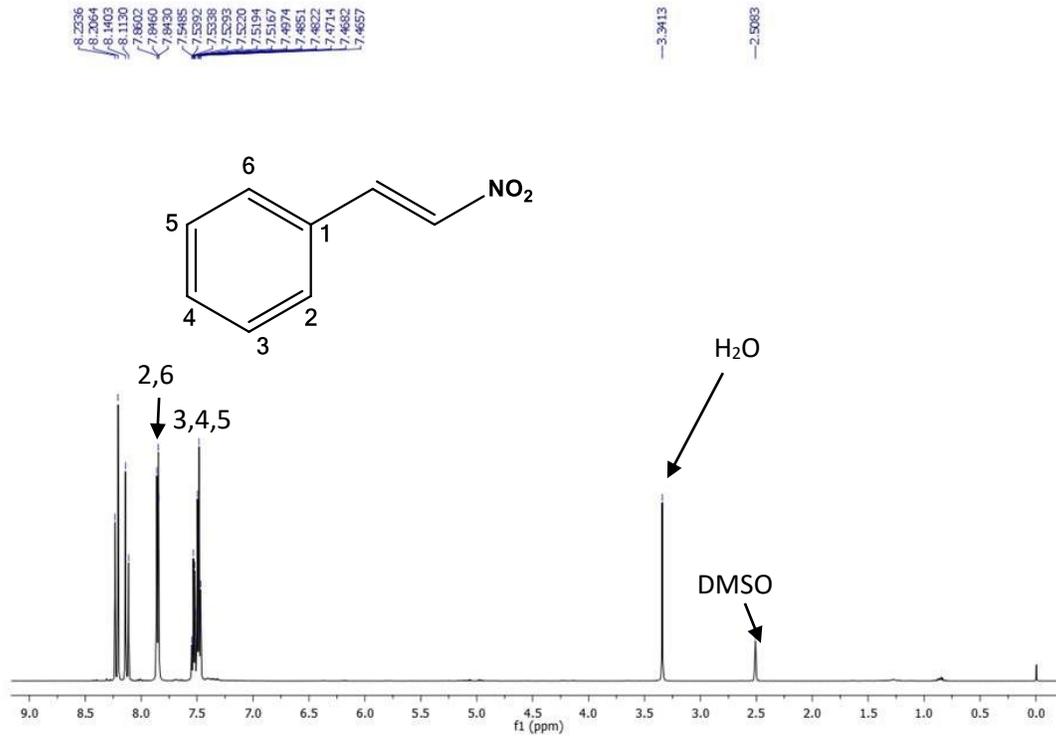
182. ¹ a) G. Centi, S. Perathoner, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2008**, *107*, 3.; b) K.-H. Goha, T.-T. Lima, Z. Dong, *Water Res.*, **2008**, *42*, 1343.; c) C. Li, M. Wei, D. G. Evans, X. Duan, *Small*, **2014**, *1*.; d) S. B. Ötvös, I. Pálincó, F. Fülöp, *Sci. Technol.*, **2019**, *9*, 47.
183. ¹ a) K. Yamaguchi, K. Mori, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 6897. b) M. Sipiczki, A. A. Ádám, T. Anitics, Z. Csendes, G. Peintler, Á. Kukovecz, Z. Kónya, P. Sipos, I. Pálincó, *Catal. Today*, **2015**, *241B*, 231.; c) P. Sipos, I. Pálincó, *Catal. Today*, **2018**, *306*, 32.
184. ¹ F. Hamerski, M. L. Corazza, *Appl. Catal. A*, **2014**, *475*, 242.
185. ¹ J. Gandara-Loe, A. Jacobo-Azuara, J. Silvestre-Albero, A. Sepúlveda-Escribano, E. V. Ramos-Fernández, *Catal. Today*, **2017**, *296*, 254.
186. ¹ N. Miyaoura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.*, **1979**, *20*, 3437.
187. ¹ A. Z. Fadhel, P. Pollet, C. L. Liotta, C. A. Eckert, *Molecules*, **2010**, *15*, 8400.
188. ¹ G. Alzhrani, N. Ahmed, E. Aazam, M. Mokhtar, T. Saleh, Microwave Assisted Novel Efficient Pd-free Catalyst for Suzuki C-C Coupling Reaction. *Preprints* **2018**, 2018090458 (doi: 10.20944/preprints201809.0458.v2).
189. ¹ S. B. Ötvös, Á. Georgiádes, M. Ádok-Sipiczki, R. Mészáros, I. Pálincó, P. Sipos, F. Fülöp, *Appl. Catal. A*, **2015**, *501*, 63.
190. ¹ S. B. Ötvös, Á. Georgiádes, R. Mészáros, K. Kis, I. Pálincó, F. Fülöp, *J. Catal.*, **2017**, *348*, 90.
191. ¹ L. Horaa, V. Kelbichováa, O. Kikhtyanina, O. Bortnovskiyb, D. Kubicka, *Catal. Today*. **2014**, *223*, 138.
192. ¹ K. Yamaguchi, K. Ebitani, T. Yoshida, H. Yoshida, K. Kaneda, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 4526.
193. ¹ L. Nadxieli Palacios-Grijalva, D. Y. Cruz-González, L. Lomas-Romero, E. González-Zamora, G. Ulibarri, G. E. Negrón-Silva, *Molecules*, **2009**, *14*, 4065.
194. ¹ a) F. Heshmatpour, Z. Khodaiy, R. B. Aghakhanpour, *Powder Technology*, **2012**, *224*, b) F. Heshmatpour, R. B. Aghakhanpour, *Advanced Powder Technology*, **2012**, *23*, 80.
195. ¹ L. Nadxieli Palacios-Grijalva, D. Y. Cruz-González, L. Lomas-Romero, E. González-Zamora, G. Ulibarri, G. E. Negrón-Silva, *Molecules*, **2009**, *14*, 4065.
196. ¹ K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Mouscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska, **1985-IUPAC**, *57*, *4*, 603-619.

197. ¹ K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Mouscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska, **1985-IUPAC**, 57, 4, 603-619.
198. ¹ D. W. Ball, Fisicoquímica, 1ª Edición, Editorial Thomson, **2005**.
199. ¹ K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Mouscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska, **1985-IUPAC**, 57, 4, 603-619.
200. ¹ D. P. Quintanilla, I. Sierra A., M. Fajardo G., Preparación de materiales adsorbentes de Hg(II) con fines analíticos y aplicaciones medioambientales, 1ª Edición, Editorial Dykinson, **2006**.
201. ¹ E. Conterosito, V. Gianotti, L. Palin, E. Boccaleri, D. Viterbo, M. Milanesio, *Inorganica Chimica Acta*, 2018, 470, 36–50.
202. ¹ E. Conterosito, V. Gianotti, L. Palin, E. Boccaleri, D. Viterbo, M. Milanesio, *Inorganica Chimica Acta*, 2018, 470, 36–50.
203. ¹ X.-J. Quan, Z.-H. Ren, Y.-Y. Wang, Z.-H. Guan, *Org. Lett.*, **2014**, 16, 5728.
204. ¹ H. Zhang, D.-Q. Dong, Z.-L. Wang, *Synthesis*, **2016**, 48, 131.
205. ¹ H. Chai, R. Guo, W. Yin, L. Cheng, R. Liu, C. Chu, *ACS Comb. Sci.*, **2015**, 17, 147.
206. ¹ J. Thomas, J. John, N. Parekh, W. Dehaen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 10155.
207. ¹ R. González-Olvera, B. I. Vergara-Arenas, G. E. Negrón-Silva, D. Angeles-Beltrán, L. Lomas-Romero, A. Gutiérrez-Carrillo, V. H. Lara, J. A. Morales-Serna, *RSC Adv.*, **2015**, 5, 99188.
208. ¹ R. González-Olvera, C. I. Urquiza-Castro, G. E. Negrón-Silva, D. Angeles-Beltrán, L. Lomas-Romero, A. Gutiérrez-Carrillo, V. H. Lara, R. Santillan and J. A. Morales-Serna J. A., *RSC Adv.*, 2016, **6**, 63660.
209. ¹ S. Konda, P. Rao, S. Oruganti, *RSC Adv.*, **2014**, 4, 63962-63965.
210. ¹ Sun J.; Ren J.; Zhang S.; Cheng W. *Tetrahedron Lett.*, **2009**, 50, 423.
- 211.** ¹ a) K. Kermannezhad, A. Najafi C., M. Mohsen M., B. Rezae, *Chem. Eng. J.*, 2016, **306**, 849; b) P. Singh, V. Srivastava, M. A. Quraishi, *J. Mol. Liq.*, 2016, **216**, 164. c) K. H. Hassan, A. A. Khadom and N H. Kurshed, *S. Afr. J. Chem. Eng.*, 2016, **22**, 1.
212. ¹ A. Khadiri, R. Saddik, K. Bekkouche, A. Aouniti, B. Hammouti, N. Benchat, M. Bouachrine and R. Solmaz, *J. Taiwan Inst. Chem. E.*, 2016, **58**, 552.
213. ¹ a) C. Verma, M. A. Quraishi and A. Singh, *J. T. U. Sci.*, 2016, **10**, 718; b) F. Xu, J. Duan, S. Zhang and B. Hou, *Mater. Lett.*, 2008, **62**, 4072.

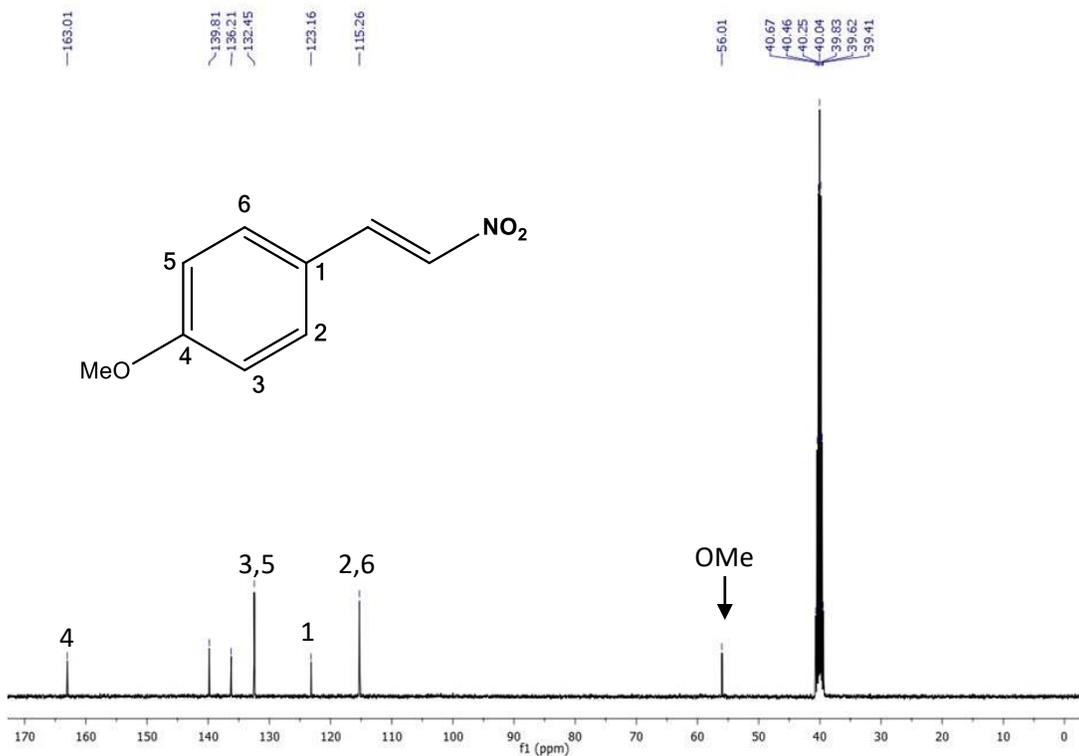
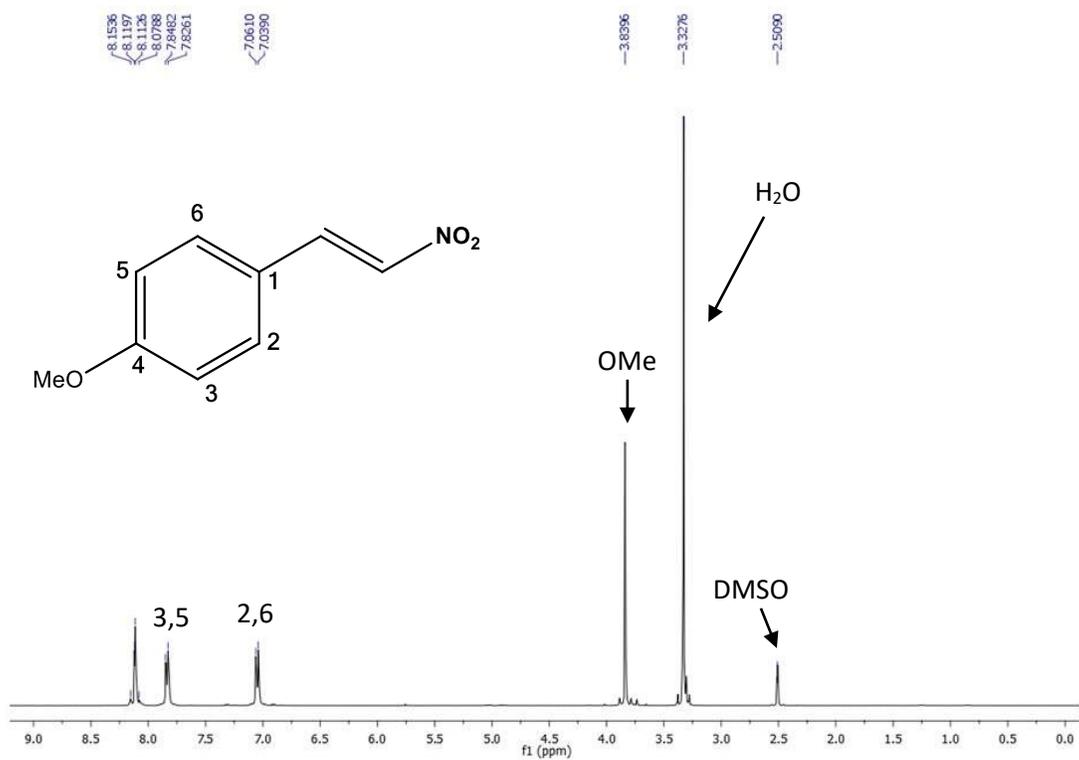
214. ¹ a) F. Bentiss, C. Jama, B. Mernari, H. E. Attari, L. E. Kadi, M. Lebrini, M. Traisnel and M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, 2009, **51**, 1628; b) H.-L. Wang, R.-B. Liu and J. Xin, *Corros. Sci.*, 2004, **46**, 2455.
215. ¹ a) A. Döner, R. Solmaz, M. Özcan and G. Kardaş, *Corros. Sci.*, 2011, **53**, 2902; b) M. A. Hegazy, M. Abdallah, M. K. Awad and M. Rezk, *Corros. Sci.*, 2014, **81**, 54; c) S. John and A. Joseph, *Mater. Chem. Phys.*, 2012, **133**, 1083.
216. ¹ a) A. Y. Musa, A. A. H. Kadhum, A. Bakar M. and M. Sobri T., *Corros. Sci.*, 2010, **52**, 3331; b) D. M. Gurudatt, K. N. Mohana and H. C. Tandon, *Materials Discovery*, 2015, **2**, 24.
217. ¹ a) Z. Tao, W. He, S. Wang, S. Zhang and G. Zhou, *Corros. Sci.*, 2012, **60**, 205; b) Z. Hu, Y. Meng, X. Ma, H. Zhu, J. Li, C. Li and D. Cao, *Corros. Sci.*, 2016, **112**, 563.
- 218.** ¹ a) C. Verma, M. A. Quraishi and A. Singh, *J. Mol. Liq.*, 2015, **212**, 804; b) P. Singh, M. Makowska-J., P. Slovensky and M. A. Quraishi, *J. Mol. Liq.*, 2016, **220**, 71; c) M. Salih S. and H. Hussien A.-D, *J. Mol. Struct.*, 2014, **1076**, 658; d) T. Krishnamurthy C., K. N. Shetty M. H Chander T., *J. Mol. Liq.*, 2015, **211**, 1026.
219. ¹ a) M. Yadav, S. Kumar, R. R. Sinha, I. Bahadur and E. E. Ebenso, *J. Mol. Liq.*, 2015, **211**, 135; b) A. Yurt, B. Duran and H. Dal, *Arab. J. Chem.*, 2014, **7**, 732.
220. ¹ a) N. Yilmaz, A. Fitoz, Ü. Ergun and K. C. Emregül, *Corros. Sci.*, 2016, **111**, 110; b) M. I. Awad, *J. Appl. Electrochem.*, 2006, **36**, 1163; c) H. Jafari, Koray Sayin in *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 2016, **69**, 805; d) A. Teimouri, N. Soltani and A. N. Chermahini, *Front. Chem. Sci. Eng.*, 2011, **5**, 43.
221. ¹ S. Jalal, S. Sarkar, K. Bera, S. Maiti, U. Jana, *Eur. J. Org. Chem.*, **2013**, *4*, 823.
222. ¹ J. Yang, J. Dong, X. Lü, Q. Zhang, W. Ding, X. Shi, *Chin. J. Chem.*, **2012**, *30*, 2827.
223. ¹ J. Yang, J. Dong, X. Lü, Q. Zhang, W. Ding, X. Shi, *Chin. J. Chem.*, **2012**, *30*, 2827.
224. ¹ J. Yang, J. Dong, X. Lü, Q. Zhang, W. Ding, X. Shi, *Chin. J. Chem.*, **2012**, *30*, 2827.
225. ¹ S. Jalal, S. Sarkar, K. Bera, S. Maiti, U. Jana, *Eur. J. Org. Chem.*, **2013**, *4*, 823.
226. ¹ L. Rokhum, G. Bez, *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 5500.
227. ¹ L. Rokhum, G. Bez, *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 5500.

228. ¹ S. Jalal, S. Sarkar, K. Bera, S. Maiti, U. Jana, *Eur. J. Org. Chem.*, **2013**, *4*, 823.
229. ¹ Lu, L.-H.; Wu, J.-H.; Yang, C.-H. *J. Chin. Chem. Soc.* **2008**, *55*, 414.
230. ¹ H. Zhang, D.-Q. Dong, Z.-L. Wang, *Synthesis*, **2016**, *48*, 131.
231. ¹ J. Kalisiak, K. B. Sharpless, V. V. Folin, *Org. Lett.*, **2008**, *10*, 3171.
232. ¹ X. Wang, C. Kuang, Q. Yang, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, *2*, 424.
233. ¹ J. Barluenga, C. Valdés, G. Beltrán, M. Escribano, F. Aznar, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 6893.
234. ¹ W. Zhang, C. Kuang, Q. Yang, *Synthesis*, **2010**, *2*, 283.
235. ¹ W. Zhang, C. Kuang, Q. Yang, *Synthesis*, **2010**, *2*, 283.
236. ¹ W. Zhang, C. Kuang, Q. Yang, *Synthesis*, **2010**, *2*, 283.
237. ¹ H. Zhang, D.-Q. Dong, Z.-L. Wang, *Synthesis*, **2016**, *48*, 131.
238. ¹ P. V. Chavan, K. S. Pandit, U. V. Desai, M. A. Kulkarni, P. P., *RSC Adv.*, **2014**, *4*, 42137.
239. ¹ R. González-Olvera, C. I. Urquiza-Castro, G. E. Negrón-Silva, D. Angeles-Beltrán, L. Lomas-Romero, A. Gutiérrez-Carrillo, V. H. Lara, R. Santillan and J. A. Morales-Serna, *RSC Adv.*, **2016**, *6*, 63660.
240. ¹ I. P. Silvestri, F. Andemarian, G. N. Khairallah, S.-W. Yap, T. Quach, S. Tsegay, C. M. Williams, R. A. J. O'Hair, P. S. Donnelly and S. J. Williams, *Org. Biomol. Chem.*, **2011**, *9*, 6082.
- 241.** ¹ K. Yamaguchi, T. Oishi, T. Katayama, N. Mizuno, *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 10464.
242. ¹ C. Zhang, B. Huang, Y. Chen, D.-M. Cui, *New J. Chem*, **2013**, *37*, 2606.
243. ¹ J. I. Sarmiento-Sánchez, A. Ochoa-Terán, I. A. Rivero, *ARKIVOC*, **2011**, *9*, 177.
244. ¹ K. Namitharan, M. Kumarraja, K. Pitchumani, *Chem. Eur. J.*, *2009*, *15*, 2755.
245. ¹ K. Lőrincz, P. Kele, Z. Novák, *Synthesis*, **2009**, *20*, 3527.

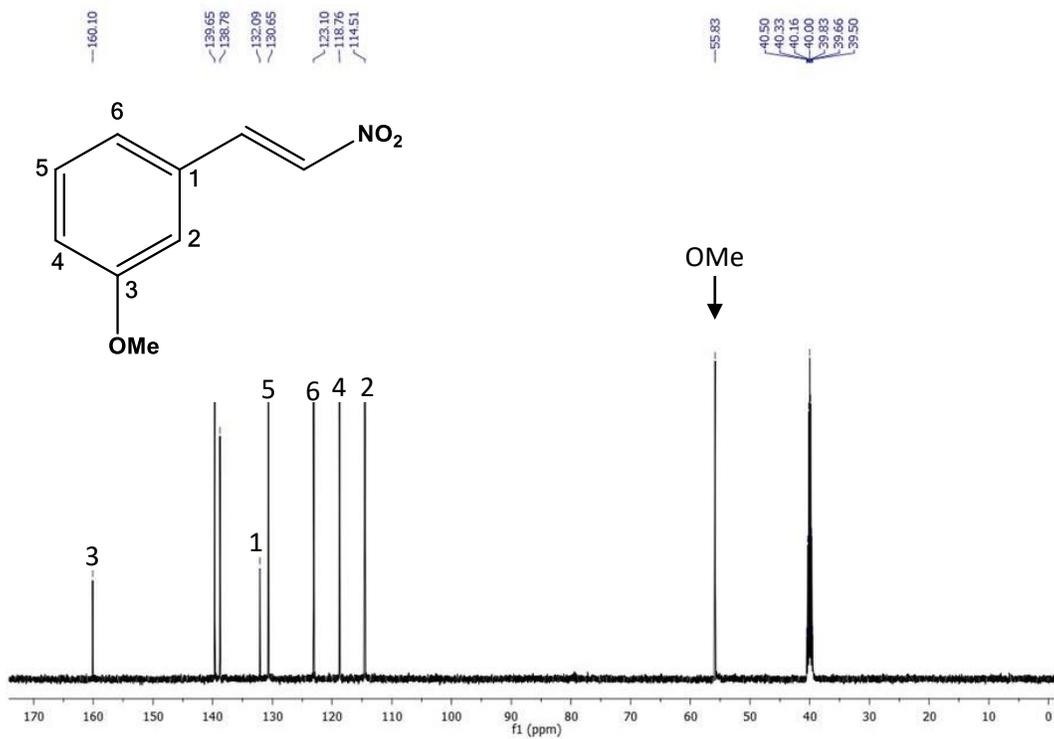
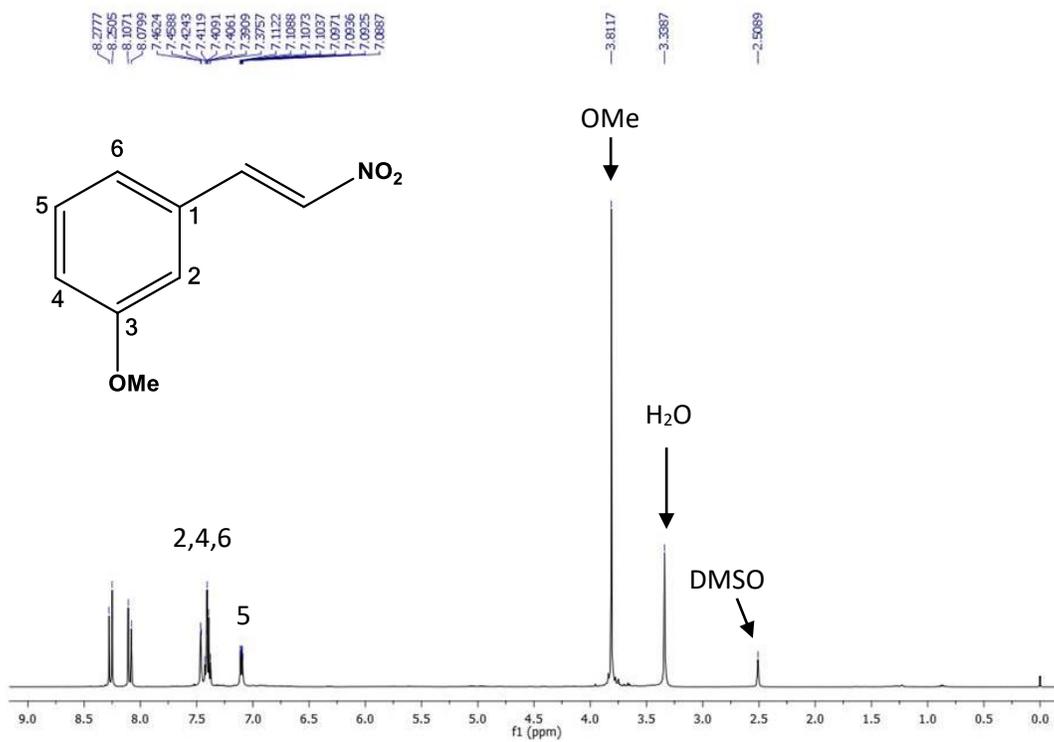
Anexo I
Espectros RMN de ^1H y ^{13}C de los compuestos orgánicos sintetizados



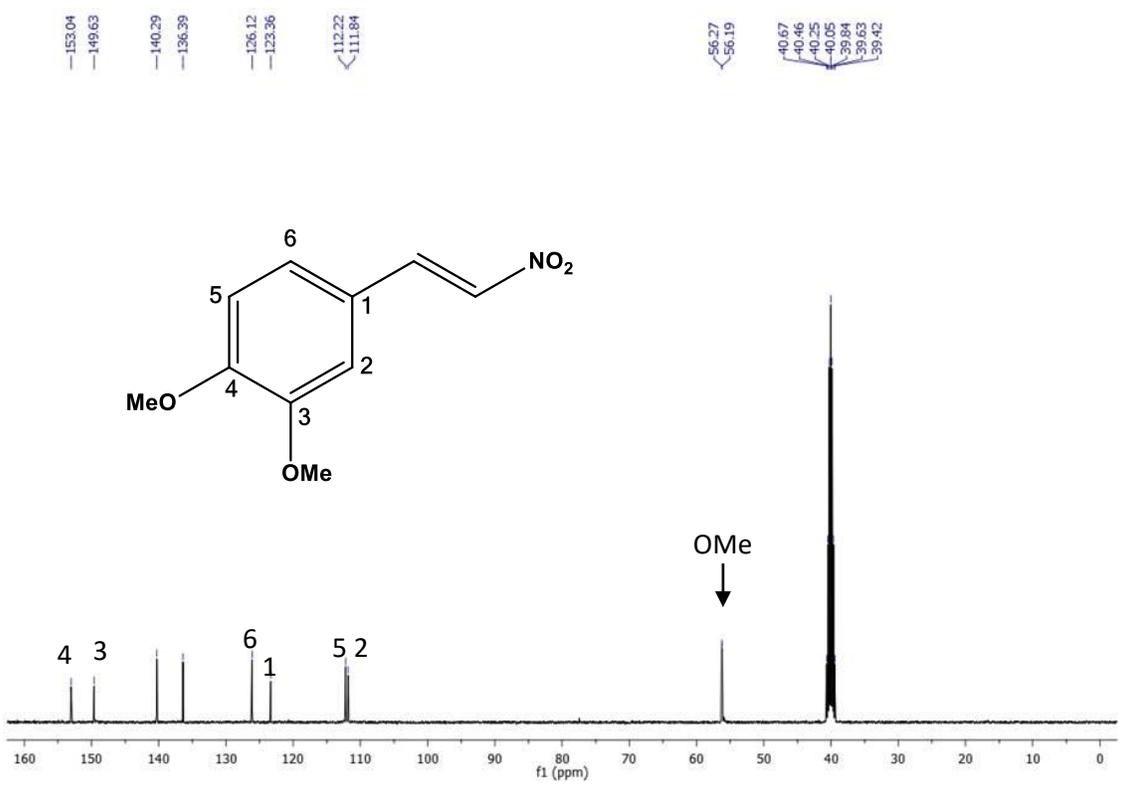
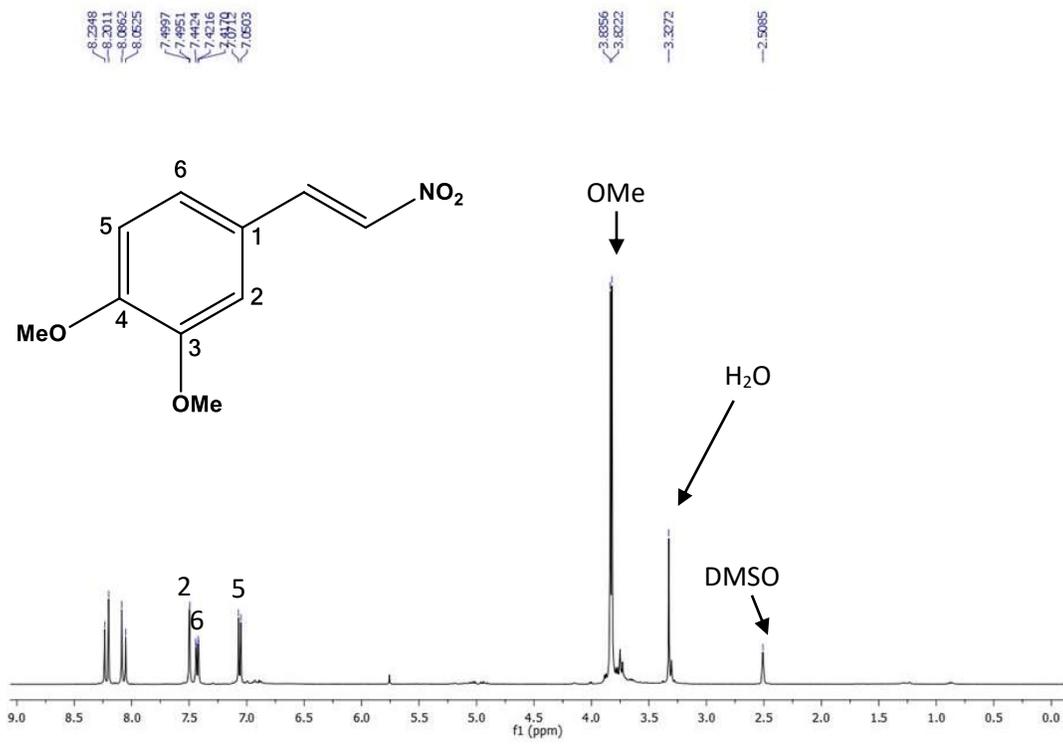
RMN ¹H y ¹³C del compuesto 7a



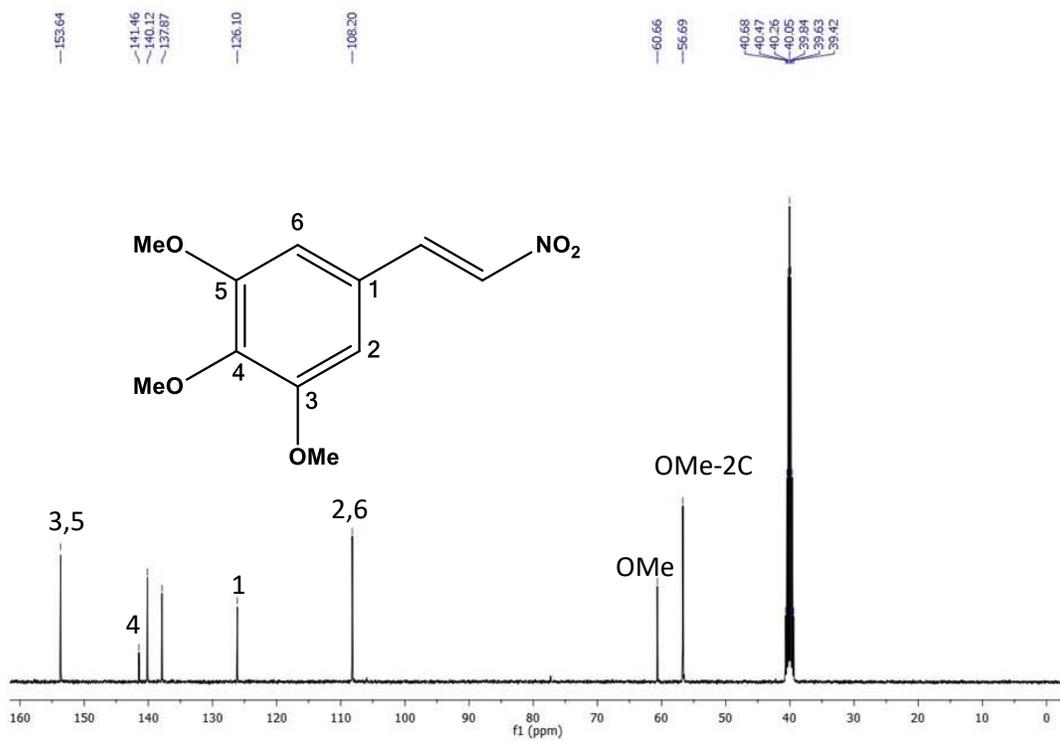
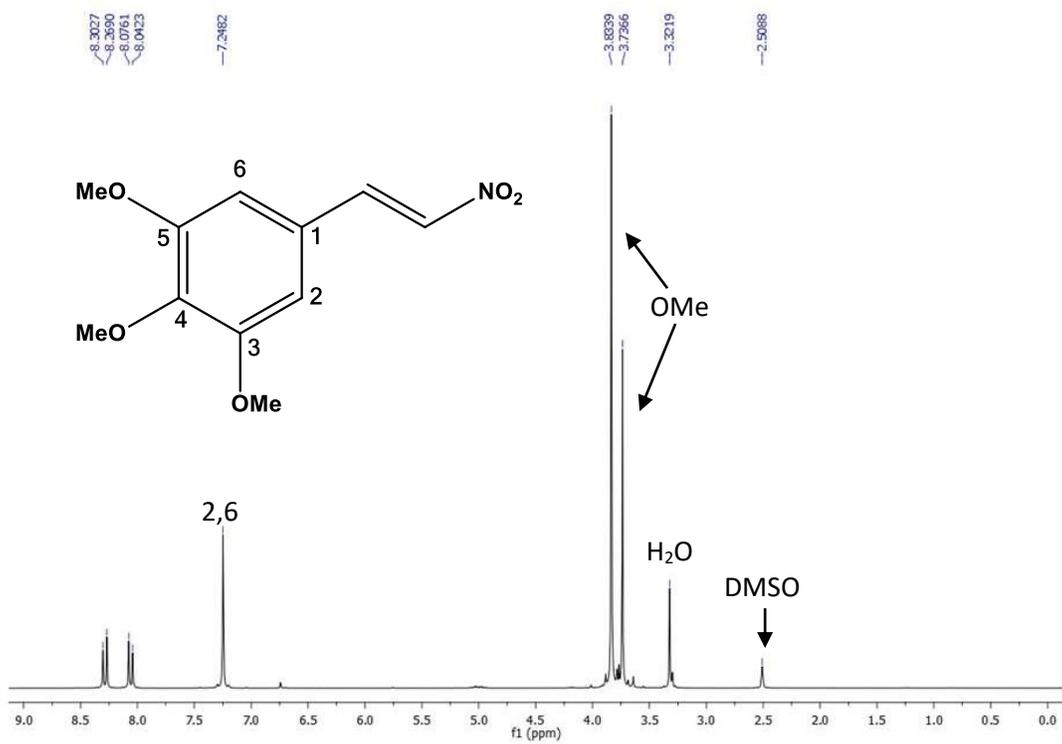
RMN ¹H y ¹³C del compuesto 7b



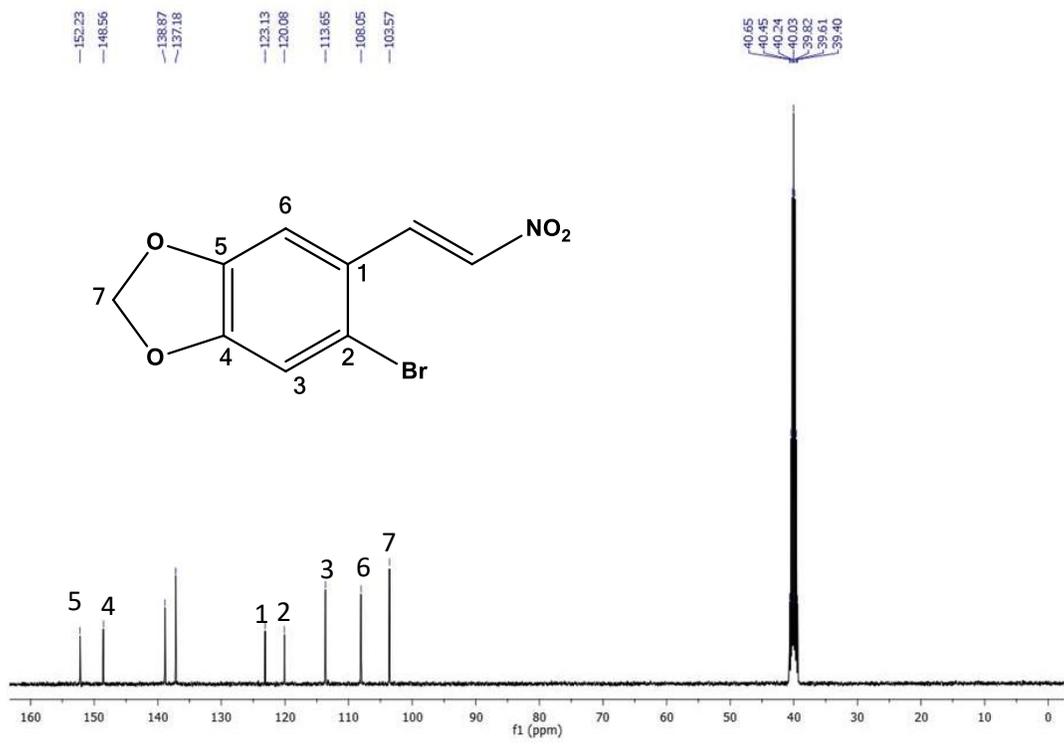
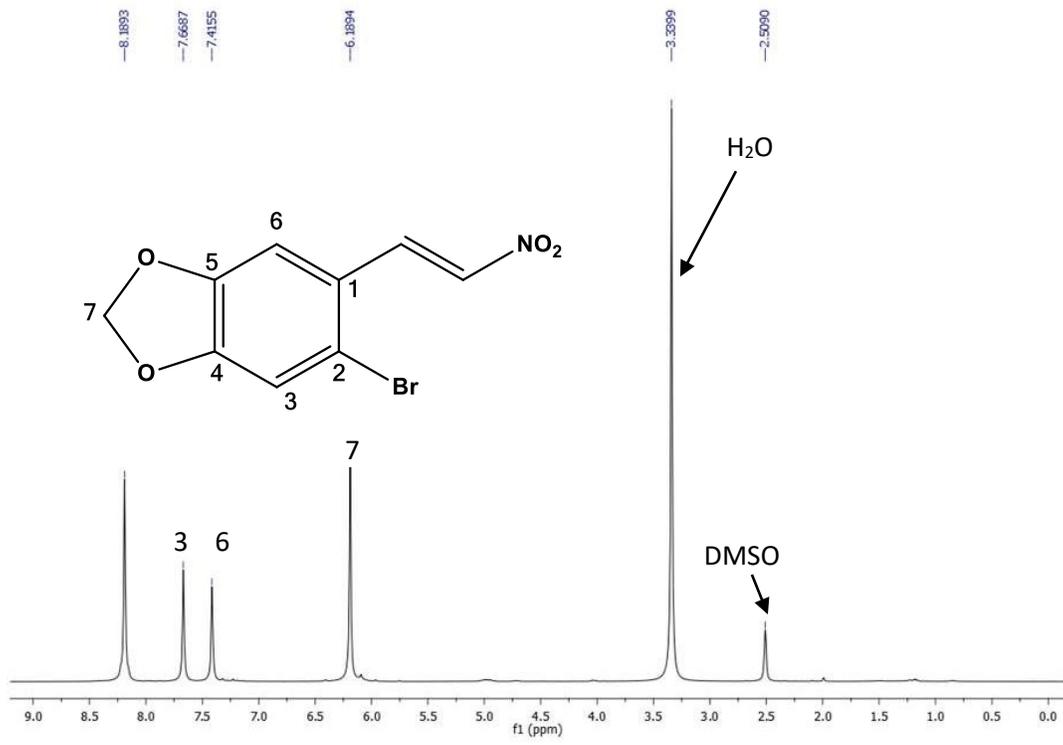
RMN ^1H y ^{13}C del compuesto 7c



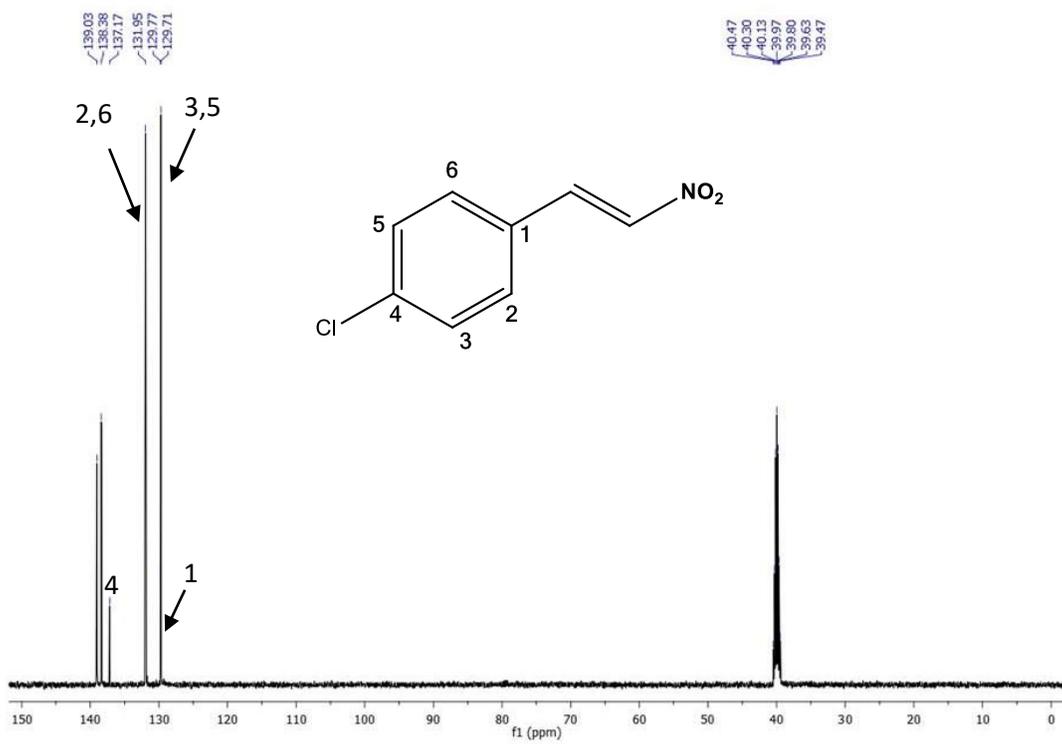
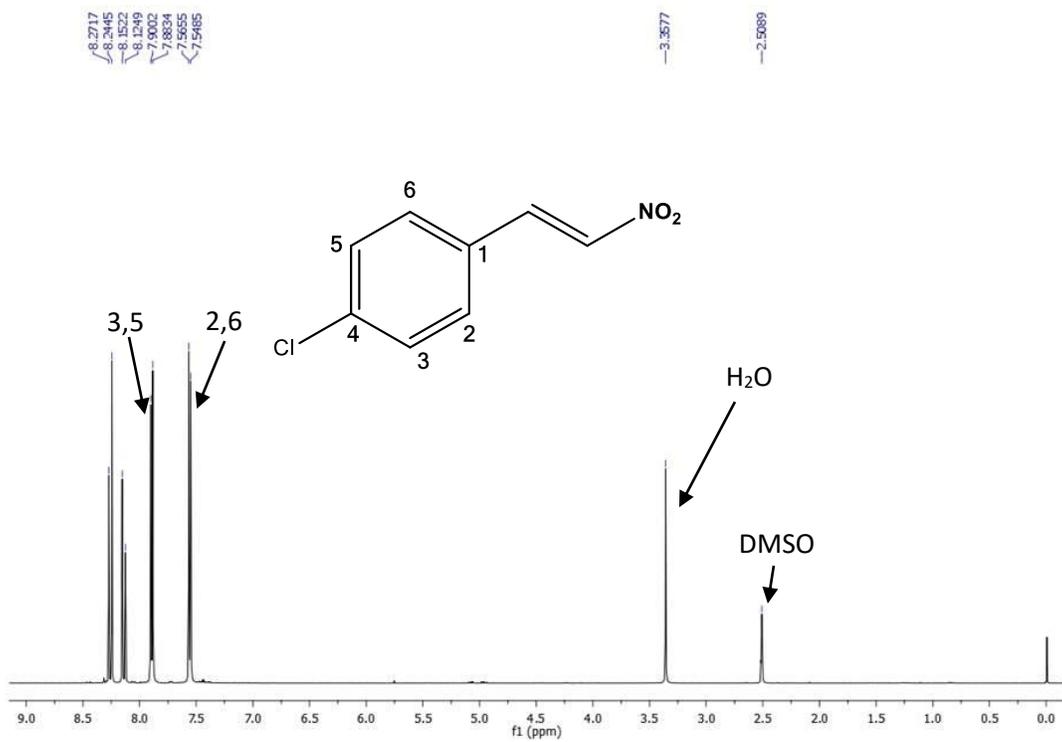
RMN ¹H y ¹³C del compuesto 7d



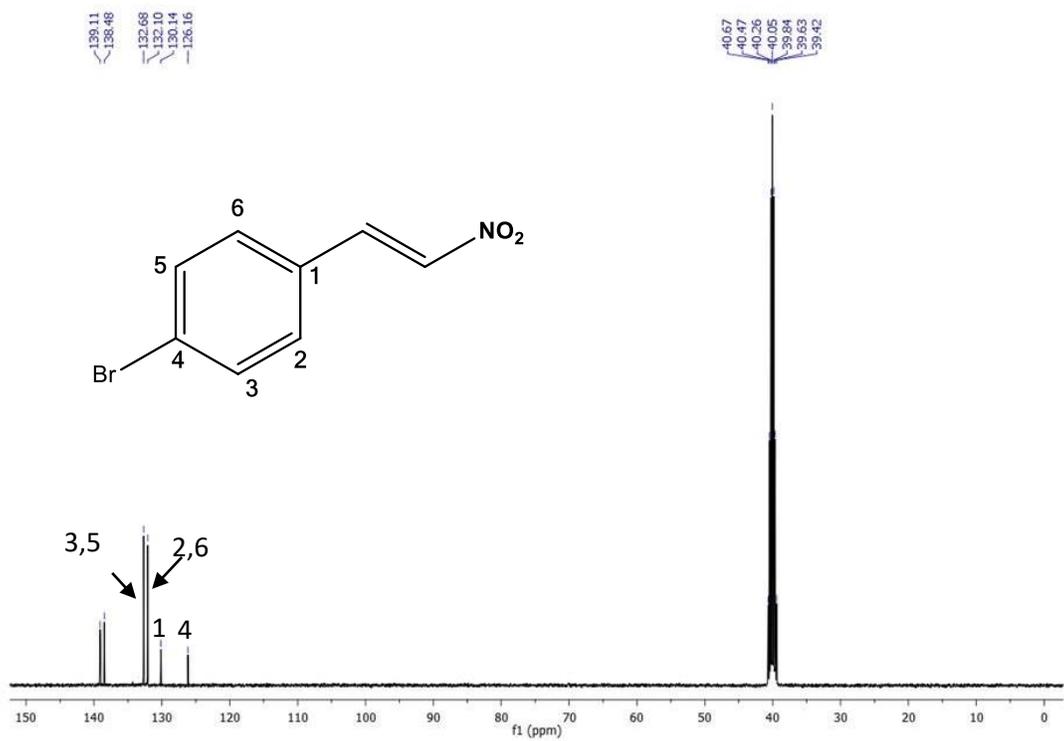
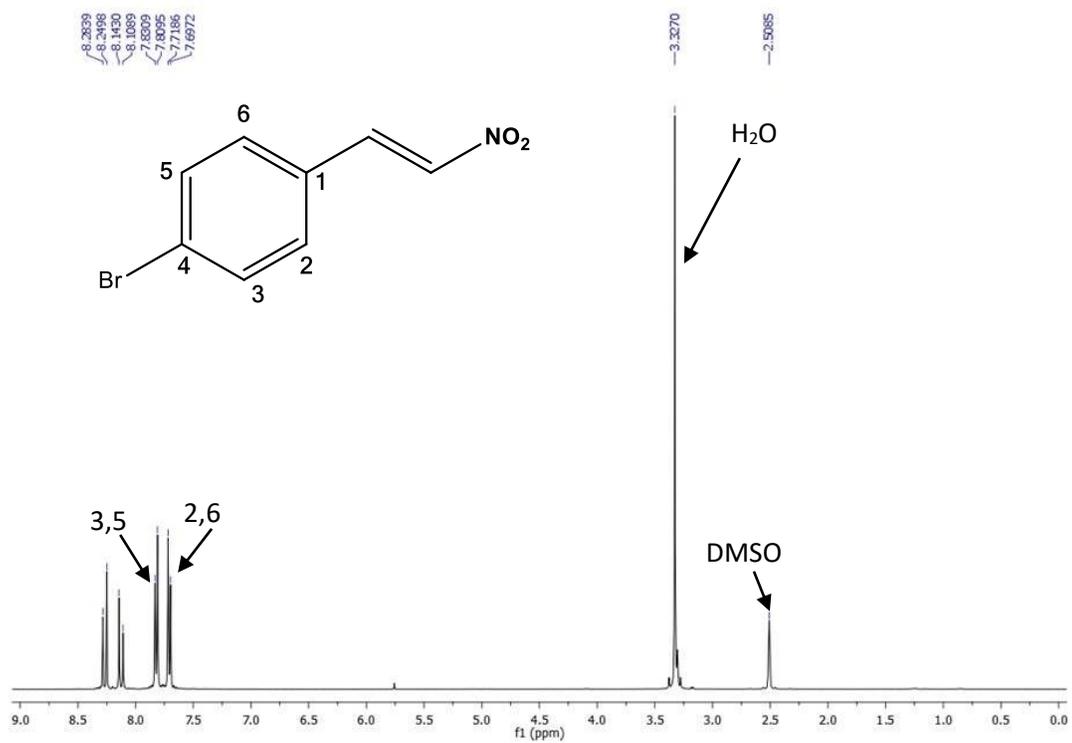
RMN ¹H y ¹³C del compuesto 7e



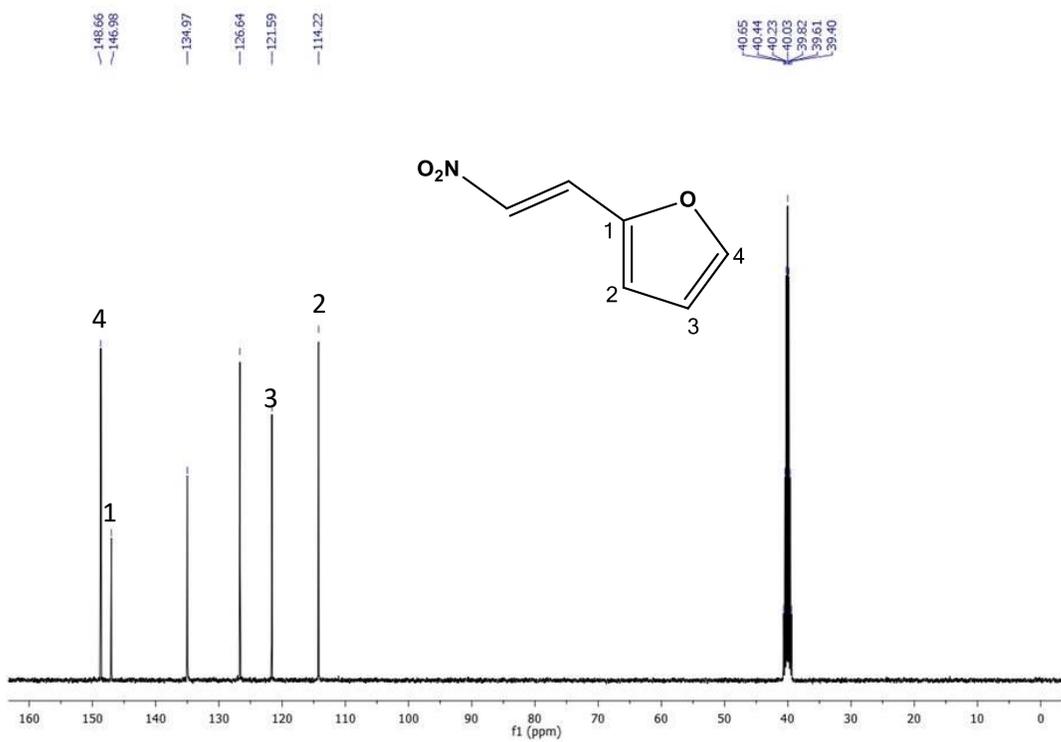
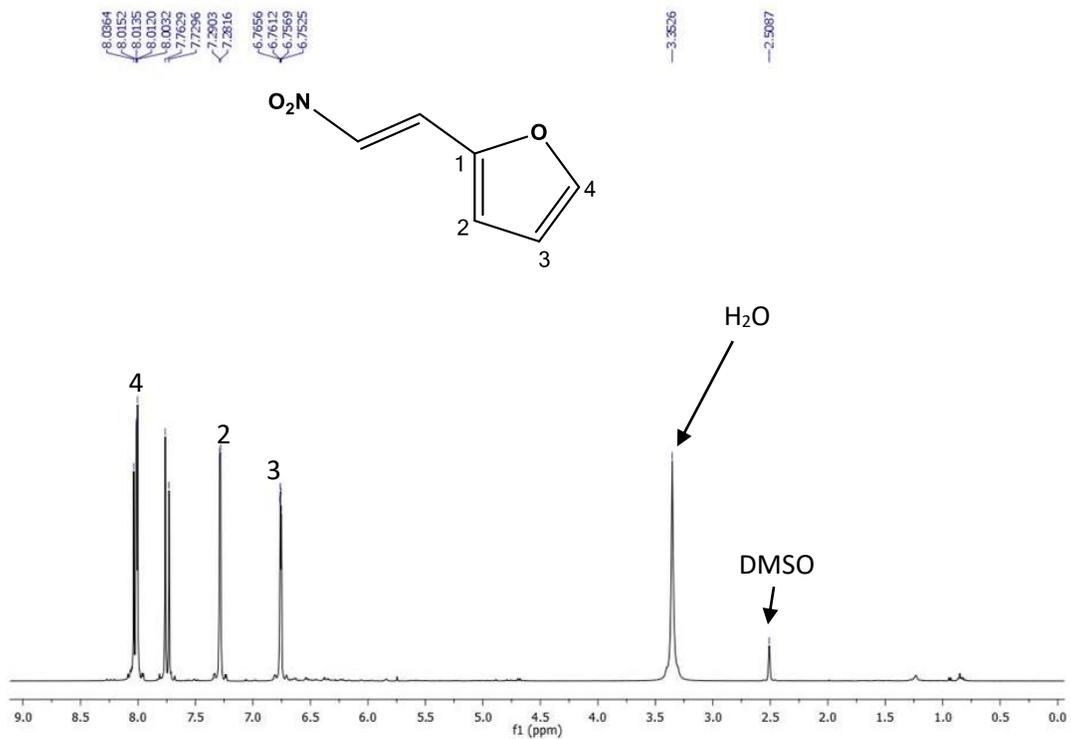
RMN ^1H y ^{13}C del compuesto 7f



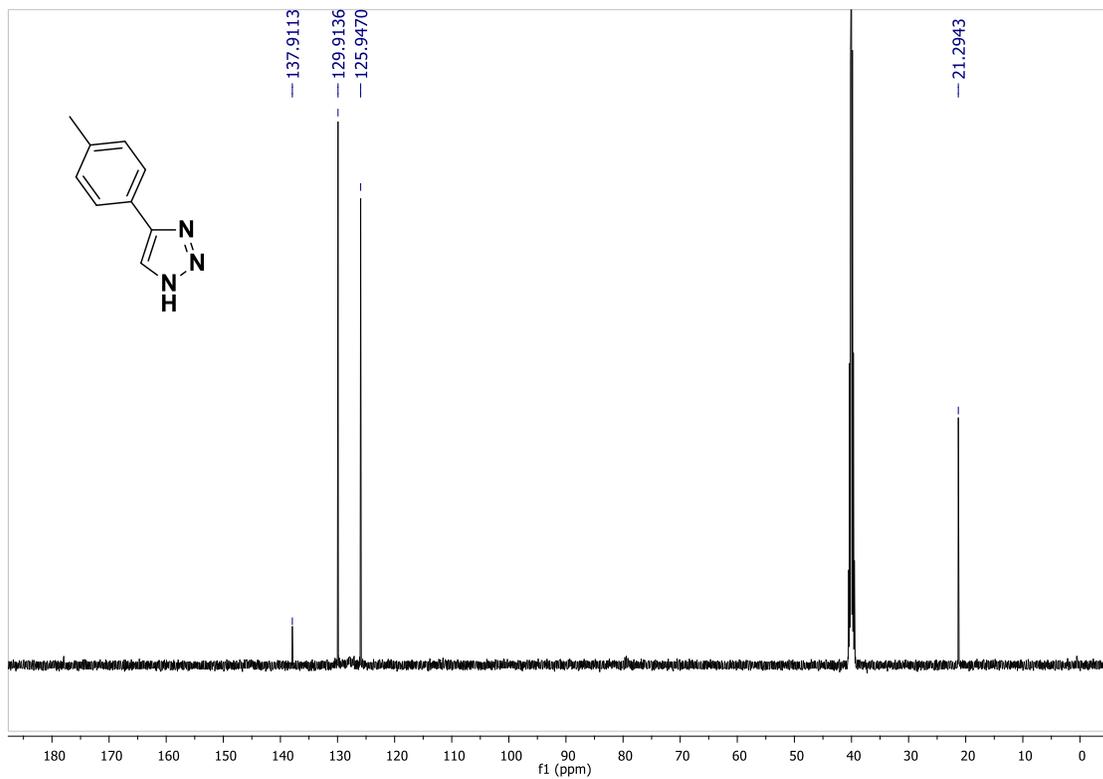
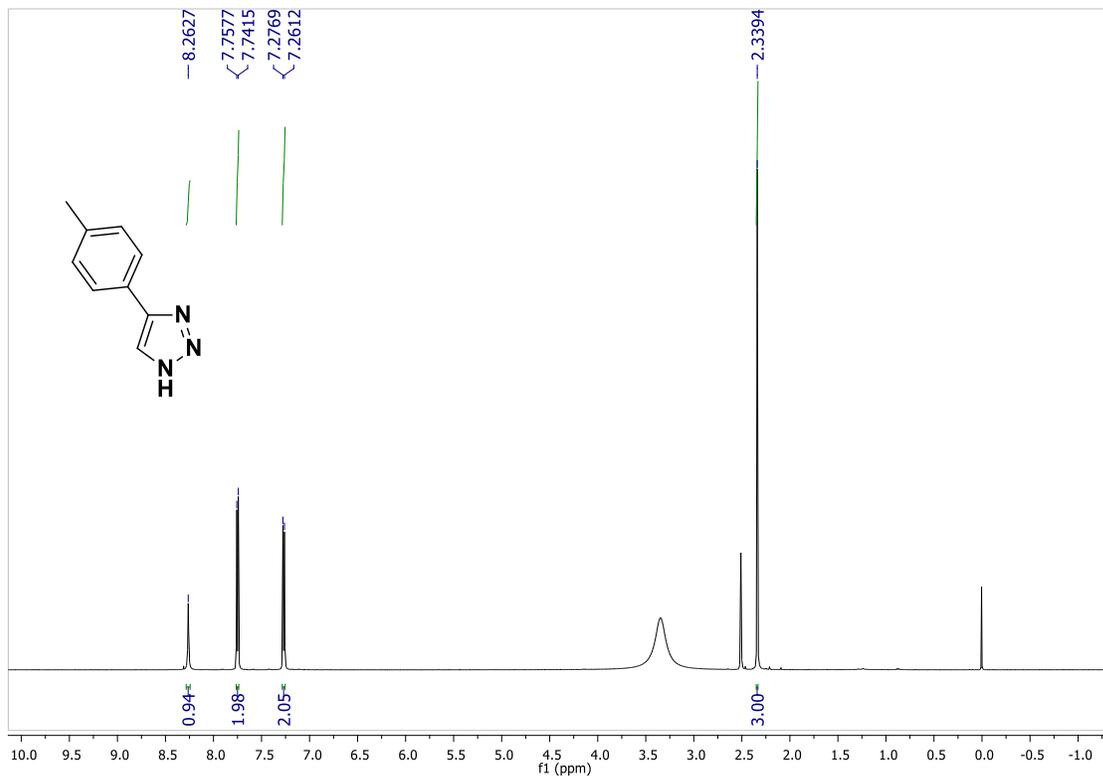
RMN ^1H y ^{13}C del compuesto 7g



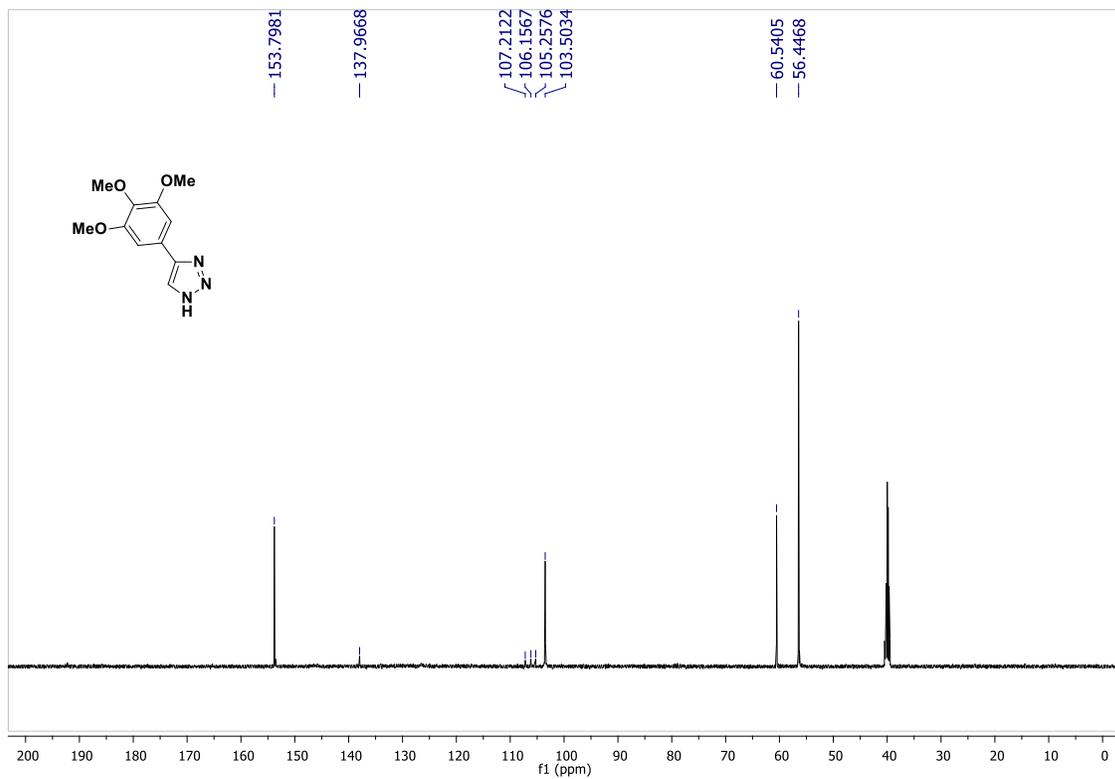
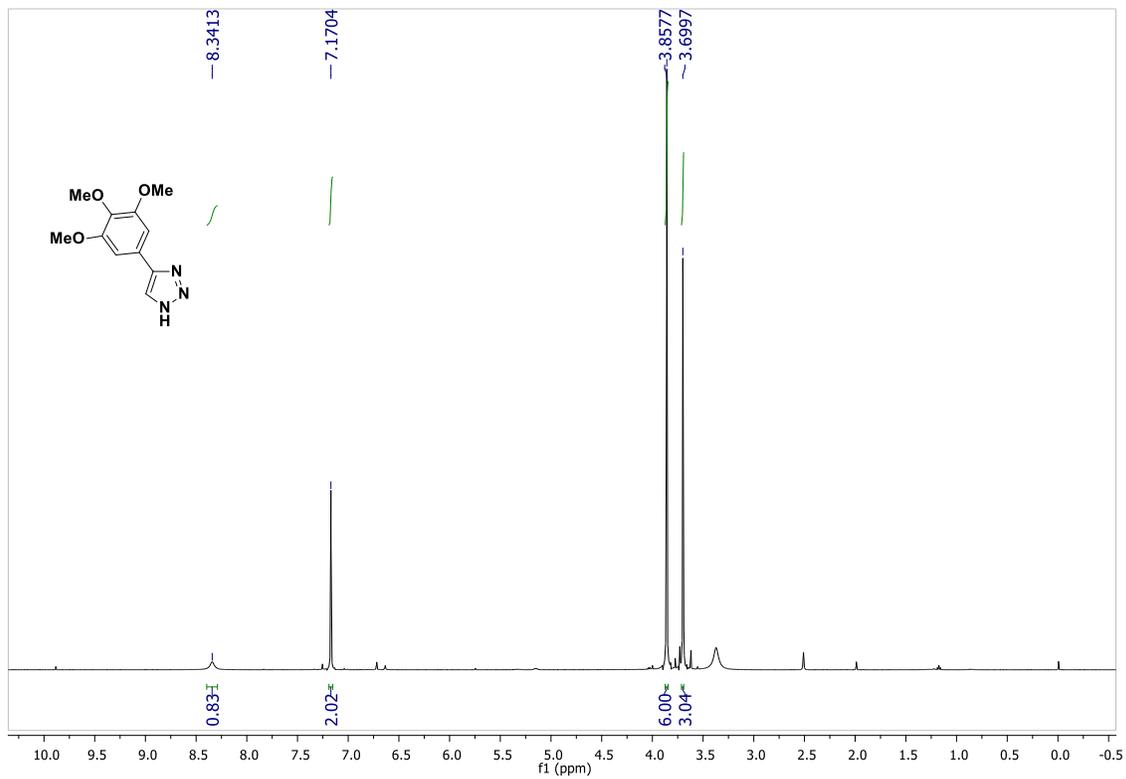
RMN ^1H y ^{13}C del compuesto 7h



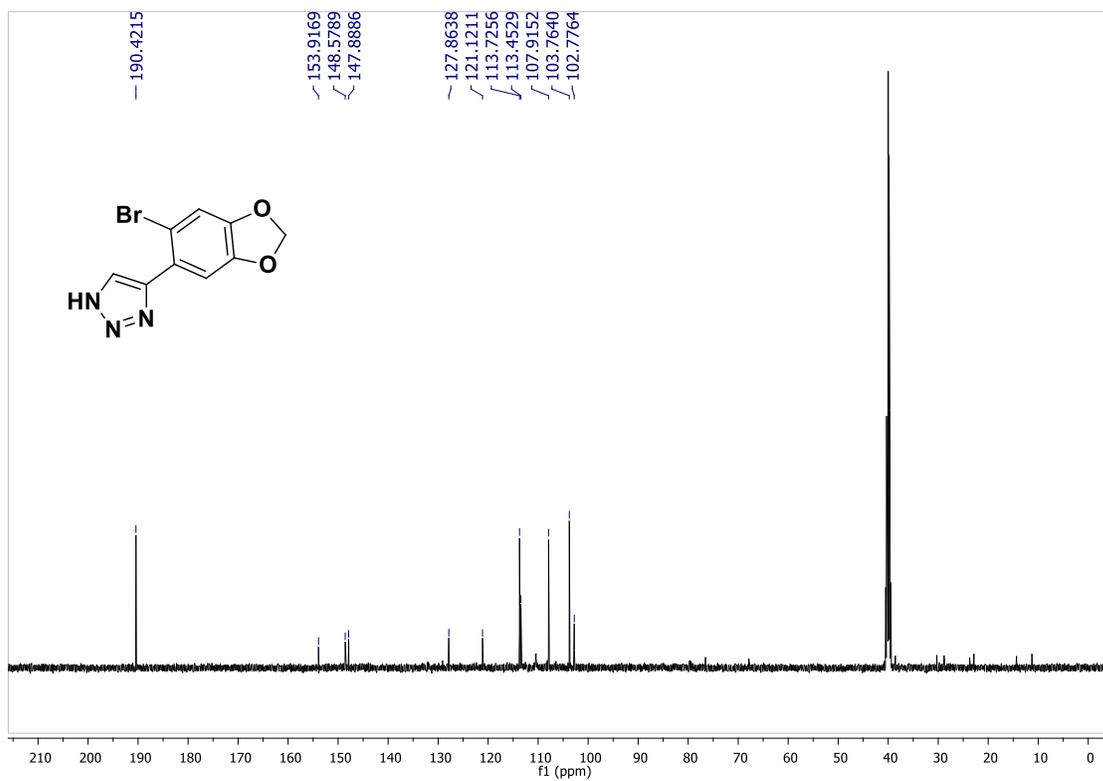
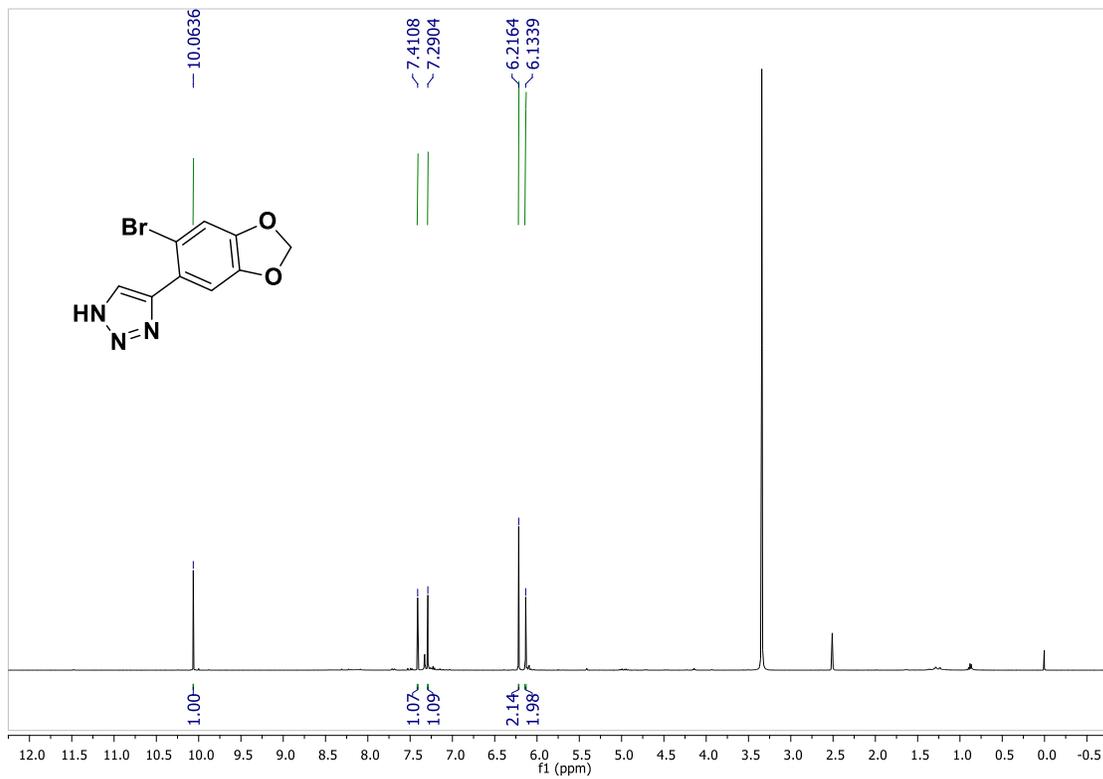
RMN ^1H y ^{13}C del compuesto 7i



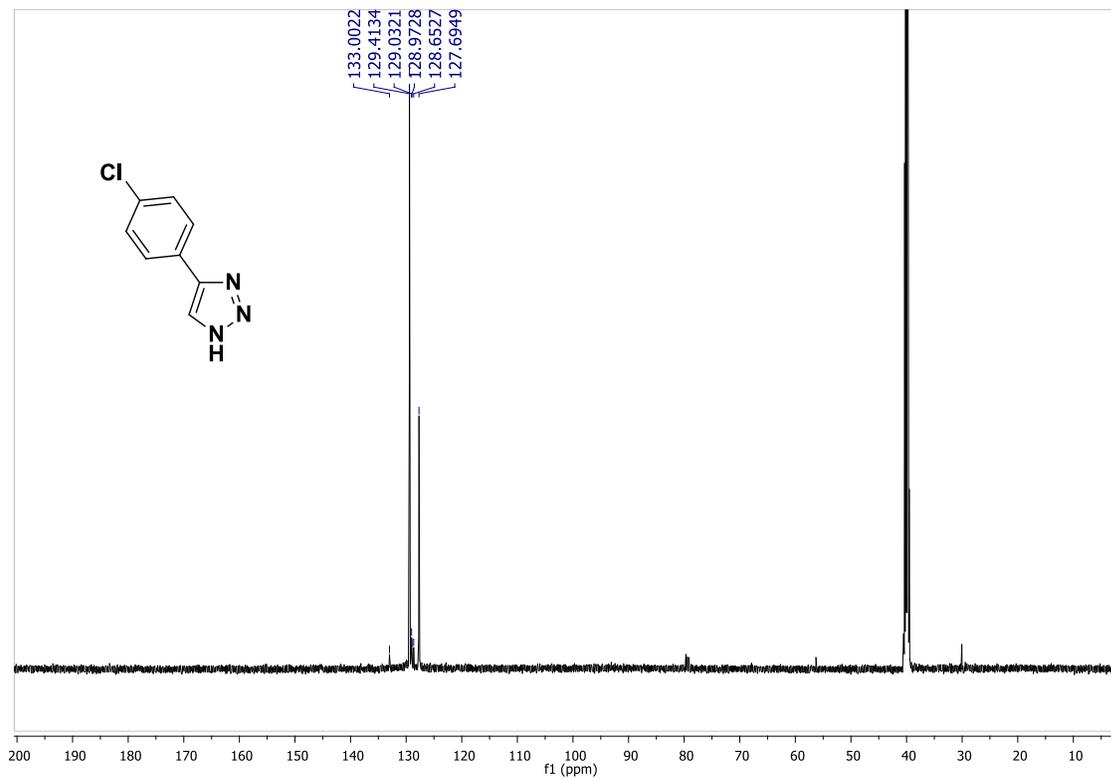
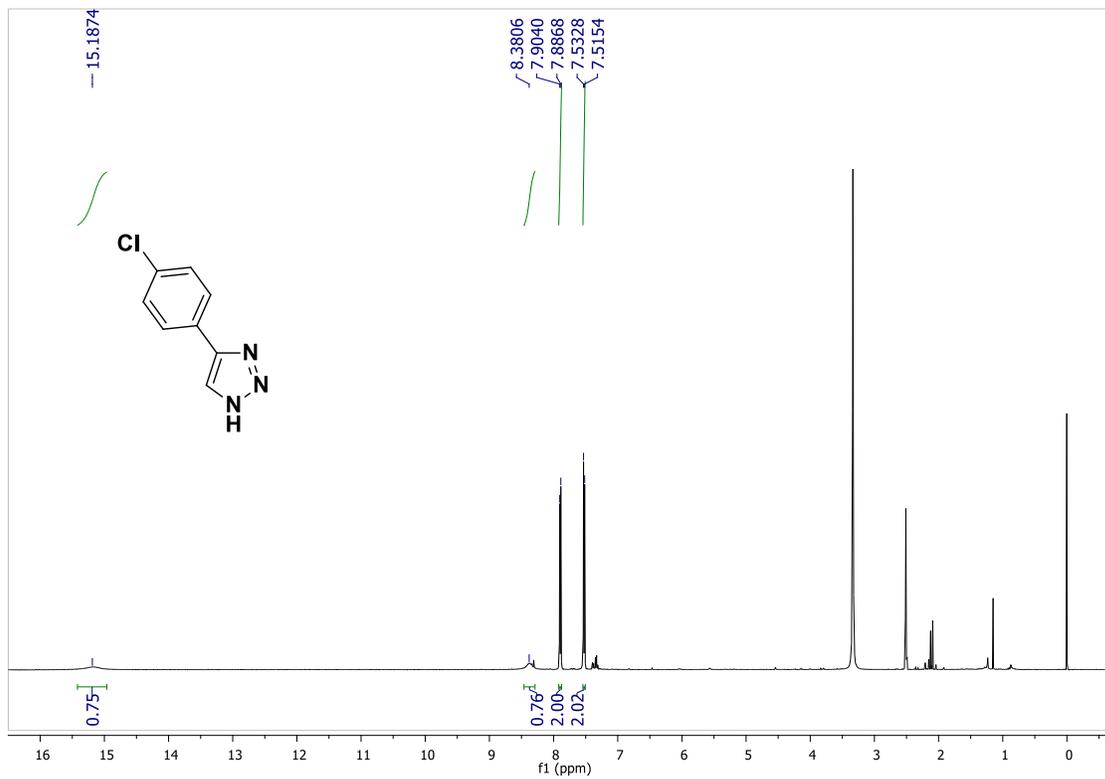
RMN ¹H y ¹³C del compuesto 8b



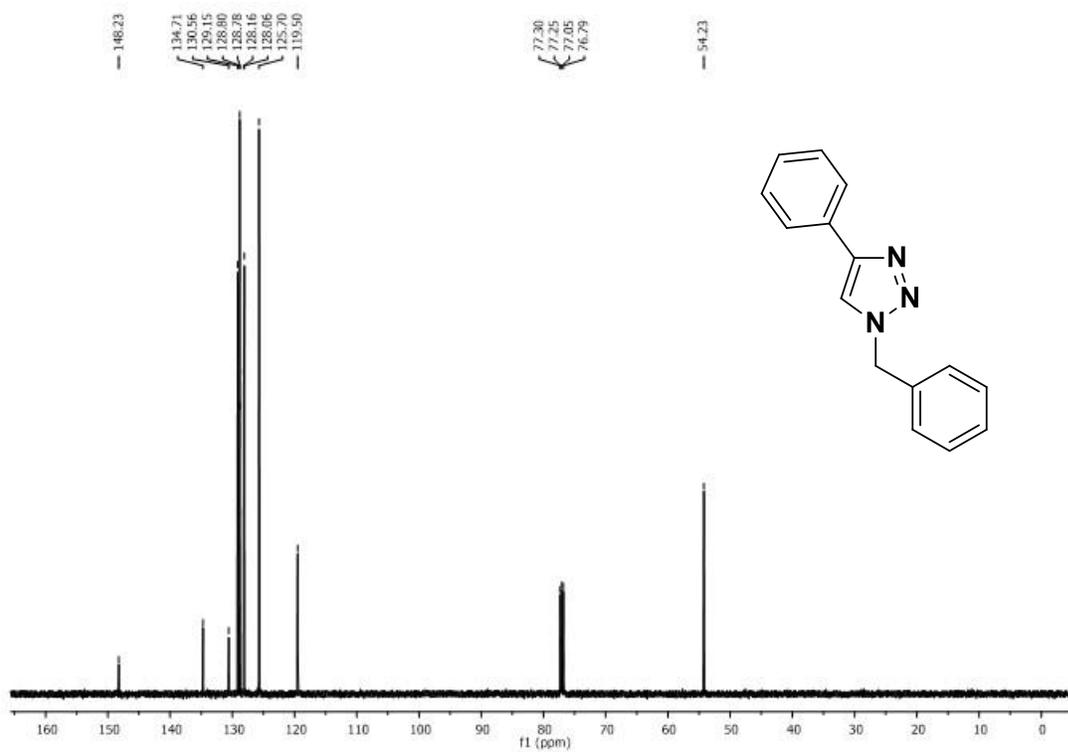
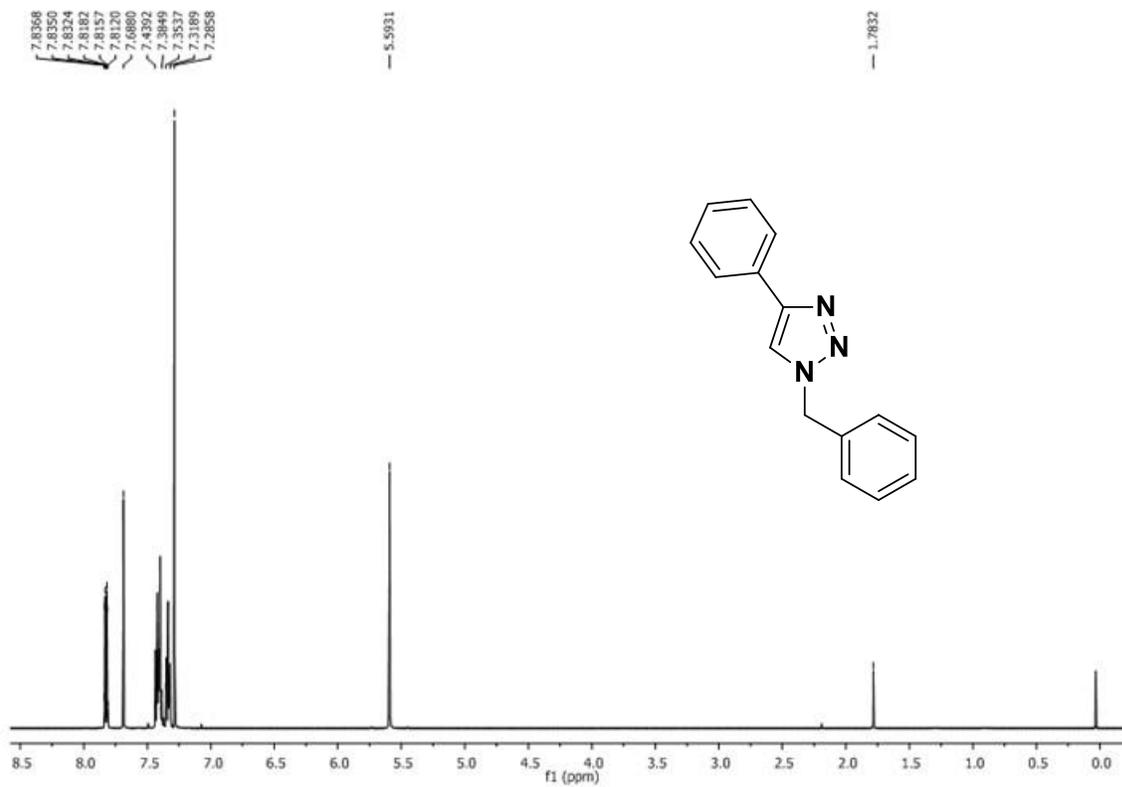
RMN ^1H y ^{13}C del compuesto 8e



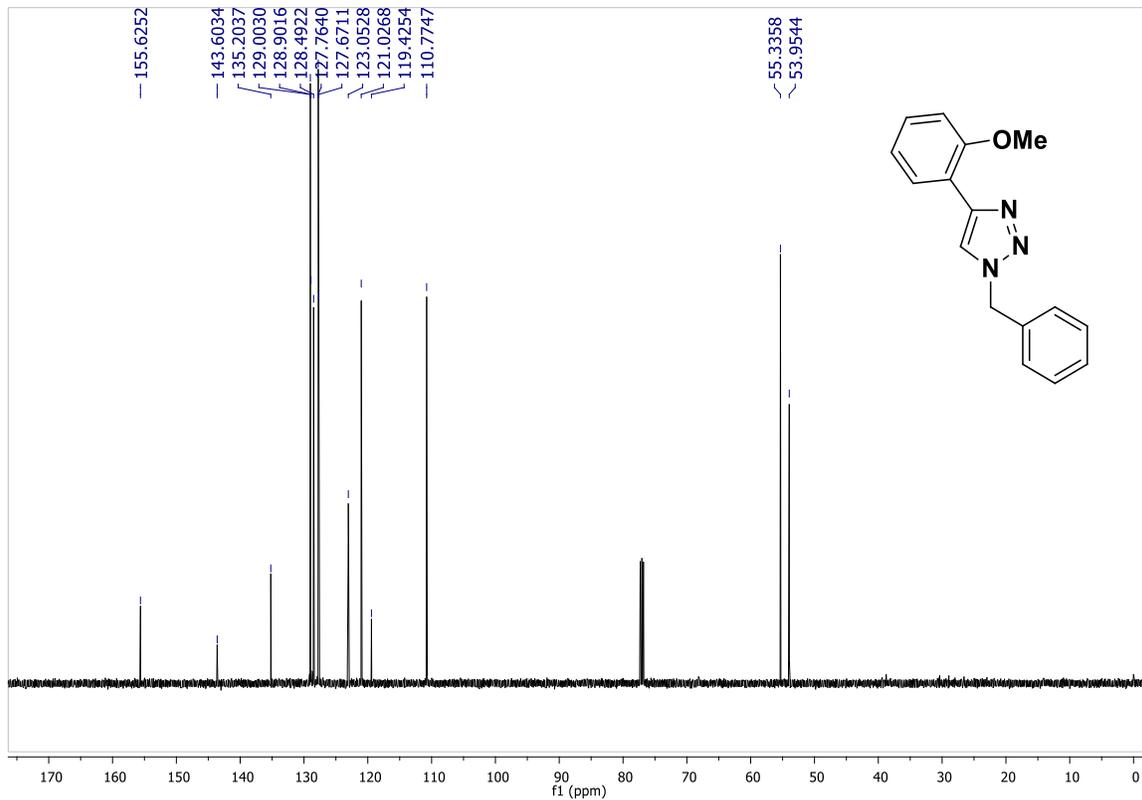
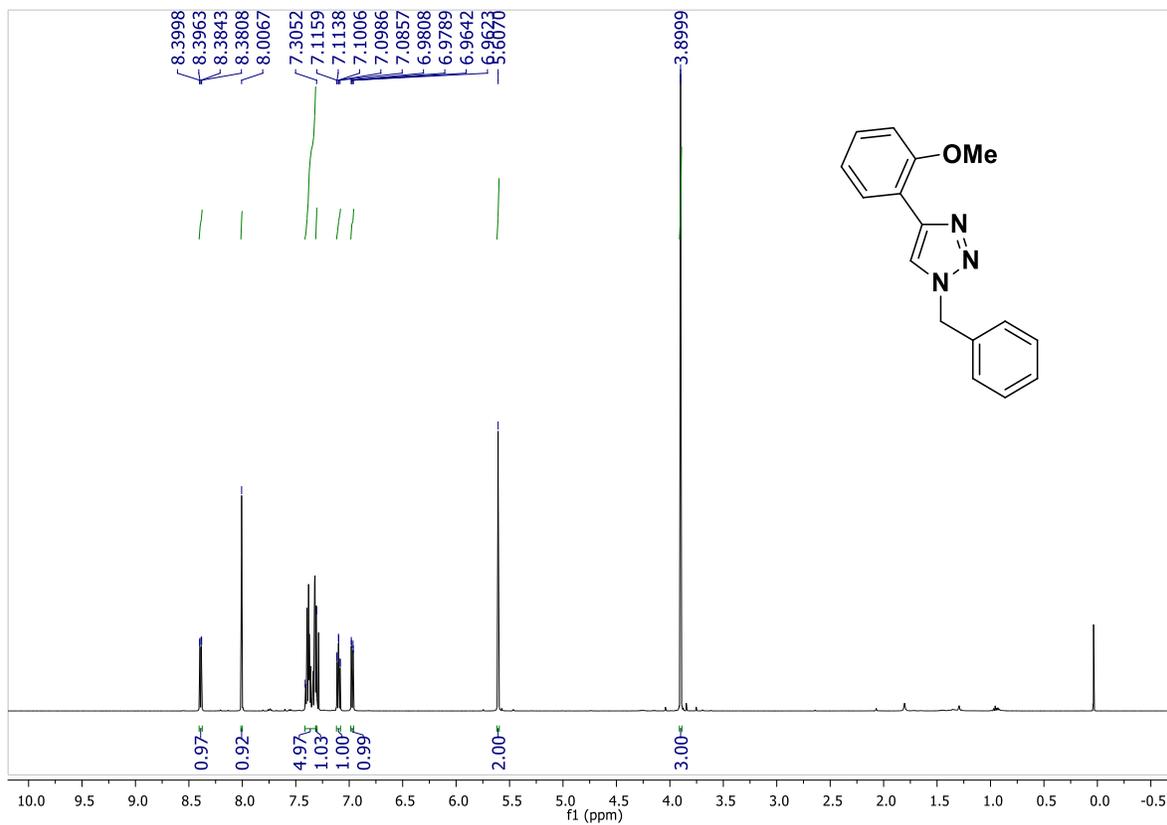
RMN ^1H y ^{13}C del compuesto 8f



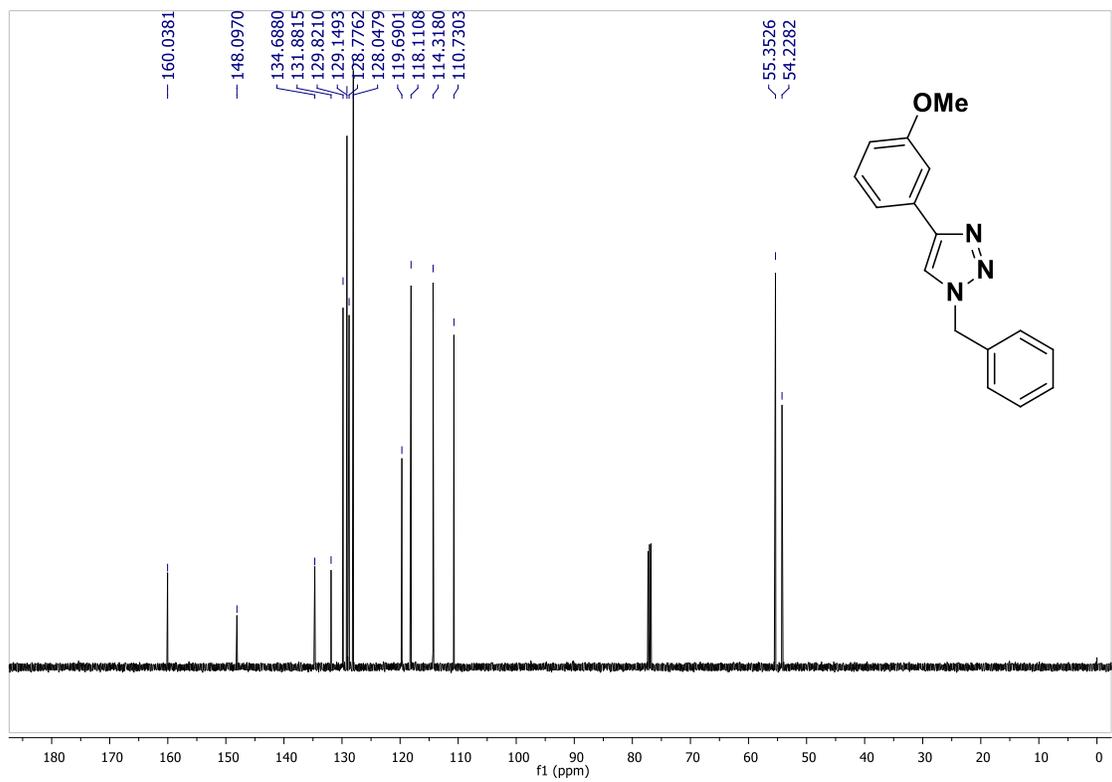
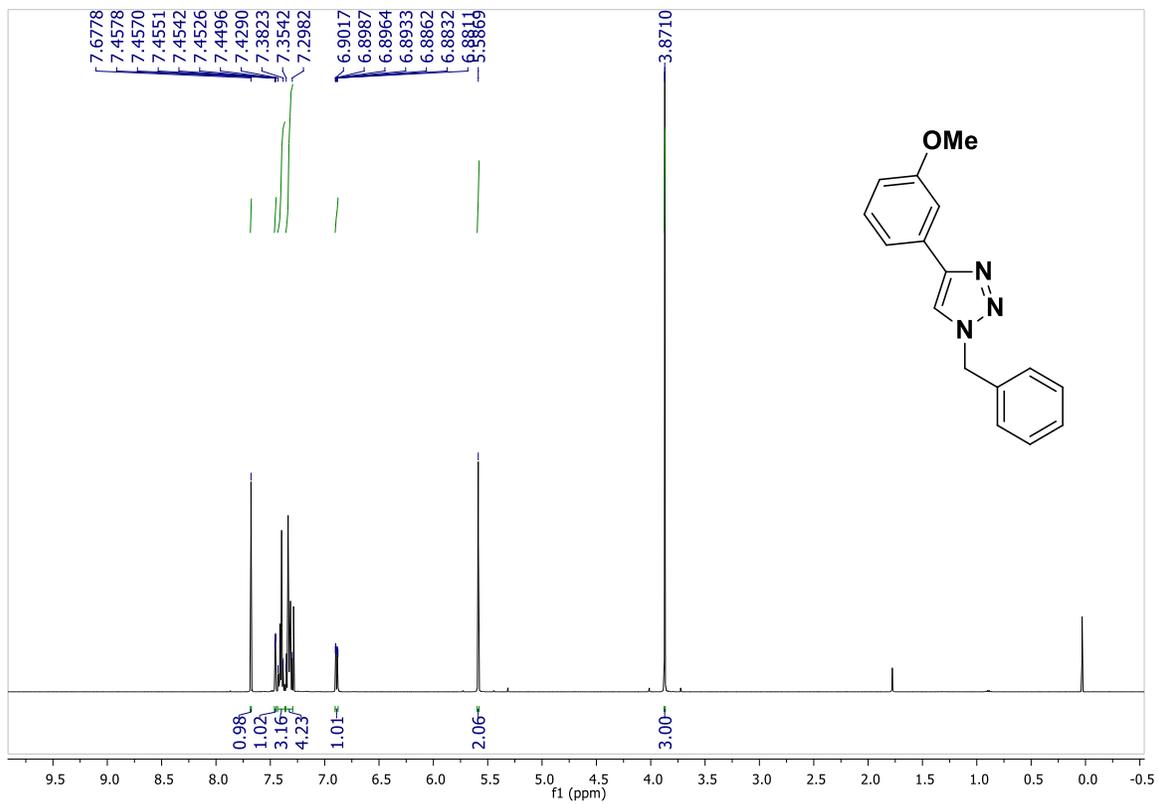
RMN ^1H y ^{13}C del compuesto 8g



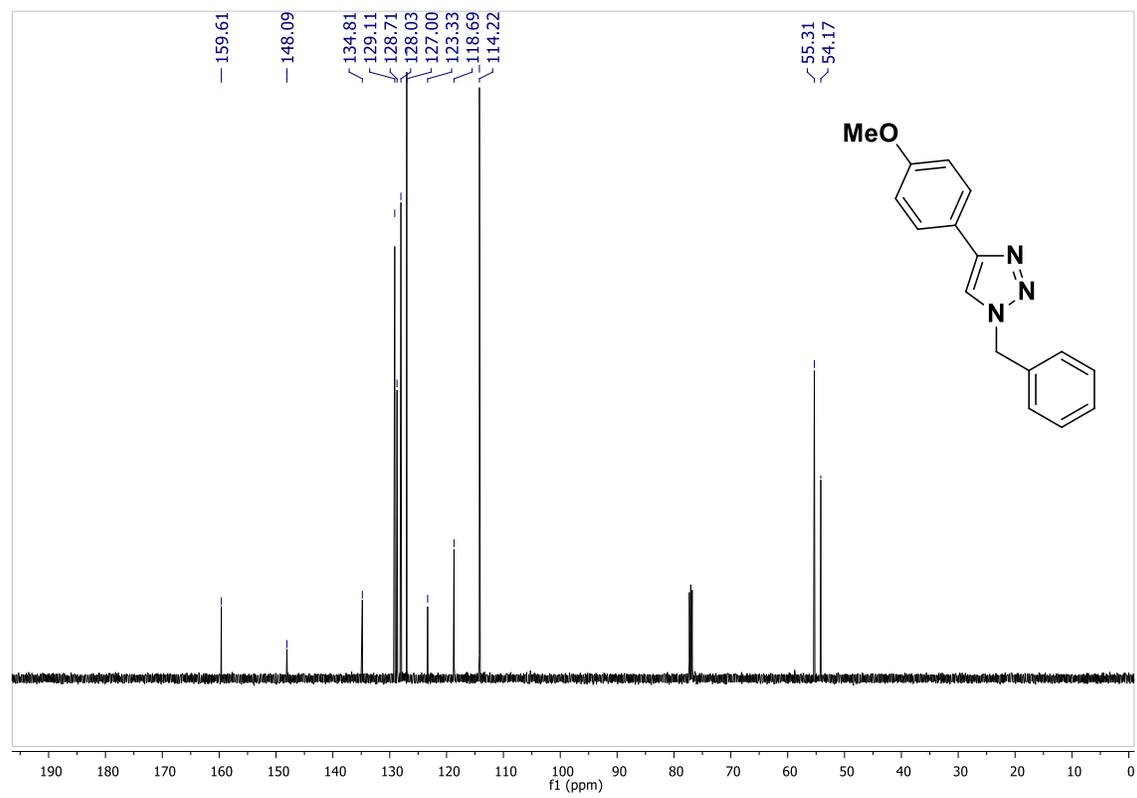
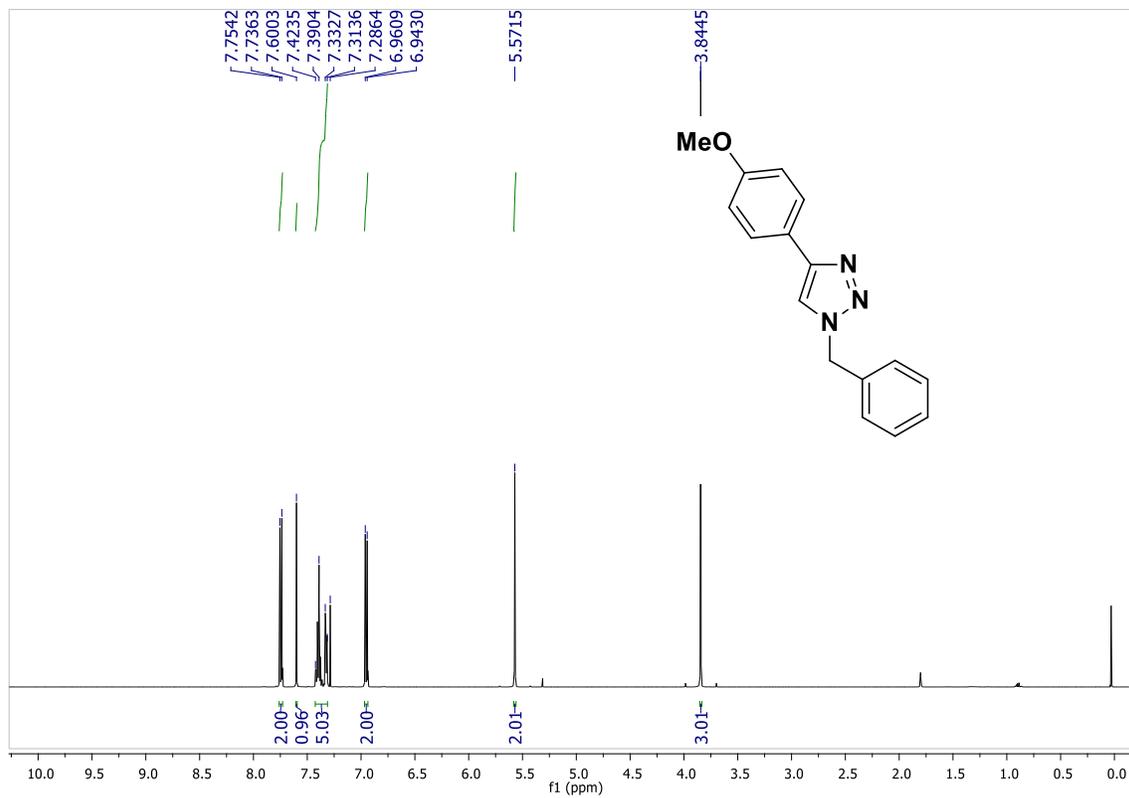
RMN ^1H y ^{13}C del compuesto 4



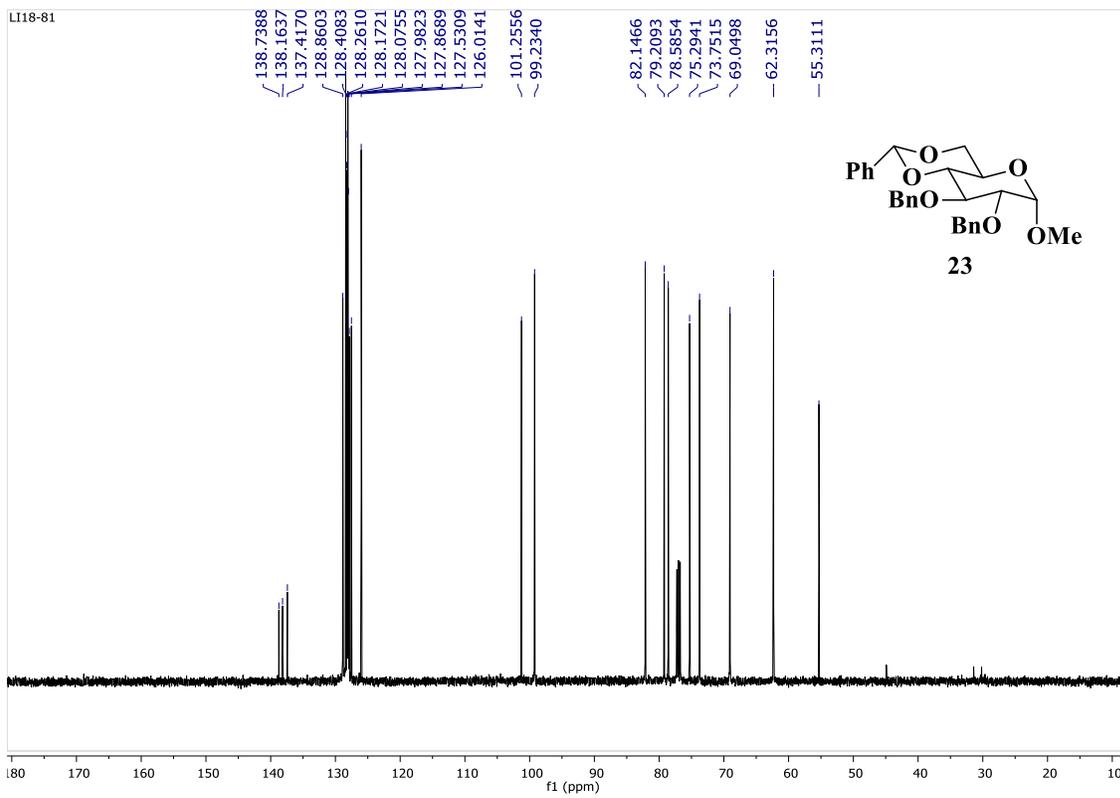
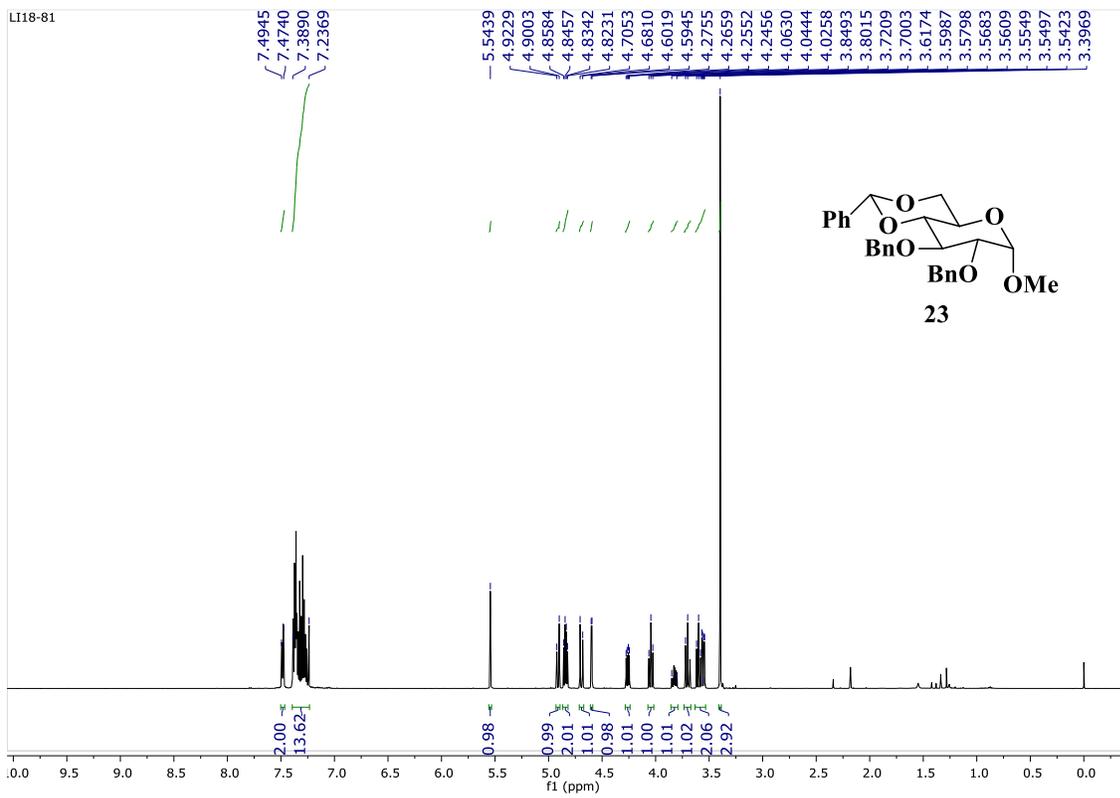
RMN ¹H y ¹³C del compuesto 16



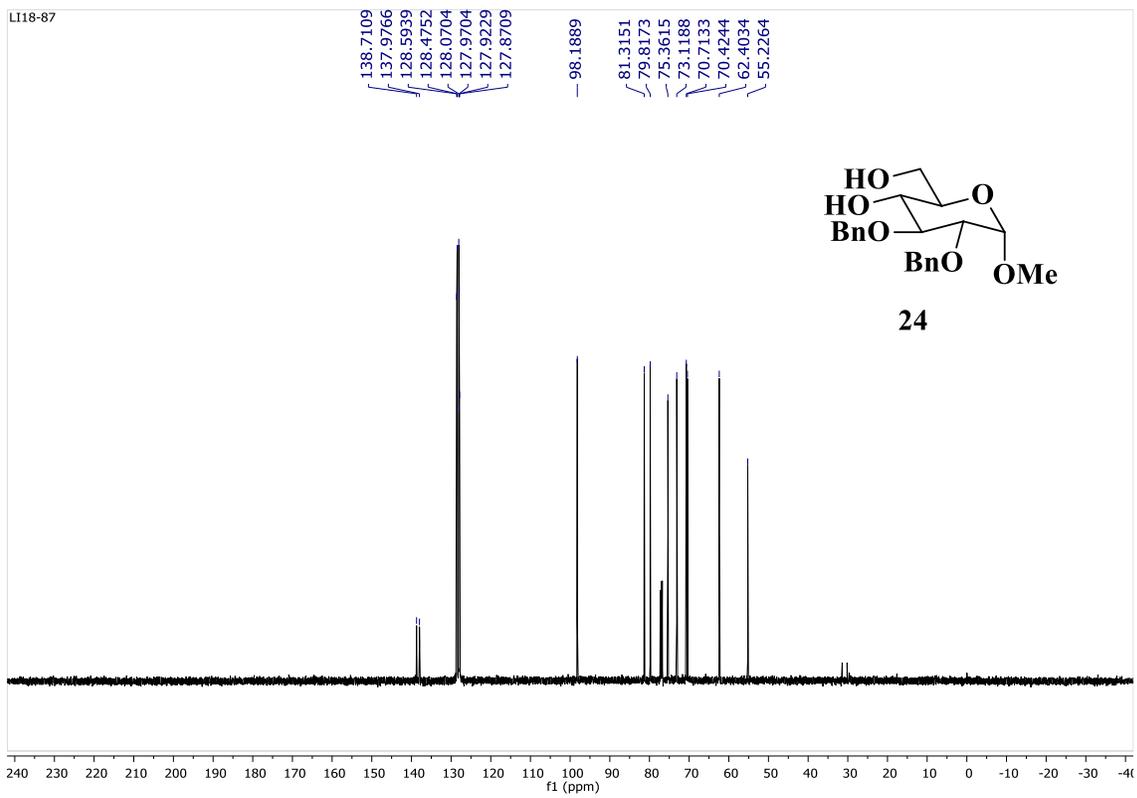
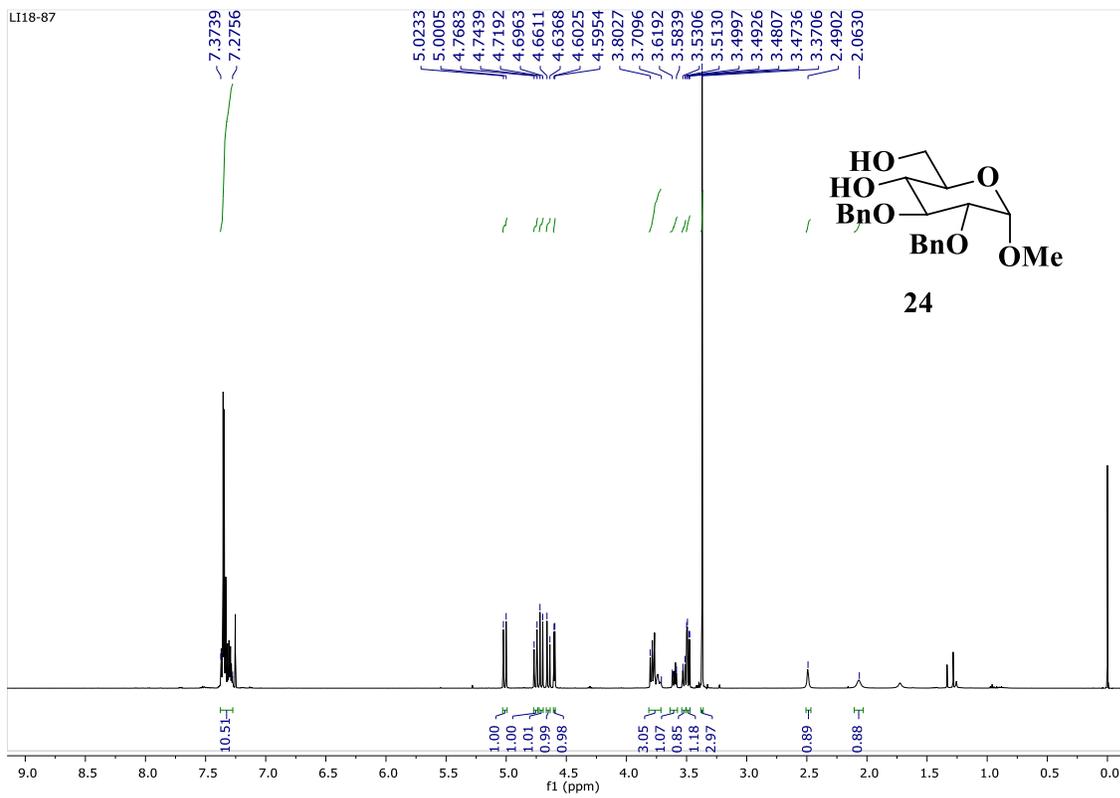
RMN ^1H y ^{13}C del compuesto 17



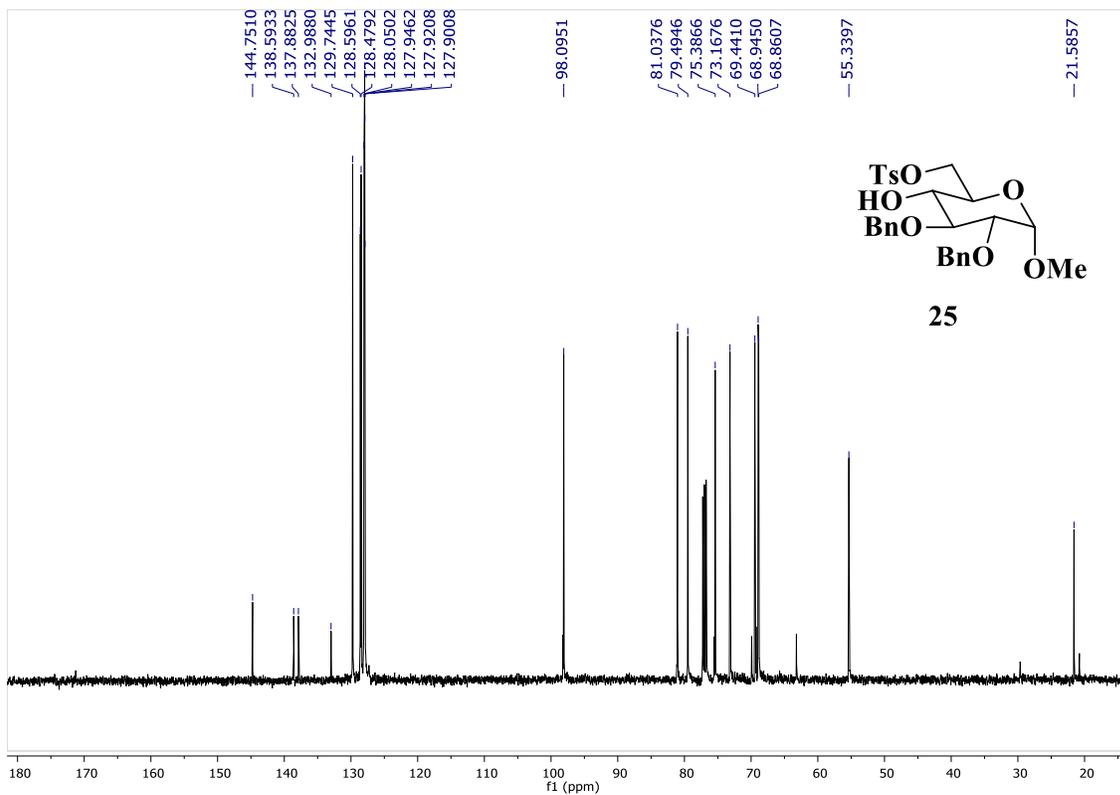
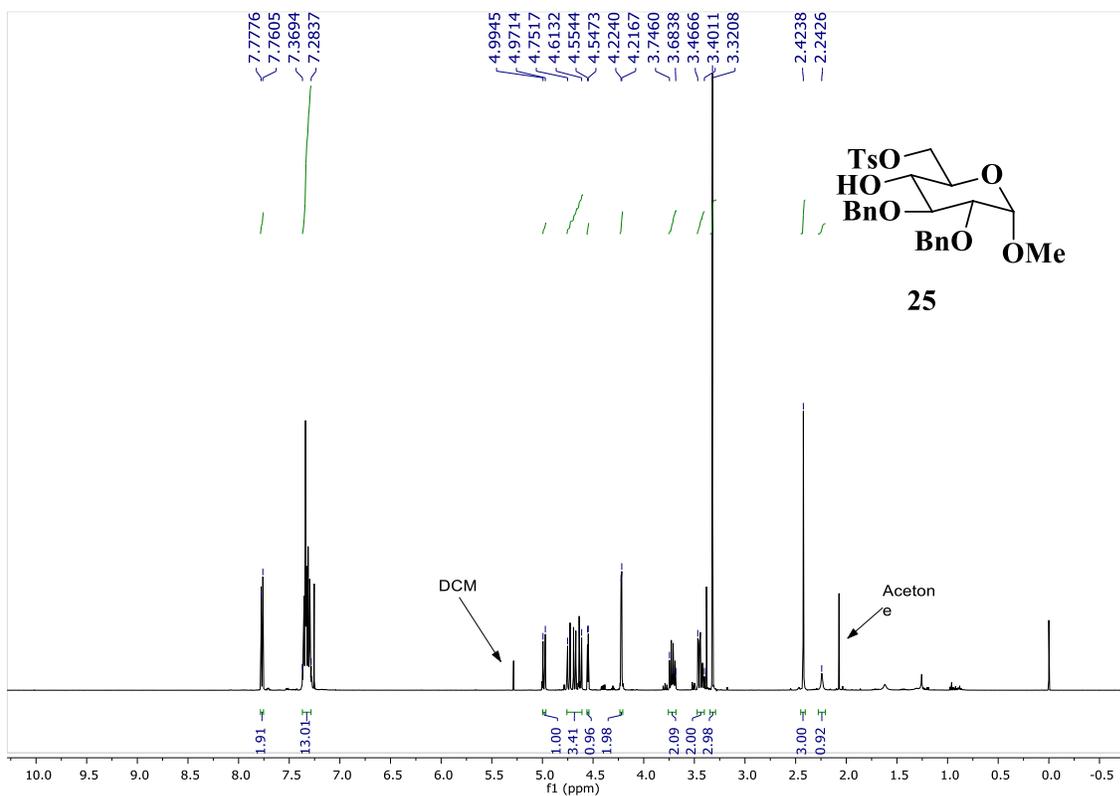
RMN ¹H y ¹³C del compuesto 18



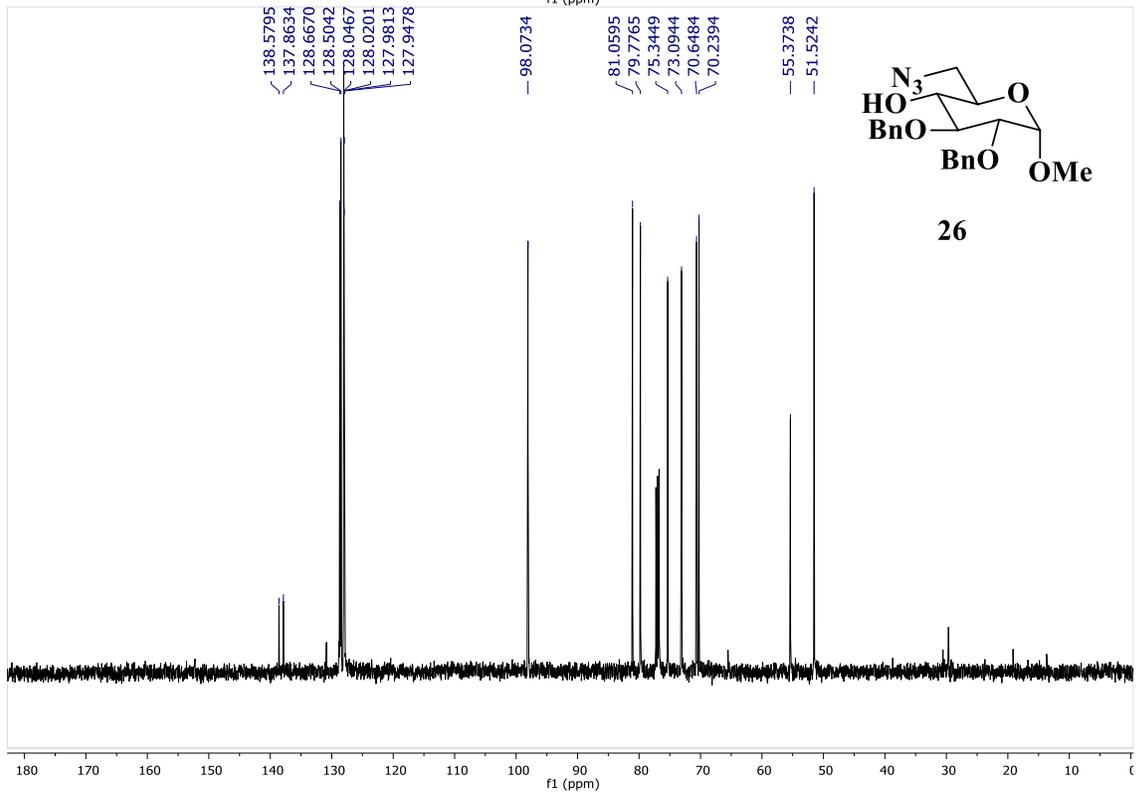
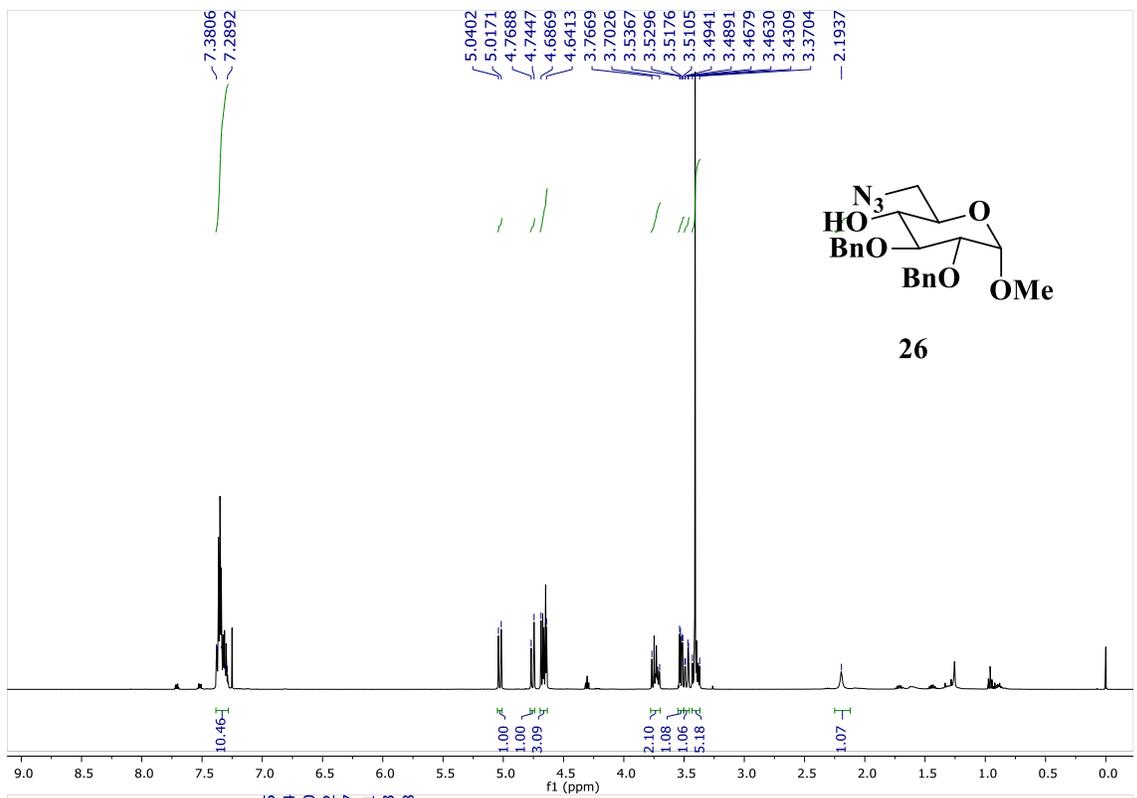
RMN ¹H y ¹³C del compuesto 23



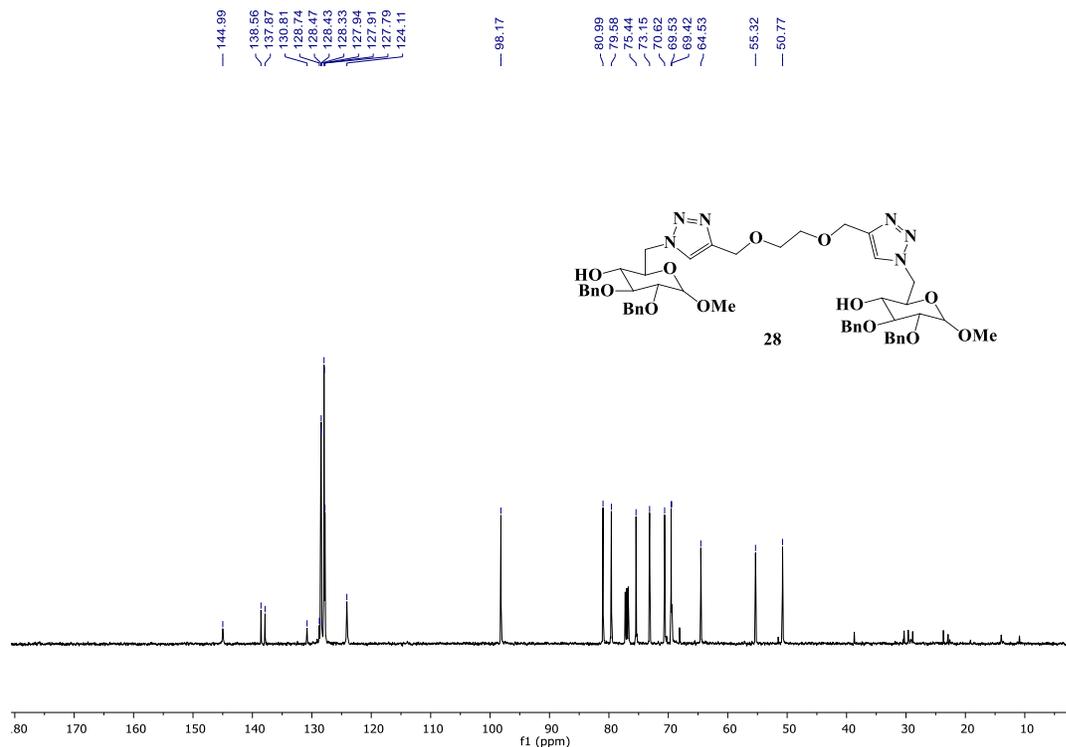
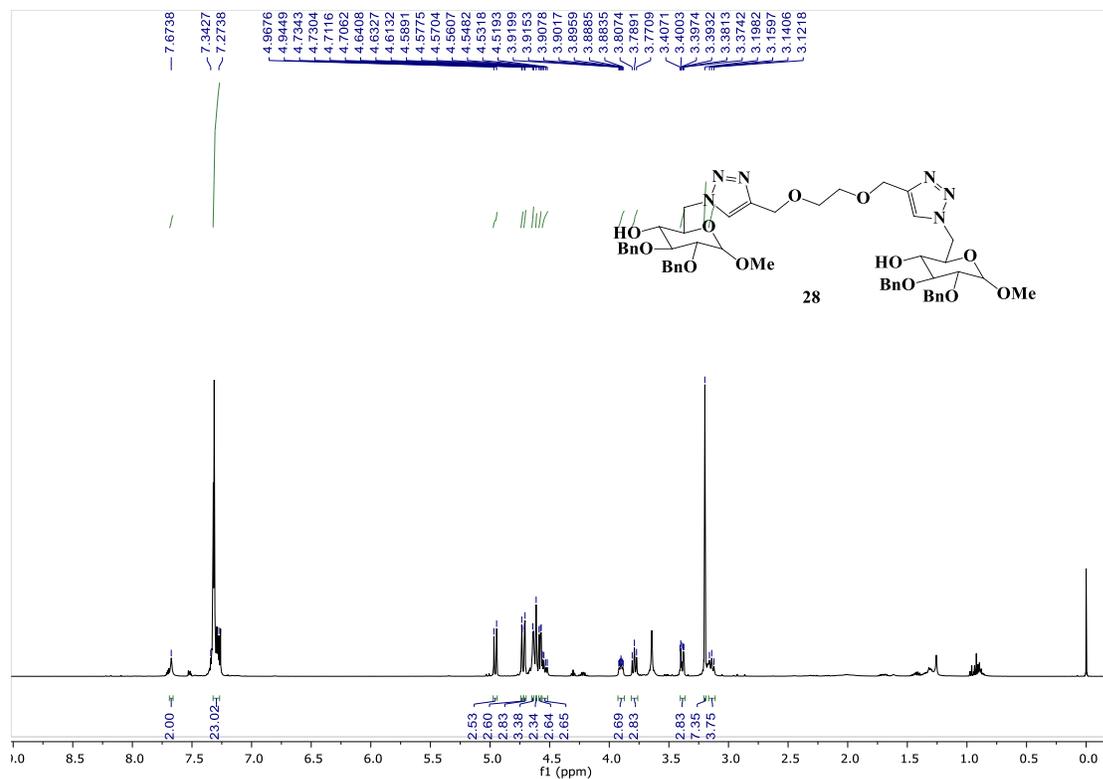
RMN ¹H y ¹³C del compuesto 24



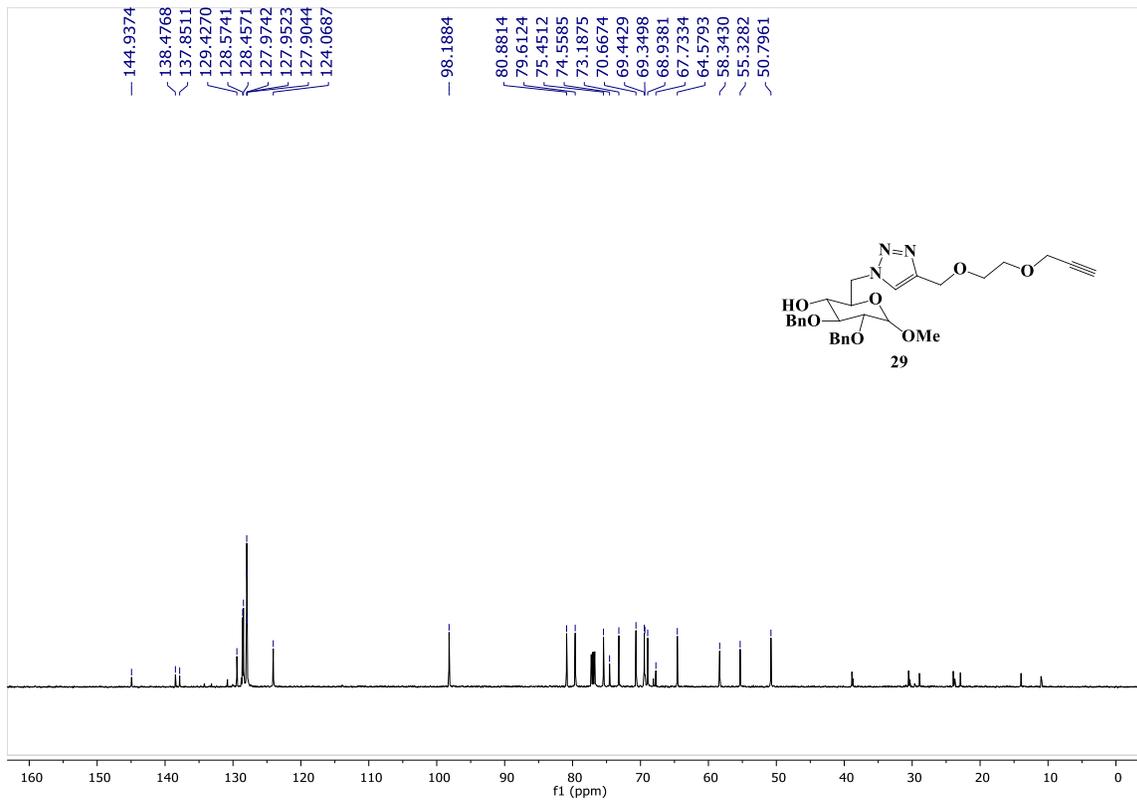
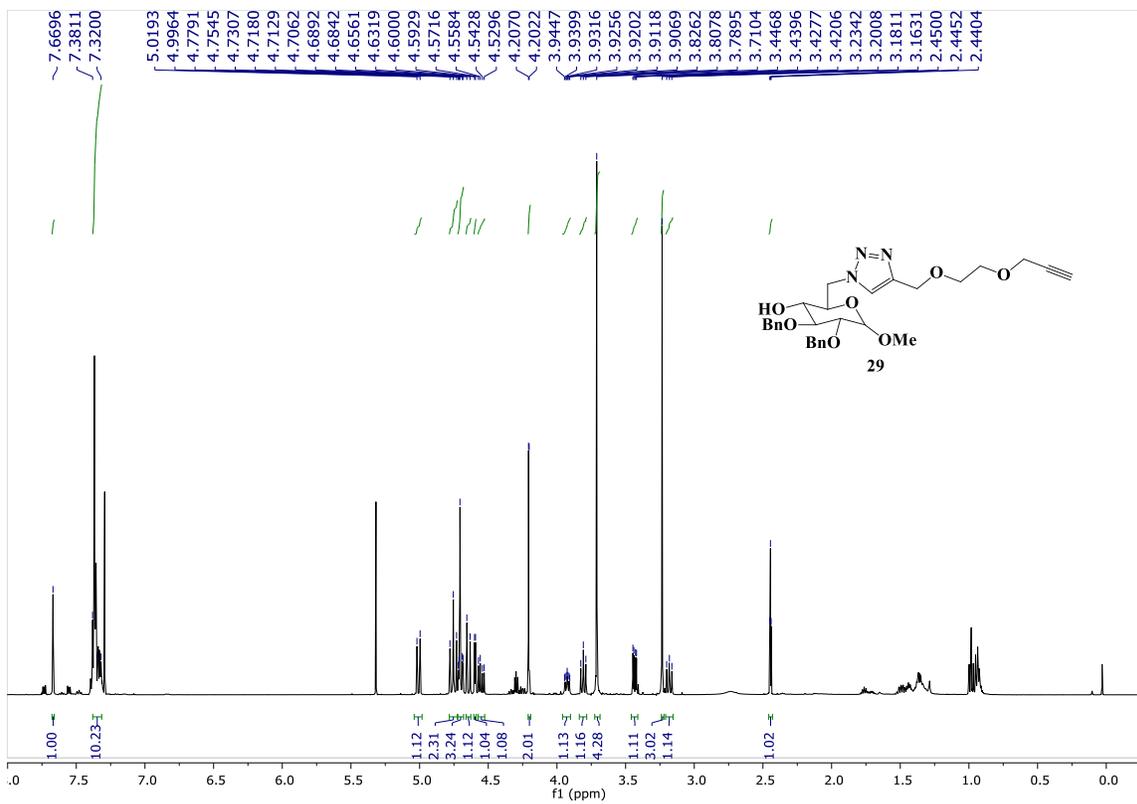
RMN ^1H y ^{13}C del compuesto 25



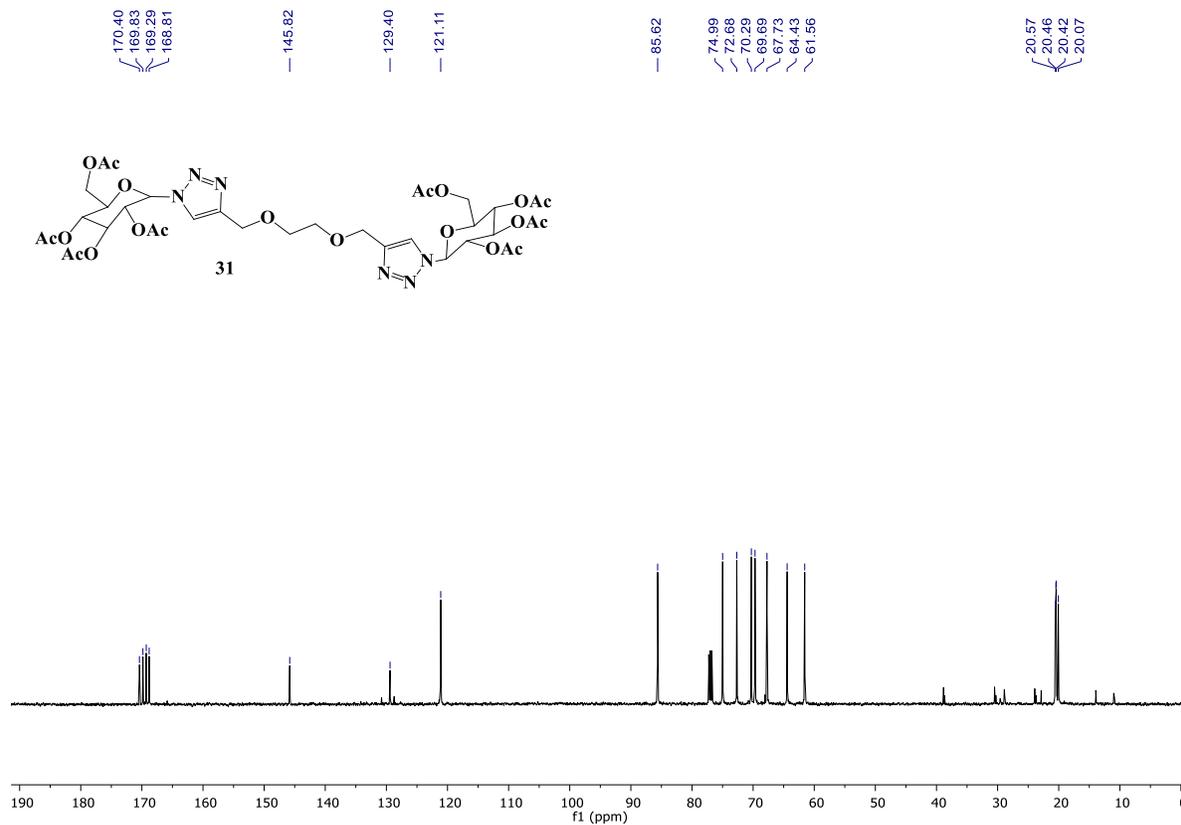
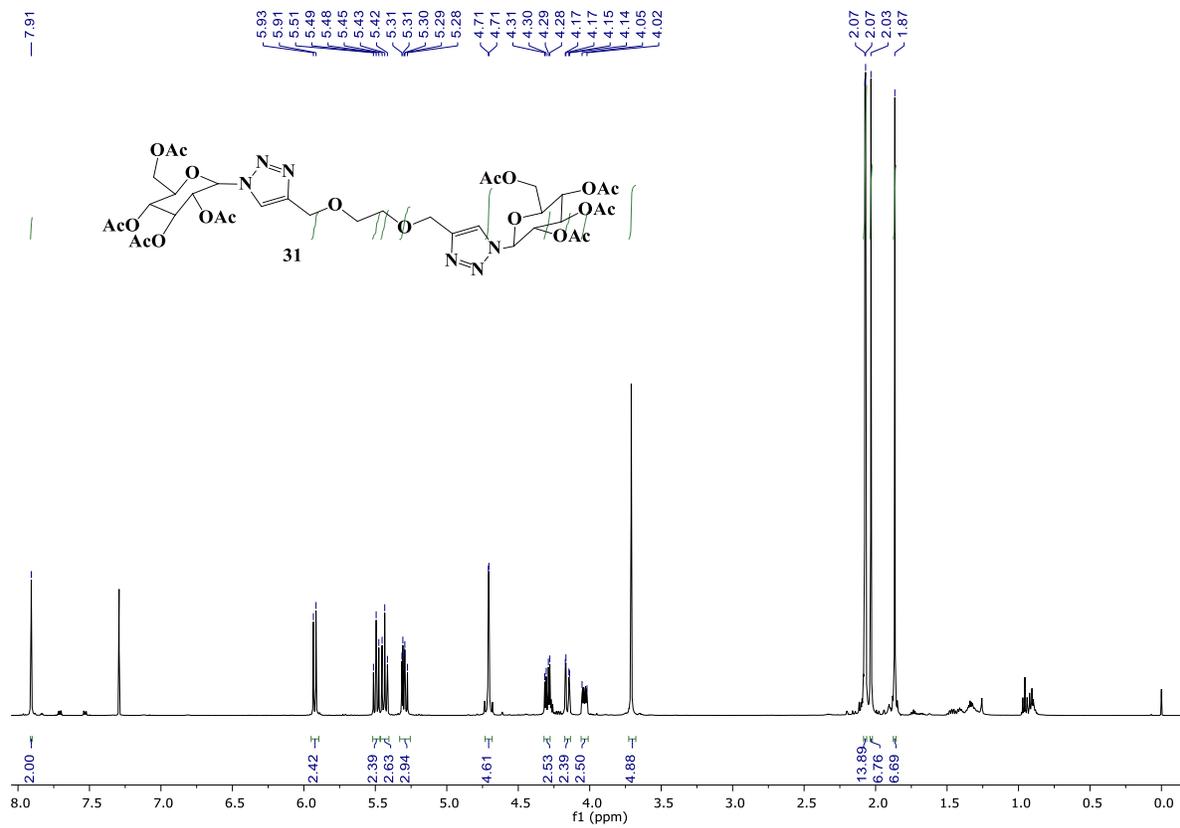
RMN ¹H y ¹³C del compuesto 26



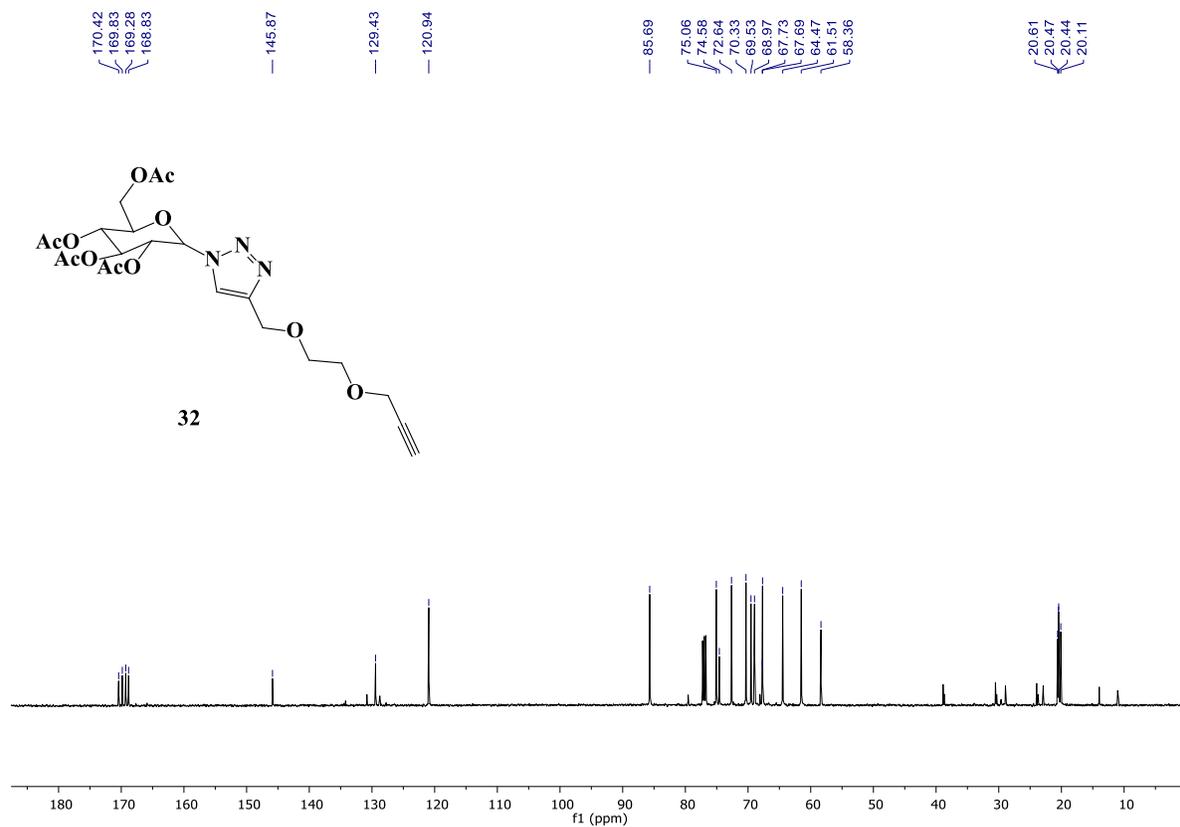
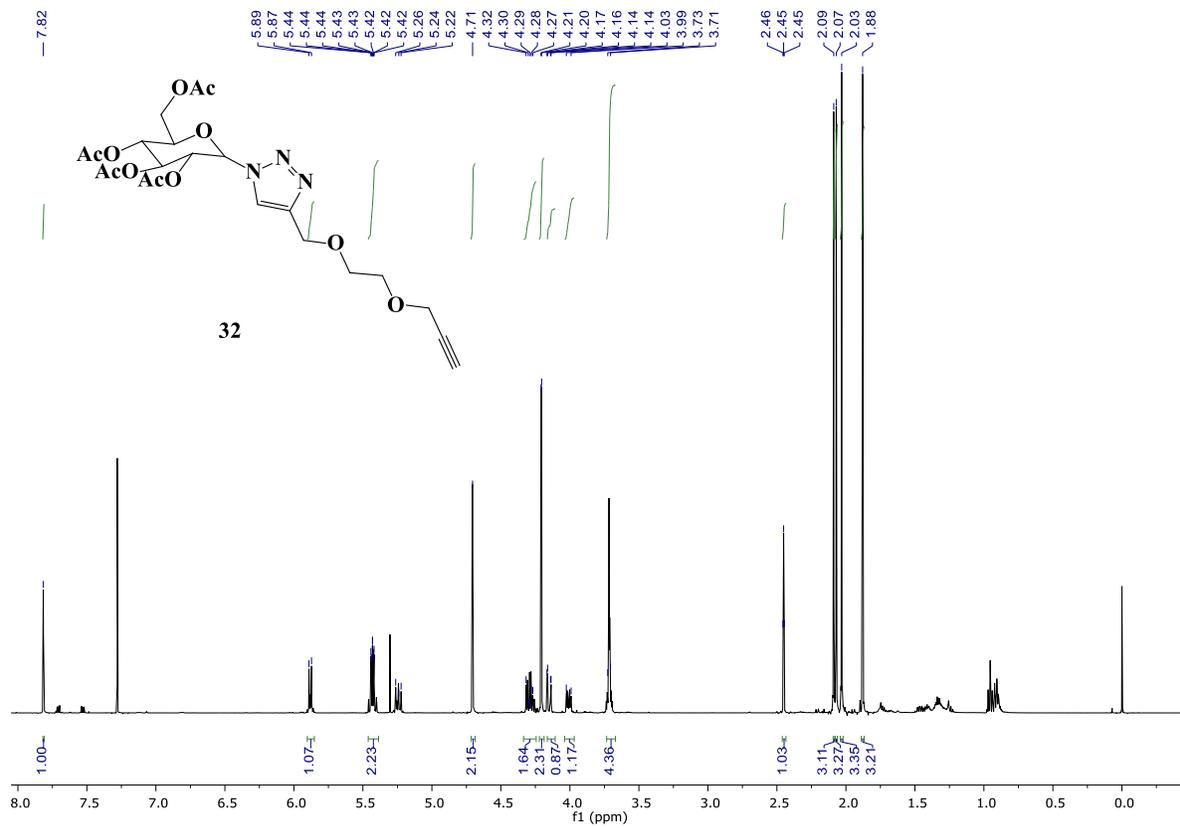
RMN ^1H y ^{13}C del compuesto 28



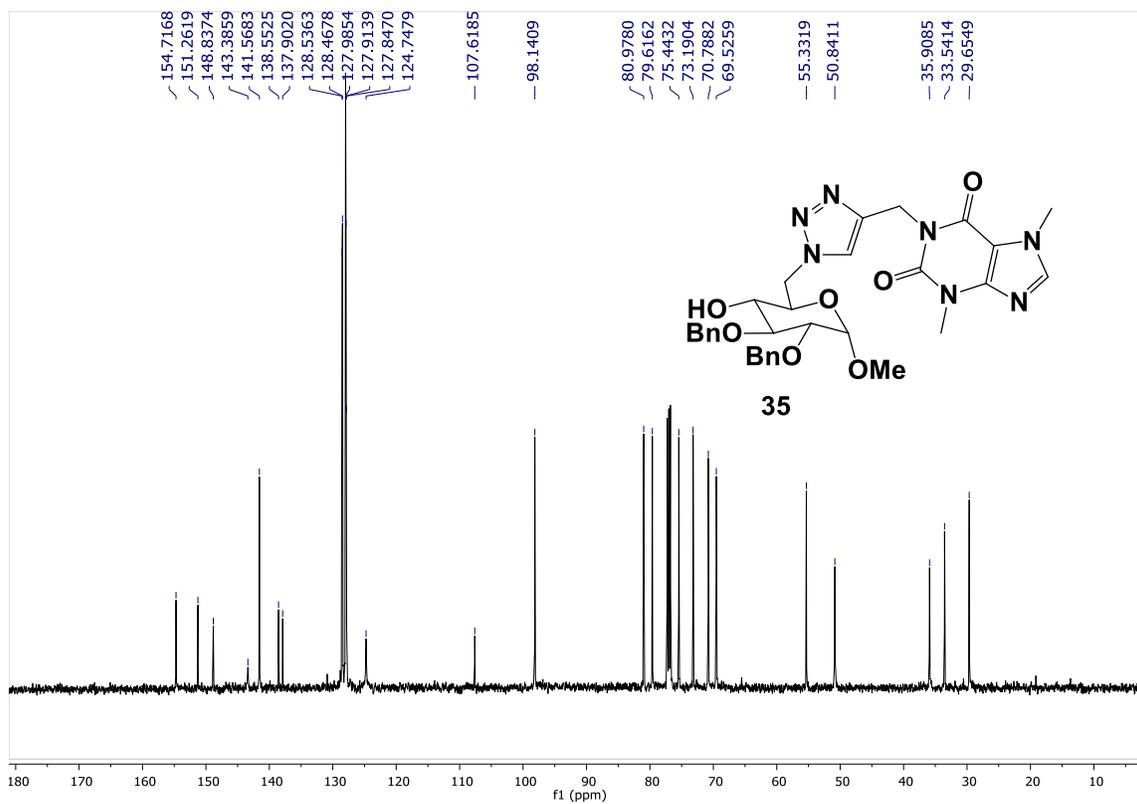
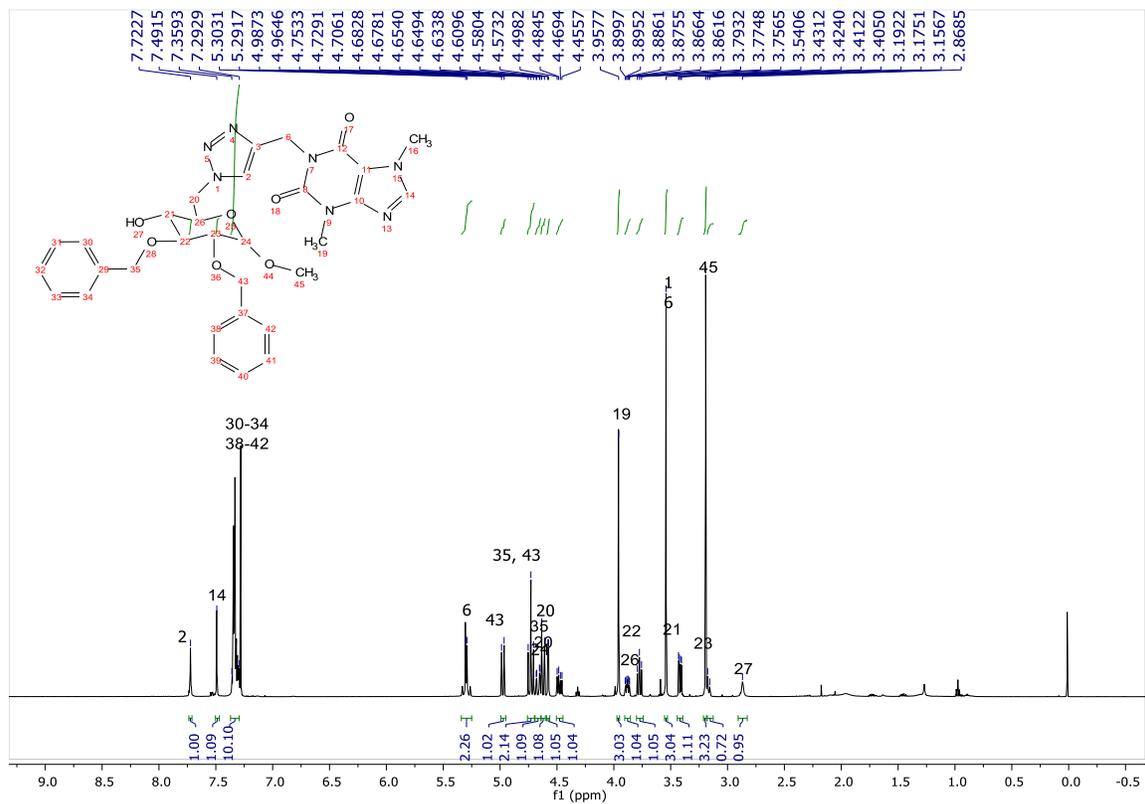
RMN ^1H y ^{13}C del compuesto 29



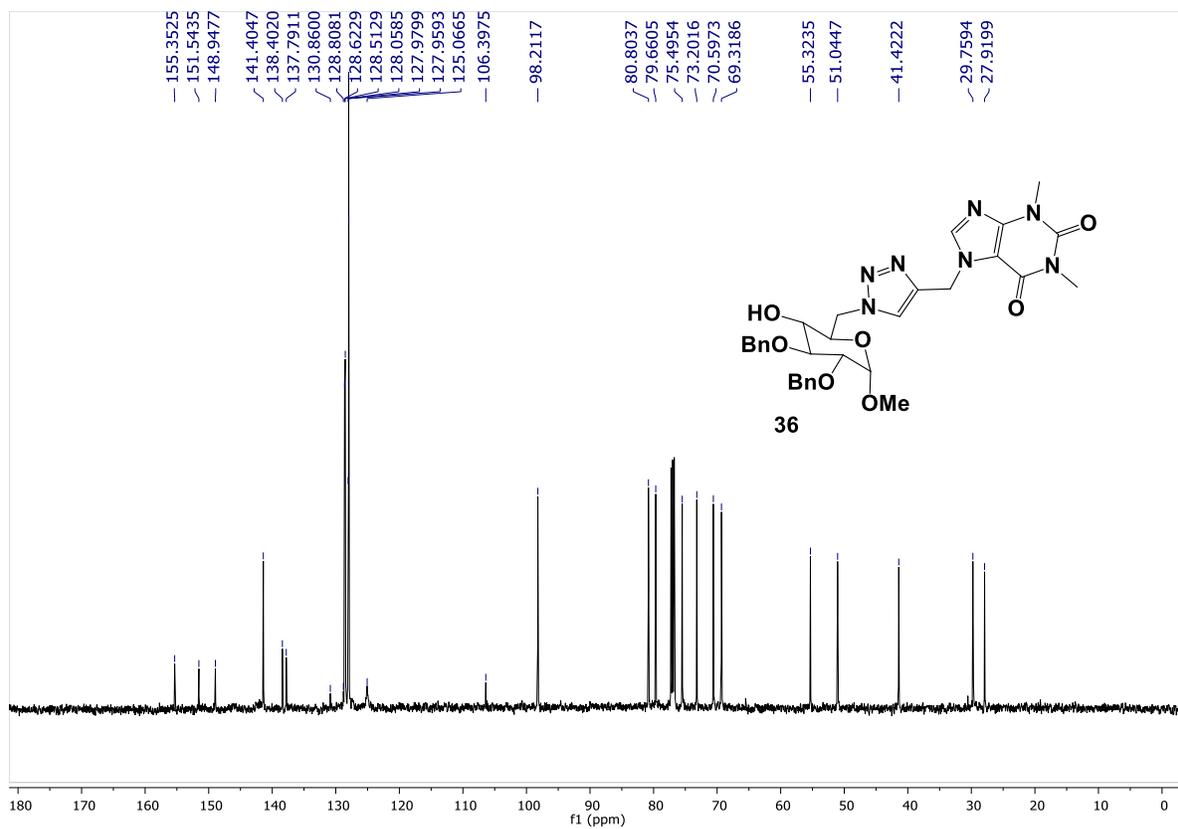
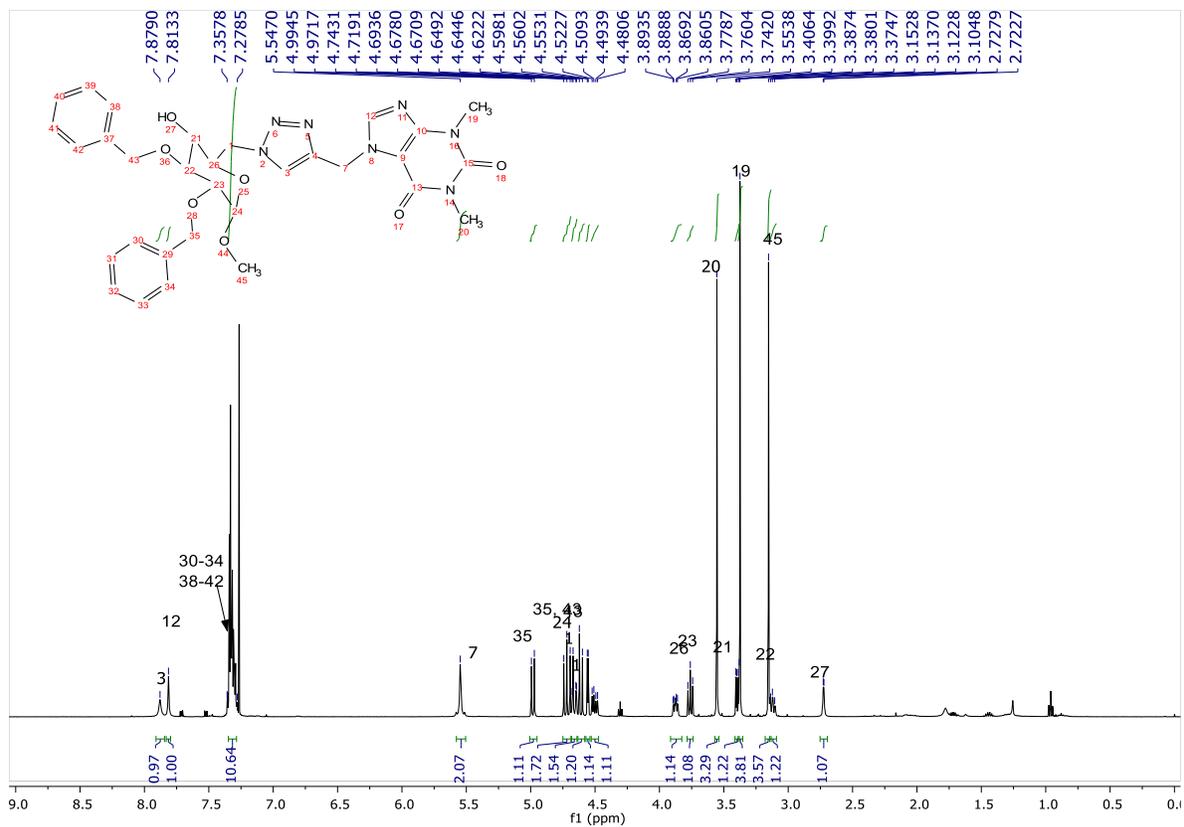
RMN ^1H y ^{13}C del compuesto 31



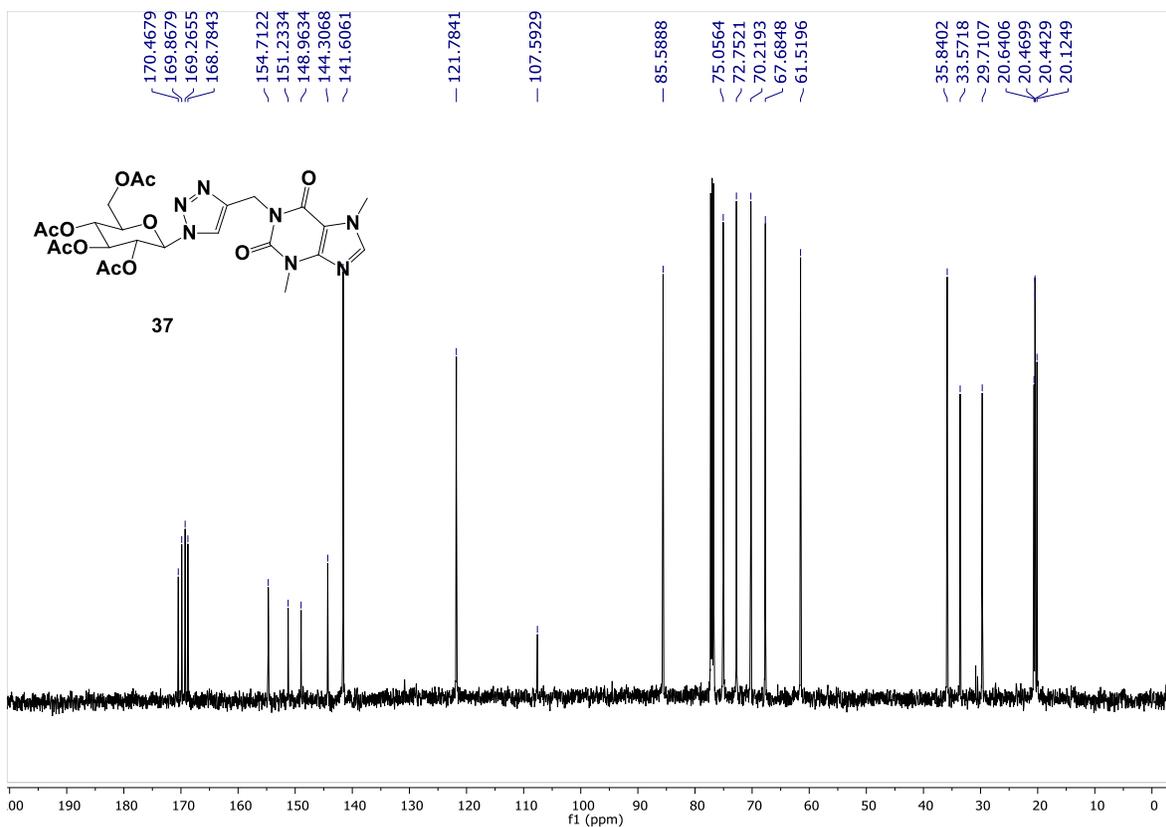
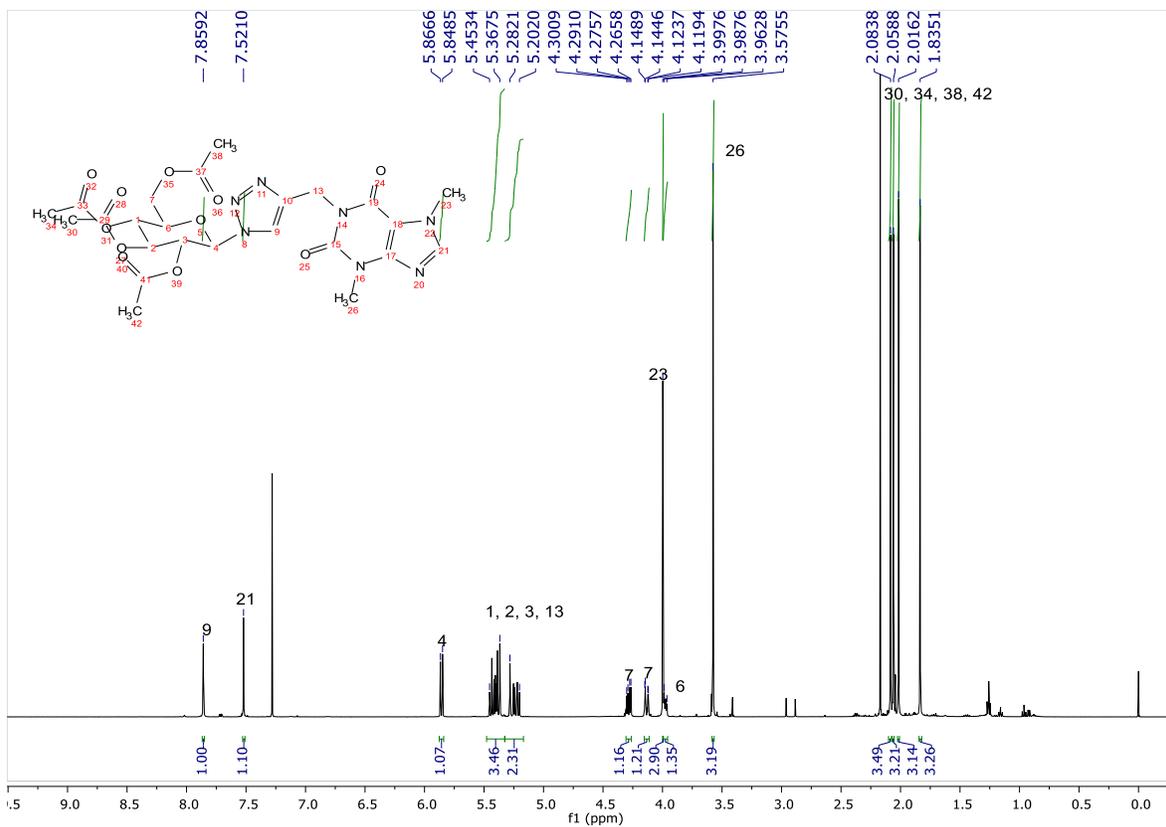
RMN ^1H y ^{13}C del compuesto 32



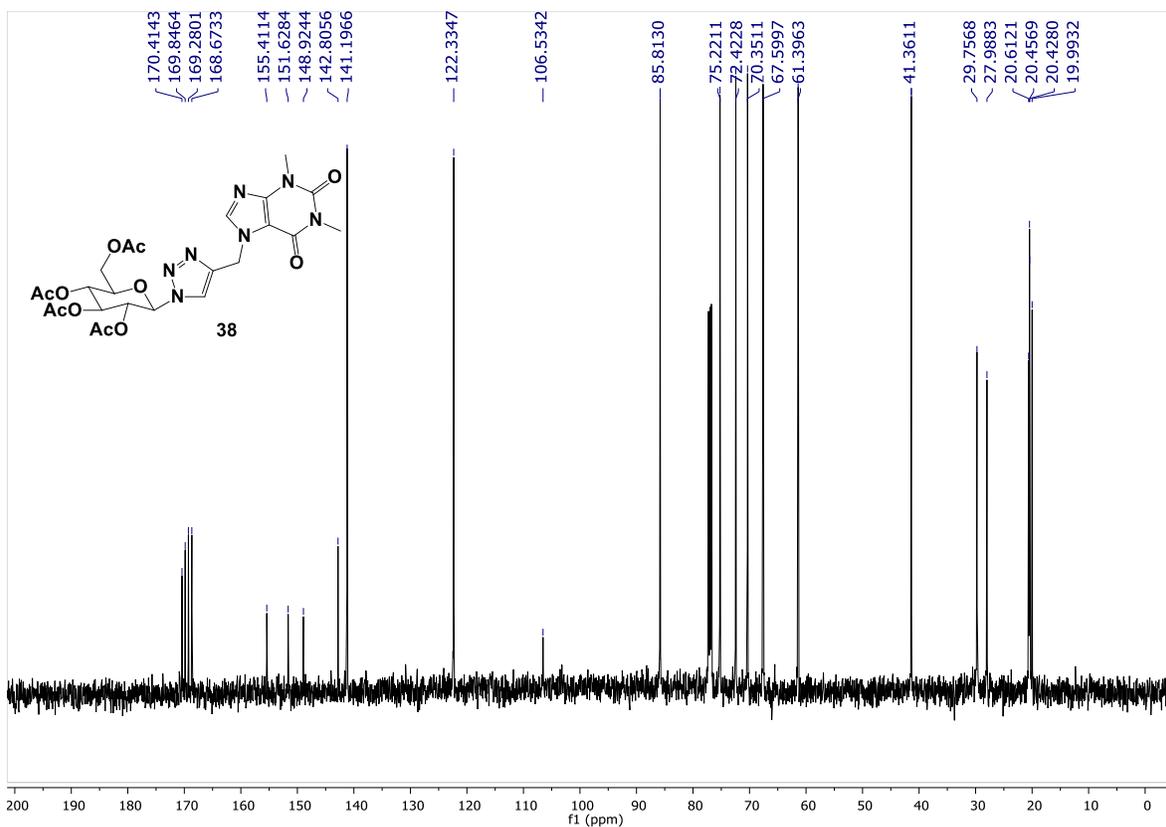
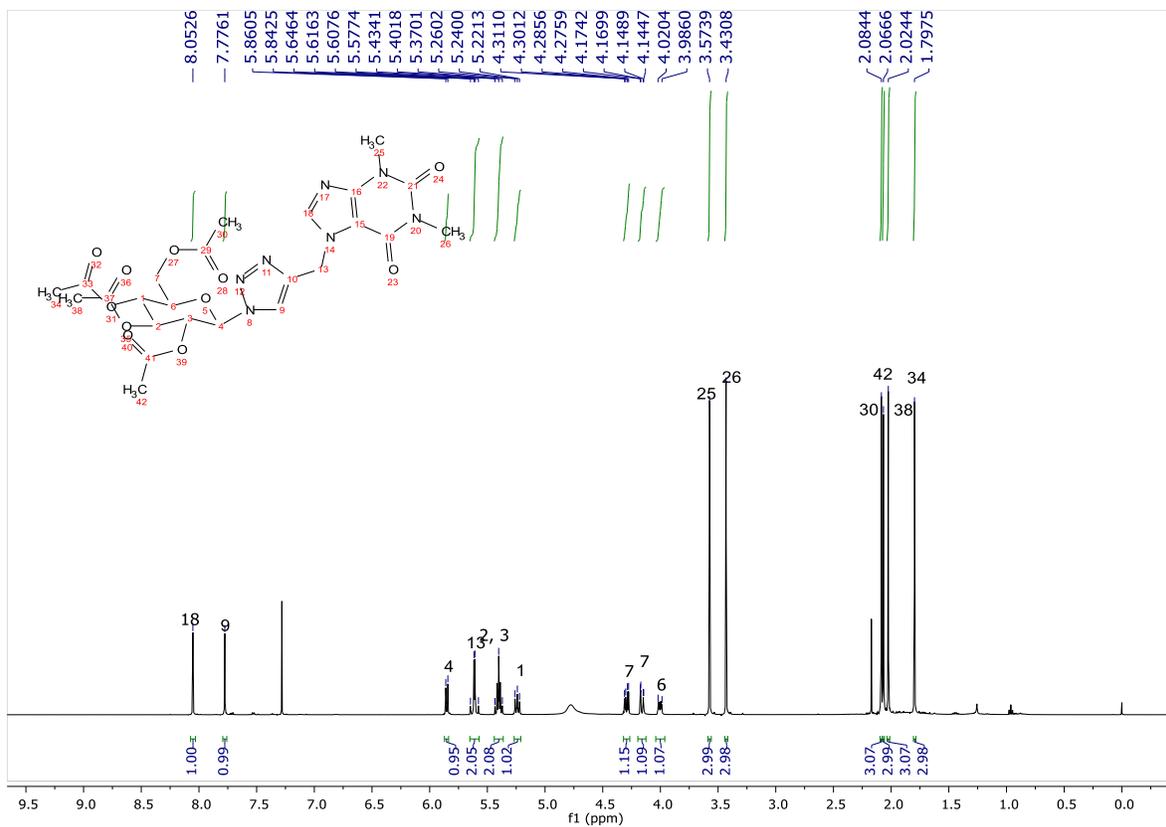
RMN ^1H y ^{13}C del compuesto 35



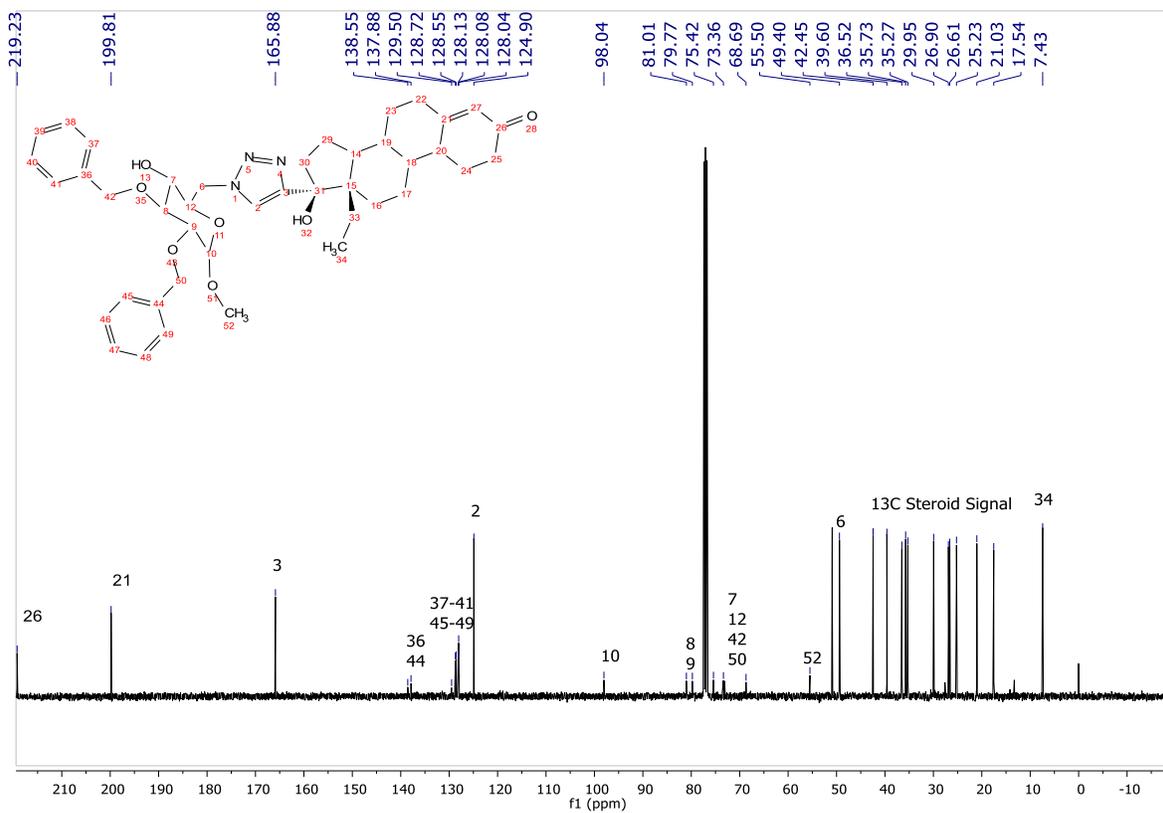
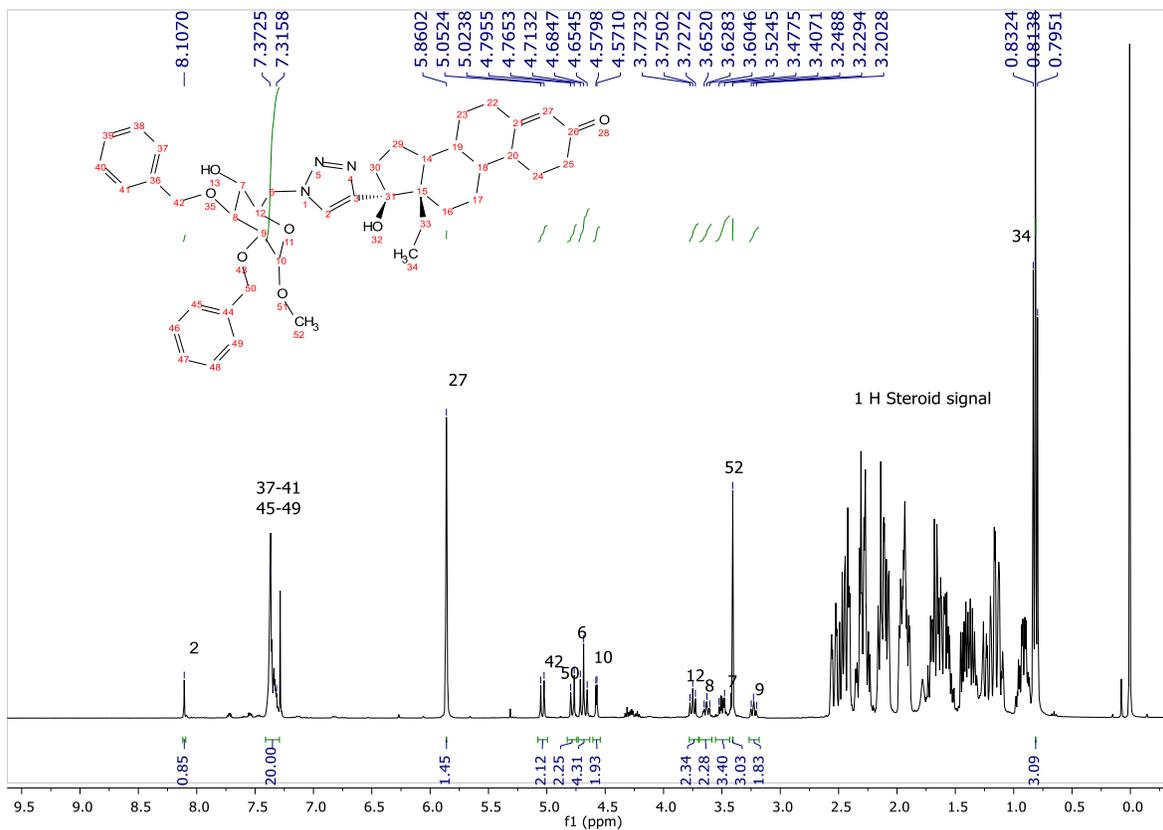
RMN ^1H y ^{13}C del compuesto 36



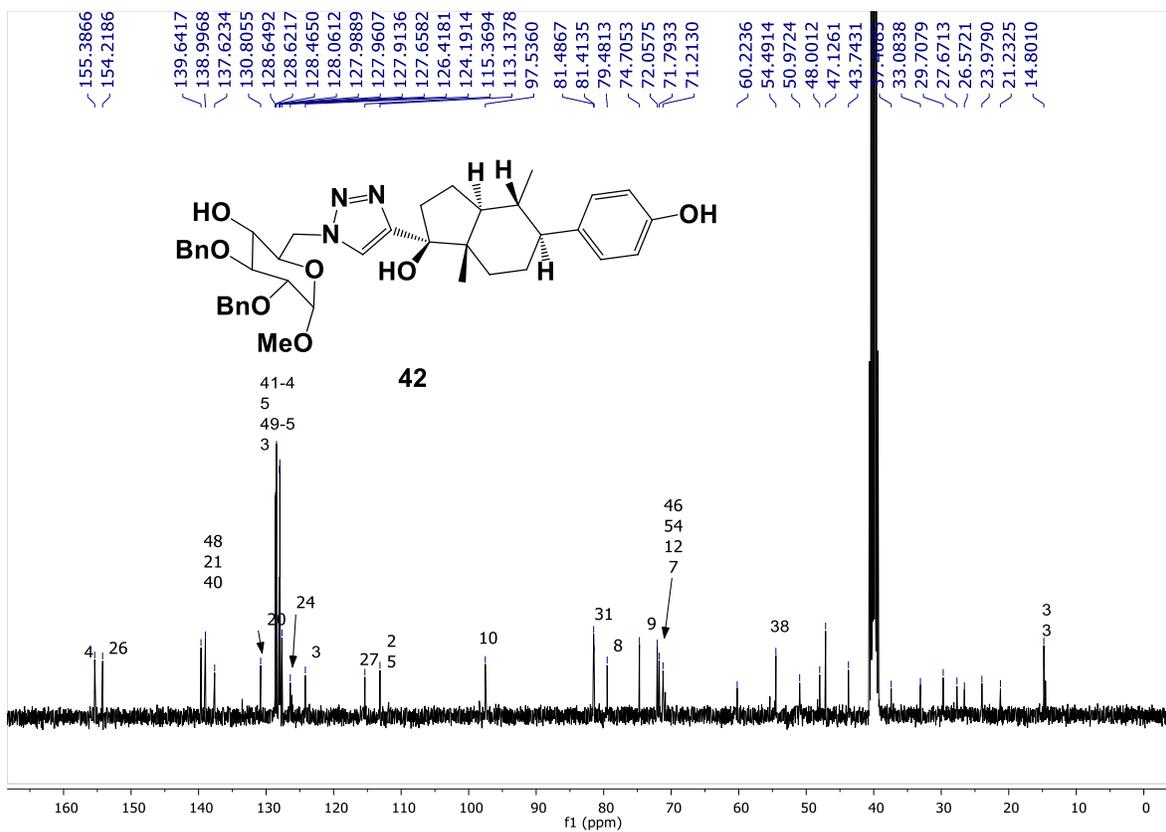
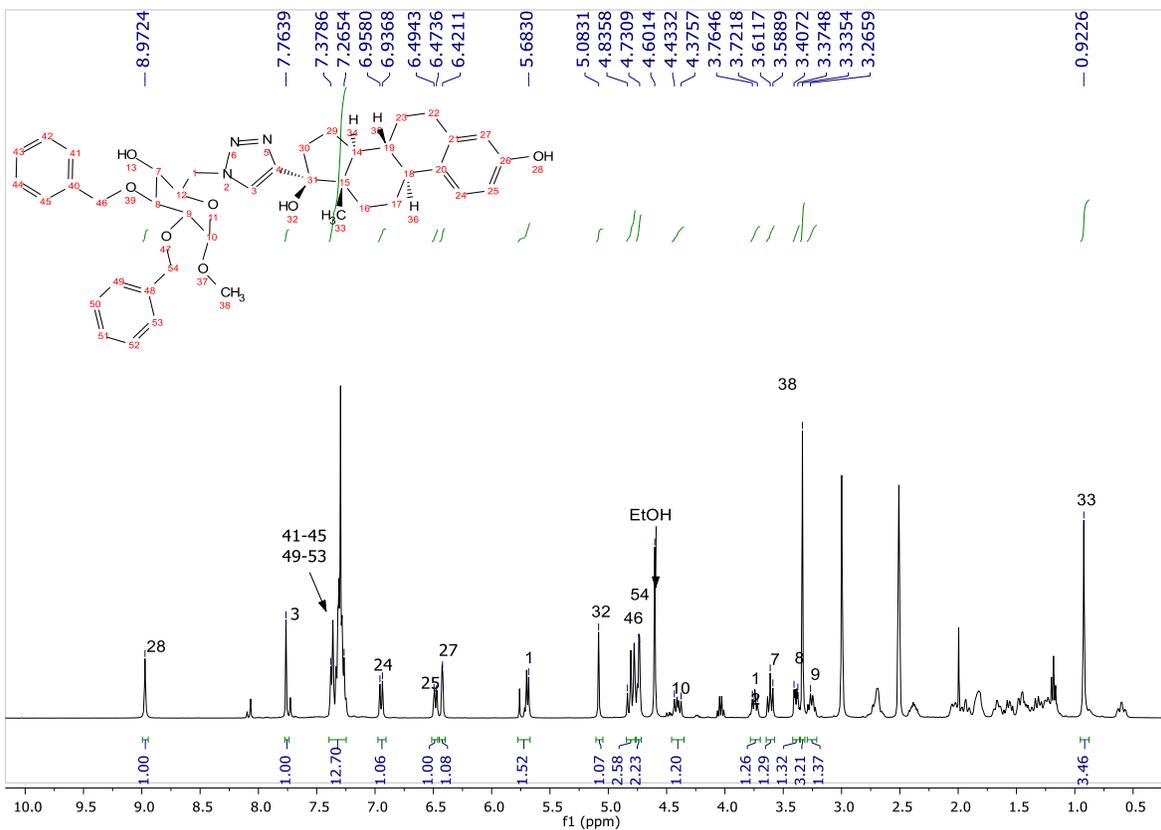
RMN ¹H y ¹³C del compuesto 37



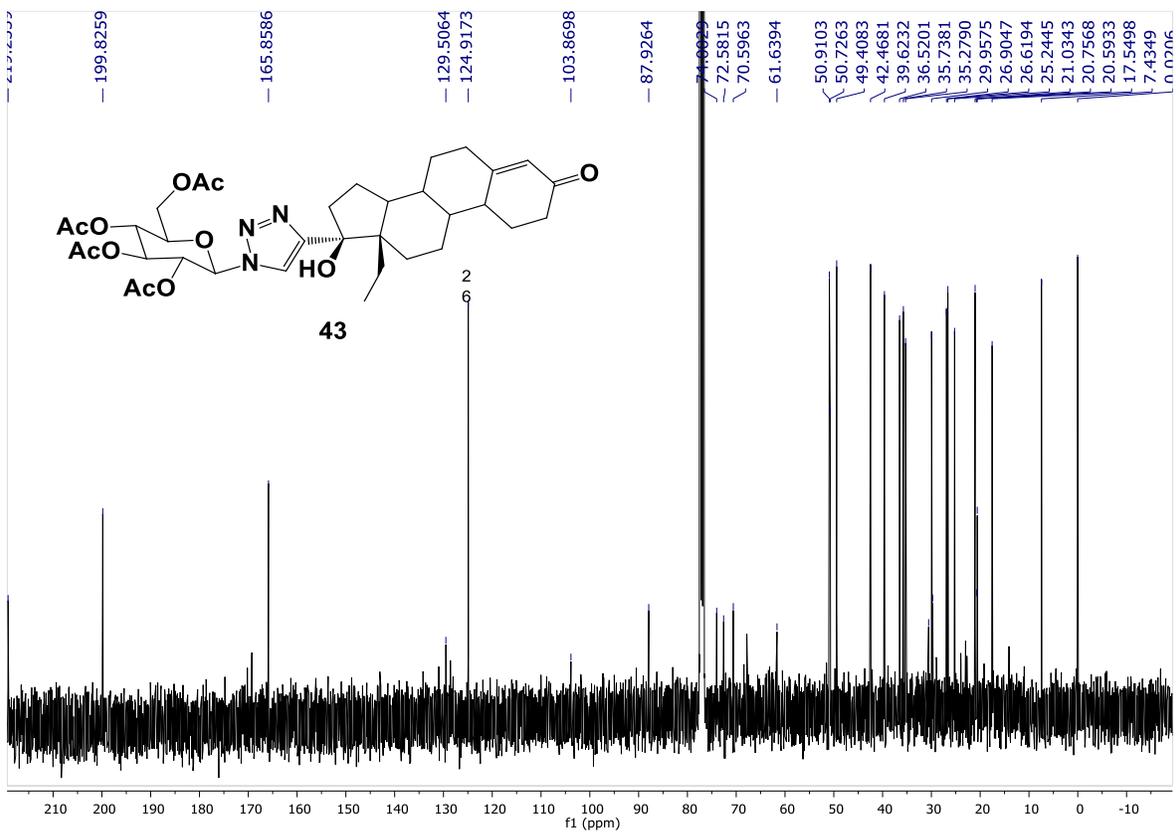
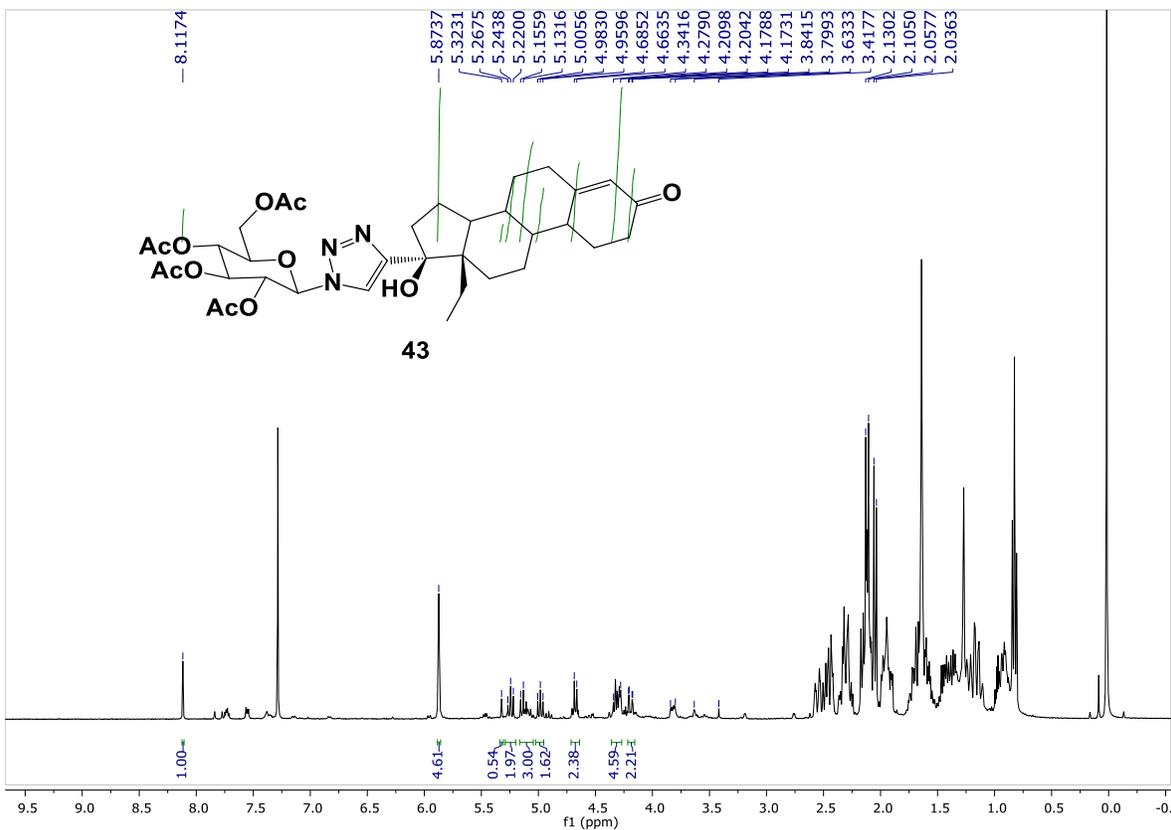
RMN ^1H y ^{13}C del compuesto 38



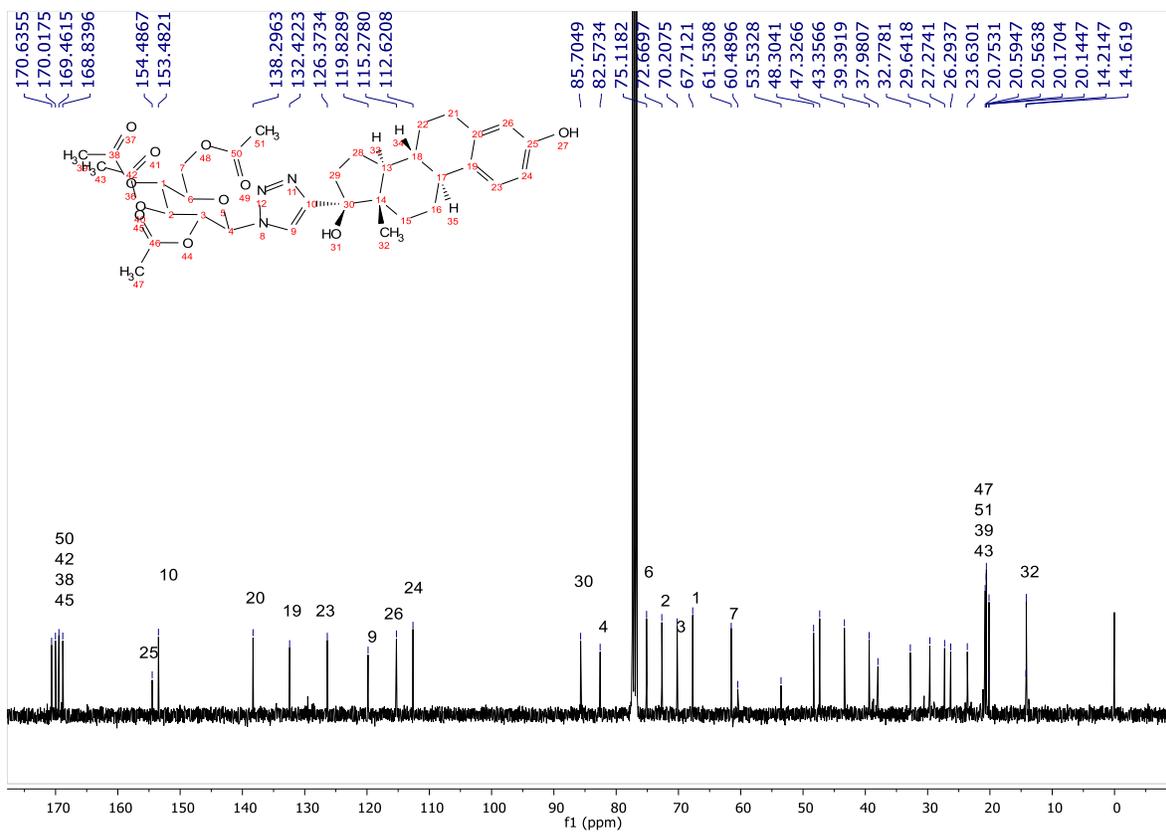
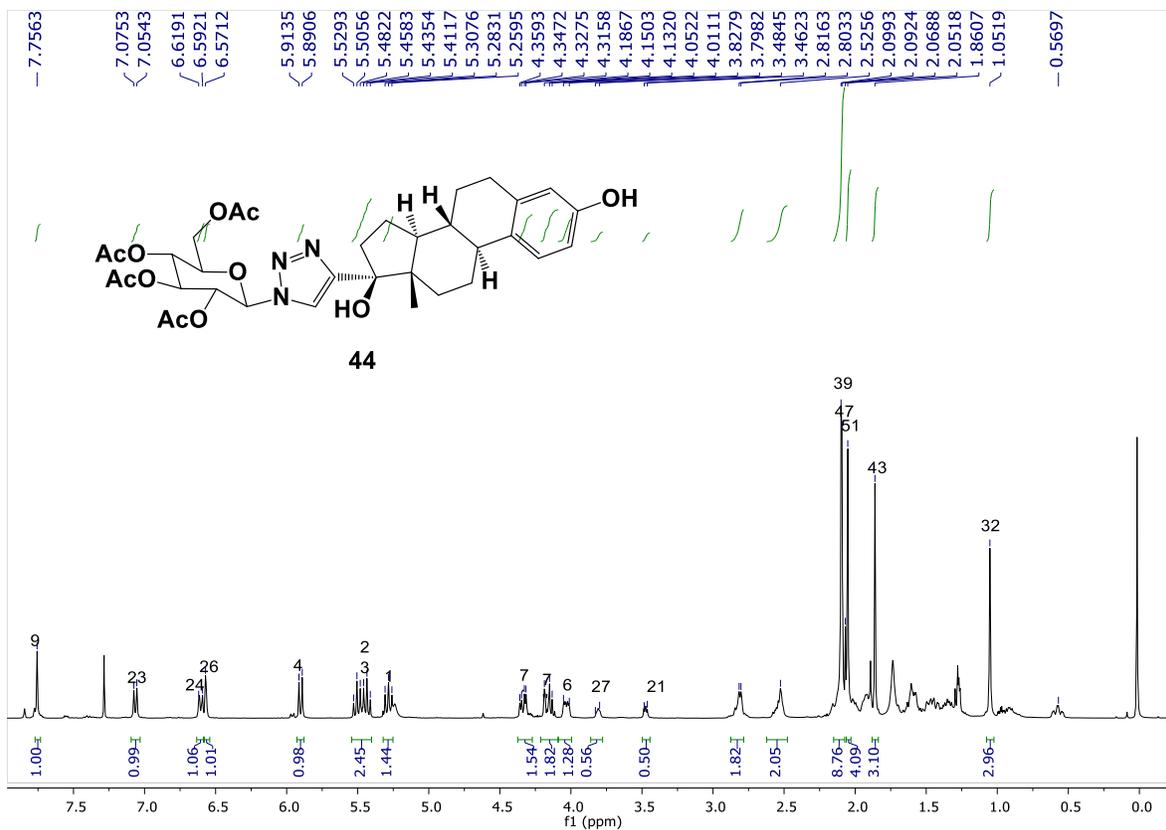
RMN ¹H y ¹³C del compuesto 41



RMN ^1H y ^{13}C del compuesto 42



RMN ^1H y ^{13}C del compuesto 43



RMN ¹H y ¹³C del compuesto 44

Anexo II

Publicaciones y Congresos

Artículos

- Multicomponent synthesis of 4-aryl-NH-1,2,3-triazoles in the presence of Al-MCM-41 and sulfated zirconia, **B. I. Vergara-Arenas**, L. Lomas-Romero, D. Ángeles-Beltrán, G. E. Negrón-Silva, A. Gutiérrez-Carrillo, V. H. Lara, J. A. Morales-Serna, *Tetrahedron Lett.*, **2017**, 58, 2690.
- Synthesis of 1,2,3-triazoles in the presence of mixed Mg/Fe oxides and their evaluation as corrosion inhibitors of API 5L X70 steel submerged in HCl, A. Espinoza-Vázquez, F. J. Rodríguez-Gómez, **B. I. Vergara-Arenas**, L. Lomas-Romero, D. Angeles-Beltrán, G. E. Negrón-Silva, J. A. Morales-Serna, *RSC Adv.*, **2017**, 7, 24736.

Base para la síntesis de los nuevos triazoles.

- Design and synthesis of new carbohydrate-lithocholic acid conjugates linked via 1,2,3-triazole rings, C. I. Bautista-Hernández, G. E. Negrón-Silva, Rosa Santillán, **B. I. Vergara-Arenas**, D. Ángeles-Beltrán, L. Lomas-Romero, D. Pérez-Martínez, *Tetrahedron*, **2018**, 74, 2009.

Congresos

2016

SQM



SOCIEDAD QUÍMICA DE MÉXICO, A.C.

"La química nos une."

otorga el presente

Reconocimiento

a

Arturo García Flores, Blanca Ivonne Vergara Arenas, Leticia Lomas Romero, José Antonio Morales Serna,
Atilano Gutiérrez Carrillo, Guillermo Negrón Silva.

por su participación presentando el Trabajo Estudiantil en Modalidad Cartel titulado

Epoxidación de Alquenos en Presencia de Peróxidos de Hidrógeno e Hidróxido Doble Laminar (HDL) Mg/Cr.

QMAT-E3-C

en el marco de las actividades del

51° Congreso Mexicano de Química

35° Congreso Nacional de Educación Química

Pachuca de Soto, Hidalgo, México.

28 de Septiembre a 1 de Octubre de 2016

Dr. Benjamín Velasco Bejarano
Presidente Nacional
Sociedad Química de México, A.C.

Dra. Mónica del Jesús Rosales Hoz
Presidente de Congresos
Sociedad Química de México, A.C.

Dr. Antonio Rafael Tapia Benavides
Presidente Local de Congresos, 2016
UAEH



SOCIEDAD QUÍMICA DE MÉXICO, A.C.

"La química nos une."

otorga el presente

Reconocimiento

a

Ricardo Iván Rodríguez Ramírez, Blanca Ivonne Vergara Arenas, José Antonio Morales Serna, Leticia Lomas Romero, Deyanira Angeles Beltrán, Guillermo Enrique Negrón Silva.

por su participación presentando el Trabajo Profesional en Modalidad Cartel titulado

Síntesis de 1,2,3-Triazoles catalizados por hidróxidos dobles laminares (HDLs) Fe/Mg y Ni/Al. QMAT-P3-C

en el marco de las actividades del

51º Congreso Mexicano de Química

35º Congreso Nacional de Educación Química

Pachuca de Soto, Hidalgo, México.

28 de Septiembre a 1 de Octubre de 2016

Dr. Benjamín Velasco Bejarano
Presidente Nacional
Sociedad Química de México, A.C.

Dra. María del Jesús Rosales Hoz
Presidente de Congresos
Sociedad Química de México, A.C.

Dr. Antonio Rafael Tapia Benavides
Presidente Local de Congresos, 2016
UAEH

Síntesis de β -nitro estirenos en presencia de MCM-41/Al

Fernando López Oscar¹, Vergara Arenas Blanca Ivonne¹, Morales Serna José Antonio¹,
Lara Corona Victor Hugo¹, Lomas Romero Leticia^{2*}, Negrón Silva Guillermo Enrique²

¹Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Química, San Rafael Atlixo No.186, Iztapalapa, Ciudad de México, CDMX 09340, México.

²Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas, Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, CDMX 02200, México.

*Autor para correspondencia: lh@xanum.uam.mx

Recibido:

3/Junio/2016

Aceptado:

8/Julio/2016

Palabras clave

MCM-41, catálisis,
nitroestirenos

Keywords

MCM-41, catalysis,
nitrostyrenes

RESUMEN

En este trabajo se describe un nuevo protocolo para la síntesis de *trans*- β -nitroestirenos a través de una catálisis cooperativa, mediante el empleo de MCM-41 y MCM-41/Al en presencia de aminas secundarias, las cuales influyen directamente en el proceso de condensación entre un aldehído y nitrometano (reacción de Henry). Los sitios ácidos de Lewis y de Brønsted presentes en el material, permiten la activación directa de los grupos carbonilo para la formación de un ion iminio, que es el intermediario en el proceso de condensación. La eficiencia y la simplicidad operativa de este protocolo fue demostrado por la reutilización del material dos veces con buenos rendimientos, sin que este sea reactivado a altas temperaturas.

ABSTRACT

A convenient protocol for the synthesis of *trans*- β -nitrostyrenes has been achieved, through a cooperative catalysis by employing MCM-41 and MCM-41/Al with secondary amines that directly influence the condensation process between an aldehyde and nitromethane (Henry reaction). Brønsted and Lewis catalytic acid sites present in the material allowed for the direct activation of carbonyl groups by the formation of an iminium ion. At the same time, MCM-41 allows for the formation of nitronic acid, which is the C-C bond precursor. The efficiency and operational simplicity of this protocol was demonstrated by the reuse of the material two times with very good yields, without the requirement of reactivation at high temperatures.

2017

CDIQ

Síntesis de 1,2,3-triazoles derivados de (E)-1-(2-nitrovinil)-4-(prop-2-in-1-iloxi)benceno promovida por el óxido mixto Cu(Al)O

Pérez Martínez Diego, Vergara Arenas Blanca Ivonne, Lomas Romero Leticia*, Morales Serna José Antonio, Gutiérrez Carrillo Atilano

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas, Av. San Pablo No. 180, Acazapotzalco, Ciudad de México, C. P. 02200, México,

*Autor para correspondencia: ll@xanum.uam.mx

Recibido:

28/junio/2017

Aceptado:

1/septiembre/2017

Palabras clave

Óxido mixto, hidróxido
doble laminar,
1,2,3-triazoles

Keywords

Mixed oxide, layered
double hydroxide,
1,2,3-triazoles.

RESUMEN

El óxido mixto Cu(Al)O, el cual se obtuvo por calcinación del hidróxido doble laminar (HDL) Cu-Al, promueve la formación de 1,2,3-triazoles a partir de la reacción de cicloadición alquino-azida (reacción tipo Huisgen) con excelentes rendimientos usando una mezcla EtOH-H₂O como disolvente y calentamiento por microondas. El rendimiento de la reacción es el resultado en los procesos catalíticos homogéneo y heterogéneo, como consecuencia de la captura de Cu(II) del material por el ascorbato de sodio.

ABSTRACT

Cu(Al)O mixed oxide, which is obtained by the calcination of Cu-Al layered double hydroxide (LDH), promotes the formation of 1,2,3-triazoles from an alkyne-azide cycloaddition reaction (Huisgen-type reaction) with excellent yields using an EtOH-H₂O mixture as the solvent under microwave heating. The yield of the reaction is the result of both heterogeneous and homogeneous catalytic processes, as a consequence of capturing Cu(II) from the material by sodium ascorbate.