

SÍNTESE DE 1,2,3-TRIAZÓIS UTILIZANDO ZEÓLITAS COMO CATALISADOR

Synthesis of 1,2,3 Triazoles employing Zeolites as catalysts

CASANOVA, C.
MEZZALIRA, V.
MUNIK, R.
OLIVEIRA, A. M.
PERGHER, S.B.C.
EMMERICH, D. J.

Recebimento: 18/08/2011 - Aceite: 08/11/2011

RESUMO: 1,2,3 triazóis foram sintetizados empregando dois tipos de zeólitas: ZSM-5 e Beta. A zeólita ZSM-5 foi usada com duas relações molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 50 e 80, enquanto a zeólita beta foi utilizada com a relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 25. Todos os materiais foram impregnados com Cu por troca catiônica. Os materiais obtidos foram caracterizados por difratometria de raios X, análise textural por adsorção de nitrogênio, redução à temperatura programada e análise química por absorção atômica. Os resultados indicam uma boa dispersão Cu na estrutura zeolítica e uma alta atividade para a síntese de 1,2,3 triazóis. Os materiais zeolíticos empregados não apresentaram problemas de acessibilidade à molécula reagente (fenilacetileno), por isso acredita-se que diferentes rendimentos a produtos sejam provavelmente devido aos diferentes teores de Cu.

Palavras-chave: 1,2,3, triazóis. Zeólitas. Cobre.

ABSTRACT: 1,2,3 triazoles were synthesized employing two types of zeolites: ZSM-5 and Beta. The zeolite ZSM-5 was used with two $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios 50 and 80, whereas beta zeolite was used with $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ of 25. All materials were impregnated with Cu by cationic exchange. The obtained materials were characterized by X ray diffractometry, textural analysis by nitrogen adsorption, temperature programmed temperature and chemical analysis by Absorption Atomic. All materials showed good Cu dispersion inside zeolite

structure and high activity for 1,2,3-triazoles synthesis. Zeolite materials do not present accessibility problems to the reagent molecule (phenylacetylene). Products yields are probably due to Cu level.

Keywords: 1,2,3, triazoles. Zeolites. Copper.

Introdução

Os compostos 1,2,3-triazóis têm atraído uma considerável atenção nas últimas décadas, devido à aplicação em diferentes atividades, como, por exemplo: na química medicinal, devido à atividade biológica apresentada por alguns desses compostos no tratamento da leucemia e outros tipos de tumores; na química analítica, como padrões de métodos potenciométricos e na agroquímica, como herbicidas, inseticidas, antimicrobióticos.

A síntese destes compostos se dá através da adição 1,3-dipolar entre uma azida e um acetileno (Figura 1). Foi comprovado na literatura que esta reação ocorre com elevados rendimentos em condições reacionais mais brandas e na presença de ácido de Lewis, como catalisador.

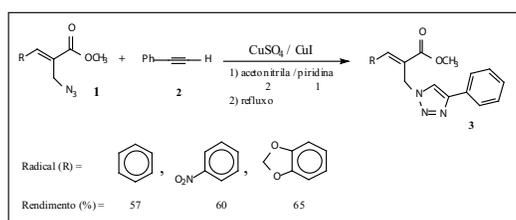


Figura 1 - Procedimento usado na síntese de 1,2,3-triazóis utilizando catálise homogênea.

Em trabalhos anteriores, foram estudadas as condições reacionais para formação de 1,2,3 triazóis na reação de adição 1,3 dipolar entre diferentes alil azidas (Figura 1 composto 1) com fenil acetileno (Figura 1 composto 2) em meio homogêneo. Os resultados foram

bons e os rendimentos obtidos foram acima de 57 % como apresentado na Figura 1.

Em virtude destes resultados, o objetivo deste trabalho foi propor uma nova rota de síntese de 1,2,3,-triazóis através da catálise heterogênea empregando zeólitas com diferentes estruturas (ZSM-5 e Beta) e impregandas com Cu.

Parte experimental

Catalisadores

Os materiais catalíticos empregados neste trabalho foram as zeólitas Beta e ZSM-5 fornecidas pelo Instituto de Tecnologia Química (ITQ) da Universidade Politécnica de Valência – Espanha. A ZSM-5 foi utilizada com duas relações molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$ e 80, denominadas respectivamente Z5020 e Z8020. A zeólita Beta foi empregada com a relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$ e denominada B25.

A incorporação de cobre foi realizada por troca catiônica nos suportes pré-tratados. O pré-tratamento dos suportes foi realizado a 500 °C por 6 h, com taxa de aquecimento de 2,5 °C/min. Antes de chegar na temperatura desejada o material passou por dois patamares: o primeiro a 150 °C por 60 min e o segundo a 350 °C por 90 min.

A incorporação de cobre foi realizada usando 5 g de cada zeólita por troca iônica com 200 mL de uma solução de nitrato de cobre 12 mmol/L sob agitação magnética durante 24 h à temperatura ambiente. Após esta etapa, elevou-se o pH da suspensão até 7,5 com solução de hidróxido de amônio 3 mol/L, deixando sob agitação por mais uma

hora. Filtrou-se e o material resultante foi seco sob vácuo à temperatura ambiente por 24 h. Calcinou-se em mufla por 3 h a 500 °C usando taxa de aquecimento 10 °C/min. Este procedimento é uma adaptação da metodologia descrita primeiramente por Iwamoto et al.

Caracterização dos catalisadores

As análises de difração de raios X (DRX) foram realizadas num difratômetro Siemens D 500, radiação Cu ($K\alpha$), $\lambda = 1,5403 \text{ \AA}$, corrente de 35 mA e $2^\circ < 2\theta < 74^\circ$, em uma velocidade de varredura de $1,2^\circ 2\theta/\text{min}$.

As análises de absorção atômica foram realizadas usando um espectrômetro de chama marca VARIAN modelo AA55 em amostras (50mg) pré-calcinadas a 950°C por 3 h e dissolvidas com 1mL de HF (40%) a temperatura ambiente em frascos de Polipropileno hermeticamente fechados e posteriormente diluídas a 100mL.

A área específica e o volume de poros foram calculados a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio obtidas a 77K usando um aparelho Quantachrome modelo Autosorb 1MP. As amostras foram previamente tratadas a 300 °C sob vácuo por 8 horas.

As análises de redução à temperatura programada (RTP) foram realizadas em equipamento construído no Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá (DEQ/UEM), nos catalisadores frescos através da elevação gradual da temperatura, em fluxo de 1,75% de H_2 em Ar até 610 °C com programação de temperatura de 10 °C/min.

Teste catalítico

Os testes catalíticos foram realizados em batelada, empregando um sistema de refluxo. Em um balão de uma boca, provido de condensador de refluxo, adicionou-se 0,5 mmols da alil azida específica (Figura 2), 0,5

mmols de fenil acetileno, uma mistura de 2:1 acetonitrila e piridina como solventes e uma proporção de 10% por mmol de reagente da zeólita como catalisador. As reações foram realizadas a 80°C por 24h.

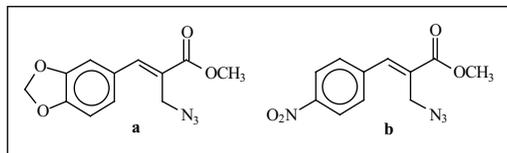


Figura 2 - Alil azidas utilizadas nos testes.

Resultados e Discussão

Caracterização dos catalisadores

A Tabela 1 mostra os teores de Cu e Al obtidos. Observa-se que os materiais possuem aproximadamente 3% de Cu incorporado e o teor de alumínio aumenta com a diminuição da relação Si/Al, como era de se esperar.

Tabela 1- Teores de Cu e Al das zeólitas utilizadas.

Catalisador	Teor de Cu (%)	Teor de Al_2O_3 (%)	Cu/Al (molar)
CuZ50	3,2	3,1	0,83
CuZ80	2,7	2,2	0,98
CuB25	3,3	6,3	0,42

Na Figura 3 são apresentados os difratogramas de raios X dos materiais. Todos os catalisadores, após preparação e calcinação a 500°C, apresentaram padrão de difração de raios X concordantes com a topologia dos materiais precursores: ZSM-5 e Beta. Observa-se que a troca do íon sódio pelo cobre não afetou de forma perceptível a integridade da estrutura zeolítica. A perda da cristalinidade poderia ser evidenciada pela formação de uma elevação na linha de base, na região compreendida entre $2\theta = 10 - 40^\circ$, centralizado em $2\theta = 22^\circ$, ou pelo aumento no ruído da linha de base. (o que não foi observado).

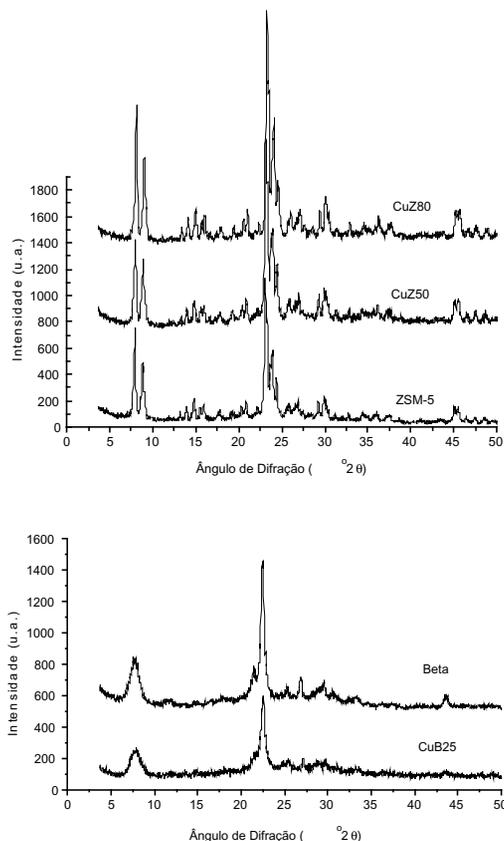


Figura 3 - Difratoogramas de raios-x dos materiais.

Não se observam sinais relevantes na região 2θ igual 36° e 39° referentes a CuO e Cu₂O, indicando que não houve formação de agregados de óxidos de cobre na superfície das zeólitas e nas cavidades das mesmas, havendo, portanto, uma boa distribuição do íon cobre no interior da estrutura zeolítica.

A área específica BET dos materiais foi calculada a partir dos dados de adsorção de nitrogênio à 77K (Tabela 2). Os resultados exibem boa concordância com os apresentados na literatura, observa-se que a incorporação de cobre nos materiais provoca uma perda de área específica, provavelmente devido a um ligeiro bloqueio dos microporos. Já no catalisador preparado com relação molar igual a 80 (Z80), este efeito de bloqueio dos microporos com a incorporação de cobre não é evidenciado.

Tabela 2- Área específica BET (m²/g).

	-	Após impregnação de Cu
Z5020	422	330
Z8020	388	383
B25	558	540

Os perfis da redução à temperatura programada das amostras são apresentados na Figura 4. A partir destes dados se obtém a porcentagem de redução das espécies apresentadas na Tabela 3. Atribuiu-se a redução de Cu⁺² a Cu⁺¹ para os picos presentes a temperaturas inferiores a 350 °C e a redução de Cu⁺¹ a Cu⁰ para os picos presentes a temperaturas superiores a 350 °C, de acordo com atribuições da literatura. O perfil de redução dos materiais, provavelmente, é devida o processo de redução em etapas (Cu⁺²→Cu⁺¹→Cu⁰). Entretanto, não podemos descartar a possibilidade do cobre estar presente em regiões diferentes da zeólita, o que provocaria diversos picos de redução em algumas amostras.

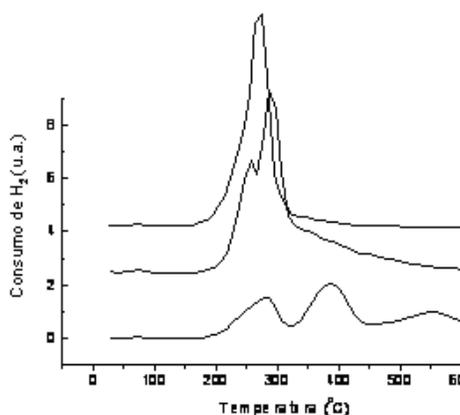


Figura 4 - Perfis RTP dos materiais CuZ50, CuZ80 e B25.

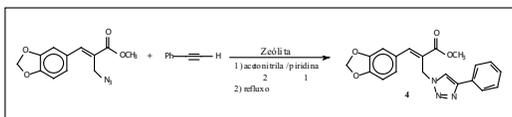
Tabela 3 - Resultados das análises de RTP.

Catalisadores	% Cu	% redução (Cu ⁺² →Cu ⁺¹) ^a	μmol H ₂ /mgCuB
CuZ50	3,2	2,12	0,618
CuZ80	2,7	3,96	0,334
CuB25	3,3	1,76	0,316

Atividade Catalítica

Síntese do composto 4

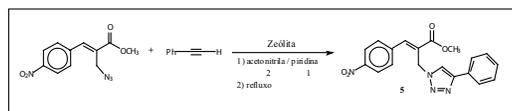
Esta reação foi realizada empregando os três catalisadores e o produto foi obtido (Figura 5) com rendimentos superiores a 60%, conforme Tabela 4.

**Figura 5** - Condições utilizadas na síntese do composto 4.

Comparando estes resultados com os teores de Cu e Al bem como as respectivas áreas específicas (Tabelas 1 e 2), observa-se que a área específica (ou acessibilidade) não influem nos resultados, o que quer dizer que todos os materiais são acessíveis à molécula fenilacetileno. Entretanto, observa-se uma tendência a que materiais com maiores teores de Cu e Al são os mais ativos.

Síntese do composto 5

Esta reação (Figura 6) foi realizada empregando as duas zeólitas mais ativas para a reação com Z5020 e B25. A Tabela 5 apresenta os resultados dos rendimentos, onde se observa rendimentos similares, provavelmente porque os materiais contém teores similares de Cu.

**Figura 6** - Condições utilizadas na síntese do composto 5.**Tabela 4** - Rendimentos do composto 4 em relação à zeólita utilizada.

Zeólita	Rendimento
CuZ5020	75
CuBeta	70

Tabela 5 - Rendimentos do composto 5 em relação à zeólita utilizada

Zeólita	Rendimento
CuZ5020	75
CuBeta	70
CuZ8020	60

Nas duas reações observa-se que a Z5020 tem maior atividade que a Beta, apesar de ambas terem teores similares de Cu. Isto ocorre, provavelmente, porque a zeólita Beta possui menor teor de Cu⁺², como evidenciado nos resultados do TPR.

Estudos anteriores em catálise homogênea comprovaram que é o Cu⁺² a espécie ativa na reação.

Conclusões

Os materiais zeolíticos preparados apresentaram uma boa dispersão do íon cobre no interior da estrutura zeolítica, evidenciado pelas medidas de DRX, área específica e RTP. Todos os catalisadores preparados apresentaram atividade na síntese de 1,2,3-triazóis. Observou que os materiais zeolíticos não apresentam problemas de acessibilidade da molécula reagente (fenilacetileno) e que os rendimentos a produtos são, provavelmente influenciados pelo teor de Cu incorporado nos materiais. É possível sintetizar 1,2,3-triazóis, empregando uma nova rota sintética, usando catalisadores heterogêneos.

AGRADECIMENTOS

À Dra Nádia R. C. F. Machado pelas análises de redução a temperatura programada a ao Dr. Karin Spag pelas análises de adsorção de nitrogênio.

À URI – Campus de Erechim.

AUTORES

Caroline Casanova - Aluna de doutorado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões. E.mail: carolinecasanova@hotmail.com

Vanessa Mezzalira - Química Industrial, formada pela Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões. E.mail: vanessamezzalira@ibest.com.br

Ricardo Munik - Químico Industrial, formado pela Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões. E.mail: rmunik@gmail.com

Andréa Marins de Oliveira - Professora, Pesquisadora, Departamento de Engenharia Química e de Petróleo, Universidade Federal Fluminense - UFF. E.mail: marinsao@uol.com.br.

Sibebe Berenice Castellã Pergher - Professora, Pesquisadora, Instituto De Química – Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN. E.mail: sibebepergher@gmail.com

Daniel Jacintho Emmerich - Professor, Pesquisador, Departamento de Ciências Exatas e da Terra. Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões. E.mail: emmerich@uri.com.br

REFERÊNCIAS

ARGAUER, R. J.; LANDOLT, G. R. Crystalline zeolite ZSM-5 and method of preparing the same, U.S. **Pat. 3702886**, 1969; and reissued US Pat. Re 865472, 1972.

EMMERICH, D. J.; MARTINS, M. A. P.; BONACORSO, H.; ROSSATTO, M.; MIGNONI, M. L. **Síntese de 1,2,3-Triazóis a Partir de Novos Acetilenos**. Resumos do 27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Salvador, 2004.

EMMERICH, D. J.; MARTINS, M. A. P.; BONACORSO, H.; ROSSATTO, M.; MIGNONI, M. L. **Síntese de 1,2,3-Triazóis a Partir de Novos Acetilenos**. Resumos do XII Encontro de Química da Região Sul. Guarapuava, 2004.

FRANCISCO, M.L.Y.; SELTZMAN, H.H.; GILLIAN, A.; RIDER, S.L.; PERTWEE, R.G.; STEVENSON, L.V.; THOMAS B.F., Synthesis and structure-active relationships of amide and hydrazine analogues of cannabinoid CBI receptor antagonist N-(pipiridinyl)-5-(4-clorophenyl)-1-

(2,4-dichlorophenyl)-4-metil-1H pyrazole-1-carboxiamide, **Journal Medicinal Chemistry**, v.45, p.2708-2719, 2002.

HERMAN, R. G.; LUNSFORD, J. H. Metal dispersions on zirconium phosphates hydrogen reduction of copper-exchanged .alpha.-zirconium phosphate, **Journal Physical Chemistry**, v.22-79, p. 2388-2392, 1975.

HURST, N. W., GENTRY, S. J., JANS, A.; Temperature Programmed Reduction, **Catalysis Review – Sci. Eng.** v.24, p.233-237, 1982.

IWAMOTO, M., MARUYAMA, K., YAMOZOE, N.; SELYAMA, T., J. Information-theoretic analysis of gamma-ray multiplicities in deep-inelastic collisions, **Physical Chemistry**, v.7-81, p.622-626, 1977.

IWAMOTO, M.; YAHIRO, H.; TORIKAI, Y.; MIZUNO, N. Influence of sulfur dioxide on catalytic removal of nitric oxide over copper ion-exchanged ZSM-5 zeolite, **Chemistry Letters**, p.1967-1970, 1990.

KHARAS, K. C. C., ROBOTA, H. J., LIU, D. J. Deactivation in Cu-ZSM-5 lean-burn catalysts. **Applied Catalysis**, v.2, p. 225-237, 1993.

LALEZARI, I., GOMEZ, A., KHORSHID, M. J. Generation and cycloaddition reactions of the 1,2,3-triazole analogue of o-quinodimethane. **Heterocycle Chemistry**, v.27, p.687-689, 1990.

LIVI, O., BIAGI, G., FERRARINI, P.L., PRIMOFIORE, G., MORI, C. Ester, amide and ether derivatives of 1-(p-phenyl-substituted)-1,2,3-triazoles. **J. Heterocycle Chemistry**, v.20, p.1729-1733, 1983.

MENDES, F.M.T.; **Caracterização de Catalisadores Bimetálicos Rh-Cu Suportados em gama-Alumina**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 1995.

MORETTI, G.; DOSSI, C.; ACHILLE, F.; RECCHIA, S.; PSARO, R. A comparison between Cu-ZSM-5, Cu-S-1 and Cu-mesoporous-silica-alumina as catalysts for NO decomposition. **Applied Catalysis**, v.20, p. 67-73, 1999.

SÁRKÁNY, J. D'ITRI, J. L., SACHTLER, W. M. H. A review of NO_x reduction on zeolitic catalysts under diesel exhaust conditions. **Catalysis Letters**, v.16, p.241-244, 1992.

TANABE, S., MATSUMOTO, H. Effect of preliminary treatment with ammonia on the reduction of CuY zeolite. **Applied Catalysis**, v.47, L9-L15, p. 269-272, 1989.

WADLINGER, R. L., KERR, G. T. and ROSINSKI. "Catalytic Composition of a crystalline zeolite". **US Pat. 3308069, 1967**; and reissued US Pat. Re 28 341, 1975.