

# Reducción de nitrocompuestos utilizando el sistema Pd/H<sub>2</sub>N-NH<sub>2</sub>/Mw

Mariano Sánchez Mendoza,<sup>1</sup> Adrián Vázquez Sánchez,<sup>1</sup> Consuelo García Manrique,<sup>1</sup>  
José Gustavo Ávila-Zárraga<sup>1</sup>

## ABSTRACT (Reduction of nitro compounds using the Pd/H<sub>2</sub>N-NH<sub>2</sub>/Mw system)

The reduction of nitro compounds to obtain the corresponding amines is one of the most useful reactions in organic synthesis. Of the various methods for achieving such reductions, those based on the transfer of atoms using Hydrogen donors have several advantages over catalytic hydrogenation or reductions via metal/acidic medium, especially due to low complexity involved in experimental development, and in addition to low toxicity of the products. In addition to this and taking the precepts of green chemistry, it is preferred the production of new compounds preventing the generation of hazardous wastes and minimizing the impact on health and the environment. Thus, the goal of this paper is to provide an alternative process for the reduction of nitro compounds by using: a) the Pd/H<sub>2</sub>N-NH<sub>2</sub> system in very easy conditions, and b) alternative heating such as microwave energy, with good yields and very short reaction periods.

**KEYWORDS:** nitro compounds, reduction, amines, catalyst, microwaves

## Introducción

La reducción de nitrocompuestos a aminas es un paso esencial en lo que quizá sea la vía de síntesis más importante en la química aromática.

Los nitrocompuestos aromáticos tienen pocos usos directos; sin embargo, las aminas aromáticas resultantes de la reducción de dichos nitrocompuestos se pueden convertir en una amplia gama de productos (Burke y Danheiser, 1999; Li *et al.*, 2006) con aplicaciones tan diversas como: colorantes, productos farmacéuticos, materias primas para la formación de diversos grupos funcionales.

Los nitrocompuestos pueden reducirse de dos maneras generales: a) por hidrogenación catalítica (Rylander, 1985; Tafesh y Weigunty, 1996), y b) por reducción química vía la transferencia de hidrógeno proveniente de un donador adecuado (Brieger y Nestick, 1974). Al comparar la reducción catalítica utilizando hidrógeno molecular con la reducción química vía transferencia de donador de hidrógeno, esta última tiene varias ventajas como el evitar el uso de gases inflamables y la mayor quimioselección que puede obtenerse en las reacciones.

Nuestra propuesta considera la reducción de nitrocompuestos utilizando sistemas de reacción sumamente sencillos e incorporando medios alternativos de suministro de energía como las microondas, lo cual además tiene la ventaja de reducir sustancialmente los tiempos de reacción y rendimientos superiores.

llos e incorporando medios alternativos de suministro de energía como las microondas, lo cual además tiene la ventaja de reducir sustancialmente los tiempos de reacción y rendimientos superiores.

## Antecedentes

Existen diversas formas de reducción para la formación de aminas a partir de nitrocompuestos, entre ellas: a) reducción con un metal en medio ácido (Burke y Danheiser, 1999); b) utilización de sulfuros de amonio (Wingrove y Caret, 1990), y c) hidrogenación de transferencia catalítica, dentro de la cual se conocen sistemas como: 1) NH<sub>4</sub>Cl/Zn en medio acuoso (Kamm, 1941; Tsukinoki y Tsuzuki, 2001), 2) ciclohexano/Pd (Entwistle, Johnstone y Povall, 1975) e inclusive 3) Mg/H<sub>2</sub>N-NH<sub>2</sub> (Abiraj y Gowda, 2002). Si bien es cierto que varios de los métodos mencionados presentan una alta selectividad (Entwistle, Johnstone, Povall, 1977) y elevados rendimientos de conversión, algunos requieren de medios ácidos muy fuertes o bien generan productos altamente tóxicos, como el amoníaco o los sulfuros que tienen un impacto negativo en el ambiente o bien presentan dificultades en su manejo experimental, como por ejemplo: la hidrogenación catalítica (Rylander, 1985; Tafesh y Weigunty, 1996). La alta difusión presentada por el H<sub>2</sub> puede conducir a largos periodos de reacción debido al tiempo tan corto en que el H<sub>2</sub> permanece en contacto con la solución y el catalizador; además, el H<sub>2</sub> es un gas inflamable y su manipulación presenta riesgos considerables.

Se conocen antecedentes del uso del sistema Pd/H<sub>2</sub>N-NH<sub>2</sub> con calentamiento convencional en la reducción de grupos nitro (Kamm, 1973) con buenos resultados. También existen estudios de reducciones de este tipo utilizando sistemas con

<sup>1</sup> Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México. Ciudad Universitaria 04510, Coyoacán, México D.F.

Teléfono: +52 (55) 5622 3784, fax: +52 (55) 5622 3722.

Correo electrónico: gavila@unam.mx

Fecha de recepción: 10 de agosto de 2011.

Fecha de aceptación: 29 de enero de 2013.

microondas (Quinn *et al.*, 2010), y ultrasonido (Ung *et al.*, 2005), pero en ningún método se utiliza el sistema de Pd/H<sub>2</sub>N-NH<sub>2</sub> y en varios de ellos se propone el uso de catalizadores sumamente complejos (Spencer *et al.*, 2007; Spencer *et al.*, 2008), por lo cual se decidió estudiar el sistema Pd/H<sub>2</sub>N-NH<sub>2</sub>/microondas y efectuar una reducción de una serie de nitrocompuestos y así obtener las aminas correspondientes. En este trabajo demostramos que se pueden obtener diferentes arilaminas por reducción de grupos nitro en condiciones menos severas y mediante el uso de Pd/C como catalizador de fácil recuperación, además de usar sistemas de calentamiento alternativos basados en hornos de microondas de tipo doméstico, muy económicos, lo cual reduce sustancialmente los tiempos de reacción. Todo ello, cumpliendo algunos de los principios de química verde y siguiendo un protocolo de química amigable con el medio ambiente (Ávila *et al.*, 2011).

## Resultados

A continuación se describen dos métodos utilizados para la obtención de aminas por reducción de nitrocompuestos.

Se realizaron dos ensayos clave: a) uso del sistema Pd/H<sub>2</sub>N-NH<sub>2</sub> con calentamiento convencional a reflujo de etanol, y b) sistema Pd/H<sub>2</sub>N-NH<sub>2</sub> con calentamiento por horno de microondas doméstico con adaptación de sistema de reflujo (figura 1).

Las condiciones de reacción se muestran en la tabla 1.

En primer lugar se desarrollaron los protocolos denominados convencionales, los cuales involucran un calentamiento por método clásico (mantilla de calentamiento) hasta lograr mantener en reflujo el disolvente utilizado, en este caso etanol, durante una hora. A continuación, se desarrollaron los protocolos por calentamiento con microondas y sistema de reflujo; para ello se utilizó un horno de microondas de tipo doméstico de 1000 W de potencia irradiado por 2 minutos a su máxima potencia (figura 1). En ambos casos se utilizaron las mismas cantidades de disolvente, de agente reductor y de catalizador. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 2.

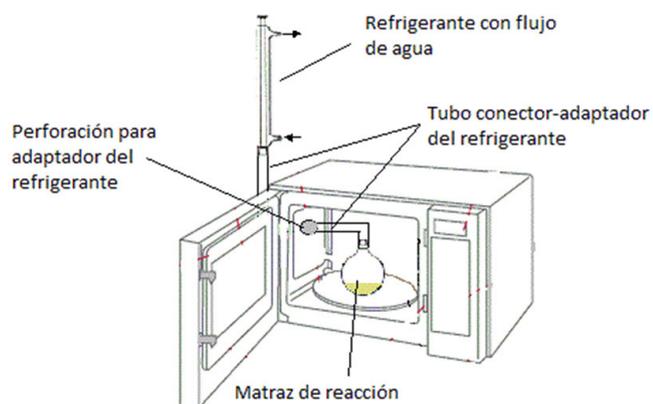


Figura 1 Diagrama general del sistema de microondas utilizado.

Tabla 1. Condiciones experimentales para la reducción de nitrocompuestos con el sistema NH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O

Sustrato	Modalidad	Tiempo	Reductor	Catalizador
	Convencional	1 hora / reflujo EtOH (80-85°C)	NH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	Pd/C < 0.05 g
	Microondas	2 minutos / reflujo EtOH	NH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	Pd/C < 0.05 g

Tabla 2. Resultados experimentales para la reducción de nitrocompuestos con el sistema NH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O.

Sustrato	Producto	Método convencional	Metodo microondas
		60.74%	92.9%
		57.98%	82.35%
		3.84%	36.19%
		68.78%	88.2%
		73.89%	87.72%
	No reacción	----	----
	No reacción	----	----

\* Todos los compuestos fueron identificados por <sup>1</sup>H-RMN y espectrometría de masas.

Download English Version:

<https://daneshyari.com/en/article/1182688>

Download Persian Version:

<https://daneshyari.com/article/1182688>

[Daneshyari.com](https://daneshyari.com)