CIENCIA en DESARROLLO

REVISIÓN ACERCA DE REACCIONES DE HIDROGENACIÓN CATALÍTICA DE COMPUESTOS NITROAROMÁTICOS

Review on catalytic hydrogenation reactions of nitroaromatic compounds

Patricio Reyes Núñez*
Jesús Sigifredo Valencia Ríos**
Hugo Alfonso Rojas Sarmiento***
Gloria del Carmen Borda****
María Helena Brijaldo Ramírez*****

Recepción 19/01/2010
Evaluación 10/02/2010
Aprobado 12/04/2010

Resumen

La hidrogenación catalítica de compuestos nitroaromáticos a aminas aromáticas es una reacción importante de la química fina, la cual se realiza en la actualidad industrialmente, con el uso de catalizadores heterogéneos. En este artículo se detallan los principales sistemas catalíticos para la reducción de grupos nitros con alta quimioselectividad en sustratos que contienen dobles o triples enlaces carbono-carbono carbono-nitrógeno, grupos carbonilo o bencilo, y múltiples sustituyentes. Se describen las características de nuevos tipos de catalizadores, de manera especial los catalizadores de Au, aunque también los clásicos catalizadores de Pt, Pd y Ni, modificados.

* Doctor en Química, Director Grupo de Catálisis por Metales, Universidad de Concepción-Chile. E-mail: preyes@udec.cl
** Doctor en Química, Director Grupo de aplicaciones fisicoquímicas del estado sólido, Universidad Nacional de Colombia. E-mail: jsvalenciar@unal.edu.co
***Doctor en Química, Director Grupo de Catálisis de la UPTC, Director del proyecto. E-mail: hugo.rojas@uptc.edu.co
****Doctora en Química, Investigadora Grupo de Catálisis de la UPTC. E-mail: gborda98@hotmail.com
***** Estudiante de Maestría en Química, Joven Investigadora Grupo de Catálisis de la UPTC. E-mail: mhbrijaldor@unal.edu.co

Rev. Ciencia en Desarrollo, Vol 3 No. 1, ISSN 0121-7488 - Diciembre de 2010, pp. 35-62

Las aminas aromáticas son materiales de partida importantes para la manufactura de gran variedad de químicos, como tintas, productos farmacéuticos, surfactantes y polímeros. Los catalizadores de metales nobles soportados y catalizadores bimetálicos son usados en la reacción de m-dinitrobenceno hacia m-fenilendiamina y otros nitroaromáticos. Los mejores resultados para los diversos problemas de quimioselectividad se explican y se detallan por su versatilidad y viabilidad. Se avanza en la descripción de la comprensión de aspectos mecanísticos. Se estudian los efectos de la carga de metal, características físico-químicas del soporte, presión de hidrógeno, tamaño de partícula, uso de diferentes solventes y su influencia en la actividad y selectividad del catalizador.

Palabras claves: Hidrogenación, catalizadores heterogéneos, nitroaromáticos, quimioselectividad.

Abstract

The catalytic hydrogenation of aromatic nitro compounds to amino derivatives is an important reaction of fine chemical and is currently carried out at industrial level, with the use of heterogeneous catalysts. This article details the key catalytic systems capable of reducing nitro groups with very high chemoselectivity in substrates containing carbon-carbon or carbon-nitrogen double or triple bonds, carbonyl or benzyl groups, and multiple Cl, Br, or I substituents. We describe the characteristics of new types of catalysts, especially Catalysts Au, but also the classic catalysts Pt, Pd and Ni, as amended.

Aromatic amines are important starting materials for the manufacture of a wide variety of chemicals such as inks, pharmaceutical products, agricultural chemicals, surfactants and polymers. The supported noble metal catalysts and bimetallic catalysts supported used for m-dinitrobenzene hydrogenation reaction to m-phenylenediamine, and other nitroaromatics, were studied. The best results for various problems of chemoselectivity are explained and detailed with regard to their versatility and synthetic viability. There is an advance in the description of the understanding of mechanistic aspects. The effects of metal loading, physico-chemical characteristics of support, hydrogen pressure, particle size and solvent type on the catalytic activity and selectivity were also investigated.

Keywords: Hydrogenation, Heterogeneous Catalyst, nitroaromatics, chemoselectivity.

Introducción

En la actualidad, los procesos catalíticos como las reacciones de hidrogenación de compuestos nitroaromáticos a aminas aromáticas son de gran importancia dentro del campo de la química fina, ya que tienen amplia aplicación en la industria en la producción de tintas, textiles, agroquímicos, polímetros y productos farmacéuticos. Es bien conocido que estos compuestos se pueden obtener en pequeñas cantidades con mayor valor agregado respecto al uso de metodologías tradicionales (Saha & Ranu, 2008). En las nuevas tecnologías, la catálisis ha contribuido significativamente ya que reemplaza procesos basados en reactivos convencionales por nuevos procesos catalíticos que permiten una utilización eficiente de materiales puros, conlleva un ahorro energético y una producción mínima de aguas residuales y el uso de sustancias peligrosas y/o tóxicas (Chaudhari & Mills, 2000).

Se han propuesto distintas técnicas para sintetizar aminas aromáticas a partir de compuestos nitroaromáticos, entre las cuales están: la reducción en presencia de hierro y ácido (proceso tradicional), reducción electrolítica y la hidrogenación catalítica. Los procesos convencionales para la reducción de nitrocompuestos (proceso Béchamp) emplean cantidades estequiométricas de Hierro-ácido clorhídrico como agente reductor que produce cantidades casi equivalentes de lodos de sales inorgánicas indeseadas (Fe-FeO) como residuo, el cual no puede ser reciclado. El método de reducción electrolítico ha llamado la atención, ya que en este caso se eliminan los problemas de polución asociados con las rutas convencionales de reducción metal-ácido. Este método tiene como principal desventaja el gran consumo de energía eléctrica y por tanto no es económico (Figueras & Coq, 2001).

La reducción de moléculas orgánicas vía hidrogenación catalítica es un ejemplo ideal de cómo la catálisis ha revolucionado las prácticas de manufactura química. La hidrogenación de compuestos nitroaromáticos en fase líquida, con el uso de catalizadores metálicos soportados, ha surgido como una alternativa clara para el proceso Béchamp convencional con mejores resultados de selectividad y rendimiento, condiciones relativamente suaves de reacción y reducción de la contaminación al medio ambiente (Westerterp, Janssen & Oyevaar, 1988).

Los compuestos nitroaromáticos presentan básicamente una estructura aromática de tipo bencilo sustituida con grupos nitro en cualquier posición del anillo. La electronegatividad de los grupos nitro ejerce atracción sobre los electrones β del anillo aromático, confiriendo a este

Rev. Ciencia en Desarrollo, Vol 3 No. 1,
ISSN 0121-7488 - Diciembre de 2010, pp. 35-62

cierto carácter electrofílico (Caballero, 2005). El grupo nitro está formado por dos elementos diferentes, ambos muy electronegativos, y que compiten por los electrones disponibles. La electronegatividad del oxígeno es mayor que la del nitrógeno, originándose polarización del enlace N-O. La carga positiva sobre el átomo de nitrógeno, sumado a la electronegatividad del elemento, hace que el grupo nitro sea fácilmente reducible (Joseph & Roland, 2002).

El esquema de reacción que se acepta en la reducción de compuestos nitroaromáticos se basa en el modelo electroquímico presentado por Haber (1898). Durante la hidrogenación se proponen dos rutas diferentes de reacción. En una vía más directa, el grupo nitro se reduce a grupo nitroso y éste, posteriormente, a la correspondiente hidroxilamina, siguiendo dos rápidas etapas consecutivas. Finalmente, la hidroxilamina aromática se reduce a la anilina correspondiente, siendo generalmente esta etapa la más lenta de la secuencia (ruta directa en figura 1). La segunda ruta propuesta implica la condensación de una molécula del compuesto nitroso con una molécula de la hidroxilamina aromática para formar un compuesto azoxiaromático (y agua), el cual se hidrogena en una serie de etapas consecutivas que comprenden un grupo azo, hidrazo y finalmente la amina aromática (véase ruta de condensación en figura 1).

La condensación de productos azo y azoxy usualmente no ocurre, excepto cuando una base fuerte está presente, para la reducción de nitroarenos y algunas veces para reacciones muy lentas, especialmente a bajas temperaturas cuando son formadas altas cantidades de hidroxilamina (Hazenkamp, Kaufmann, Maeder, Studer & Zilian, 2000).

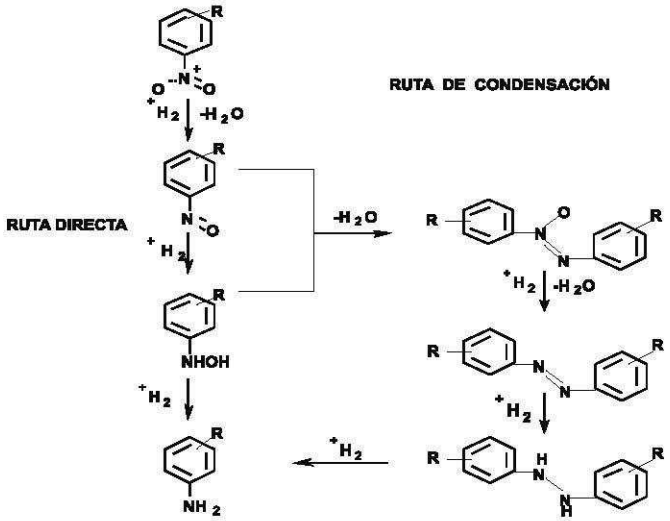


Figura 1. Posibles rutas de reacción durante la hidrogenación de compuestos nitroaromáticos propuesto por Haber (1898).

Rev. Ciencia en Desarrollo, Vol 3 No. 1, ISSN 0121-7488 - Diciembre de 2010, pp. 35-62

La reducción en cadena de nitrobenceno y análogos sustituidos propuesta por Haber (1898), hoy es generalmente admitida como una excelente base para describir cómo procede la hidrogenación catalítica, con la mayor advertencia que hay un equilibrio entre todas esas especies en solución y más o menos fuerte y/o reversiblemente adsorbidos sobre la superficie del catalizador sólido (tanto en la fase activa como en el soporte).

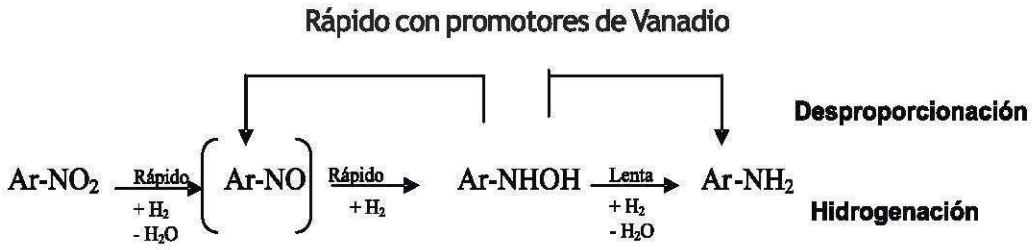
Durante la reacción de hidrogenación típica, únicamente el nitroareno de partida, la hidroxilamina y anilina son usualmente detectados en solución. Esto se confirmó recientemente por varios estudios cinéticos de hidrogenación de nitrobenceno, aplicando técnicas espectroscópicas in situ de IR y Raman usando sondas ópticas (Hazenkamp et al., 2000), reacciones calorimétricas combinadas con FTIR-medidas de reflactancia difusa atenuada (Visentin, Puxty, Kut, & Hungerbuehler, 2006), o mediciones clásicas con reacciones calorimétricas con retiro de la muestra y análisis fuera de línea (Gelder, Jackson, & Lok, 2005). En la mayoría de los casos, el intermediario nitroso se presentó en muy baja concentración. La concentración de hidroxilamina varía considerablemente dependiendo de varios factores como la estructura del sustrato, temperatura de reacción, presión de hidrógeno, solventes, catalizador y valores de pH (Gelder *et al.*, 2005). El perfil de reacción indica una rápida reacción del grupo nitro al intermediario nitroso, el cual se adsorbe fuertemente sobre la superficie del metal y es completamente reducido posteriormente a hidroxilamina, el cual es entonces reducido a anilina en la etapa determinante de la reacción (Gelder *et al.*, 2005).

De acuerdo con el mecanismo aceptado de hidrogenación de grupos nitros, se presenta un intermediario que corresponde a la hidroxilamina. La acumulación de hidroxilamina no es conveniente, ya que puede resultar una mezcla explosiva debido a su fácil descomposición exotérmica, aun en bajas concentraciones. Además, se pueden formar productos de condenación coloreados altamente tóxicos (Baumeister, Ulrich & Studer, 1998). La supresión de la acumulación de hidroxilaminas es por consiguiente un tópico de importancia industrial.

La acumulación de hidroxilaminas se favorece a bajas temperatura (como intermediarios frecuentemente inestables a alta temperatura), elevada presión de hidrógeno y cuando están presentes sustituyentes electrón-atrayentes. La acumulación de hidroxilaminas puede ser frecuentemente deducida de la forma de la curva del consumo de hidrógeno; si la velocidad de reacción es significativamente lenta después del consumo de dos tercios de la cantidad de hidrógeno teórico, hay usualmente una acumulación del intermediario (Baumeister *et al.*, 1998).

Rev. Ciencia en Desarrollo, Vol 3 No. 1,
ISSN 0121-7488 - Diciembre de 2010, pp. 35-62

Se ha descubierto que la adición de metales seleccionados, particularmente compuestos de hierro y vanadio, suprime la acumulación de hidroxilamina y la formación de productos laterales (Baumeister *et al.*, 1998). Dos publicaciones describen la adición de pequeñas cantidades de metal, especialmente compuestos de vanadio a catalizadores comerciales de Pt, Pd (Baumeister *et al.*, 1998) y catalizadores de Ni (Siegrist, Baumeister, Ulrich & Dekker, 1998), conduciendo a una reducción de acumulación de hidroxilamina, frecuentemente debajo del 1%. En adición, para catalizadores de Pd y Pt, la reacción de conjunto con el promotor de vanadio es usualmente rápida. Para los catalizadores de Ni, la selección del promotor es más difícil y, en algunos casos, se observa una velocidad de reacción lenta. Un mecanismo llamado ¨by-pass¨ catalítico se propuso para explicar los efectos observados, por medio del cual en los catalizadores con promotores de vanadio, la desproporcionación de la arilhidroxilamina produjo anilina y el intermediario nitroso se re-introduce al ciclo catalítico. Como consecuencia, la acumulación de hidroxilamina es evitada y la formación de anilina acelerada (véase figura 2).



Degussa AG posee una licencia exclusiva de Solvias AG para catalizadores en polvo de metales preciosos dopados, haciendo así nuevos sistemas comercialmente disponibles (e.g. Degussa grades CF 1082 B/W 1% Pt + 3% V ó CF 1082 R/W 3% Pt + 2% V). Singenta en la actualidad utiliza los sistemas Pt-PbO ó Pt-H_3PO_2, a los que añaden sales de vanadio o hierro al medio de reacción en cantidades de hasta un 20 %, acelerando la desproporcionación de hidroxilaminas y evitando así su acumulación durante el proceso de hidrogenación (Makaryan & Savchenko, 1993). (Véase figura 3).

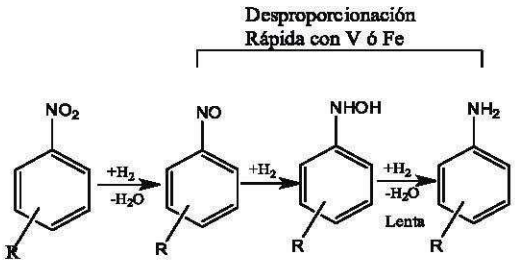


Figura 3. Acción de promotores de V o Fe (sales solubles) para evitar la acumulación de fenilhidroxilaminas durante la reducción de compuestos nitroaromáticos.

En un estudio reciente evaluaron dos catalizadores comerciales 1.5 % Au/TiO_2 y 4.5 % Au/Fe_2O_3 (catalizadores de referencia de la World Gold Council), que contienen nanopartículas de oro con un diámetro promedio de 3.8 y 3.5 nm respectivamente, para la hidrogenación directa de nitrobenceno con H_2 (Corma, Concepción, Serna, & Angew, 2007). Estos dos catalizadores fueron capaces de producir anilina en rendimientos cuantitativos a temperaturas y presiones de hidrógeno relativamente moderadas (véase tabla 1,) siendo despreciable la presencia de otros productos de reducción (fenilhidroxilamina, nitrosobenceno, azobenceno, azoxibenceno o hidrazobenceno). En el caso de los óxidos metálicos (TiO_2 y Fe_2O_3) utilizados como soporte, no resultaron activos por sí mismos para reducir el nitroaromático.

Por otra parte, pese a que se ha demostrado que las nanopartículas de oro pueden llevar a cabo el proceso de reducción activando directamente H_2, los catalizadores Au/TiO_2 y Au/Fe_2O_3 ofrecen una actividad muy inferior a la de sistemas convencionales Pt/C o Pd/C. No obstante, se sabe que el alto poder hidrogenante de estos metales conduce a procesos no quimioselectivos cuando el nitroaromático presenta sustituciones fácilmente reducibles, siendo la única alternativa satisfactoria en este caso, el uso de catalizadores Pt parcialmente dopados con Pb ó H_3PO_2, cuya actividad es muy inferior a la del sistema sin dopar (Makaryan & Savchenko, 1993). Estos catalizadores producen una indeseable acumulación de intermedios de reacción (fenilhidroxilamina y derivados), y hacen necesaria la adición de co-catalizadores formados por sales solubles de metales como vanadio o hierro. Los catalizadores basados en oro, por el contrario, han mostrado que pese a ofrecer niveles de actividad claramente más bajos que Pd o Pt, producen anilina como producto primario de reacción, al menos desde un punto de vista macrocinético. Por

Rev. Ciencia en Desarrollo, Vol 3 No. 1,
ISSN 0121-7488 - Diciembre de 2010, pp. 35-62

tanto, los catalizadores Au/TiO_2 y Au/Fe_2O_3 presentan propiedades potencialmente muy interesantes en la hidrogenación de compuestos nitroaromáticos, siendo posible activar el grupo NO_2, sin dar lugar a la formación de otro intermedio de reacción cuando se utiliza H_2 como agente reductor (Corma *et al.*, 2007).

Tabla 1. Resultados de reacción en la hidrogenación de nitrobenceno utilizando diferentes sistemas catalíticos. Condiciones de reacción: T = 120 °C, PH_2 = 8 bar. Mezcla reactiva: 90.5 % Tolueno, 8.5 % nitrobenceno, 1 % o-xileno (porcentajes molares), (Corma *et al.*, 2007).

Catalizador	% metal (Mol)[a]	Tiempo (h)	Conversión (%)	Selectividad (%)
Au/TiO_2	0.25	1.5	99.5	99.7
Au/Fe_2O_3	0.40	4.0	98.4	99.5
TiO_2	b	6.0	< 1.0	-
Fe_2O_3	B	6.0	<0.5	-
Pt/C	0.15	<	100	99.6
Pd/C	0.13	<	100	99.8

a Mol metal/mol nitrobenceno X100
b Igual cantidad de soporte que en los experimentos con Au/TiO_2 y Au/Fe_2O_3 respectivamente.

Con base en el modelo Estándar, Corma *et al.*, (2007) emplearon FT-IR in situ para mostrar que para un catalizador de Au/TiO_2, el nitrobenceno se adsorbe a la vez sobre el metal y el soporte. Luego durante la hidrogenación, la concentración de los intermediarios, nitroso e hidroxilamina, además de la anilina adsorbida sobre la superficie de Au, aumenta de acuerdo con la hidrogenación paso a paso. Situación contraria mostró el grupo de Jackson (Jackson *et al.*, 2005), al indicar que perfiles de reacción son diferentes cuando el nitrobenceno se usa como material de partida, que las especies nitroso no son un intermediario obligatorio y que allí podría ser una ruta directa del grupo nitro a hidroxilamina. Sin embargo, es escasa y circunstancial, y la propuesta no explicó cómo sucedía la adición de cuatro átomos de hidrógeno para el grupo nitro y la pérdida de H_2O podía proceder en un solo paso. Para la reducción del intermediario hidroxilamina a anilina, Makaryan *et al*, (1993) postulan por qué no podría ser una reacción de hidrogenólisis, pero sí una desproporción a anilina y especies nitroso. El hecho que la adición de vanadato y otras sales metálicas pueden reducir drásticamente la acumulación de hidroxilaminas da algún soporte para esta propuesta (Baumeister *et al.*, 1997). Sin embargo, estudios mecanísticos detallados son deficientes.

La presente revisión involucra algunos de los avances y aspectos más representativos en el área de las reacciones de hidrogenación quimio y regioselectivas de compuestos nitroaromáticos, así como la descripción de sistemas catalíticos y la influencia de variables físicas y químicas que inciden en dichas reacciones.

1. Hidrogenación quimioselectiva de nitroarenos

La catálisis es una disciplina clave de sostenibilidad ya que permite afrontar transformaciones químicas a temperaturas más bajas, evitando o minimizando a su vez la formación de subproductos. Su impacto no sólo conlleva ahorro energético, sino que ofrece la posibilidad de plantear alternativas más limpias basadas en el desarrollo de catalizadores más activos, especialmente más selectivos. La selectividad resulta crucial cuando las moléculas a reaccionar presentan más de un grupo funcional susceptible de ser modificado y únicamente uno de ellos debe ser transformado. Por tanto, un catalizador selectivo tiene que "reconocer" e interactuar preferentemente con el grupo químico deseado, evitando la transformación de los otros (Bond, 1991). En el caso de la hidrogenación de nitroaromáticos, por ejemplo, mientras que la hidrogenación de nitrobenceno a anilina ha podido llevarse a cabo con éxito con el uso de una amplia gama de catalizadores y condiciones de reacción (Gallezot, 1998; Claus, 2005), la hidrogenación selectiva del grupo nitro en presencia de otros grupos funcionales reducibles continúa siendo un reto científico y tecnológico.

Para ilustrar el problema de quimioselectividad, se describe una de las situaciones más desafiantes de este tipo. A mediados de 1990, la hidrogenación quimioselectiva de alyl nitrobenzoato clorinado se llevó a cabo para obtener la correspondiente anilina, un intermediario para ser empleado como nuevo herbicida de Ciba-Geigy (Braden, Knupfer, & Hartung, 1977). En este caso la mayor dificultad fue la preservación de los enlaces C=C monosustituidos, desde entonces la hidrogenación selectiva de nitroarenos clorinados ha sido conocida. De hecho, la búsqueda en la literatura establece que, para la reducción de grupos nitro en presencia de enlaces olefínicos, principalmente se usan agentes reductores estequiométricos, como hierro (Fe), estaño (Sn), o zinc (Zn). Respecto de los estudios de hidrogenaciones catalíticas, se encuentran dos publicaciones relevantes: Braden et al. (1977), reportan catalizadores de sulfuro de rutenio para la reducción de grupos nitro en presencia de enlaces C=C, y Onopchenko *et al.*, (1979), describen catalizadores de Ru/C para la hidrogenación de nitrofenil acetileno. Un resumen de la literatura más antigua presenta estudios de Nishimura (2001), en los cuales ensayaron catalizadores, selectivos hacia la hidrogenación del grupo

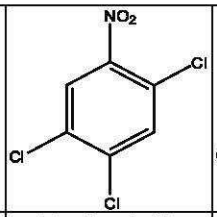
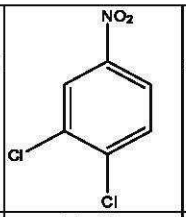
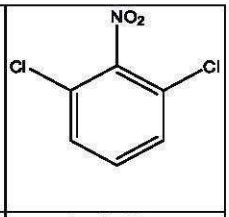
Rev. Ciencia en Desarrollo, Vol 3 No. 1,
ISSN 0121-7488 - Diciembre de 2010, pp. 35-62

alílico, pero la producción fue muy baja y se obtuvo una cantidad considerable de intermediarios y subproductos. Varios esfuerzos se han hecho para resolver el problema, se han estudiado y desarrollado dos sistemas de catalizadores de Pt soportados, factibles económica y ecológicamente, que aunque no resolvieron el problema del intermediario herbicida mostraron considerable alcance para tolerar grupos enlaces C=C, C≡ C, C-X, C=N, y C-N (Ulrich, Siegrist, Steiner, & Studer, 2001). Los siguientes son algunos de los resultados descritos en varios sistemas de catalizadores heterogéneos para diferentes tipos de sustratos de la familia de nitroaromáticos sustituidos:

Nitroarenos que contienen halógenos

Se ha avanzado con éxito presentando un alto nivel de selectividad y conversión en el estudio de la reacción de hidrogenación de monocloronitrobencenos (Auer, Freund, Gross, Hartung & Panster, 1998) y actualmente se utilizan catalizadores comerciales. La presencia de dos o tres sustituyentes de cloro ocasiona mayor nivel de complejidad, y hoy en día se investiga intensamente, con el uso de catalizadores de Ir/C promovidos FeCu. Varios sistemas catalíticos alcanzan elevadas selectividades (véase tabla 2), incluyendo Níquel Raney* ó Pt/C (Xu, Hu, Li, Luo, & Xu, 2005), Ag/SiO_2 (Chen, Wang, Liu, Qiu, & Bao, 2005) y Pd/C o Pt/C en presencia de $ZnBr_2$ (Wu, Huang, Richards, Poirier, Wen,& Draper, 2003).

Tabla 2. Resultados para la hidrogenación de nitrobencenos clorinados. C=Conversión, S= Selectividad, Y = Rendimiento. (Xu et al. 2005), (Chen *et al.* 2005), (Wu *et al.*, 2003).

Molécula			
Catalizador	FeCu-Ir/C	Pt/C	Ag/SiO_2
Conversión	-	100%	100%
Selectividad	-	99.7%,	100%
Rendimiento	99.3%	-	-

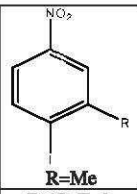
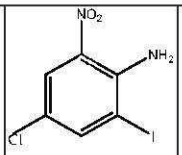
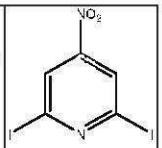
El Níquel Raney es un catalizador sólido compuesto por granos muy finos de una aleación de níquel-aluminio.

Rev. Ciencia en Desarrollo, Vol 3 No. 1, ISSN 0121-7488 - Diciembre de 2010, pp. 35-62

En la hidrogenación de halonitroaromáticos hacia la correspondiente amina, frecuentemente ocurre hidrodehalogenación, que es una reacción lateral indeseada. La facilidad con que ocurre la hidrodehalogenación depende de la posición del halógeno en el anillo aromático, y generalmente se incrementa en el orden F < Cl < Br < I y meta < para < orto (Akao, Sato, Nonoyama, Mase & Yasuda, 2006).

La hidrogenación quimioselectiva de nitroarenos con sustituyentes de Br y I no se ha investigado sistemáticamente, y es mucho más demandada que para cloronitroarenos. Los catalizadores comercialmente disponibles se caracterizan por dar excelentes resultados para sustratos bastantes específicos (véase tabla 3). Los catalizadores de Pt sobre nanofibras de TiO_2 modificados con halogenuros de zinc alcanzan elevadas selectividades para derivados selectivos de bromo y iodonitrobenceno (Corma *et al.*, 2008).

Tabla 3. Resultados de selectividad de derivados de bromo y/o iodonitrobenceno (Corma *et al.*, 2008).

Molécula	 R=Me		
Catalizador	Pt/C-ZnI_2	Pb-Pt/$CaCO_3$-$FeCl_2$	Pt/C-H_3PO_2-V
Conversión	-	-	-
Selectividad	99%	-	-
Rendimiento	97%	90%	95%

Nitroarenos que contienen enlaces C=O y C≡N

La hidrogenación de nitroarenos que contienen grupos carbonilos se ha investigado bastante, empleando compuestos modelos (véase tabla 4). En nitroacetofenona, se ha obtenido elevada selectividad usando varios sistemas catalíticos. Los mejores resultados fueron obtenidos con catalizadores de Pt (Corma *et al.*, 2008), Au (Akao *et al.*, 2006) y Pd, cada uno modificado con Ph_2S (Mori *et al.*, 2008).

Para nitrobenzaldehídos, los catalizadores de Ni (Baumeister *et al.*, 1998) y catalizadores de Au son eficientes (Corma *et al.*, 2008).

Rev. Ciencia en Desarrollo, Vol 3 No. 1,
ISSN 0121-7488 - Diciembre de 2010, pp. 35-62

Tabla 4. Resultados de selectividad para la hidrogenación de nitroarenos con grupos carbonilos (Corma et al. 2008).

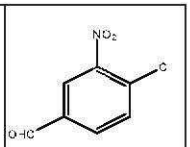
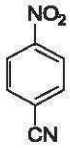
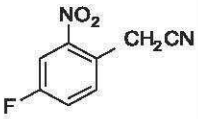
Molécula		
Catalizador	1.5% Au/TiO_2	Ni/MCM 41
Conversión	99%	-
Selectividad	96.8%	-
Rendimiento	-	91%

Tabla 5. Resultados de selectividad para la hidrogenación de nitroarenos con enlaces triples C≡N (Baumesiter *et al.*, 1998).

Molécula			
Catalizador	4.3% Au/Fe_2O_3	Pb-Pt/$CaCO_3$-$FeCl_2$	Pb-Pt/$CaCO_3$-$FeCl_2$
Conversión	99,4%	-	-
Selectividad	97,1%	-	-
Rendimiento	-	88%	75%

La hidrogenación de cianonitroarenos (véase tabla 5) es una transformación importante en química sintética. Existen pocos estudios sistemáticos, pero los sistemas de Pt modificado y Au/Fe_2O_3 son los catalizadores preferidos (Baumesiter *et al.*, 1998). Un resultado interesante se reportó para la hidrogenación de intermediario nitroareno complejo con una especie cianovinil con un catalizador de Rh/Al_2O_3 logrando excelentes resultados (Watson *et al.*, 2000). La producción optimizada y las selectividades para una variedad de sustratos del "mundo real" en presencia de otros grupos funcionales pueden ser muy altas, pero hay que subrayar que este no siempre es el caso (Baumeister *et al.*, 1998).

Nitroarenos que contienen enlaces C=C y C≡C

Los enlaces C=C y C≡ C son las funciones más susceptibles de ser reducidas con el uso de catalizadores metálicos. Es posible reducir un enlace C=C y C≡ C preferencialmente que un grupo nitro, empleando catalizadores de Pd/C, incluso a muy baja carga del metal (Steiner, 1999).

Rev. Ciencia en Desarrollo, Vol 3 No. 1, ISSN 0121-7488 - Diciembre de 2010, pp. 35-62

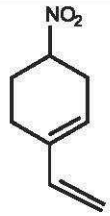
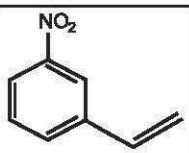
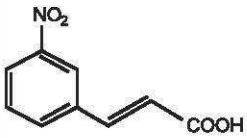
La reducción de un grupo nitro en presencia de estos enlaces es probablemente el mayor desafío. Varios sistemas catalíticos están disponibles para la hidrogenación selectiva de nitroarenos que contiene C=C (véase tabla 6). Estudios han mostrado que catalizadores de Pt son muy versátiles, presentando buenos resultados, no solo para compuestos modelos sino también para nitroarenos más complejos (β-dinitroestireno). Además, los catalizadores de Ni, Pt y Ru con baja carga de metal soportados en TiO2 presentan selectividades de 90-96% (a 93-95% de conversión) (Corma *et al.*, 2006).

En la actualidad, el desarrollo de catalizadores de Au (Wang *et al.*, 2007) es, sin duda, un excelente ejemplo que explica el mecanismo preferencial de la reducción del grupo nitro comparado con la reducción de especies C=C. En este caso, la hidrogenación de 3-nitroestireno con el empleo de sistemas Au/TiO_2 y Au/Fe_2O_3, alcanza conversiones superiores al 98% con selectividades hacia 3-vinilanilina superiores al 96%, siendo el producto residual 3-etilanilina. Por otro lado, en la hidrogenación de nitroestireno con catalizadores de oro, se detectó además de aminoestireno, únicamente la presencia de la formación de trazas de los intermediarios de reducción (azoxiestireno). Por tanto, si la correspondiente hidroxilamina aromática se hubiese formado sobre los catalizadores de oro, ésta reacciona rápidamente para dar la correspondiente anilina sustituida, evitando la acumulación de estos intermediarios de reacción (Corma *et al.*, 2006).

El mecanismo clásico de adsorción-reacción-desorción sugiere que la velocidad para alguna reacción catalítica podría básicamente depender de dos factores: la fuerza de adsorción y la velocidad de la etapa más lenta del ciclo catalítico. Por esta razón, la selectividad del catalizador está influenciada por el tamaño relativo de cada uno y/o por ambos factores, por ejemplo por competencia de los dos grupos funcionales. De esta manera, el grupo nitro es probablemente adsorbido más fuertemente sobre la superficie del metal que sobre otros grupos funcionales; la superficie podría ser cubierta por los grupos nitros adsorbidos, obstaculizando así el acceso para otras funciones (Wang *et al.*, 2007). Sin embargo, esto no explica realmente por qué algunos de los catalizadores anteriormente mencionados son intrínsecamente más selectivos que otros. Incluso aunque no hay resultados experimentales disponibles, se asume generalmente que el grupo nitro se adsorbe paralelamente a la superficie del metal para ser hidrogenado. En partículas metálicas grandes (y superficies planas) la adsorción podría automáticamente conducir a una interacción con otros sustituyentes del nitroareno (véase figura 3). El caso podría ser diferente si partículas metálicas muy pequeñas están presentes o si la superficie metálica es modificada, por ejemplo, por una interacción fuerte metal-soporte (SMSI) (Corma *et al.*, 2006).

Rev. Ciencia en Desarrollo, Vol 3 No. 1,
ISSN 0121-7488 - Diciembre de 2010, pp. 35-62

Tabla 6. Resultados de selectividad para la hidrogenación de nitroarenos con enlaces C=C.

Molécula			
Catalizador	1% Ru/TiO_2	1.5%Au/TiO_2	$Pt/C-H_3PO_2-V$
Conversión	96%	98,5%	-
Selectividad	96,3%	95.9%	-
Rendimiento	_	-	95%

Esta hipótesis fue propuesta primero por Coq *et al.* (1993), para explicar el efecto positivo del uso de titania como soporte para catalizadores de platino en la hidrogenación de cloronitrobenceno y después también por Corma *et al.*, (2006) para la hidrogenación de nitroestireno con catalizador de Au/TiO_2 (véase figura 4). En el caso del catalizador Au/TiO_2, cuando una molécula de nitroestireno se aproxima a una superficie de TiO_2, la interacción C=C con átomos de Ti del soporte sólo ocurre si la molécula se encuentra paralela a la superficie del óxido. Sin embargo, la repulsión entre el anillo aromático y los átomos de oxígeno es alta, y todos los intentos de localizar un mínimo energético correspondiente a la adsorción sobre TiO_2 a través del enlace olefínico conducen hacia una estructura en la cual la interacción ocurre por medio del grupo nitro. Concretamente, dicha interacción se produce entre los átomos de oxígeno del grupo nitro y los átomos de Ti de la superficie del soporte. El efecto cooperativo entre el oro y el soporte es el principal factor de la alta quimioselectividad del catalizador Au/TiO_2, que da lugar a una activación preferente del grupo nitro frente a otros grupos funcionales reducibles, evitando la acumulación de intermedios indeseables de reacción (derivados de arilhidroxilaminas) (Corma *et al.* 2006). Adicionalmente, Corma *et al.*, (2009) pudieron diferenciar entre los grupos nitro (relativamente débil) enlazados a la interfase metal-soporte (véase figura 5). Además, los cálculos de densidad teórica funcional (DFT, por sus siglas en Inglés), confirmaron que una interacción del grupo NO_2 en la interfase entre la partícula de oro y el soporte TiO_2 podrían explicar la hidrogenación acelerada del grupo nitro, como lo propusieron Coq *et al.*, (1993). Gelder et al., (2005) mostraron que las reacciones con deuterio son lentas. Por tanto, puede decirse que la activación del hidrógeno es la etapa limitante, la cual, a su vez, podría significar que las interacciones fuertes metal-soporte favorecen el

rompimiento heterolítico de la molécula de hidrógeno, y así, como consecuencia, conducir a una superficie con hidruro metálico. No obstante, recientemente Corma *et al.*, (2009) hicieron cálculos DFT para la activación de H_2 en Au/TiO_2, y no encontraron ningún soporte para esta hipótesis.

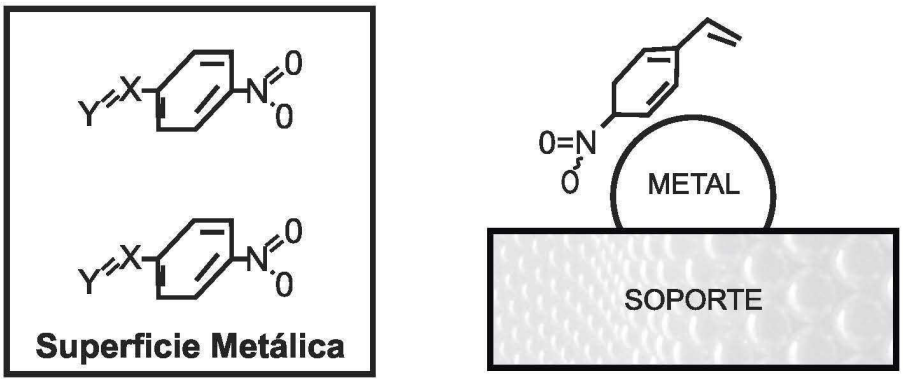


Figura 4. Representación esquemática de nitroarenos adsorbidos: a, Sobre una superficie plana de metal; b, Sobre pequeñas partículas metálicas.

En el caso de la reducción del grupo nitro en presencia de enlaces C≡C, el sistema catalítico $Pt/C\text{-}H_3PO_2\text{-}V$ es el más usado, especialmente en varios ejemplos publicados por laboratorio de hidrogenación de Solvias (1999). Actualmente es uno de los pocos sistemas catalíticos que presentan elevada selectividad hacia el grupo nitro en presencia de los enlaces C≡C (ejemplos seleccionados están representados en la tabla 7). Los catalizadores de Ru alcanzan selectividades del 100% hacia la amina, y por tanto la reacción tiene que ser detenida a una conversión del 80%, a menos que el grupo lleve un sustituyente acetilénico voluminoso (Ulrich *et al.*, 2001).

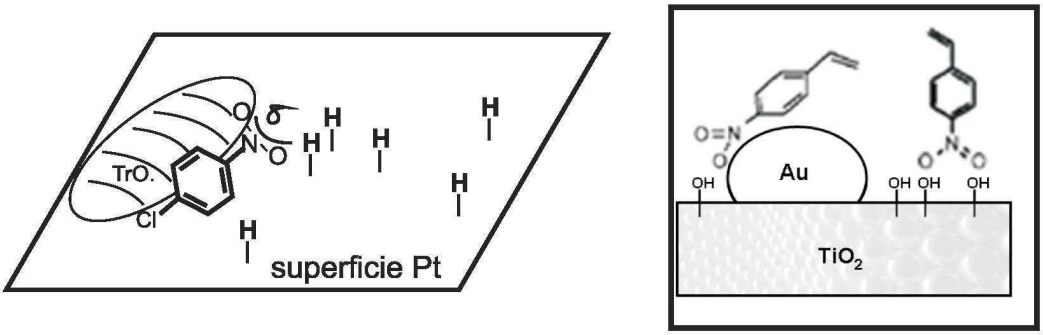
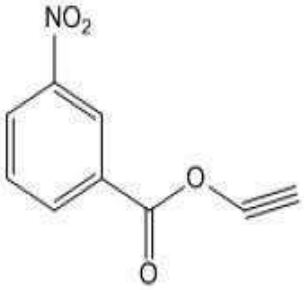
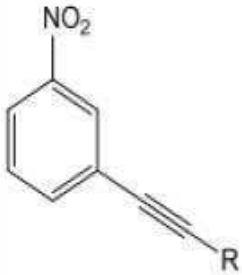


Tabla 7. Resultados de selectividad para la hidrogenación de nitroarenos que contienen enlaces C≡C (Ulrich *et al.* 2001).

Rev. Ciencia en Desarrollo, Vol 3 No. 1,
ISSN 0121-7488 - Diciembre de 2010, pp. 35-62

Molécula		
Catalizador	Pt/GH_3PO_2-V	Ru/Al_2O_3
Conversión	-	100%
Selectividad	99%	100%
Rendimiento	-	-

2. Hidrogenación de dinitroarenos

La hidrogenación regioselectiva de un grupo nitro específico en un polinitroareno sigue siendo un problema importante y, en muchos de los casos, la reducción con sulfito es el método de elección. Empero, muy buenos resultados se han reportado recientemente en la obtención de nitroanilinas mediante hidrogenación parcial de dinitroarenos usando catalizadores de Ru/C (Ulrich *et al.*, 2001). De igual forma, pocos sistemas catalíticos no convencionales como el uso de Se (con CO/H_2O como reductor) (Lauwiner *et al.*, 1998), efectúan reacciones de hidrogenación con Fe(H)OH (hidrazina) o Ni/MCM-41 (iPrOH/KOH) con resultados alentadores (Mohapatra *et al.*, 2002).

Para el nitrobenceno y sus derivados nitroaromáticos p-sustituidos se encontró que se reducen a altas velocidades, seguidos de los m-sustituidos y luego los o-sustituidos. La velocidad de reducción parece ser principalmente controlada por el factor estérico. El sustrato más pequeño fue estéricamente impedido, para ser reducido a velocidades más rápidas. En el caso de p-$NH_2C_6H_4NO_2$ y $OHC_6H_4NO_2$, la presencia de un sólo par de electrones del grupo $-NH_2$ y -OH en la resonancia del anillo fenil hace al grupo $-NO_2$ rico en electrones. Esto probablemente favorece la fuerte coordinación de $-NO_2$ al metal y así incrementa la estabilidad del correspondiente complejo nitroaromático-metal, resultado opuesto a la reducción del nitroaromático coordinado y de ahí que la velocidad de reducción llegue a ser baja (Mohapatra *et al.*, 2002).

Rev. Ciencia en Desarrollo, Vol 3 No. 1, ISSN 0121-7488 - Diciembre de 2010, pp. 35-62

La obtención de aminas aromáticas por hidrogenación catalítica de compuestos nitroaromáticos es una importante aplicación de la química fina. Habitualmente no es sencillo obtenerlas, especialmente cuando provienen de compuestos que contienen más de un grupo nitro. En compuestos nitroaromáticos que contienen dos o más grupos nitro, la velocidad de reducción del primer grupo nitro es generalmente mucho más rápida que la velocidad de reducción de los grupos remanentes; en la mayoría de los casos, la velocidad de la reducción subsiguiente es más lenta y el proceso se detiene levemente después de que el primer grupo nitro se ha reducido (Boronat *et al.*, 2009) (véase figura 6).

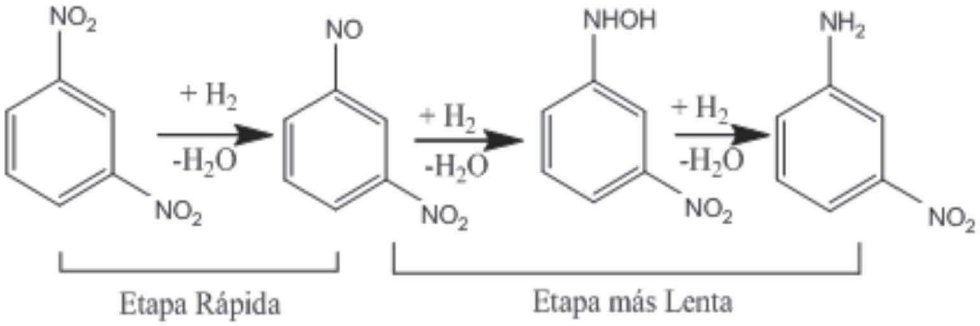
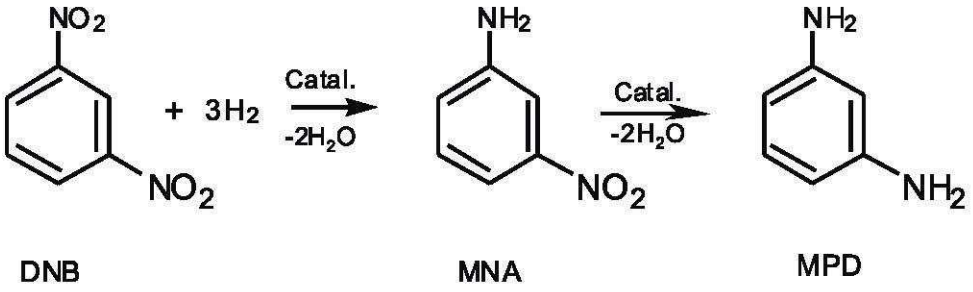


Figura 6. Esquema de reacción propuesto para la hidrogenación de compuestos nitro aromáticos sobre Au/TiO_2.

Un ejemplo de este tipo de moléculas es m-dinitrobenceno. El 1,3-dinitrobenceno muestra una estructura aromática tipo benzilo sustituida con dos grupos nitro en posición meta. En este caso, para la hidrogenación de m-dinitrobenceno (m-DNB), la reducción del intermediario m-nitroanilina (m-NA) a m-feniléndiamina (m-PDA) es difícil, debido a la presencia del grupo nitro en posición meta, el cual desactiva el anillo; esto se debe a que la conversión de los grupos nitro en grupos amino, donadores de electrones, hace que disminuya la deficiencia electrónica del anillo, dificultando con ello la reducción del otro grupo nitro (Yingxin, Jixiang, & Jiyan, 2007). Por esta razón, es deseable el desarrollo de catalizadores que puedan lograr hidrogenar la totalidad de los grupos nitro y así suministren una alta selectividad hacia la formación de m-feniléndiamina (véase figura 7).

Rev. Ciencia en Desarrollo, Vol 3 No. 1,
ISSN 0121-7488 - Diciembre de 2010, pp. 35-62

Figura 7. Ruta de hidrogenación de m-dinitrobenceno.



m-feniléndiamina es una amina aromática extensamente usada en la manufactura de tintas azo; marrón de fenileno, metil naranja, entre otras sustancias. Además, es un importante material de partida para textiles como fibras de aramida, las cuales encuentran aplicación en los interiores de aeronaves donde es necesaria una fuerza tensil alta. Mientras tanto, los derivados diisocianato de m-MPD se usan como polímeros en la preparación de poliuretanos (Belousov, Palchevskaya, & Bogutskaya, 1988).

Una reacción muy importante que requiere especial atención es la hidrogenación catalítica de m-dinitrobenceno. En la siguiente sección se presenta una revisión recogida de la literatura sobre las rutas de hidrogenación, síntesis de catalizadores y parámetros que inciden en este tipo de reducción.

Efecto del metal

La hidrogenación catalítica de m-dinitrobenceno a m-feniléndiamina se ha reportado con el uso Ni Raney, y catalizadores monometálicos soportados de metales nobles como Pd, Pt y Ru. El Ni Raney usado para la hidrogenación de m-dinintrobenceno presentó baja conversión y selectividad hacia m-fenilendiamina. Los catalizadores de metales nobles como Pd y Pt incrementan la conversión de m-dinitrobenceno. No obstante, la selectividad hacia la amina aromática no supera el 40%. El intermediario obtenido con un alto rendimiento, fue el compuesto m-nitróanilina (Boronat *et al.*, 2009).

Se conoce que el uso de catalizadores bimetálicos provee una alta selectividad y actividad en muchas reacciones de hidrogenación reportadas en la literatura (Belousov *et al.*, 1988). Telkar y colaboradores propusieron el desarrollo de catalizadores metálicos con alta actividad y selectividad,

para ser evaluados en la hidrogenación de m-DNB (Telkar, Nadgeri, Rode & Chaudhari, 2005). Varias muestras fueron preparadas por incorporación de Pt en el rango de concentraciones de 0,25-1% sobre un catalizador de Ni/C al 10%. Se encontró que la incorporación de Pt al 0.25% (w/w), aumentó la actividad (TOF,h^{-1} Turn over frecuency) en más de 10 veces con respecto al catalizador de Ni. Resulta interesante notar que los catalizadores bimetálicos son selectivos hacia MPD, a diferencia de los catalizadores monometálicos de Ni. La actividad del catalizador expresada como TOF (h^{-1}) fue completa para la conversión de DNB y de ahí, el elevado TOF. Para el caso de los catalizadores bimetálicos, un alto TOF sugiere un menor tiempo de residencia del sustrato sobre la superficie del catalizador, lo cual puede conducir a una elevada selectividad hacia MPD por medio de una reacción consecutiva. También se observó una mejora en los sistemas Pt/C (0,25-1% w/w), los cuales mostraron elevados TOF pero baja selectividad hacia MPD (75-78%) comparados con los catalizadores bimetálicos. La adición de platino facilita la estabilización del níquel en estado reducido (Ni°). El aumento en la reducibilidad del Ni por adición de metales nobles ha sido ampliamente reportado en la literatura (Telkar *et al.*, 2005).

Zhao *et al.*, (2007) hidrogenaron DNB para producir m-nitroanilina con catalizadores de PVV-Ru/Al_2O_3 obteniendo buenos resultados; sin embargo, para tratar de mejorar este sistema, le adicionaron cationes metálicos y observaron que agregando Fe^{3+} aumentó la actividad pero la selectividad no cambió. Con Co^{2+}, Ni^{2+} y Li^{1+} la conversión llegó al 100%, mientras que la selectividad hacia m-nitroanilina disminuyó, por lo que se produjo MPD (6,9%, 8,4%, 16,2% respectivamente).

Efecto del soporte

Los soportes, además de estabilizar pequeñas agrupaciones de metal (clusters), pueden participar activamente en el proceso catalítico, modificando las propiedades electrónicas de los átomos metálicos con los que se pone en contacto, creando centros activos adicionales en las interfases metal/soporte, o bien por medio de mecanismos cooperativos (Yingxin *et al.*, 2007). Existen además distintas interacciones metal-soporte, tanto físicas como químicas, que contribuyen a aumentar la actividad. Estos efectos son (Bond, 1987):

- Efectos electrónicos. Se puede producir una transferencia electrónica que dé lugar a la formación de enlaces químicos.
- Formación de especies parcialmente reducidas del soporte en la superficie de metal.
- Formación de nuevas fases en la superficie.

Rev. Ciencia en Desarrollo, Vol 3 No. 1,
ISSN 0121-7488 - Diciembre de 2010, pp. 35-62

Este tipo de interacciones pueden afectar la capacidad de adsorción y la efectividad de los catalizadores, pero también mejorar sus cualidades al restringir la movilidad e impedir la sinterización de las partículas (Rojas, Borda, Murcia, Reyes & Rojas, 2009).

Varios catalizadores de Ni soportado en SiO_2, MgO, TiO_2, y diatomita Al_2O_3 se han empleado en la hidrogenación de m-dinitrobenceno. Como productos intermediarios m-nitroanilina, m-nitrobencenohidroxilamina y como producto final m-feniléndiamina, donde se observó que tanto la actividad y selectividad se afectan por el tipo de soporte. Los catalizadores de níquel soportados en Al_2O_3 y MgO, presentaron fuerte interacción metal-soporte, y baja actividad en la hidrogenación. Comparativamente, Ni/TiO_2 y Ni/diatomita, presentaron una débil interacción del soporte con las especies activas, y mostraron altas actividades, con conversiones de m-dinitrobenceno (82,6% y 50,3%, respectivamente), mientras que la producción de m-feniléndiamina alcanzó únicamente niveles de 21,8% y 7,0% respectivamente, después de 6 h de reacción. Las especies TiOx generadas por la reducción parcial del TiO_2 pudieron bloquear la superficie activa del níquel, la cual fue responsable de la baja selectividad de Ni/TiO_2. Sin duda alguna, la más alta actividad y selectividad hacia m-feniléndiamina la presentó el catalizador de Ni soportado en SiO_2. Después de 6 h de reacción, la conversión de m-dinitrobenceno y la producción de m-feniléndiamina, fueron 97,3% y 95,1%, respectivamente. Este resultado se atribuyó a la elevada área superficial de la sílice que permitió una adecuada dispersión de la fase activa, y a la fuerza de adsorción moderada de hidrógeno (Palchevskaya, Bogulskaya & Belousov, 1996).

Efecto del método de preparación

La elección de un procedimiento de síntesis adecuado para generar pequeñas nanopartículas depositadas sobre un soporte, representa un punto clave en la obtención de materiales altamente activos (Patente, 1985). Algunos catalizadores fueron preparados por métodos diferentes: impregnación y precipitación, los cuales fueron evaluados en la reacción de hidrogenación de m-dinitrobenceno. Se encontró que la actividad del catalizador de níquel preparado por el método de impregnación fue más alto (TOF, 11.23 h-1) (30nm) que el que fue preparado por el método de precipitación (TOF, 9.56 h-1) (38nm). La selectividad hacia m-feniléndiamina para ambos catalizadores fue similar (44% con el método de precipitación y 46% para el método de impregnación) con m-nitroanilina como único producto intermediario. La diferencia en la actividad del catalizador pudo deberse a los cambios en el tamaño de cristal de Ni originado por la variación del método (Perez *et al.*,1997).

Rev. Ciencia en Desarrollo, Vol 3 No. 1, ISSN 0121-7488 - Diciembre de 2010, pp. 35-62

Liu *et al.*, (2007) prepararon catalizadores de Ni-La_2O_3/SiO_2 por impregnación y sol gel tradicionales y por sol gel por secado supercrítico. Encontraron que los catalizadores preparados por sol gel presentan mayor área superficial que los preparados por impregnación, especialmente los que fueron preparados por secado supercrítico. Este fenómeno fue explicado debido a que el secado del gel fue controlado por dos fenómenos: permeabilidad y capilaridad. Cuando se removió el solvente del gel fue llevado en aire, la alta textura porosa del gel pudo colapsar debido al estrés de capilaridad en la interfase vapor-líquido, conservando la alta estructura porosa después del secado del gel. Los tamaños de partícula para los sistemas preparados por sol-gel e impregnación tradicional fueron de 8,2 y 16,4, respectivamente, y el de sol-gel por secado supercrítico fue de 14,7. Esto sugiere que las especies de níquel en el de sol gel tradicional es más homogéneamente dispersado que en los otros sistemas. Los resultados mostraron que los catalizadores preparados por sol gel presentan más alta actividad y selectividad hacia m-fenelendiamina que aquel preparado por impregnación. Los cristales de níquel pequeños, la elevada área específica del níquel inciden en estos resultados (Liu *et al.*, 2007).

Efecto del tamaño de partícula

Los resultados relativos al efecto en el contenido de Ni sobre la actividad y selectividad en la hidrogenación de m-dinitrobenceno, muestran que con el aumento en el contenido de Ni del 5 a 10%, la actividad de hidrogenación se acrecienta más del doble, obviamente debido a la alta concentración del metal activo. La selectividad hacia m-feniléndiemina también se intensifica por más de tres veces, por un incremento en el contenido de Ni del 5 a 10%. Sin embargo, un aumento en la concentración del metal superior al 10% causa una disminución en el TOF por cerca del 25%, con un incremento marginal en la selectividad hacia la amina aromática (alrededor del 50%). A altas concentraciones del metal (>10%), existe una tendencia de aglomeración de las partículas del metal que produce baja dispersión y de ahí la reducción en la actividad. Esto se puso en evidencia por la disminución en el área superficial de 457 a 383 m^2/g para catalizadores de Ni/C de 10 al 20%, respectivamente. La adsorción del sustrato pudo depender de un único tipo de plano de cristal expuesto, a pesar de que no fue posible identificar la geometría de los sitios activos actuales en el presente caso. También se observó que con un incremento de cargas de metal del 10 a 20%, la actividad catalítica disminuye cerca del 25% (TOF disminuye de 11,23 a 8,5 h-1). Esta disminución en la actividad fue proporcional al incremento en el tamaño promedio de cristal (30 a 36 nm). Así, el tamaño grande de cristal pudo disminuir la superficie de Ni expuesto, causando la reducción correspondiente en la actividad (Rasko *et al.*, 2003).

Rev. Ciencia en Desarrollo, Vol 3 No. 1,
ISSN 0121-7488 - Diciembre de 2010, pp. 35-62

Efecto de la temperatura de reacción

La comparación de la actividad y de la selectividad en la hidrogenación de m-dinitrobenceno para catalizadores mono y bimetálicos a diferentes temperaturas (343-423 K), permite afirmar que la actividad (TOF) de los catalizadores monometálicos de Ni aumenta desde 0,72 a 14 h^{-1}, en la medida que se incrementa la temperatura. La selectividad hacia m-feniléndiamina también aumentó de 10 a 56% por incremento de la temperatura.

En el caso de los catalizadores bimetálicos Pt-Ni/C, la actividad (TOF, h^{-1}) aumentó de 9 a 149 h^{-1} por incremento de la temperatura. La selectividad hacia la amina aromática también creció desde el 73 al 99% y permaneció constante por encima de los 423 K. El producto lateral formado a bajas temperaturas (cuando la selectividad hacia m-feniléndiamina fue menor al 99%) fue m-nitroanilina. En ambos casos (mono y bimetálicos) la hidrogenación de DNB a MPD es una reacción consecutiva a través de la m-nitroanilina como intermediario (Siegrist *et al.*, 1998).

Efecto del disolvente

El estudio del efecto del disolvente en la hidrogenación de m-dinitrobenceno hacia m-feniléndiamina con catalizadores de Ni/SiO_2 mostró que el uso de benceno como disolvente genera una alta actividad, mientras que la selectividad hacia la amina aromática (MDP) fue baja. Utilizando etanol se observó una elevada selectividad hacia MDP (95%). Con metanol los resultados fueron menos efectivos para la obtención de la amina aromática (76%) (Belousov *et al.*, 1996).

También se ha investigado el efecto de diferentes disolventes sobre la actividad y selectividad en el catalizador 10% Ni/C. La actividad de hidrogenación aumentó en el siguiente orden: n-hexano<etanol <metanol. Este patrón está de acuerdo con el incremento en la solubilidad del hidrógeno y la polaridad de los disolventes (Downing *et al.*, 1997). La naturaleza del disolvente afecta tanto la actividad como la selectividad hacia MDP. Además, se encontró que la selectividad hacia MDP aumenta con el incremento de la constante dieléctrica. Así, el aumento de la selectividad se atribuye a la elevada solvatación del sustrato en solventes polar. La producción de compuestos intermediarios azo y azoxy se deben al empleo de disolvente apróticos como THF (Hoffman, Stavat, Costa, Moro, & Benvenutti, 2002).

Para compuestos dinitro, 2,4-dinitrobenceno y 2,4-dinitrotolueno, los principales productos fueron de monihidrogenación en posiciones 2 ó 4 y productos de hidrogenación doble. Esos dos sustratos mostraron similar nivel de conversión en CO_2 supercrítico o en etanol, y la conversión obtenida en CO_2 supercrítico es pequeña (cerca de la mitad) que en etanol. La distribución de productos es diferente entre CO_2 supercrítico y etanol. En el medio anterior, la selectividad a productos monohidrogenados es grande y la hidrogenación en posición 4 es más fácil que ocurra comparada con la posición 2.

Efecto de la presión de hidrógeno

Se estudió el efecto de la presión de H_2 en la hidrogenación de m-dinitrobenceno a m-feniléndiamina con el catalizador 10% Ni/C, en el rango de 2 a 7 Mpa, a 393 K. Se observó que con el aumento de presión de 2 a 5,49 MPa, tanto la actividad como la selectividad, también crecen. A presiones de H_2 menores a 5.49 MPa, el DNB y el H_2 podrán ser quimisorbidos sobre la superficie del catalizador con algunos sitios activos libres disponibles. De este modo, si la presión de H_2 aumenta, la velocidad podría incrementarse hasta que todos los sitios de la superficie estén ocupados por hidrógeno (por encima de 5,49 MPa). La readsorción del intermediario m-nitroanilina es impedida a alta presión de H_2, y, por tanto, la selectividad hacia MPD continúa casi constante (Rautanen, Aittamaa, & Krause, 2001).

Conclusiones

En la última década, la hidrogenación selectiva de nitroarenos con grupos reducibles adicionales ha sido un tópico de investigación muy activo. Como se discutió, una variedad de nuevos sistemas catalíticos se han desarrollado obteniendo altas selectividades para la reducción quimioselectiva de grupos nitro en presencia de enlaces C=C, C=O, C≡N, C≡C, lo cual es, sin duda, un gran desafío. Para llevar a cabo este proceso, los catalizadores metálicos, catalizadores metálicos soportados y catalizadores modificados son altamente efectivos, pues presentan elevadas conversiones y selectividades hacia las aminas aromáticas.

Las condiciones de presión de hidrógeno y temperatura de reacción empleadas en las reacciones de hidrogenación de compuestos nitroaromáticos varían desde temperatura ambiente hasta 423 K y de presión 140 MPa; son reportados por afectar significativamente la

Rev. Ciencia en Desarrollo, Vol 3 No. 1,
ISSN 0121-7488 - Diciembre de 2010, pp. 35-62

velocidad, pero también tienen una influencia sobre la selectividad hacia la amina aromática.

Las propiedades particulares para activar preferentemente grupos nitro de catalizadores constituidos por nanopartículas metálicas soportadas sobre TiO_2 y decoradas con especies TiOx, implican un importante avance en el desarrollo de procesos mejorados para la obtención de nitroderivados, toda vez que abren la posibilidad a nuevas alternativas industriales.

Para los catalizadores evaluados, los siguientes efectos se discutieron por ser responsables de un cambio en la quimioselectividad: tamaño de partícula, efecto electrónico vía SMSI, anulación de planos de alta densidad metálica, átomos en los ejes y esquinas, decoración de superficies metálicas, conjuntos pequeños, adsorción preferencial de grupos nitro en la interfase metal-soporte.

Los resultados experimentales de los estudios llevados a cabo indican que la formación de m-feniléndiamina, la cual es la amina aromática de interés, se produce mediante reducción consecutiva de los grupos nitro del m-dinitrobenceno y cuyo principal intermediario es la m-nitroanilina.

En términos generales, la reacción de hidrogenación catalítica de compuestos nitro aromáticos es fuertemente afectada por las propiedades físico-químicas de los soportes. La presencia de soportes que experimenten una reducción moderada y que presenten un área superficial elevada, así como tamaños pequeños de partículas del metal y el uso de disolventes polares parecen ser parámetros comunes en los catalizadores activos y selectivos hacia la formación de aminas aromáticas.

Las últimas tendencias en la reducción de compuestos nitroaromáticos se orientan cada vez más a la utilización de nuevos sistemas catalíticos basados en metales de transición soportados en óxidos metálicos, algunas veces modificados, con el propósito de obtener catalizadores altamente quimioselectivos y regioselectivos para la formación de las correspondientes aminas aromáticas. Estos sistemas deberán presentar un óptimo desempeño catalítico en condiciones de reacción de presión de hidrógeno y temperatura relativamente bajas.

Agradecimientos

Los autores expresan su agradecimiento a la Dirección de Investigaciones de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia -DIN, por la financiación del proyecto SGI 683.

Lista de referencias

Akao, A., Sato, K., Nonoyama, N., Mase, T., & Yasuda, N. (2006). Tetrahedron Letters. 47, 969

Auer, E., Freund, A., Gross, M., Hartung, R., & Panster, P.(1998). Chemical Industries. 75, 551

Baumeister, P., Ulrich, H., & Studer, M. (1997). Catalysis Letters, 49, 219.

Baumeister, P., Ulrich, H., Siegrist, U., & Studer, M. (1998). Chemical Industries.75, 207.

Belousov, V., Palchevskaya, T. & Bogutskaya, L. (1988). Reaction Kinetics Catalysis Letters. 36, 369.

Bond, G. (1987) Catalysis by Metals, (2nd ed.) London and New York, 1: 253.

Bond, C. (1991). Chemical Society Review. 20, 441.

Boronat, M., Illas, F., & Corma, A., (2009). Journal Physical Chemistry A 113, 3750.

Braden, R., Knupfer, H., Hartung, S. (1977). U.S. Pat. 4 002673 and 4 051177, Bayer AG.

Caballero, A. (2005). Catalysis Today. 35, 203.

Chaudhari, R. & Mills, P. (2000). La. Chim. Ind. 82, 539.

Chen, Y., Wang, C., Liu, H., Qiu, J., & Bao, X. (2005). Chemical Communications, 5298.

Chen, Y., Qiu, J., Wang, X., Xiu, J. (2006). Journal Catalysis. 242: 227.

Claus, P. (2005). Applied Catalysis A. 291, 222.

Coq, B., Tijani, A., Dutartre, R., Figueras, F. (1993). Journal Molecular Catalysis. A, 79, 253.

Corma, A., & Serna, P. (2006). Science, 313, 332.

Rev. Ciencia en Desarrollo, Vol 3 No. 1,
ISSN 0121-7488 - Diciembre de 2010, pp. 35-62

Corma, A., Concepción, P., Serna & Angew, P. (2007). Journal of the American Chemical Society.119, 7404.

Corma, A., Serna, P., Conception, P., & Calvino, J. (2008). Journal American Chemical Society. 130, 8748.

Downing, R., Kunkeler, P., & van Bekkum, H. (1997). Catalysis Today 37,121.

ES. Pat. 530-565, (1985).

Figueras, F. & Coq, B. (2001). Journal Molecular Catalysis. A 173, 223.

Gallezot, P. & Richard, D. (1998). Catalysis Reviews, Science and Engineering. 40, 81.

Gelder, E., Jackson, S., & Lok, C. (2005).Chemical Communications. 522.

Haber, F. (1898). Elektrochemie. 22, 506.

Hazenkamp, M., Kaufmann, K., Maeder, M., Studer, M., & Zilian, A. (2000). Journal Chemometics. 14, 737.

Hoffman, H., Stavat, P., Costa, T., Moro, C., & Benvenutti, E. (2002). Surface and Interface Analysis. 33, 631.

Joseph, F. & Roland, E. (2002). FALTA EL TÍTULO. 49, 2273-412.

JP. Pat. 9, 132-536, 1997.

Lauwiner, M., Roth, R., Rys, P., & Wissmann, J. (1997). Studies in Surface Science and Catalysis. 108, 231.

Lauwiner, M., Rys, P. & Wissmann, J. (1998). Applied Catalysis A 172,141.

Liu, Y., Weib, Z., Zhangc, J., Yan, W. (2007). Reaction Kinetics Catalysis Letters. 92: 121.

Macías, M., Pérez, C. & Linares, A. (1997). Applied Catalysis A. 151, 461.

Makaryan, I. & Savchenko, V. (1993). Studies in Surface Science and Catalysis. 75 , 2439.

Mohapatra, S., Sonavane, S., Jayaram, R., & Selvam, P. (2002). Organic Letters. 4, 4297.

Mori, A., Mizusaki, T., Kawase, M., Maegawa, T., Monguchi, Y., Takao, S., Takagi, Y., & Sajiki, H. (2008). Advanced Synthesis & Catalysis. 350, 406.

Nishimura, S. (2001). Handbook of Heterogeneous Hydrogenation of Organic Synthesis. New York: Wiley, 350.

Onopchenko, A., Sabourin, E., & Selwitz C. (1979). Journal Organic Chemical. 44, 1233.

Palchevskaya, T., Bogulskaya, L., Belousov, V. (1996). Reaction Kinetics Catalysis. Letters.34, 325.

Raskó, J. (2003). Journal of Catalysis. 217, 478.

Rautanen, P., Aittamaa, J., & Krause, A. (2001). Chemical Engineering Science. 56, 1247.

Rojas, H., Borda, G., Murcia, J., Reyes, P., & Rojas, N. (2009). DYNA, 157,173.

Saha, A. & Ranu; B. (2008). Jornal Organic Chemistry.73,17.

Siegrist, U., Baumeister, P., Ulrich, H., & Dekker, M. (1998). Chemical Industries. 75, 207.

Solvias, G., (1993). For industrial applications.

Steiner, H., & Solvias, AG, (1999). Unpublished laboratory experiments.

Takasaki, M., Motoyama, Y., Higashi, K., Yoon, S., Mochida, I., & Nagashima, H. (2008). Organic Letters. 10,1601.

Telkar, M., Nadgeri, J., Rode, C., & Chaudhari, R. (2005). Applied Catalysis A 295, 23.

Ulrich, H., Siegrist, U., Steiner, H., & Studer, M. (2001). En R. A. Sheldon, H. van Bekkum (Ed.). Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis. Wiley, 389.

Visentin, F., Puxty, G., Kut, O., & Hungerbuehler, K. (2006). Industrial &

Engineering Chemistry Research. 45, 4544.

Wang, X., Liang, M., Zhang, J., & Wang, Y. (2007). Current Organic Chemistry, 11, 299.

Watson, T., Horgan, S., Shah, R., Farr, R., Schnettler, R., Nevill, C., Weiberth, F., Huber, E., Baron, B., Webster, M., Mishra, R., Harrison, B., Nyce, P., Rand C., & Goralski, C. (2000). Organic Process Research & Development. 4, 477.

Westerterp, K., Gelder, K., Janssen, H., & Oyevaar, M. (1988). Chemical Engneering. Science. 43, 229.

Wu, G., Huang, M., Richards, M., Poirier, M., Wen, X., & Draper, R. (2003). Synthesis, 1657.

Xu, D., Hu, Z., Li, W., Luo, S., & Xu, Z. (2005). Journal Molecular Catalysis. A, 235, 137.

Yingxin, L., Jixiang, C., & Jiyan, Z. (2007). Journal Chemical Engineering. 15, 63.

Zhao, S., Liang, H., & Zhou, Y. (2007). Catalysis Communications. 8, 1305.