

Películas delgadas mesoporosas de zirconia-ceria con nanopartículas de oro como catalizadores en la obtención de aminas aromáticas de interés farmacéutico

Schwarzkopf, Martín¹; Rondón, Wendy²; Violi, Ianina²; Mina, María Cristina²; Durán, Fernando¹; Soler-Illia, Galo Juan De Ávila Arturo²

¹ Unidad de Microanálisis y Métodos Físicos en Química Orgánica, CONICET, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina - Departamento de Química Orgánica, FCEyN, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina

² Instituto de Nanosistemas, Universidad Nacional de San Martín, Buenos Aires, Argentina

martin.sch@qo.fcen.uba.ar

Área temática: G. Aplicaciones de nanomateriales en ambiente, energía, agro, alimentos y catálisis

La conversión catalítica del 4-nitrofenol (4-NF) a 4-aminofenol (4-AF) ha sido extensamente estudiada en catálisis heterogénea, tanto por su importancia en la industria farmacéutica como por su eliminación, ya que se trata un compuesto aromático tóxico producto de desecho en muchos procesos industriales [1]. Dentro de las estrategias prometedoras y escalables para la preparación de catalizadores en esta reacción, destaca la combinación de AuNPs con películas delgadas de óxidos mesoporosos (PDM), la cual presenta un efecto sinérgico que mejora la eficiencia catalítica y, al mismo tiempo, proporciona una plataforma fácilmente reutilizable [2].

En este trabajo se presenta el escalado e implementación de la reacción de reducción catalítica de nitroarenos en medio acuoso mediada por catalizadores heterogéneos compuestos por AuNPs incluidas en PDM de $Zr_{0.5}Ce_{0.5}O_2$ a una escala laboratorio, usando como reacción modelo la reducción del 4-NF a 4-AF. Con las condiciones óptimas de trabajo determinadas, se utilizaron estos nanocompositos para la obtención de aminas aromáticas de interés a partir de los ácidos 4-nitrobenzoico, el 2-cloro-5-nitrobenzoico y 5-nitrosalicílico (5-NSA). La preparación de las PDM se realizó por dip-coating, combinando el método sol-gel y el autoensamblado de surfactantes inducido por evaporación [2]. Las PDM incluyeron AuNPs de 5.7 ± 0.9 nm por adsorción-reducción de sales de Au en solución. Las reacciones se realizaron en un sistema batch termostatzado, donde los reactivos ($NaBH_4$ y Nitroareno) fueron agitados en presencia de la Au@PDM y fueron seguidas por espectroscopia UV-Vis (para el caso del 4-NF y 5-NSA) o cromatografía en capa delgada (CCD), observando la disminución en el tiempo de los nitroarenos, correspondiente a la reducción del grupo $-NO_2$ a $-NH_2$. En ausencia de catalizador, la reducción del 4-NF no procede a velocidad apreciable. Para las reacciones de reducción se usaron Au@PDM con 4 ciclos de infiltración de Au a 30 ± 1 °C. Para los sustratos distintos al 4-NF fue necesario llevar a cabo las reacciones en atmósfera inerte para mejorar la selectividad y evitar la formación de subproductos diméricos. La identificación de los productos y la determinación de la selectividad de reacción se realizó por RMN 1H y ^{13}C y el rendimiento de las reacciones se determinó mediante el aislamiento del producto de reacción.

REFERENCIAS

1. Xia M., Zhou J., Hu L., Li Y., J. Environ. Chem. Eng. 12 (2024) 113004.
2. Violi, I. L., Zelcer, A., Bruno, M. M., Luca, V., Soler-Illia, G. J. A. A., ACS Appl. Mater. Interfaces. 7 (2015) 1114–1121