



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO DE LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE
NITROCOMPUESTOS MEDIANTE EL SISTEMA
PALADIO/HIDRACINA**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICO

PRESENTA:

MARIANO SÁNCHEZ MENDOZA



MÉXICO D.F.

2011



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas

Tesis Digitales

Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©

PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

FACULTAD DE QUÍMICA

JURADO ASIGNADO:

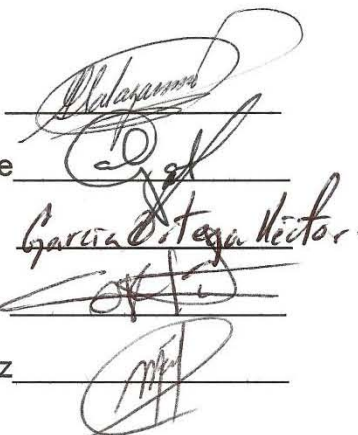
PRESIDENTE Profesora: Guillermina Salazar Vela

VOCAL Profesora: Consuelo García Manrique

SECRETARIO Profesor: Héctor García Ortega

1er. SUPLENTE Profesor: Fernando Cortes Guzmán

2o. SUPLENTE Profesora: María Eugenia Lugo López



Handwritten signatures of the jury members: Guillermina Salazar Vela, Consuelo García Manrique, Héctor García Ortega, Fernando Cortes Guzmán, and María Eugenia Lugo López.

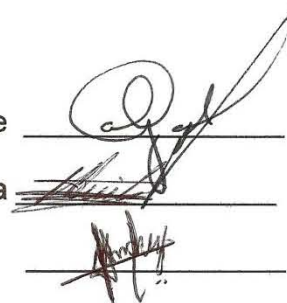
SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**EDIFICIO "A" 2º PISO, LABORATORIO "2 D". FACULTAD DE QUÍMICA.
UNAM.**

ASESOR DEL TEMA: Q. F. B. Consuelo García Manrique

SUPERVISOR TÉCNICO: Dr. José Gustavo Ávila Zárraga

SUSTENTANTE: Mariano Sánchez Mendoza



Handwritten signatures of the advisor, supervisor, and student: Consuelo García Manrique, José Gustavo Ávila Zárraga, and Mariano Sánchez Mendoza.

DEDICATORIAS

Quizá la parte más difícil de la presente Tesis es la de hacer la sección de dedicatorias y agradecimientos, puesto que implica no olvidar a alguna de las personas que influyeron en la terminación de la misma.

A mis padres:

María Mendoza Sánchez y Alfredo Sánchez Palacios por el inagotable apoyo que me han brindado toda la vida, por guiarme hacia el camino correcto; por la paciencia, comprensión, consejos, cariño y amor que me han dado pero sobre todo por soportarme cuando ni yo mismo lo hacía. Muchas gracias por estar para mí todo el tiempo y sobre todo cuando más los necesitaba. Muchas gracias a los dos por apoyarme durante toda mi vida y mis estudios, los amo.

A mis hermanas y hermanos:

Tom, Gina, Alf, Malú, Meche, Manuel (pollo) y Angie. Gracias a cada uno de ustedes, porque con cada uno de ustedes he ido construyendo todos y cada uno de estos años juntos, por todos los momentos buenos y malos, por su amistad, cariño, comprensión y apoyo. Mil gracias por todo. Los quiero muchísimo.

A los que por destino ya no están conmigo pero siento su amor y compañía.

Con especial dedicatoria a Oliveria Trinidad Juárez [†] (28 V 78 – 28 IV 98), ya que Dios quiso tenerla como ángel a su lado. Volaste al cielo pero vivirás para siempre en mi corazón.

Al Dr. Natalio Aníbal Bascuñán Blaset [†], a quien prometí dedicarle mi Tesis, aunque esta no es de lo que inicialmente había planeado, pero que en el transcurso de mi carrera decidí cambiar de rumbo hacia la Química Orgánica.

Pero sobre todo gracias a Dios por permitirme seguir mi destino.

AGRADECIMIENTOS.

Primero que nada quiero dar las gracias a mi alma máter la Universidad Nacional Autónoma de México y en especial a la Facultad de Química, las cuales me permitieron ser parte de la mejor casa de estudios y lograr mis metas, apoyándome en todo momento para concluir satisfactoriamente mi carrera.

A la Profesora Consuelo García Manrique por impulsarme para seguir adelante y darme la oportunidad de terminar este trabajo, por su dirección, apoyo y por depositar su confianza en mí apoyándome siempre; espero no defraudarla nunca. Muchísimas gracias.

Al Dr. José Gustavo Ávila Zárraga por sus enseñanzas, consejos y contribución a este trabajo.

Al H. Jurado, por las recomendaciones para mejorar este trabajo.

A la señora Lulú (Lourdes Zatto), por las facilidades otorgadas y por todo su apoyo en el laboratorio 2-D. Muchas gracias, por ser tan buena conmigo y por consentirme siempre.

A mi Familia de la Escuela Nacional Preparatoria # 5 “José Vasconcelos”: Raúl, Letty, Omar, Liliana, Elizabeth, Pol, Dulce, Héctor (Krusty), Felipe, Montes, por los grandes años que pasamos juntos en la prepa y por apoyarme siempre.

A mi Familia de la Facultad de Química: Caro, Sandra, Adriana (Paty), Joss, Jorge y José (Pepe). Por estar desde el comienzo de carrera, en las buenas y las malas, pero sobre todo por brindarme su amor y amistad todo este tiempo.

A mis amigos y compañeros de Química con los que viví unos de los mejores años de mi vida: Maribel Arzate, Carlos Xinastle, Alfredo Araujo,

Ricardo Nery, Victor Gamero, Alejandro Segura, Abigail Botello, Bety Castellanos, Deny Marin, Maricarmen, Abigail, Luis Juárez, Margarita Cantú, Antonieta, Oscar, Anel, Palencia y a todos los demás que estuvieron conmigo durante todos estos años en la Facultad.

A Lizeth y Edgardo de la Facultad de Ciencias, por ser mis amigos, y por acompañarme en las “Quemas de Bata de Química” ya que gracias a ustedes me la pasaba súper bien, son muy importantes en mi carrera y en mi vida.

A las chicas del Coro: Rosita, y las hermanas Mayra Lizbeth, Marta Belén y Paola Contreras, por estar en mi vida en una de las etapas más linda de mi vida, por brindarme su amistad, cariño y amor; mil gracias.

A Marcelina Vicente, Guadalupe Montes, José Manuel Coria y Horacio Perea, por formar parte de mi vida en momentos muy importantes para mí.

Y a todas aquellas personas que no recuerdo en este instante, pero que en algún momento dieron sentido y rumbo a mi vida para lograr llegar a este evento tan importante.

A todos mis amigos y compañeros muchas gracias por todo.

“Tener un título universitario no indica que uno sea un producto terminado, sino que solo se está preparado para la vida”.

“¿Si supiese que es lo que estoy haciendo,
no le llamaría investigación, verdad?”.

Albert Einstein



“Intelligence plus character that is the goal of true education”
what we do in life echoes in eternity
“Inteligencia más carácter el objetivo de una verdadera educación”
lo que hagamos en la vida tiene eco en la eternidad”

Dr. Martin Luther King Jr

ÍNDICE

	Página
1 INTRODUCCIÓN.....	1
2 ANTECEDENTES.	5
2.1 AMINAS.	5
2.1.1 Propiedades físicas.	6
2.1.2 Propiedades químicas.	9
2.1.3 Importancia de las aminas.	10
2.1.4 Síntesis de aminas.	12
2.2 NITROCOMPUESTOS.	15
2.3 REDUCCIÓN DE NITROCOMPUESTOS.	17
2.3.1 Reducción por hidrogenación catalítica.	18
2.3.2 Reducción química.	18
2.4 MECANISMO DE LA REDUCCIÓN DE GRUPOS NITRO USANDO EL SISTEMA HIDRACINA/PALADIO.	28
2.5 ENERGÍA DE MICROONDAS.	35
2.5.1 Naturaleza de las microondas.	36
2.5.2 Las ventajas que presenta el uso de energía de microondas son:	41
2.5.3 Las desventajas que presenta el uso de energía de microondas son:	41
3 OBJETIVOS.	42
4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	43
4.1 REDUCCIÓN DE NITROBENCENO.	44
4.2 REDUCCIÓN DE <i>p</i> -NITROFENOL.	46
4.3 REDUCCIÓN DE <i>p</i> -NITROACETOFENONA.	48
4.4 REDUCCIÓN DE <i>p</i> -NITROFENILACETONITRILO.	50
4.5 REDUCCIÓN DE <i>m</i> -DINITROBENCENO.	52
4.6 REDUCCIÓN DE <i>p</i> -CLORONITROBENCENO.	54
5 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS.	56
5.1 REDUCCIÓN DE NITROBENCENO A ANILINA.....	56
5.2 REDUCCIÓN DE <i>p</i> -NITROFENOL A <i>p</i> -AMINOFENOL.	60
5.3 REDUCCIÓN DE <i>p</i> -NITROACETOFENONA A <i>p</i> -AMINOACETOFENONA.	64
5.4 REDUCCIÓN DE <i>p</i> -NITROFENILACETONITRILO A <i>p</i> -AMINOFENILACETONITRILO.	69

5.5	REDUCCIÓN DE <i>m</i> -DINITROBENCENO A <i>m</i> -NITROANILINA.....	74
5.6	REDUCCIÓN DE <i>p</i> -CLORONITROBENCENO A <i>p</i> - CLOROANILINA.	79
6	SECCION EXPERIMENTAL.....	83
6.1	METODOLOGÍAS.....	84
6.1.1	MÉTODO A. SISTEMA A REFLUJO CON MANTILLA DE CALENTAMIENTO.....	84
6.1.2	MÉTODO B. CALENTAMIENTO CON HORNO DE MICROONDAS CONVENCIONAL.....	85
6.1.3	MÉTODO C. CALENTAMIENTO CON HORNO DE MICROONDAS Y SISTEMA DE REFLUJO.....	86
6.2	RESUMEN DE LA CARACTERIZACIÓN.	87
7	CONCLUSIONES.....	92
8	ESPECTROSCOPIA.....	94
9	BIBLIOGRAFÍA.....	111

1 INTRODUCCIÓN.

Los nitro derivados (compuestos nitro o nitrocompuestos) son compuestos orgánicos que contienen uno o más grupos funcionales nitro ($-\text{NO}_2$). Son a menudo altamente explosivos; impurezas o una manipulación inapropiada puede fácilmente desencadenar una descomposición exotérmica violenta. Los nitrocompuestos aromáticos son sintetizados por la acción de una mezcla de ácidos sulfúrico y nítrico sobre la molécula orgánica correspondiente. Son preparados con facilidad por nitración directa y cuando se obtiene una mezcla de *orto* y *para* éstos suelen ser separables y pueden obtenerse en forma pura.

La mayor parte de los nitrocompuestos aromáticos son sustancias sólidas, incoloras o amarillas y solamente algunos hidrocarburos mononitrados son líquidos a temperatura ambiente.

Los nitrocompuestos aromáticos constituyen un grupo importante de productos químicos orgánicos encabezados por el nitrobenzeno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$) y derivados del benceno y sus homólogos (tolueno y xileno), algunos ejemplos de este tipo de compuestos son el 2,4,6-trinitrofenol (ácido pícrico), el 2,4,6-trinitrotolueno (TNT) y el 2,4,6-trinitroresorcinol (ácido estífnico); el naftaleno y el antraceno, por sustitución de uno o más átomos de hidrógeno por un grupo nitro.

Los nitrocompuestos participan en varias reacciones orgánicas; el grupo nitro posee un efecto fuertemente atractor o aceptor de densidad electrónica y esta propiedad gobierna la química de las moléculas que lo contienen. De ahí que los nitroalquenos sean poderosos dienófilos o sufran con facilidad la adición de nucleófilos. Ambos tipos de reacciones, Diels Alder y Michael, son de extraordinario interés en síntesis orgánica.

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

Los nitrocompuestos aromáticos tienen pocos usos directos que no sean en la fabricación de explosivos o como disolventes. Su mayor consumo corresponde a los productos de reducción, o sea, los derivados de la anilina, que se utilizan en la fabricación de colorantes, pigmentos, insecticidas, textiles (poliamida resistente al calor), plásticos, resinas, elastómeros (poliuretano),

productos farmacéuticos, reguladores de crecimiento de las plantas, aditivos para combustibles, aceleradores de caucho y antioxidantes.

Las aminas aromáticas resultantes de la reducción de estos nitrocompuestos se convierten sin mayores problemas en sales de diazonio, que a su vez el grupo diazo de estas sales es reemplazable por muchos otros grupos. En la mayoría de los casos, esta vía representa el método más adecuado para introducir otros grupos en el anillo aromático. Además, las sales de diazonio se emplean para obtener un tipo de compuestos de gran importancia: los colorantes azóicos.

Al igual que muchas otras sustancias orgánicas, los nitrocompuestos pueden reducirse de dos maneras generales: a) por hidrogenación catalítica, o b) por reducción química.

Al comparar la reducción catalítica utilizando hidrógeno molecular con la reducción química (reducción de transferencia usando donadores de hidrógeno), ésta última tiene ventajas reales y potenciales. Dado que el hidrógeno molecular es un gas de baja masa molecular y por tanto de alta difusibilidad, se inflama fácilmente y presenta considerables riesgos, sobre todo particularmente a gran escala, el uso de donadores de hidrógeno evita estas dificultades en que la contención de gases no es necesaria, por lo que no son necesarios recipientes a presión y sólo se requiere de una agitación simple. Potencialmente los métodos de transferencia permiten una mayor selectividad.

Existen diversas formas de reducción química entre ellas está la reducción con hidracina y paladio sobre carbón como catalizador, que normalmente se hace mediante el calentamiento en forma convencional con energía eléctrica mediante el uso de una mantilla de calentamiento.

El uso de energía electromagnética es una alternativa de calentamiento; la energía de microondas es una forma de energía electromagnética que se transmite en forma de onda que penetra la materia y se convierte en calor y este proceso se lleva a cabo mediante un horno de microondas. Los aparatos comerciales utilizan frecuencias de 897 y 2.450 MHz

El horno de microondas tiene un dispositivo llamado Magnetron, que produce ondas electromagnéticas en el rango de las microondas que generan el movimiento de las moléculas polares, que poseen características parecidas a las de un imán, es decir, tienen un extremo con carga positiva y otro con carga

negativa; el campo electromagnético generado en el horno mueve las moléculas polares orientándolas en una dirección determinada, el campo magnético se invierte, con lo que todas las moléculas cambian su posición (rotan). Estas inversiones de la orientación del campo electromagnético suceden muy rápidamente, a razón de 2500 millones de veces por segundo, lo que produce calor por fricción. Por lo tanto, la mezcla se calienta por el roce de las moléculas que están en movimiento, girando sobre sí mismas a gran velocidad. La cantidad de calor que las microondas desarrollan se halla en parte determinada por la cantidad de moléculas polares presentes.

El uso de la energía de microondas en Química está permitiendo reescribir muchas reacciones químicas clásicas en las que se mide el factor térmico, con un gran ahorro en el tiempo de reacción y mejora del rendimiento.

El propósito de este trabajo es presentar un estudio de la reducción de nitrocompuestos aromáticos con sustituyentes activantes y desactivantes del anillo, mediante el sistema hidracina-paladio sobre carbón, aplicando dos fuentes de calentamiento como son: energía eléctrica (mantilla de calentamiento) y energía de microondas (horno de microondas).

La síntesis química con asistencia de microondas es una tecnología incipiente de gran potencial. Dado que las microondas interactúan directamente con las moléculas polares, no hay gran necesidad de un medio líquido para transmitir el calor de las paredes del recipiente, como sucede en los casos de calentamiento convencional. Las características esenciales de los métodos químicos que usan microondas para realzar el desempeño de reacciones orgánicas se componen del uso limitado de disolventes de alto punto de ebullición y en el control eficiente de la administración de energía de microondas para alcanzar la temperatura de reacción deseada, sin dar lugar a que la mezcla llegue a su punto de ebullición. La eliminación o reducción del uso de disolventes orgánicos usados en la reacción, así como la pureza superior de los productos formados, conlleva una menor producción de desechos químicos.

Se plantea, en el presente trabajo que la reducción de nitrocompuestos mediante energía de microondas reducirá el tiempo de calentamiento, incrementando el rendimiento y evitará la producción de una mayor cantidad de reacciones colaterales debido al tiempo de calentamiento de la mezcla de

reacción, así como al uso de hidracina como donador de hidrógeno lo cual evita la formación de subproductos contaminantes ya que al terminar la reacción produce nitrógeno gas que es relativamente inofensivo.

A esta tecnología en la cual se obtienen todos estos beneficios se le conoce como Química Verde (también conocida como Química Ecológica o Química pro ambiental) que se define como “el uso de técnicas y métodos químicos para reducir o eliminar el empleo o la generación de materias primas, productos, productos secundarios, disolventes, reactivos, etc. que amenazan a la salud humana y/o al medio ambiente. Ésta se aplica de manera más común a la industria, pero también se ha ido incorporando al ámbito educativo por medio de la aplicación de métodos de laboratorio a microescala.

La Química Verde tiene como pauta apoyar metodologías fundamentales y de innovación que tienen utilidad en la industria, y que logran prevenir la contaminación mediante la reducción de sus fuentes, a los avances fundamentales en la promoción de una química más limpia, más económica y más inteligente y a tecnologías que incorporan los principios de química ecológica en el diseño, fabricación y uso de productos químicos; de este modo se puede alcanzar un desarrollo y producción de productos y medicamentos para salvar vidas y que sean más compatibles con la ecología.

En este trabajo se presentan los resultados del estudio de la reacción de reducción con el sistema hidracina y paladio sobre carbón como catalizador, realizado a 6 compuestos nitrados que son: nitrobenceno, *p*-nitrofenol, *p*-nitroacetofenona, *p*-nitrofenilacetonitrilo, *m*-dinitrobenceno y *p*-cloronitrobenceno; para la obtención de las aminas correspondientes, bajo diferentes formas de calentamiento: reflujo con mantilla de calentamiento y horno de microondas (horno convencional y horno con sistema a reflujo).

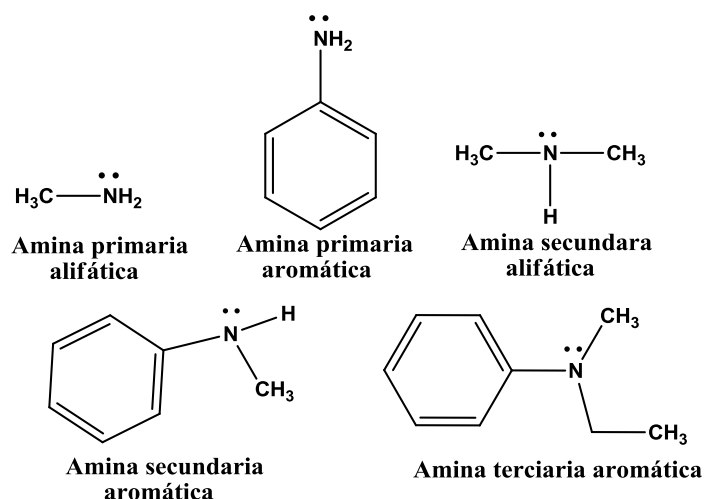
2 ANTECEDENTES.

2.1 AMINAS.

Las aminas son compuestos derivados del amoníaco y son el producto de la sustitución de los hidrógenos que componen al amoníaco por grupos alquilo o arilo.

Las aminas se clasifican de acuerdo al número de sustituyentes unidos al nitrógeno, en aminas primarias, secundarias y terciarias. La mayoría de las aminas primarias se conocen como *alquilaminas* y *arilaminas*. En la nomenclatura sistemática, se les da nombre agregando el sufijo –amina al nombre de la cadena al que está unido el grupo NH_2 , previa eliminación de la “o” final.

La mayoría de las aminas secundarias y terciarias se nombran también de esta forma general. En la nomenclatura común se designan los grupos funcionales ya sea individualmente, cuando son distintos o si son iguales se utilizan los prefijos di- o tri-. Si se usa la nomenclatura sistemática, se usa la letra N como localizador para identificar los grupos unidos al átomo de hidrógeno.



En la nomenclatura IUPAC, se llama al sustituyente $-\text{NH}_2$ grupo amino. Se usa cuando los compuestos presentan grupos de mayor prioridad como alcohol ($-\text{OH}$) y carboxilo ($-\text{CO}_2\text{H}$). En la nomenclatura de las aminas heterocíclicas se utilizan los prefijos –azo, diazo y triazo para indicar que se han sustituido los átomos de carbono por átomos de nitrógeno. Las aminas

heterocíclicas importantes tienen nombres comunes (pirrol, pirazol, imizadol, indol, piridina, piridazina, pirimidina, quinolina).

2.1.1 Propiedades físicas.

Las aminas son compuestos incoloros que se oxidan con facilidad, lo que permite que se encuentren como compuestos coloreados. Los primeros miembros de esta serie son gases con olor similar al amoníaco. A medida que aumenta el número de átomos de carbono en la molécula, el olor se hace similar al del pescado. Las aminas aromáticas son muy tóxicas, ya que se absorben a través de la piel.

Las aminas son compuestos moderadamente polares; las aminas primarias pueden formar puentes de hidrógeno fuertes entre sí y con el agua. Las moléculas de las aminas terciarias no pueden formar puentes de hidrógeno una con otra, pero pueden formar puentes de hidrógeno con moléculas de agua^[1], esto las hace solubles en ella. La solubilidad disminuye en las moléculas con más de 6 átomos de carbono y en las que tienen un anillo aromático.

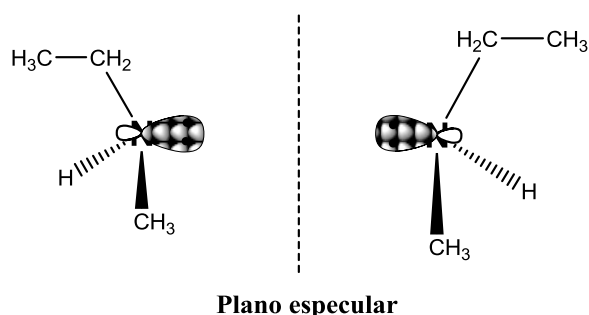
El punto de ebullición de las aminas es más alto que el de los compuestos apolares que presentan la misma masa molecular de las aminas. El nitrógeno es menos electronegativo que el oxígeno, esto hace que los puentes de hidrógeno entre las aminas sea más bajo que el de los alcoholes de la misma masa molecular.

El enlace por puente de hidrógeno en las aminas es importante para mantener la cohesión intermolecular y hace que los puntos de ebullición y fusión sean mayores. Las aminas secundarias o, incluso las terciarias en las que el enlace por puente de hidrógeno no es posible, tienen puntos de ebullición más altos debido a su mayor tamaño y al correspondiente aumento de las fuerzas de van der Waals.

El nitrógeno en las aminas posee una hibridación sp^3 , que se dirige hacia los vértices de un tetraedro. En el NH_3 los ángulos de enlace H-N son de 107.3° pero en las aminas los sustituyentes distorsionan la pirámide ensanchándola. La presencia del par de electrones no enlazado da a las aminas propiedades físicas y químicas características. En consecuencia, las

aminas son piramidales como el amoniaco y tienen casi los mismos ángulos de valencia (108° en la trimetilamina).

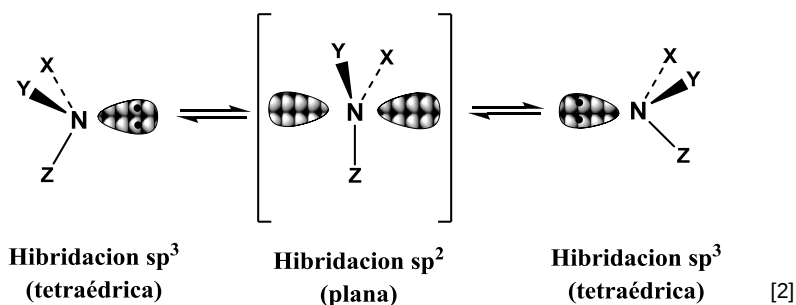
Una propiedad importante del nitrógeno en las aminas es su capacidad para invertir su configuración de forma espontánea. La distribución tetraédrica alrededor del nitrógeno de una amina sugiere que debería ser quiral si los tres sustituyentes fueran diferentes, puesto que el par solitario actuaría como el cuarto. Un comportamiento así y su imagen especular, por analogía con los centros quirales basados en el carbono no son superponibles. Esto se puede ilustrar con la *N*-metilamina, que es una alcianoamina quiral.



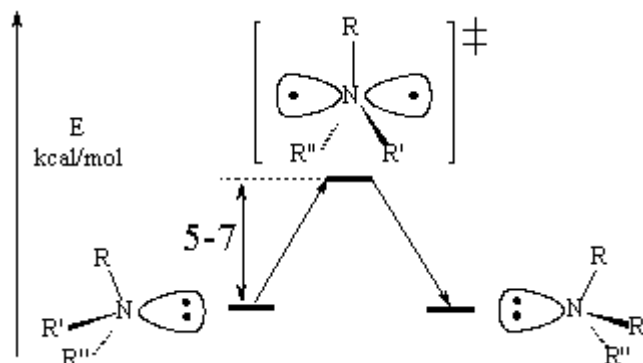
Imágenes especulares de la *N*-metilamina

Sin embargo, dichos enantiómeros no han podido aislarse. Estudios espectroscópicos demostraron que la barrera energética entre los dos arreglos piramidales en torno al nitrógeno, por lo común es tan baja que ambos se interconvierten rápidamente. La molécula se puede visualizar como un equilibrio entre las dos formas.

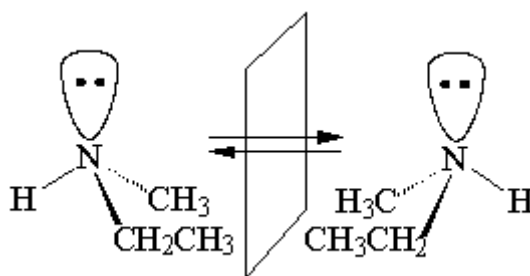
La inversión piramidal ocurre por una rehibridación momentánea del átomo de nitrógeno a la geometría plana sp^2 , seguida por la rehibridación del intermediario plano a la geometría tetraédrica sp^3 . La barrera para la inversión es de casi 25 kJ/mol (6 kcal/mol), una cantidad únicamente dos veces mayor que la barrera para la rotación sobre el enlace sencillo C-C.^[2]



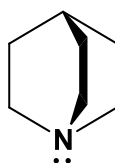
El mecanismo de este proceso pasa por un Estado de Transición (ET) en el que el nitrógeno es plano y con hibridación sp^2 . La barrera de energía es pequeña y este suceso ocurre en el amoníaco 2×10^{11} veces por segundo a temperatura ambiente.



Una consecuencia de este proceso es que la mayoría de las aminas no son estables configuracionalmente, es decir, que objeto e imagen especular están en equilibrio y se produce racemización.

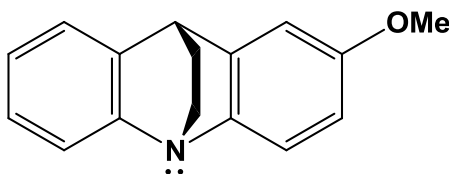


La estructura de algunas aminas impide la inversión:

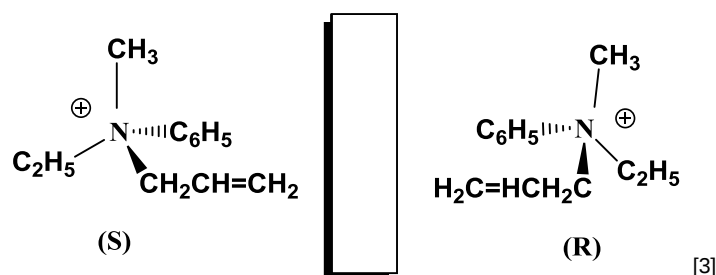


Inversión impedida por el biciclo

Por ello, algunos nitrógenos de aminas sí mantienen su integridad configuracional.

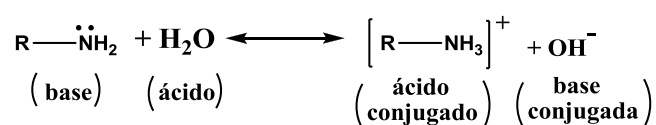


El nitrógeno de una sal de amonio está tetrasustituído y al igual que un carbono, mantiene su estabilidad configuracional y puede constituirse en un centro estereogénico.



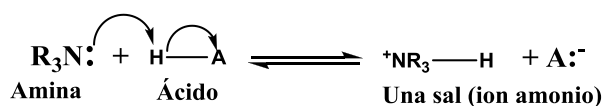
2.1.2 Propiedades químicas.

Las aminas se comportan como bases relativamente débiles. Son bases más fuertes que el agua pero son bases mucho más débiles que los iones hidróxido, los iones alcóxido y los carbaniones. Cuando una amina se disuelve en agua, acepta un protón formando un ión alquil-amonio.

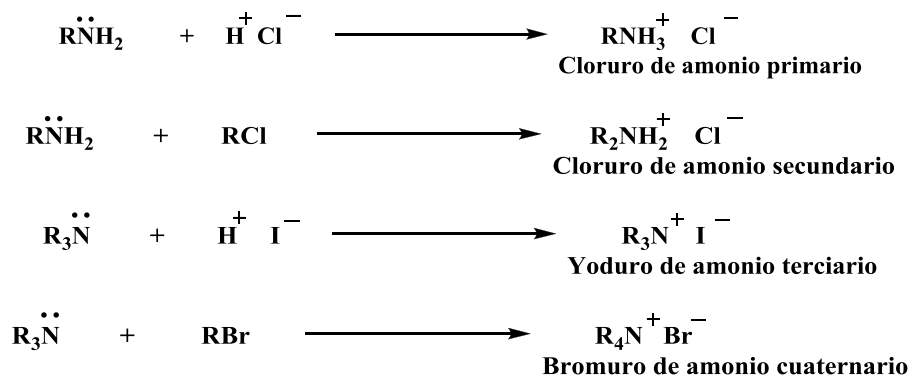


Las aminas aromáticas son bases mucho más débiles que las aminas no aromáticas correspondientes; esto se puede explicar con base a las contribuciones de la resonancia, que cuando deslocalizan el par de electrones no compartidos del nitrógeno en las posiciones *orto* y *para* del anillo aromático, los electrones están menos disponibles para el protón, esta deslocalización estabiliza la amina aromática.

La basicidad y la nucleofilicidad de las aminas, está dominada por el par de electrones no compartidos del nitrógeno, debido a este par, las aminas son compuestos que se comportan como bases y nucleófilos, reaccionan con ácidos para formar sales ácido/base, y reaccionan con electrófilos en muchas de las reacciones.



La basicidad de las aminas permite su protonación o alquilación, lo que da lugar a las sales de amonio. Dependiendo del número de sustituyentes que tenga el nitrógeno, las sales pueden ser primarias, secundarias, terciarias o cuaternarias.



La diferencia en el comportamiento de las aminas y sus sales, en cuanto solubilidad, puede utilizarse tanto para detectar aminas, como para separarlas de sustancias no básicas. Un compuesto básico insoluble en agua que se disuelve en ácido clorhídrico diluido, debe ser apreciablemente básico, lo que significa que, de seguro, se trata de una amina. Esta puede separarse de compuestos no básicos por su solubilidad en ácidos, una vez separada, puede regenerarse alcalinizando la solución acuosa.

2.1.3 Importancia de las aminas.

Las aminas como compuestos son muy importantes y reconocidas en la industria química farmacéutica; cosmética; de polímeros para plásticos, hilos, resinas; productos agroquímicos como la *N*-(aminopropil)morfina o la tiazolpirimidina para los hongos de los cultivos; para la industria textil por el uso o aplicación de la *p*-fenilendiamina y algunos derivados que se usan en composiciones para teñir el pelo y como antioxidantes para el caucho.

Las aminas se encuentran formando parte de la naturaleza, en los aminoácidos que conforman las proteínas que son un componente esencial del organismo de los seres vivos. Las aminas realizan muchas funciones en los seres vivos, tales como la biorregulación y neurotransmisión.

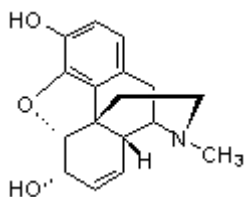
Al degradarse las proteínas se descomponen en distintas aminas, como cadaverina y putrescina entre otras, es por ello que cuando la carne de aves, pescado y res no es preservada mediante refrigeración, los microorganismos que se encuentran en ella degradan las proteínas en aminas y se produce un olor desagradable.

Muchos compuestos de importancia médica y biológica son aminas. Muchos de estos compuestos tienen efectos fisiológicos y psicológicos muy poderosos. Debido a su alto grado de actividad biológica, muchas aminas se utilizan como drogas (anfetaminas, alcaloides sintéticos) y medicamentos (analgésicos, antipiréticos, antiinflamatorios).

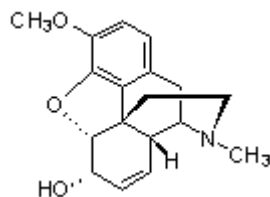
Las aminas cíclicas productoras de fenacetina, anilina, benzocaína, son sólo algunos de los ejemplos de las múltiples formas de utilizar las aminas cíclicas, su uso principal es en medicamentos sintéticos, donde se necesite un núcleo aminoaromático, para hacerlo reaccionar con otros ingredientes y producir un analgésico por ejemplo.

Las aminas son parte de los alcaloides que son compuestos complejos que se encuentran en las plantas, sintetizados en su mayoría para protegerse de los insectos y otros animales.

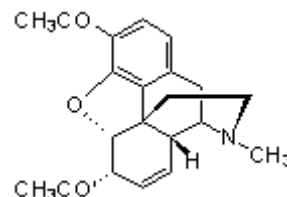
A pesar de que algunos alcaloides se utilizan en medicina (sedantes), la mayor parte de estos son tóxicos y producen la muerte si se ingieren en grandes dosis. Algunos de ellos son la morfina y la codeína que poseen un sistema 2-feniletilamina en su estructura. La heroína también posee el mismo sistema pero esta última se sintetiza a partir de la morfina. La anfetamina (un estimulante), la mezcalina (un alucinógeno), la *N*-metilanfetamina y el LSD tienen estructuras similares a la de la serotonina, adrenalina y noradrenalina. Todos son derivados de la 2-feniletilamina. Las similitudes estructurales de estos compuestos deben estar relacionadas con sus efectos.



Morfina



Codeína



Heroína

La adrenalina y la noradrenalina son dos hormonas secretadas en la médula de la glándula adrenal. Al liberarse al torrente sanguíneo, cuando se detecta peligro, la adrenalina causa un incremento en la presión sanguínea, aceleración de la frecuencia cardíaca y ensanchamiento de los conductos pulmonares; todos estos efectos nos preparan para luchar o huir. La noradrenalina también causa un incremento en la presión arterial y está involucrada en la transmisión de impulsos nerviosos. La serotonina, es importante ya que mantiene los procesos mentales estables.

Varias vitaminas son aminas. Estas incluyen el ácido nicotínico y la nicotinamida, la piridoxina (vitamina B₆) y el cloruro de tiamina (vitamina B₁). La clorfenamina, una “antihistamina” es un ingrediente de muchos remedios de uso no controlado para el resfriado.

La acetilcolina y la colina contienen un grupo amonio cuaternario. Al ser iónicas y pequeñas, ambos compuestos son muy solubles en agua; estas son estimulantes para la contracción de los músculos.

Las sulfanilamidas se pueden sintetizar a partir de la anilina.^[1] El descubrimiento del modo de acción de la sulfanilamida (un antimetabolito), ha conducido al descubrimiento de muchos antimetabolitos nuevos y efectivos. Ejemplo es el metotrexano, un derivado del ácido fólico que se usa en el tratamiento de algunos carcinomas.

Otros compuestos como la dimetilamina se obtienen en la industria por reacción de la anilina con metanol. Este producto se utiliza en cantidades importantes en la industria de colorantes (como copulante en colorantes azoicos) y es la base de la fabricación de colorantes de trifenilmetano.

2.1.4 Síntesis de aminas.

Los diferentes métodos utilizados en el laboratorio para la preparación de aminas se ilustraran en la tabla 1, (reacción - ejemplo).

SÍNTESIS DE AMINAS	EJEMPLO
1.- Alquilación S_N2 con halogenuros de alquilo (a) Amoniacaco $\ddot{\text{N}}\text{H}_3 + \text{RX} \longrightarrow \text{RNH}_3^+ \text{X}^- \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{RNH}_2$ Primaria	$\ddot{\text{N}}\text{H}_3 + \text{CH}_3\text{Br} \longrightarrow \text{CH}_3\text{NH}_3^+ \text{Br}^- \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{CH}_3\text{NH}_2$ Por desgracia, estas reacciones no se obtienen limpiamente después de que ha ocurrido una sola alquilación. Puesto que las aminas primarias, secundarias y aun las terciarias tienen reactividad similar, los productos monoalquilados que se forman inicialmente experimentan una reacción posterior para formar una mezcla de productos, como se ilustra para el 1-bromooctano con un exceso al doble de amoniacaco, se puede tener mayor rendimiento del primero empleando un gran exceso de amina inicial, por lo que este método no es del todo bueno sintéticamente hablando. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{Br} + \ddot{\text{N}}\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{NH}_2 +$ Oscilmina (45%) $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{NH}] +$ Dioscilamina (43%) $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{N}] +$ Trazas $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{N}^+ \text{Br}^-]$ Trazas
2.- Aminas primarias a partir de nitrilos $\text{RCH}_2\text{X} + \text{Na}^+ \text{CN}^- \xrightarrow[\text{DMF}]{\text{S}_{\text{N}}2} \text{RCH}_2\text{C}\equiv\text{N} \xrightarrow[2) \text{H}_2\text{O}]{1) \text{LiAlH}_4, \text{éter}} \text{RCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	$\text{CH}_3\text{Br} + \text{Na}^+ \text{CN}^- \xrightarrow[\text{(-) NaBr}]{\text{DMF}} \text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N} \xrightarrow[2) \text{H}_3\text{O}^+]{1) \text{LiAlH}_4, \text{éter}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$
3.- Aminas primarias a partir de azidas $\text{R-X} + \text{N}_3^- \xrightarrow[\text{Etanol}]{\text{S}_{\text{N}}2} \text{R-N}_3 \xrightarrow[2) \text{H}_3\text{O}^+]{1) \text{LiAlH}_4, \text{éter}} \text{R-NH}_2$	Bromociclopentano Azida de ciclopentano Ciclopentilamina
4.- Aminas primarias a partir de nitrocompuestos (a) Nitroalcanos: $\text{R-X} + \text{NO}_2^- \xrightarrow{\text{S}_{\text{N}}2} \text{RNO}_2 \xrightarrow[\text{H}_3\text{O}^+]{\text{Fe, FeSO}_4} \text{RNH}_2$ (b) Nitroarenos (Nitrobenceno) 	

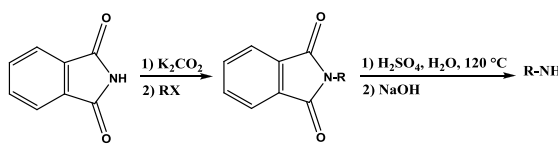
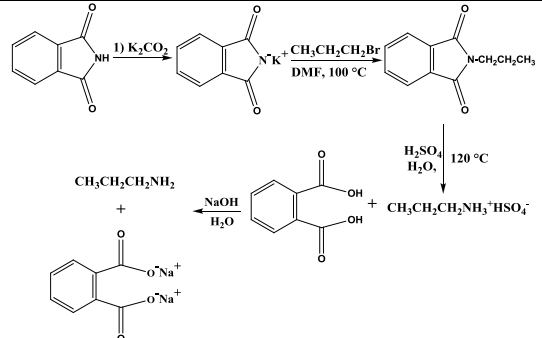
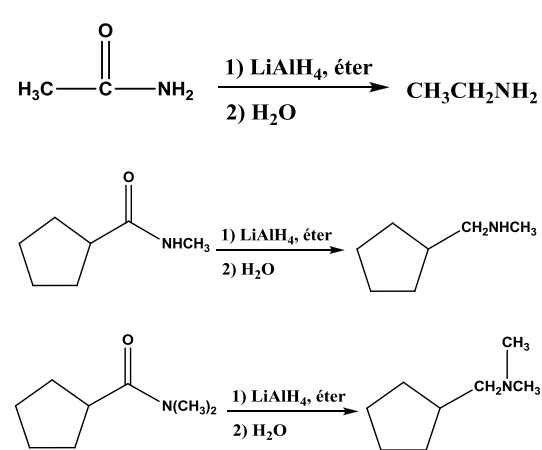
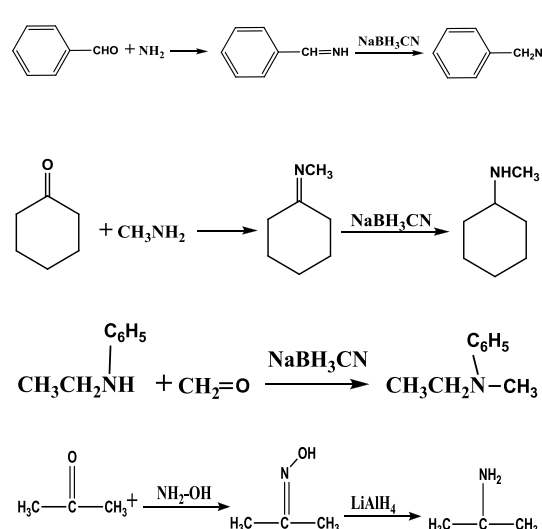
5.- Síntesis de Gabriel, para aminas primarias 	
6.- Aminas por reducción de amidas (a) Primarias $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2 \xrightarrow[2) \text{H}_2\text{O}]{1) \text{LiAlH}_4, \text{éter}} \text{RCH}_2\text{NH}_2$ (b) Secundarias $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\text{R}' \xrightarrow[2) \text{H}_2\text{O}]{1) \text{LiAlH}_4, \text{éter}} \text{RCH}_2\text{NH}-\text{R}'$ (c) Terciarias $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}(\text{R}'')-\text{R}' \xrightarrow[2) \text{H}_2\text{O}]{1) \text{LiAlH}_4, \text{éter}} \text{RCH}_2\text{N}(\text{R}'')-\text{R}'$	
7- Aminación reductiva de cetonas/aldehídos (a) Primarias $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R} + \text{NH}_3 \xrightarrow{\text{NaBH}_3\text{CN}} \text{R}_2\text{CHNH}_2$ (b) Secundarias $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R} + \text{R}'\text{NH}_2 \xrightarrow{\text{NaBH}_3\text{CN}} \text{R}_2\text{CHNHR}'$ (c) Terciarias $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R} + \text{R}'_2\text{NH} \xrightarrow{\text{NaBH}_3\text{CN}} \text{R}_2\text{CHNR}'_2$ (d) Vía oxima $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R} \xrightarrow{\text{NH}_2\text{-OH}} \text{R}-\overset{\text{N}(\text{OH})}{\parallel}{\text{C}}-\text{R} \xrightarrow{\text{LiAlH}_4} \text{R}-\overset{\text{NH}_2}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{R}$	

Tabla 1

Debido a que las formas de obtener aminas son muy variadas y algunas complicadas, la forma más sencilla es por medio de la reducción de grupos nitro, por lo cual se procede a estudiar más a fondo este método.

2.2 NITROCOMPUESTOS.

Los nitrocompuestos aromáticos constituyen un grupo de productos orgánicos encabezados por el nitrobenceno y derivados del benceno, tolueno, xileno, naftaleno y antraceno, por sustitución de uno o más átomos de hidrógeno por un grupo nitro. Este grupo nitro puede ser sustituido a su vez por un halógeno y ciertos radicales alquilo en casi todas las posiciones del anillo.

Son a menudo altamente explosivos; su manipulación inapropiada o variadas impurezas pueden fácilmente desencadenar una descomposición exotérmica violenta.

Los nitrocompuestos más importantes desde el punto de vista industrial son el nitrobenceno, el nitrotolueno, el dinitrotolueno y el trinitrotolueno (TNT), el tetrilo, los mononitroclorobenzenos, las nitroanilinas, los nitroclorotoluenos, el nitronaftaleno, el dinitrofenol, el ácido pícrico (trinitrofenol) y el dinitrocresol.

Los compuestos nitro participan en varias reacciones orgánicas. El grupo nitro posee un fuerte efecto atractor o aceptor de densidad electrónica y esta propiedad gobierna la química de las moléculas que lo contienen. De ahí que, por ejemplo, los nitroalquenos sean poderosos dienófilos o sufran con facilidad una adición de nucleófilos. Ambos tipos de reacciones, Diels-Alder y Michael, son de extraordinario interés en síntesis orgánica.

El grupo nitro es relativamente estable, debido a los efectos de resonancia mediante la donación o atracción de la densidad electrónica π por superposición de un orbital p sobre el sustituyente con un orbital p en el anillo aromático. La densidad electrónica fluye de los anillos bencénicos hacia los sustituyentes nitro, dejando una carga positiva en los anillos; así los intermediarios de la reacción carbocatiónica se desestabilizan y los anillos se desactivan para el ataque electrofílico. Esta estabilidad, en general lo hace inerte a los ácidos y a la mayoría de los reactivos electrofílicos; es estable en presencia de casi todos los agentes oxidantes, pero reacciona con los compuestos de Grignard y con reactivos fuertemente básicos e interfiere con las reacciones de Friedel-Crafts.

El grupo nitro se clasifica como un grupo desactivante *orto* y *para* y orientador *meta*; de hecho desactiva todas las posiciones en el anillo pero desactivan en menor proporción la posición *meta*. Debido a que el grupo nitro

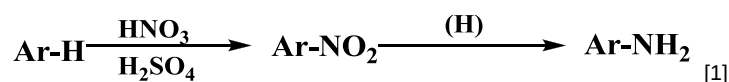
se clasifica como un desactivador *orto* - *para* y orientador *meta*, que al reducirse a un grupo amino éste se convierte en un grupo director *orto* - *para* y desactivador *meta*; por lo que su inclusión en una síntesis constituye un método para controlar la orientación.

Los desactivadores orientadores *meta*, como el carbonilo, nitro y ciano, ejercen su influencia a través de una combinación de efectos inductivos y de resonancia que se refuerzan mutuamente. Por efecto inductivo, tanto el intermediario *orto*, como el *para* están desestabilizados, debido a que la carga positiva del intermediario carbocatiónico puede colocarse directamente en el carbono anular unido al grupo desactivador, donde es desfavorecida por una interacción repulsiva con el átomo de carbono polarizado positivamente. El intermediario *meta* es por lo tanto el más favorecido.^[2]

La atracción de electrones por resonancia también actúa en las posiciones *orto* y *para* y no en la posición *meta*, por lo tanto, la reacción con un electrófilo ocurre en la posición *meta*.^[2]

La preparación de nitrocompuestos es fácil de hacer, por medio de la nitración directa, aunque algunas veces se obtienen el isómero *orto* y *para*; su separación es muy sencilla y la obtención es en forma pura.

La nitración de anillos aromáticos es una reacción de particular importancia, debido a que los nitroarenos que se producen pueden reducirse para formar aminoarenos^[2]. Los aminoarenos son compuestos de gran importancia ya que éstos se convierten sin mayores problemas en sales de diazonio. A su vez el grupo diazo de estas sales es reemplazable por muchos otros grupos; en la mayoría de los casos, esta vía representa el método más adecuado para introducir otros grupos en el anillo aromático, como son grupos -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -OH, -H. Además, las sales de diazonio se emplean para obtener compuestos de gran importancia como son los colorantes azoicos.



La unión de un nitrógeno a un anillo aromático en una secuencia de nitración/reducción en dos pasos es la clave de la síntesis industrial de pigmentos y de muchos agentes farmacéuticos.^[2]

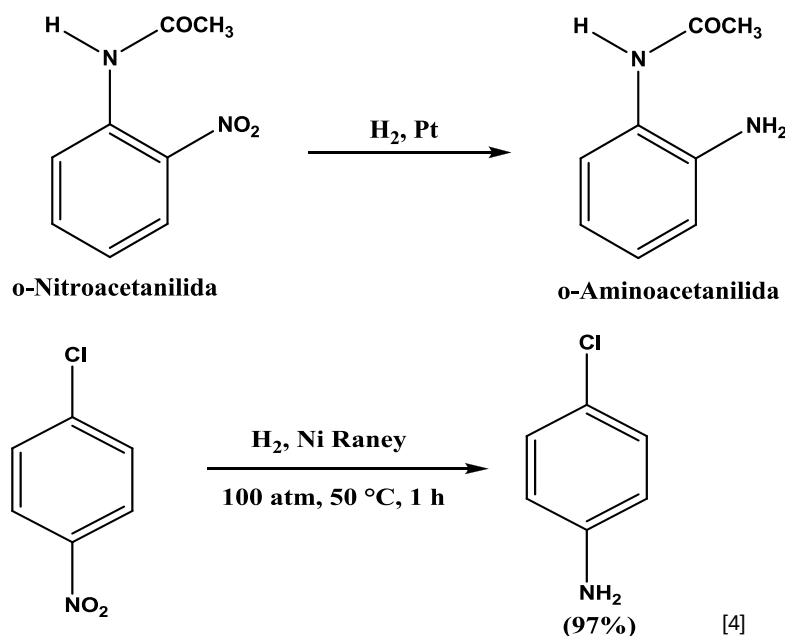
2.3 REDUCCIÓN DE NITROCOMPUESTOS.

Debido a que la preparación de compuestos con grupos amino de forma directa es difícil; y ya que la obtención del grupo amino por medio de la reducción del grupo nitro es sencilla, éstos pueden reducirse de la siguiente forma:

- I) hidrogenación catalítica usando hidrógeno molecular.
- II) reducción química:
 - a) por reducción con un metal y un ácido,
 - b) utilizando sulfuros de amonio,
 - c) hidrogenación de transferencia catalítica:
 - i. ciclohexano y Pd como catalizador, particularmente para la reducción selectiva de dinitrocompuestos.^[9]
 - ii. ácido fórmico, fosfínico y fosforoso o sus sales y Pd como catalizador.^[10]
 - iii. cloruro de amonio como donador de hidrógeno y Zn como catalizador, en medio acuoso.^[11]
 - iv. formiato de amonio como donador de hidrógeno con Pd/C, Ni, Zn y Mg como catalizadores^[11]
 - v. 2-propanol como donador de hidrógeno sobre tamices moleculares^[11]
 - vi. hidrato de hidracina y Pd/C en etanol a temperatura de ebullición.^[12]

2.3.1 Reducción por hidrogenación catalítica.

La hidrogenación de un nitrocompuesto a amina procede suavemente cuando se agita la solución del nitrocompuesto en alcohol con níquel o platino finamente divididos en atmósfera de hidrógeno.



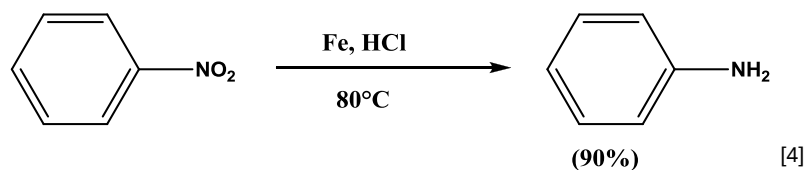
Este método no puede emplearse cuando la molécula contiene algún otro grupo fácilmente hidrogenable, como un enlace doble carbono-carbono.^[5]

2.3.2 Reducción química.

2.3.2.1 Reducción con un metal y un ácido.

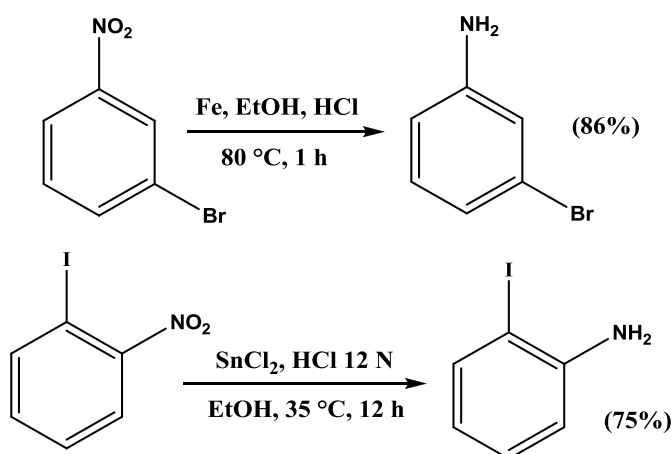
Otro método de reducción del grupo nitro, es mediante el tratamiento con un ácido a una mezcla del nitrocompuesto con un metal finamente dividido o en estado granuloso. En solución ácida, la amina se obtiene en forma de sal, la cual es liberada por adición de una base. La amina cruda suele quedar contaminada con algo del nitrocompuesto no reducido, del que puede separarse aprovechando las propiedades básicas de la amina; la amina es soluble en ácido mineral acuoso, el nitrocompuesto, no.

La reacción con el hierro metálico o con el zinc en presencia de ácido, y la reacción con cloruro de estaño (II) en presencia de HCl. Como el hierro es barato se usa a menudo industrialmente:



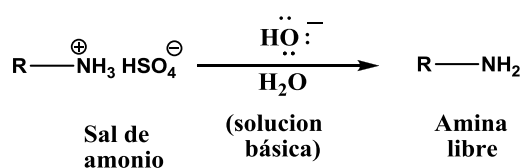
En el laboratorio se usa zinc y ácido clorhídrico o cloruro de estaño (II). La amina puede aislarse en forma de sal o de amina libre, después del tratamiento de la mezcla de reducción ácida con una base: hidróxido de sodio.

Como lo indican los ejemplos siguientes, la reducción de un grupo nitro aromático en una amina puede llevarse a cabo en presencia de otros grupos funcionales:



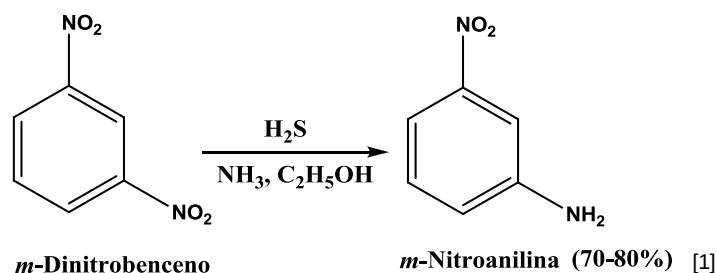
Debido a que la reacción de reducción es tan selectiva, es muy apropiada para materiales de partida, portadores de muchos grupos funcionales distintos. Aunque las condiciones usuales de reducción precisan de un ácido fuerte, Fe (II) + NH_3 e H_2 + Ni son dos agentes reductores que actúan en condiciones básicas o neutras que son, a su vez, compatibles con los grupos funcionales lábiles frente a los ácidos.^[4]

En la solución fuertemente ácida en la que se lleva a cabo la reducción, la amina es protonada formando la sal de amonio; la solución se alcaliniza para liberar la amina, la cual luego se aísla y se purifica. La reacción se representa en un paso para la simplificación.



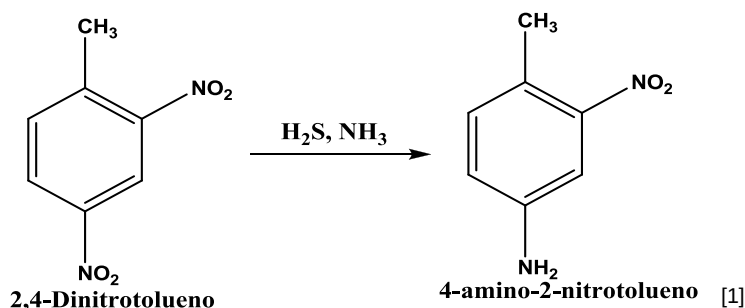
2.3.2.2 Reducción con sulfuros de amonio.

Los sulfuros de amonio también se emplean en la reducción de nitro compuestos aromáticos, particularmente los que tienen más de un grupo nitro. En tales casos, a menudo es posible reducir un grupo nitro selectivamente. El $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (preparado a partir de amoníaco y sulfuro de hidrógeno) y NaHS son los de uso más común.^[6]



Al utilizar este método, la cantidad de sulfuro de hidrógeno se debe medir con cuidado, porque, el uso de un exceso puede dar como resultado la reducción de más de uno de los grupos nitro.

Sin embargo, no siempre es posible predecir cual grupo nitro se reducirá, aun cuando una vez determinado, este es reproducible. Al tratar el 2,4-dinitrotolueno con sulfuro de hidrógeno y amoníaco se produce la reducción del grupo 4-nitro:



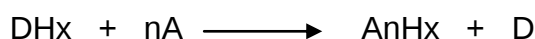
Los agentes reductores hidruros, como hidruro de litio y aluminio (LiAlH_4) o borohidruro de sodio (NaBH_4), no funcionan bien y rara vez se emplean, aun cuando puede utilizarse la reducción con hidrógeno y un catalizador.^[6]

2.3.2.3 Reducción por hidrogenación de transferencia catalítica.

Para reducir el grupo nitro se utilizan diferentes agentes químicos que en la mayoría de los casos no funcionan bien o durante la síntesis se forman subproductos no deseados y muy contaminantes.

Mucho menos conocida es la posibilidad de lograr la reducción con la ayuda de una molécula orgánica como donador de hidrógeno en presencia de un catalizador, un proceso conocido como *hidrogenación catalítica de transferencia*.^[7] En 1952, Braude, Linstead, et al.^[8], hizo la sugerencia que podría ser posible la transferencia catalítica de hidrógeno de una molécula orgánica donadora en condiciones suaves. De hecho, en el pasado, se llevó a cabo el uso esporádico de compuestos insaturados como aceptores de hidrógeno en las reacciones de deshidrogenación catalítica. Sin embargo, pocos estudios sistemáticos se dirigieron hacia el proceso inverso, la *hidrogenación catalítica de transferencia*.^[7]

La reacción se generaliza como:



El compuesto donador DHx puede, en principio ser cualquier compuesto orgánico cuyo potencial de oxidación sea suficientemente bajo para que la transferencia de hidrógeno se pueda producir en condiciones suaves. A temperaturas más altas, especialmente en presencia de catalizadores, casi todos los compuestos orgánicos pueden ser donadores de hidrógeno (craqueo catalítico), pero esto tiene poco potencial para la síntesis controlada. Del mismo modo a temperaturas suficientemente altas (> 300 °C), incluso el benceno puede servir como el aceptor y se reducirá a ciclohexano. Por lo tanto la elección de los donantes se determina generalmente por la facilidad de la reacción y disponibilidad.^[7]

2.3.2.3.1 Ciclohexano y Pd como catalizador, particularmente para la reducción selectiva de dinitrocompuestos.^[9]

La reducción de compuestos aromáticos mono y polinitrados, se efectúa rápida y selectivamente y en altos rendimientos por transferencia de hidrógeno desde ciclohexano al sustrato vía catalítica Pd/C. La reducción no es afectada por la presencia de una variedad de grupos funcionales, excepto por los halógenos que en este proceso son usualmente eliminados reductivamente; y por sistemas que contienen azufre el cual retarda y en algunos casos para la reacción.^[9]

La efectividad de la hidrogenación de transferencia de nitrocompuestos aromáticos para producir aminocompuestos fue demostrada y reportada en 1954, pero la aplicación de esta técnica en síntesis no fue desarrollada. En los primeros reportes las condiciones optimas de reacción, nitrocompuestos a reflujo en etanol con ciclohexano y catalizador Pd/C (proporción catalizador/sustrato: 10^{-2} :1), tiempos excesivamente largos y muchas reducciones inespecíficas fueron anotadas, el método ha recibido poca atención como una alternativa a la hidrogenación catalítica ordinaria o reducciones ácido-metal.^[9]

El ciclohexano, debido a su fácil disponibilidad y a su alta reactividad, es el preferido donador de hidrógeno. Sin embargo, con frecuencia la temperatura disponible con ciclohexano no es suficiente para causar la reducción a una velocidad adecuada.^[11]

Bajo las condiciones reportadas y modificadas, *o*-, *m*- y *p*-dinitrobenceno son rápido y eficientemente reducidos a la correspondiente *o*-, *m*- y *p*-nitroanilina, contrario a lo reportado anteriormente, en la cual tan solo el *m*-dinitrobenceno podía ser reducido exitosamente.

Típicamente, los nitrocompuestos se ponen a reflujo en etanol con un gran exceso de ciclohexano en presencia de catalizador Pd/C (proporción catalizador/sustrato: 1:2). Generalmente se observa la formación del producto casi inmediatamente después de iniciado el reflujo y la reacción es detenida cuando el material comienza a no ser detectado por cromatografía en capa fina. El catalizador usado es reutilizado hasta 6 veces antes de que haya un notable deterioro en su eficiencia. Los cortos tiempos de reacción y la

reducción de diferentes nitrocompuestos indican que cuando es utilizado en grandes proporciones de catalizador/sustrato, la transferencia de hidrógeno no compromete relaciones específicas donador-aceptor.^[9]

2.3.2.3.2 Ácido fórmico, fosfínico y fosforoso o sus sales y Pd como catalizador.^[10]

En la búsqueda por mas donadores de hidrógeno disponibles, para la hidrogenación de transferencia, se han encontrado los ácidos fórmico, fosfínico y fosforoso o sus sales en presencia de catalizadores metálicos Pd, Pt o Rh, en estas condiciones los nitrocompuestos se reducen a aminas con altos rendimientos. Con ácido fórmico los nitrocompuestos que contienen flúor son reducidos pero no aquellos que contienen cloro, bromo o yodo. Con los otros ácidos los nitrocompuestos que contienen cualquiera de los halógenos son reducidos con retención del halógeno.^[10]

Por ejemplo, cuando el catalizador Pd/C (10%; 10 mg) es agregado a *m*-dinitrobenceno (500mg) en ácido fórmico (98%, 5 mL), se observó la evolución de dióxido de carbono y la temperatura de la mezcla se eleva de 25 a 100 ° C en un lapso de 2-3 min; la reacción fue completa en 10 min. Otros rendimientos de compuestos aromáticos y heterocíclicos son similares, pero la reducción algunas veces necesita calentamientos muy rápidos y completos.

Bajo las condiciones anteriores, el *p*-fluoronitrobenceno es reducido, pero no se observa la reacción con compuestos que contienen otro halógeno. La eliminación del halógeno del núcleo aromático durante la reducción no es conveniente, por lo que bajo condiciones similares con ácido fosfínico se reducen los grupos nitro en altos rendimientos con retención del halógeno.

Tampoco los siguientes grupos funcionales interfieren con la reducción: -CF₃, -SO₂Me, -CH₂-OH, -OH, -CO₂H, -OMe, -CN y SO₃H; y otros sistemas aromáticos unos simplemente bencenoides que afortunadamente son también reducidos. Este método de hidrogenación de transferencia no reduce etenos, etinos o nitrilos a diferencia de la hidrogenación catalítica normal y por consiguiente no es simplemente una alternativa o la última.^[10]

Las sales de sodio del ácido fórmico, fosfínico y fosforoso son también donadores efectivos de hidrógeno. En el caso del fosfinato hay una pequeña

evolución de hidrógeno, aunque la reducción es mucho más rápida que la evolución de hidrógeno. Esto se observa sólo hasta los 90 ° C.

2.3.2.3.3 Cloruro de amonio como donador de hidrógeno y Zn como catalizador, en medio acuoso.^[11]

Las reacciones se realizan generalmente en 2-5 h y dan las anilinas correspondientes en buenos y hasta excelentes rendimientos. Sustituyentes como éster, nitrilo, amida y halogenuros no se ven afectados.

Se demostró que es un método amigable al medio ambiente para la síntesis de anilinas por reducción quimioselectiva de nitroarenos con Zn y cloruro de amonio (NH₄Cl) en agua. Se evita el uso de disolventes orgánicos, además el procedimiento es versátil, rápido y hace posible la fácil separación de los productos de los reactivos inorgánicos.^[11]

2.3.2.3.4 Formiato de amonio como donador de hidrógeno con Pd/C, Ni, Zn y Mg como catalizadores.^[11]

El formiato de amonio es la más conveniente y eficiente fuente de hidrógeno en reducciones catalíticas de transferencia de hidrógeno, en diferentes sistemas catalíticos que contienen Pd/C, Ni, Zn y Mg. La hidrogenólisis de los halogenuros no se observa y los sustituyentes reducibles, tales como etenos, etinos, nitrilos, compuestos carbonílicos, ácidos, alcoholes y cetonas se mantienen sin cambio bajo las condiciones de reacción; la selectividad del método es muy alta.^[11]

2.3.2.3.5 2-Propanol como donador de hidrógeno sobre tamices moleculares.^[11]

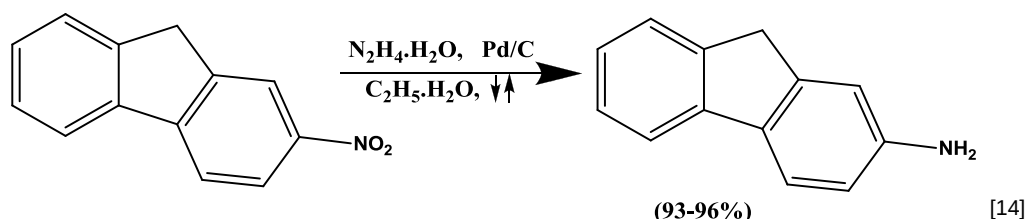
La reducción quimioselectiva de nitroarenos sobre tamices moleculares NiHMA, CoHMA, NiMCM-41 usando 2-propanol como donador de hidrógeno, muestran que todos los compuestos reducidos son obtenidos en excelentes rendimientos en estos sistemas catalíticos y el catalizador puede muy bien ser reutilizado sin afectar la actividad o las características del catalizador.

También se reporta la reducción de nitrocompuestos aromáticos en perousquitas LaMO_3 [M=Mn, Fe, Co, Cr, Al] preparados por irradiación de microondas usando 2-propanol como donador de hidrógeno y KOH como promotor.^[11]

2.3.2.3.6 Hidrato de hidracina y Pd/C en etanol a temperatura de ebullición.^[12]

La hidracina es usada como un agente reductor bajo dos clases de condiciones: 1) Cuando es usada con o sin hidróxido de potasio o sodio u otras bases tales como *ter*-butóxido de potasio para la reducción de compuestos carbonílicos (reducción de Wolff-Kishner) y 2) reducción catalítica con hidracina, eficaz principalmente en presencia de metales finamente divididos (catalizadores), puede ser empleada para reducir nitrocompuestos aromáticos o para deshalogenar halocompuestos.^[13]

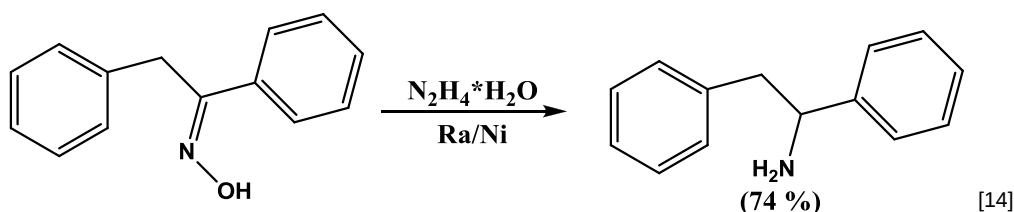
Una variedad de grupos funcionales (por ejemplo, grupos nitro, nitrilos, enlaces dobles y triples carbono-carbono, enlaces carbono-halógenos) pueden ser reducidos por tratamiento con hidracina a temperaturas elevadas. La aplicación más utilizada de este tipo de reducción puede ser la reducción de nitrocompuestos aromáticos por reducción con hidracina en presencia de hidrogenación catalítica con Ra-Ni o con Pd/C. El procedimiento general es ilustrado en el siguiente ejemplo:



El catalizador metálico promueve la descomposición de hidracina a nitrógeno (o amoníaco) e hidrógeno. Donde este procedimiento de reducción es equivalente a la hidrogenación catalítica en la cual la descomposición de hidracina sirve como fuente de hidrógeno. En un número de pasos, cuando la hidracina puede ser limitada, es posible aislar el producto intermediario de la

reducción entre el nitro compuesto y el producto de la reducción final, la amina. La reducción de este producto intermediario por reacción con más hidracina y una catálisis es posible.

Esta posibilidad es ilustrada por la reducción de cetoxima a amina con hidracina y Ra-Ni.^[14]

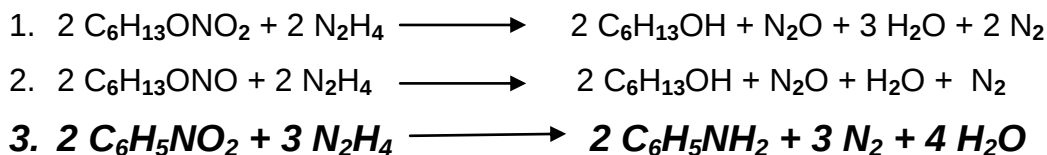


En muchas instancias la reducción catalítica con hidracina tiene rendimientos iguales o mejores que los obtenidos por hidrogenación catalítica directa u otros métodos de reducción. Pero los aparatos y el procedimiento son simples. En comparación con la reducción catalítica utilizando hidrógeno molecular, la reducción de transferencia usando donadores de hidrógeno tiene ventajas reales y potenciales. El hidrógeno molecular, un gas de baja masa molecular y por tanto de alta difusibilidad, se inflama fácilmente y presenta considerables riesgos sobre todo particularmente a gran escala, el uso de donadores de hidrógeno evita estas dificultades en que la contención de gases no es necesaria. Potencialmente los métodos de transferencia podrían permitir una mayor selectividad en la reducción.^[15]

Bajo las condiciones apropiadas el método puede ser usado para la deshalogenación de haluros alifáticos y aromáticos, el paladio parece ser un catalizador específico. Este método también ha sido usado para la reducción de azobenceno y azoxibenceno a hidrazobenceno con rendimientos de 80-90 %, como también para la síntesis de esteroides aziridinas por reducción de ésteres mesilato por alcoholes azido vicinales.^[16] El Ra-Ni puede ser usado en lugar de Pd/C como catalizador.^[17]

La efectividad de la hidracina como un agente reductor es variable dependiendo del compuesto a ser reducido. Ciertas quinonas, tetranitrometano, polinitrometanos halogenados, compuestos N-cloro y N-bromo, nitratoésteres son fácilmente reducidos por hidracina a temperatura ambiente y más rápidamente al elevar la temperatura.

Los ésteres de ácido nítrico, nitroso y nitrocompuestos son rápida y cualitativamente reducidos por hidracina a temperatura ambiente en presencia de catalizador Pd o Pt de acuerdo a las ecuaciones:



Esto establece experimentalmente que 1 mol de hidracina reacciona con 1 mol de nitrato hexílico a producir 1.5 mol de gas el cual contiene 33 % de óxido nitroso. No son encontrados óxidos de nitrógeno, hidrógeno u oxígeno en los productos. Las ecuaciones 2 y 3 están basadas en evidencia similar. Excelentes rendimientos de hexanol son obtenidos en las reacciones 1 y 2 y de anilina en la ecuación 3.

En las ecuaciones anteriores aparece que los ésteres de nitrato y nitrito son reducidos a óxido nitroso mientras que la hidracina es oxidada a nitrógeno elemental, donde la cantidad de nitrógeno en el nitrato o nitrito éster es igual a la cantidad de nitrógeno en el óxido nitroso, mientras que la cantidad de nitrógeno en el nitrógeno gas es igual al contenido en la hidracina. Cuando el nitrobenzeno es el agente oxidado el óxido nitroso no es formado porque el nitrógeno es retenido por la molécula orgánica y por otra parte la cantidad de nitrógeno gas es igual a la cantidad de hidracina usada.^[18]

Así reducciones catalíticas con hidracina difieren de reducciones similares con hidrógeno en el que el último rápidamente reduce compuestos que contienen olefinas y carbonilos también como aquellos que contienen grupos nitro y nitrato.^[18]

2.4 MECANISMO DE LA REDUCCIÓN DE GRUPOS NITRO USANDO EL SISTEMA HIDRACINA/PALADIO.

La hidracina (MM 32.05 g, b.p. 113.5 °C, $\delta=1.011$ g/mL) es usualmente obtenida y usada en la forma de su hidrato (MM 50.06 g, m.p. -51.7 °C, b.p. 120.1 °C, $\delta=1.032$ g/mL). Sus propiedades reductoras son debido a su descomposición térmica a hidrógeno y nitrógeno.^[19] El hidrato de hidracina es utilizado debido a su estereoselectividad funcional.^[11] La hidracina es un veneno violento dado que inhibe ciertos sistemas de enzimas, así induce una reducción del metabolismo corporal. Son compuestos básicos que causan irritación de la piel y las mucosas y ojos. Ataca los tapones de hule y ciertos plásticos. Mezclas de hidracina y ácido nítrico son explosivas y en presencia de 0.05-0.5 % de cobre ésta se descompone vigorosamente a peróxido de hidrógeno. Es un agente cancerígeno. Se deben tomar las precauciones necesarias para evitar la inhalación o el contacto de la piel con la hidracina.^[13]

La hidracina es termodinámicamente inestable, pero las propiedades termodinámicas *per se* no son útiles en predicción de la naturaleza de compuestos orgánicos obtenidos cuando la hidracina es usada como un agente reductor. En presencia de catalizadores de hidrogenación finamente divididos, Ni, Pd o Pt, la hidracina se descompone espontáneamente. La composición de los gases liberados dependerá de la naturaleza del catalizador empleado. No hay un acuerdo universal de la estequiometría de la descomposición. Estudios anteriores, muestran que la hidracina se descompone espontáneamente en contacto con Pt activo y libera amoníaco, nitrógeno e hidrógeno.^[13]

Para la reducción catalítica con hidracina, la implicación es que la naturaleza del catalizador juega un papel importante en la determinación del producto final aislado cuando un nitrocompuesto aromático es reducido.^[13]

Both Pietra y Rottendoff y Sternhell han sugerido que la reactividad de la hidracina en presencia de un catalizador Ni, Pd, Pt o Ru, es simplemente debido al hidrógeno liberado.^[13] La hidracina aunque es un poderoso agente reductor no es usado extensamente para reducir nitrocompuestos aromáticos a aminas. La velocidad de reacción es muy baja (lenta). Kuhn's confirmó en sus

observaciones que no ocurre la reducción uniforme antes de 18 horas si no es agregado el catalizador.^[20]

El uso del primer catalizador para la reducción con hidracina fue reportado por Busch y Schulz en 1929. Kuhn también reinvestigaba el uso de Pd/C al 5% como catalizador. Completa la reducción de nitro compuestos aromáticos a las anilinas y nitrato o nitrato ésteres a los correspondientes alcoholes, podrían ser realizadas usando estos catalizadores. Subsecuentemente, Pietra publicó independientemente el uso del Pd/C como catalizador reduciendo una variedad de nitrocompuestos. Dewar y Mole también trabajaron este catalizador casi simultáneamente, usando el sistema para reducir una serie de hidrocarbonatos nitropolinucleares a aminas.^[13]

Sólo unas pocas fallas son reportadas; estas fueron en compuestos heterocíclicos, incluyendo nitro pirimidinas. Pocas reacciones secundarias han sido reportadas cuando la hidracina es un reactivo independiente del uso de un catalizador. Las condiciones de la reacción, más que la presencia de otros grupos funcionales, parece influir en los rendimientos y los productos obtenidos en la reducción catalítica con hidracina. Balcom y Furst redujeron nitro derivados de difeniléter sin partir el éter, ácido cinámico sin hidrogenar el doble enlace y benzofenona sin formación de carbinol.^[13]

Ikawa partió de 1-nitro-1'-hidroxidifenil éter, después del calentamiento en etanol al 99% e hidracina en un tubo sellado por 10 horas. Es notable que el nitro no fuera reducido y los rendimientos son extremadamente malos.^[13]

El solvente generalmente usado para las reacciones catalizadas con hidracina es metanol o etanol. Las reacciones son más vigorosas en metanol que en etanol. También son usados dioxano y xileno.

Cuando se usan alcoholes como disolventes, se debe considerar que estos también pueden servir como donantes de hidrógeno, especialmente cuando se usa Níquel Raney como catalizador.^[21]

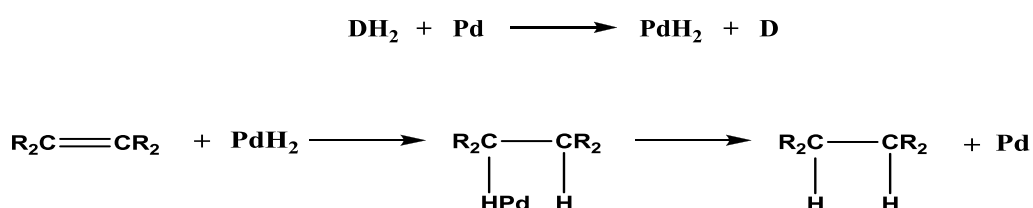
Como suele ocurrir con las reacciones heterogéneas, la agitación mecánica es muy importante. Se ha demostrado que la ebullición libre es determinante de la velocidad para la deshidrogenación catalítica.

Debe entenderse desde el principio que la hidrogenación catalítica de transferencia no es simplemente una regular hidrogenación catalítica con compuestos orgánicos como fuente alternativa de hidrógeno.

Sorprendentemente poco ha sido publicado del mecanismo de la reducción de nitrobenzeno, para una u otro, la anilina o el producto intermediario de acoplamiento por cualquier método reductivo. La mayoría de libros de química orgánica teórica no tratan este tema. Cuando se hace cualquier mención de estas reducciones, sólo el total de las condiciones es dispuesto: nitrobenzeno bajo condiciones neutras o básicas puede ser reducido al azoxi (atribuido a la condensación entre el intermediario nitroso y la hidroxilamina^[15]), azo o el intermediario hidrazo.^[13]

La falta de datos es un obstáculo y se enfrenta la dificultad de comprender funciones de enclavamiento de la unión de sustratos en una superficie del catalizador y la topografía de la superficie. Debido a estas circunstancias, es necesario tomar un camino conveniente para examinar a detalle el mecanismo de reacción para el cual la información detallada está disponible y luego proceder a discutir por analogía; no es un procedimiento garantizado para proporcionar total o incluso parcialmente deducciones correctas del mecanismo. Sin embargo, ignorar este razonamiento comparativo es ignorar una zona fértil que ofrece pistas, consejos e indicaciones del posible mecanismo.^[15]

Una primera propuesta del mecanismo es el de Wieland (1912). Él sugirió que el donante reacciona inicialmente con el catalizador paladio para formar un intermediario hidruro de paladio el cual se adhiere al aceptor, como en las ecuaciones y luego se descompone.



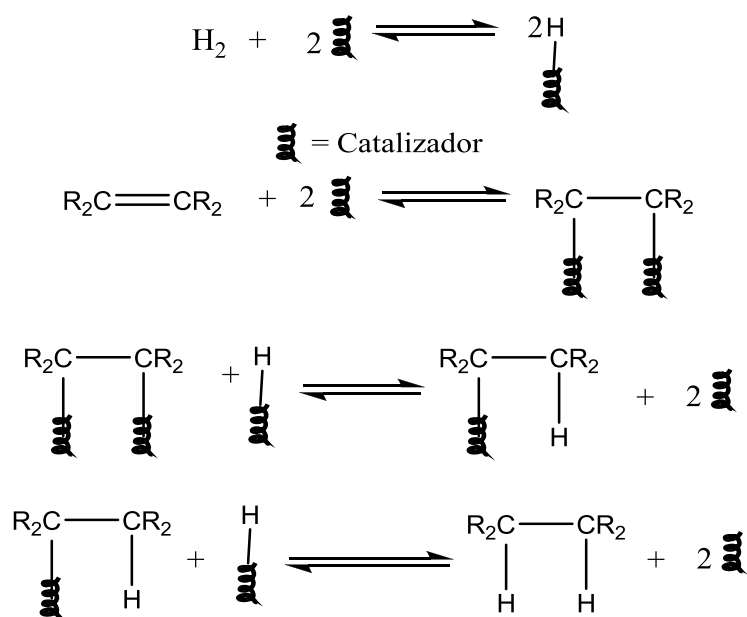
El hidruro de paladio postulado nunca fue aislado.^[7]

Braude, et al (1954) prefirieron un mecanismo concertado, en donde los donadores y aceptores, o en el caso de la desproporción otra unidad de donador, son coadsorbidos en el catalizador y la transferencia de hidrógeno se efectúa directamente.^[7]

Un análisis de la hidrogenación catalítica de transferencia y la hidrogenólisis, deben dar cuenta de varios procesos incluyendo la

deshidrogenación del donador, el reordenamiento o desproporción del donador, la estereoquímica de la transferencia de hidrógeno y eventualmente cualquier transformación del producto aceptor mientras que todavía está bajo la influencia del catalizador. Los estudios experimentales actuales dirigidos a la determinación de este mecanismo son muy limitados y se refieren sobre todo a la desproporción de ciclohexeno. Por lo que se tiene que recurrir a una consideración normal de hidrogenación catalítica para posibles pistas del mecanismo.^[7]

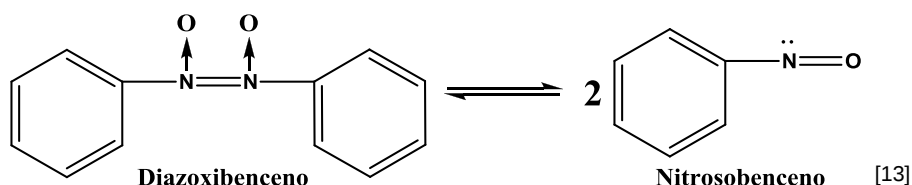
Por ello se cuenta con la propuesta del mecanismo general de Horiuti y Polyani (1934) para la hidrogenación catalítica.



Lo que aquí se sugiere, es entonces, la activación/absorción al mismo tiempo de hidrógeno y aceptor en un proceso reversible, seguido por la adición *cis* paso a paso de hidrógeno activo. Los detalles sobre la naturaleza de las especies adsorbida/activada no se proporcionan.^[7]

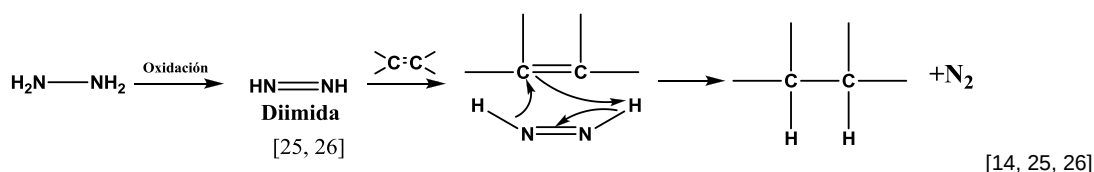
Por otro lado en un primer paso de la reducción de nitrobenceno, el nitrosobenceno es propuesto pero no es aislado. Esto es posible ya que una vez formado el nitrosobenceno éste es rápidamente transformado a la fenilhidroxilamina, la cual es aislada. Esto ocurre especialmente con nitrobenzenos sustituidos. La fenilhidroxilamina, puede ser además reducida a la anilina. Para obtener los intermediarios de acoplamiento, se asume siempre que uno u otro nitrosobenceno o fenilhidroxilamina está presente a lo largo de la reacción con algo del producto completamente reducido, anilina.^[13]

La formación del nitrosobenceno no es fácilmente explicada por el método por reducción catalítica por hidracina, pero el nitrosobenceno es por sí mismo un compuesto inusual y el primer paso de esta formación puede ser el diazobenceno. Esta molécula nunca ha sido aislada por éste u otro método. En el sistema aromático policíclico no existe.^[13]



Muchos estudios anteriores reportan la reducción de enlaces múltiples carbono-carbono por reacción con mezcla de hidracina y algún agente oxidante, recientemente este procedimiento ha sido reconocido como reducciones que implican la diimida. Estudios teóricos describen reacciones de diimida con eteno^[22] en los cuales la hidrogenación estereoespecífica *cis*^[23] de la transferencia de hidrógeno desde *cis*-diimida a eteno es indicado como el paso determinante de la velocidad en lugar del isómero *trans*^[24]. Estos cálculos se realizaron con programas sobre la aplicación de métodos de orbitales moleculares ab-initio para investigaciones de la unión de los sustratos (particularmente moléculas simples como H₂, O₂, CO y N₂) en superficies de metales. Hasta ahora, estos métodos ab-initio no han sido capaces de hacer frente a los problemas multiconformacionales con multiátomos que plantea incluso moléculas orgánicas relativamente pequeñas.^[15]

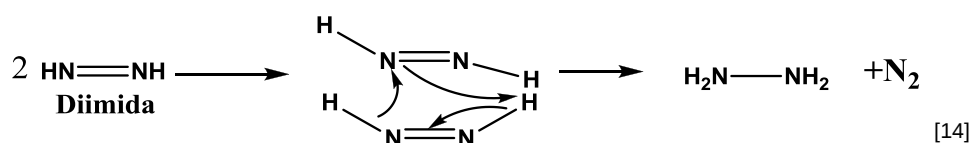
Por modificación del método de reducción catalítica por hidracina entonces se produce o se forma la diimida. Como es indicado en la siguiente ecuación:



La diimida es también capaz de reaccionar consigo misma y formar la desproporción de productos, hidracina y nitrógeno.^[14] Aunque esta especie no ha sido aislada, su existencia transitoria ha sido demostrada por espectrometría de masas y por las reacciones en las que se hidrogena compuestos orgánicos con evolución de nitrógeno^[19]. El proceso de la diimida tiene un tiempo de vida

finito, su descomposición en N_2 y H_2 no parece ser inevitable.^[27] Como resultado de esta desproporción el procedimiento común para la reducción con diimida incluye la generación de diimida en presencia de la molécula a ser reducida, más bien se esfuerza en preformar este inestable agente reductor. Pronto se cree que el intermediario diimida es la mezcla de los isómeros *cis* y *trans*, los cuales se equilibran rápidamente uno con otro. El factor de la reducción de enlaces dobles carbono-carbono con diimida incluye la adición *cis* estereoespecífica de hidrógeno y parece hasta implicar un estado de transición no polar sugiriendo el proceso de reducción por el proceso de ciclación.^[14]

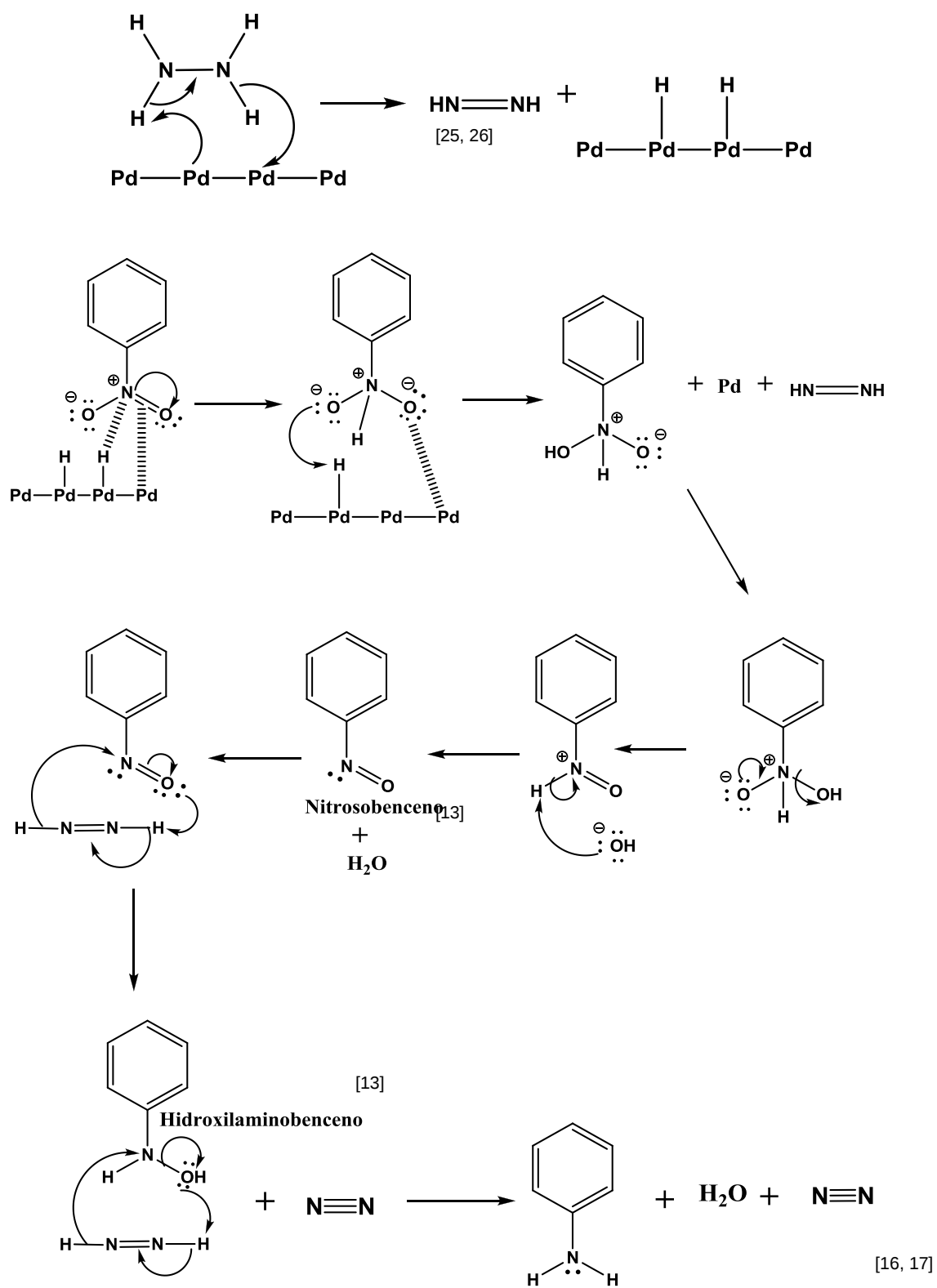
Si el estado de transición por desproporción de diimida a nitrógeno e hidracina implica un estado de transición similar como probablemente parece, entonces ambos isómeros *cis* y *trans* pueden ser incluidos en el proceso de desproporción como se indica en la siguiente reacción.



En la práctica, un exceso del precursor diimida es con frecuencia utilizado para la reducción de enlaces múltiples carbono-carbono hasta permitir parte de pérdida de la diimida formada por la consecuente desproporción. Por consecuencia, es difícil determinar que fracción de la diimida generada es potencialmente usada como reductor de los enlaces múltiples.^[14]

La ventaja que se tiene en el uso de la hidracina es que cuando el producto de la reducción (N_2) tiene una gran entalpía negativa de formación, proporciona una mayor fuerza motriz la reactividad de este donador de hidrógeno.^[15] Por varias razones es atractivo considerar la reducción con diimida como un transporte sincrónico de un par de hidrógenos, es decir, una adición cíclica de 2 átomos de hidrógeno en unión exacta o casi exacta. La primera de ellas es la alta estereoespecificidad y el hecho de que dicho mecanismo acopla plenamente la fuerza impulsora de la formación de nitrógeno con la reacción de adición. La segunda razón es un proceso de dos pasos, poco probable, especialmente para la reducción de enlaces olefínicos aislados.^[27]

**DESCRIPCIÓN DEL MECANISMO DE LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DEL
GRUPO NITRO POR TRANSFERENCIA CATALÍTICA CON
HIDRACINA/PALADIO.^[14]**



2.5 ENERGÍA DE MICROONDAS.

Debido a que los métodos de calentamiento convencionales no siempre proveen la suficiente energía y no son procesos económicos redituables, se procedió al uso de energía de microondas como fuente de calentamiento.

Lo normal del horno de microondas doméstico es verlo en la cocina, sin embargo, hoy en día es visto en muchos laboratorios de química orgánica. La energía de microondas es un medio eficiente para dirigir las reacciones químicas. Así como un horno de microondas de cocina, hierve agua mucho más rápido que poniendo una olla en la estufa; las reacciones químicas proceden significativamente más rápido en un horno de microondas que en una mantilla de calentamiento o en un baño de vapor.

Tradicionalmente, los químicos orgánicos utilizan parrillas de calentamiento o baños de agua caliente. Estos medios son lentos e ineficientes vías de transferencia de calor hacia la muestra porque depende de las corrientes de convección y la conductividad térmica de la mezcla de reacción.^[28]

El uso de energía de microondas en Química Orgánica está permitiendo reescribir muchas de las reacciones químicas clásicas en las que se mide el factor térmico, con un gran ahorro de tiempo y mejora del rendimiento. Cuando se calienta una muestra de reacción durante periodos prolongados (días), se está generando el producto final, pero al mismo tiempo se destruye. Esto es así por el propio efecto térmico, que induce a la aparición de contaminantes y a pérdidas importantes en el rendimiento de la reacción. Con la energía de microondas en cambio, los enlaces de las moléculas de los reactivos vibran en resonancia con la radiación recibida, con lo que reaccionan muy rápidamente y no se destruye el producto final. Se trata de un calentamiento rápido y súbito en toda la masa de la muestra y la vibración, si se modula la energía, no destruye el producto. Por ejemplo la síntesis de carbolinas (son utilizadas para evitar y tratar trastornos inmunes que incluyen enfermedades autoinmunes, enfermedades inflamatorias, rechazo de trasplante de órganos y otros desórdenes asociados con la respuesta inmune), una reacción que se realiza convencionalmente, en tres pasos con rendimientos medios del 30 al 40% y que, gracias a las microondas, es posible hacerla en un paso, en mucho menos

tiempo y con un rendimiento que supera el 95%, o la reacción de síntesis de 1,4-dihidropiridinas, que pueden prepararse en tres minutos, cuando el método clásico requería de 24 a 48 horas.^[29]

El precio del instrumental es extraordinariamente asequible, ya que una parte considerable de los experimentos pueden realizarse usando hornos de microondas domésticos. Otras razones para el uso de microondas, es en procesos de obtención de productos no obtenibles por métodos de calentamiento convencional.

El campo de la química orgánica asistida por microondas, es muy joven. La primera publicación fue en 1981, se trata del uso de energía de microondas para la producción de ésteres plastificantes.^[30]

Un organismo encargado de la investigación del uso de las microondas como fuente de calentamiento en reacciones químicas es COST D32, que es el acrónimo en francés de “Co-opération Européenne dans le domaine de la Recherche Scientifique et Technique” o en español “Cooperación Europea en Materia de Investigación Científica y Técnica”; que comenzó sus operaciones en 1992. Y sus objetivos son los de establecer una base firme de la unión Europea en la Química de Microondas para explotar nuevas posibilidades ofrecidas por las técnicas de microondas para la Química Moderna.^[30]

2.5.1 Naturaleza de las microondas.

En el espectro electromagnético, las microondas se producen en una región de transición entre la radiación infrarroja y la radiofrecuencia. La irradiación de microondas es una forma de energía que oscila entre 300 y 300,000 MHz, relativamente baja en el espectro electromagnético,^[28] como se muestra en la figura 1.

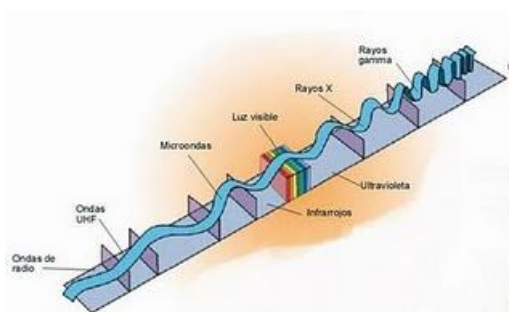


Figura 1

El horno de microondas doméstico es una invención casual. La técnica de las microondas y muchas de sus aplicaciones son desarrolladas antes y durante la Segunda Guerra Mundial, cuando Percy Spencer estaba trabajando para Raytheon, una empresa muy involucrada con el radar durante la segunda guerra mundial, cuando fueron concentrados los esfuerzos en el diseño y la manufactura del radar, la navegación y comunicación de equipos para uso militar. La mayor parte del desarrollo pertenece a los científicos británicos.^[31]

El trabajo inicial fue principalmente para requerimiento militar, posteriormente a la segunda guerra mundial las microondas se utilizaron para calentamiento, incluyendo el sistema de proceso de microondas industrial, así como el horno de microondas doméstico comercial. En 1947 un aparato llamado Radarange apareció en el mercado, de procesamiento de alimentos. Este nombre Radarange casi se convirtió en nombre genérico para los hornos de microondas. Una foto de los primeros prototipos se muestra en el libro de Decareau y Peterson^[30]

La introducción del horno de microondas, provee una herramienta necesaria para la exploración de varias aplicaciones de la energía de microondas.

La propiedad principal de las microondas es penetrar en el material de interés promoviendo la oportunidad sustancial de reducción de tiempo en un proceso, como de 10 a 1.

Funcionamiento del horno de microondas.

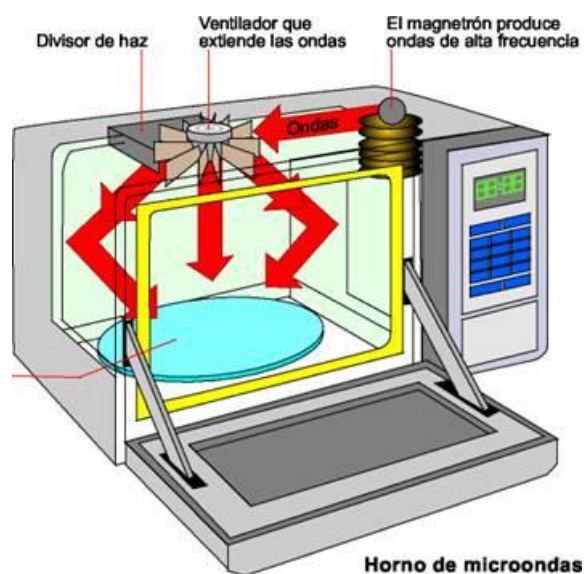


Figura 2

Un horno de microondas contiene un dispositivo llamado Magnetrón, que produce ondas electromagnéticas en el rango de las microondas. El magnetrón consiste en un filamento caliente (cátodo) construido en el centro de una cámara circular cerrada al vacío y tiene un alto potencial negativo. Un campo magnético perpendicular es impuesto por un imán permanente. El campo magnético hace que los electrones sean atraídos a la parte exterior positiva de la cámara (ánodo), en una trayectoria en espiral hacia afuera en lugar de moverse en línea recta. Esta crea una nube de electrones girando alrededor del eje del tubo. Una parte de este campo es extraído de la cámara con una antena corta que es conectada a un tubo metálico llamado guía de onda. La guía de onda extrae la energía directamente hacia la cavidad del horno de microondas (cámara de calentamiento). En hornos de microondas domésticos, conocidos como sistemas multimodos, las microondas se mueven a través de la guía de onda, rebotando en las paredes de la cavidad. Al hacerlo generan bolsas de alta y baja energía (llamados modos).^[28]

Hay dos formas en la cual las microondas pueden calentar sustancias: polarización dipolar y conducción iónica.

POLARIZACIÓN DIPOLAR. Si una molécula posee un momento dipolo, este intenta alinearse con el campo eléctrico de la microonda. Esta continua reorientación de las moléculas resulta en fricción, y así en calor.

CONDUCCIÓN IÓNICA. Si una muestra está cargada, entonces el componente del campo eléctrico de las microondas mueve los iones de un lado a otro a través de la mezcla. Este movimiento genera calentamiento.^[28]

El mecanismo de calentamiento de la rotación dipolar, depende de la existencia de moléculas polares, el agua es la más común de las moléculas polares. Bajo condiciones normales, las moléculas están orientadas aleatoriamente. En presencia de un campo eléctrico, las moléculas polares se alinean con el campo, pero apenas las moléculas se orientan en una dirección determinada, otro campo alterno es aplicado (se invierte) la polaridad de este varía y la velocidad de la frecuencia de las microondas; las moléculas tratan de alinearse también con el cambio de campo. Se genera calor como resultado de la rotación de las moléculas. Cuando el campo es removido, las moléculas regresan a su orientación aleatoria. La suma del tiempo requerido para alinearse depende del tamaño de las moléculas.^[31]

La frecuencia de microondas utilizada es aproximadamente 2500 MHz (2.5 GHz), estas frecuencias tienen la propiedad de ser absorbidas por moléculas polares generando calor, haciéndolas girar. Cuando una de las microondas es absorbida por una molécula esta gira. Esta molécula giratoria tiene muchas posibilidades de chocar con otra molécula traspasándole la energía de rotación y consiguiendo que la segunda molécula se agite. Mediante el choque, la energía de rotación de la primera se transforma en energía de traslación de la segunda, y como consecuencia de esta mayor agitación, aumentara la temperatura.

Las microondas técnicamente producidas son basadas en el principio de corriente alterna. Se obligan a los átomos de las moléculas a invertir su polaridad de 1 a 100 mil millones de veces por segundo.

De todas las sustancias naturales que son polarizadas, el oxígeno de las moléculas de agua reacciona de forma mucho más sensible.

El calentamiento con microondas es también dependiente del estado físico del material. En el hielo, el movimiento de las moléculas de agua en un campo de microondas es limitado y por consiguiente, el hielo absorbe mal las microondas. Como la temperatura de los materiales incrementa, las moléculas tienden a alinearse más rápidamente y el retorno al estado aleatorio es más rápido.

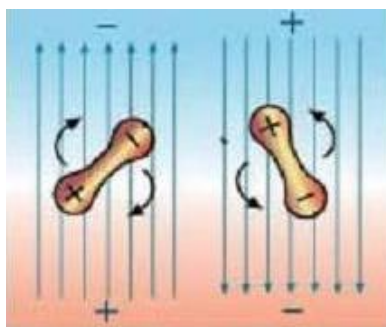


Figura 3

Si la solución no contiene agua o un líquido polar, no sufre calentamiento.

Todos los solventes o reactivos usados en una reacción interactúan de modo diferente con la energía de microondas. Aunque no es el único factor en la determinación de la absorción de la energía de microondas, la polaridad del solvente es una herramienta útil para averiguar cómo se va a calentar cuando

se coloca en un campo de microondas. Un solvente que es más polar, intenta alinearse con el campo eléctrico, causando más movimiento rotacional; mientras que solventes no polares o sustancias que no absorben mucha energía no son perturbadas por el cambio del campo de microondas, por lo que estos no calientan tan bien como los polares.

Mientras que gran parte de los primeros trabajos en síntesis de microondas se llevó a cabo en hornos domésticos simples, hay algunos graves problemas en su utilización para la Química. Primero y sobretodo no están diseñados para la contención de solventes orgánicos y reactivos y por lo tanto son inseguros para este uso. Tampoco es posible controlar el poder con precisión. Además, las paredes de muchos hornos domésticos no son hechas con estándares industriales, ocasionando que estas se flexionen durante el calentamiento causando cambios en la posición de los modos de la energía de microondas y resultando en campos inestables de calefacción.

Se han desarrollado aparatos multimodo (macroescala) y monomodo (microescala) de microondas para usarlos en Química preparativa. Además de haber sido desarrollados para resistir sobrepresurización de tubos de reacción en el interior de la cavidad de calentamiento del microondas, estos sistemas tienen control de la temperatura y la presión, así como la habilidad de agitar las mezclas de reacción.^[28]

La existencia del uso de microondas a baja temperatura permite el enfriamiento aun durante el ciclo de energización, como una herramienta para promover reacciones aceleradas. El enfriamiento debido a la refrigeración forzada por gas, “apaga” las reacciones para una química más limpia que conduce a la mejora del proceso global. Permite un mayor poder de microondas al ser aplicado directamente a la mezcla de reacción y previene el sobrecalentamiento^[30]. Las reacciones se completan en minutos en vez de horas o a veces días, y con menos reacciones colaterales; proporcionando más cantidad de producto para los pasos de purificación y ensayos de actividad.

El calentamiento por microondas ha revolucionado la Química de preparación moderna debido a que es posible formar moléculas rápidamente mediante reacciones limpias y eficientemente. Así como el mejoramiento de reacciones conocidas, también está permitiendo llevar a cabo nuevas reacciones que anteriormente no eran posibles, o bien, eran muy difíciles.^[28]

2.5.2 Las ventajas que presenta el uso de energía de microondas son:

- Rapidez en el calentamiento de toda la masa de la muestra
- Calentamiento selectivo ya que solo calienta las moléculas polares
- Aumento de la pureza del producto, debido a que la aplicación del calentamiento se lleva a cabo en tiempos más cortos
- Facilidad de la transmisión de la energía
- Control de la potencia
- Menos espacio para el equipo
- Mayor eficiencia, entre el 50 y 90% de energía consumida se transforma en calor
- Uniformidad en la distribución del calor hacia la mezcla si:
 - El diseño del horno permite emitir ondas homogéneas.
 - La mezcla tiene una composición uniforme.

2.5.3 Las desventajas que presenta el uso de energía de microondas son:

- *Uniformidad.* Si el diseño del microondas no es adecuado o la mezcla de reacción no es regular, el campo eléctrico será más intenso en algunas zonas que en otras, permitiendo la existencia de puntos fríos y calientes.
- *Sobrecalentamiento.* En modos de alta energía y cuando las moléculas interaccionan a velocidades altas y no tienen tiempo de relajarse.

3 OBJETIVOS.

3.1 Objetivo general.

Efectuar la reducción de grupos nitro de diversos nitrocompuestos aromáticos con sustituyentes activantes y desactivantes del anillo, mediante el sistema hidracina/paladio sobre carbón, aplicando dos formas de calentamiento: mantilla y horno de microondas (horno convencional y horno con sistema de reflujo).

3.2 Objetivos específicos.

1. Realizar la reducción del grupo nitro a partir de los siguientes compuestos: nitrobenceno, *p*-nitrofenol, *p*-nitroacetofenona, *p*-nitrofenilacetonitrilo, *m*-dinitrobenceno y *m*-cloronitrobenceno para la obtención de las aminas correspondientes.
2. Determinar los factores que influyen en la reducción del grupo nitro de los compuestos a desarrollar.
3. Comparar los resultados de los diferentes métodos de calentamiento usados en la reducción de nitrocompuestos aromáticos con el sistema hidracina paladio sobre carbón.
4. Describir un mecanismo de reacción de la reducción del grupo nitro con el sistema hidracina con paladio sobre carbón como catalizador.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En este trabajo se presentan los resultados del estudio de la reducción de: nitrobenceno, *p*-nitrofenol, *p*-nitroacetofenona, *p*-nitrofenilacetoniitrilo, *m*-dinitrobenceno y *m*-cloronitrobenceno para la formación de las aminas correspondientes.

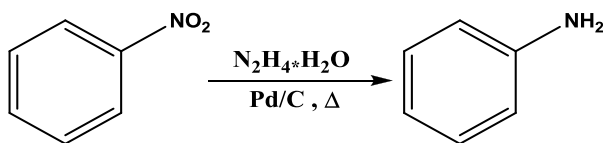
La reacción se llevó a cabo con la mezcla de 1 equivalente del compuesto nitrado con exceso de hidracina (5 equivalentes), y Pd/C como catalizador y etanol como medio de reacción, se mantuvo a reflujo por un periodo de 1 hora usando como fuente de calentamiento una mantilla. Se observó la conversión del grupo nitro a amina por medio de un análisis por cromatografía en capa fina. Las reacciones se hicieron por duplicado.

Se realizó nuevamente la reacción cambiando la fuente de calentamiento por un horno de microondas comercial y finalmente se volvió a realizar la misma reacción adaptando a un horno de microondas un sistema de reflujo. Ambas reacciones se llevaron a cabo aplicando energía de microondas durante 1, 1.5 y 2 minutos.

Los rendimientos de las reacciones descritas a continuación son obtenidos de los productos crudos.

4.1 REDUCCIÓN DE NITROBENCENO.

Reacción efectuada.



La reacción se lleva a cabo de acuerdo a las condiciones descritas en la referencia [12]. Se hicieron las adaptaciones pertinentes para el uso de microondas y microondas a reflujo.

Una vez que la reacción llega a término y se filtra sobre celita para eliminar el Pd/C, se observa que la coloración de la solución cambia de ámbar claro a un líquido aceitoso transparente ligeramente amarillo que indica la desaparición del nitrobenceno ya que la anilina es un líquido incoloro.

En la tabla 1 se muestran los resultados de la reducción del nitrobenceno.

Reducción de Nitrobenceno				
Experimento 1a				
	Nitrobenceno	Anilina		
		Reflujo (1 h)	Microondas comercial (1min)	Microondas y reflujo (1 min)
Rendimiento teórico		0.76 g		
Producto obtenido		0.4448 g	0.7051 g	0.6735 g
Rendimiento exp. (%)		58.53%	92.77%	89.03%
Punto de ebullición teórico	210-211 ° C	Valores obtenidos a presión reducida		
Punto de ebullición exp.		92 °C	116 °C	116 °C
Rf		0.38	0.4	0.43
Experimento 1b				
Rendimiento teórico		0.76 g		
Producto obtenido		0.4785	0.7036 g	0.7355
Rendimiento exp. (%)		62.96%	92.58%	96.78%
Punto de ebullición teórico	210-211 ° C	Valores obtenidos a presión reducida		
Punto de ebullición exp.		99 °C	116 °C	113°C
Rf		0.42	0.4	0.41

Tabla 1. Valores obtenidos de la reducción del nitrobenceno.

El proceso de purificación se llevó a cabo en este caso por medio de destilación; ya que tanto el reactivo como el producto son compuestos líquidos que presentan puntos de ebullición muy elevados (210.8 y 184.4 ° C

respectivamente), se tomó la decisión de utilizar destilación a presión reducida ya que el sistema a presión atmosférica no cumplía con los requisitos para la purificación.

Como se puede apreciar, el rendimiento del producto de la reacción (anilina) cuando se utiliza energía de microondas como fuente de calentamiento, está muy cerca al rendimiento teórico.

Al comparar los rendimientos obtenidos de los tres diferentes métodos, se observa que en la reacción efectuada a reflujo durante una hora el rendimiento es aceptable (en promedio 60%) mientras que los rendimientos de las reacciones hechas con energía de microondas a un minuto, son excelentes (superiores al 90%).

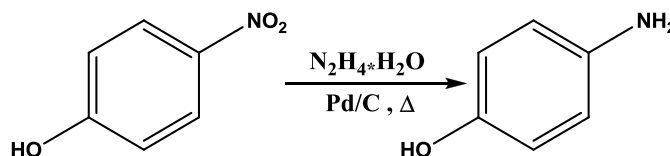
En este caso se puede apreciar que la reacción en la que se utilizó energía de microondas presenta ventajas en cuanto a la pureza del producto obtenido, así como la disminución de tiempo de exposición de la reacción y además ahorro de energía.

Esto concuerda con los resultados obtenidos en la cromatografía en capa fina, ya que en las cromatoplasmas de la reacción efectuada en horno de microondas, no observamos la presencia de *p*-nitrobenceno y sí se observa que el producto eluye de igual manera que la anilina patrón, lo que indica que la reacción se llevó a cabo en su totalidad, mientras que en las cromatoplasmas tomadas de la reacción a reflujo a una hora se observa el producto obtenido se encuentra contaminado con materia prima.

En los tres métodos se realizó cromatografía en capa fina (c. c. f.) con el sistema acetato de etilo/hexano (20:80) para seguir el curso de la reacción.

4.2 REDUCCIÓN DE *p*-NITROFENOL.

Reacción efectuada.



La reacción se lleva a cabo de acuerdo a las condiciones descritas en la referencia [12]. Debido a que al realizar las reacciones en horno de microondas se observa que éstas son muy vigorosas, se realiza la radiación cada 15 segundos hasta completar el tiempo elegido, con la finalidad de evitar una proyección de la mezcla de reacción.

Al empezar la reacción cuando se agrega la hidracina se observa un cambio de coloración de color amarillo transparente a una solución de color anaranjada. Una vez que la reacción llega a término y se filtra sobre celita para eliminar el Pd/C, se observa que la coloración de la solución cambia a amarillo canela transparente que indica la desaparición del *p*-nitrofenol. Al cristalizar el producto de la reacción se obtienen cristales en forma de escamas de color amarillo canela.

En la tabla 2 se muestran los resultados de la reducción del *p*-nitrofenol.

Experimento 2a								
	p-nitrofenol	p-aminofenol						
		Reflujo	Microondas comercial				Microondas y reflujo	
		(1 h)	(1 min)	(1.5 min)	(2 min)	(1 min)	(1.5 min)	(2 min)
Rend. teórico.		0.786 g						
Prod. Obtenido		0.4247 g	0.4271 g	0.5136 g	0.5393 g	0.4655 g	0.5727 g	0.6594 g
Rend. exp. (%)		54.00%	54.36%	65.29%	67.81%	59.07%	66.23%	83.61%
P. de f. teórico	114 °C	184 °C (descompone)						
P. de f. exp.		175-178 °C	179-180	182-184 °C	184 °C	183-184 °C	183-184 °C	184 °C
Rf		0.37	0.35	0.39	0.34	0.41	0.38	0.34
Experimento 2b								
Rend. teórico		0.786 g						
Prod. Obtenido		0.4878 g	0.4570 g	0.5021 g	0.5141 g	0.4487 g	0.4821 g	0.6384 g
Rend. exp. (%)		61.96%	57.92%	63.83%	65.14%	56.84%	61.00%	81.10%
P. de f. teórico	114 °C	184 °C (descompone)						
P. de f. exp.		182-184 °C	182-183 °C	182-184 °C	184 °C	184 °C	182-184 °C	183-184 °C
Rf		0.41	0.36	0.35	0.34	0.34	0.35	0.34

Tabla 2. Valores obtenidos de la reducción del *p*-nitrofenol.

Como se puede apreciar, el punto de fusión del producto de la reacción (*p*-aminofenol) cuando se utiliza energía de microondas como fuente de calentamiento, está más cercano o coincide con el reportado en la literatura, mientras que el obtenido del producto de la reacción efectuada a reflujo por una hora es menor al reportado; posiblemente debido a que la reacción con mantilla de calentamiento presenta reacciones colaterales o a que no se lleva en su totalidad la reducción del grupo nitro y este producto presenta más impurezas.

Al comparar los rendimientos obtenidos de los tres diferentes métodos, se observa que en la reacción realizada a reflujo durante una hora el rendimiento es aceptable (en promedio 60%), los rendimientos de las reacciones efectuadas en horno de microondas convencional a dos minutos son ligeramente superiores (en promedio 65%), y los rendimientos de las reacciones hechas en horno de microondas con sistema de reflujo a dos minutos son buenos (superiores al 80%).

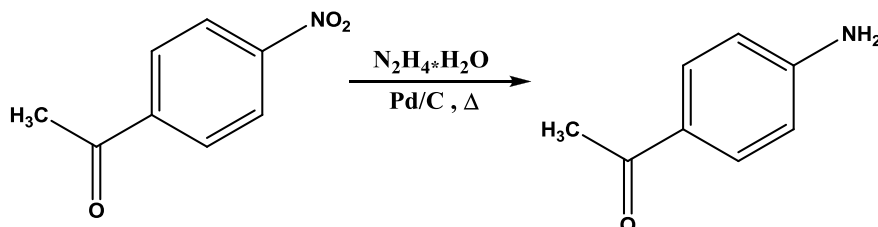
En este caso vemos que los rendimientos disminuyen con respecto a los obtenidos en la reducción del nitrobenzeno, esto es debido a que en la reducción del grupo nitro del *p*-nitrofenol se lleva a cabo en presencia del grupo hidroxilo (–OH) un activante fuerte, orientador *orto-para*, presente en el anillo aromático el cual se encuentra en resonancia, lo que le da una mayor estabilidad.

El curso de la reacción se monitorea mediante cromatografía en capa fina; en la reacción a reflujo durante una hora y en horno de microondas tanto convencional como con sistema a reflujo durante un minuto, se observa la presencia de *p*-nitrofenol, lo que indica que la reacción no se llevó a cabo en su totalidad, mientras que en las cromatoplasmas tomadas de las reacciones en horno de microondas a dos minutos se observa que la marca de elución del producto obtenido corresponde a la presencia de *p*-aminofenol, indicando el término de la reacción y que el producto obtenido está puro.

En los tres métodos se realizó cromatografía en capa fina (c. c. f.) con el sistema acetato de etilo/hexano (40:60) para seguir el curso de la reacción.

4.3 REDUCCIÓN DE *p*-NITROACETOFENONA.

Reacción efectuada.



La reacción se lleva a cabo de acuerdo a las condiciones descritas en la referencia [12]. Una vez que la reacción llega a término y se filtra sobre celita para eliminar el Pd/C, se observa que la coloración de la solución cambia de un amarillo transparente a un amarillo más intenso. Al cristalizar el producto de la reacción se obtienen cristales en forma de escamas de coloración amarillo vainilla o amarillo limón.

En la tabla 3 se muestran los resultados de la reducción de la *p*-nitroacetofenona.

Experimento 3a									
	<i>p</i> -nitroacetofenona	<i>p</i> -aminoacetofenona							
		Reflujo	Microondas comercial				Microondas y reflujo		
		(1 h)	(30 s)	(1 min)	(1.5 min)	(2 min)	(1 min)	(1.5 min)	(2 min)
Rend. teórico		0.786 g							
Prod. Obtenido		0.0229 g	0.1968 g	0.2120 g	0.2583 g	0.2754 g	0.2258 g	0.2497 g	0.3061 g
Rend. exp. (%)		2.78 %	23.84%	25.81%	31.31%	33.45%	27.54%	30.42%	37.32%
P. de f. teórico	78-80 °C	106 °C (descompone)							
P. de f. exp.		93-94 °C	93-94 °C	94-96 °C	90-92 °C	95-96 °C	100-101 °C	96-97 °C	100-102 °C
Rf		0.36	0.34	0.30	0.33	0.30	0.52	0.36	0.54
Experimento 3b									
Rend. teórico		0.786 g							
Prod. Obtenido		0.0402 g	0.1800 g	0.2032 g	0.2437 g	0.3129 g	0.2256 g	0.2522 g	0.2889 g
Rend. exp. (%)		4.9%	21.90%	24.74%	29.67%	37.88%	27.44%	30.66%	35.09%
P. de f. teórico	78-80 °C	106 °C (descompone)							
P. de f. exp.		93-93 °C	90-91 °C	90-91 °C	97-98 °C	97-98 °C	92-95 °C	97-98 °C	98-99 °C
Rf		0.52	0.34	0.35	0.33	0.33	0.30	0.36	0.32

Tabla 3. Valores obtenidos de la reducción de la *p*-nitroacetofenona.

Como se puede apreciar el punto de fusión del producto de la reacción (*p*-aminoacetofenona) cuando se utiliza energía de microondas como fuente de

calentamiento, está más cercano al reportado en la literatura, y al aumentar el tiempo de irradiación de las microondas éste se acerca aun más al teórico; mientras que, el del producto de la reacción realizada a reflujo por una hora es mucho menor al reportado.

Al comparar los rendimientos obtenidos de los tres diferentes métodos, se observa que en la reacción efectuada a reflujo durante una hora el rendimiento es malo (menor al 5%), mientras que los rendimientos de las reacciones hechas en horno de microondas convencional a dos minutos son bajos (en promedio 30%), y los rendimientos de las reacciones realizadas en microondas con sistema de reflujo a dos minutos son un poco mejores (en promedio del 35%).

En este caso vemos que los rendimientos disminuyen bastante con respecto a los obtenidos en la reducción del nitrobenzeno y el *p*-nitrofenol; posiblemente debido a que la reducción del grupo nitro de la *p*-nitroacetofenona se lleva a cabo en presencia del grupo cetona ($-\text{COCH}_3$) que es un grupo desactivante orientador meta, el cual presenta resonancia tal que le da una menor estabilidad.

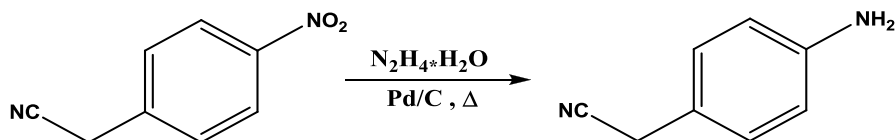
Cuando la reacción se efectúa en horno de microondas a un minuto, ésta no se lleva a cabo en su totalidad, lo que se puede ver en la cromatoplaça ya que se observa la persistencia de la materia prima. Al llevar a cabo la reacción a dos minutos, tiempo en el cual se observa el cambio de coloración de la mezcla a un verde más claro en relación con la mezcla obtenida a un minuto, también se ve la persistencia de materia prima en la cromatoplaça pero en menor intensidad que la observada en la cromatoplaça del producto obtenido a un minuto.

En estas condiciones podemos ver que sí hay formación del producto aunque con bajo rendimiento, y aunque la reacción en microondas es más rápida hay formación de un subproducto; el cual se elimina al recrystalizar. Esto se confirma en las cromatoplaças obtenidas de la mezcla de reacción en las cuales se observa una señal persistente, que debido a su polaridad aparece por debajo del producto esperado.

Se realizó cromatografía en capa fina (c. c. f.) con el sistema acetato de etilo/hexano (50:50) para corroborar el término de la reacción.

4.4 REDUCCIÓN DE *p*-NITROFENILACETONITRILO.

Reacción efectuada.



La reacción se lleva a cabo de acuerdo a las condiciones descritas en la referencia [12]. Una vez que la reacción llega a término y se filtra sobre celita para eliminar el Pd/C, se observa que la coloración de la solución cambia de un color uva intenso a un color café. Al cristalizar el producto de la reacción se obtienen cristales en forma de escamas de color rojo ladrillo.

En la tabla 4 se muestran los resultados de la reducción del *p*-nitrofenilacetónitrilo.

Experimento 4a								
p-nitro fenil acetónitril		p-amino acetónitrilo						
		Reflujo	Microondas comercial			Microondas y reflujo		
		(1 h)	(1 min)	(1.5 min)	(2 min)	(1 min)	(1.5 min)	(2 min)
Rend. teórico		0.82 g						
Prod. Obtenido		0.5649 g	0.5354 g	0.5948 g	0.7304 g	0.6407 g	0.7083 g	0.7335 g
Rend. exp. (%)		68.73%	65.41%	72.47%	88.99%	78.60%	86.73%	89.54%
P. de f. teórico	116-118 °C	45-48 °C						
P. de f. exp.		45-47 °C	46-48 °C	47-49 °C	44-45 °C	44-47 °C	45-48 °C	45-47 °C
Rf		0.45	0.43	0.55	0.52	0.43	0.45	0.56
Experimento 4b								
Rend. teórico		0.82 g						
Prod. Obtenido		0.5668 g	0.5147 g	0.5891 g	0.6732 g	0.6139 g	0.7056 g	0.7092 g
Rend. exp. (%)		68.83%	62.67%	71.82%	81.95%	74.84%	86.18%	86.83%
P. de f. teórico	116-118 °C	45-48 °C						
P. de f. exp.		45-47 °C	44-45 °C	45-48 °C	45-48 °C	44-47 °C	44-48 °C	44-46 °C
Rf		0.45	0.47	0.52	0.51	0.45	0.45	0.45

Tabla 4. Valores obtenidos de la reducción del *p*-nitrofenilacetónitrilo.

En éste caso se puede apreciar que el punto de fusión del producto de la reacción (*p*-aminoacetónitrilo) en las tres formas de calentamiento, está muy cercano al reportado en la literatura.

Al comparar los rendimientos obtenidos de los tres diferentes métodos, se observa que en la reacción realizada a reflujo durante una hora el

rendimiento es aceptable (en promedio 68%), mientras que los rendimientos de las reacciones hechas en horno de microondas convencional a dos minutos son altos (superiores al 80 %), y los rendimientos de las reacciones efectuadas en horno de microondas con sistema de reflujo a dos minutos son mayores (casi del 90%).

En este caso vemos que los rendimientos son altos; esto es debido a que la reducción del grupo nitro del *p*-nitrofenilacetonitrilo se lleva a cabo en presencia del grupo acetonitrilo ($-\text{CH}_2\text{CN}$) que es un grupo desactivante orientador *meta*, lo hace menos reactivo; esto nos hace pensar que si el compuesto es menos reactivo a la reducción del grupo nitro, también se produzca la reducción el grupo ciano, ya que la reacción no es selectiva.

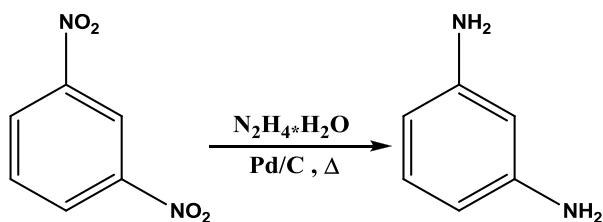
Estos rendimientos altos se pueden deber también a que el grupo nitro (desactivante fuerte) orientador *meta* afecta al grupo acetonitrilo, evitando la reducción de éste y reflejandose en rendimientos muy altos pero debido a la presencia de materia prima.

Así mismo, se ve la persistencia de materia prima en la cromatoplaquea lo que indica que aun no termina la reacción. Al aumentar el tiempo de irradiación de las microondas a minuto y medio y dos minutos se ve que la señal correspondiente a la materia prima en las cromatoplaqueas se hace un poco más tenue, aunque no desaparece. Mientras que la señal correspondiente al producto *p*-aminoacetonitrilo permanece con la misma intensidad.

Se realizó cromatografía en capa fina (c. c. f.) con el sistema acetato de etilo/hexano (50:50) para corroborar el término de la reacción.

4.5 REDUCCIÓN DE *m*-DINITROBENCENO.

Reacción efectuada



La reacción se lleva a cabo de acuerdo a las condiciones descritas en la referencia [12]. Se observa un cambio de coloración de un color amarillo transparente a una solución de color verde oliva. Una vez que la reacción llega a término y se filtra sobre celita para eliminar el Pd/C, no se pudo precipitar el producto obtenido por lo que se cambio el etanol por butanol como medio de reacción en el cual es soluble la materia prima pero no el producto de la reducción de los dos grupos nitro; aun así tampoco se logro obtener los cristales del producto. Por lo que se procedió a secar todo el medio de reacción colocando el filtrado en un matraz kitasato y aplicando vacio. Al término de una semana se obtuvo en el fondo del matraz una masa viscosa de color café oscuro, a la que se le hicieron los respectivos análisis.

En la tabla 5 se muestran los resultados de la reducción del *m*-dinitrobenceno.

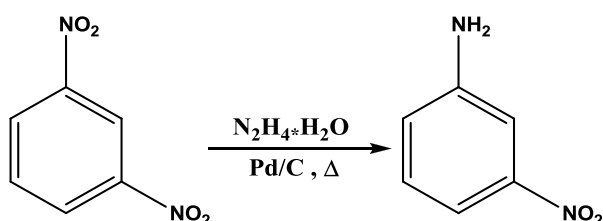
Experimento 5				
	<i>m</i> -dinitrobenceno	<i>m</i> -aminoanilina		
		Reflujo (1 h)	Microondas comercial (1min)	Microondas y reflujo (1 min)
Rend. teórico		0.64 g		
Prod. Obtenido		0.4729 g	0.5222 g	0.5614 g
Rend. exp. en %		73.89%	81-59 %	87.72%
P. de f. teórico	84-86°C	64- 66 °C		
P. de f. exp.		86-87 ° C	89-90 ° C	89-90 ° C
Rf		0.18	0.22	0.22

Tabla 5. Valores obtenidos de la reducción del *m*-dinitrobenceno.

Como se puede apreciar, el punto de fusión del producto esperado de la reacción (*m*-aminoanilina) en las tres condiciones de calentamiento es superior al punto de fusión teórico, y se parece más al punto de fusión reportado en la

literatura para la materia prima; esto posiblemente debido a que la reacción de reducción se produce en un solo grupo nitro, ya que la *m*-nitroanilina presenta un punto de fusión teórico de 114°C, que es superior al de la *m*-aminoanilina. Otra posibilidad puede ser que se forme la mezcla de productos de la reducción de un solo grupo nitro o de los dos grupos nitro.

Al observar el punto de fusión que presenta el producto, se podría pensar que no hubo reducción ya que es parecido al de la materia prima; pero al analizar los resultados obtenidos en la caracterización del producto por espectroscopia y espectrometría nos indica que la reacción efectuada es la siguiente:



Al comparar los rendimientos obtenidos de los tres diferentes métodos, se observa que en la reacción realizada a reflujo durante una hora el rendimiento es alto (73.89%), mientras que el rendimientos de la reacción hecha en horno de microondas convencional a dos minutos es superior (81.59%), y el rendimiento de la reacción efectuada en horno de microondas con sistema de reflujo a dos minutos es excelente (87.72%).

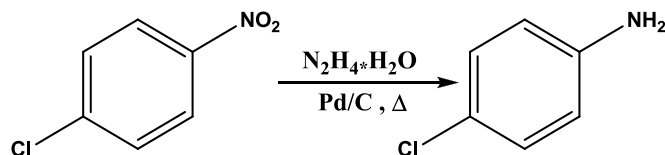
Estos rendimientos se pueden deber a que al tener el compuesto dinitrado, el primer grupo nitro (desactivante fuerte) orientador *meta*, jala densidad electrónica desactivando al anillo; dejando al segundo grupo nitro libre para la reducción, formándose un grupo amino (activante fuerte) orientador *orto-para*, el cual al encontrarse en posición *meta* con respecto al segundo grupo nitro le da mayor estabilidad al anillo impidiendo la reducción del segundo grupo nitro.

Al seguir el curso de la reacción mediante cromatografía en capa fina, se aprecia que la reacción se llevaba a cabo en los tres métodos esta no finaliza y presenta un barrido en la cromatoplaaca hasta un recorrido de menor masa molecular, que el compuesto dinitrado.

En los tres métodos se realizó cromatografía en capa fina (c. c. f.) con el sistema acetato de etilo/hexano (50:50) para seguir el curso de la reacción.

4.6 REDUCCIÓN DE *p*-CLORONITROBENCENO.

Reacción efectuada.



La reacción se lleva a cabo de acuerdo a las condiciones descritas en la referencia [12]. Una vez que la reacción llega a término y se filtró sobre celita para eliminar el Pd/C, se observa que la coloración de la solución era de un color transparente. Al cristalizar el producto de la reacción se obtienen cristales de color amarillo limón.

En la tabla 6 se muestran los resultados de la reducción del *p*-cloronitrobenceno.

Experimento 6a								
p-nitroclorobenceno		p-cloroanilina						
		Reflujo	Microondas comercial			Microondas y reflujo		
		(1 h)	(1 min)	(1.5 min)	(2 min)	(1 min)	(1.5 min)	(2 min)
Rend. teórico		0.81 g						
Prod. Obtenido		0.0032 g	0.0793 g	0.1810 g	0.2040 g	0.1348 g	0.1734 g	0.2114 g
Rend. exp. (%)		0.39%	9.77%	13.19%	25.11%	16.60%	21.35%	26.42%
P. de f. teórico	83 °C	69.5 °C						
P. de f. exp.		-----	68 °C	61-64 °C	62-63 °C	63-65 °C	63 °C	65-66 °C
Rf		-----	0.59	0.52	0.53	0.57	0.55	0.57
Experimento 6b								
Rend. teórico		0.81 g						
Prod. Obtenido		0.0097 g	0.494 g	0.1892 g	0.2039 g	0.1474 g	0.1905 g	0.2136 g
Rend. exp. (%)		1.19%	6.09%	23.27%	25.10%	18.15%	23.47%	26.37%
P. de f. teórico	83 °C	69.5 °C						
P. de f. exp.		-----	68 °C	64-66 °C	65-67 °C	64-65 °C	64-65 °C	64-65 °C
Rf		0.6	0.55	0.53	0.55	0.52	0.52	0.58

Tabla 6. Valores obtenidos de la reducción del *p*-cloronitrobenceno.

Como se puede apreciar el punto de fusión del producto de la reacción (*p*-cloroanilina) es mucho menor al reportado, debido tal vez a que el producto este contaminado con materia prima

Al comparar los rendimientos obtenidos de los tres diferentes métodos, se observa que en la reacción efectuada a reflujo durante una hora el rendimiento es excesivamente bajo (menor al 1%), mientras que los rendimientos de las reacciones hechas en horno de microondas convencional a dos minutos son bajos (en promedio 25%), y los rendimientos de las reacciones realizadas en horno de microondas con sistema de reflujo a dos minutos no eleva significativamente el rendimiento (en promedio del 26%).

En este caso vemos que los rendimientos son bastante bajos; esto es debido a que en la reducción del grupo nitro del *p*-cloronitrobenceno se lleva a cabo en presencia del grupo cloro (-Cl) que es un grupo desactivante débil, orientador *orto-para*, el cual tiene un efecto inductivo de atracción de electrones más fuerte y un efecto de resonancia de donación de electrones más débil por lo que son desactivadores del anillo presentando una menor estabilidad que lo hace menos reactivo y por ende se ve reflejado en rendimientos bajos.

Se observaba que cuando la reacción se efectúa a un minuto, ésta no se lleva a cabo en su totalidad ya que se observa la persistencia de materia prima en la cromatoplaça, lo que indica que en efecto aun no termina la reacción. Al aumentar el tiempo de irradiación de las microondas a dos minutos se ve que la señal correspondiente a la materia prima en las cromatoplaças se va haciendo tenue, aunque no desaparece, mientras que la señal correspondiente al producto *p*-cloroanilina se ve más concentrada.

Se realizó cromatografía en capa fina (c. c. f.) con el sistema acetato de etilo/hexano (50:50) para corroborar el término de la reacción.

5 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS.

Los productos obtenidos se caracterizaron mediante espectroscopia de infrarrojo (IR), espectrometría de masas acoplada a cromatografía de gases (EM-CG) y resonancia magnética nuclear protónica (RMN- ^1H).

5.1 REDUCCIÓN DE NITROBENCENO A ANILINA.

Los resultados de los espectros del 1 al 6 se observan en las siguientes tablas. Mediante la técnica de película con ventana de KBr se obtiene el espectro de IR del producto obtenido de la reducción de nitrobenzeno con mantilla de calentamiento y a reflujo durante una hora. La información obtenida de la caracterización se resume en la tabla 7 (espectro 1).

Como se puede ver en el espectro las señales esperadas de la amina primaria no se observan bien debido a que la anilina es un compuesto higroscópico y en su lugar aparece una señal ancha entre 2500 y 3800 cm^{-1} y que corresponde al grupo hidroxilo (O-H) en el agua. En 3316.85 cm^{-1} se puede apreciar una sola señal que corresponde a la señal del enlace N-H_2 de estiramiento simétrico y asimétrico para una amina aromática primaria proveniente de la anilina. El pico en 1586.38 cm^{-1} corresponde a la señal del enlace N-H_2 de torsión en el plano y los picos en 818.36 y 741.29 cm^{-1} de la torsión fuera del plano, estas dos bandas confirman una amina primaria. Las bandas de $3050\text{-}3150\text{ cm}^{-1}$ y el sobretono que indican las bandas del anillo aromático no se observan debido a que las bandas del espectro se encuentran muy amplias y estos picos característicos se encuentran embebidos en las bandas más amplias.

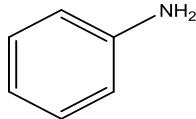
Estructura	Grupo funcional	$\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$
	ν as Ar-NH_2	3316.85
	$\delta\text{ NH}_2$	1586.38
	$\delta\text{ NH}_2$	818.36, 741.29
	Aromático CH	-----
	C=C	1466.18
	Sobretono	-----
	Sustitución	-----

Tabla 7. Frecuencias más importantes en IR de la anilina, obtenida a reflujo 1 hora.

Mediante la técnica de película con ventana de KBr se obtiene el espectro de IR del producto obtenido de la reducción de nitrobenzeno con calentamiento mediante horno de microondas convencional a 1 minuto. La información obtenida de la caracterización se resume en la tabla 8 (espectro 2).

En la tabla, se ve que la molécula es simétrica. Las señales que corresponden a los grupos funcionales se observan en los picos característicos que se encuentran bien definidos. En este caso se ven mejor que en el espectro anterior aunque aun se nota la presencia del grupo hidroxilo (-OH) del agua presente al ver las bandas más anchas en la región de 2800 a 3500 cm^{-1} y la confirmación de este grupo en 1276.48 cm^{-1} . En la región de 3000-4000 cm^{-1} , se observan las señales importantes y características de las aminas que no aparece en el nitrobenzeno. En 3431.16 y 3354.58 cm^{-1} se puede ver dos bandas que corresponden a la señal del enlace N-H₂ de estiramiento asimétrico y simétrico para una amina aromática primaria. El pico en 1621.08 cm^{-1} corresponde a la señal del enlace N-H₂ de torsión en el plano y el pico en 1175.05 cm^{-1} al estiramiento C-N. Las tres bandas en 3071.18, 3036.96 y 3011.59 cm^{-1} corresponden al estiramiento C=C del anillo aromático y las 3 del sobretono en 1929.09, 1839.02 y 1781.77 son características de los grupos que poseen insaturaciones en su estructura; así como las bandas en 725.79 y 692.51 cm^{-1} indican una monosustitución del anillo.

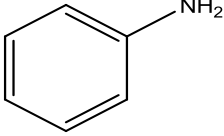
Estructura	Grupo funcional	$\nu(\text{cm}^{-1})$
	ν as Ar-NH ₂	3431.16, 3354.58
	δ NH ₂	1621.08
	δ NH ₂	1175.05
	Aromático CH	3011.59, 3071.18
	C=C	1498.52, 1467.89,
		1602.02
	Sobretono	1929.09, 1839.02,
		1781.77
	Sustitución	752.79, 692.51

Tabla 8. Frecuencias más importantes en IR de la anilina, obtenida con calentamiento en microondas convencional.

Mediante la técnica de película con ventana de KBr se obtiene el espectro de IR del producto obtenido de la reducción de nitrobenzeno con calentamiento mediante horno de microondas y sistema a reflujo durante un

minuto. La información obtenida de la caracterización se resume en la tabla 9 (espectro 3).

Al observar la molécula en sí, se ve que ésta es simétrica, las señales que corresponden a los grupos funcionales se observan en los picos característicos que en este caso no se encuentran bien definidos ya que aparece una señal muy ancha entre 2500 y 3800 cm^{-1} que corresponde al grupo hidroxilo (OH); posiblemente porque la muestra aun contenía agua debido a que la anilina es higroscópica. En 33319.45 cm^{-1} se puede ver la señal del enlace N-H₂ de estiramiento simétrico y asimétrico para una amina aromática primaria proveniente de la anilina. El pico en 1584.26 cm^{-1} corresponde a la señal del enlace N-H₂ de torsión en el plano y los picos en 818.97 y 745.51 cm^{-1} de la torsión fuera del plano, son dos bandas que confirman la amina primaria. Las bandas de 3050-3150 cm^{-1} y el sobretono que indican las bandas del anillo aromático no se observan debido a que las bandas del espectro se encuentran muy amplias y estos picos característicos se encuentran embebidos en las bandas más amplias.

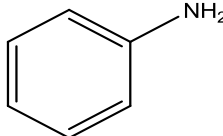
Estructura	Grupo funcional	$\nu (\text{cm}^{-1})$
	ν as Ar-NH ₂	3319.45
	δ NH ₂	1584.26
	δ NH ₂	818.97, 742.51
	Aromático CH	-----
	C=C	1459.58

Tabla 9. Frecuencias más importantes en IR de la anilina, obtenida con calentamiento en microondas y reflujo.

El producto se caracterizó por cromatografía de gases (espectro 5) acoplada a espectroscopia de masas y se obtienen los resultados de la purificación del producto y el patrón de fragmentación se presenta en la tabla 10 (espectro 6).

Del análisis de la cromatografía de gases (espectro 5) se obtiene un solo pico con tiempo de retención (tr) de 5.20 que indica que el compuesto obtenido está puro y no hay presencia de otros productos. A esta fracción (tr = 5.20) de cromatografía de gases se le hace el estudio de espectroscopia de masas.

En la tabla 10 se observa la presencia del ión molecular del compuesto correspondiente a 93 m/z el cual es congruente con el compuesto obtenido,

que en este caso también es el pico base. Se observa el patrón de fragmentación que se obtiene de la pérdida de diversas moléculas o iones. Un fragmento es M-1 que se debe a la pérdida de un protón (H) por parte de la molécula. Otro pico corresponde a M-27 en m/z 66 que se debe a la pérdida de la molécula neutra de HCN y por último el pico M-28 en m/z 65 que se debe a la pérdida de un protón posterior a la pérdida de HCN.

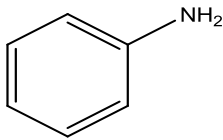
Estructura	Fragmento	m/z
	Ión molecular	93
	M-1	92
	M-27	66
	M-28	65

Tabla 10. Fragmentos más importantes en EM de la anilina.

Mediante RMN-¹H se confirma la estructura del compuesto obtenido y los resultados del espectro correspondientes se resumen en la tabla 11 (espectro 4).

En el espectro se observan los protones H_f y H_g con desplazamiento químico en 3.740 y 3.717 ppm. Son equivalentes y presenta una señal en forma de doble de dobles debido a que un protón del nitrógeno ve al otro protón del mismo nitrógeno, lo que confirma su presencia en la molécula. En la región de los protones aromáticos, se puede ver un doblete que pueden corresponder a los protones H_a y H_e ya que solo ven un protón vecino, y aparece en el intervalo de 6.729 y 6.733 ppm. En el intervalo de 7.185-7.189 ppm, se encuentra un segundo doblete el cual puede corresponder a los protones H_b y H_d, y por último se puede ver un triplete en el intervalo de 7.206 – 7.213 ppm los cuales por la multiplicidad, pueden corresponder al protón H_c. También se observa una señal de gran intensidad en 1.259 que corresponde al disolvente.

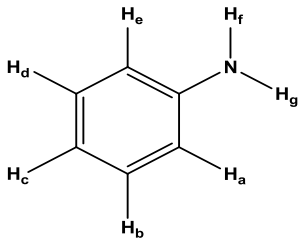
Estructura	H	Picos	δ (ppm)
	Hf		
	Hg	dd, 2H	3.717 - 3.740
	Ha		
	He	d1, 2H	6.729, 6.733
	Hb		
	Hd	d2, 2H	7.185, 7.189
	Hc	t, 1H	7.206, 7.210, 7.213

Tabla 11. Señales de RMN-¹H de la anilina

5.2 REDUCCIÓN DE *p*-NITROFENOL A *p*-AMINOFENOL.

Los resultados de los espectros del 7 al 12 se observan en las siguientes tablas.

Mediante la técnica de pastilla de KBr se obtiene el espectro de IR del producto obtenido de la reducción de *p*-nitrofenol con calentamiento a reflujo durante una hora. La información obtenida de la caracterización se resume en la tabla 12 (espectro 7).

Al observar el espectro se ven las señales que corresponden a los picos característicos de los grupos funcionales amina (NH_2) y alcohol (OH). En la región de $3000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, se aprecian las señales importantes y características de las aminas que no aparece en el *p*-nitrofenol. En 3342.22 y 3283.13 cm^{-1} se pueden ver las señales del enlace N-H_2 de estiramiento simétrico y asimétrico para una amina aromática primaria. El pico en 1615.51 cm^{-1} corresponde a la señal del enlace N-H_2 de torsión en el plano y los picos en 826.77 y 751.07 cm^{-1} de la torsión fuera del plano, son dos bandas que confirman la amina primaria. La banda de 3031.87 cm^{-1} indican el estiramiento C-H del anillo aromático; las bandas 1864.82 y 1735.33 cm^{-1} y la banda en 845.65 cm^{-1} en la región de los sobretonos indican la sustitución para del anillo aromático. Las bandas en 1510.76 y 1476.46 cm^{-1} corresponden al estiramiento C=C del anillo. Se observa un ensanchamiento de las bandas en la región de $3650\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ debido al grupo OH y el pico en 1238.80 cm^{-1} confirma el estiramiento del C-OH del fenol.

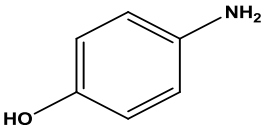
Estructura	Grupo funcional	$\nu (\text{cm}^{-1})$
	ν as Ar-NH_2	3342.22, 3283.13
	$\delta \text{ NH}_2$	1615.51
	$\delta \text{ NH}_2$	826.77, 751.07
	Aromático CH	3031.87
	C=C	1510.76, 1476.46,
	Sobretono	1864.82, 1735.99
	Sustitución	845.65
	$\nu \text{ O-H}$	Ensanchamiento en
		3342.22 a 2495.41
	$\nu \text{ OH}$	1238.8

Tabla 12. Frecuencias más importantes en IR del *p*-aminofenol, obtenido a reflujo 1 hora

Mediante la técnica de pastilla de KBr se obtiene el espectro de IR del producto obtenido de la reducción de *p*-nitrofenol con calentamiento en horno de microondas convencional durante 2 minutos. La información obtenida de la caracterización se resume en la tabla 13 (espectro 8).

Al observar el espectro se ven las señales que corresponden a los grupos funcionales más característicos. En la región de 3000-4000 cm^{-1} , se observan las señales importantes y características de las aminas. En 3341.87 y 3283.47 cm^{-1} se pueden ver las señales del enlace N-H₂ de estiramiento simétrico y asimétrico para una amina aromática primaria. El pico en 1615.77 cm^{-1} corresponde a la señal del enlace N-H₂ de torsión en el plano y los picos en 826.88 y 751.46 cm^{-1} de la torsión fuera del plano, son dos bandas que confirman la amina primaria. La banda de 3032.11 cm^{-1} indican el estiramiento C-H del anillo aromático, las bandas en 1511.24 y 1477.09 cm^{-1} corresponden al estiramiento C=C del anillo; las bandas 1993.00 y 1477.09 cm^{-1} en la región de los sobretonos indican la sustitución *para* del anillo aromático. Se observa un ensanchamiento de las bandas en la región de 3650-3200 cm^{-1} debido al grupo OH y el pico en 1239.20 cm^{-1} confirma el estiramiento del C-OH del fenol.

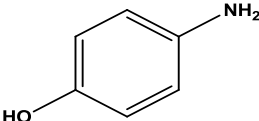
Estructura	Grupo funcional	$\nu (\text{cm}^{-1})$
	ν as Ar-NH ₂	3341.87, 3283.47
	δ NH ₂	1615.77
	δ NH ₂	826.88, 751.46
	Aromático CH	3032.11
	C=C	1511.24, 1477.09
	Sobretono	1864.92
	Sustitución	-----
	ν O-H	Ensanchamiento en
		3341.87 a 2360.26
	ν OH	1239.2

Tabla 13. Frecuencias más importantes en IR del *p*-aminofenol, obtenido con calentamiento en microondas convencional.

Mediante la técnica de pastilla de KBr se obtiene el espectro de IR del producto obtenido de la reducción de *p*-nitrofenol con calentamiento en horno

de microondas a reflujo durante dos minutos. La información obtenida de la caracterización se resume en la tabla 14 (espectro 9).

Al observar el espectro se aprecian las señales que corresponden a los grupos funcionales más característicos. En la región de 3000-4000 cm^{-1} , se ven las señales importantes y características de las aminas que no aparecen en el *p*-nitrofenol. En 3341.89 y 3282.99 cm^{-1} se pueden ver las señales del enlace N-H₂ de estiramiento simétrico y asimétrico para una amina aromática primaria. El pico en 1615.55 cm^{-1} corresponde a la señal del enlace N-H₂ de torsión en el plano y los picos en 826.47 y 751.01 cm^{-1} de la torsión fuera del plano, son dos bandas que confirman la amina primaria. La banda de 3031.92 cm^{-1} indican el estiramiento C-H del anillo aromático, las bandas en 1510.91 y 1476.37 cm^{-1} corresponden al estiramiento C=C del anillo; las bandas 1864.73 y 1735.93 cm^{-1} y la banda en 845.65 cm^{-1} en la región de los sobretonos indican la sustitución *para* del anillo aromático. Se observa un ensanchamiento de las bandas en la región de 3650-3200 cm^{-1} debido al grupo OH y el pico en 1238.77 cm^{-1} confirma el estiramiento del C-OH del fenol,

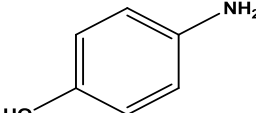
Estructura	Grupo funcional	ν (cm^{-1})
	ν as Ar-NH ₂	3341.89, 3282.99
	δ NH ₂	1615.55
	δ NH ₂	826.47, 751.01
	Aromático CH	3031.92
	C=C	1510.91, 1476.37
	Sobretono	1864.73, 1735.93
	Sustitución	845.57
	ν O-H	Ensanchamiento en
		3341.89 a 2495.30
	ν OH	1238.77

Tabla 14. Frecuencias más importantes en IR del *p*-aminofenol, obtenido con calentamiento en microondas y reflujo.

El producto se caracterizó por cromatografía de gases (espectro 11) acoplado a espectroscopia de masas, se obtienen los resultados de la purificación del producto y el patrón de fragmentación se presenta en la tabla 15 (espectro 12).

Del análisis de la cromatografía de gases (espectro 10) se obtiene un solo pico con tiempo de retención (t_r) de 8.24 que indica que el compuesto obtenido está puro y no hay presencia de otros productos. A esta fracción ($t_r = 8.24$) de cromatografía de gases se le hace el estudio de espectroscopia de masas.

En la tabla 15 se indica la presencia del ión molecular del compuesto correspondiente a 109 m/z el cual es congruente con el compuesto obtenido, que en este caso también es el pico base. Se observa el patrón de fragmentación que se obtiene de la perdida de diversas moléculas o iones. Un fragmento es M-1 en m/z 108 que se debe a la pérdida de un protón (H) del grupo OH por parte de la molécula. M-2 en m/z 107 corresponde a la perdida de otro protón pero en este caso por parte del grupo amino. Otro pico corresponde a M-27 que se debe a la pérdida de la molécula neutra de CO a partir del ion molecular y por último el pico M-28 que se debe a la pérdida de la molécula de HCO a partir del ion molecular.

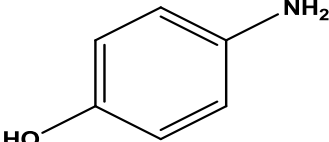
Estructura	Fragmento	m/z
	Ión molecular	109
	M-1	108
	M-2	107
	M-28	81
	M-29	80

Tabla 15. Fragmentos más importantes en EM del p-aminofenol.

Mediante RMN- ^1H se confirma la estructura del compuesto obtenido y los resultados del espectro correspondientes se resumen en la tabla 16 (espectro 10).

En el espectro se observan los protones H_f y H_g con desplazamiento químico en 3.5 ppm. Presenta una señal de singulete ancho, debido a que son protones del nitrógeno y su desplazamiento está hacia campo alto porque se encuentra más protegido por el nitrógeno. Se observa un pico en 7.298 ppm del protón H_e del grupo -OH y esta mas desplazado hacia campo alto ya que está más desprotegido. En la región de los protones aromáticos, se observa un multiplete que puede corresponder a los protones H_a H_b , H_c y H_d y aparece en

el intervalo de 6.615 - 6.725 ppm. También se observa dos señales de gran intensidad en 1.587 y 1.587 ppm que corresponden al disolvente.

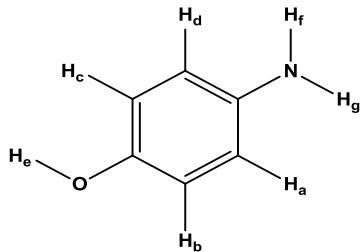
Estructura	H	Picos	δ (ppm)
	Hf	sa 1, 2H	3.5
	Hg		
	Ha		
	Hb	dd, 4H	6.615 - 6.725
	Hc		
	Hd		
	He	sa 2, 1H	4.3

Tabla 16. Señales de RMN-¹H del *p*-aminofenol.

5.3 REDUCCIÓN DE *p*-NITROACETOFENONA A *p*-AMINOACETOFENONA.

Los resultados de los espectros del 13 al 18 se observan en las siguientes tablas.

Mediante la técnica de pastilla de KBr se obtiene el espectro de IR del producto obtenido de la reducción de *p*-nitroacetofenona con calentamiento a reflujo durante una hora y la información obtenida de la caracterización se resume en la tabla 17 (espectro 13).

Al analizar el espectro se observan las señales que corresponden a los grupos funcionales amino (NH₂) y carbonilo (C=O) de una cetona y se observa en los picos característicos. En la región de 3000-4000 cm⁻¹, se ven las señales importantes y características de las aminas que no aparecen en la *p*-nitroacetofenona. En 3367.26 y 3216.57 cm⁻¹ se pueden ver las señales del enlace N-H₂ de estiramiento simétrico y asimétrico para una amina aromática primaria. El pico en 1639.48 cm⁻¹ corresponde a la señal del enlace N-H₂ de torsión en el plano y los picos en 842.18 y 754.41 cm⁻¹ de la torsión fuera del plano, son dos bandas que confirman la amina primaria. La banda de 1574.79, 1496.01 y 1453.79 cm⁻¹ indican el estiramiento C=C del anillo aromático; la banda en 842.18 cm⁻¹ indican la sustitución *para* del anillo aromático. La banda en 1675.32 cm⁻¹ del estiramiento C=O indica la presencia del grupo carbonilo de la cetona y se confirma con el pico en 1264.47 cm⁻¹. El grupo metilo se

observa por las bandas en 2919.80 cm^{-1} y su confirmación de las bandas en 1406.40 y 1370.04 cm^{-1} .

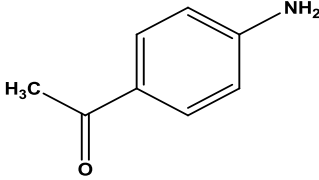
Estructura	Grupo funcional	$\nu(\text{cm}^{-1})$
	ν as Ar-NH ₂	3367.26, 3216.57
	δ NH ₂	1639.48
	δ NH ₂	842.18, 754.41
	C=C	1574.79, 1496.01,
		1453.79
	Sustitución	842.18
	ν C=O	1675.32
	C=O	1264.47
	CH ₃	2919.8
	CH ₃	1406.40, 1370.04

Tabla 17. Frecuencias más importantes en IR del p-aminoacetofenona, obtenida a reflujo 1 hora

Mediante la técnica de pastilla de KBr se obtiene el espectro de IR del producto obtenido de la reducción de *p*-nitroacetofenona con calentamiento en horno de microondas convencional durante dos minutos. La información obtenida de la caracterización se resume en la tabla 18 (espectro 14).

Al analizar el espectro se observan las señales que corresponden a los grupos funcionales amino (NH₂) y carbonilo (C=O) de una cetona y se observa en los picos característicos. En la región de $3000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, se ven las señales importantes y características de las aminas que no aparecen en la *p*-nitroacetofenona. En 3332.04 y 3223.42 cm^{-1} se pueden ver las señales del enlace N-H₂ de estiramiento simétrico y asimétrico para una amina aromática primaria. El pico en 1590.09 cm^{-1} corresponde a la señal del enlace N-H₂ de torsión en el plano y los picos en 836.47 y 819.69 cm^{-1} de la torsión fuera del plano, son dos bandas que confirman la amina primaria. La banda de 3063.49 cm^{-1} indican el estiramiento C-H del anillo aromático, las bandas en 1540.00 y 1513.84 cm^{-1} pertenecen al estiramiento C=C del anillo; la banda en 836.47 cm^{-1} indican la sustitución *para* del anillo aromático. La banda en 1653.48 cm^{-1} del estiramiento C=O indica la presencia del grupo carbonilo de la cetona y se confirma con el pico en 1280.81 cm^{-1} . El grupo metilo se observa por las bandas de confirmación en 1438.11 y 1361.09 cm^{-1} .

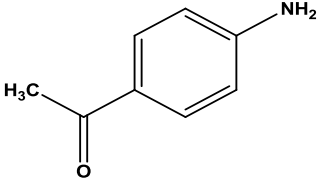
Estructura	Grupo funcional	ν (cm ⁻¹)
	ν as Ar-NH ₂	3332.04, 3223.42
	δ NH ₂	1590.09
	δ NH ₂	836.47, 819.69
	Aromático CH	3063.49
	C=C	1564.00, 1513.84,
	Sustitución	836.47
	ν C=O	1653.48
	C=O	1280.81
	CH ₃	1438.11, 1361.09

Tabla 18. Frecuencias más importantes en IR del p-aminoacetofenona, obtenida con calentamiento en microondas convencional.

Mediante la técnica de pastilla de KBr se obtiene el espectro de IR del producto obtenido de la reducción de *p*-nitroacetofenona con calentamiento en horno de microondas a reflujo durante dos minutos. La información obtenida de la caracterización se resume en la tabla 19 (espectro 15).

Al analizar el espectro se observan las señales que corresponden a los grupos funcionales amino (NH₂) y carbonilo (C=O) de una cetona y se observa en los picos característicos. En la región de 3000-4000 cm⁻¹, se observan las señales importantes y características de las aminas que no aparece en la *p*-nitroacetofenona. En 3332.99 y 3225.75 cm⁻¹ se pueden ver las señales del enlace N-H₂ de estiramiento simétrico y asimétrico para una amina aromática primaria. El pico en 1589.95 cm⁻¹ corresponde a la señal del enlace N-H₂ de torsión en el plano y los picos en 836.37 y 819.74 cm⁻¹ de la torsión fuera del plano, son dos bandas que confirman la amina primaria. Las bandas de 1564.33 y 1513.99 cm⁻¹ indican el estiramiento C=C del anillo aromático; la banda en 836.42 cm⁻¹ indican la sustitución *para* del anillo aromático. La banda en 1653.42 cm⁻¹ del estiramiento C=O indica la presencia del grupo carbonilo de la cetona y se confirma con el pico en 1280.68 cm⁻¹. El grupo metilo se observa por las bandas de confirmación en 1438.27 y 1361.17 cm⁻¹.

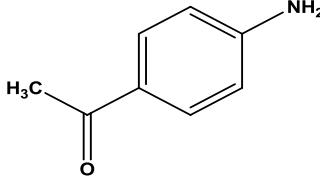
Estructura	Grupo funcional	ν (cm ⁻¹)
	ν as Ar-NH ₂	3332.99, 3225.75
	δ NH ₂	1589.95
	δ NH ₂	836.37, 819.74
	C=C	1564.33, 1513.99,
	Sustitución	836.37
	ν C=O	1653.42
	C=O	1280.68
	CH ₃	1438.27, 1361.17

Tabla 19. Frecuencias más importantes en IR del *p*-aminoacetofenona, obtenida con calentamiento en microondas y reflujo.

El producto se caracterizó por cromatografía de gases (espectro17) acoplado a espectroscopia de masas y se obtiene los resultados de la purificación del producto y el patrón de fragmentación se presenta en la tabla 20 (espectro 18).

Del análisis de la cromatografía de gases (espectro 17) se obtiene un solo pico con tiempo de retención (tr) de 9.39 que indica que el compuesto obtenido está puro y no hay presencia de otros subproductos. A esta fracción (tr = 9.39) de cromatografía de gases se le hace el estudio de espectroscopia de masas.

En la tabla 20 se observa la presencia del ión molecular del compuesto correspondiente a 135 m/z el cual es congruente con el compuesto obtenido, en este caso el pico base se encuentra en m/z 120 que corresponde al fragmento más abundante debido a la fragmentación de la molécula. Se observa el patrón de fragmentación que se obtiene de la pérdida de diversas moléculas o iones. Un fragmento es M-15 en m/z 120 que se debe a la pérdida del metilo (CH₃) unido al grupo carbonilo. El pico en m/z 92 de M-43 que corresponde a la pérdida de una molécula de acetato (C₂H₃O) a partir de ion molecular. El último pico importante corresponde a M-70 en m/z 65 que se debe a la pérdida de una molécula de HCN a partir del fragmento en m/z 92.

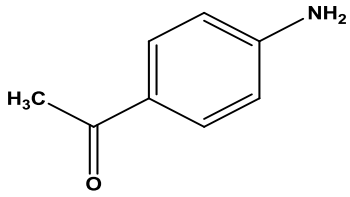
Estructura	Fragmento	m/z
	Ión molecular	135
	M-15	120
	M-43	92
	M-65	65

Tabla 20. Fragmentos más importantes en EM del p-aminoacetofenona.

Mediante RMN-¹H se confirma la estructura del compuesto obtenido y los resultados del espectro correspondientes se resumen en la tabla 21 (espectro 16).

En el espectro se observan los protones H_e, H_f y H_g con desplazamiento químico en 2.544 ppm. Presenta una señal de singulete, debido a que no tiene protones vecinos, su desplazamiento está más hacia campo alto porque se encuentra más protegido por el grupo carbonilo. Se observa un multiplete en 4.112 – 4.183 ppm de los protones H_h y H_i del grupo amino hacia campo bajo ya que está más desprotegido. En la región de los protones aromáticos, se observan tres señales; un multiplete que puede corresponder a los protones H_a y H_d ya que ven los protones del nitrógeno vecino, y aparece en el intervalo de 6.671 - 6.700 ppm. Un singulete en 7.298 que podría corresponder al protón H_b en 7.298 ppm, y por último se encuentra una señal la cual puede corresponder al protón H_c en 7.833 – 7.862 que es un multiplete. También se observa una señal de gran intensidad en 1.611 que corresponde al disolvente.

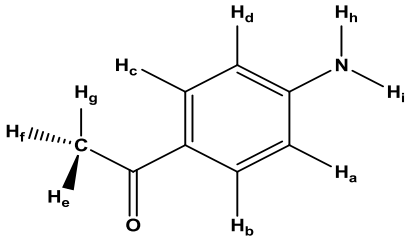
Estructura	H	Picos	δ (ppm)
	He		
	Hf	s, 3H	2.544
	Hg		
	Hh	m1, 2H	4.112 - 4.183
	Hi		
	Ha	m2, 2H	6.671- 6.700
	Hd		
	Hb	s, 1H	7.298
	Hc	m, 1H	7.833 - 7.862

Tabla 21. Señales de RMN-¹H de la p-aminoacetofenona.

5.4 REDUCCIÓN DE *p*-NITROFENILACETONITRILO A *p*-AMINOFENILACETONITRILO.

Los resultados de los espectros del 19 al 25 se observan en las siguientes tablas. Mediante la técnica de pastilla de KBr se obtiene el espectro de IR del producto obtenido de la reducción de *p*-nitrofenilacetoniitrilo con calentamiento a reflujo durante una hora. La información obtenida de la caracterización se resume en la tabla 22 (espectro 19).

En la región de $3000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$, se observan las señales importantes y características de las aminas pero estos picos se encuentran muy pequeños y además se observa la presencia de un pico muy intenso en 1514.56 cm^{-1} que corresponde al grupo nitro (NO_2) de la materia prima y el pico en 1334.86 cm^{-1} que confirma su presencia. En 3350.27 cm^{-1} se ve la señal débil del enlace N-H_2 de estiramiento simétrico y asimétrico para una amina aromática primaria. El pico en 1602.41 cm^{-1} corresponde a la señal del enlace N-H_2 de torsión en el plano y los picos en 834.59 y 753.78 cm^{-1} de la torsión fuera del plano, son dos bandas de la amina primaria. La banda de 1561.74 cm^{-1} indican el estiramiento $\text{C}=\text{C}$ del anillo aromático; la banda en 853.09 cm^{-1} indican la sustitución *para* del anillo aromático. Las bandas en 2249.29 y 2188.52 cm^{-1} del estiramiento $\text{C}\equiv\text{N}$ indican la presencia del grupo nitrilo. El grupo metileno se observa por su confirmación de las bandas en 1411.48 cm^{-1} .

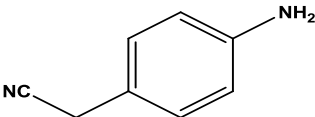
Estructura	Grupo funcional	$\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$
	ν as Ar-NH_2	3350.27
	$\delta\text{ NH}_2$	1602.41
	$\delta\text{ NH}_2$	834.59, 753.78
	Aromático CH	3033.99
	$\text{C}=\text{C}$	1561.74
	Sobretono	-----
	Sustitución	853.09
	$\nu\text{ C}\equiv\text{N}$	2249.29, 2188.52
	$\nu\text{ CH}_2$	-----
	$\delta\text{ CH}_2$	1411.48
	$\nu\text{ NO}_2$	1514.56
	$\nu\text{ NO}_2$	1334.86

Tabla 22. Frecuencias más importantes en IR del *p*-aminofenilacetoniitrilo, obtenido a reflujo 1 hora

Mediante la técnica de pastilla de KBr se obtiene el espectro de IR del producto obtenido de la reducción de *p*-nitrofenilacetonitrilo con calentamiento en horno de microondas convencional durante dos minutos. La información obtenida de la caracterización se resume en la tabla 23 (espectro 20).

En la región de 3000-4000 cm^{-1} , se observan las señales importantes y características de las aminas pero estos picos se encuentran muy pequeños y además se observa la presencia de un pico muy intenso en 1515.93 cm^{-1} que corresponde al grupo nitro (NO_2) de la materia prima y el pico en 1342.44 cm^{-1} que confirma su presencia. En 3337.29 cm^{-1} se pueden ver la señal del enlace N-H_2 de estiramiento simétrico y asimétrico para una amina aromática primaria. El pico en 1600.99 cm^{-1} corresponde a la señal del enlace N-H_2 de torsión en el plano y los picos en 836.04 y 754.05 cm^{-1} de la torsión fuera del plano, son dos bandas que confirman la amina primaria. La banda en 1562.45 cm^{-1} pertenecen al estiramiento $\text{C}=\text{C}$ del anillo; la banda en 854.75 cm^{-1} indican la sustitución *para* del anillo aromático. Las bandas en 2250.63 y 2192.34 cm^{-1} del estiramiento $\text{C}\equiv\text{N}$ indican la presencia del grupo nitrilo. El grupo metileno se observa por su confirmación de la banda en 1515.93 cm^{-1} y su confirmación con la banda en 1411.48 cm^{-1} .

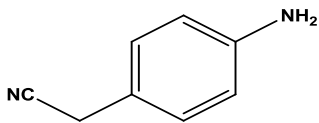
Estructura	Grupo funcional	$\nu (\text{cm}^{-1})$
	ν as Ar-NH_2	3337.29
	$\delta \text{ NH}_2$	1600.99
	$\delta \text{ NH}_2$	836.04, 754.05
	Aromático CH	-----
	$\text{C}=\text{C}$	1562.45
	Sobretono	-----
	Sustitución	854.75
	$\nu \text{ C}\equiv\text{N}$	2250.63, 2192.34
	$\nu \text{ CH}_2$	2929.47
	$\delta \text{ CH}_2$	1412.93
	$\nu \text{ NO}_2$	1515.93
	$\nu \text{ NO}_2$	1342.44

Tabla 23. Frecuencias más importantes en IR del *p*-aminofenilacetonitrilo, obtenido con calentamiento en microondas convencional.

Mediante la técnica de pastilla de KBr se obtiene el espectro de IR del producto obtenido de la reducción de *p*-nitrofenilacetonitrilo con calentamiento en horno de microondas a reflujo durante dos minutos. La información obtenida de la caracterización se resume en la tabla 24 (espectro 21).

En la región de 3000-4000 cm^{-1} , se observan las señales importantes y características de las aminas pero estos picos se encuentran muy pequeños y además se observa la presencia de un pico muy intenso en 1515.26 cm^{-1} que corresponde al grupo nitro (NO_2) de la materia prima y el pico en 1334.41 cm^{-1} que confirma su presencia. En 3370.99 cm^{-1} se pueden ver la señal del enlace N-H_2 de estiramiento simétrico y asimétrico para una amina aromática primaria. El pico en 1605.78 cm^{-1} corresponde a la señal del enlace N-H_2 de torsión en el plano y los picos en 836.04 y 783.50 cm^{-1} de la torsión fuera del plano, son dos bandas que confirman la amina primaria. Las bandas en 1584.07 y 1562.25 cm^{-1} pertenecen al estiramiento $\text{C}=\text{C}$ del anillo; la banda en 833.82 cm^{-1} indican la sustitución *para* del anillo aromático. Las bandas en 2249.75 y 2190.68 cm^{-1} del estiramiento $\text{C}\equiv\text{N}$ indican la presencia del grupo nitrilo. El grupo metileno se observa en la banda 2920.35 y por su confirmación de la banda en 1413.28 cm^{-1} .

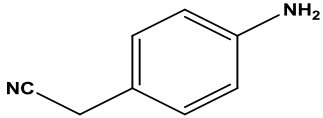
Estructura	Grupo funcional	ν (cm^{-1})
	ν as Ar-NH_2	3370.99
	δ NH_2	1605.78
	δ NH_2	836.04, 754.05
	Aromático CH	-----
	$\text{C}=\text{C}$	1584.07, 1562.25
		1460.85
	Sobretono	-----
	Sustitución	833.82
	ν $\text{C}\equiv\text{N}$	2249.75, 2190.68
	ν CH_2	2920.35
	δ CH_2	1413.28
	ν NO_2	1515.26
	ν NO_2	1334.41

Tabla 24. Frecuencias más importantes en IR del *p*-aminofenilacetonitrilo, obtenido con calentamiento en microondas y reflujo.

El producto se caracterizó por cromatografía de gases (espectro 23) acoplado a espectroscopia de masas y se obtiene los resultados de la purificación del producto y el patrón de fragmentación se presenta en la tabla 25 y 26 (espectro 24 y 25).

Del análisis de la cromatografía de gases (espectro 23) se obtienen varios picos: el primero es un pico pequeño con un tiempo de retención (t_r) de 9.33; el segundo es un pico muy grande con un tiempo de retención (t_r) de 9.79; el tercero es un pico que no se aprecia con un tiempo de retención (t_r) de 10.52; el cuarto es un pico muy pequeño con un tiempo de retención (t_r) de 13.18 y el quinto es un pico chico con un tiempo de retención (t_r) de 14.33, la existencia de varios picos indica que el compuesto obtenido no está puro y hay presencia de otros subproductos, así como de materia prima. Se hizo estudio de espectroscopia de masas a las dos primeras fracciones; a la primera fracción ($t_r = 9.33$) para saber cual es compuesto que está presente y a la segunda fracción ($t_r = 9.79$) por ser el compuesto más abundante en la muestra. Las fracciones 3 y 4 no son significativas ya que casi no se aprecian y la quinta fracción a pesar de que el pico es relevante no es de interés.

En la tabla 25 (espectro 24) se observa la presencia del ión molecular del compuesto correspondiente a 132 m/z el cual es congruente con el compuesto obtenido, en este caso el pico base se encuentra en 131 m/z que corresponde al fragmento más abundante debido a la fragmentación de la molécula. Se observa el patrón de fragmentación que se obtiene de la pérdida de diversas moléculas o iones. El primer fragmento es M-1 que corresponde a la pérdida de un hidrógeno alfa (αH). El segundo fragmento es M-26 en m/z 106 que se debe a la pérdida de CN a partir del ion molecular. El pico en m/z 104 de M-28 que corresponde a la pérdida de una molécula de ácido cianhídrico (HCN) a partir del pico base. Otro pico corresponde a M-55 en m/z 77 que se debe a la pérdida de dos moléculas una de NH_2 y la otra de $CH-C\equiv N$. los valores obtenidos en esta tabla indican la formación del p-aminofenilacetoniitrilo pero en muy pequeña cantidad.

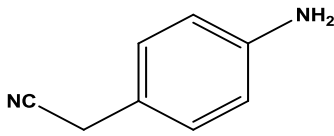
Estructura	Fragmento	m/z
	Ión molecular	132
	M-1	131
	M-26	106
	M-28	104
	M-29	103
	M-55	77

Tabla 25. Fragmentos más importantes en EM del p-aminofenilacetonitrilo.

En la tabla 26 (espectro 25) se observa la presencia del ión molecular del compuesto correspondiente a 162 m/z el cual es congruente con la materia prima, lo que indica que la mayor parte del reactivo inicial no reacciono y por eso se observa en los espectros de infrarrojo la presencia de los picos característicos del grupo nitro (NO_2), así como el pico más abundante en la cromatografía de gases. En este caso el pico base se encuentra en 116 m/z que corresponde al fragmento más abundante debido a la fragmentación de la molécula. Se observa el patrón de fragmentación que se obtiene de la perdida de diversas moléculas o iones. El primer fragmento es M-16 en m/z 146 que corresponde a la pérdida de un oxígeno del grupo NO_2 . El segundo fragmento es M-30 en m/z 132 que se debe a la pérdida de la molécula neutra NO a partir del ion molecular. El pico base en m/z 116 de M-46 que corresponde a la pérdida de una molécula de NO_2 a partir del pico base. Otro pico corresponde a M-58 en m/z 104 que se debe a la pérdida de la molécula de CO después de la pérdida de NO neutro de m/z 132. M-72 en m/z 90 corresponde a la pérdida de $\text{CH}=\text{CH}$ desde M-46. Otro pico corresponde a M-73 en m/z 89 que se debe a la pérdida de dos moléculas una de NO_2 y la otra de HCN a partir del ion molecular.

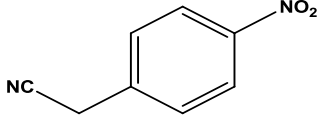
Estructura	Fragmento	m/z
	Ión molecular	162
	M-16	146
	M-30	132
	M-46	116
	M-58	104
	M-72	90
	M-73	89
	M-85	77
	M-99	63

Tabla 26. Fragmentos más importantes en EM del p-nitrofenilacetonitrilo.

Mediante RMN-¹H se confirma la estructura del compuesto obtenido y los resultados del espectro correspondientes se resumen en la tabla 27 (espectro 22).

En el espectro se observa una señal de multiplete, con desplazamiento en 3.662-3.927 ppm de los protones H_e y H_f del grupo -CH₂ hacia campo bajo ya que está más desprotegido debido a la cercanía del grupo ciano (-CN). En la región de los protones aromáticos, se observan un multiplete; que corresponde a los protones H_a, H_b, H_c y H_d en el intervalo de 6.727 – 8.313 ppm. Se observa una señal de gran intensidad en la región de los protones aromáticos en 7.163 ppm que corresponden al disolvente.

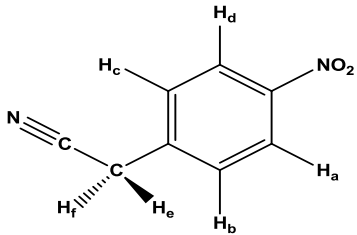
Estructura	H	Picos	δ (ppm)
	Hg	m2, 2H	3.662 - 3.927
	Hh		
	Ha		
	Hb	m3, 4H	6.727 - 8.313
	Hc		
	Hd		

Tabla 27. Señales de RMN-¹H de *p*-nitrofenilacetoniitrilo.

5.5 REDUCCIÓN DE *m*-DINITROBENCENO A *m*-NITROANILINA.

Los resultados de los espectros del 26 al 31 se observan en las siguientes tablas.

Mediante la técnica de película se obtiene el espectro de IR del producto obtenido de la reducción de *m*-dinitrobenzénico con calentamiento a reflujo durante una hora. La información obtenida de la caracterización se resume en la tabla 28 (espectro 26).

Al observar el espectro se ven las señales que corresponden a los grupos funcionales amino (NH₂) y nitro (NO₂). En la región de 3000-4000 cm⁻¹, se observan las señales importantes y características de las aminas. En

3372.64 cm^{-1} se pueden ver la señal del enlace N-H₂ de estiramiento simétrico y asimétrico para una amina aromática primaria. El pico en 1624.58 cm^{-1} corresponde a la señal del enlace N-H₂ de torsión en el plano y los picos en 815.35 y 791.47 cm^{-1} de la torsión fuera del plano, son dos bandas que confirman la amina primaria. La banda en 3098.15 cm^{-1} indica el estiramiento C-H del anillo aromático mientras que la banda en 1523.05 cm^{-1} indican el estiramiento C=C del anillo; las bandas en 815.35 y 791.47 cm^{-1} indican la sustitución *meta* del anillo aromático. La banda en 1523.05 cm^{-1} del estiramiento asimétrico del grupo nitro y su confirmación con el pico en 1351.22 cm^{-1} muestran la reducción de un solo grupo nitro del m-dinitrobenzeno.

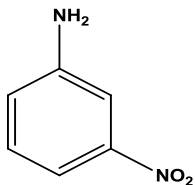
Estructura	Grupo funcional	ν (cm^{-1})
	ν as Ar-NH ₂	3372.64
	δ NH ₂	1624.58
	δ NH ₂	862.38
	Aromático CH	3098.15
	C=C	1523.05
	Sobretono	-----
	Sustitución	815.35, 791.47
	ν NO ₂	1523.05
	ν NO ₂	1351.22

Tabla 28. Frecuencias más importantes en IR de *m*-nitroanilina, obtenida a reflujo 1 hora

Mediante la técnica de película con ventana de KBr se obtiene el espectro de IR del producto obtenido de la reducción de m-dinitrobenzeno con calentamiento en horno de microondas convencional durante dos minutos. La información obtenida de la caracterización se resume en la tabla 29 (espectro 27).

También al observar la molécula obtenida del espectro 27 se observan las señales que corresponden a los grupos funcionales amino (NH₂) y nitro (NO₂). En 3338.56 y 3221.72 cm^{-1} se pueden ver la señal del enlace N-H₂ de estiramiento simétrico y asimétrico para una amina aromática primaria. El pico en 1623.96 cm^{-1} corresponde a la señal del enlace N-H₂ de torsión en el plano y el pico en 867.02 cm^{-1} de la torsión fuera del plano, confirma que esta presente una amina primaria. Las bandas en 3098.05 y 3071.38 cm^{-1} indican el

estiramiento C-H del anillo aromático mientras que las bandas en 1579.90 y 1483.08 cm^{-1} indican el estiramiento C=C del anillo; La banda en 1936.30 cm^{-1} en la región del sobretono y las bandas en 815.35 y 791.47 cm^{-1} indican la sustitución *meta* del anillo aromático. La banda en 1523.42 cm^{-1} del estiramiento asimétrico del grupo nitro y su confirmación con el pico en 1352.53 cm^{-1} muestran la reducción de un solo grupo nitro del m-dinitrobenzeno.

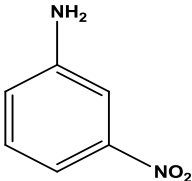
Estructura	Grupo funcional	ν (cm^{-1})
	ν as Ar-NH ₂	3338.56, 3221.72
	δ NH ₂	1623.96
	δ NH ₂	867.02
	Aromático CH	3098.05, 3071.38
	C=C	1579.90, 1483.08
	Sobretono	1936.1
	Sustitución	816.02, 786.08
	ν NO ₂	1523.42
	ν NO ₂	1352.53

Tabla 29. Frecuencias más importantes en IR de *m*-nitroanilina, obtenida con calentamiento en microondas convencional.

Mediante la técnica de película con ventana de KBr se obtiene el espectro de IR del producto obtenido de la reducción de *m*-dinitrobenzeno con calentamiento en horno de microondas a reflujo durante dos minutos. La información obtenida de la caracterización se resume en la tabla 30 (espectro 28).

Así como en los dos espectros anteriores, al observar la molécula obtenida se ven las señales que corresponden a los grupos funcionales amino (NH₂) y nitro (NO₂). En la región de 3000-4000 cm^{-1} , se observan las señales importantes y características de las aminas, mientras que en la región de 1525 se observa un pico de gran intensidad característico del grupo nitro. En 3370.97 y 3220.53 cm^{-1} se pueden ver la señal del enlace N-H₂ de estiramiento simétrico y asimétrico para una amina aromática primaria. El pico en 1623.61 cm^{-1} corresponde a la señal del enlace N-H₂ de torsión en el plano y el pico en 866.53 cm^{-1} de la torsión fuera del plano que confirma la amina primaria. Las bandas en 3097.79 cm^{-1} indican el estiramiento C-H del anillo aromático mientras que las bandas en 1579.45 y 1482.70 cm^{-1} indican el estiramiento

C=C del anillo; la banda en 1935.83 cm^{-1} perteneciente a la región del sobretono y las bandas en 816.42 y 785.17 cm^{-1} indican la sustitución *meta* del anillo aromático. La banda en 1523.29 cm^{-1} del estiramiento asimétrico del grupo y su confirmación con el pico en 1352.68 cm^{-1} muestran la reducción de un solo grupo nitro del m-dinitrobenceno.

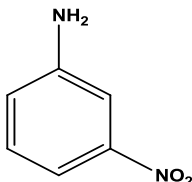
Estructura	Grupo funcional	$\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$
	ν as Ar-NH ₂	3370.97, 3220.53
	δ NH ₂	1623.61
	δ NH ₂	866.53
	Aromático CH	3097.79, 3070.96
	C=C	1579.45, 1482.70
	Sobretono	1935.85
	Sustitución	816.42, 785.17
	ν NO ₂	1523.29
	ν NO ₂	1352.68

Tabla 30. Frecuencias más importantes en IR de *m*-nitroanilina, obtenida con calentamiento en microondas y reflujo.

El producto se caracterizó por cromatografía de gases (espectro30) acoplado a espectroscopia de masas y se obtiene los resultados de la purificación del producto y el patrón de fragmentación se presenta en la tabla 31 (espectro 31).

Del análisis de la cromatografía de gases (espectro 30) se obtiene un solo pico con tiempo de retención (t_r) de 9.18 que indica que el compuesto obtenido está puro y no hay presencia de otros subproductos. A esta fracción ($t_r = 9.18$) de cromatografía de gases se le hace el estudio de espectroscopia de masas.

En la tabla 31 se observa la presencia del ión molecular del compuesto correspondiente a 138 m/z el cual es congruente con el compuesto obtenido, en este caso el pico base se encuentra en m/z 92 que corresponde al fragmento más abundante debido a la fragmentación de la molécula. Se observa el patrón de fragmentación que se obtiene de la pérdida de diversas moléculas o iones. Un fragmento es M-1 en m/z 137 que se debe a la pérdida de un protón del NH₂. El pico en m/z 122 de M-16 que corresponde a la pérdida de un oxígeno a partir del grupo NO₂ partiendo de ion molecular. El pico en

m/z 110 de M-28 que corresponde a la pérdida de la molécula de HCN desde M-1; el pico en m/z 108 de M-30 corresponde a la pérdida de una molécula neutra de NO y a la formación del fenóxido. En m/z 92 de M-46 corresponde a la pérdida de NO₂, mientras que m/z 58 M-80 corresponde a la pérdida de CO. Por último el pico correspondiente a M-72 en m/z 66 que se debe a la pérdida de una molécula de CH=CN a partir del fragmento en m/z 92.

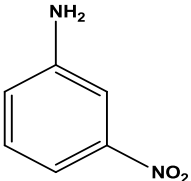
Estructura	Fragmento	m/z
	Ión molecular	138
	M-1	137
	M-16	122
	M-28	110
	M-30	108
	M-46	92
	M-58	80
	M-72	66
	M-73	65

Tabla 31. Fragmentos más importantes en EM de *m*-nitroanilina.

Mediante RMN-¹H se confirma la estructura del compuesto obtenido y los resultados del espectro correspondientes se resumen en la tabla 32 (espectro 29).

En el espectro se observan los protones H_e, H_f, H_g y H_h con desplazamiento químico en 4.016 – 4.020 ppm. Presenta una señal de doblete, su desplazamiento está más hacia campo alto ya que estos protones se encuentran en el nitrógeno. En la región de los protones aromáticos, se observa un primer multiplete en 6.966 – 6.993 ppm del protón H_a hacia campo bajo ya que está más desprotegido debido a la cercanía de los dos grupos amino presentes en la molécula. Se observan una segundo multiplete; que corresponde a los protones H_b, H_c y H_d en el intervalo de 7.291 – 9.248 ppm.

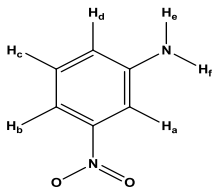
Estructura	H	Picos	δ (ppm)
	He		
	Hf	d, 2H	4.016 - 4.020
	Ha	m1, 1H	6.966 - 6.993
	Hb		
	Hc	m2, 3H	7.291 - 9.248
	Hd		

Tabla 32. Señales de RMN-¹H de la *m*-nitroanilina.

5.6 REDUCCIÓN DE *p*-CLORONITROBENCENO A *p*-CLOROANILINA.

Los resultados de los espectros del 33 al 35 se observan en las siguientes tablas.

Mediante la técnica de pastilla de KBr se obtiene el espectro de IR del producto obtenido de la reducción de *p*-cloronitrobenceno con calentamiento a reflujo durante una hora. La información obtenida de la caracterización se resume en la tabla 33 (espectro 32).

Al observar la molécula se observan las señales que corresponden a los grupos funcionales amino (NH₂) y cloro (Cl). En la región de 3000-4000 cm⁻¹, se observan las señales importantes y características de las aminas que no aparece en el *p*-cloronitrobenceno. En 3473.29 y 3382.76 cm⁻¹ se pueden ver las señales del enlace N-H₂ de estiramiento simétrico y asimétrico para una amina aromática primaria. El pico en 1617.28 cm⁻¹ corresponde a la señal del enlace N-H₂ de torsión en el plano. La banda de 3197.03 cm⁻¹ indican el estiramiento C-H del anillo aromático, mientras que las bandas en 1490.30 y 1441.52 cm⁻¹ corresponden al estiramiento C=C del anillo; la banda en 1831.40 cm⁻¹ indican el sobretono del anillo aromático. La banda en 1089.80 cm⁻¹ del estiramiento C-Cl indica la sustitución *para* del grupo Cl y se confirma con los picos en 831.42 y 821.72 cm⁻¹.

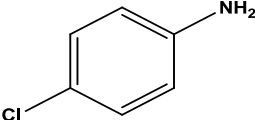
Estructura	Grupo funcional	ν (cm ⁻¹)
	ν as Ar-NH ₂	3473.29, 3382.76
	δ NH ₂	1617.28
	δ NH ₂	-----
	Aromático CH	3197.03
	C=C	1494.30, 1441.52
	Sobretono	1881.4
	Sustitución	-----
	ν Cl	1089.8
	ν Cl	831.42, 821.72

Tabla 33. Frecuencias más importantes en IR de *p*-cloroanilina, obtenida a reflujo 1 hora

Mediante la técnica de pastilla de KBr se obtiene el espectro de IR del producto obtenido de la reducción de *p*-cloronitrobenceno con calentamiento en

horno de microondas convencional durante dos minutos. La información obtenida de la caracterización se resume en la tabla 34 (espectro 33).

Al observar el espectro se ven las señales que corresponden a los grupos funcionales amino (NH_2) y cloro (Cl). En la región de $3000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, se observan las señales importantes y características de las aminas que no aparece en el *p*-cloronitrobenceno. En 3473.41 y 3382.87 cm^{-1} se pueden ver las señales del enlace N-H_2 de estiramiento simétrico y asimétrico para una amina aromática primaria. El pico en 1617.03 cm^{-1} corresponde a la señal del enlace N-H_2 de torsión en el plano. La banda de 3197.31 cm^{-1} indican el estiramiento C-H del anillo aromático, mientras que las bandas en 1494.14 y 1441.23 cm^{-1} corresponden al estiramiento C=C del anillo; las bandas en 1881.34 y 1761.58 cm^{-1} indican el sobretono del anillo aromático. La banda en 1089.52 cm^{-1} del estiramiento C-Cl indica la sustitución *para* del grupo Cl y se confirma con los picos en 831.32 y 821.22 cm^{-1} .

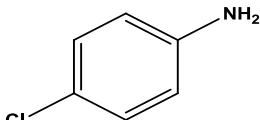
Estructura	Grupo funcional	$\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$
	ν as Ar-NH_2	3473.41, 3382.87
	$\delta\text{ NH}_2$	1617.03
	$\delta\text{ NH}_2$	-----
	Aromático CH	3197.31
	C=C	1494.14, 1441.23
	Sobretono	1881.34, 1761.58
	Sustitución	-----
	$\nu\text{ Cl}$	1089.52
	$\nu\text{ Cl}$	831.32, 821.22

Tabla 34. Frecuencias más importantes en IR de *p*-cloroanilina, obtenido con calentamiento en microondas convencional.

Mediante la técnica de pastilla de KBr se obtiene el espectro de IR del producto obtenido de la reducción de *p*-cloronitrobenceno con calentamiento en horno de microondas a reflujo durante dos minutos. La información obtenida de la caracterización se resume en la tabla 35 (espectro 34).

Al observar el espectro se ven las señales que corresponden a los grupos funcionales amino (NH_2) y cloro (Cl). En la región de $3000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, se observan las señales importantes y características de las aminas que no aparece en el *p*-cloronitrobenceno. En 3473.591 y 3383.05 cm^{-1} se pueden ver

las señales del enlace N-H₂ de estiramiento simétrico y asimétrico para una amina aromática primaria. El pico en 1617.04 cm⁻¹ corresponde a la señal del enlace N-H₂ de torsión en el plano. La banda de 3197.23 cm⁻¹ indican el estiramiento C-H del anillo aromático, mientras que las bandas en 1494.12 y 1441.61 cm⁻¹ corresponden al estiramiento C=C del anillo; las bandas en 1881.44 y 1761.65 cm⁻¹ indican el sobretono del anillo aromático. La banda en 1089.61 cm⁻¹ del estiramiento C-Cl indica la sustitución *para* del grupo Cl y se confirma con los picos en 831.34 y 821.36 cm⁻¹.

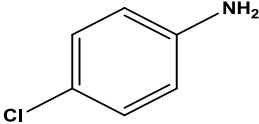
Estructura	Grupo funcional	ν (cm ⁻¹)
	ν as Ar-NH ₂	3473.59, 3383.05
	δ NH ₂	1617.04
	δ NH ₂	-----
	Aromático CH	3197.23
	C=C	1494.12, 1441.61
	Sobretono	1881.44, 1761.65
	Sustitución	-----
	ν Cl	1089.61
	ν Cl	831.34, 821.36

Tabla 35. Frecuencias más importantes en IR de *p*-cloroanilina obtenido con calentamiento en microondas y reflujo.

Mediante RMN-¹H se confirma la estructura del compuesto obtenido y los resultados del espectro correspondientes se resumen en la tabla 36 (espectro 35).

En el espectro se observan los protones H_e y H_f con desplazamiento químico en 1.582 ppm. Presenta una señal de singulete, su desplazamiento está más hacia campo alto ya que estos protones se encuentran en el nitrógeno. En la región de los protones aromáticos, se observa un primer multiplete en 6.616 – 6.719 ppm del protón H_a y H_d que esta mas hacia campo alto ya que está más protegido debido a la cercanía del grupo amino presente en la molécula. Se observa un segundo multiplete; que corresponde a los protones H_c y H_d que presentan un singulete debido a que están más desprotegidos por la presencia del grupo -Cl en la molécula.

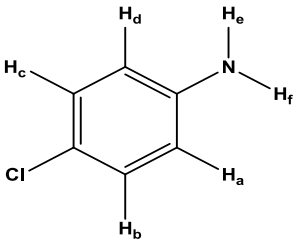
Estructura	H	Picos	δ (ppm)
	He	s, 2H	1.581
	Hf		
	Ha	m1, 2H	6.616 - 6.719
	Hd		
	Hb	m2, 2H	_____
	Hc		

Tabla 36. Señales de RMN-¹H de *p*-cloroanilina.

6 SECCION EXPERIMENTAL

La síntesis de los compuestos obtenidos a reflujo se llevaron a cabo bajo las condiciones descritas en la referencia [12], estas condiciones se adaptaron a los sistemas de calentamiento con energía de microondas en horno convencional y en horno con sistema a reflujo.

La espectroscopia completa (IR, RMN-¹H, CG-EM) de todos los compuestos obtenidos fue determinada en la USAI (Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación) de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México (FQ-UNAM).

Los reactivos que se mencionan fueron adquiridos comercialmente.

Las reacciones en horno de microondas convencional se realizaron en un Horno marca Daewoo, modelo KOR-16H de 1000 watts de potencia.

Las reacciones en horno de microondas con sistema a reflujo se realizaron en un Horno marca Sharp Carousel II, modelo R-9H93.

Los puntos de fusión fueron medidos en un equipo Fisher-Jones marca Fisher Scientific y no están corregidos.

Los espectros de IR se realizaron en un espectrómetro FT-IR Spectrum RX I Perkin Elmer con resolución: 4cm⁻¹ y las técnicas para obtenerlos fueron por medio de película con ventana de KBr y en pastilla de KBr.

La espectrometría de masas se realizó en un cromatógrafo de gases acoplado a espectrometría de masas. El cromatógrafo de gases es Thermo-Electron modelo: Trace GC Ultra con columna capilar: Fase: DB-5MS (5% Fenil-metilsilicón) de dimensiones: long. 30 m con D.I.: 0.25 mm espesor de película: 0.1 micras. El espectrómetro de masas es Thermo-Electron Modelo: DFS (Double Focus Sector) con un analizador másico: Doble sector (magnético y eléctrico, geometría inversa).

Los espectros de RMN-¹H fueron obtenidos en un instrumento Varian Unity Inova de 300 MHz. Las muestras fueron disueltas en cloroformo deuterado (CDCl₃) en el que se utilizó tetrametilsilano como referencia (TMS). Los desplazamientos químicos (δ) se reportan en partes por millón y para indicar la multiplicidad en las señales en los espectros de RMN-¹H, se utilizó la siguiente terminología: s, singulete; sa, singulete ancho; d, doblete; dd, doble de dobles; t, triplete; m, señal múltiple (multiplete).

6.1 METODOLOGÍAS

Técnicas para la obtención de aminas empleando como reductor hidrato de hidracina y Pd/C en etanol caliente a temperatura de ebullición.

6.1.1 MÉTODO A. SISTEMA A REFLUJO CON MANTILLA DE CALENTAMIENTO

En un matraz bola de 50 mL colocar 1 g del nitrocompuesto (1 equivalente), 10 mL de etanol, 1 mL de agua y 0.04 g de Pd/C al 5%, adaptar un refrigerante en posición de reflujo y adicionar hidracina en exceso (5 equivalentes) por el refrigerante, calentar la mezcla de reacción utilizando una canastilla durante un periodo de 1 hora. Transcurrido el tiempo enfriar la mezcla a temperatura ambiente, filtrar sobre celita y lavar el residuo con etanol. Concentrar el filtrado a una tercera parte del volumen original y precipitar el producto con agua fría. Filtrar el producto formado, lavar con agua fría y secar al vacío. El producto crudo se recristaliza de etanol-agua.



Método A

6.1.2 **MÉTODO B. CALENTAMIENTO CON HORNO DE MICROONDAS CONVENCIONAL**

En un matraz Erlenmeyer de 500 mL colocar 1 g del nitrocompuesto (1 equivalente), 10 mL de etanol, 1 mL de agua; disolver el nitrocompuesto en su totalidad, adicionar 0.04 g de Pd/C al 5%, agregar hidracina en exceso (5 equivalentes) y tapar el matraz con un vidrio de reloj; calentar la mezcla de reacción utilizando una horno de microondas convencional a la máxima potencia, irradiando las microondas cada 15 segundos para evitar la evaporación del etanol hasta completar el periodo de tiempo elegido (1, 1.5 ó 2 minutos). Entre cada irradiación de 15 minutos agitar la mezcla de reacción manualmente para homogenizar la mezcla. Transcurrido el tiempo enfriar la mezcla a temperatura ambiente y filtrar sobre celita, posteriormente lavar el residuo con etanol. Concentrar el filtrado a una tercera parte del volumen original y precipitar el producto con agua fría. Filtrar el producto formado, lavar con agua fría y secar al vacío. Recristalizar el producto formado de etanol-agua.



Método B

6.1.3 MÉTODO C. CALENTAMIENTO CON HORNO DE MICROONDAS Y SISTEMA DE REFLUJO

En un matraz bola de 50 mL colocar 1 g del nitrocompuesto (1 equivalente), 10 mL de etanol, 1 mL de agua y 0.04 g de Pd/C al 5%, adicionar piedras de ebullición y colocar un refrigerante en posición de reflujo en el microondas especial equipado con una abertura lateral para el sistema a reflujo y agregar hidracina en exceso (5 equivalentes) por el refrigerante, calentar la mezcla de reacción a la máxima potencia irradiando las microondas cada 15 segundos para evitar la evaporación del etanol y el burbujeo de este, hasta completar el periodo de tiempo elegido (1, 1.5 ó 2 minutos). Transcurrido el tiempo enfriar la mezcla a temperatura ambiente y filtrar sobre celita, posteriormente lavar el residuo con etanol. Concentrar el filtrado a una tercera parte del volumen original y precipitar el producto con agua fría. Filtrar el producto formado, lavar con agua fría y secar al vacío. Recristalizar de etanol-agua.



Método C

6.2 RESUMEN DE LA CARACTERIZACIÓN.

6.2.1 Síntesis de anilina a reflujo con mantilla de calentamiento, en microondas convencional (1 min) y con microondas y sistema a reflujo (1 min).

Se obtienen 0.4617 g en promedio (60.98 % de rendimiento) de líquido ligeramente amarillo con punto de ebullición a presión reducida de 96 °C.

IR reflujo (película): 3316.85, 1586.38, 1466.18, 818.36, 741.29 cm⁻¹

Se obtienen 0.7044 g en promedio (92.68 % de rendimiento) de líquido incoloro con punto de ebullición a presión reducida de 116 °C.

IR MO convencional (película): 3431.16, 3354.58, 3071.18, 3011.59, 1929.09, 1839.02, 1781.77, 1621.08, 1602.02, 1498.52, 1467.89, 1175.05, 752.79, 692.51 cm⁻¹

Se obtienen 0.7045 g en promedio (92.91 % de rendimiento) de líquido ligeramente amarillo con punto de ebullición a presión reducida de 115 °C.

IR MO a reflujo (película): 3319.45, 1584.26, 1459.58, 818.97, 742.51 cm⁻¹

CG-EM (m/z): 93 (100), 92 (8), 66 (28), 65 (14)

RMN ¹H δ (ppm) (CDCl₃, referencia interna δ= 300 MHz): 3.717-3.741 (dd, 2H, NH₂), 6.729, 6.733 (d, 2H, H-Ar), 7.185, 7.189 (d, 2H, H-Ar), 7.206, 7.210, 7.213 (t, 1H, H-Ar).

6.2.2 Síntesis de p-aminofenol a reflujo con mantilla de calentamiento, en microondas convencional (2 min) y con microondas y sistema a reflujo (2 min).

Se obtiene en promedio 0.4563 g (58.05 % de rendimiento) de hojuelas color salmon claro con **pf_{exp}**: 178-182 °C.

IR *reflujo* (pastilla KBr): 3342.22, 3282.13, 3179.76, 3031.87, 2962.96, 2919.59, 2813.71, 2683.46, 2593.21, 2495.41, 1864.82, 1735.99, 1615.51, 1510.76, 1476.46, 1238.80, 845.65, 826.77, 751.07 cm^{-1}

Se obtiene en promedio 0.5267 g (67.01 % de rendimiento) de hojuelas color salmon claro con **pf_{exp}**: 184 °C.

IR *MO convencional* (pastilla KBr): 3341.87, 3283.47, 3181.05, 3132.11, 2963.26, 2920.14, 2814.54, 2684.54, 2594.18, 2495.68, 2360.26, 1993.00, 1864.92, 1615.77, 1511.24, 1477.09, 1239.20, 826.88, 751.46 cm^{-1}

Se obtiene en promedio 0.6489 g (82.56 % de rendimiento) de hojuelas color salmon claro con **pf_{exp}**: 183-184 °C.

IR *MO a reflujo* (pastilla KBr): 3341.89, 3282.99, 3176.96, 3031.92, 2962.89, 2919.23, 2813.50, 2683.19, 2592.69, 2495.30, 1864.73, 1735.93, 1615.55, 1510.91, 1476.37, 1238.77, 845.57, 826.47, 751.01 cm^{-1}

CG-EM (m/z): 109 (100), 108 (14), 107 (8), 81 (12), 80 (36)

RMN ^1H δ (ppm) (CDCl_3 , referencia interna $\delta = 300$ MHz): 1.246-1.323 (m, 2H, NH_2), 1.587 (s, 1H, OH), 6.615, 6.725 (m, 2H, H-Ar), 7.298 (s, 2H, H-Ar).

6.2.3 Síntesis de p-aminoacetofenona a reflujo con mantilla de calentamiento, en microondas convencional (2 min) y con microondas y sistema a reflujo (2 min).

Se obtiene en promedio 0.0316 g (3.84 % de rendimiento) de hojuelas color amarillo con **pf_{exp}**: 93-94 °C.

IR *reflujo* (pastilla KBr): 3367.26, 3216.57, 2919.80, 1675.32, 1639.48, 1574.79, 1496.01, 1453.79, 1406.40, 1370.04, 1264.47, 842.18, 754.41 cm^{-1}

Se obtiene en promedio 0.2942 g (35.67 % de rendimiento) de hojuelas color amarillo con **pf_{exp}**: 96-97 °C.

IR _{MO convencional} (pastilla KBr): 3332.04, 3223.42, 3063.49, 1653.48, 1590.09, 1564.00, 1513.84, 1438.11, 1361.09, 1280.81, 836.47, 819.69 cm⁻¹

Se obtiene en promedio 0.2971 g (36.09 % de rendimiento) de hojuelas color amarillo con **pf_{exp}**: 97-99 °C.

IR _{MO a reflujo} (pastilla KBr): 3332.99, 3225.75, 1653.42, 1589.95, 1564.33, 1513.99, 1438.27, 1361.17, 1280.68, 836.37, 819.74 cm⁻¹

CG-EM (m/z): 135 (40), 120 (100), 92 (44), 64 (26)

RMN ¹H δ (ppm) (CDCl₃, referencia interna δ= 300 MHz): 2.544 (s, 3H, CH₃), 4.112-4.183 (m, 2H, NH₂), 6.671, 6.700 (m, 2H, H-Ar), 7.298 (s, 1H, H-Ar), 7.833-7.862 (m, 1H, H-Ar).

6.2.4 Síntesis de p-aminofenilacetnitrilo a reflujo con mantilla de calentamiento, en microondas convencional (2 min) y con microondas y sistema a reflujo (2 min).

Se obtiene en promedio 0.5659 g (68.78 % de rendimiento) de cristales opacos color rojo ladrillo con **pf_{exp}**: 45-47 °C.

IR _{reflujo} (pastilla KBr): 3350.27, 3033.99, 2249.29, 2188.52, 1602.41, 1561.74, 1514.56, 1411.48, 1334.86, 853.09, 834.59, 753.78 cm⁻¹

Se obtiene en promedio 0.7018 g (85.47 % de rendimiento) de cristales opacos color rojo ladrillo con **pf_{exp}**: 44-48 °C.

IR _{MO convencional} (pastilla KBr): 3377.29, 2929.47, 2250.63, 2192.34, 1600.99, 1562.45, 1515.93, 1412.93, 1342.44, 854.75, 836.04, 754.05 cm⁻¹

Se obtiene en promedio 0.7214 g (88.19 % de rendimiento) de cristales opacos color rojo ladrillo con **pf_{exp}**: 45-47 °C.

IR _{MO a reflujo} (pastilla KBr): 3370.99, 2920.35, 2249.75, 2190.68, 1605.78, 1515.26, 1413.28, 1334.41, 833.82 cm⁻¹

CG-EM (m/z): 132 (82), 131 (100), 106 (10), 104 (24), 103 (2), 77 (14)

CG-EM (m/z): 162 (44), 146 (4), 132 (24), 116 (100), 104 (18), 90 (16), 89 (82)

RMN ^1H δ (ppm) (CDCl_3 , referencia interna $\delta = 300$ MHz): 1.250- 1.297 (m, 2H, NH_2), 3.662-3.927 (m, 2H, CH_2), 6.727-8.313 (m, 4H, H-Ar).

6.2.5 Síntesis de m-nitroanilina a reflujo con mantilla de calentamiento, en microondas convencional (2 min) y con microondas y sistema a reflujo (2 min).

Se obtienen 0.4729 g (73.89 % de rendimiento) de masa viscosa de color café oscuro con **pf_{exp}**: 86-87 ° C.

IR reflujo (película): 3372.64, 3098.15, 1624.58, 1523.05, 1351.22, 862.38, 815.35, 791.47 cm^{-1}

Se obtienen 0.5222 g (81.59 % de rendimiento) de masa viscosa de color café oscuro con **pf_{exp}**: 89-90 ° C.

IR MO convencional (película): 3338.56, 3121.72, 3098.05, 3071.38, 1936.10, 1623.96, 1579.90, 1523.42, 1352.53, 867.02, 816.46, 786.08 cm^{-1}

Se obtienen 0.5614 g (87.72 % de rendimiento) de masa viscosa de color café oscuro con **pf_{exp}**: 89-90 ° C.

IR MO a reflujo (película): 3370.97, 3220.53, 3097.79, 3070.96, 1935.85, 1623.61, 1579.45, 1523.29, 1482.70, 1352.68, 866.53, 816.42, 785.17 cm^{-1}

CG-EM (m/z): 138 (84), 137 (2), 122 (2), 110 (2), 108 (10), 92 (100), 80 (14), 66(10), 65 (86)

RMN ^1H δ (ppm) (CDCl_3 , referencia interna $\delta = 300$ MHz): 4.016-4.020 (d, 2H, NH_2), 6.966-6.933 (m, 1H, H-Ar), 7.291-7.248 (m, 3H, H-Ar).

6.2.6 Síntesis de p-cloroanilina a reflujo en mantilla de calentamiento, en microondas convencional (2 min) y con microondas y sistema a reflujo (2 min).

Se obtiene en promedio 0.0065 g (0.79 % de rendimiento) de cristales de color amarillo canela; en este caso no se pudo determinar el p. de fusión debido a que la cantidad de producto obtenido era muy pequeña y todo se quedó impregnado en el papel filtro

IR reflujo (pastilla KBr): 3473.29, 3382.76, 3197.03, 1881.40, 1617.28, 1494.30, 1441.52, 1089.80, 831.42, 821.72 cm^{-1}

Se obtiene en promedio 0.2040 g (25.10 % de rendimiento) de cristales de color amarillo canela con **pf_{exp}**: 63-65 ° C.

IR MO convencional (pastilla KBr): 3473.41, 3382.87, 3197.31, 1881.34, 1761.58, 1617.03, 1494.14, 1441.23, 1089.52, 831.32, 821.22 cm^{-1}

IR MO a reflujo (pastilla KBr): 3473.59, 3383.05, 3197.23, 1881.44, 1761.65, 1617.04, 1494.12, 1441.61, 1089.61, 831.34, 821-36 cm^{-1}

Se obtiene en promedio 0.2125 g (26.40 % de rendimiento) de cristales de color amarillo canela con **pf_{exp}**: 63-66 ° C.

RMN ¹H δ (ppm) (CDCl_3 , referencia interna δ = 300 MHz): 1.581 (s, 2H, NH_2), 6.616- 6.719 (m, 2H, H-Ar), 7.298 (s, 1H, H-Ar).

7 CONCLUSIONES

Se llevo a cabo la reducción del grupo nitro de los compuestos: nitrobenzeno, *p*-nitrofenol, *p*-nitroacetofenona, *p*-nitrofenilacetoniitrilo, *m*-dinitrobenzeno y *m*-cloronitrobenzeno para la obtención de las aminas correspondientes.

En la metodología se utilizó como agente reductor el sistema hidracina/paladio sobre carbón, utilizando como fuente de calentamiento energía eléctrica a través de mantilla y energía electromagnética mediante horno de microondas. El uso del sistema hidracina/paladio sobre carbón, permite realizar reacciones limpias y no contaminantes ya que los subproductos de la reacción no son tóxicos, en este caso el subproducto es nitrógeno gas.

Se comprobó que la forma de calentamiento influye en el tiempo en el que se lleva a cabo la reacción, es decir, cuando se utiliza mantilla de calentamiento la reacción se produce después de un tiempo prolongado (1 hora), mientras que cuando la reacción se lleva a cabo en horno de microondas las reacciones se realizan en tiempos cortos (2 min.) debido a que toda la mezcla de reacción se calienta de forma instantánea.

Cuando el calentamiento se lleva a cabo con mantilla, primero se calientan las paredes del recipiente y después la mezcla de reacción mediante corrientes de convección lo que ocasiona mayor tiempo para que se efectúe la reacción.

De manera general se puede decir que cuando el calentamiento de las reacciones químicas se llevan a cabo usando horno de microondas, estas se realizan en tiempos más cortos, aumentando el rendimiento de la reacción, así como la pureza de los compuestos obtenidos.

Si se adapta un sistema de reflujo al horno de microondas, permite que las reacciones se lleven a cabo sin pérdida de disolvente por evaporación, cosa que no sucede cuando se usa un horno de microondas convencional ya que la

reacción es tan vigorosa durante la aplicación de las microondas, que ocasiona que el disolvente llegue a su punto de ebullición y se evapore o bien que ocasione pérdida de la mezcla de reacción por derrame debido a la ebullición vigorosa.

Con base en los resultados obtenidos, se observa que otro de los factores que influyen en la reducción del grupo nitro, es la presencia de sustituyentes en el anillo aromático, ya que existe una asociación entre los grupos activantes fuertes, con los que se obtienen rendimientos altos y/o muy altos; si el grupo es un activante moderado los rendimientos son bajos o moderados y si los grupos son desactivantes los rendimientos obtenidos son bajos.

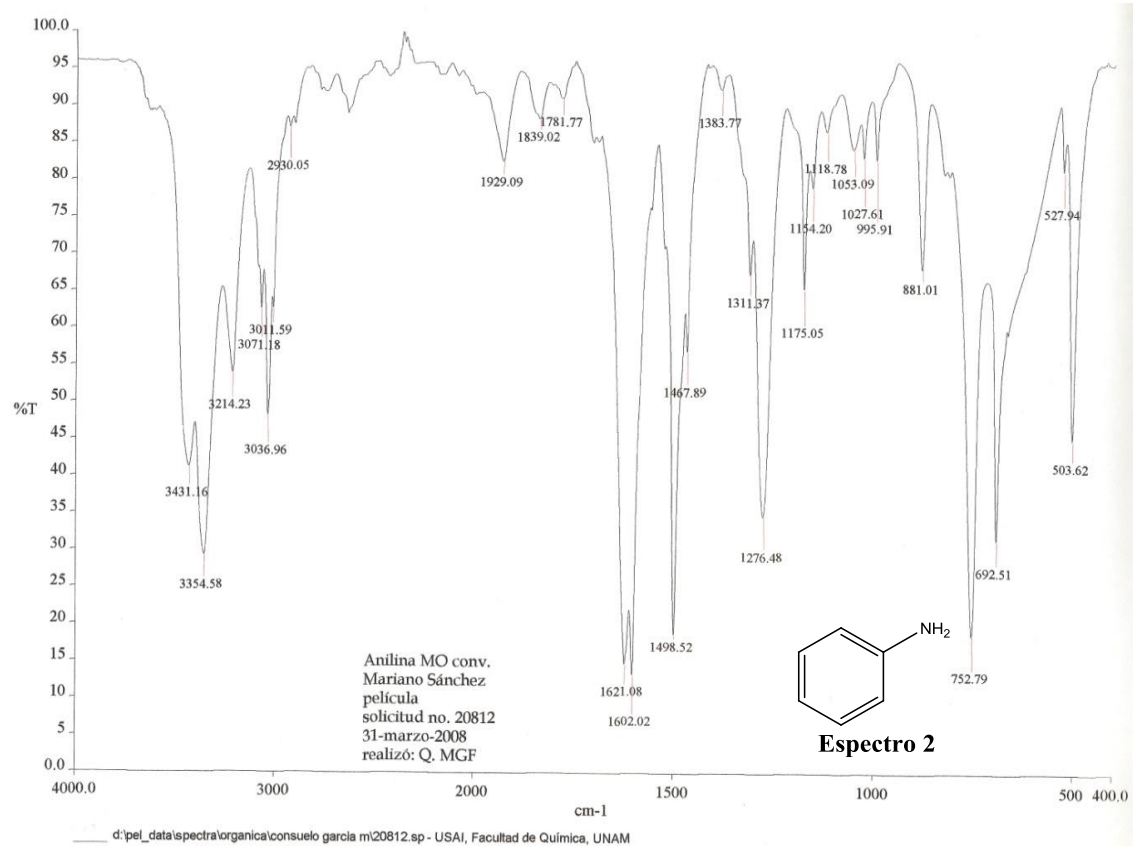
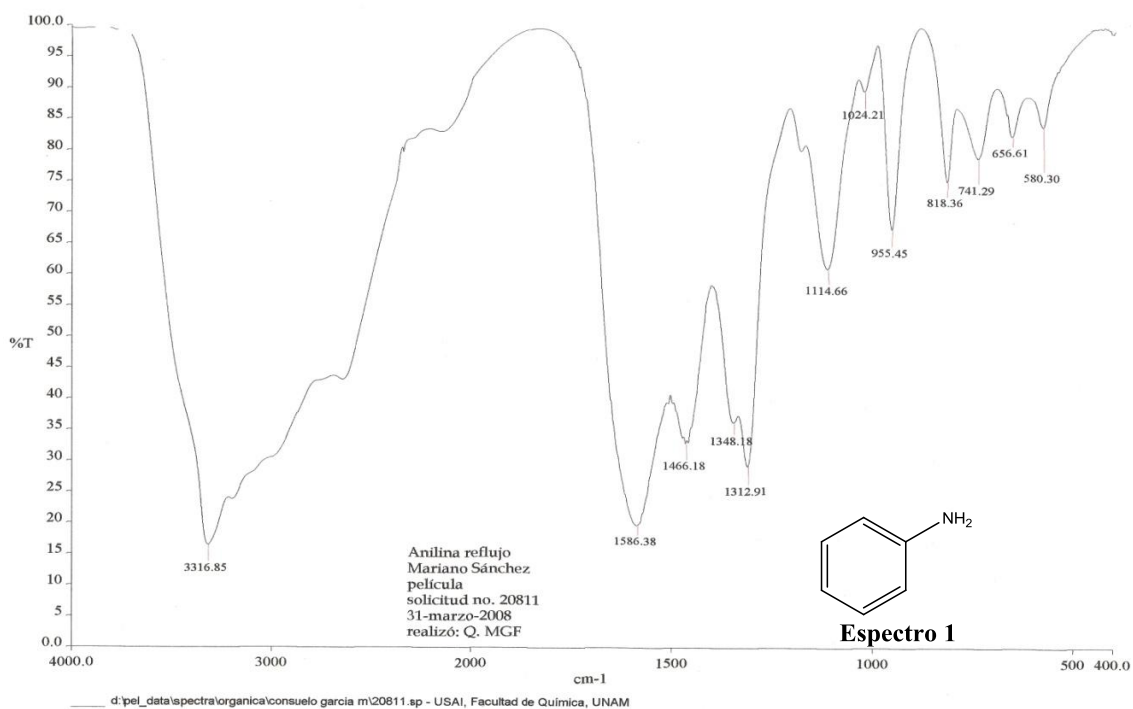
El mecanismo de reacción descrito por modificación al método de reducción catalítica por hidracina se produce o forma la diimida. Aunque el nitrosobenceno aun no ha sido aislado por este procedimiento, es propuesto como un intermedio para el producto acoplado. Se resume que las consideraciones mecanicistas indicadas en el trabajo realizado en este ámbito, son propuestos en el mecanismo para la hidrogenación catalítica de transferencia.

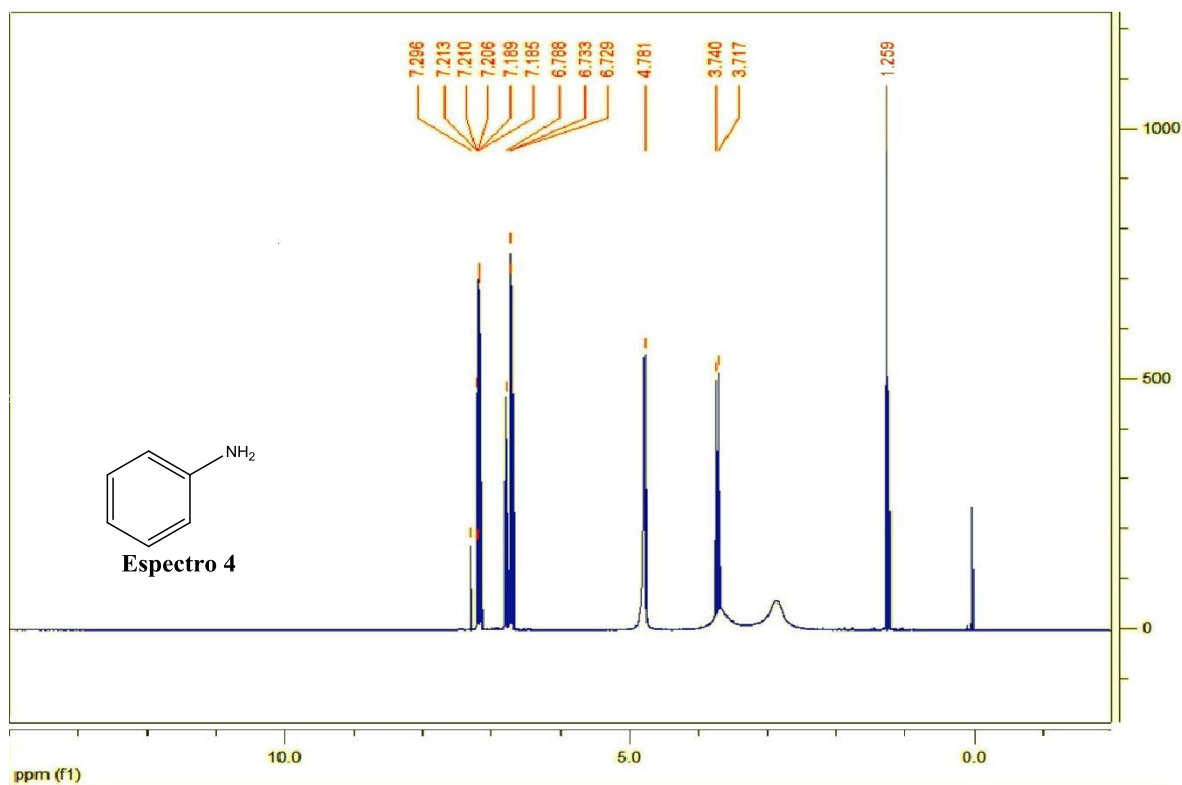
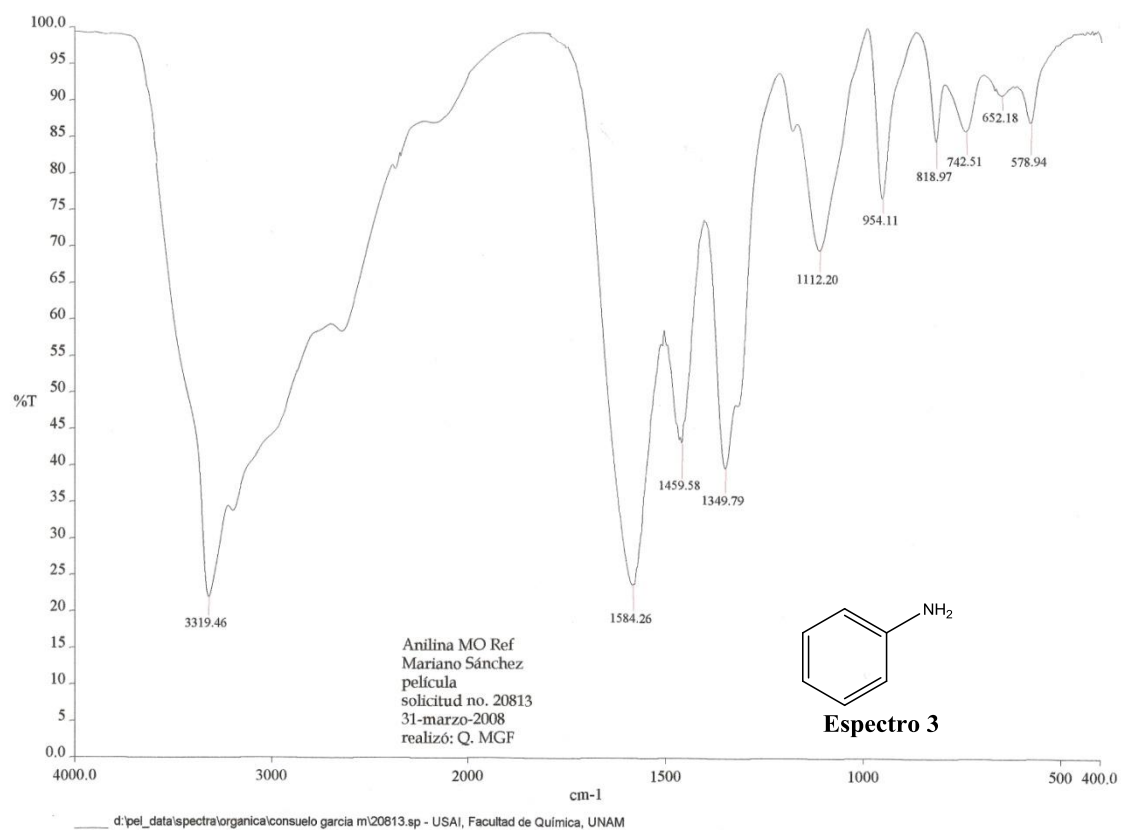
De acuerdo a lo anterior, y con base a los resultados obtenidos se concluye que la reducción de nitrocompuestos mediante energía de microondas reduce el tiempo de reacción, incrementa el rendimiento y evita la formación de reacciones colaterales debido a que el calentamiento de la mezcla de reacción es instantáneo y además reduce considerablemente la formación de productos contaminantes que pueden afectar el medio ambiente.

Como conclusión final podemos decir que la aplicación de energía de microondas en la mayoría de las reacciones químicas, puede sustituir al uso de mantilla de calentamiento.

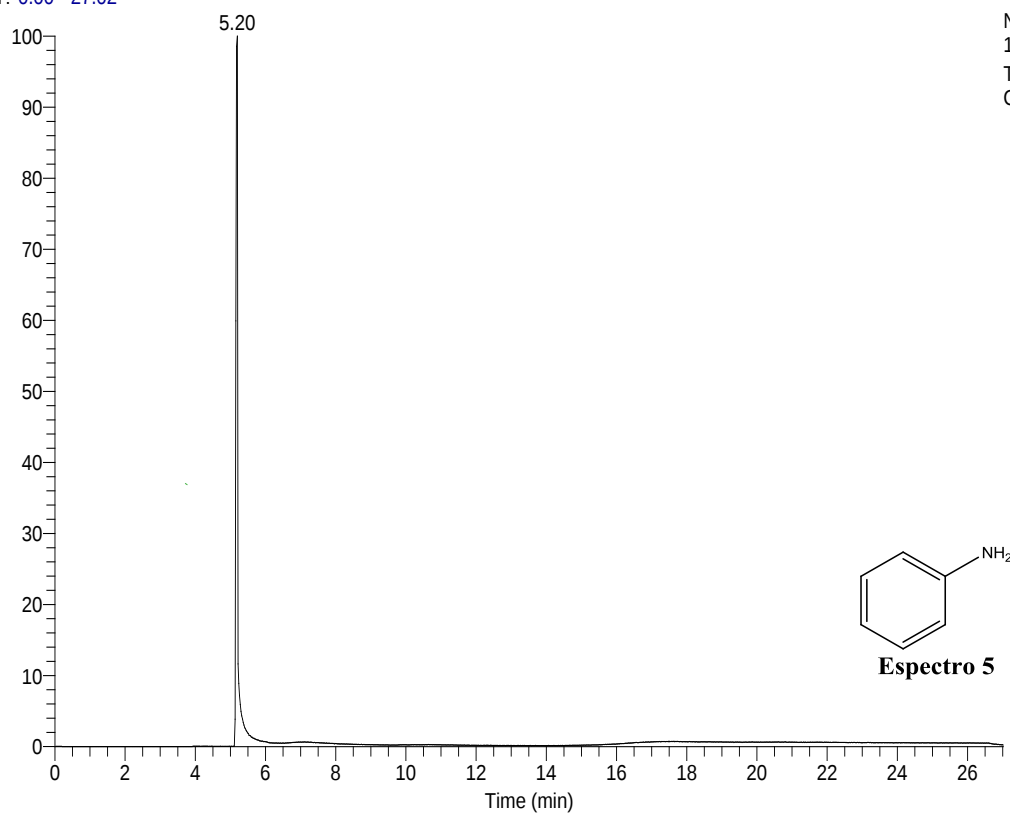
8 ESPECTROSCOPIA

NITROBENCENO ----- ANILINA



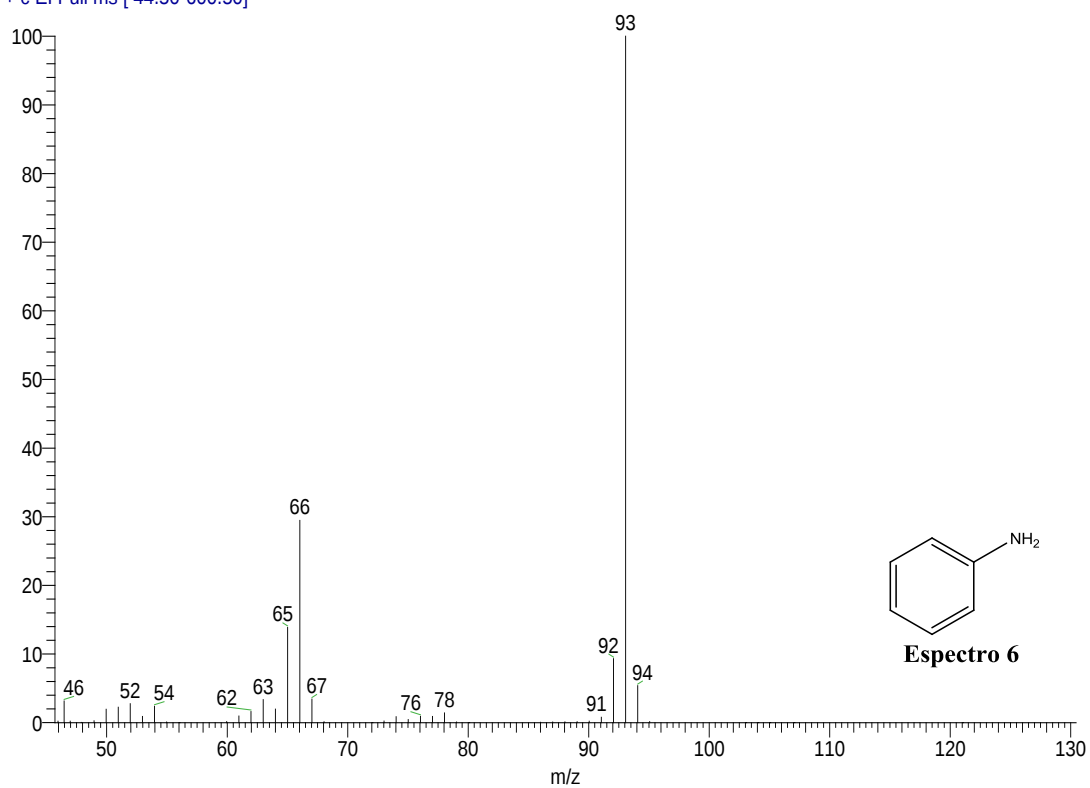


RT: 0.00 - 27.02

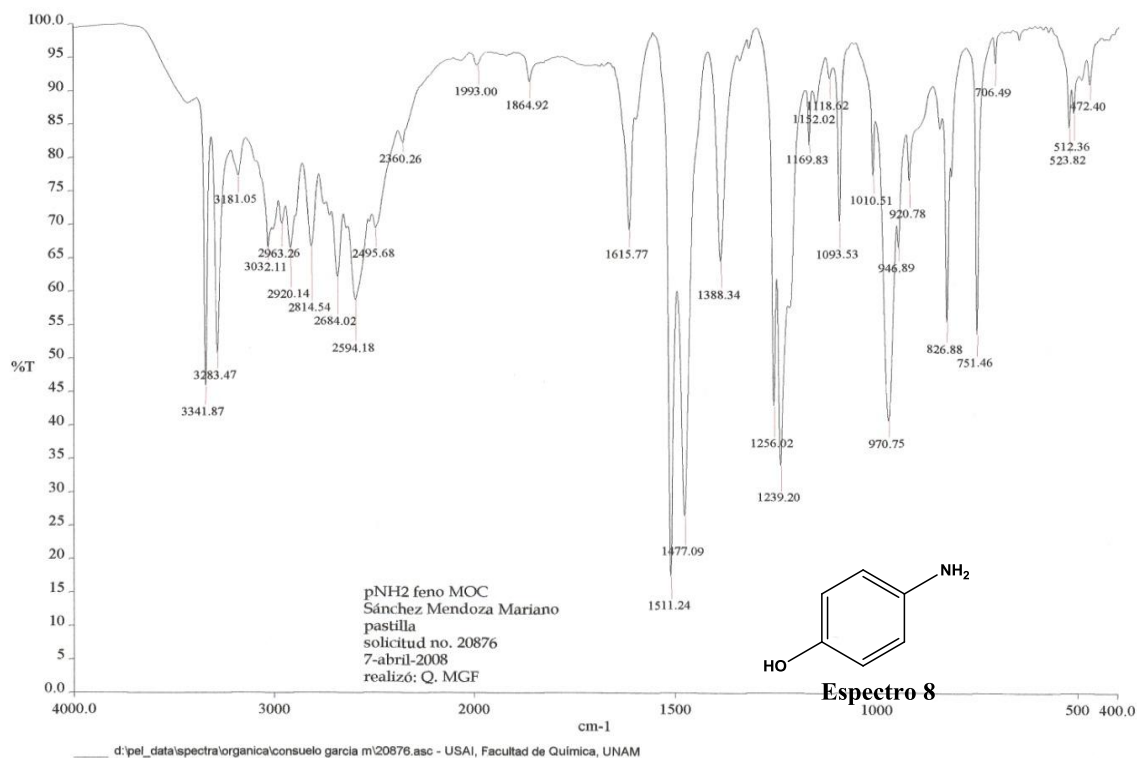
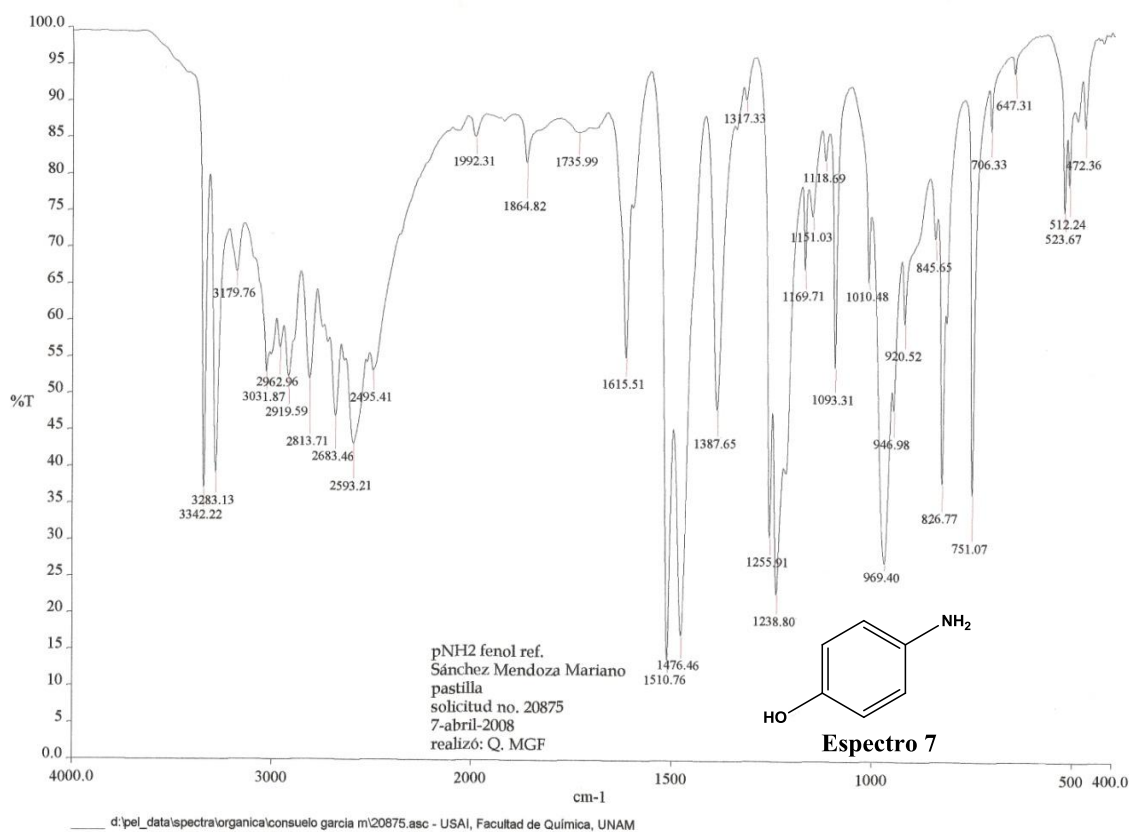


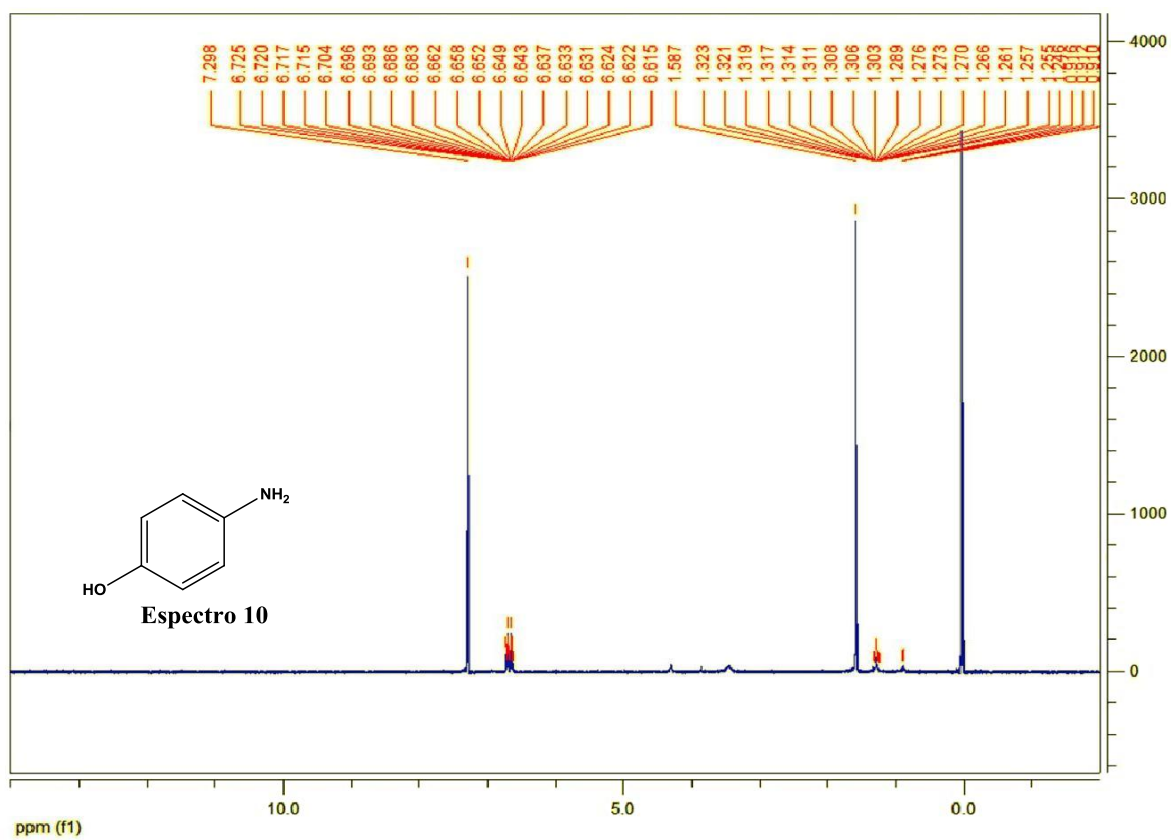
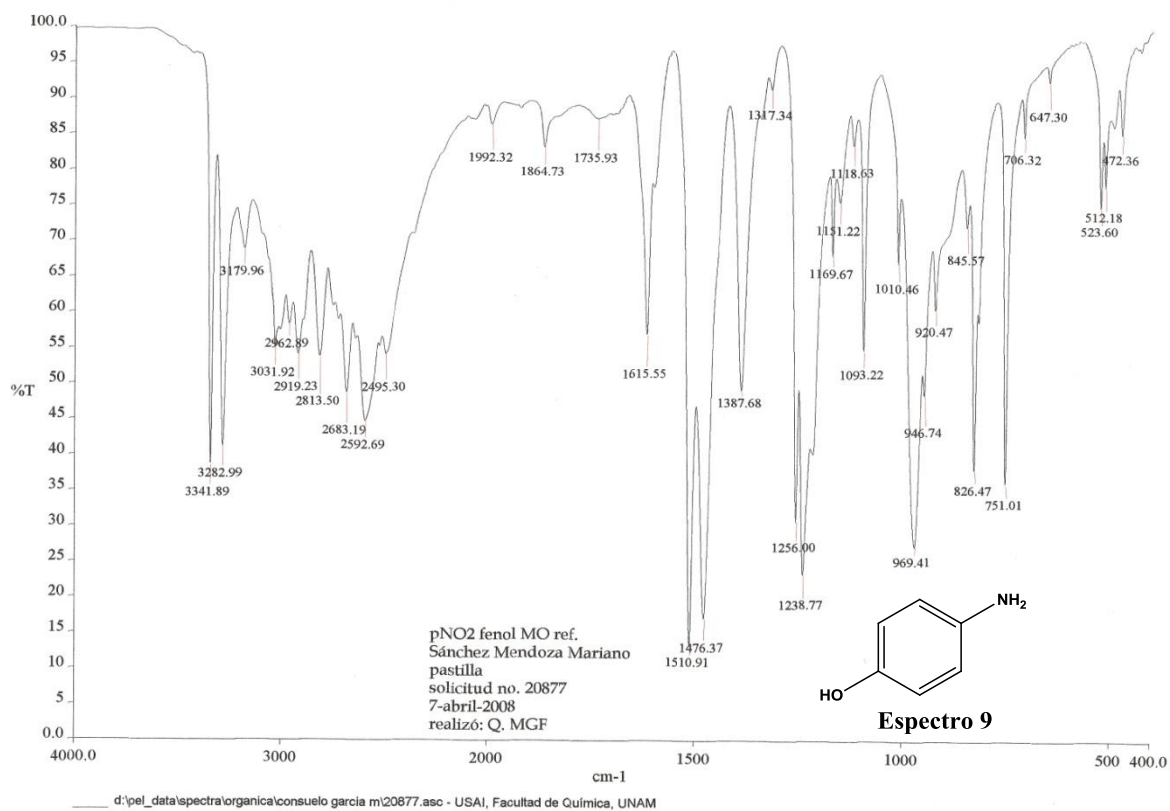
OT4109_1 #247 RT: 5.20 AV: 1 SB: 74 6.10-7.63 NL: 7.29E7

T: + c EI Full ms [44.50-600.50]

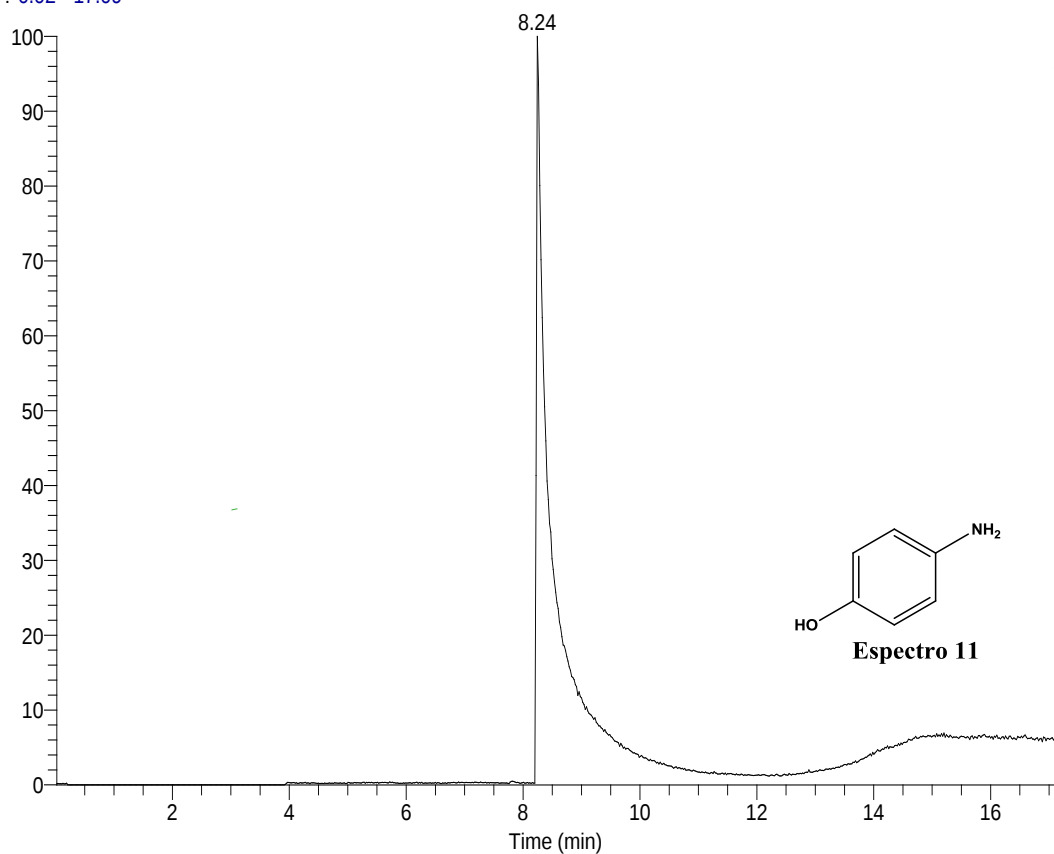


p-NITROFENOL ----- p-AMINOFENOL



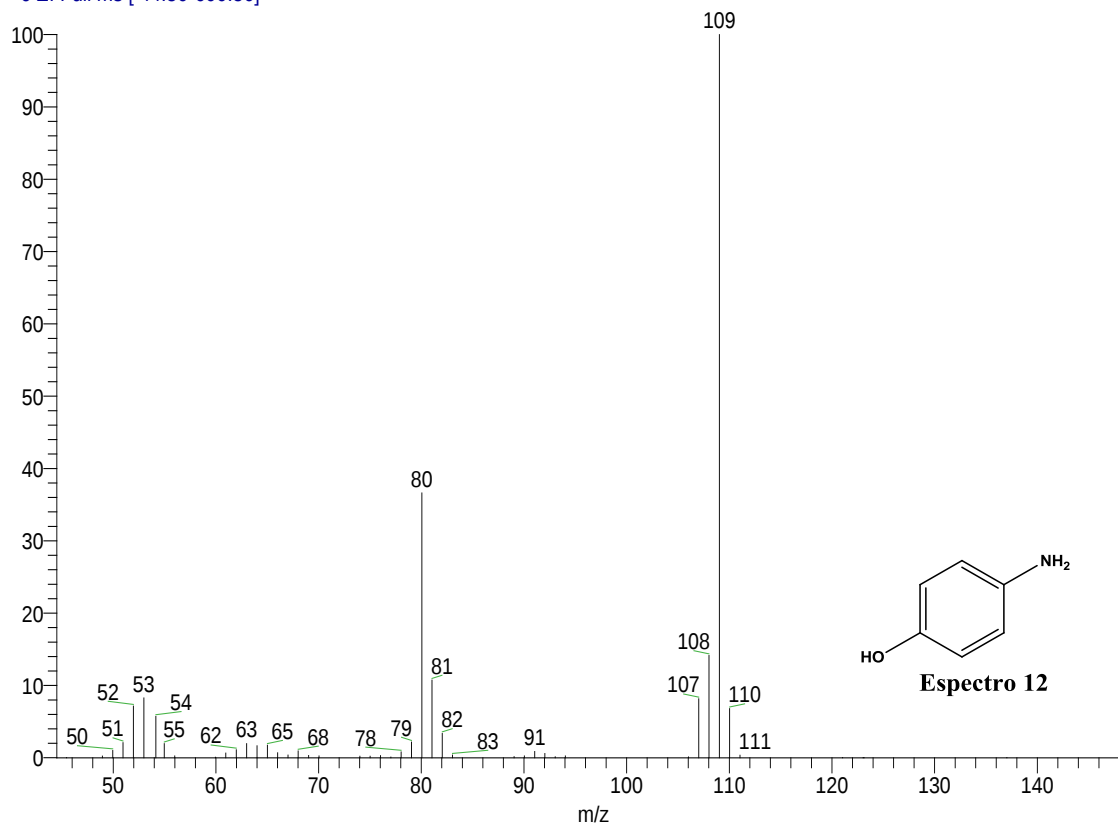


RT: 0.02 - 17.09

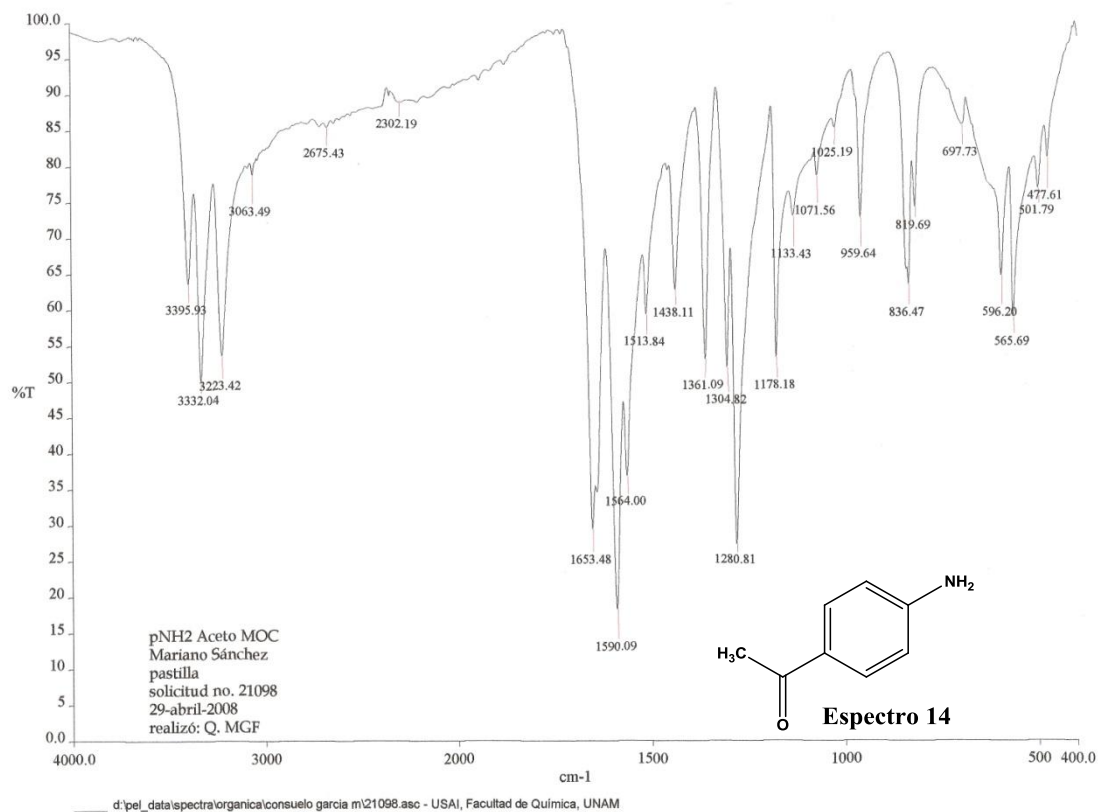
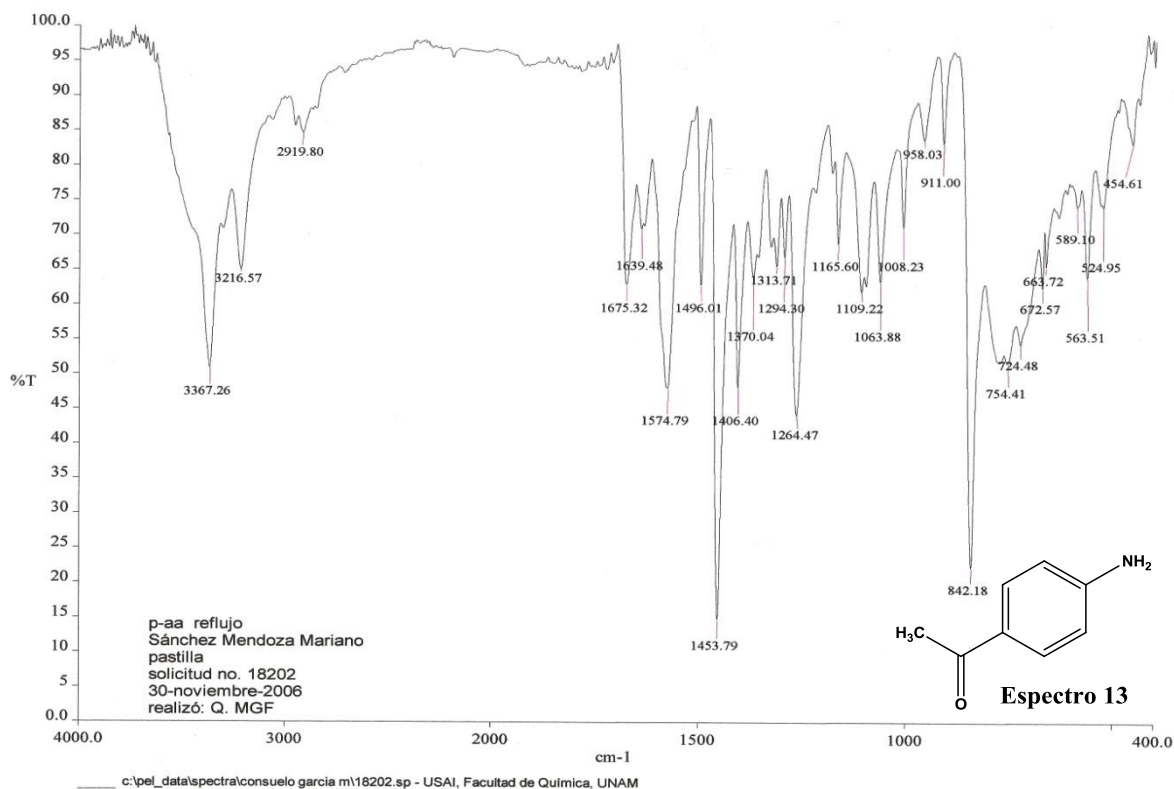


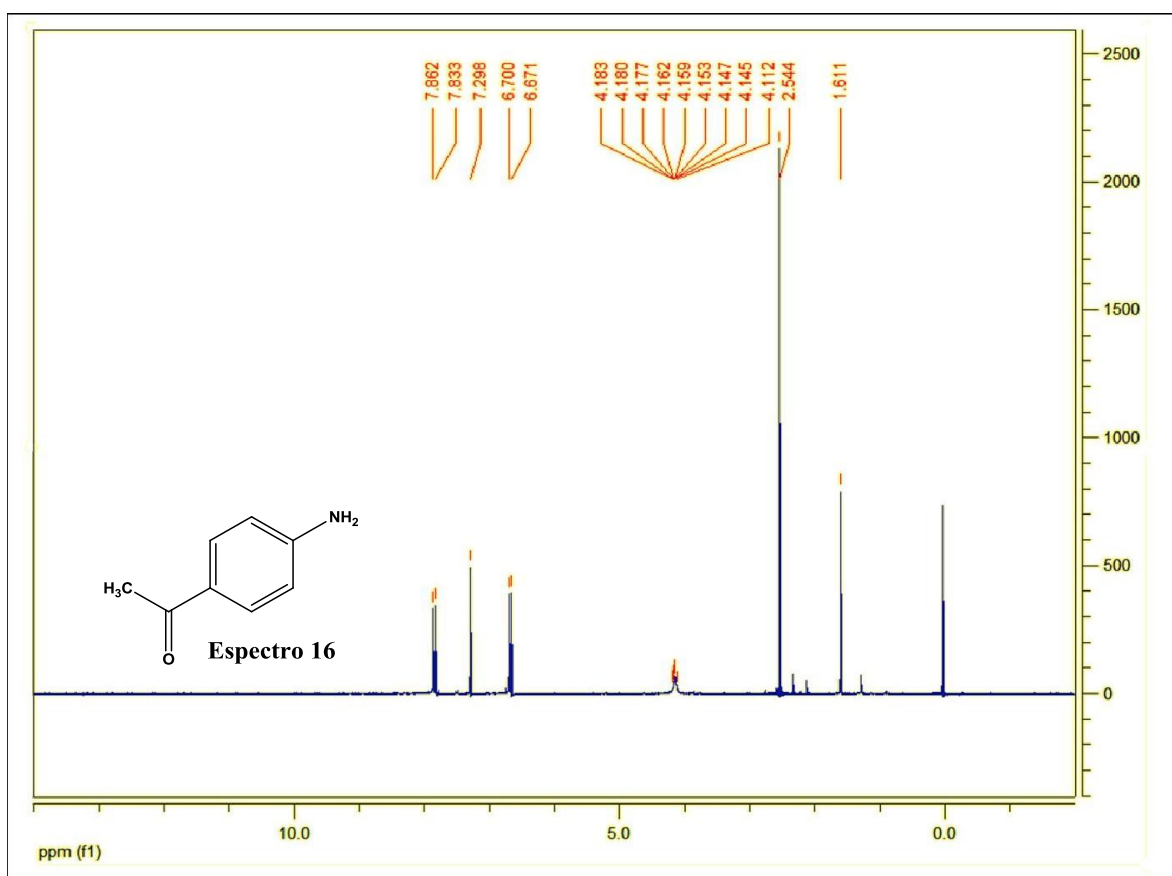
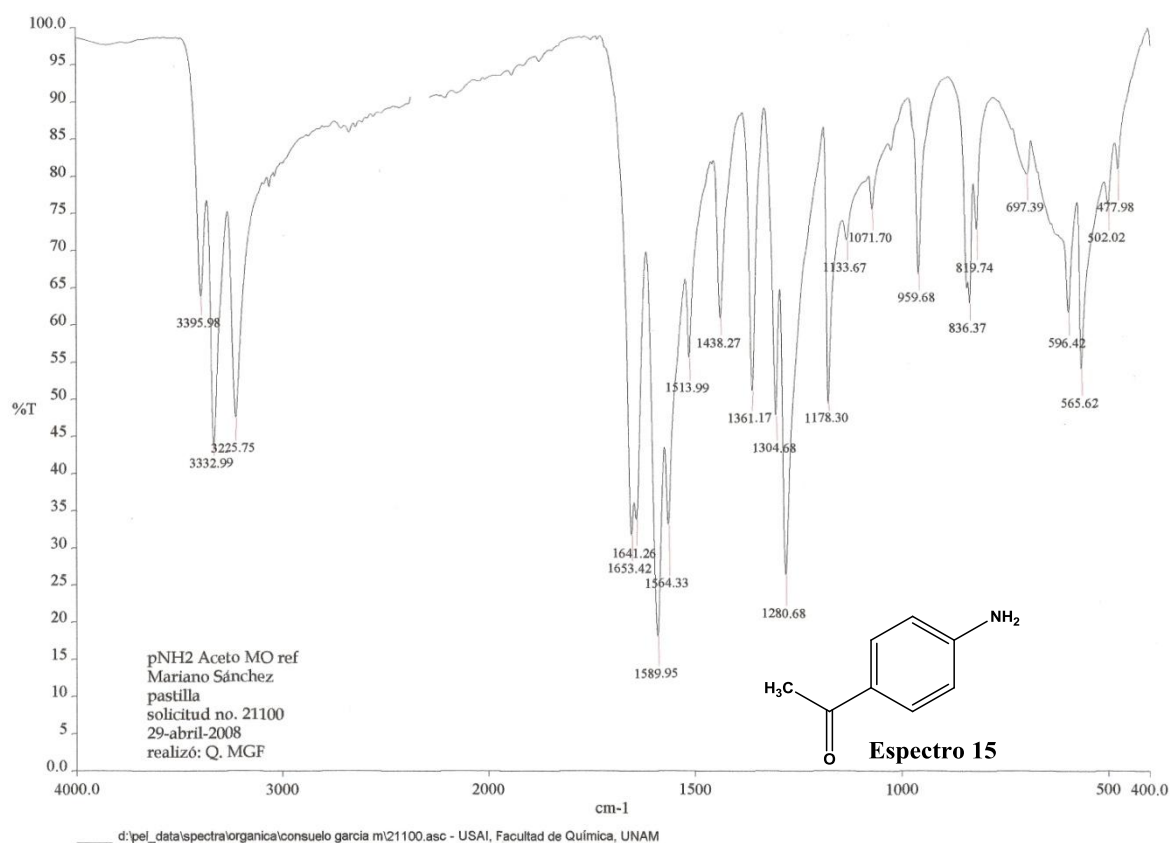
OT4110_1 #392 RT: 8.24 AV: 1 SB: 166 11.75-15.22 NL: 4.65E6

T: + c EI Full ms [44.50-600.50]

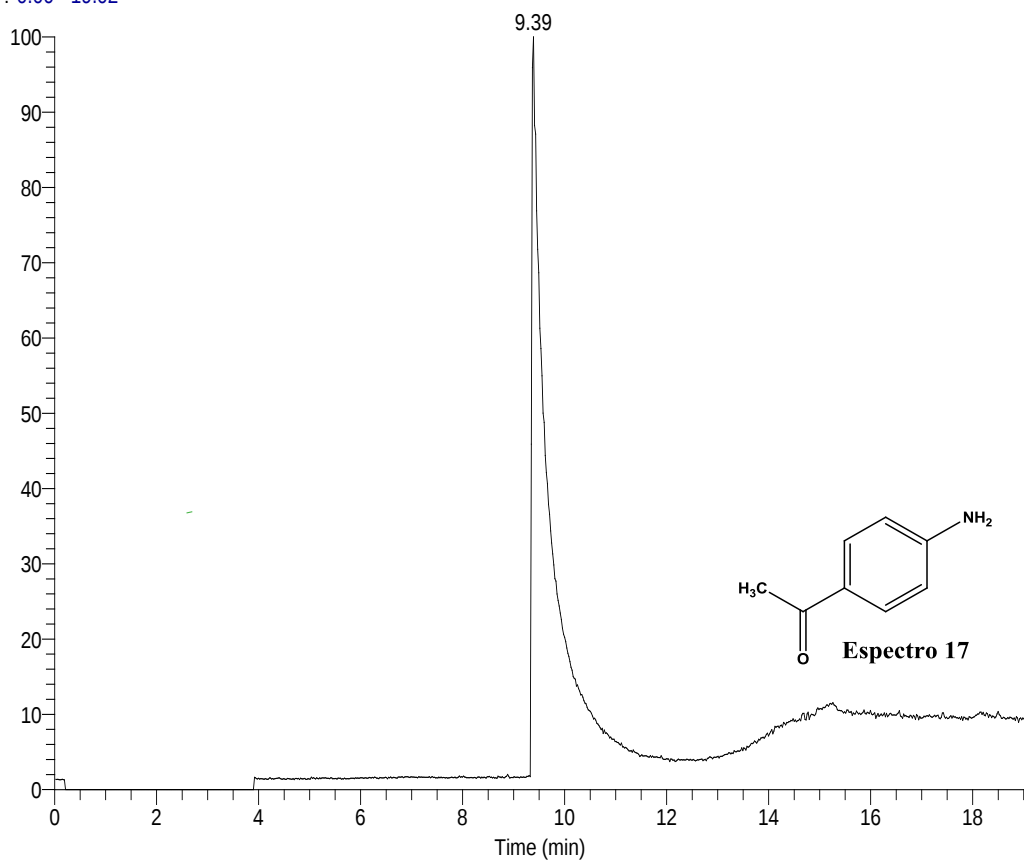
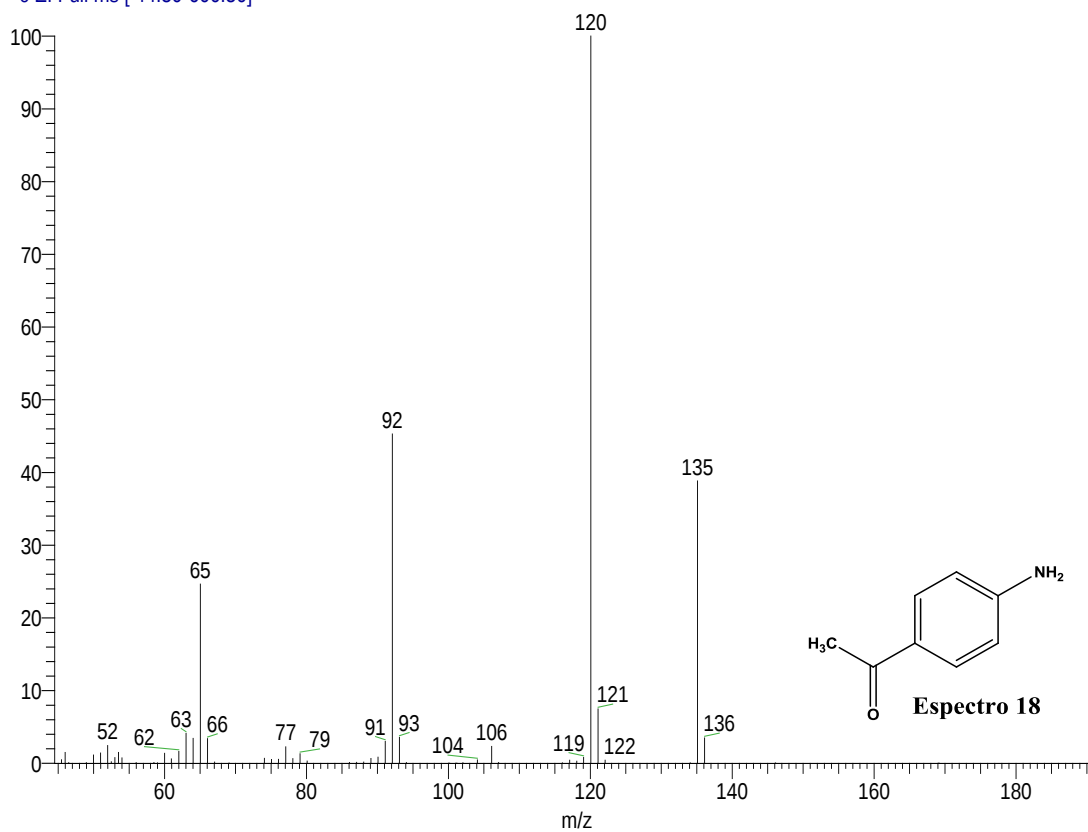


***p*-NITROACETOFENONA ----- *p*-AMINOACETOFENONA**

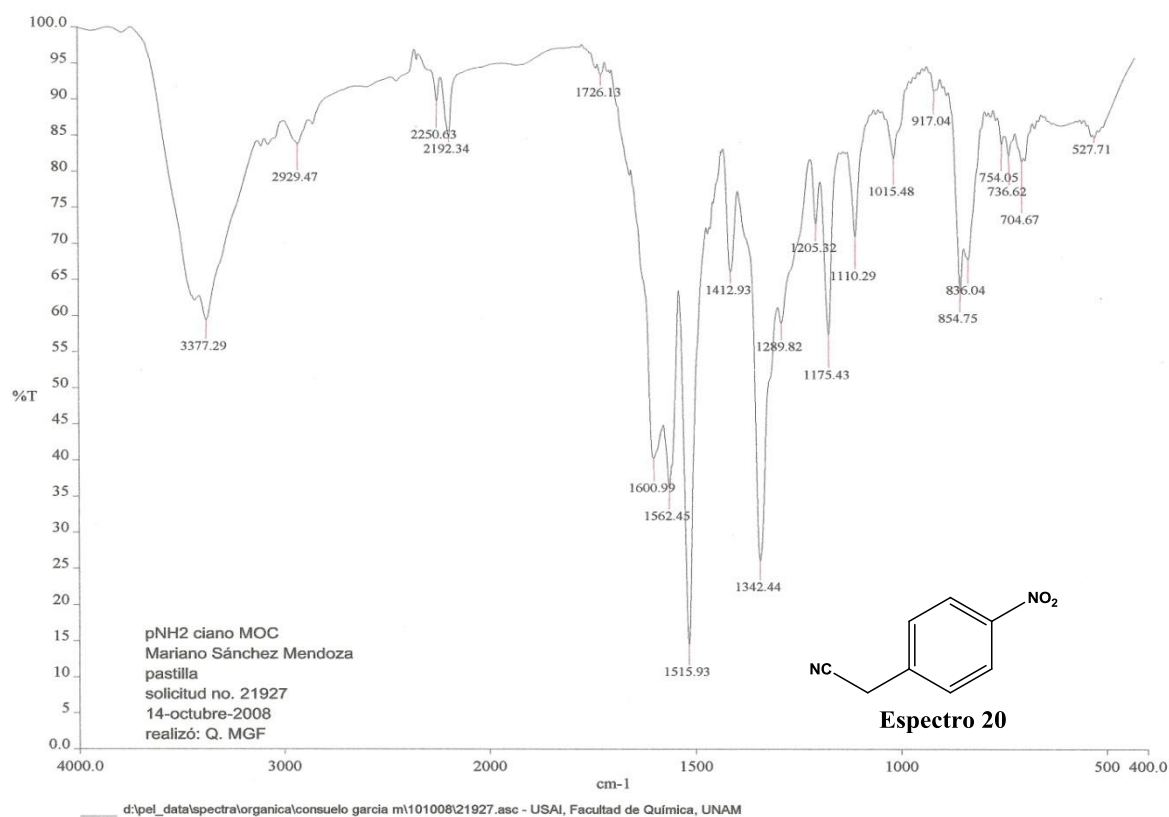
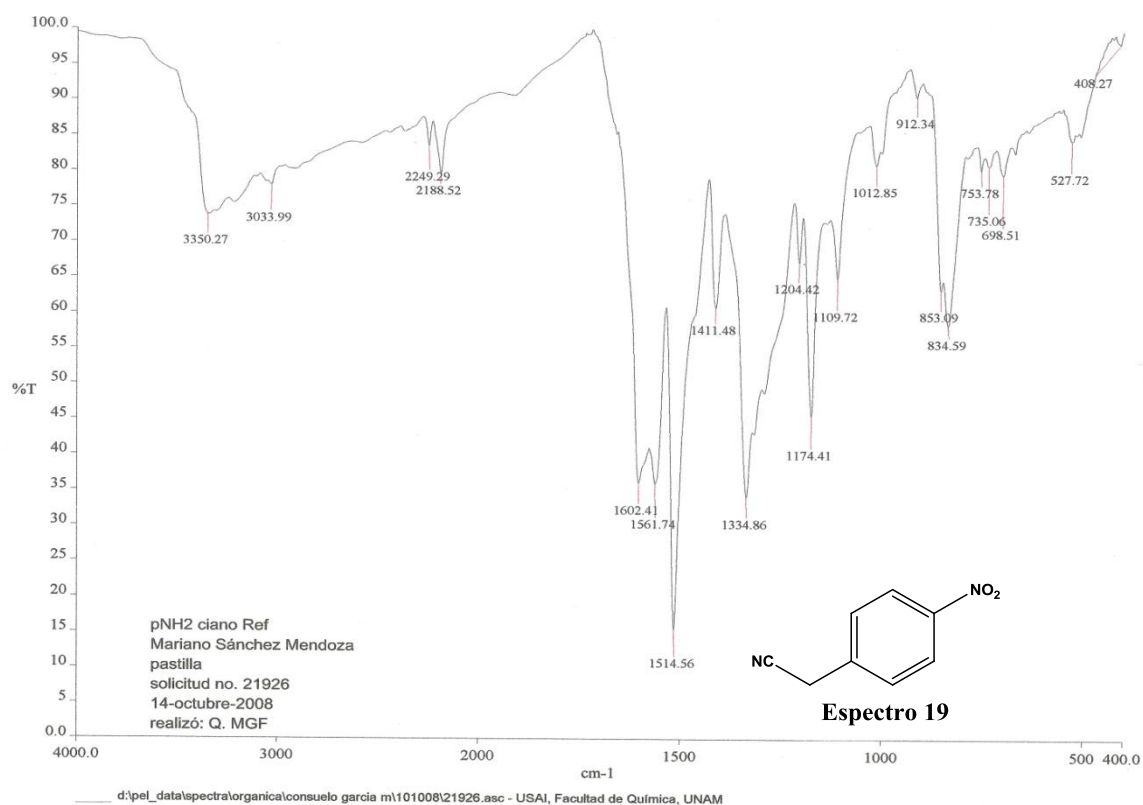


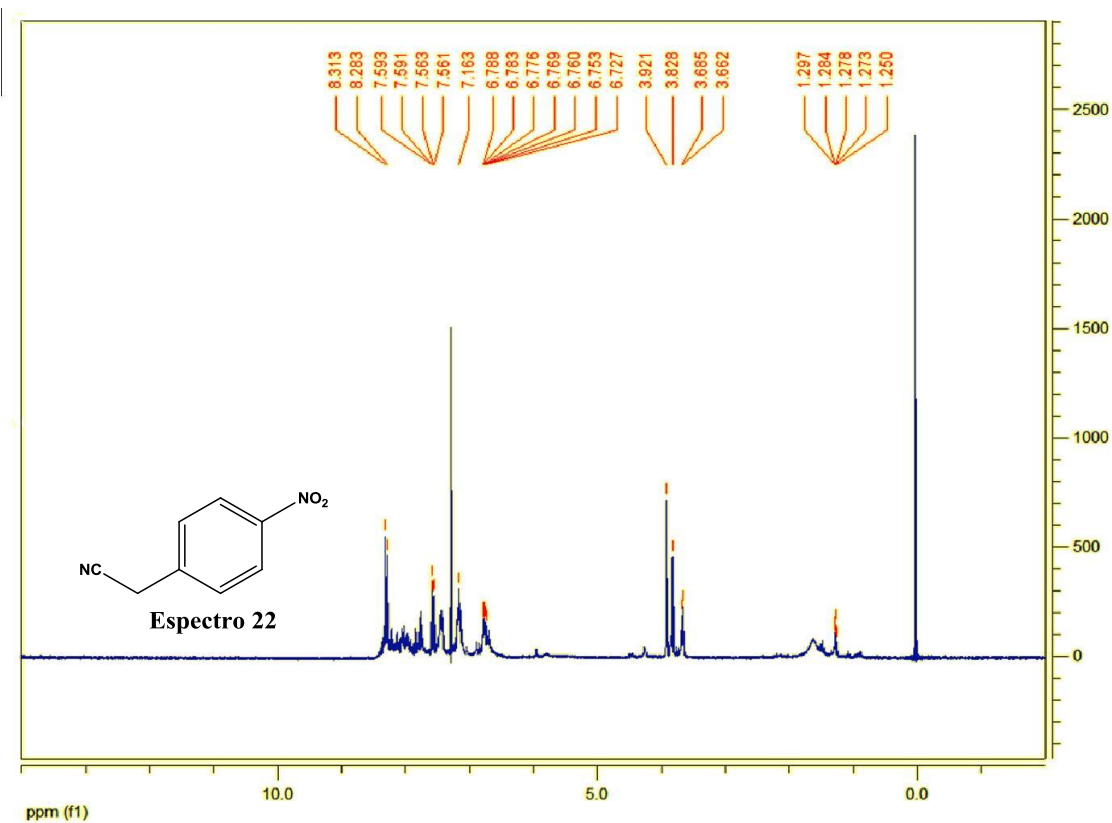
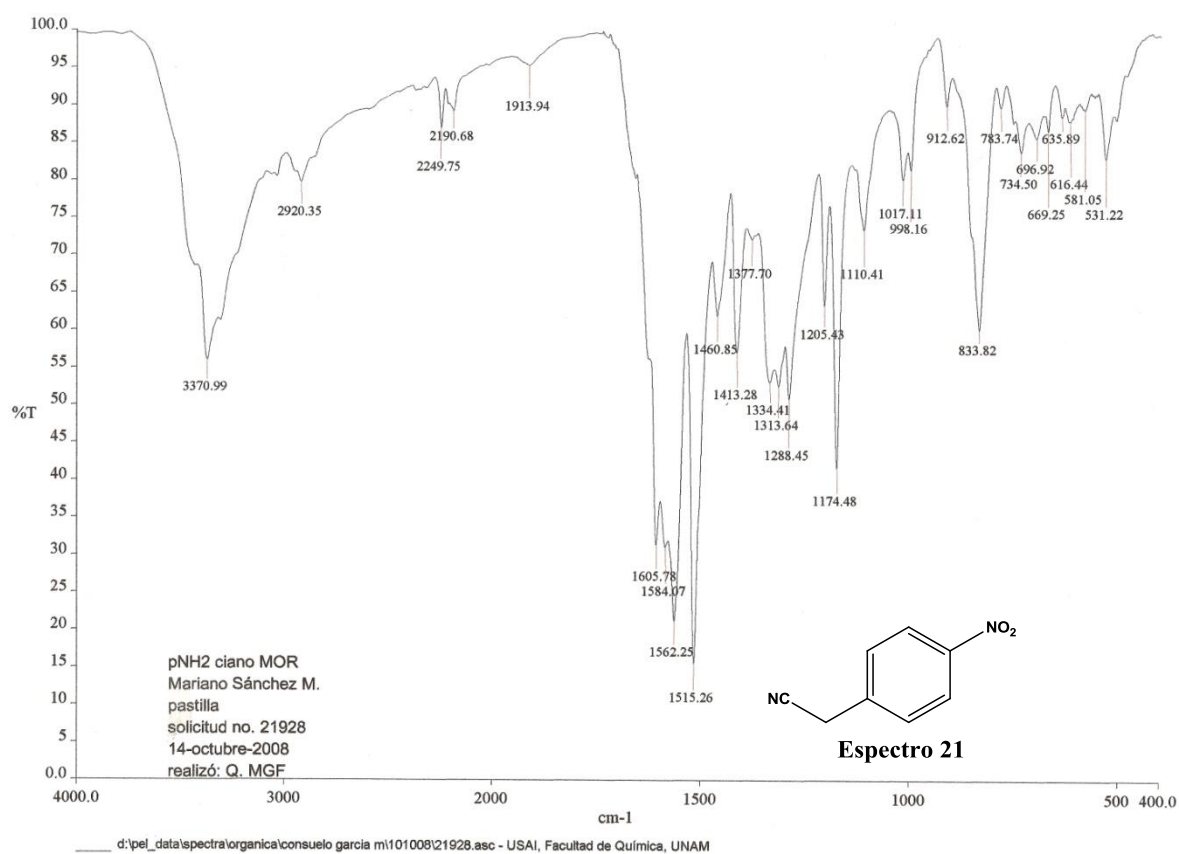


RT: 0.00 - 19.02

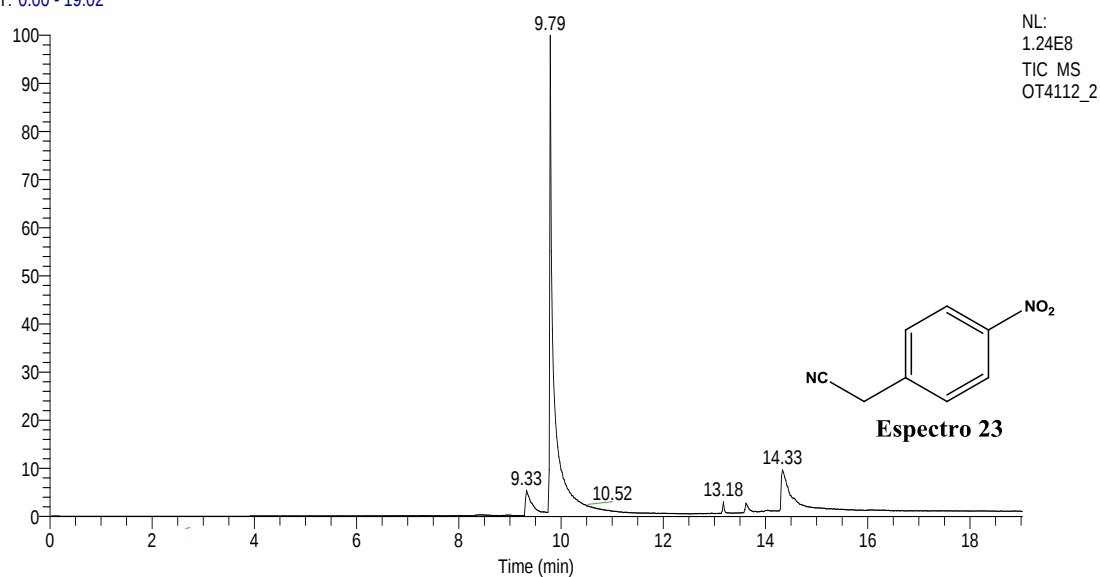
NL:
1.50E7
TIC MS
OT4111_1OT4111_1#446 RT: 9.39 AV: 1 SB: 146 14.61-17.66 NL: 5.43E6
T: + c EI Full ms [44.50-600.50]

***p*-NITROFENILACETONITRILO ----- *p*-AMINOFENILACETONITRILO**



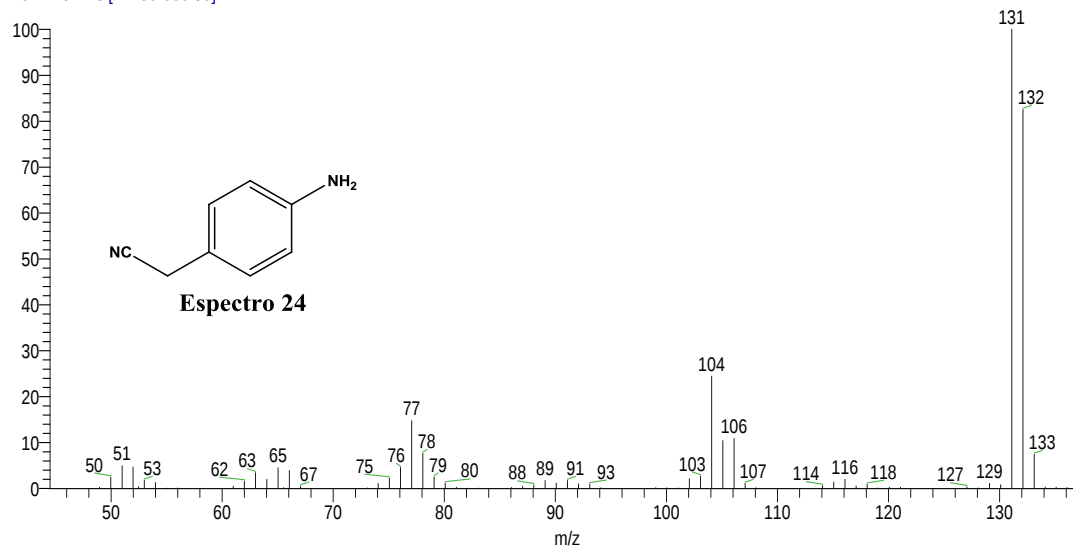


RT: 0.00 - 19.02



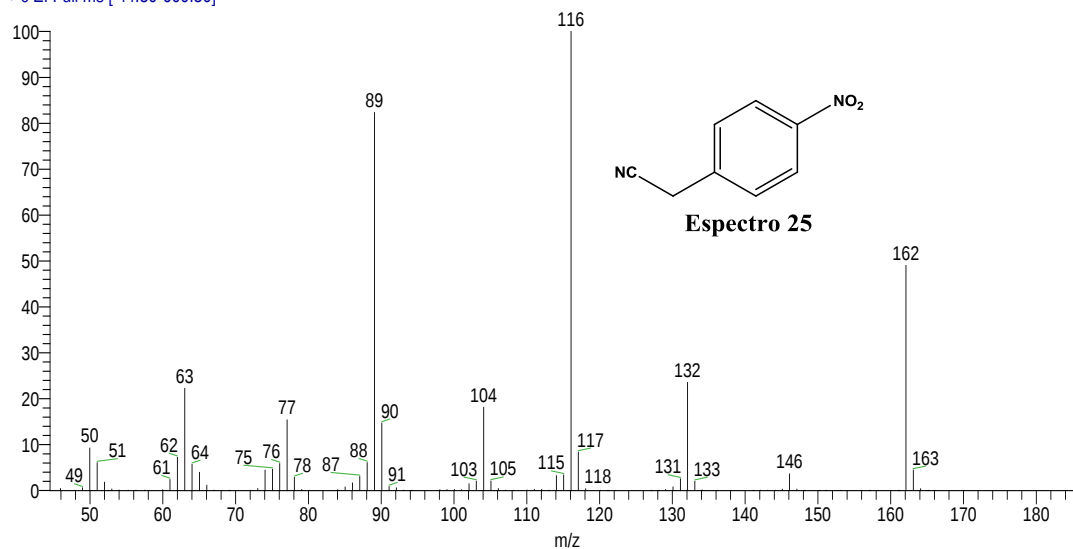
OT4112_2 #443 RT: 9.33 AV: 1 SB: 84 6.34-8.08 NL: 2.02E6

T: + c EI Full ms [44.50-600.50]

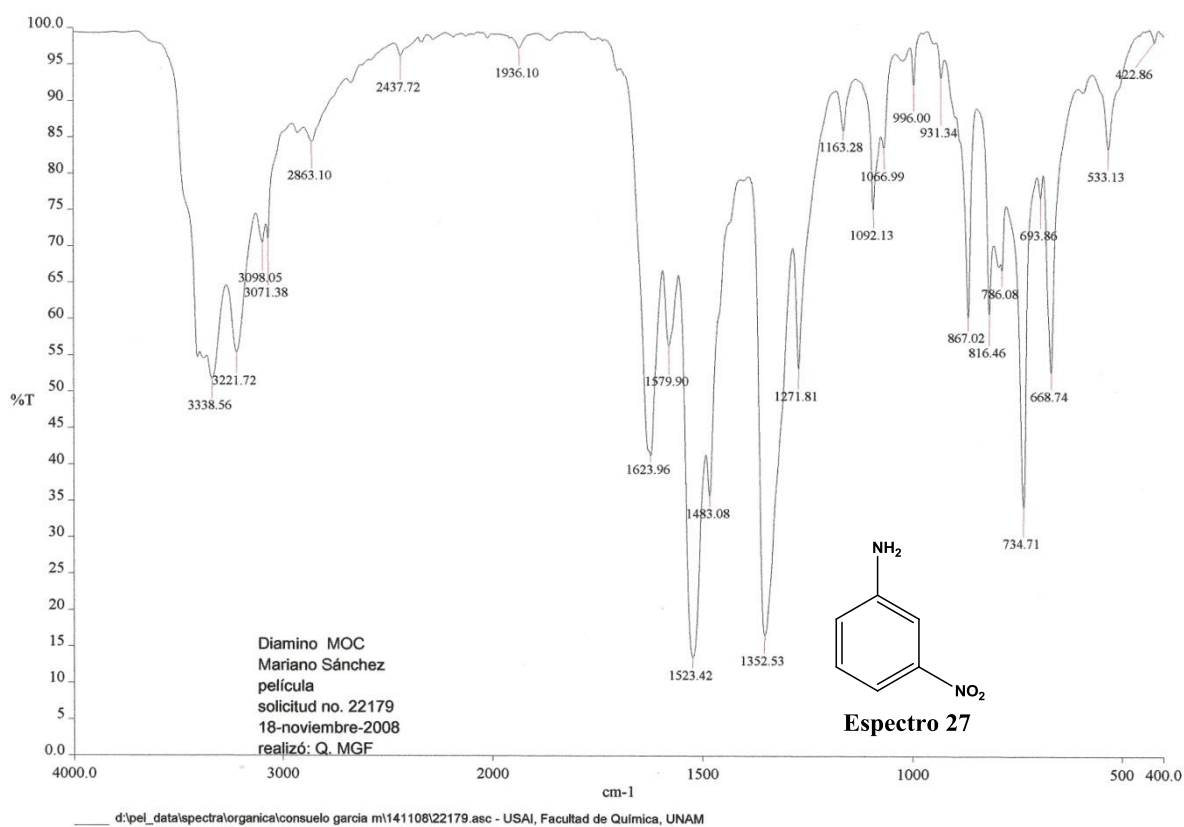
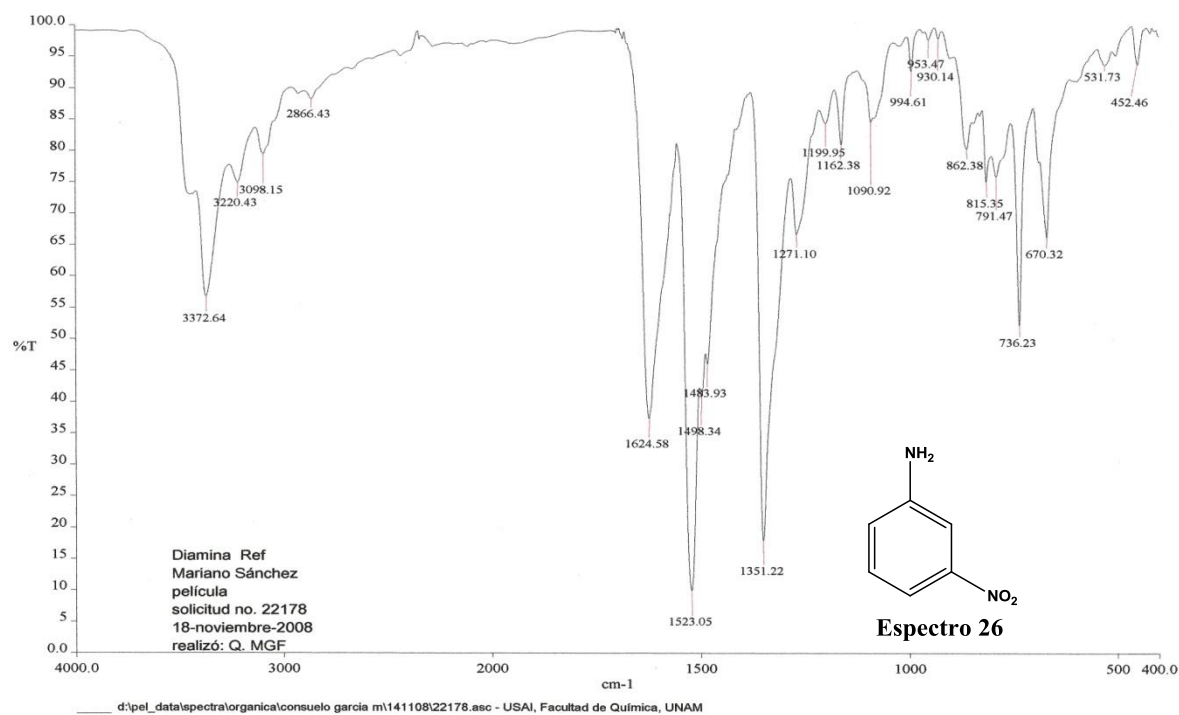


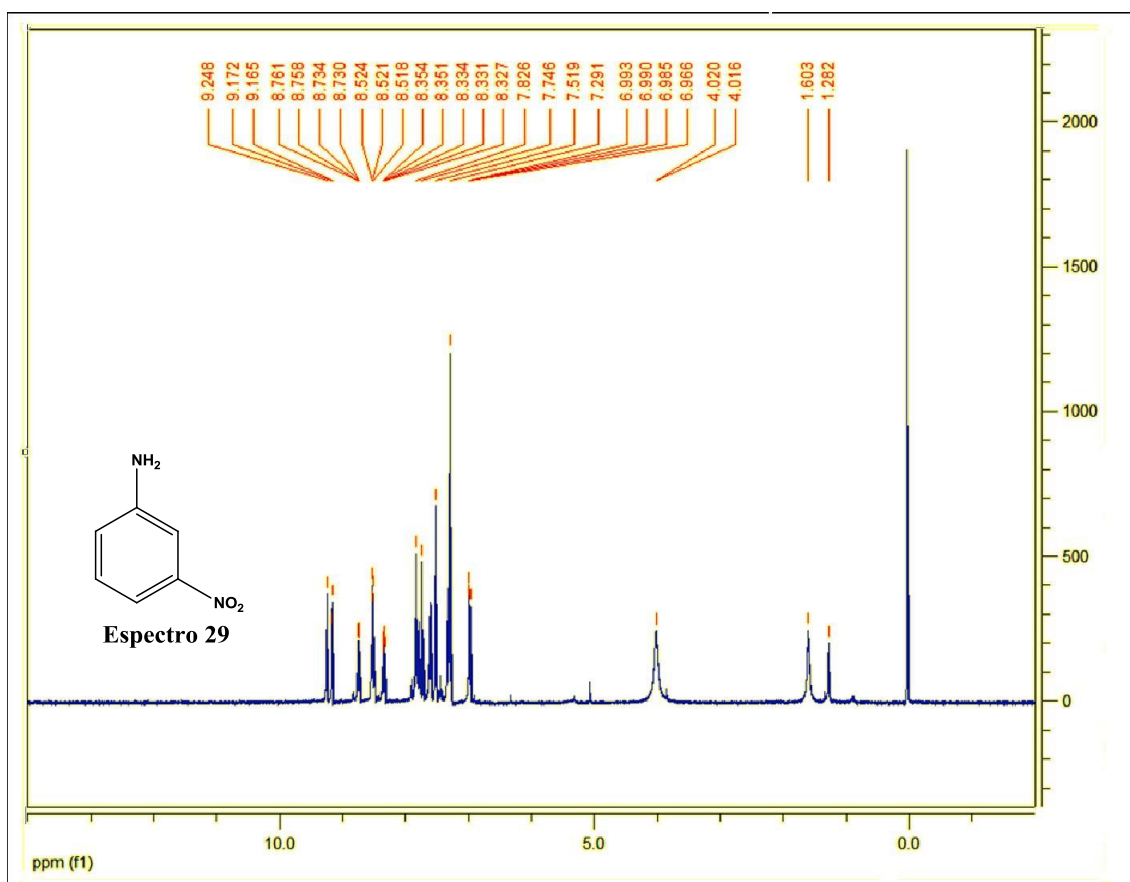
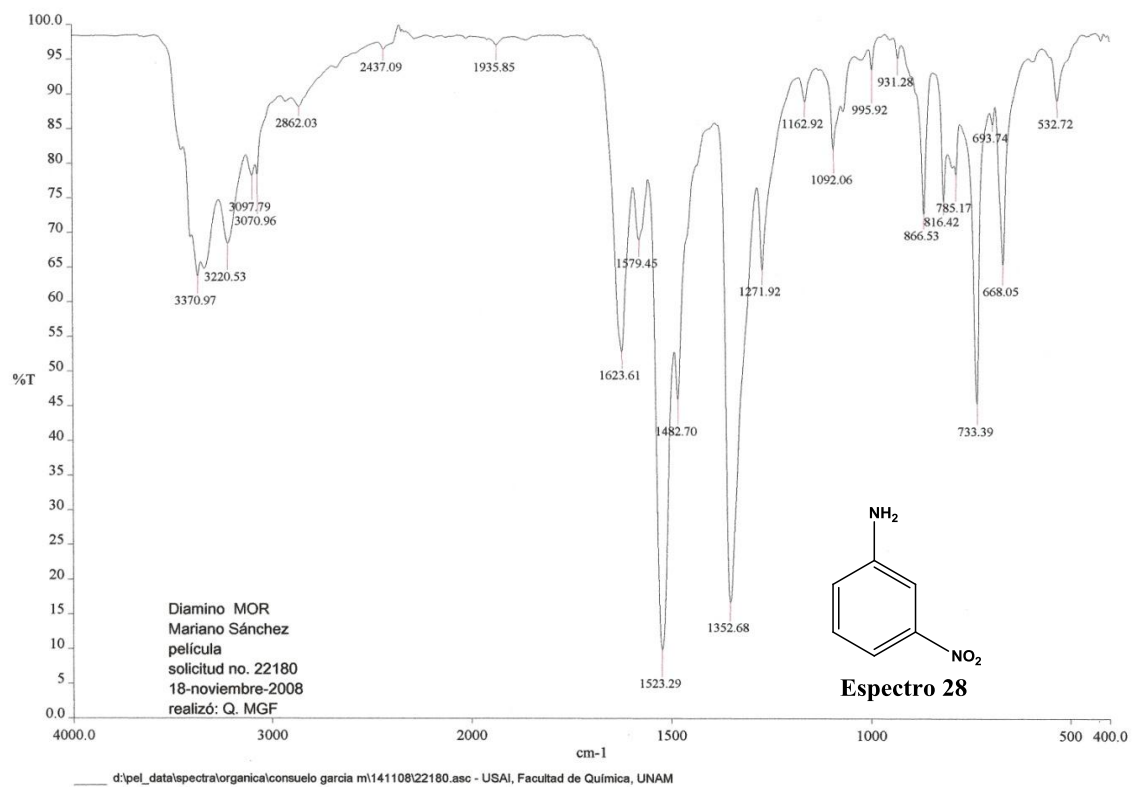
OT4112_2 #465 RT: 9.79 AV: 1 SB: 65 16.31-17.66 NL: 2.85E7

T: + c EI Full ms [44.50-600.50]

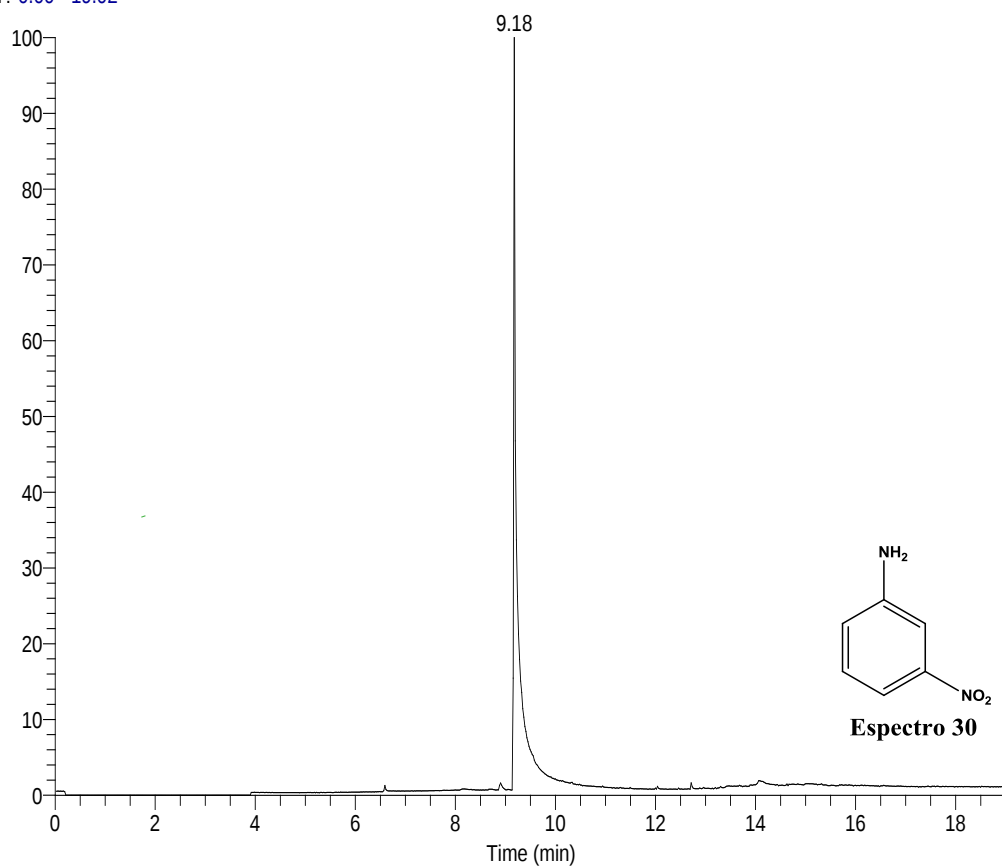


***m*-DINITROBENCENO ----- *m*-NITROANILINA**



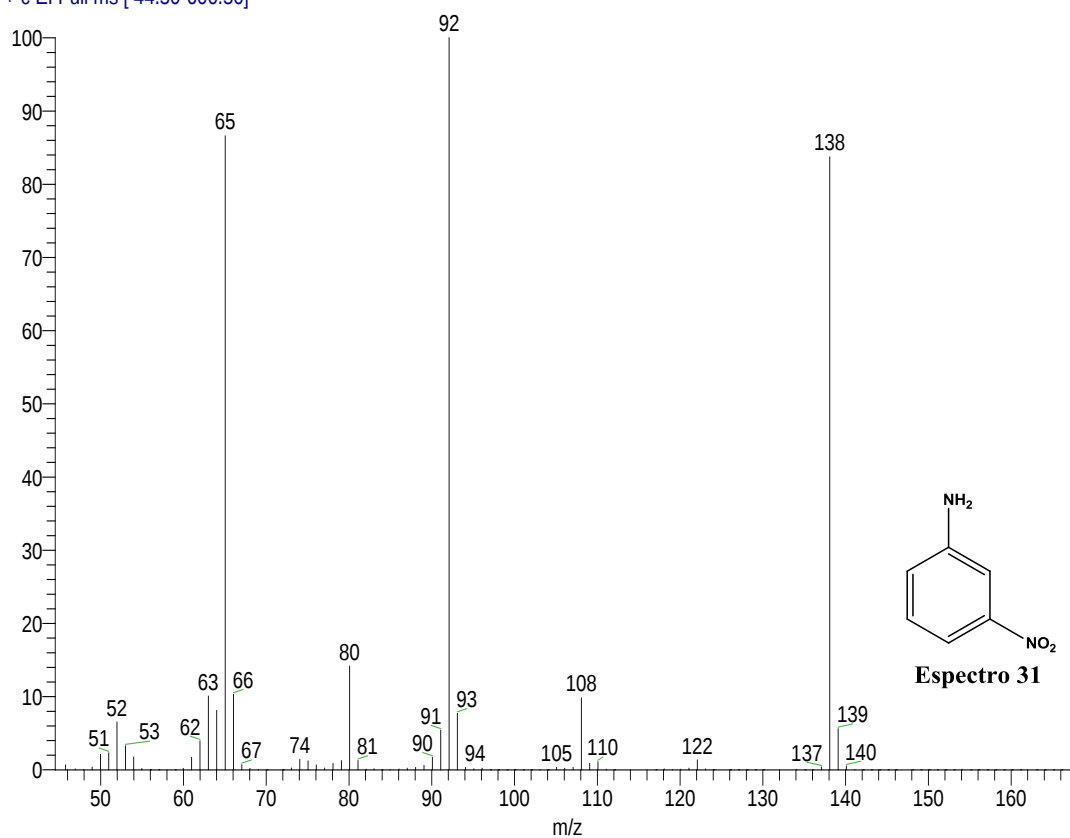


RT: 0.00 - 19.02

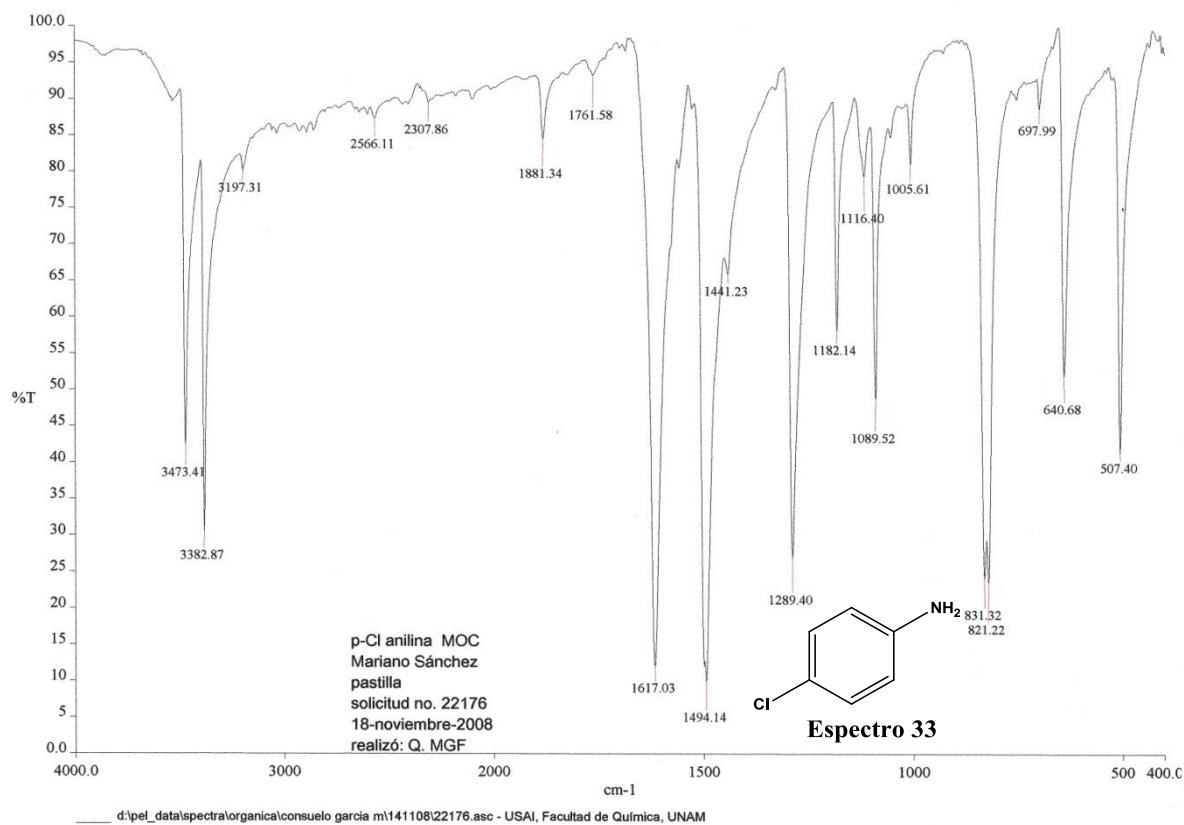
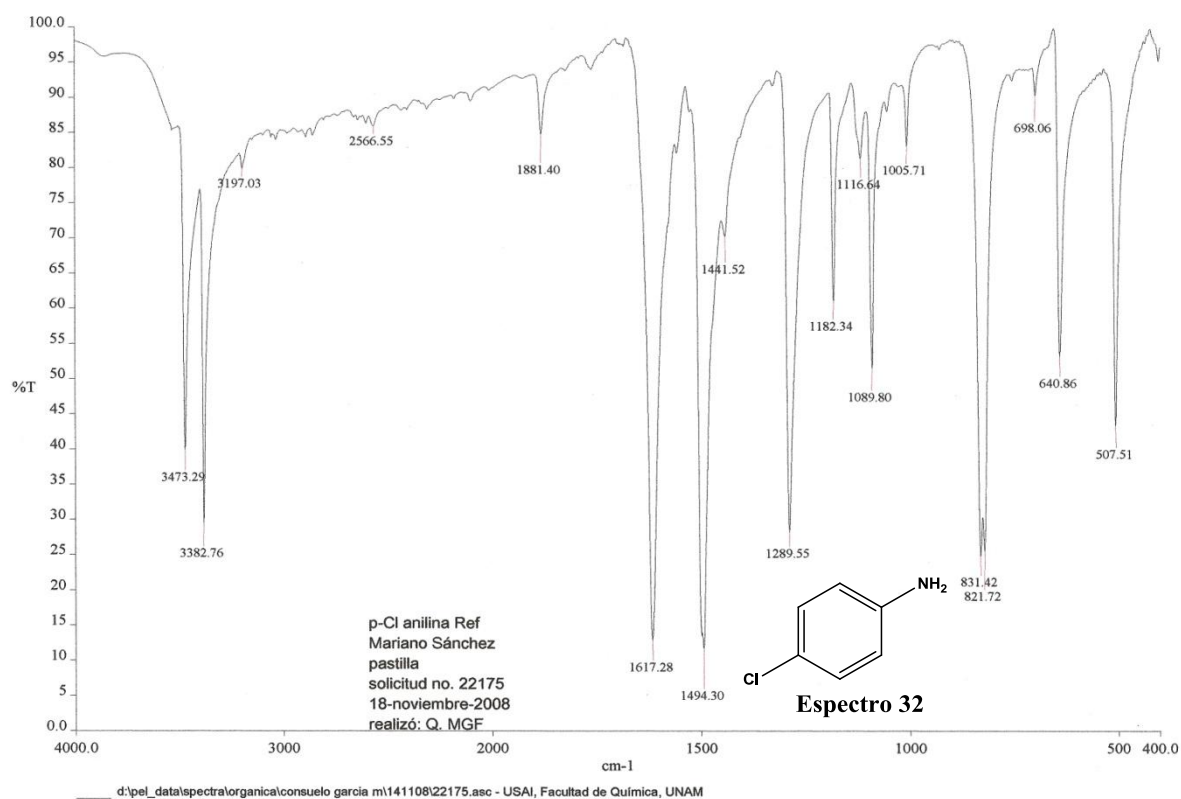


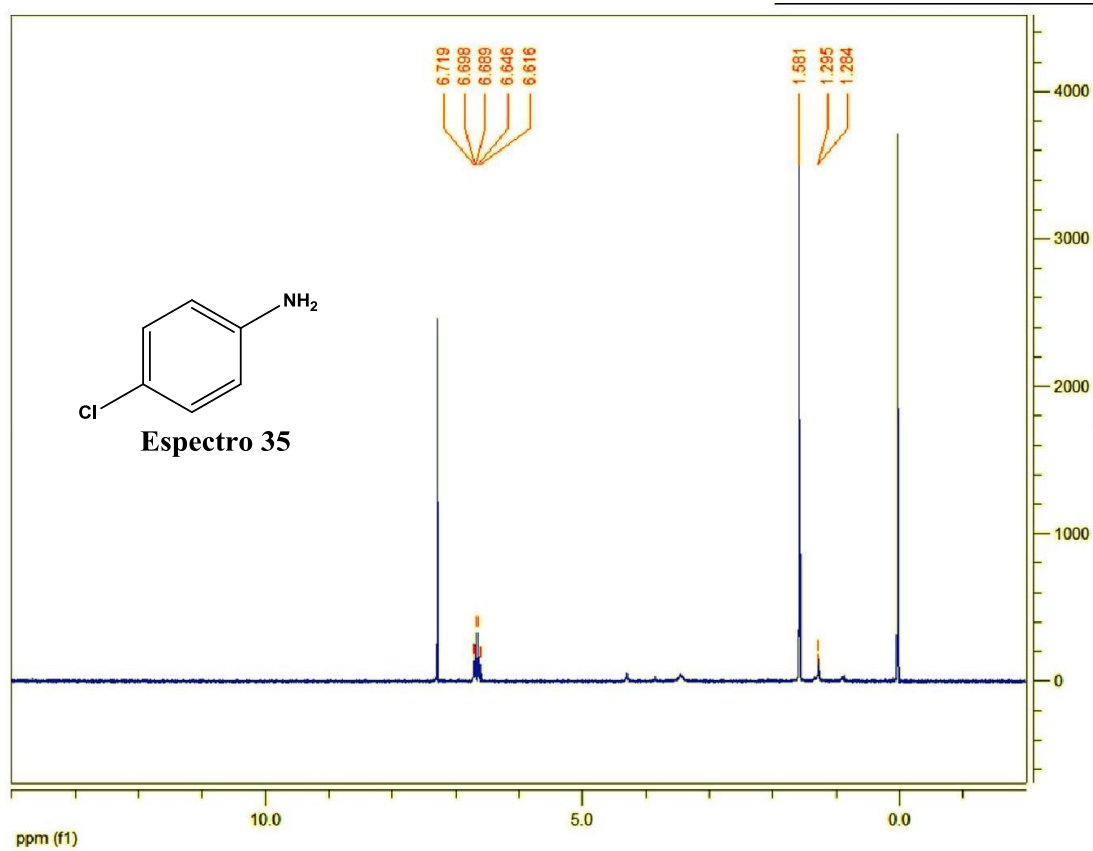
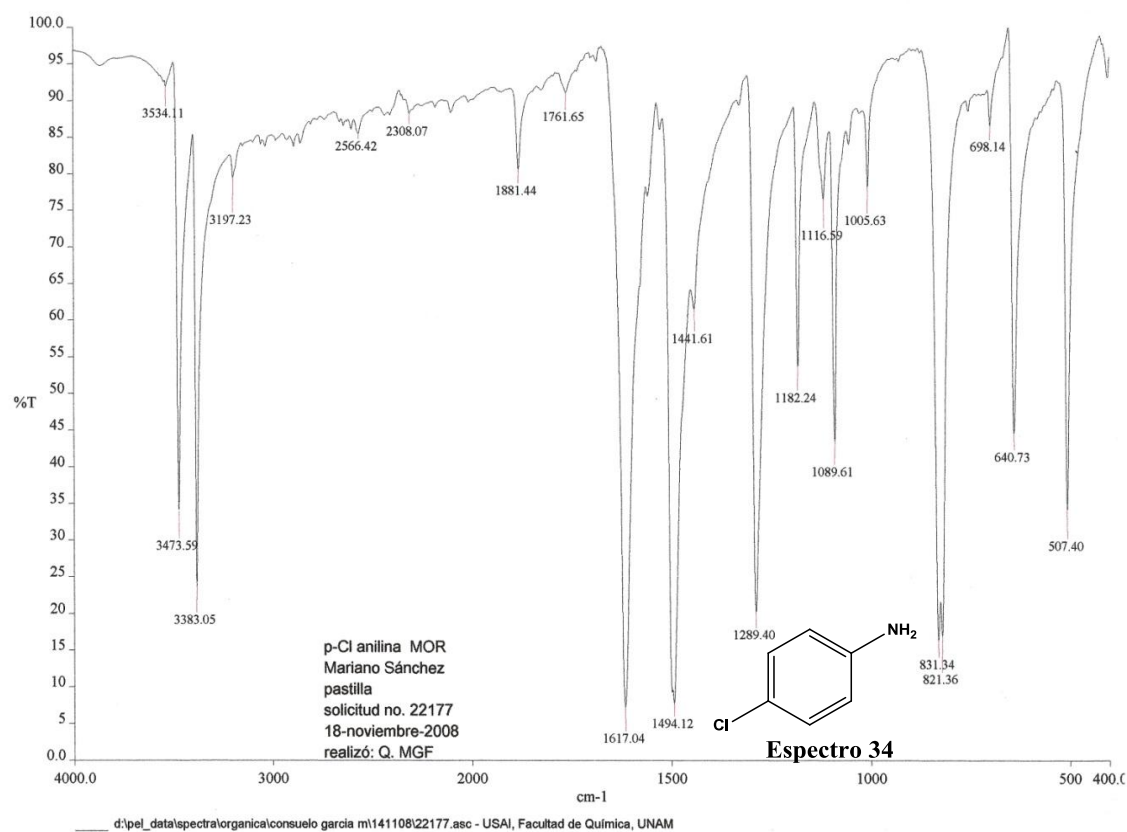
OT4113_1 #436 RT: 9.18 AV: 1 SB: 30 10.10-10.71 NL: 3.92E7

T: + c EI Full ms [44.50-600.50]



***p*-NITROCLOROBENCENO ----- *p*-CLOROANILINA**





9 BIBLIOGRAFÍA

[1] G. T. W. Solomons, *Fundamentos de Química Orgánica*, Editorial Limusa, México, **1995**, p. 933, 941-944, 947-948.

[2] J. McMurry, *Química Orgánica*, Grupo Editorial Iberoamericana, México, **2008**, p. 560-569, 918-920.

[3]

http://www.uam.es/departamentos/ciencias/qorg/docencia_red/qo/l8/pfis.html

[4] S. D. Kemp and F. Vallaccio, *Química Orgánica*, Ediciones Omega, Barcelona, **1986**, p. 730-731.

[5] T. R. Morrison and N. R. Boyd, *Química Orgánica*, Pearson Education, **1990**, p. 926.

[6] A. Wingrove and L. R. Caret, *Química Orgánica*, Oxford University Press, México, **1999**, p. 1281-1282.

[7] G. Brieger and T. J. Nestrick, *Chemical Reviews* **1974**, 74, 567-580.

[8] E. A. Braude, R. P. Linstead and K. R. H. Wooldridge, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1954**.

[9] I. D. Entwistle, R. A. W. Johnstone and T. J. Povall, *Journal Chemical Society* **1975**, *Perkin I*, 1300.

[10] I. D. Entwistle, A. E. Jackson, R. A. W. Johnstone and R. P. Telford, *Journal Chemical Society* **1977**, *Perkin I*, 443.

- [11] SHI Qui-xun, LV Rong-wen, ZHANG Zhu-xia and Z. De-feng. in *Advances in Heterogeneous Catalytic Transfer Hydrogenation of Aromatic Nitro Compounds*, Vol. (Ed. M. d. I. A. C. d. I. Jingzong Yang (Presidente), CHINA), Dalian University International Convention Center, China., **2005**, pp. 54-58.
- [12] Z. J. G. Ávila in *Síntesis de terpenos policíclicos*, Vol. *Tesis Doctoral* Facultad de Química, UNAM, Mexico, **2000**, pp. 57, 137.
- [13] A. Furst, R. C. Berlo and S. Hooton, *Chemical Reviews* **1965**, 65, 51-68.
- [14] H. O. House, *Modern Syntetic Reactions*, W. A. Benjamin INC., USA, **1972**, p. 247-248.
- [15] R. A. W. Johnstone., H. W. Anna. and I. D. Entwistle., *Chemical Reviews* **1985**, 85, 129-170.
- [16] P. M. G. Bavion, *Organic Synthesis* **1960**, 40, 5.
- [17] P. M. G. Bavion, *Organic Synthesis* **1973**, 5, 30.
- [18] L. P. Kuhn, *Journal of the American Chemical Society* **1951**, 73, 1510-1512.
- [19] M. Hudlicky, *Reductions in Organic Chemistry*, E. Horwood (Chichester West Sussex and New York) **1984**, p. 33-34.
- [20] D. Balcom and A. Furst, *Journal American Chemical Society* **1953**, 75, 4334.
- [21] B. Gottfried. and T. J. Nestricks., *Chemical Reviews* **1974**, 74, 567-580.
- [22] D. J. Pasto and D. M. Chipman, *Journal American Chemical Society* **1979**, 101, 2290.

- [23] E. J Corey and W. L Mock, *Journal of the American Chemical Society* **1962**, 84, 685-686.
- [24] D. J. Pasto, *Journal of the American Chemical Society* **1979**, 101, 6852-6857.
- [25] S. Hüning, H. R. Müller and W. Thier, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1965**, 4, 271.
- [26] C. E. Miller, *Journal of Chemical Education* **1965**, 42, 254-null.
- [27] E. J. Corey, D. J. Pasto and W. L. Mock, *Journal American Chemical Society* **1961**, 83, 2957.
- [28] N. Leadbeater and C. McGowan, *Clean, Fast Organic Chemistry: Microwave-Assisted Laboratory Experiments*, **2006**, p. null.
- [29]
<http://www.madrimasd.org/informacionidi/entrevistas/quienesquien/pdf/10.pdf#search=%C3%A9nergia%20de%20microondas%20en%20reacciones%20quimicas>
- [30] L. André, *Microwaves in Organic Synthesis*, WILEY-VCH Verlag GmbH&Co. KGa, Republica Federal de Alemania, **2006**, p. XVII, XVIII, XIX, XX, 3, 5, 156, 642.
- [31] R. V. Decareau and R. A. Peterson, *Microwave Processing and Engineering*, VCH, Chichester, England: Ellis Horwood, **1986**, p. 18, 37, 41-42.