Preparación de carbamatos a partir de aminas aromáticas mediante catálisis heterogénea

C. J. Durán-Valle, J. C. Benavente, R. Pardo-Botello, P. Cintas y R. F. Martínez

Departamento de Química Orgánica e Inorgánica, Facultad de Ciencias, e Instituto Universitario de Investigación del Agua, Cambio Climático y Sostenibilidad, (IACYS), Universidad de Extremadura, Avenida de Elvas s/n, 06006-Badajoz, Spain.

carlosdv@unex.es

Palabras clave: ucatálisis heterogénea, arilaminas, carbón activado, carbamatos.

Introducción

El desarrollo de métodos selectivos para la protección y desprotección de grupos funcionales sigue siendo una herramienta importante en la síntesis de moléculas polifuncionales. Entre estos métodos, la protección del grupo amino en forma de carbamato es ampliamente utilizada en estrategias sintéticas ya que permite recuperar la funcionalidad original en condiciones suaves. La utilización de catalizadores heterogéneos en estas reacciones de protección permite mejorar notablemente la selectividad y el rendimiento, a la vez que reducen el impacto ambiental.

En este trabajo se ha estudiado el comportamiento de diferentes catalizadores ácidos y básicos heterogéneos en la reacción de formación de carbamatos de terc-butilo derivados de dos aminas aromáticas. Para dichos catalizadores, basados en carbones activos, fibras de carbono y carbones hidrotermales, se optimizaron parámetros como el tiempo de reacción, la temperatura y la carga de catalizador, explorándose posteriormente su reutilización en varios ciclos catalíticos sin pérdida apreciable de eficiencia, evidenciando de esta forma el potencial de estos materiales carbonosos en catálisis.

Experimental

El estudio de las isotermas de adsorción de N_2 se llevó a cabo en un equipo Quadrasorb Evo (Quantachrome Instruments) a 77 K. Los análisis elementales se realizaron en un equipo LECO CHNS 932. Los espectros FTIR se registraron con un espectrofotómetro IR300 (Thermo Electro Corporation), usando el dispositivo ATR y pastillas de KBr. Los espectros de RMN se registraron en un espectrofotómetro Bruker, Avance III 500 provisto de un imán Ultrashield TM 500 Plus y una sonda triple para líquidos de 5 mm TBI $^{1}H/^{13}C$/D-BB Z-GRD Z8624/0018.

Resultados y discusión

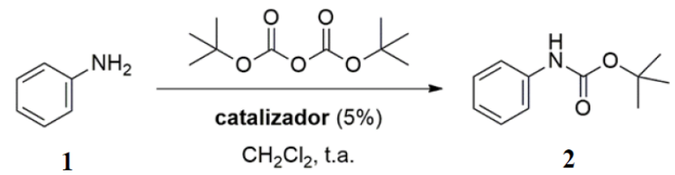
Las isotermas de adsorción de los catalizadores estudiados (Esquema 1) indican que son materiales esencialmente microporosos, siendo la fibra **F** la que presenta un carácter más marcado. Sin embargo, los catalizadores **HT** y **HT-S** no presentan ningún desarrollo poroso, mostrando, a su vez, valores de superficie específica muy bajos. El análisis elemental muestra que estos catalizadores están formados principalmente por carbono y, cuando se tratan con ácido se produce un aumento en la cantidad de oxígeno, exceptuando las fibras y los catalizadores **N-N** y **N-S** donde se degradan los grupos funcionales oxigenados. Las medidas del punto de carga cero (PZC) revelan que los catalizadores **N**, **M** y **N-HT** son ligeramente básicos, mientras que la fibra **F** es ligeramente ácida. Además, el tratamiento con ácidos disminuye los valores de PZC aumentando la acidez, mientras que el tratamiento con sales de calcio eleva la basicidad de los catalizadores.

Las reacciones de formación de carbamatos de *terc*-butilo a partir de anilina y dicarbonato de di-*terc*-butilo, se ensayaron en diclorometano a temperatura ambiente durante 24 horas, utilizando una amplia variedad de catalizadores heterogéneos (Esquema 1).

Los mejores resultados se obtuvieron para los catalizadores **HT**, **N**, **M**, **F-S** y **F-N** con un rendimiento de reacción superior al 90%. Por otro lado, la actividad catalítica del carbón comercial **N** se incrementa al tratarse con ácido sulfúrico (**N-S**), así como al ser sometido al proceso hidrotermal con sacarosa seguido de tratamiento con ácido sulfúrico (**N-HT-S**).

Para minimizar la presencia de anilina en el crudo y mejorar la conversión, se realizó un estudio similar utilizando un 20% en exceso de dicarbonato de di-terc-butilo en aquellas reacciones que permitieron aislar el producto con un rendimiento superior al 90%, alcanzándose entonces rendimientos cuantitativos en muchos casos.

También se estudió la posibilidad de reducir el tiempo de estas reacciones, mostrando que la mayor parte de los catalizadores permiten obtener el carbamato **2** con rendimientos excelentes, sin necesidad de purificación adicional por cromatografía y en solo una hora de reacción.



Catalizadores heterogéneos

Z	Circonia	**N**	Carbón comercial Norit
Z-S	**Z** tratada con ácido sulfúrico	**N-S**	**N** tratado con ácido sulfúrico
HT	Carbón hidrotermal de sacarosa	**N-N**	**N** tratado con ácido nítrico
HT-S	**HT** tratado con ácido sulfúrico	**N-Z**	**N** tratado con Circonia
M	Carbón comercial Merck	**N-Z-S1**	**N-Z** tratado con ácido sulfúrico concentrado
M-S	**M** tratado con ácido sulfúrico	**N-Z-S2**	**N-Z** tratado con ácido sulfúrico diluido
M-N	**M** tratado con ácido nítrico	**N-HT**	**N** con tratamiento hidrotermal con sacarosa
F	Fibra de carbono activada (Kynol)	**N-HT-S**	**N-HT** tratado con ácido sulfúrico
F-S	**F** tratada con ácido sulfúrico	**N-Ca(OH)$_2$**	**N** tratado con $CaCl_2$ y calcinado al aire
F-N	**F** tratada con ácido nítico	**N-CaO**	**N** tratado con $CaCl_2$ y calcinado en presencia de N_2

Esquema 1. Reacción de formación del carbamato **2** mediante catálisis heterogénea.

Finalmente, al estudiar en profundidad la reacción catalizada por **M**, se comprobó que la reacción se completa en solo 30 min con un rendimiento del 95%. Por otro lado, la carga del catalizador no influye significativamente en el rendimiento obtenido, al menos en el rango del 2,5-10% en peso. En cuanto a su reutilización, la capacidad catalítica de **M** es prácticamente constante tras tres ciclos. Además, el catalizador **M** resultó ser efectivo en la protección de otra amina aromática, *p*-cloroanilina, ampliándose así el alcance de la reacción a otras arilaminas desactivadas y cuya protección, en principio, podría ser más difícil.

Conclusiones

El carbón hidrotermal de sacarosa **HT** ha demostrado ser el catalizador ácido heterogéneo más eficaz para la reacción de protección de arilaminas como carbamatos de *terc*-butilo, mientras que el carbón comercial Merk **M** es el mejor catalizador básico heterogéneo. En este sentido se han conseguido, tras una hora de reacción, rendimientos del 94% y 95%, respectivamente.

Agradecimientos

Esta investigación ha sido posible gracias al apoyo económico de la Junta de Extremadura y el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (Proyecto IB20026). J. C. B. agradece al Ministerio de Educación y Formación Profesional la concesión de una beca de colaboración.