

SÍNTESIS DE AMIDAS AROMÁTICAS UTILIZANDO HIDROTALCITAS MIXTAS CO-FE COMO CATALIZADOR

García González José de Jesús(1), Solorio Alvarado César Rogelio(2), Ramos Ramírez Esthela (2),
Deveze Álvarez Martha Alicia(3), Ramírez Morales Marco Antonio(3)

1 [Licenciatura en Químico Farmacéutico Biólogo, Universidad de Guanajuato] | [pepezggo@gmail.com]

2 [Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato] | [csolorio@ugto.mx, cesarrogelio@hotmail.com; ramosre@ugto.mx]

3 [Departamento de Farmacia, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato] | [devezem@ugto.mx; marco.ramirezmo@hotmail.com]

Resumen

Se describe un método de síntesis de amidas por el cual se busca optimizar esta reacción añadiendo catalizadores a base de mezclas de Cobalto y Hierro HT3SR, HT3CCF y HT3CCF650, los cuales difieren en su composición química y en algunas propiedades físicas como el tamaño de cristales. Estos catalizadores tienen en común la fuerza ácida media, siendo la adecuada para que se lleve a cabo la reacción. El sistema se sometió a distintos factores circulantes como el cambio de solventes como DCM, THF, DCE y Tolueno, aplicación de temperatura que puede ser a temperatura ambiente o aplicando 60°C y distintos tiempos de reacción para verificar el sistema óptimo. El sistema a base de DCM/60°C por 24 horas con el catalizador HT3SR, dando un rendimiento alto y planteando una nueva forma de obtención de amidas, abriendo un tema de investigación para su posterior realización.

Abstract

We describe a method of amide synthesis seeking to optimize a reaction by adding catalysts based on mixtures of Cobalt and Iron HT3SR, HT3CCF and HT3CCF650, which are different in their chemical composition and some physical properties such as crystal size. These catalysts have in common the average acidic strength, which is suitable for the reaction to be carried out. The system was subjected to different circulating factors such as the change of solvents such as DCM, THF, DCE and Toluene, the application of temperature in this case was at room temperature or applying 60 ° C and different reaction times to verify the optimal system. The DCM / 60 ° C system for 24 hours with the HT3SR catalyst gave a high yield and a new way of obtaining amides, generating an interesting topic of investigation.

Palabras Clave

Bencilamina; Fenetilamina; Ácido verátrico; Catalizador.

INTRODUCCIÓN

Catalizadores a base de hidrotalcitas

Los catalizadores a base de hidrotalcitas son materiales microporosos laminares y de intercambio aniónico [1]. En nuestro caso utilizaremos hidrotalcitas conformadas principalmente por Co y Fe, los cuales difieren entre sí por la fuerza ácida que pueden presentar en solventes y por las fracciones molares que presentan cada uno de ellos (Tabla 1).

Tabla 1: Hidrotalcitas y sus propiedades físicas características

| Hidrotalcitas utilizadas | Propiedades físicas características | |
|--------------------------|-------------------------------------|---------------------|
| | Fuerza ácida | Tamaño de cristales |
| 1. HT3SR | Débil-media | Pequeños |
| 2. HT3CCF | Media | Medianos |
| 3. HT3CCF650 | Media | Grandes |

Síntesis de amidas

La síntesis de amidas se ha reportado hasta el momento de varias formas, ya sea por aplicación de polímeros como catalizadores [2] y también como métodos innovadores sin necesidad de separación o purificación posteriores [3]. Nuestro método plantea el uso de hidrotalcitas, haciendo nuestra reacción más viable y en investigaciones posteriores recuperando el catalizador para su uso posterior. Se plantea el uso de solventes orgánicos diversos para la observación posterior de su efectividad junto con las hidrotalcitas a base de Co y Fe.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se plantea el uso de disolventes orgánicos para las siguientes reacciones (Fig. 1) con las siguientes cantidades de cada reactivo para su ejecución (Tablas 2 y 3). Primero se colocó el ácido verátrico, poniéndolo a la par con el catalizador correspondiente y después se agregó la amina correspondiente. Después se procedió a ponerle 2 ml de disolvente a cada una de las reacciones. Se realizó TLC (por sus siglas en inglés thin layer chromatography) de cada una viendo su actividad por 24 horas. Para finalizar se calentaron las reacciones a 60°C para verificar si la actividad cambiaba al someterlo a calentamiento. Al final TLC para corroborar el efecto del catalizador sobre esta reacción.

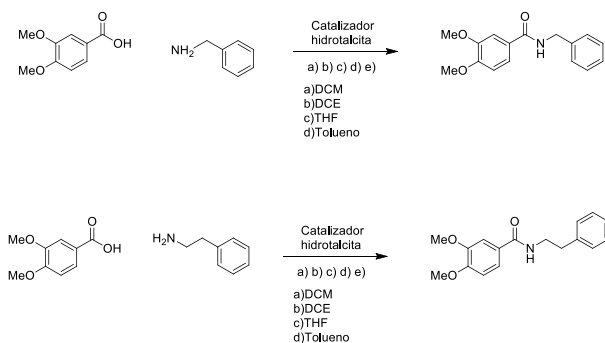


Fig. 1 Reacciones planteadas para síntesis de amidas

Tabla 2. Reacciones planteadas con 1 equiv. de ácido verátrico (50 mg) con bencilamina a temperatura ambiente y a 60 °C

| Bencilamina (equiv) | Catalizadores de hidrotalcitas | | | Disolventes (mL) | | | |
|---------------------|--------------------------------|----------------|-------------------|------------------|------|------|------|
| | HT3SR (%masa) | HT3CCF (%masa) | HT3CCF650 (%masa) | DCM | DME | THF | Tol |
| 1.50 | 10.00 | | | 2.00 | | | |
| 1.50 | 10.00 | | | | 2.00 | | |
| 1.50 | 10.00 | | | | | 2.00 | |
| 1.50 | 10.00 | | | | | | 2.00 |
| 1.50 | | 10.00 | | 2.00 | | | |
| 1.50 | | 10.00 | | | 2.00 | | |
| 1.50 | | 10.00 | | | | 2.00 | |
| 1.50 | | 10.00 | | | | | 2.00 |
| 1.50 | | | 10.00 | 2.00 | | | |
| 1.50 | | | 10.00 | | 2.00 | | |
| 1.50 | | | 10.00 | | | 2.00 | |
| 1.50 | | | 10.00 | | | | 2.00 |

Tabla 3. Reacciones planteadas con 1 equiv. de ácido verátrico (50 mg) con fenetilamina a temperatura ambiente y a 60°C.

| Fenetilamina (equiv) | Catalizadores de hidrotalcitas | | | Disolventes (mL) | | | |
|----------------------|--------------------------------|----------------|-------------------|------------------|------|------|------|
| | HT3SR (%masa) | HT3CCF (%masa) | HT3CCF650 (%masa) | DCM | DME | THF | Tol |
| 1.50 | 10.00 | | | 2.00 | | | |
| 1.50 | 10.00 | | | | 2.00 | | |
| 1.50 | 10.00 | | | | | 2.00 | |
| 1.50 | 10.00 | | | | | | 2.00 |
| 1.50 | | 10.00 | | 2.00 | | | |
| 1.50 | | 10.00 | | | 2.00 | | |
| 1.50 | | 10.00 | | | | 2.00 | |
| 1.50 | | 10.00 | | | | | 2.00 |
| 1.50 | | | 10.00 | 2.00 | | | |
| 1.50 | | | 10.00 | | 2.00 | | |
| 1.50 | | | 10.00 | | | 2.00 | |
| 1.50 | | | 10.00 | | | | 2.00 |

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Respecto a la metodología propuesta se obtuvieron solo dos reacciones funcionales gracias al sistema de DCM/60°C con la bencilamina y la fenetilamina en presencia del catalizador HT3SR, las cuales, analizando por RMN se logró la amidación deseada (Fig. 2) por el mecanismo de amidación convencional (Fig. 3) y se aislaron a parte otros compuestos que no se logró identificar.

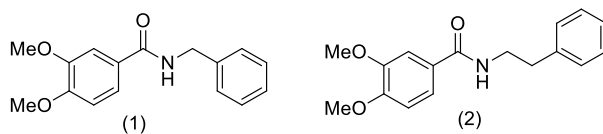


Fig. 2 Moléculas obtenidas por medio del sistema DCM/60° con el catalizador HT3SR analizadas por RMN ¹H y ¹³C.

CONCLUSIONES

Se pudo sintetizar las amidas deseadas, utilizando la hidrotalcita HT3SR como catalizador. Esto abre un campo para el desarrollo de una metodología nueva utilizando estos catalizadores como sistemas en la formación del enlace amida. Se plantea también la posibilidad de recuperar el catalizador en su totalidad, aspecto que en un futuro será estudiado.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece al Dr. César Rogelio Solorio Alvarado por la oportunidad de participar en uno de sus tantos proyectos y por la confianza. Al Q. Kevin Arturo Juárez Ornelas por su apoyo a lo largo del proyecto. A mis compañeros Alberto y Monserrat por su apoyo incondicional en el laboratorio.

REFERENCIAS

- [1] Rivera Ortega J. A., Fetter G., Bosch Giral P. (2006). Caracterización de catalizadores básicos tipo hidrotalcita sintetizados por irradiación de microondas. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. Vol. 5 (3). 263-268.
- [2] Srinivas K. V. N. S., Biswanath D. (2003). A Highly Convenient, Efficient, and Selective Process for Preparation of Esters and Amides from Carboxylic Acids Using Fe³⁺-K-10 Montmorillonite Clay. *J. Org. Chem.*, 2003, 68 (3), 1165–1167.
- [3] Lanigan R. M., Starkov P., Sheppard T. D.* (2013). Direct Synthesis of Amides from Carboxylic Acids and Amines Using B(OCH₂CF₃)₃. *J. Org. Chem.*, 2013, 78 (9), 4512–4523.
- [4] Mc Murry J. (2001) *Química orgánica (5ta ed.)* México. Editorial McGraw Hill. Amidas.