

OBTENÇÃO DE AMINAS PRIMÁRIAS A PARTIR DA REDUÇÃO DE NITROCOMPOSTOS AROMÁTICOS VIA PROTOCOLOS DE REAÇÕES SUSTENTÁVEIS PARTE II: EM MEIO ORGÂNICO

Ligia S. da S. Pinto^a, Victor Facchinetti^b, Breno de S. Bernardes^{a,1b}, Thamires M. da Costa^a, Letícia de O. J. L. da Silva^a, Daniel M. Macedo^a, Isabela P. de Oliveira^a, Thatyana R. A. Vasconcelos^{a,*},^{1b} e Marcus Vinícius N. de Souza^{b,*},^{1b}

^aDepartamento de Química Orgânica, Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, 24020-141 Niterói – RJ, Brasil

^bDepartamento de Síntese de Fármacos e Bioativos, Farmanguinhos, Fundação Oswaldo Cruz, 21041-250 Rio de Janeiro – RJ, Brasil

Recebido em 20/09/2023; aceito em 27/11/2023; publicado na web 07/02/2024

SYNTHESIS OF PRIMARY AMINES FROM THE REDUCTION OF AROMATIC NITRO COMPOUNDS THROUGH SUSTAINABLE REACTION PROTOCOLS PART II: REACTIONS IN ORGANIC MEDIA. The reduction of nitroarenes is the main methodology to produce anilines, important precursors of building blocks, dyes, and drugs. Continuing our goal of describing sustainable methodologies for the reduction of nitroarenes to their respective anilines, herein we compile selected reaction protocols, using organic medium, reported from 2017 to 2023, in order to provide a comprehensive and complementary view of the new processes and catalysts developed during this period.

Keywords: anilines; nitro compounds; aromatic; reduction; Green Chemistry.

INTRODUÇÃO

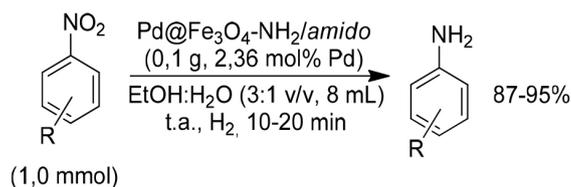
Anilinas são compostos essenciais para a pesquisa e indústria, sendo importantes precursores de diversos *building blocks*, corantes e medicamentos.^{1,2} Para sua síntese, são utilizadas metodologias capazes de promover a redução de nitrocompostos aromáticos de forma seletiva, porém muitas reações empregam condições drásticas e geram rejeitos tóxicos.³ Nesse contexto, há uma busca constante por processos sustentáveis, baseados nos doze princípios da química verde, visando reduzir ou eliminar o uso e a geração de substâncias perigosas.⁴ Diversos cientistas vêm explorando o uso de novos catalisadores, seletivos, destacando-se não só os catalisadores baseados em complexos metálicos, mas também diversos catalisadores orgânicos e fotocatalisadores.⁵⁻⁷

Tendo em vista a aplicabilidade de catalisadores na química orgânica sintética, e visando compilar novos protocolos de reação sustentáveis, recentemente nosso grupo de pesquisa publicou um artigo de revisão no periódico *Química Nova* intitulado “Obtenção de aminas primárias a partir da redução de nitrocompostos aromáticos via protocolos de reação sustentáveis em meio aquoso”.⁸ Cabe ressaltar, porém, que apesar da água ser, muitas vezes, considerada o solvente ideal para a química verde, o uso desse solvente pode ser um problema em muitos processos sintéticos e industriais, sendo ainda necessário o uso de meios não-aquosos.^{9,10} Dessa forma, o presente artigo tem como objetivo realizar uma revisão bibliográfica, explorando as metodologias ambientalmente sustentáveis para a realização de reações de redução de nitrocompostos aromáticos em meio orgânico desenvolvidas entre 2017 e 2023, de modo a fornecer uma visão abrangente e complementar sobre os novos processos e catalisadores desenvolvidos nesse período.

CATALISADORES DE PALÁDIO

Em 2017, Paul e colaboradores¹¹ realizaram a redução de nitro arenos catalisada por Pd@Fe₃O₄-NH₂/amido. Nesse procedimento foi utilizada uma mistura de EtOH:H₂O (3:1 v/v) como solvente, sob atmosfera de hidrogênio, em temperatura ambiente, conforme descrito no Esquema 1. As aminas sintetizadas foram obtidas em ótimos

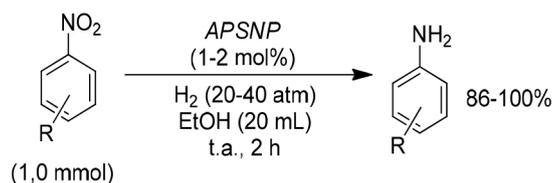
rendimentos (87-95%) e reduzido tempo reacional (10-20 min). Esse protocolo emprega condições reacionais brandas, além de um catalisador que pode ser facilmente recuperado com um ímã, e reutilizado por até cinco vezes.



R= H; 3-Cl; 4-Cl; 4-OCH₃; 4-CH₃; 4-C(O)OH; 4-Br

Esquema 1. Redução de nitrocompostos utilizando Pd@Fe₃O₄-NH₂/amido como catalisador

No ano seguinte, em 2018, Samsonu *et al.*¹² sintetizaram seletivamente diversas aminas aromáticas em excelentes rendimentos (86-100%) através de hidrogenação, utilizando nanopartículas de paládio/sacarose denominadas APSNP (do inglês, *activated palladium sucrose nanoparticles*) como catalisador, etanol como solvente, sob pressão de 20-40 atm, em temperatura ambiente (Esquema 2). Essa metodologia tem como principais vantagens a economia atômica, o emprego de um catalisador barato e reutilizável, além do uso de um solvente verde.



R= H; 4-C(O)H; 4-CN; 4-Cl; 4-OCH₃; 2-CH₃; 3-CH₃; 4-CH₃; 4-NH₂

Esquema 2. Redução de nitrocompostos utilizando APSNP como catalisador

Já em 2019, Chowhan *et al.*¹³ relataram a reação de redução de compostos nitro aromáticos empregando borodireto de sódio (NaBH₄) na ausência de base e utilizando Pd@NC, catalisador baseado em

*e-mail: thatyanavasconcelos@id.uff.br; mvndesouza@gmail.com

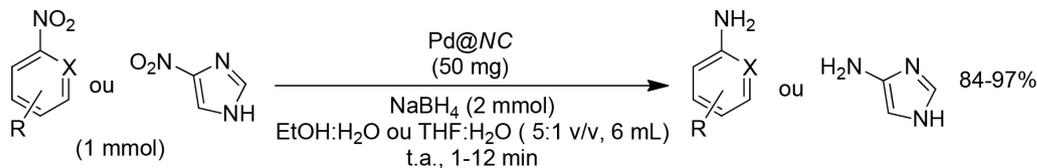
partículas ultrafinas de paládio contendo estrutura de carbono dopado com nitrogênio. Essa reação ocorreu em temperatura ambiente, com mistura de EtOH:H₂O (5:1 v/v) ou THF:H₂O (5:1 v/v) como solvente (Esquema 3). Essa metodologia é seletiva, e as amins foram obtidas em excelentes rendimentos, entre 84-97%. Além dessas vantagens, o catalisador empregado é estável, facilmente separado por filtração e reutilizado por até seis ciclos de reação.

Uma outra metodologia interessante foi reportada por Ghonchepour *et al.*¹⁴ ainda em 2019. Os autores empregaram um método para obtenção de amins aromáticas a partir dos seus correspondentes nitrocompostos, utilizando Fe₃O₄@sepiolita-Pd²⁺ como catalisador, de acordo com o Esquema 4. Nessa reação, boroidreto de sódio (NaBH₄) foi empregado como agente redutor e uma mistura de EtOH:H₂O (3:1 v/v) foi utilizada como solvente, na temperatura de 70 °C. As amins sintetizadas foram obtidas em altos rendimentos (75-96%) e curto período reacional (10-50min). O catalisador heterogêneo também pôde ser facilmente separado e recuperado com o auxílio de um ímã.

Pang e colaboradores¹⁵ sintetizaram, em 2020, diversas amins aromáticas em bons a excelentes rendimentos (76-98%) através de hidrogenação utilizando Pd@MOF-1, paládio suportado em estrutura metalorgânica, como catalisador, e etanol como solvente,

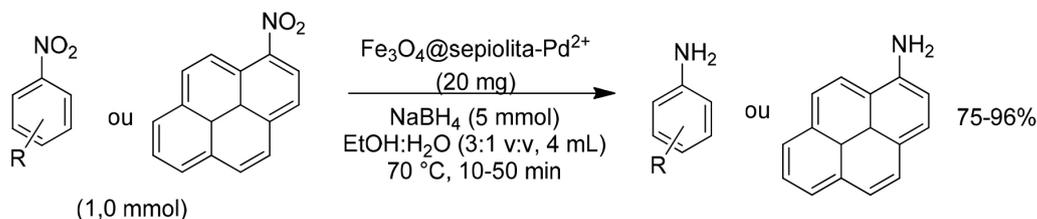
sob atmosfera de hidrogênio, em temperatura ambiente (Esquema 5). A metodologia apresentada é seletiva para a redução do grupo nitro, além de empregar um catalisador estável, facilmente removido da solução por filtração e reutilizado por até cinco ciclos de reação.

Recentemente, em 2023, Fekri *et al.*¹⁶ sintetizaram o catalisador Fe₃O₄@SiO₂@SBA-AP-CC-bis(NHC)-Pd(II), a partir do tratamento sequencial de um compósito de núcleo-casca de magnetita-sílica com (3-aminopropil)trietoxissilano (APTES), cloreto de cianurila (CC), imidazol, 2-bromopiridina e o complexo *trans*-[Pd(Cl)₂(SMe)₂], que foi utilizado com sucesso na oxidação de álcoois benzílicos. Após uma etapa de redução com boroidreto de sódio, os autores obtiveram o catalisador Fe₃O₄@SiO₂@SBA-AP-CC-bis(NHC)-Pd(0), que foi, então, aplicado na reação de redução de nitroarenos para amins, utilizando-se hidrato de hidrazina como agente redutor, sob refluxo de etanol, de acordo com as condições descritas no Esquema 6. O catalisador mostrou-se eficiente na redução de diversos nitrocompostos aromáticos, fornecendo produtos em rendimentos que variaram entre 44-95%. É importante destacar que o catalisador heterogêneo pode ser separado do meio reacional com o auxílio de um ímã e pode ser reutilizado por até 8 ciclos reacionais sem perda considerável de sua atividade catalítica.



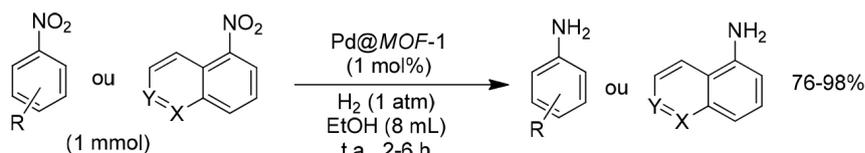
X = C, R = H; 2-CH₃; 3-CH₃; 4-CH₃; 4-OCH₃; 4-Br; 2-OH; 4-OH; 4-NH₂; 4-C(O)OH
 X = N, R = H

Esquema 3. Redução de nitrocompostos utilizando Pd@NC como catalisador



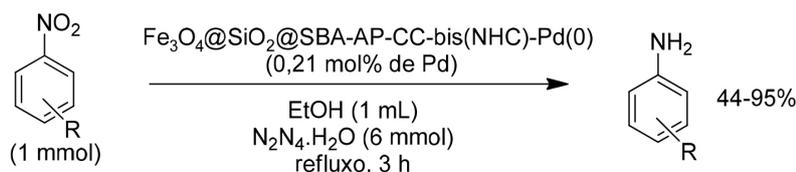
R = H; 2-NH₂; 3-NH₂; 4-NH₂; 4-OH; 4-CH₂OH; 2-NHNH₂

Esquema 4. Redução de nitrocompostos utilizando Fe₃O₄@sepiolita-Pd²⁺ como catalisador



R = H; 2-CH₃; 3-CH₃; 4-CH₃; 4-OCH₃; 4-SCH₃; 3,4-OCH₃; 3-CH₃-4-OCH₃; 3-NO₂; 4-NO₂; 4-CH₂CH₂OH; 4-C(O)OCH₃; 3-C(O)CH₃; 4-C(O)CH₃; 4-C(O)NH₂; 4-C(O)H; 4-Cl, 4-I
 X = C, Y = C
 X = N, Y = C
 X = C, Y = N

Esquema 5. Redução de nitrocompostos utilizando Pd@MOF-1 como catalisador



R = H, 4-NH₂, 2-NH₂, 4-NO₂, 2-NO₂, 4-OH, 2-OH, 4-Me, 4-Cl; 4-COOH

Esquema 6. Redução de nitrocompostos utilizando Fe₃O₄@SiO₂@SBA-AP-CC-bis(NHC)-Pd(0) como catalisador

CATALISADORES DE PRATA

Karami *et al.*¹⁷ sintetizaram seletivamente diversas aminas aromáticas em excelentes rendimentos (80-98%) utilizando Ag/MMT, um complexo de prata (Ag) em um suporte de argila montmorillonita (MMT), como catalisador. Nesse procedimento foram utilizados base (KOH) e álcool isopropílico (i-PrOH) como solvente e fonte de hidrogênio, em temperatura ambiente, conforme descrito no Esquema 7. Essa metodologia emprega condições de reação mais sustentáveis, incluindo o emprego de um solvente verde, e a utilização de um catalisador estável, que pode ser separado por filtração e reutilizado por até cinco ciclos de reação.

CATALISADORES DE COBRE

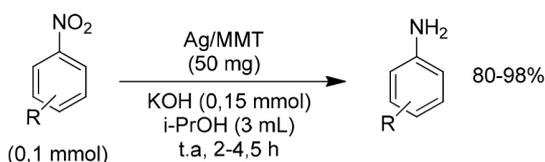
Em 2017, Anthony e colaboradores¹⁸ relataram a reação de redução de compostos nitro aromáticos e empregaram CuONPs-4, catalisador baseado em nanopartículas de cobre encapsuladas em matriz de carbono, nessa transformação. Essa metodologia utiliza NaBH₄ como agente redutor e etanol como solvente, em temperatura ambiente (Esquema 8). As aminas sintetizadas foram obtidas em bons a excelentes rendimentos, entre 66-96%. O catalisador utilizado apresenta baixo custo e facilidade de fabricação, apresentando tamanho e forma controlados, além de ter boa estabilidade. O catalisador foi recuperado por centrifugação e pôde ser utilizado por até quatro ciclos de reação.

CATALISADORES DE OURO

Em 2018, Panda e colaboradores¹⁹ sintetizaram o nanocatalisador Au/ZnO, baseado em nanopartículas de ouro (Au) na superfície

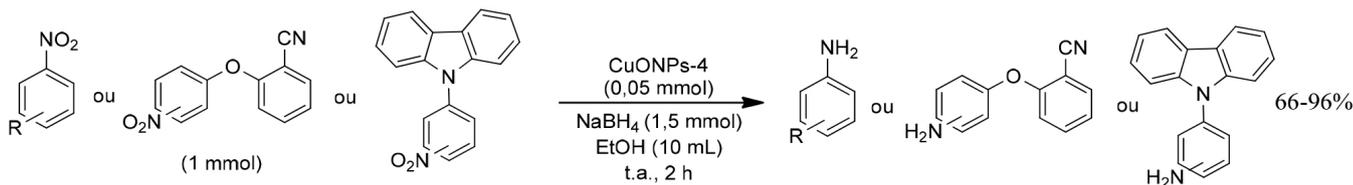
de placas retangulares porosas 3D de óxido de zinco (ZnO), e estudaram a sua atividade catalítica em reações de redução de diversos nitrocompostos aromáticos para obtenção de suas correspondentes aminas. Essa reação ocorreu em temperatura ambiente, utilizando-se NaBH₄ como agente redutor e metanol como solvente (Esquema 9). As aminas foram seletivamente obtidas em excelentes rendimentos (88-97%), com exceção de *o*-aminobenzonitrila que não foi obtida, após os tempos reacionais testados (45-120 min). Esse protocolo sustentável emprega condições reacionais brandas e um catalisador de baixo custo, facilmente separado por filtração simples e que pode ser reutilizado por cinco ciclos reacionais sem perda significativa da sua atividade catalítica.

Vaccaro e colaboradores,²⁰ em 2019, sintetizaram um outro catalisador baseado em ouro, o Au@SBA-15, formado por nanopartículas de ouro (Au) incorporadas em uma estrutura bem ordenada de sílica mesoporosa hexagonal (SBA), e analisaram a sua atividade catalítica em reações de redução de nitrocompostos aromáticos para obtenção de suas respectivas aminas. Nesse procedimento, o NaBH₄ foi utilizado como agente redutor e o etanol absoluto como solvente, sob aquecimento na temperatura de 30 °C, de acordo com o Esquema 10. As aminas foram seletivamente obtidas em excelentes rendimentos (90-96%), com exceção da 3-aminoacetofenona e do 4-aminobenzaldeído. A reutilização do catalisador sintetizado foi investigada na reação em batelada e sob condições de fluxo contínuo (0,1 mL min⁻¹) para o *p*-nitroanisol. O catalisador mostrou-se estável e pôde ser reutilizado por até cinco ciclos reacionais em batelada. A condição de fluxo contínuo aumentou a capacidade de reciclagem do sistema catalítico, apresentando um menor valor de fator ambiental (*E* = 8) comparado a condição em batelada (*E* = 23). Todos esses protocolos minimizam a produção de resíduos e empregam solvente verde.



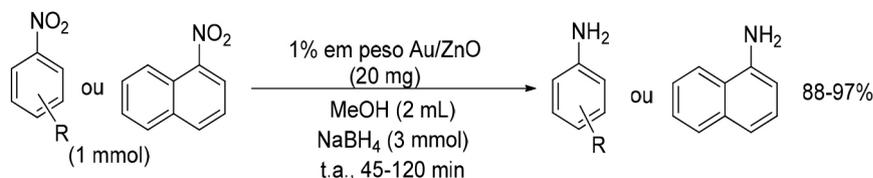
R= H; 4-OH; 2-NH₂; 4-Cl; 4-Br; 2-OH-3-Cl; 2-NO₂; 2-Br; 3-OCH₃-4-C(O)OH; 3-NO₂-4-NHNH₂; 3-OH-4-NO₂; 3-OCH₃-4-Cl

Esquema 7. Redução de nitrocompostos utilizando Ag/MMT como catalisador



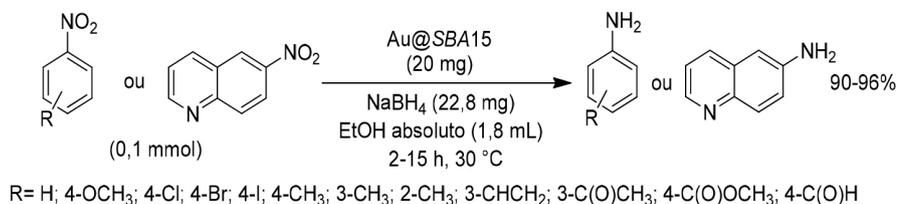
R= 4-OCH₃; 4-F; 3-C(O)OCH₂CH₃; 4-C(O)OCH₃; 4-C(O)CH₃; 4-C(O)OH; 4-OH; 4-NH₂; 3-NH₂; 2-NH₂; 4-morfolinil
Posições: 2-NO₂ e 4-NO₂

Esquema 8. Redução de nitrocompostos utilizando CuONPs-4 como catalisador



R= H; 4-CN; 4-Cl; 4-CH₃; 4-Br; 2-CH₃; 3,4-OCH₃; 2-NH₂; 2-CN

Esquema 9. Redução de nitrocompostos utilizando Au/ZnO como catalisador



Esquema 10. Redução de nitrocompostos utilizando Au@SBA-15 como catalisador

CATALISADORES DE FERRO

Em 2017, três metodologias interessantes foram publicadas tendo como base o uso de catalisadores de ferro. Lipshutz e colaboradores²¹ realizaram a reação de redução de nitrocompostos aromáticos utilizando pó de ferrocobalita (CIP) como catalisador, água contendo TPGS-750-M como surfactante, acetato de etila (EtOAc) ou tetraidrofurano (THF) como cossolvente e cloreto de amônio (NH₄Cl), com temperatura reacional variando entre a temperatura ambiente e 45 °C (Esquema 11). As aminas sintetizadas foram obtidas em ótimos rendimentos, entre 80-100%. Essa metodologia proporcionou um aumento de escala de 100 mg para 3,5 g da *N*-(1-benzilpiperidin-4-il)benzeno-1,4-diamina, e também pode ser realizada para a síntese em um procedimento *one-pot*. Essa metodologia reduz o volume de solventes orgânicos, emprega meio reacional e reagentes recicláveis, utiliza um catalisador a base de ferro prontamente disponível na natureza, além de apresentar um baixo fator ambiental ($E = 16,5$) sendo uma alternativa sintética sustentável.

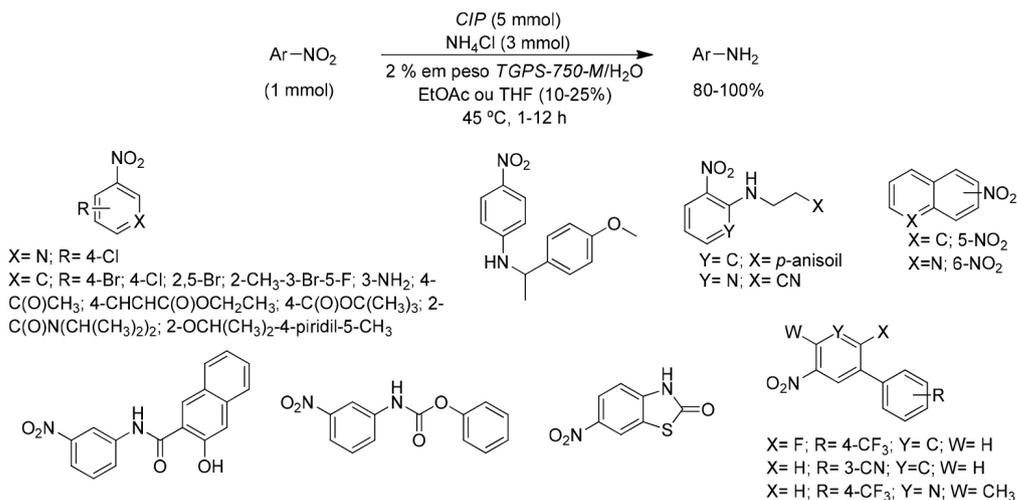
Dong e colaboradores²² sintetizaram o catalisador $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{mCN-900-20}$, que consiste em nanopartículas de óxido férrico (Fe₂O₃) em material de carbono poroso dopado com nitrogênio (CN), e estudaram a sua capacidade catalítica em reações de redução de compostos nitro aromáticos. Essa reação foi realizada em solução de hidrato de hidrazina (N₂H₄.H₂O) como agente redutor e EtOH como solvente verde (Esquema 12). Esse processo se mostrou

altamente eficiente, sendo as aminas obtidas em rendimento > 99%, e com seletividade entre 96-100%, gerando apenas subprodutos não agressivos à natureza. Além disso, o catalisador pode ser facilmente recuperado por um ímã, e reutilizado por até quatro vezes.

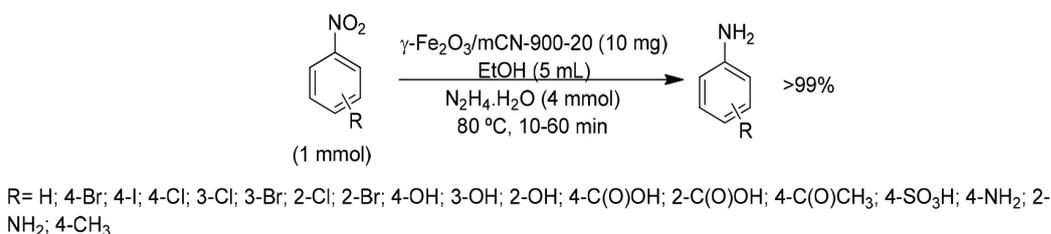
Por fim, Gawande e colaboradores²³ propuseram uma metodologia para reações de redução do grupo nitro em compostos aromáticos utilizando a magnetita (Fe₃O₄) como catalisador, solução de hidrato de hidrazina (N₂H₄.H₂O) como agente redutor, EtOH como solvente verde e aquecimento via radiação de micro-ondas, conforme Esquema 13. As aminas foram obtidas em altos rendimentos entre 92-98% e com uma conversão dos nitrocompostos entre 93-99%. A única exceção foi para a amina substituída com a amida na posição 4 do anel aromático, obtida em um rendimento de 37% e com 42% de conversão do respectivo nitrocomposto. O catalisador é seletivo para a redução do grupo nitro, facilmente separado utilizando um ímã e pode ser reciclado por até dez vezes sem perder a sua capacidade catalítica.

CATALISADORES DE COBALTO

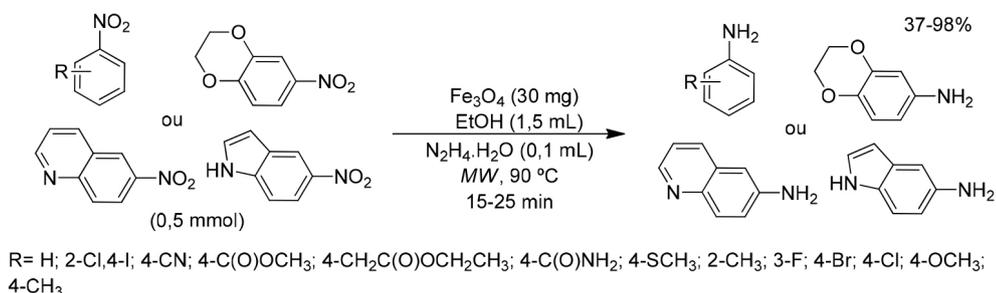
Em 2017, Dong e colaboradores²⁴ sintetizaram um nanocatalisador Co/mCN-900, baseado em nanopartículas de cobalto incorporadas em um suporte de carbono poroso dopado em nitrogênio, e estudaram a sua atividade catalítica na reação de redução de diversos compostos nitro aromáticos para obtenção de suas respectivas aminas. Nesse procedimento, etanol foi utilizado como solvente sob atmosfera de



Esquema 11. Redução de nitrocompostos utilizando CIP como catalisador



Esquema 12. Redução de nitrocompostos utilizando $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{mCN-900-20}$ como catalisador



Esquema 13. Redução de nitrocompostos utilizando Fe_3O_4 como catalisador

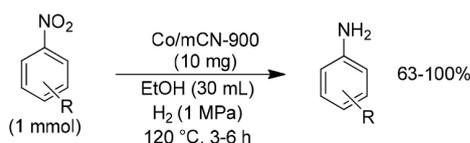
hidrogênio (1 MPa) e aquecimento, na temperatura de 120 °C, por 3-6 h (Esquema 14). Os produtos foram obtidos em bons a excelentes rendimentos, entre 63-100%, com exceção para 4-iodobenzenamina e 1-(4-aminofenil)etanona que foram obtidas em 24 e 44% de rendimento, respectivamente. A reação apresentou alta seletividade ao grupo nitro frente a todos os substratos (99-100%). Cabe destacar que a reação apresentada emprega condições reacionais brandas e utiliza um nanocatalisador barato, estável, recuperado facilmente por um ímã e que pode ser reutilizado por até seis ciclos reacionais sem perda significativa da sua atividade catalítica.

Já em 2018, Queen e colaboradores²⁵ reportaram a síntese e utilização em reações de redução de nitrocompostos aromáticos do catalisador Co_3S_4/CN , derivado de estruturas metal-orgânicas (MOFs), que consiste em uma nanocaixa oca de sulfeto de cobalto (Co_3S_4) impregnada em carbono dopado com nitrogênio (CN). Para investigar a atividade catalítica dessa substância nas reações-alvo, os autores utilizaram estruturas diversas de nitrocompostos aromáticos como substrato, em etanol como solvente verde sob atmosfera de H_2 (3,0 Mpa) e em aquecimento (60 ou 110 °C), conforme mostrado no Esquema 15. As aminas sintetizadas foram obtidas em altos rendimentos, entre 96-99%, após um tempo reacional entre 1,5-6 h. Esse protocolo é uma ótima alternativa, verde e sustentável, para a redução de grupos nitro em anéis aromáticos, empregando, também, um catalisador estável, que é prontamente reutilizado por até três

ciclos de reação, além de apresentar alta seletividade (> 99%), que implica na simplicidade de separação do produto e redução do consumo de solventes orgânicos.

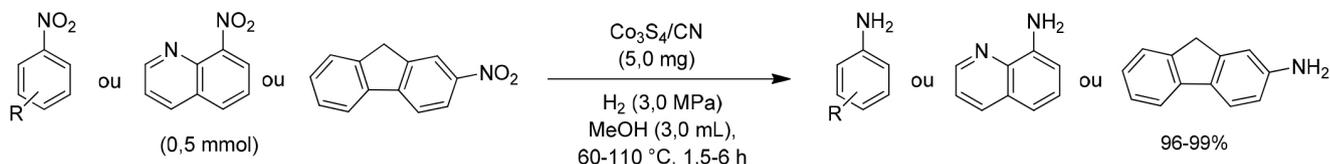
Em 2023, um novo catalisador de cobalto de interesse para a hidrogenação de nitrocompostos aromáticos foi descrito por Dey *et al.*²⁶ Os autores sintetizaram o catalisador $Co(OAc)_2-L@C-800$ a partir da imobilização do complexo $Co(OAc)_2-L$, onde L é a melamina, em carbono negro de acetileno, seguida de pirólise a 800 °C. Em seguida, o catalisador foi testado na redução de 0,08 mmol de nitrobenzeno utilizando-se hidrato de hidrazina como agente redutor, sendo a condição ideal estabelecida pelos autores, 19 mol% de catalisador, 4 equivalentes de $N_2H_4.H_2O$ a 50 °C em metanol. A metodologia desenvolvida demonstrou ter escopo (Esquema 16), sendo utilizada com sucesso e seletivamente na redução de diversos nitroarenos, com rendimentos que variaram entre 80 e 95%. Cabe destacar que o catalisador pode ser reutilizado por até 5 ciclos sem perda significativa de sua atividade catalítica.

Por fim, Kong e colaboradores²⁷ relataram a síntese de um catalisador de cobalto, $Co@NC/AC-800$, e sua aplicação na redução de nitroarenos. O complexo foi preparado através de um método de impregnação-pirólise na base de carvão ativado (AC) utilizando $Co(NO_3)_2.6H_2O$ e melamina, sob atmosfera de N_2 e temperatura de 800 °C. Para o emprego na redução, verificou-se que as condições ideais para a obtenção das respectivas anilinas foram H_2 com pressão



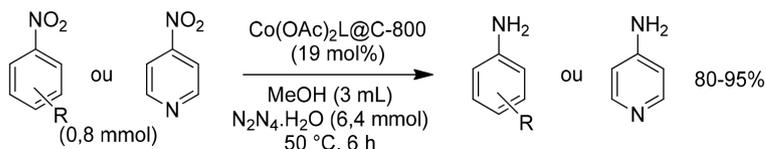
R= 4-I; 4-Br; 4-Cl; 4-F; 3-Cl; 2-Cl; 2,4-Cl; 4-OH; 3-OH; 2-OH; 4-NH₂; 2-NH₂; 3-NH₂; 4-CH₃; 3-CH₃; 4-C(O)OH; 4-C(O)CH₃; 4-SO₂NH₂; 4-C(O)H; 2-CH₃-3-NO₂

Esquema 14. Redução de nitrocompostos utilizando $Co/mCN-900$ como catalisador



R= H; 4-OCH₃; 3-CH₃; 4-C(O)OCH₃; 2,6-CH₃; 4-Cl; 2-Cl; 4-Br; 3-I; 3-CHCH₂; 4-CN; 3-NH₂; 2-NH₂; 4-NH₂; 3-C(O)OCH₃; 4-SCH₃

Esquema 15. Redução de nitrocompostos utilizando Co_3S_4/CN como catalisador



R= H, 4-Me, 4-OMe, 4-CF₃, 3-Cl; 3,5-diOMe, 4-COOH; 4-COCH₃; 4-CONH₂; 4-COOEt; 2-CN, 4-CHCH₂, 4-CHCH₂Ph

Esquema 16. Redução de nitrocompostos utilizando $Co(OAc)_2-L@C-800$ como catalisador

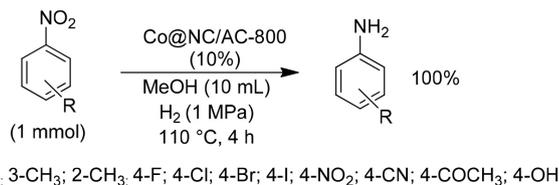
de 1 MPa, temperatura de 110 °C e tempo de 4 h (Esquema 17). Esta metodologia foi empregada com sucesso na obtenção de uma variedade de anilinas, apresentando 100% de conversão e alta seletividade ao grupo nitro (> 99%). Os resultados também indicaram a excelente estabilidade do catalisador, que manteve sua eficiência por até 8 ciclos catalíticos na reação de hidrogenação do nitrobenzeno. Esses resultados apontam para uma boa perspectiva de aplicação industrial.

CATALISADORES DE RÓDIO

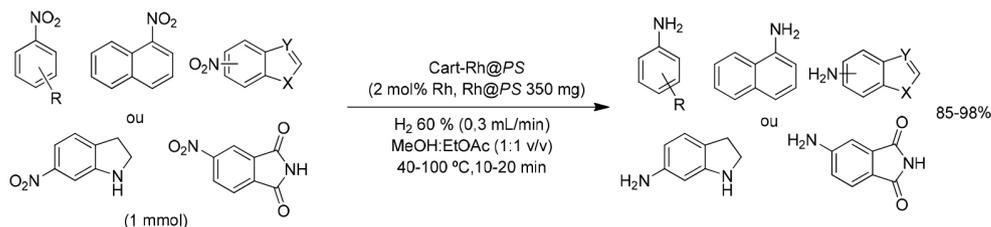
Sharma *et al.*²⁸ apresentaram uma metodologia de hidrogenação seletiva do grupo nitro de diversos compostos aromáticos empregando um reator em fluxo. Nesse aparato o nanocatalisador heterogêneo Rh@PS, constituído de nanopartículas de ródio (Rh) suportadas em poliestireno (PS), foi inserido em um cartucho vazio de 70 mm de comprimento, gerando o nanocatalisador heterogêneo Cart-Rh@PS. Nesse procedimento foram utilizados hidrogênio molecular (H₂) na concentração de 60% à vazão de 0,5 mL min⁻¹ e uma mistura de EtOAc/MeOH (1:1 v/v) como solvente, em uma temperatura entre 40-100 °C (Esquema 18). Através da metodologia em fluxo foi possível obter as aminas aromáticas desejadas em excelentes rendimentos (85-98%) e em um curto tempo reacional (10-20 min), sem a necessidade de etapas adicionais de purificação do produto, além de não requerer que o catalisador seja separado do meio, sendo reativado por até doze utilizações. Esse protocolo ainda tem como vantagem a sua execução na escala de um grama para obtenção da *p*-toluidina, do 4-aminofenol e do 4-aminobenzonitrilo, em 93, 94 e 85% de rendimento, respectivamente.

CATALISADORES DE NÍQUEL

Em 2020, Murugesan *et al.*²⁹ relataram o primeiro complexo homogêneo à base de níquel como catalisador para aaminação redutiva

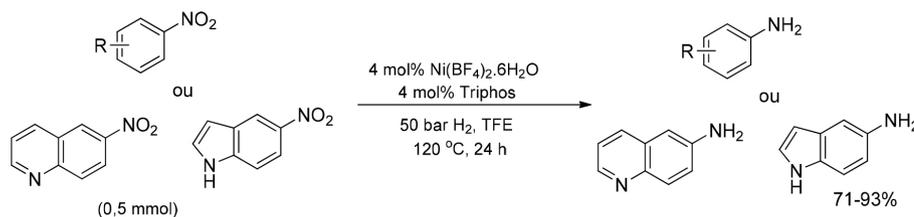


Esquema 17. Redução de nitroarenos utilizando Co@NC/AC-800 como catalisador



R = H; 4-CH₃; 3-Cl; 2-OH; 4-OH; 2-CH₃; 2,6-CH₃; 4-OCH₃; 4-CN; 4-CH₂CN; 2-Cl; 4-Cl; 3,5-Cl; 4-Br; 3-NH₂; 4-NO₂; 3-C(O)NH₂; 4-C(O)NH₂; 2-C(O)OH; 4-OCH₂Ph; 4-pirrolidino
 X = NH; Y = CH; posição 5-NO₂
 X = S; Y = N; posição 6-NO₂

Esquema 18. Redução de nitrocompostos utilizando Cart-Rh@PS como catalisador



Esquema 19. Redução de nitroaromáticos empregando Ni-L1 como catalisador

e hidrogenação de nitroarenos. Segundo eles, o complexo triphos (bis(difenilfosfinoetil)fenilfosfina) Ni-linear permite uma síntese de aminas primárias aromáticas por hidrogenação de nitroarenos com catalisador de Ni. O complexo de Ni com L1 (Figura 1) gerado *in situ* exibiu excelente atividade para a hidrogenação de nitroarenos. Os autores reportaram que tanto os nitrobenzenos contendo doadores quanto os contendo grupos retiradores de elétrons foram seletivamente hidrogenados utilizando trifluoretanol (TFE) como solvente, em temperatura de 120 °C. Nitroarenos funcionalizados contendo ésteres, amidas e éteres, bem como grupos haletos, também foram reduzidos seletivamente, demonstrando a tolerância desses grupos ao catalisador (Esquema 19). Os rendimentos obtidos variaram de bons a excelentes (71-93%), porém, essa metodologia necessitou de longos tempos reacionais (24 h) e de alta pressão de H₂ (50 bar).

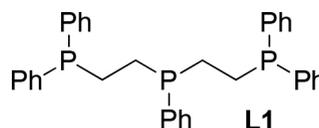
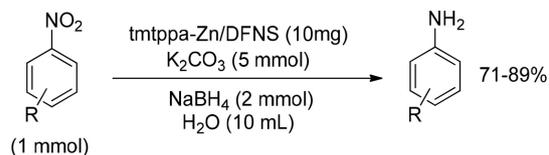


Figura 1. Estrutura do ligante L1

CATALISADORES DE ZINCO

O zinco é um metal encontrado em abundância na Terra, vigésimo quarto (0,0076%) na crosta terrestre e alta concentração em minérios, que pode ser utilizado como catalisador em diversos processos químicos, se constituindo em uma alternativa mais barata, segura e menos tóxica em várias aplicações.³⁰ Em 2021, Kiani *et al.*³¹ descobriram técnicas alternativas para redução seletiva de nitrocompostos utilizando Zn(II) tetrapiridinoporfirazinato suportado em DFNS (*dendritic fibrous nanosilica*) (tmtpa-Zn/DFNS). Esse, por sua vez, demonstrou ser altamente ativo, sustentável e potencialmente catalítico na transformação de compostos nitro em aminas primárias. Primeiramente, foi descrita

a redução de nitrobenzeno a anilina por *tmtppa*-Zn/DFNS NPs, variando tempo, solventes e bases sob as seguintes condições reacionais: nitrobenzeno (1 mmol), base (5 mmol), NaBH₄ (2 mmol), *tmtppa*-Zn/DFNS NPs (10 mg), solvente (10 mL). Tendo em vista os resultados promissores obtidos, a reação foi realizada sob condições ideais para diversos nitro-compostos sob as seguintes condições reacionais: nitrobenzeno (1 mmol), K₂CO₃ (5 mmol), *tmtppa*-Zn/DFNS NPs (10 mg), NaBH₄ (2 mmol), H₂O (10 mL). Os rendimentos variaram entre 71 e 89% (Esquema 20). Dessa forma, além de altamente sustentável, o catalisador manteve seu desempenho após dez ciclos catalíticos consecutivos.



R = H, 2-Cl, 3-Cl, 4-Cl, 4-Br, 2-Me, 3-Me, 4-Me, 2-OH, 4-OH, 3-COOH, 4-COOH, 4-OMe, 4-OEt, 4-CHO

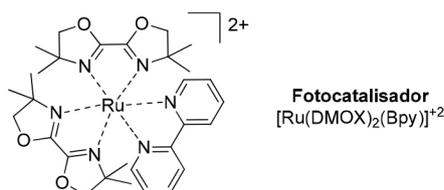
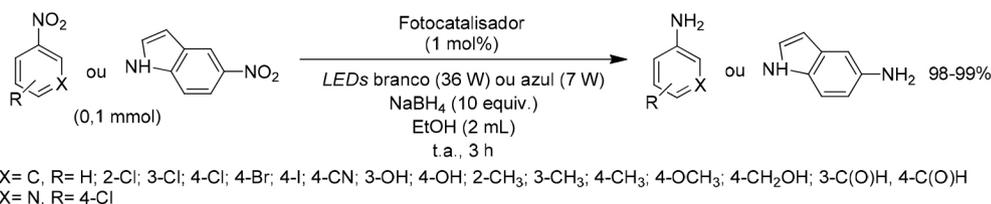
Esquema 20. Redução de grupos nitro utilizando *tmtppa*-Zn/DFNS como catalisador

CATALISADORES DE ZIRCÔNIO

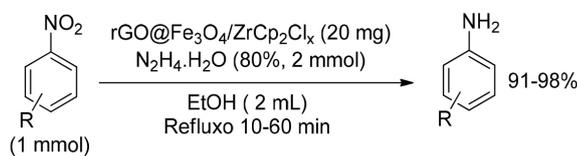
Compostos de zircônio atuam como ácidos de Lewis e possuem alto desempenho catalítico. Como a maioria desses compostos são relativamente baratos, têm baixa toxicidade, são estáveis no ar e na umidade e fáceis de manusear, eles são reconhecidos como catalisadores verdes e eficientes para várias reações orgânicas importantes.³² Bayzidi e Zeynizadeh,³³ em 2022, investigaram a atividade catalítica de um complexo de zirconoceno, um nanocatalisador que apresentou uma bem-sucedida atividade para redução de compostos nitro aromáticos para arilaminas usando N₂H₄-H₂O (80%). As reações foram realizadas em refluxo de EtOH para fornecer os produtos em altos rendimentos (91-98%) (Esquema 21). A recuperação e reutilização de rGO@Fe₃O₄/ZrCp₂Cl_x (x ¼ 0,1, 2) puderam ser realizadas por até 8 ciclos consecutivos sem perda significativa da atividade catalítica.

CATALISADORES DE RUTÊNIO

No ano de 2019, Lee e colaboradores³⁴ reportaram a síntese a utilização de um complexo de rutênio (Ru) contendo ligantes bisoxazolina e bipyridina em reações de redução de compostos nitro aromáticos para obtenção de suas respectivas aminas. Nesse procedimento foram utilizados boroidreto de sódio (NaBH₄) como agente redutor e etanol como solvente, na presença de luz visível,



Esquema 22. Redução de nitrocompostos utilizando um complexo à base de Ru como catalisador

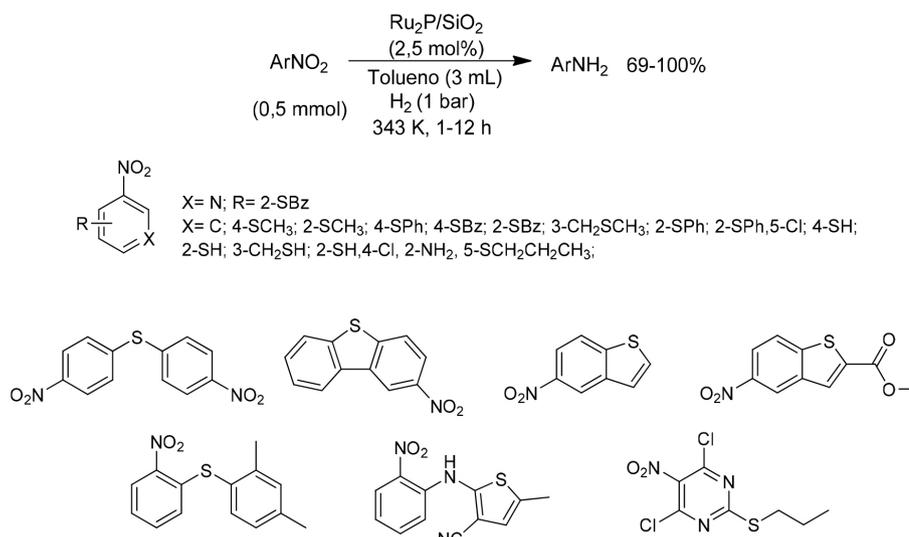


R = H, 4-OH, 3-OH, 2-OH, 4-NH₂, 2-NH₂, 3-CH₃, 4-CH₃, 4-COCH₃, 3-COCH₃, 3-CHO, 3-NH₂-5-NO₂

Esquema 21. Redução de nitrocompostos utilizando rGO@Fe₃O₄/ZrCp₂Cl_x como catalisador

e em temperatura ambiente (Esquema 22). O grupo nitro foi seletivamente reduzido na maioria das substâncias, com exceção dos nitrocompostos substituídos com aldeídos, onde observou-se que os grupos nitro e aldeído foram reduzidos simultaneamente. Cabe destacar que todos os produtos foram obtidos em excelentes rendimentos (89-99%). Esse protocolo de catálise fotoredox emprega condições de reação suaves, econômicas e ecológicas e, além disso foi empregada na redução do *p*-iodo-nitrobenzeno, em escala de 12 g, sendo a respectiva amina obtida com 85% de rendimento, após 8 h sob luz solar.

Em 2023, Mitsudome e colaboradores³⁵ relataram a excelente atividade catalítica de um nanocatalisador de fosfeto de rutênio (Ru₂P/SiO₂) em reações de hidrogenação em uma variedade de nitroarenos contendo enxofre. Os autores sintetizaram alguns catalisadores de fosfetos dos metais preciosos Ru, Rh, Pd e Pt suportados em SiO₂, MxPy/SiO₂; MxPy = Ru₂P, Rh₂P, Pd₃P₂ e PtP₂ e, inicialmente, testaram a atividade catalítica na hidrogenação do *p*-nitrotioanisol sob pressão de H₂, na temperatura de 70 °C por 1 h. O catalisador Ru₂P/SiO₂ exibiu a melhor performance, e forneceu um rendimento de 76% da respectiva amina, com seletividade > 99%. Na sequência, vários nitroarenos sulfurados foram hidrogenados sob pressão de 1 bar de H₂, e as anilinas obtidas, incluindo alguns importantes intermediários na síntese de fármacos, foram obtidas com altos rendimentos (Esquema 23). Os autores também realizaram a hidrogenação de um dos substratos em escala preparativa, na qual o Ru₂P/SiO₂ mostrou, mais uma vez, a sua eficiência e durabilidade. Esta metodologia mostra-se especialmente importante devido à dificuldade de se promover a hidrogenação seletiva de nitroarenos contendo grupos funcionais de enxofre, considerando que os átomos de enxofre envenenam facilmente os sítios ativos metálicos do catalisador através de forte quimissorção, comprometendo fortemente sua atividade.³⁶ Ao contrário dos catalisadores convencionais, o Ru₂P/SiO₂ exibiu, além da alta atividade e seletividade ao grupo nitro, durabilidade e tolerância ao enxofre, ressaltando ainda outras vantagens da metodologia, como a geração apenas de água como subproduto e o potencial de aplicação para a síntese de fármacos.



Esquema 23. Redução de nitroareenos utilizando Ru₂P/SiO₂ como catalisador

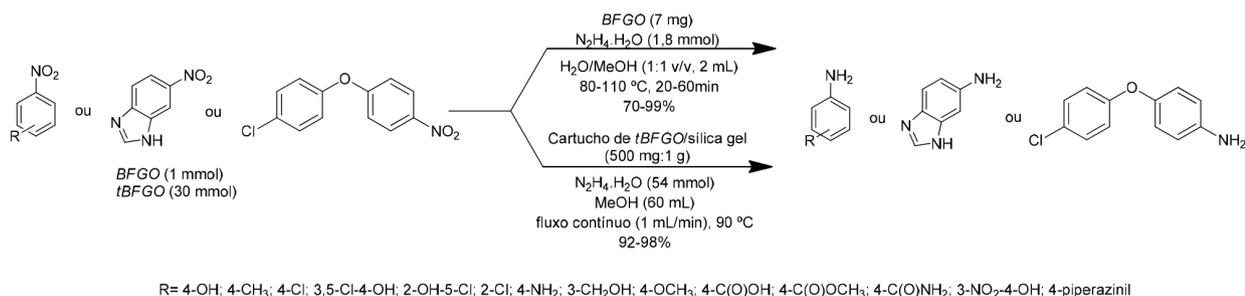
CATALISADORES BIMETÁLICOS

A estratégia de implementar catalisadores bimetalícos em reações de redução de nitrocompostos vem sendo amplamente explorada por diversos autores. Em 2017, Liang e colaboradores³⁷ sintetizaram dois catalisadores a base de bismuto, ferro e óxido de grafeno, BFGO e tBFGO, e empregaram na reação de redução de diversos nitrocompostos aromáticos para obtenção de alguns intermediários essenciais na síntese de produtos farmacêuticos, agroquímicos e corantes. Essa redução foi executada na presença de uma mistura de solventes MeOH:H₂O (1:1 v/v) (BFGO) ou somente em MeOH (tBFGO), e hidrato de hidrazina (N₂H₄·H₂O), conforme demonstrado no Esquema 24. Dois processos distintos foram avaliados, em banho com aquecimento entre 90-110 °C e em reator de fluxo contínuo (1 mL min⁻¹) com aquecimento de 90 °C, para as reações empregando BFGO e tBFGO, respectivamente. As amins foram obtidas em melhores rendimentos (92-98%) e com alta seletividade (> 99%), em apenas 1 min, na reação catalisada por tBFGO, quando comparada a reação utilizando BFGO, em que as amins foram obtidas em rendimentos entre 70-99% e com seletividade entre 68-100%, em um tempo reacional entre 20-60 min. Esses protocolos apresentam como vantagens o fácil manuseio do agente redutor, um procedimento

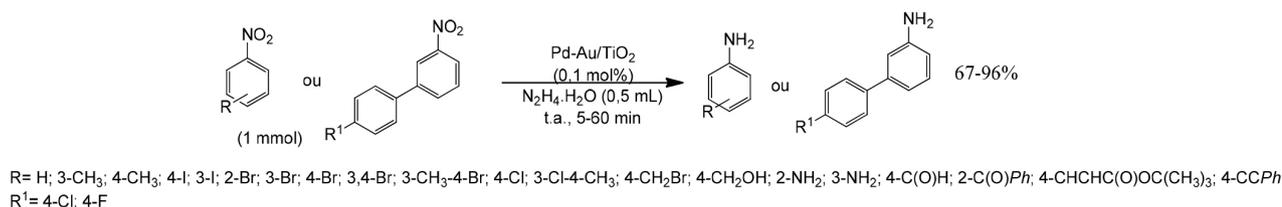
limpo e o emprego de catalisadores não tóxicos, e que podem ser reutilizados por até dez ciclos de reação.

Também no ano de 2017, Subrahmanyam e colaboradores³⁸ relataram a redução de compostos nitro aromáticos, na ausência de solvente, na presença de nanopartículas de paládio e ouro (Pd-Au) impregnadas em óxido de titânio (TiO₂) como catalisador, além de hidrato de hidrazina (N₂H₄·H₂O) (Esquema 25). Essa metodologia foi seletiva para a formação de amins substituídas com duplas e triplas ligações, aldeídos, cetonas e ésteres, sendo todas as substâncias sintetizadas obtidas com rendimentos que variaram de bom a excelente (67-96%). Esse procedimento apresenta como vantagens o curto período reacional (5-60 min), condições de temperatura e pressão ambientes, e a utilização de um catalisador estável, altamente ativo devido ao pequeno tamanho das nanopartículas de Pd-Au, utilizado em baixa quantidade (0,1 mol%) e que pode ser recuperado por centrifugação e reutilizado por até cinco ciclos de reação.

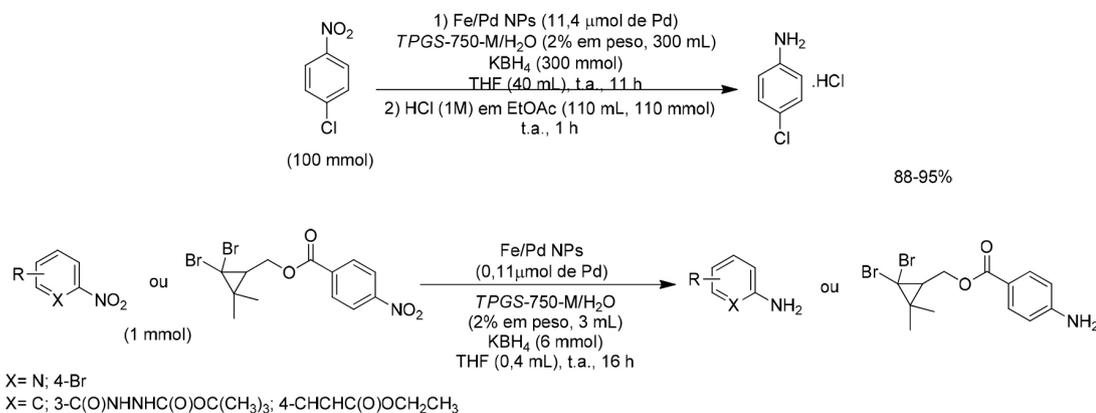
Outra metodologia relevante foi reportada por Gallou e colaboradores³⁹ em 2017. Os autores relataram a redução, em escala de 100 mmol, de 1-cloro-4-nitrobenzeno para obtenção do cloridrato de 4-cloroanilina, e realizaram, também, a redução de diferentes nitrocompostos aromáticos em escala de 1,0 mmol (Esquema 26). Nesse procedimento foram utilizadas nanopartículas de paládio (Pd)



Esquema 24. Redução de nitrocompostos utilizando BFGO e tBFGO como catalisadores



Esquema 25. Redução de nitrocompostos utilizando Pd-Au/TiO₂ como catalisador

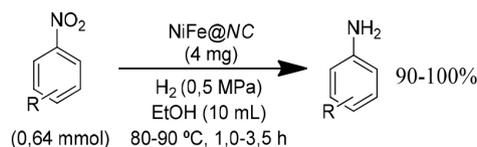


Esquema 26. Redução de nitrocompostos utilizando Fe/Pd NPs como catalisador

suportadas em nanomateriais de ferro (Fe/Pd NPs) como catalisador. O boridreto de potássio (KBH₄) é capaz de ativar esse catalisador, liberando nanopartículas de ferro (Fe) para a solução, além de atuar como fonte de hidreto. Nesse protocolo são utilizados o surfactante TPGS-750-M/H₂O, que auxilia na dispersão dos nitrocompostos, e o cossolvente THF, que auxilia na dissolução desses compostos e na estabilização de suas emulsões. Essa metodologia é uma alternativa sustentável e segura para redução de nitrocompostos aromáticos, utilizando temperatura e pressão ambientes, e baixas quantidades de paládio (0,11 e 11,4 μmol), além de reduzir a formação de subprodutos, ser seletiva para o grupo nitro, e fornecer as aminas desejadas em excelentes rendimentos (88-95%).

Em 2018, Li e colaboradores⁴⁰ sintetizaram o catalisador NiFe@NC, uma nanoestrutura núcleo-casca composta por um núcleo de liga de níquel e ferro (Ni-Fe), na razão atômica de 3, e uma camada fina de carbono dopado com nitrogênio (CNds), e utilizaram esse catalisador na reação de redução de diversos nitrocompostos aromáticos para a formação de suas correspondentes aminas (Esquema 27). Nesse procedimento foi utilizado etanol como solvente, sob pressão de hidrogênio (0,5 MPa) e aquecimento de 80 °C. Essa metodologia se apresentou seletiva na formação de aminas substituídas com ésteres, hidroxila, e halogêneos no anel aromático, sendo as aminas sintetizadas com excelentes rendimentos (90-100%). Esse processo químico sustentável emprega condições de reação mais brandas, como baixa temperatura e pressão, além da utilização de um catalisador estável, magneticamente recuperável, e com excelente reciclabilidade, que pode ser utilizado por até dezessete vezes sem perda significativa da sua atividade catalítica.

Por fim, Poulouse *et al.*,⁴¹ em 2022, relataram a redução de compostos nitro aromáticos catalisada por cobre-ferro-sulfeto (calcopirita). Essa metodologia utiliza hidrazina como agente redutor e etanol como solvente, e a redução foi relatada com a luz solar como única fonte de energia, e por meio da ação combinada de *hot holes*



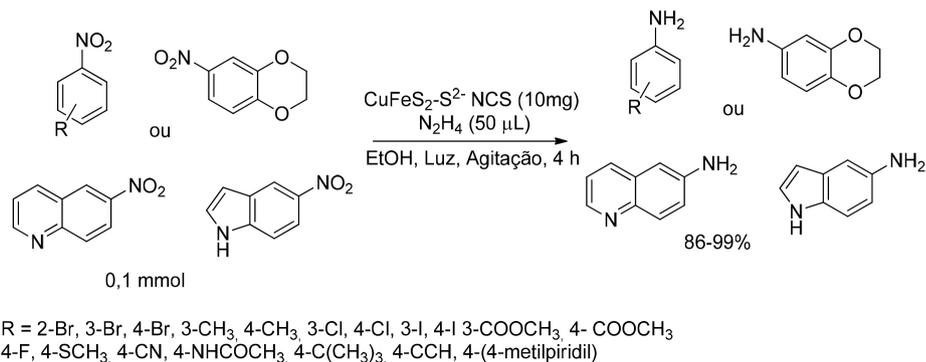
R = 3-Cl; 4-C(O)OCH₂CH₃; 4-Cl; 4-CH₃; 2-CH₃; 4-Br; 2-Br; 2-I; 4-I; 3-Br; 3-CH₃

Esquema 27. Redução de nitrocompostos utilizando NiFe@NC como catalisador

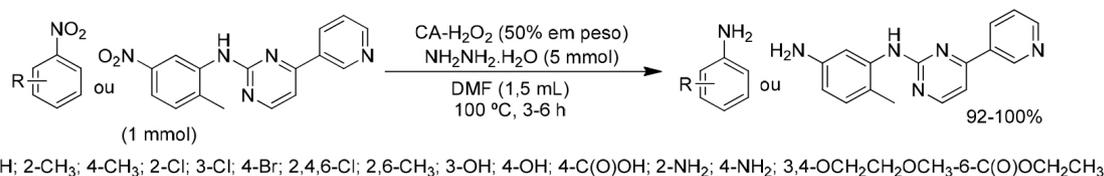
e efeitos fototérmicos (Esquema 28). Os autores pontuaram que o catalisador pode aumentar espontaneamente a temperatura do meio reacional e formar complexos intermediários foto excitados com os reagentes, levando a rendimentos particularmente altos, tendo sido as aminas obtidas com excelentes rendimentos, entre 86 e 99%. O nanocatalisador reutilizável e sustentável de sulfeto de cobre-ferro (CuFeS₂) foi investigado por cinco reações consecutivas, e os resultados indicaram que houve perda marginal na atividade catalítica mesmo após o quinto ciclo.

MISCELÂNEA

Zhang e colaboradores⁴² desenvolveram um protocolo de redução de compostos nitro aromáticos para obtenção das suas respectivas aminas, utilizando hidrato de hidrazina (N₂H₄·H₂O) como agente redutor, carvão ativado (CA) tratado com peróxido de hidrogênio como catalisador e dimetilformamida (DMF) como solvente sob aquecimento, na temperatura de 100 °C (Esquema 29). As aminas sintetizadas foram obtidas em excelentes rendimentos (92-100%) e o sistema catalítico mostrou-se seletivo para o grupo nitro na presença de outros grupos funcionais como halogênicos e ácido carboxílico no anel aromático. Esse protocolo, também, mostrou-se adequado na redução do *N*-(5-nitro-2-metilfenil)-4-(3-piridil)pirimidina-2-amina,



Esquema 28. Redução de nitrocompostos utilizando CuFeS₂ como catalisador



Esquema 29. Redução de nitrocompostos utilizando CA-H₂O₂ como catalisador

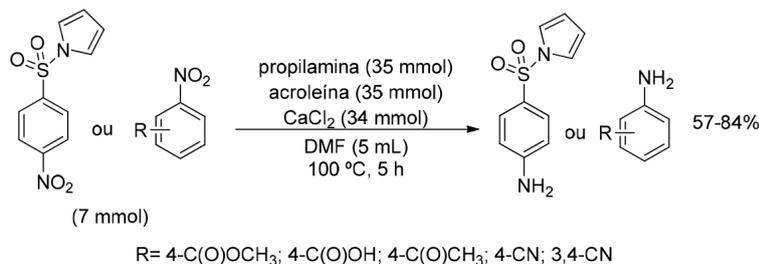
importante intermediário para a produção do fármaco anticâncer Imatinibe. Essa metodologia se apresenta como uma alternativa sustentável para a redução de compostos nitro aromáticos, utilizando um catalisador reciclável que pode ser reutilizado por até cinco vezes sem perder sua capacidade catalítica.

Outro procedimento interessante foi relatado por Tanaka e colaboradores.⁴³ Os autores desenvolveram uma metodologia *one-pot*, em escala de grama, para realizar a reação de redução de nitrocompostos aromáticos, contendo substituintes deficientes em elétrons, através de um protocolo *one-pot* e em escala de gramas. Nesse procedimento são utilizadas acroleína, uma amina primária (propilamina), cloreto de cálcio (CaCl₂) e DMF, sob aquecimento na temperatura de 100 °C, conforme Esquema 30. Nessas condições, o agente redutor, 3-formil-3,4-diidropiperidina (FDP), é gerado *in situ* a partir da acroleína e propilamina. As aminas sintetizadas foram obtidas em bons rendimentos (57-84%). Esse procedimento é simples, utiliza reagentes baratos e menos nocivos, sendo uma alternativa sustentável para reações de redução de compostos nitro aromáticos, sem o uso de metais.

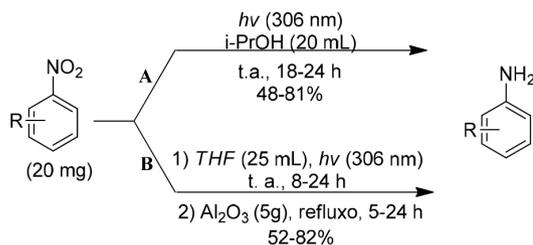
A radiação ultravioleta (UV) em 306 nm foi utilizada por Chuang e colaboradores⁴⁴ em dois procedimentos para síntese de aminas primárias aromáticas a partir dos nitrocompostos

correspondentes (Esquema 31). O primeiro procedimento de fotorredução foi realizado em álcool isopropílico (i-PrOH), em temperatura ambiente, e com tempo reacional entre 18-24 h. O segundo procedimento utilizou tetraidrofurano (THF) a temperatura ambiente por 8-24 h, com posterior tratamento da mistura reacional com óxido de alumínio (Al₂O₃), sob refluxo, por 5-24 h. As aminas sintetizadas foram obtidas em rendimentos entre 48-81%, utilizando i-PrOH, e entre 52-82%, utilizando THF. Ambas as metodologias propostas foram eficientes para a redução de nitrocompostos aromáticos com substituintes retiradores de elétrons, oferecendo alternativas sustentáveis para esse tipo de reação.

Nishina e colaboradores,⁴⁵ no ano de 2019, realizaram reações de redução do grupo nitro em compostos aromáticos utilizando óxido de grafeno reduzido dopado com nitrogênio (NrGO) como catalisador, juntamente com o *tert*-butóxido de potássio (t-BuOK) como base, e álcool isopropílico (i-PrOH) como solvente, sob atmosfera de H₂ (1,5 MPa) e aquecimento de 130 °C, de acordo com o Esquema 32. As aminas sintetizadas foram obtidas com rendimentos que variaram de bom a excelente (62-84%), com destaque para a seletividade do catalisador para o grupo nitro frente a outros grupos funcionais (halogênios, alquino e cetona). Esse procedimento reportado é uma contribuição relevante, sendo uma solução simples e ecológica para a

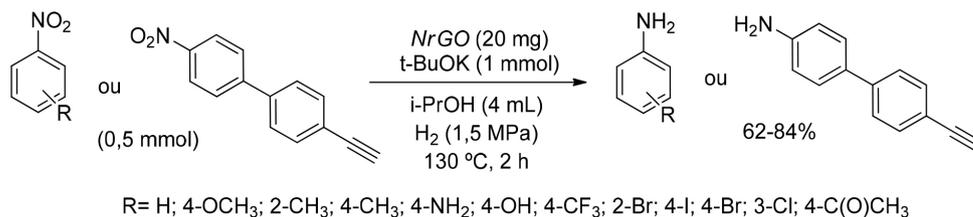


Esquema 30. Redução de nitrocompostos utilizando 3-formil-3,4-diidropiperidina (FDP)

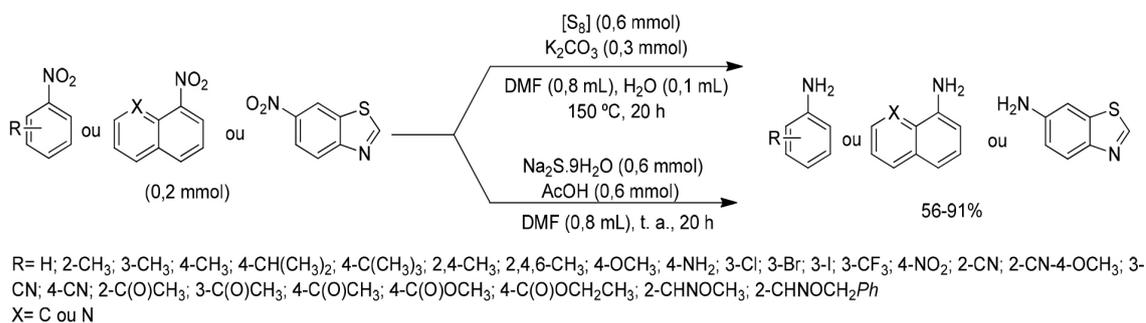


R= 4-CN; 3-CN; 2-CN; 4-C(O)CH₃; 3-C(O)CH₃; 4-C(O)OCH₃; 3-C(O)OCH₃; 4-NO₂; 4-C(O)OH; 4-OCH₃ (procedimento A)
R= 4-CN; 3-CN; 2-CN; 4-C(O)CH₃; 3-C(O)CH₃; 4-C(O)OCH₃; 3-C(O)OCH₃; 4-NO₂; 4-Br; 4-SO₂NH₂ (procedimento B)

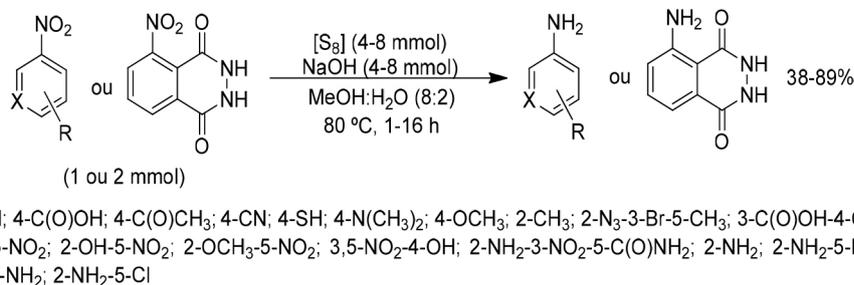
Esquema 31. Fotorredução de nitrocompostos aromáticos



Esquema 32. Redução de nitrocompostos utilizando NrGO catalisador



Esquema 33. Redução de nitrocompostos utilizando reagentes a base de enxofre (S) como agentes redutores



Esquema 34. Redução de nitrocompostos na ausência de catalisadores metálicos

redução de compostos nitro aromáticos na ausência de catalisadores de metais nobres. Cabe também ressaltar que o catalisador utilizado pode ser reciclado e reutilizado por até quatro vezes.

Em 2019, Deng e colaboradores⁴⁶ desenvolveram duas metodologias para a redução de nitrocompostos aromáticos a partir de agentes redutores à base de enxofre (S). Na primeira metodologia o sistema catalítico consistiu no uso do enxofre elementar (S₈) na presença de carbonato de potássio (K₂CO₃) como base, em uma mistura de água e dimetilformamida (DMF) como solventes, sob aquecimento na temperatura de 150 °C. Já a segunda metodologia ocorreu em temperatura ambiente e foi utilizado sulfeto de sódio nonahidratado (Na₂S.9H₂O) como agente redutor, na presença de ácido acético (AcOH), utilizando-se DMF como solvente (Esquema 33). As aminas sintetizadas por esses procedimentos foram obtidas em rendimentos semelhantes, entre 56-91%. A metodologia, utilizando Na₂S.9H₂O e AcOH, também, foi aplicada na redução em escala de gramas (1,74 g) da 8-nitroquinolina, sendo o produto obtido com bom rendimento (75%). Esses protocolos são, também sustentáveis, e empregam condições reacionais brandas, sem o uso de metais de transição.

Finalmente, em 2020, Romero e Cerecetto⁴⁷ também relataram o desenvolvimento um novo protocolo para a redução de compostos nitro aromáticos na ausência de metais de transição a partir do uso de enxofre elementar. Nesse procedimento os autores aplicaram enxofre elementar (S₈) como agente redutor, na presença de NaOH em meio de MeOH:H₂O (8:2 v/v), sob aquecimento na temperatura de 80 °C (Esquema 34). A partir dessa metodologia, foi possível sintetizar o luminol e diversas aminas substituídas no anel aromático, com rendimentos que variaram entre 38-89%. Essa estratégia apresenta diversos pontos positivos, incluindo o emprego de reagentes baratos e sustentáveis, elevada seletividade, além de potencial industrial, já que o luminol pode ser sintetizado em escala multigramas (2 g). Cabe destacar, também, que a metodologia desenvolvida apresentou bons valores de fator ambiental ($E = 3,26-7,85$).

CONCLUSÕES

O estudo das reações de redução de nitrocompostos aromáticos é essencial para os químicos orgânicos, considerando-se a importância

desta reação em diversos processos industriais, incluindo a síntese de fármacos, cosméticos, agroquímicos e corantes. Nesse contexto, há um contínuo esforço da comunidade acadêmica na busca de novos protocolos sintéticos, mais sustentáveis e seletivos, explorando especialmente o uso de novos catalisadores, baseando-se nos princípios da química verde. Como exemplo, algumas reações apresentadas nesse trabalho demonstraram excelentes rendimentos e seletividade;^{22,25} foram rápidas,^{13,14,37} empregaram catalisadores reutilizáveis por até 17 ciclos de reação,³⁵ ou puderam ser utilizadas em escala multigramas.^{34,46,47} Desse modo, a notável importância do desenvolvimento de novas metodologias sintéticas, especialmente as sustentáveis, é incontestável, e tem um papel fundamental para a produção de aminas aromáticas, com potencial aplicação industrial.

AGRADECIMENTOS

Os Autores agradecem à UFF, FIOCRUZ, FAPERJ, CNPq e CAPES pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. Travis, A. S. Em *Patai's Chemistry of Functional Groups*; Rappoport, Z., ed.; John Wiley & Sons: New York, 2009. [Crossref]
2. Devendar, P.; Qu, R. Y.; Kang, W. M.; He, B.; Yang, G. F.; *J. Agric. Food Chem.* **2018**, *66*, 8914. [Crossref]
3. Blazer, H. U.; Steiner, H.; Studer, M.; *ChemCatChem* **2009**, *1*, 210. [Crossref]
4. Broman, G. I.; Robèrt, K. H.; *J. Cleaner Prod.* **2017**, *140*, 17. [Crossref]
5. Melchionna, M.; Fornasiero, P.; *ACS Catal.* **2020**, *10*, 5493. [Crossref]
6. MacMillan, D.; *Nature* **2008**, *455*, 304. [Crossref]
7. Zhang, L.; Zhou, M.; Wang, A.; Zhang, T.; *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 683. [Crossref]
8. Bernardes, B. S.; da Costa, T. M.; da Silva, L. O. J. L.; Pinto, L. S. S.; Facchinetti, V.; de Souza, M. V. N.; Vasconcelos, T. R. A.; *Quim. Nova* **2022**, *45*, 847. [Crossref]
9. Häckl, K.; Kunz, W.; *C. R. Chim.* **2018**, *21*, 572. [Crossref]
10. Winterton, N.; *Clean Technol. Environ. Policy* **2021**, *23*, 2499. [Crossref]

11. Sharma, H.; Bhardwaj, M.; Kour, M.; Paul, S.; *Mol. Catal.* **2017**, *435*, 58. [Crossref]
12. Samsonu, D.; Brahmayya, M.; Govindh, B.; Murthy, Y. L. N.; *S. Afr. J. Chem. Eng.* **2018**, *25*, 110. [Crossref]
13. Chowhan, B.; Gupta, M.; Sharma, N.; *ChemistrySelect* **2019**, *4*, 12689. [Crossref]
14. Ghonchepour, E.; Islami, M. R.; Bananezhad, B.; Mostafavi, H.; Tikdari, A. M.; *C. R. Chim.* **2019**, *22*, 84. [Crossref]
15. Bao, L.; Yu, Z.; Fei, T.; Yan, Z.; Li, L.; Sun, C.; Pang, S.; *Appl. Organomet. Chem.* **2020**, *34*, e5607. [Crossref]
16. Fekri, S.; Mansoori, Y.; Bezaatpour, A.; *J. Org. Chem.* **2023**, *993*, 122724. [Crossref]
17. Karami, K.; Rahimi, M.; Dinari, M.; *J. Iran. Chem. Soc.* **2018**, *15*, 281. [Crossref]
18. Kumar, V. V.; Rajmohan, R.; Vairaprakash, P.; Mariappan, M.; Anthony, S. P.; *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 11704. [Crossref]
19. Galani, S. M.; Giri, A. K.; Ghosh, S. C.; Panda, A. B.; *ChemistrySelect* **2018**, *3*, 9414. [Crossref]
20. Ferlin, F.; Giannoni, T.; Zulani, A.; Piermatti, O.; Luque, R.; Vaccaro, L.; *ChemSusChem* **2019**, *12*, 3178. [Crossref]
21. Lee, N. R.; Bikovtseva, A. A.; Cortes-Clerget, M.; Gallou, F.; Lipshutz, B. H.; *Org. Lett.* **2017**, *19*, 6518. [Crossref]
22. Cui, X.; Zhang, Q.; Tian, M.; Dong, Z.; *New J. Chem.* **2017**, *41*, 10165. [Crossref]
23. Datta, K. J.; Rathi, A. K.; Kumar, P.; Kaslik, J.; Medrik, I.; Ranc, V.; Varma, R. S.; Zboril, R.; Gawande, M. B.; *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 11585. [Crossref]
24. Cui, X.; Liang, K.; Tian, M.; Zhu, Y.; Ma, J.; Dong, Z.; *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, *501*, 231. [Crossref]
25. Yang, S.; Peng, L.; Sun, D. T.; Oveisi, E.; Bulut, S.; Queen, W. L.; *ChemSusChem* **2018**, *11*, 3131. [Crossref]
26. Dey, S.; Panja, D.; Sau, A.; Thakur, S. D.; Kundu, S.; *J. Org. Chem.* **2023**, *88*, 10048. [Crossref]
27. Zhang, G.; Liu, L.; Zhu, Q.; Kong, X.; *Catal. Lett.* **2023**, *153*, 1536. [Crossref]
28. Sharma, S.; Yamini; Das, P.; *New J. Chem.* **2019**, *43*, 1764. [Crossref]
29. Murugesan, K.; Wei, Z.; Chandrashekar, V. G.; Jiao, H.; Beller, M.; Jagadeesh, R. V.; *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 4332. [Crossref]
30. Enthaler, S.; Wu, X. F. *Em Zinc Catalysts: Application in Organic Synthesis*; Enthaler, S.; Wu, X. F., eds.; Wiley & Sons: New York, 2015, cap. 1. [Crossref]
31. Kiani, R.; Zhiani, R.; Khosroya, S.; Motavalizadehkakhky, A.; Malihesadat, H.; *Inorg. Chem. Commun.* **2021**, *130*, 108696. [Crossref]
32. Peng, L.; Zhao, Y.; Yang, T.; Tong, Z.; Tang, Z.; Orita, A.; Qiu, R.; *Top. Curr. Chem.* **2022**, *380*, 41. [Crossref]
33. Bayzidi, M.; Zeynizadeh, B.; *RSC Adv.* **2022**, *12*, 15020. [Crossref]
34. Jia, W. G.; Cheng, M. X.; Gao, L. L.; Tan, S. M.; Wang, C.; Liu, X.; Lee, R.; *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 9949. [Crossref]
35. Ishikawa, H.; Nakatani, N.; Yamaguchi, S.; Mizugaki, T.; Mitsudome, T.; *ACS Catal.* **2023**, *13*, 5744. [Crossref]
36. Badano, J. M.; Quiroga, M.; Betti, C.; Vera, C.; Canavese, S.; Coloma-Pascual, F.; *Catal. Lett.* **2010**, *137*, 35. [Crossref]
37. Sun, H. B.; Ai, Y.; Li, D.; Tang, Z.; Shao, Z.; Liang, Q.; *Chem. Eng. J.* **2017**, *314*, 328. [Crossref]
38. Lakshminarayana, B.; Satyanarayana, G.; Subrahmanyam, C.; *ACS Omega* **2018**, *3*, 13065. [Crossref]
39. Gabriel, C. M.; Parmentier, M.; Riegert, C.; Lanz, M.; Handa, S.; Lipshutz, B. H.; Gallou, F.; *Org. Process Res. Dev.* **2017**, *21*, 247. [Crossref]
40. Zhang, Y.; Liu, C.; Fan, G.; Yang, L.; Li, F.; *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 13668. [Crossref]
41. Poulou, A. C.; Zoppellaro, G.; Konidakis, I.; Serpetzoglou, E.; Stratakis, E.; Tomanec, O.; Beller, M.; Bakandritsos, A.; Zboril, R.; *Nat. Nanotechnol.* **2022**, *17*, 485. [Crossref]
42. Jiang, Y.; Suo, H.; Zhang, D.; Li, X.; Sun, Y.; Ren, B.; Zhang, W.; Xu, G.; *J. Chem. Res.* **2017**, *41*, 509. [Crossref]
43. Takamatsu, M.; Fukase, K.; Tanaka, K.; *Chem. Lett.* **2017**, *46*, 811. [Crossref]
44. Huang, H. H.; Chen, Y. F.; Niu, G. H.; Chuang, G. J.; *Synlett* **2017**, *28*, 1191. [Crossref]
45. Ahmad, M. S.; He, H.; Nishina, Y.; *Org. Lett.* **2019**, *21*, 8164. [Crossref]
46. Shuai, Q.; Li, J.; Zhao, F.; Su, W.; Deng, G.; *Chem. Pap.* **2019**, *73*, 965. [Crossref]
47. Romero, A. H.; Cerecetto, H.; *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, *2020*, 1853. [Crossref]