

(Ru(μ -Cl)(η^6 -C₆H₆)(TFFMS))₂(Cl)₂: Síntesis, caracterización y evaluación catalítica en la hidrogenación bifásica de olefinas

Pablo J. Baricelli^{1}, Dayana Castillo¹, Luis G. Meleán¹, Mariandry Rodríguez¹ y Merlin Rosales²*

¹Centro de Investigaciones Químicas, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela. ²Laboratorio de Química Inorgánica, Departamento de Química, Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia, Aptdo. 526, Maracaibo, Venezuela.

Recibido: 03-05-12 Aceptado: 25-07-12

Resumen

Un nuevo complejo areno de rutenio, (Ru(μ -Cl)(η^6 -C₆H₆)(TFFMS))₂(Cl)₂, fue sintetizado a partir de (Ru(Cl)(μ -Cl)(η^6 -C₆H₆))₂ mediante intercambio de ligandos y fue caracterizado por técnicas de IRFT, ¹H y ³¹P{¹H} RMN y UV-Vis. Bajo las condiciones de reacción óptimas (P H₂ = 2,76 MPa, 120°C, S/C= 100:1) el precursor catalítico demostró ser activo y selectivo en la hidrogenación de olefinas siendo el orden de reacción: 1-hexeno ciclohexeno. El test de mercurio evidenció que las reacciones ocurren en medio homogéneo a bajas temperaturas, pero a altas temperaturas el precursor se reduce a Ru metálico y las reacciones se desarrollan en medio heterogéneo.

Palabras claves: complejos arenos de rutenio, hidrogenación bifásica, olefinas.

(Ru(μ -Cl)(η^6 -C₆H₆)(TPPMS))₂(Cl)₂: Synthesis, characterization and catalytic evaluation in the biphasic hydrogenation of olefins

Abstract

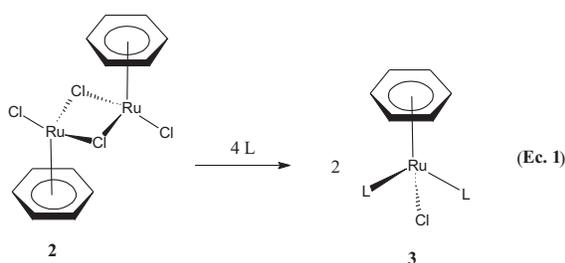
A novel arene complex of ruthenium, (Ru(μ -Cl)(η^6 -C₆H₆)(TPPMS))₂(Cl)₂, was synthesized from (Ru(Cl)(μ -Cl)(η^6 -C₆H₆))₂ by ligand exchange methodology and was characterized by IRFT, ¹H and ³¹P{¹H} NMR and UV-Vis techniques. Under the best reaction conditions (P H₂ = 2.76 Mpa, 120°C, S/C= 100:1) the catalyst precursor proved to be active and selective in the hydrogenation of olefins; the reactivity order was: 1-hexene cyclohexene. The mercury test showed that the reactions are homogeneous at low temperatures, but at high temperatures the catalyst precursor is reduced to metallic Ru and the reactions proceed via a heterogeneous route.

Keywords: arene ruthenium complexes, biphasic hydrogenation, olefins.

* Autor para la correspondencia: pbaricel@uc.edu.ve

Introducción

Los compuestos η^6 -areno de rutenio se han conocido por más de tres décadas y su química ha sido bien estudiada (1); ellos pertenecen a una familia bien establecida de complejos robustos que jugaron un papel histórico importante en el desarrollo de la química organometálica (2). El interés continuo en estos sistemas se debe a su potencial catalítico en un amplio rango de reacciones orgánicas, una actividad anticancerígena muy prometedora, su comportamiento electroquímico y su auto-ensamblaje (3). Los complejos arenos “semi-sandwich” representan uniones conceptuales interesantes entre los complejos tipo Werner clásicos y las moléculas organometálicas, ya que contienen los dos tipos de enlaces coordinativos en la misma unidad mononuclear (4). Estos complejos “semi-sandwich” conteniendo unidades $(\eta^6\text{-benceno})\text{Ru(II)}$ son bien conocidos y tradicionalmente se obtienen a partir del di- $S\mu$ -cloro-bis- $\{(\eta^6\text{-benzeno})\text{-diclororutenio(II)}\}$ (**2**) ya que la ruptura de los puentes cloruro es una manera versátil de generar una gran variedad de compuestos al estilo “banco de piano” (**3**) tal como se muestra en la Ec. 1. (5).



El campo de los compuestos arenos de rutenio estilo “semi-sándwich” o “banco de piano” ha sido muy activo en los últimos años, el interés abarca desde la síntesis y caracterización de nuevos complejos hasta su estudio en reacciones catalíticas. En el 2006, Zhang *et al.* (6) reportaron la síntesis y caracterización de seis complejos iónicos del tipo $(\text{Ru}(\text{Cl})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{PP}))\text{X}$ donde PP son di-

fosfinas y X es el contraión (Cl^- o BF_4^-). Ellos estudiaron dichos complejos en la hidrogenación homogénea del benceno a ciclohexano, obteniendo conversiones de bajas a moderadas (3-37%). En el 2010, el grupo de Singh (5) reportó, a partir del complejo **2**, la síntesis y estructura cristalina de los complejos de rutenio $(\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{L}))(\text{BF}_6)_2$ (**4**) y $(\text{Ru}(\text{L})_2)(\text{BF}_6)$ donde L es una base de Schiff tridentada, los cuales se obtienen dependiendo de la relación L:**2** utilizada y del tiempo de la reacción. El complejo **4** fue utilizado en la oxidación homogénea de una variedad de alcoholes terminales y ramificados, en presencia del óxido de N-metil-morfolina (NMO), para obtener los correspondientes aldehídos y cetonas con altas conversiones (83-96%) y TOF en el orden de $4 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$.

De particular interés para nuestros grupos de investigación son los reportes de hidrogenación en medio bifásico con complejos hidrosolubles de areno tipo “semi-sandwich”. En el 2004, Horváth *et al.* (7) estudiaron los complejos $(\text{RuH}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{TFFTS})_2)^+$, $(\text{RuH}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{PTA})_2)^+$, $(\text{RuH}(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})(\text{TFFTS})_2)^+$ y $(\text{RuH}(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})(\text{PTA})_2)^+$ (TFFTS = trifenilfosfina trisulfonada y PTA= 1,3,5-triaza-7-fosfaadamantano) en la hidrogenación de bicarbonato y dióxido de carbono en medio acuoso obteniendo formato y ácido fórmico con una conversión del 95% y TOF de hasta 409 h^{-1} . En el 2007, Zhang *et al.* (8) reportaron la hidrogenación bifásica de benceno con complejos “semi-sandwich” de rutenio con difosfinas; su estudio se enfocó en el efecto de pH sobre la actividad catalítica de los complejos, determinándose que a $\text{pH} < 5$ los sistemas se comportan de manera homogénea mientras que a $\text{pH} > 7$ los complejos se reducen a $\text{Ru}(0)$ y la catálisis es efectivamente heterogénea por nanopartículas.

En el presente trabajo reportamos la síntesis y caracterización de un nuevo complejo binuclear hidrosoluble de rutenio, $(\text{Ru}(\mu\text{-Cl})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{TFFMS}))_2(\text{Cl})_2$ (**1**) y su utilización en la hidrogenación bifásica de olefinas.

Materiales y métodos

Instrumentos y materiales

Todas las manipulaciones fueron realizadas bajo una atmósfera de nitrógeno utilizando técnicas estándares de Schlenk. Todos los solventes orgánicos fueron secados y purificados por destilación y fueron almacenados bajo una atmósfera inerte. Los sustratos fueron de grado de reactivo (Aldrich.) El agua fue destilada y tratada con nitrógeno previo al uso. La TFFMS (9) y el complejo $(Ru(Cl)(\mu-Cl)(\eta^6-C_6H_6))_2$ (10) fueron preparados de acuerdo a procedimientos reportados en la literatura. Los gases fueron adquiridos en AGA-Gases Venezuela. Los análisis de GC fueron conducidos en un cromatógrafo Hewlett Packard 5890 Series II con un detector de ionización a la llama acoplado a un integrador HP 3392-A y una columna HP-1 de metil-silicona, 30 m x 0.53-mm. La cuantificación fue obtenida usando el método de estándar interno (naftaleno) y los picos fueron identificados por comparación con las muestras puras analizadas por un sistema acoplado GC/MS 5890/5971 usando una columna Quadrex PONA 5% de fenilmetil-silicona. Los espectros UV-Visibles fueron tomados en un H/P 8452. Los análisis de absorción atómica fueron realizados en un instrumento Perkin Elmer 5000. Los espectros de RMN fueron tomados en un Espectrómetro Bruker AM-300.

Síntesis del complejo

$(Ru(\mu-Cl)(\eta^6-C_6H_6)(TFFMS))_2(Cl)_2$ (1)

Se introdujo en un balón de tres bocas TFFMS (0,12 g, 0,32 mmol) y se aplicaron tres ciclos de vacío/ N_2 para asegurar una atmósfera inerte. En otro balón se disolvió el complejo $(Ru(Cl)(\mu-Cl)(\eta^6-C_6H_6))_2$ (2) (0,15 g, 0,31 mmol) en 2-metoxietanol (100 mL) y se transfirió vía cánula al medio de reacción. La temperatura de reacción se ajustó en un rango de 70-80°C por 4 h; seguidamente se evaporó el solvente y el sólido marrón resultante se lavó con una mezcla de acetona:éter (1:5) y se recristalizó en la misma mezcla de

solventes obteniéndose **1** con un 42% de rendimiento. Los finos cristales obtenidos se caracterizaron por espectroscopia de IRTF, 1H y $^{31}P\{^1H\}$ RMN y UV-Vis.

Procedimiento general para la hidrogenación bifásica de olefinas

En un experimento típico, una solución acuosa del precursor catalítico de rutenio (0,011 mmol) en 5 mL de agua fue introducida en un autoclave de acero inoxidable (Parr, 25 mL) con agitador mecánico, una unidad de control de temperatura y una válvula de muestreo. El pH de la solución fue ajustado a 12 mediante la adición de etilendiamina (0,1 mmol). La solución fue purgada tres veces con H_2 y luego cargada con la presión requerida (2,76 MPa) y calentada a la temperatura deseada (120°C). Luego de transcurrida media hora a la temperatura de reacción deseada, una solución de la olefina (1,1 mmol, S/C= 100:1) y naftaleno como estándar interno, en 5 mL de heptano fue añadida a través de una bureta de alta presión, tomándose éste como el tiempo inicial de reacción. Muestras de la mezcla de reacción fueron extraídas periódicamente y la presión total del sistema ajustada vía un reservorio de alta presión; el tiempo de reacción fue ajustado a 6 h para simplificar el análisis de los resultados obtenidos. Una vez enfriadas las muestras extraídas, las fases fueron separadas y la fase orgánica fue analizada por técnicas de GC y GC-MS.

Resultados y discusión

Síntesis y caracterización del

complejo $(Ru(\mu-Cl)(\eta^6-C_6H_6)(TFFMS))_2(Cl)_2$ (1)

El complejo **1** se sintetizó con rendimientos moderados por reacción del complejo dimérico **2** con TFFMS en exceso en 2-metoxietanol. El producto fue caracterizado por técnicas de IRTF, 1H y $^{31}P\{^1H\}$ RMN y UV-Vis; un resumen de los datos más relevantes se encuentra en la tabla 1.

Tabla 1
Caracterización del complejo 1

Análisis Espectroscópico	Banda	Asignación
IRTF	3057, 2937 cm^{-1}	ν (=C-H) Grupo Fenilo
	1194, 1040, 791 cm^{-1}	ν (TFFMS)
	291, 261 cm^{-1}	ν (μ -Cl)
^1H RMN	7,43 – 7,93 ppm (m)	TFFMS
	5,36 – 5,97 ppm (m)	Benceno
	4,69 ppm (s)	D_2O
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN	34,98 ppm (s)	TFFMS coordinada
	37,77 ppm (s)	TFFMS coordinada
	31,82 ppm (s)	Óxido de fosfina
UV-Visible	232 nm	Absorbancia

Leyenda: (s)= singlete, (m)= multiplete.

El espectro de IRFT muestra las señales características de los anillos aromáticos de la TFFMS, del benceno coordinado y de puentes de cloro. De mayor relevancia son las señales de los puentes de cloro (261 y 291 cm^{-1}) reportadas por Suss-Fink *et al.* (10) para el complejo **2**, dado que se mantienen intactas en el complejo **1**, demostrando la naturaleza binuclear del mismo. El espectro de ^1H RMN muestra los protones aromáticos de la TFFMS en el rango usual ($7,43$ – $7,93$ ppm) y los del anillo aromático coordinado al Ru desplazados hacia campos más altos (alrededor de 5 ppm), debido al apantallamiento producido por el centro metálico. El espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN muestra trazas de óxido de fosfina además de dos señales de TFFMS coordinadas, lo cual demuestra la presencia de dos especies químicamente distintas en equilibrio. Sobre la base de lo reportado por Suss-Fink *et al.* (10) para el complejo **2**, el complejo **1** en medio acuoso puede hidrolizarse para formar dos complejos catiónicos (**5** y **6**) en equilibrio, tal como se representa en la figura 1, dando origen a las dos señales en el espectro de ^{31}P RMN. Una solución acuosa al $0,5 \text{ mM}$ del complejo **1** muestra una intensa coloración amarilla característica de centros de Ru(II) (d^6), ca-

rentes de simetría, con una absorbancia máxima a una frecuencia de 232 nm en el UV-Visible.

Hidrogenación bifásica de olefinas

El estudio de la hidrogenación bifásica de olefinas con el complejo **1** se comenzó con la determinación de las condiciones óptimas de reacción usando 1-hexeno como sustrato modelo. Los resultados están resumidos en la tabla 2. Es imperativo resaltar que en todas las reacciones el único producto obtenido es el hexano, quedando completamente inhibida la reacción de isomerización hacia las olefinas internas (*cis*- y *trans*- 2-hexeno y 3-hexeno).

Inicialmente (corridas 1-4) se investigó la influencia de la presión total de H_2 en la reacción, quedando evidente que un incremento en la presión de $1,38$ a $2,76 \text{ MPa}$ favorece considerablemente la conversión a hexano debido a la mayor solubilidad del hidrógeno en el medio de reacción a altas presiones. Sin embargo, incrementos superiores afectan negativamente a la reacción, lo cual es indicativo de un cambio en la concentración de las especies formadas en equilibrio en el medio de reacción. Probablemente se forman especies poli-hidruros de

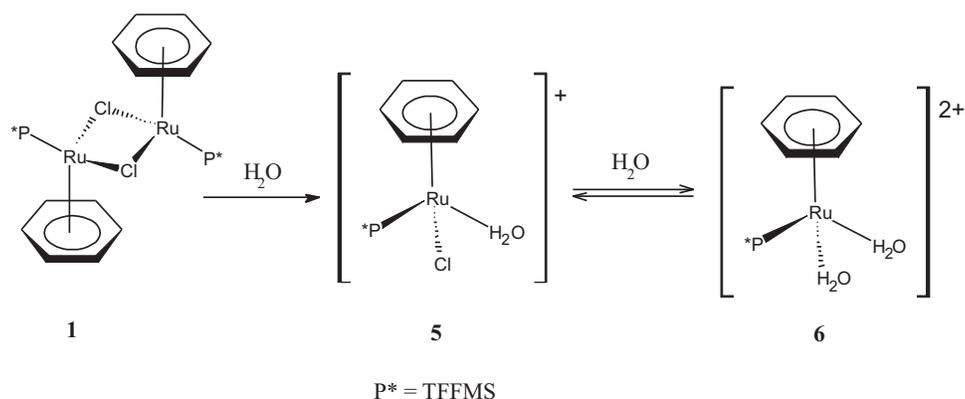


Figura 1. Hidrólisis del dímero 1 en medio acuoso.

Tabla 2
Determinación de las condiciones óptimas de reacción de hidrogenación bifásica del 1-hexeno catalizada por el complejo 1

Corrida	P H ₂ (MPa)	T (°C)	S/C	% Conversión	TOF (h ⁻¹)
1	1,38	100	100:1	22	4
2	2,76	100	100:1	52	9
3	4,14	100	100:1	45	8
4	5,52	100	100:1	8	1
5	2,76	25	100:1	12	2
6	2,76	50	100:1	24	4
7	2,76	100	100:1	52	9
8	2,76	120	100:1	62	10
9	2,76	140	100:1	61	10
10	2,76	160	100:1	91	15
11	2,76	120	25:1	15	1
12	2,76	120	50:1	35	3
13	2,76	120	100:1	62	10
14	2,76	120	200:1	34	11
15	2,76	120	500:1	12	10
16	2,76	120	800:1	9	11

Condiciones: mmol Ru= 0,011 mmol, V(H₂O)= V(Heptano)= 5 mL, t= 6 h, pH= 12, 690 rpm.

rutenio que son inactivas o menos activas hacia la hidrogenación de olefinas cuando la presión de H₂ es excesiva, tal como lo han propuesto Rosales *et al.* (11).

Seguidamente se estudió el efecto de la temperatura (corridas 5- 10) sobre la actividad de la hidrogenación bifásica de 1-hexeno. La dependencia sigue una tendencia lógica en el intervalo 25- 140°C, incrementán-

dose gradualmente la conversión a medida que la temperatura aumenta. Sin embargo, cuando la reacción se realiza a 160°C la conversión incrementa abruptamente a 91% en el mismo lapso de 6 h, lo cual es indicativo de un cambio en el mecanismo de la reacción. Recientemente se ha despertado un gran interés acerca de la verdadera naturaleza de la catálisis de hidrogenación con complejos de rutenio. Se ha demostrado que muchos de los sistemas más activos que se pensaban que eran homogéneos, en realidad eran sistemas heterogéneos producidos por la reducción de los complejos a Ru metálico bajo las condiciones de reacción (6, 12). Para dilucidar esta situación, se empleó el conocido "test de mercurio" en el cual las reacciones se realizan bajo las mismas condiciones de interés pero añadiendo una gota de mercurio al medio de reacción; si se genera rutenio metálico, el mercurio amalgama al metal y, por lo tanto, disminuye o inhibe totalmente la reacción (13). El test confirmó que a 160°C se forma Ru metálico, el cual es responsable de la alta actividad del sistema, ya que la reacción se inhibió completamente con la adición de Hg, mientras que a temperaturas más bajas la adición de Hg no tuvo ninguna influencia sobre la actividad catalítica de la reacción, confirmando su naturaleza homogénea.

Finalmente se estudió la influencia de la relación sustrato/catalizador (S/C) en el sistema catalítico (corridas 11-16). Se evidenció una cinética de saturación, con incrementos en la conversión y el TOF a medida que la concentración de 1-hexeno se incrementa hasta llegar a una actividad máxima en una relación S/C de 100:1 cuando el TOF alcanza valores alrededor de 10 h⁻¹. Incrementos adicionales en la concentración de 1-hexeno no resultan en un aumento en la efectividad del catalizador, la cual se mantiene prácticamente constante en el intervalo de 10 a 11 h⁻¹, disminuyendo el porcenta-

je de conversión del sustrato en el tiempo establecido de reacción (6 h).

Una vez establecidas las condiciones óptimas de reacción (P_{H₂}= 2,76 MPa, T= 120°C, S/C= 100:1) se estudió la hidrogenación bifásica de la mezcla de 1-hexeno y ciclohexeno. Los perfiles de reacción se encuentran en la figura 2. Es evidente que existe una competencia entre ambas olefinas por los sitios activos del catalizador en la reacción, ya que la conversión del 1-hexeno disminuye en comparación con su hidrogenación individual. Igualmente se puede observar que el 1-hexeno reacciona más rápidamente que el ciclohexeno, lo cual se explica por el impedimento estérico que posee la olefina cíclica con respecto a la olefina terminal, que dificulta su coordinación al centro metálico. Se obtienen conversiones moderadas (30-50%) con una selectividad hacia el hexano y ciclohexano, respectivamente.

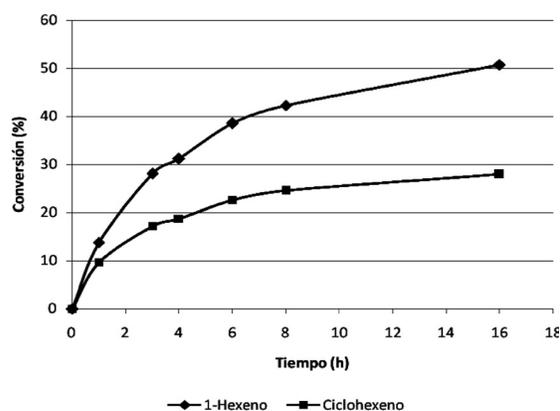


Figura 2. Perfiles de reacción de la hidrogenación de una mezcla de 1-hexeno y ciclohexeno en medio bifásico.

te, demostrando la eficiencia de nuestro precursor catalítico.

Conclusiones

Se sintetizó y caracterizó el complejo novel (Ru(μ -Cl)(η^6 -C₆H₆)(TFFMS))₂(Cl)₂ (**1**), el cual se encontró que se hidroliza para for-

mar especies monoméricas catiónicas bajo las condiciones de reacción. Este complejo resultó ser un precatalizador activo para la hidrogenación de 1-hexeno bajo condiciones moderadas de reacción; en ningún caso se observaron productos de isomerización. El test de mercurio demostró que el sistema se comporta de manera homogénea a temperaturas menores a 140°C, mientras que es un sistema heterogéneo con alta actividad a una temperatura de 160°C. Bajo las mejores condiciones de reacción ($P_{H_2} = 2,76$ MPa, $T = 120^\circ C$, $S/C = 100:1$) el complejo **1** resultó ser un precursor catalítico eficiente para la hidrogenación bifásica de una mezcla de 1-hexeno y ciclohexeno, siendo el 1-hexeno más activo por su poco impedimento estérico al momento de coordinarse con el centro metálico.

Agradecimientos

Al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico CDCH-UC de la Universidad de Carabobo por su ayuda económica (Proyecto 94017).

Referencias bibliográficas

1. THERRIEN B. *Coord Chem Rev* 253: 493-519, 2009.
2. (a) LE BOZEC H., TOUCHARD D., DIXNEUF P.H. *Adv Organomet Chem* 29: 163-247. 1989; (b) BENNETT M.A. *Coord Chem Rev* 166: 225-254. 1997.
3. MISHRA H., MUKHERJEE J. *J Organomet Chem* 691: 3545-3555. 2006.
4. MISHRA H., KUMAR P., MUKHERJEE J. *Inorg Chim Acta* 362: 483-490. 2009.
5. SINGH P., DAS D. SINGH M., SINGH A.K. *Inorg Chem Comm* 13: 223-226. 2010.
6. ZHANG L., ZHANG Y., ZHOU X.-G., LI R.X., LI X.-J., TIN K.C., WONG N.B. *J Mol Catal A: Chem* 256: 171-177. 2006.
7. HORVATH H., LAURENCZY G., KATH A. *J Organomet Chem* 689: 1036-1045. 2004.
8. ZHANG L. WANG L., MA X.Y., LI R.-X., LI X.J. *Catal Comm* 8: 2238-2242. 2007.
9. JOO F., KOVACS J., KATHO A., BENYEI A., DECUIR A.C., DARENSBOURG D.J. *Inorg Synth* 32: 1-8. 1998.
10. FIDALGO E. G., PLASSERAUD L., SUSSFINKE G. *J Mol Catal A: Chem* 132: 5-12. 1998.
11. ROSALES M., CHACON G., GONZALEZ A., PACHECO I., BARRICELLI P.J., MELEAN L. *J Mol Catal A: Chem* 287: 110-114. 2008.
12. (a) HAGEN C.M., WIDEGREN J. A., MAITLIS P.M., FINKE R. G. *J Am Chem Soc* 127:4423-4432, 2005; (b) HAGEN C.M., PETIT L.V. LAURENCZY G., FINKE R. G. *Organometallics* 24: 1819-1831. 2005.
13. (a) LYN Y., FINKE R.G. *Inorg Chem* 33: 4891-4910, 1994; (b) CRABTREE, R.H. *Organometallics* 2: 855-859. 1983.