

Aminación de ciclohexeno con ciclohexilamina catalizada por sistemas de rutenio y osmio

Merlín Rosales y Ángel González

Laboratorio de Química Inorgánica. Departamento de Química. Facultad Experimental de Ciencias. La Universidad del Zulia (LUZ), Apdo 526, Maracaibo, Venezuela

Recibido: 10-12-02 Aceptado: 30-04-03

Resumen

En el presente trabajo se utilizaron catalizadores de rutenio y osmio para la reacción de hidroaminación de ciclohexeno con ciclohexilamina, bajo condiciones moderadas de temperatura y presión (130°C, benceno como solvente). Los catalizadores de rutenio mostraron ser muy selectivos hacia la formación de la N-ciclohexenil (ciclohexilamina), mientras que con los sistemas de osmio se formaron tanto la dicitclohexilamina como la N-ciclohexenil. El catalizador más activo resultó ser el complejo $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$. Estudios de química de coordinación permitieron aislar y caracterizar por espectroscopía I.R y R.M.N. de protones y fósforo, el complejo $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{NH}_2\text{Cy})(\text{PPh}_3)_2]$. Este se considera la especie catalíticamente activa del proceso de hidroaminación.

Palabras clave: Aminación; catálisis homogénea; osmio; rutenio.

Cyclohexene amination with cyclohexylamine catalyzed by ruthenium and osmium systems

Abstract

In the present work, ruthenium and osmium catalysts were used for the hydroamination reaction of cyclohexene with cyclohexylamine, under mild reaction conditions ($T=130^\circ\text{C}$ and benzene as the solvent). The ruthenium precatalysts showed to be selective toward the formation of N-cyclohexenyl(cyclohexylamine), while the osmium systems yield both dicyclohexylamine and N-cyclohexenyl. The best catalyst was the $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ complex. Coordination chemistry studies allowed to isolate and characterized by I.R. and N.M.R. of protons and phosphorus, the complex $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{NH}_2\text{Cy})(\text{PPh}_3)_2]$. This is considered the active species in the hydroamination process.

Key words: Amination; homogeneous catalysis; osmium; ruthenium.

Introducción

La reacción de hidroaminación de olefinas es un área muy interesante debido a la gran importancia que tienen las aminas a nivel industrial (1). Sin embargo, existen po-

cos catalizadores homogéneos para esta reacción (1-3). Los álcalis de metales alcalinos, sus hidruros y sus amidas han sido utilizados como precatálizadores para la hidroaminación de olefinas bajo condiciones moderadas de temperatura y presión [4]. El

* Autor para la correspondencia. E-mail: merlin2002@cantv.net

complejo $\text{Fe}(\text{CO})_5$ y algunos compuestos de rutenio (III), tales como el $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $\text{RuCl}_2(\text{NH}_3)_4(\text{OH})$, han sido reportados en una patente como precatalizadores para la hidroaminación de etileno y olefinas de cadenas más largas; usando como solvente tetrahidrofurano, dioxano o aminas, con relaciones catalizador:amina en el rango de 1:20 a 1:100, a una temperatura de 150°C y bajo presiones en el rango de 10 a 20 atm., se encontraron conversiones entre 20 y 50% en 8 h (5). Una serie de sistemas de rodio e iridio también son precursores catalíticos en reacciones de hidroaminación de olefinas, entre los cuales se pueden mencionar la sal $[\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$, los complejos $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{piperidina})_2]$ y $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{acetona})(\text{PPh}_3)_2][\text{PF}_6]$ y los sistemas $[\text{RhCl}(\text{PEt}_3)_2]/\text{Li}^n\text{Bu}$ y $[\text{IrCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PEt}_3)_2]/\text{ZnCl}_2$ (6-10). Con el sistema formado con el complejo de iridio y el cocatalizador de Zn ocurre la activación de la amina vía formación de un intermediario amido por adición oxidativa (10). Recientemente, Marks y colaboradores han publicado una serie de investigaciones sobre la hidroaminación intramolecular de α,ω -olefinas catalizadas por complejos organolantánidos; en estos trabajos se reportan estudios cinéticos y mecanísticos detallados para esta reacción (11-13).

En el presente trabajo, se presentan los resultados de la reacción de aminación del ciclohexeno con ciclohexilamina utilizando una serie de sistemas homogéneos de rutenio y osmio, tales como las sales de tricloruro de rutenio y osmio y los complejos de los tipos $[\text{MHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ y $[\text{MH}(\text{CO})(\text{NCMe})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$. También se incluyen algunos estudios de química de coordinación que permitieron proponer un ciclo catalítico para esta reacción.

Materiales y Métodos

La manipulación de los reactivos, las reacciones de síntesis de los complejos de rutenio y osmio utilizados como precatalizadores y los estudios de reactividad fueron realizados estrictamente bajo atmósfera

inerte utilizando técnicas de Schlenck y una línea de alto vacío. Los solventes fueron secados y destilados bajo atmósfera inerte antes de ser usados y los sustratos utilizados fueron purificados por métodos convencionales (14). Los complejos sintetizados se caracterizaron por espectroscopía infrarroja (I.R.) y resonancia magnética nuclear de protones y fósforo desacoplado de protones (^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N., respectivamente). Los espectros I.R. fueron tomados en estado sólido preparando pastillas de KBr mediante el empleo de un espectrómetro SHIMADZU-FTIR-8300. Los espectros ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN fueron realizados utilizando cloroformo deuterado como solvente y tetrametilsilano y ácido fosfórico como estándar externo, respectivamente, en un instrumento Bruker AM-300. Los productos de las reacciones catalíticas se analizaron en un cromatógrafo HEWLETT PACKARD 5890 SERIE II PLUS con detector cuadrupolar de masa (impacto electrónico) y una columna ULTRA HP-2 (5% de fenilmetilsilicona) de 25m, utilizando helio como gas de arrastre; la cuantificación se llevó a cabo en un computador HP VECTOR XM SERIE III acoplado al espectrómetro de masa.

Los complejos de rutenio y osmio de los tipos $[\text{MHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ (15) y $[\text{MH}(\text{CO})(\text{NCMe})_2(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ (16, 17) fueron preparados de acuerdo con los métodos reportados previamente en la literatura.

1. Reacciones de catálisis

Las reacciones de catálisis se realizaron en un reactor de alta presión Parr Instrument de 125 mL. En un experimento típico, en el reactor de acero se introduce un vaso de vidrio pyrex que contiene el precatalizador, los reactantes (ciclohexeno y ciclohexilamina), el solvente (benceno) y una barra magnética. El sistema se desoxigena tres veces con argón y luego se calienta en un baño de aceite de silicona termostatado a la temperatura deseada (130°C), comenzando inmediatamente la agitación. Después de 20 horas de reacción, el reactor se enfría in-

troduciéndolo en un baño de hielo/agua. Los productos fueron analizados por cromatografía de gases con detector de masa.

2. Estudios de química de coordinación

Para los estudios de química de coordinación se hizo reaccionar el complejo $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ con cada uno de los componentes de la mezcla catalítica (ciclohexeno y ciclohexilamina en benceno).

Síntesis de $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{NH}_2\text{Cy})(\text{PPh}_3)_2]$

En un balón de 100 mL de tres bocas se colocaron el complejo $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ (100 mg, 0,1 mmol), el solvente benceno (20 mL) y la ciclohexilamina (1 mL). La suspensión se agita vigorosamente a temperatura ambiente durante 20 horas. Al final de la reacción, la solución se concentra hasta un cuarto de su volumen inicial y se adiciona n-pentano obteniéndose un sólido de color blanco, el cual se lavó con n-pentano y éter dietílico y se secó al vacío (rendimiento 95%).

Resultados y Discusión

En el presente trabajo se realizó un estudio de la activación del enlace N-H presente en la ciclohexilamina y la subsecuente adición a ciclohexeno utilizando una serie de catalizadores de rutenio y osmio como precatalizadores. Con la finalidad de obte-

ner las condiciones de reacción óptimas, se realizaron una serie de reacciones exploratorias en las cuales se variaron la temperatura, el tiempo de reacción y el solvente, encontrándose: (a) que la temperatura más adecuada para este tipo de reacción era 130°C , y (b) el mejor solvente fue el benceno. El tiempo de reacción se fijó en 20 horas para poder realizar comparaciones con respecto a otros catalizadores reportados en la literatura. Una vez fijada estas condiciones, se realizaron una serie de reacciones de hidroaminación; como sustrato olefínico se escogió el ciclohexeno y como sustrato amina la ciclohexilamina y la dicitohexilamina.

1. Hidroaminación catalítica de ciclohexeno

Cuando se realizaron las reacciones catalíticas de hidroaminación de ciclohexeno utilizando la ciclohexilamina en presencia de los precursores de rutenio se observó por cromatografía de gases con detector de conductividad térmica la presencia del reactante (ciclohexilamina) y otro producto que no correspondía a la dicitohexilamina. El espectro de masa del producto indica un peso molecular menor en dos unidades al del producto esperado dicitohexilamina (pico padre m/e 179); el espectro presenta además picos principales a 136, 98, 83, 81, 55 y 41. El análisis de fragmentación se muestra en la Figura 1. El ión molecular ori-

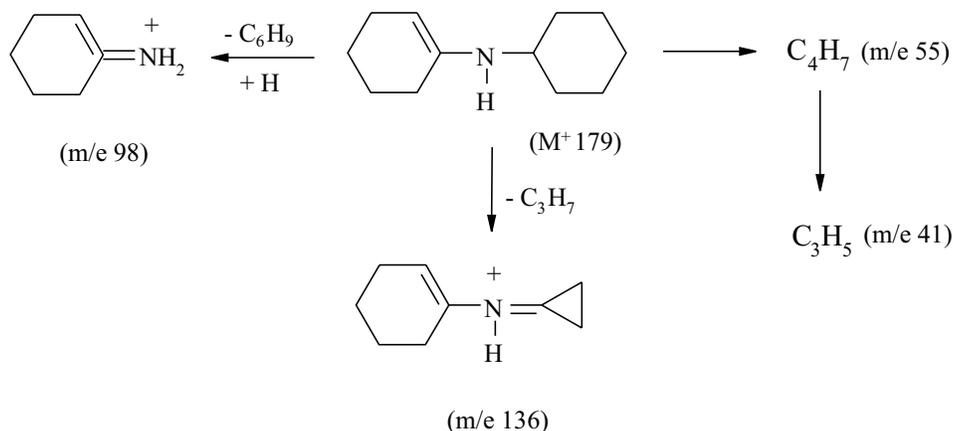


Figura 1. Fragmentación del producto N-ciclohexenil(ciclohexilamina).

gina el ión ciclohexiliminio (m/e 98, pico base) por pérdida de un grupo ciclohexenilo con transferencia de un hidrógeno; la contracción del anillo ciclohexilo a un anillo de tres miembros origina otro ión iminio con m/e de 136. Los picos a m/e 83 y 81 corresponden a los anillos ciclohexil y ciclohexenil, respectivamente. Los otros picos (m/e 41 y 55) son típicos de fragmentación de los anillos de seis miembros. El análisis de fragmentación así como una comparación con los espectros de masas de la librería del equipo indica que el producto obtenido es el compuesto N-ciclohexenil(ciclohexilamina); esto es indicativo de que con los sistemas de rutenio se produce la aminación deshidrogenante de la olefina. Por otro lado, los precursores catalíticos de osmio produjeron una mezcla de dicitohexilamina y la N-ciclohexenil en una proporción aproximada de 2:1, excepto para el tricloruro de osmio, el cual resultó ser catalíticamente inactivo para esta reacción bajo estas condiciones de reacción. Los resultados de las reacciones de hidroaminación de ciclohexeno se presentan en la Tabla 1.

Estos resultados indican que los complejos de rutenio son más selectivos hacia la formación de la N-ciclohexenil(ciclohexilamina), siendo el complejo neutro de rutenio dos veces más activo que la sal de rutenio y aproximadamente cinco veces más activo que el complejo catiónico de rutenio. Por otro lado, aunque el complejo neutro de rutenio mostró ser cuatro veces más activo que el complejo análogo de osmio, el complejo catiónico de osmio mostró el doble de la actividad catalítica encontrada para el análogo de rutenio. Estos son los primeros ejemplos de catalizadores activos y selectivos para la reacción de aminación deshidrogenante de olefinas y tienen actividades comparables a las reportadas para la hidroaminación de olefinas con otros precatalizadores (1-10).

Cuando se utilizó la dicitohexilamina como sustrato amina y ciclohexeno como la olefina, ninguno de los catalizadores mostró actividad catalítica para esta reacción. Esto

Tabla 1
Aminación de ciclohexeno con ciclohexilamina catalizada por sistemas de rutenio y osmio

Catalizador	Conversión (%)	
	Dicitohexilamina	N-ciclohexenil-ciclohexilamina
[RuCl ₃ ·3H ₂ O]	-	16
[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	-	37
[RuH(CO)(NCMe) ₂ (PPh ₃) ₂][BF ₄]	-	8
[OsCl ₃ ·3H ₂ O]	-	-
[OsHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	6	3
[OsH(CO)(NCMe) ₂ (PPh ₃) ₂][BF ₄]	11	7

Condiciones: 130°C, 20h, benceno como solvente.

puede atribuirse al mayor efecto estérico que producen los dos grupos ciclohexilo sobre el sustrato amina, lo cual hace más difícil la coordinación de ésta al complejo precursor.

2. Química de coordinación relacionada con la hidroaminación de ciclohexeno

Con la finalidad de estudiar un poco más en detalle la reacción de hidroaminación de olefinas con el complejo [RuHCl(CO)(PPh₃)₃], el catalizador que presentó la mayor actividad catalítica y selectividad, se estudió la interacción de éste con cada uno de los componentes de la mezcla catalítica (ciclohexeno y ciclohexilamina) en benceno. La interacción del complejo neutro de rutenio con ciclohexeno en benceno produce una mezcla compleja de productos que no pudieron ser separados ni identificados por métodos espectroscópicos. Por otra parte, la reacción del complejo [RuHCl(CO)(PPh₃)₃] con una solución de ciclohexilamina en benceno a temperatura ambiente, produce (después de 24 horas) una suspensión blanca, de la cual se pudo aislar un sólido cristalino de color blanco. El espectro I.R. muestra la presencia de una banda media a 2036 cm⁻¹ y una fuerte a 1921

cm^{-1} , las cuales fueron asignadas a los estiramientos de los enlaces Ru-H y C-O del grupo carbonilo coordinado, respectivamente. Por otro lado, el espectro de ^1H R.M.N. muestra tres multipletes entre 7,8 y 7,4 ppm debido a los protones de los grupos fenilos de las trifenilfosfinas, una serie de multipletes entre 1,4 y -0,2 ppm debido a los protones ecuatoriales y axiales del anillo ciclohexilo de la ciclohexilamina y dos tripletes centrados en -12.1 y -14.2 ppm correspondientes a la presencia de dos señales metal-hidruro, con constante de acoplamiento hidruro-fósforo ($^2J_{\text{HP}}$) de 20 Hz. Las señales aromáticas, alifáticas y de los hidruros integran aproximadamente para 30:13:1. La presencia de las dos señales hidruros se puede interpretar a través de la formación de dos isómeros. La formación de estos dos isómeros fue corroborada adicionalmente por la presencia de dos señales singletes en el espectro de fósforo desacoplado de protones a 47,1 y 45,3 ppm. Estos datos son consistentes con la formación de la especie $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{NH}_2\text{Cy})(\text{PPh}_3)_2]$ donde se ha sustituido una trifenilfosfina del complejo inicial por un ligando ciclohexilamina, la cual se forma como dos isómeros: uno donde la ciclohexilamina está en posición *trans* al hidruro y otra donde se encuentra en posición *cis*, (Figura 2).

La formación de estos dos isómeros se produce también en presencia de ciclohexeno a temperatura ambiente y se puede lograr más rápidamente (en una hora de reacción) cuando la temperatura se incrementa a 100°C . Un complejo similar con ligando propilamina ha sido reportado por Hiraki y Matsunaga (18). Sin embargo, ellos reportan la presencia del isómero donde la propilamina está en posición *trans* al hidruro: ^1H : -14,51 ppm (t, $^2J_{\text{HP}} = 19,1$ Hz); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: 46,2 ppm (s). La formación de isómeros similares ha sido reportada por Sánchez-Delgado y col. para la interacción del $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ con acetonitrilo (16).

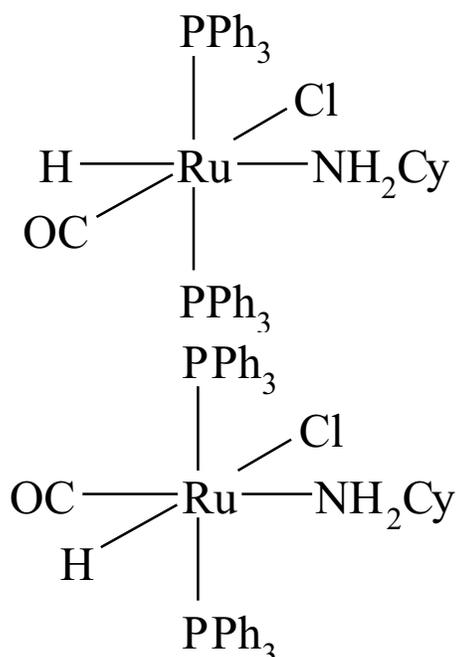


Figura 2.

3. Mecanismo de hidroaminación de ciclohexeno

Los resultados experimentales permitieron proponer un ciclo catalítico (Figura 3) para la hidroaminación del ciclohexeno catalizada por los complejos neutros de rutenio y osmio, $[\text{MHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$. El mecanismo se inicia con el precursor catalítico (**A**), el cual disocia una molécula de trifenilfosfina y coordina una molécula de ciclohexilamina para formar la especie catalíticamente activa $[\text{MHCl}(\text{CO})(\text{NH}_2\text{Cy})(\text{PPh}_3)_2]$ (**B**).

La especie (**B**) puede seguir dos rutas de reacción. En una primera ruta (**1**) ocurre la inserción reversible del ciclohexeno en el enlace M-H para formar la especie metal-ciclohexilo (**C**), seguida por la activación del enlace N-H para generar una especie con ligandos hidruro, ciclohexilo y ciclohexilamido (**D**), la cual finalmente sufre eliminación reductiva de ciclohexano formando la especie insaturada metal-ciclohexilamido (**E**). La especie (**E**), también puede formarse direc-

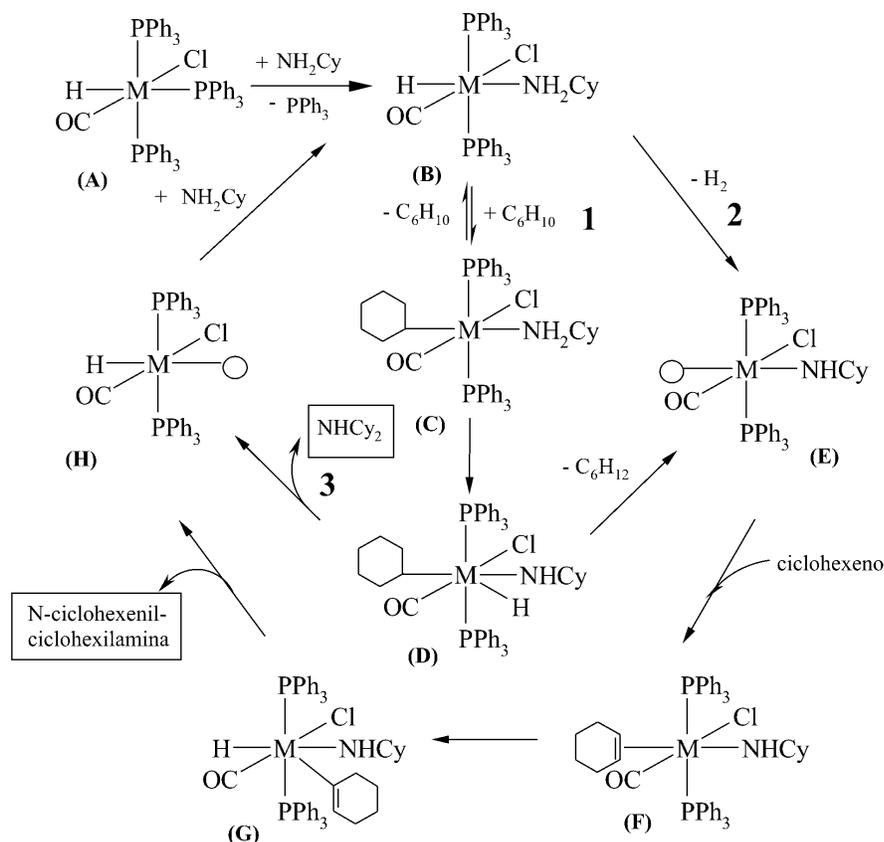


Figura 3. Ciclo catalítico propuesto para la hidroaminación de ciclohexeno con ciclohexilamina catalizada por $[MHCl(CO)(PPh_3)_3]$ ($M=Ru, Os$).

tamente de **(B)** por adición del enlace N-H seguida por eliminación reductiva de hidrógeno (ruta 2). Tanto el alcano como el hidrógeno fueron detectados en el análisis cromatográfico de las mezclas de reacción de hidroaminación.

La especie **(E)** coordina una molécula de ciclohexeno en el sitio de vacante para formar la especie **(F)**, la cual sufre una activación vinílica de su ligando ciclohexeno para formar una especie con los ligandos hidruro, ciclohexenilo y ciclohexilamida **(G)**. Esta especie sufre una eliminación reductiva del producto N-ciclohexenil, ciclohexilamina formando la especie insaturada **(H)**, la cual rápidamente coordina una nueva molécula de ciclohexilamina, regenerando la especie catalíticamente activa **(B)**.

Para los complejos de osmio, además de las rutas antes indicadas se propone que la especie **(D)** puede sufrir una eliminación reductiva de dicitlohexilamina para formar la especie **(H)** (paso 3).

Conclusiones

Los sistemas de rutenio y osmio fueron activos para la hidroaminación de ciclohexeno con ciclohexilamina bajo condiciones moderadas de reacción. Los sistemas de rutenio fueron selectivos hacia la formación del compuesto N-ciclohexenilciclohexilamina, mientras que para los sistemas de osmio se observó adicionalmente la dicitlohexilamina como producto de reacción. Sobre la base de los estudios de química de coordinación se propuso la especie $[RuHCl(CO)(NH_2Cy)(PPh_3)_2]$ como la especie catalíticamente activa del

proceso. Los complejos de rutenio se pueden considerar los primeros ejemplos de catalizadores activos y selectivos para la hidrogenación deshidrogenante descritos en la literatura.

Agradecimiento

Al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico (CONDES) de la Universidad del Zulia (L.U.Z.) por el financiamiento otorgado a través del Proyecto CONDES-2077-99. Al Dr. Gonzalo Visbal por la ayuda prestada en el análisis cromatográfico con detección de masa, al Dr. Ysaías Alvarado por la realización de los espectros I.R. y a los Dres. Roberto Sánchez-Delgado, Dinorah Ávila y Jorge Ángel por las ideas aportadas para el desarrollo del presente trabajo.

Referencias Bibliográficas

- BRUNET J.J., NEIBECKER, D., NEIDER-CORN, F. *J Mol Catal* 49: 235-259, 1989.
- ROUNHILL D.M. *Chem Rev* 92: 1-22, 1992.
- TAUBE R. *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, (Eds. Cornills, D., Herrmann, W. A.), volume 1, Wiley VCH, Weinheim (país), pp. 507-520, 1996.
- PEZ G.P., GALLE, J.E. *Pure Appl Chem* 57: 1917-1929, 1985.
- GARDNER D.M., CLARK R.T. US 4.454.321, 1984; *Chem Abstr* 101: 130217r, 1984.
- DU PONT DE NEMOURS E.I., COULSON D.R. US 3.758.586, 1973; *Chem Abstr* 79: 125808g, 1973.
- COULSON D.R. *Tetrahedron Lett* 429, 1971.
- KRUKOWKA E., TAUBE R., STEINBORN D., DD 296.909.A5, 1995; *Chem Abstr* 116: 213993b, 1992.
- BRUNET J.J. COMMENGES G. NEIBECKER D. PHILIPPOT K. *J Organomet Chem* 469: 221-228, 1994.
- CASALNUOVO A.L., CALABRESE J.C., MILSTEIN D. *J Am Chem Soc* 110: 6738-6744, 1988.
- GAGNÉ M.R., STERN C.L., MARKS T.J. *J Am Chem Soc* 114: 275-294 1992.
- LI Y., MARKS T.J., *Organometallics* 15: 3770-3772, 1996.
- ARREDONDO V.M.; McDONALD F.E.; MARKS T.J., *Organometallics* 18: 1949-1960, 1999.
- PERRIN D.D., ARMAREGO W.L.F. *Purification of Laboratory Chemicals*, 3rd. Edition, Pergamon Press, Great Britain, (UK), p. 568, 1988.
- AHMAD N., LEVINSON J.J., ROBINSON S.D., *Inorg Synth* 15: 48, 1974.
- SÁNCHEZ-DELGADO R.A., ROSALES M., ANDRIOLLO A. *Inorg Chem* 30: 1170-1173, 1991.
- ROSALES M., GONZÁLEZ A., NAVARRO J., SOSCÚN H., ZÁRRAGA *J Inorg Chim Acta*, 257: 131-135, 1997.
- HIRAKI K., MATSUNAGA T. *Organometallics* 13: 1878-1885, 1994.