

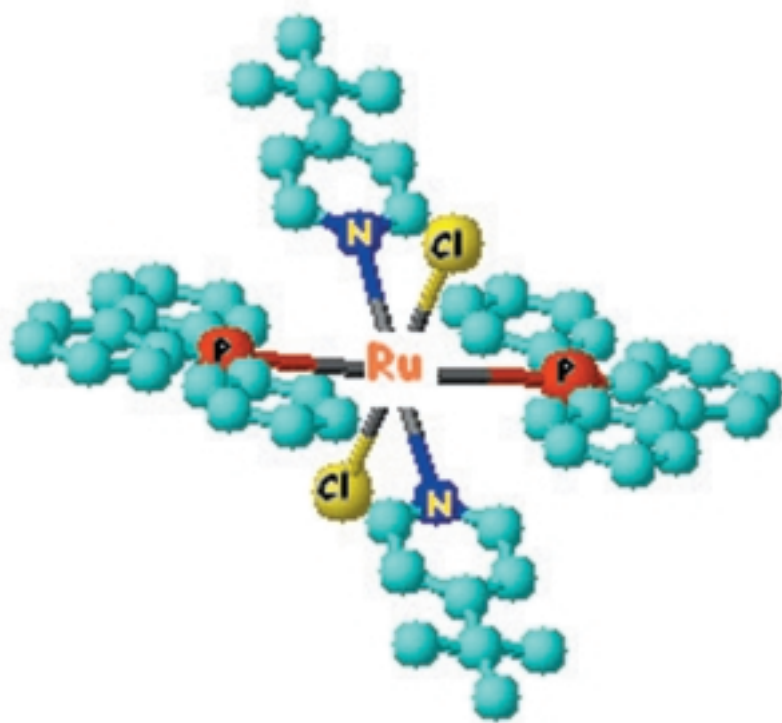
Estudio de la actividad catalítica del complejo $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{py})_2$ mediante la hidrogenación en fase homogénea de la bencilidenacetona

ANGÉLICA BALANTA CASTILLO*
ALBERTO BOLAÑOS RIVERA**

Resumen

En este trabajo se hizo el estudio de la actividad del catalizador de rutenio $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{py})_2$ (**1**), en la hidrogenación en fase homogénea del sustrato 4-fenil-3-buten-2-ona (bencilidenacetona) y el efecto de la sustitución en un anillo aromático de la piridina sobre la actividad catalítica del catalizador, a través del complejo obtenido $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-t-bpy})_2$ (**2**). Los posibles compuestos resultantes de la hidrogenación del sustrato: 4-fenil-2-butanona y 4-fenil-2-butanol fueron identificados por cromatografía de gases acoplado a masas. El catalizador tiene un máximo desempeño durante 6 horas de reacción a 120°C y 40 bar de presión.

Palabras clave: Catálisis homogénea, hidrogenación, bencilidenacetona.



* Química, Universidad del Valle; angebala@hotmail.com

** Ph.D. Química, Área Química Inorgánica, Director del Grupo de Catálisis Homogénea, Universidad del Valle; albolan@univalle.edu.co

Fecha de recepción: 04/27/05, Fecha de aprobación: 08/10/05

Abstract

On this paper, an analysis of the activity of the ruthenium catalyst $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{py})_2$ (**1**) was carried out, on the hydrogenation reaction in homogeneous phase of the substrate 4-phenyl-3-buten-2-one (benzylideneacetone) and the study of the effect of a substitution in the pyridine ring, on the catalytic activity of the catalyst, in the form of the complex $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-t-bpy})_2$ (**2**). The possible products resulting from de hydrogenation of the substrate: 4-phenyl-2-butanone and 4-phenyl-2-butanol were identified by GC-MS. The catalyst has a maximum performance during 6 hours of reaction at 120°C and 40 atm.

Keywords: Homogeneous catalysis, hydrogenation, benzylideneacetone.

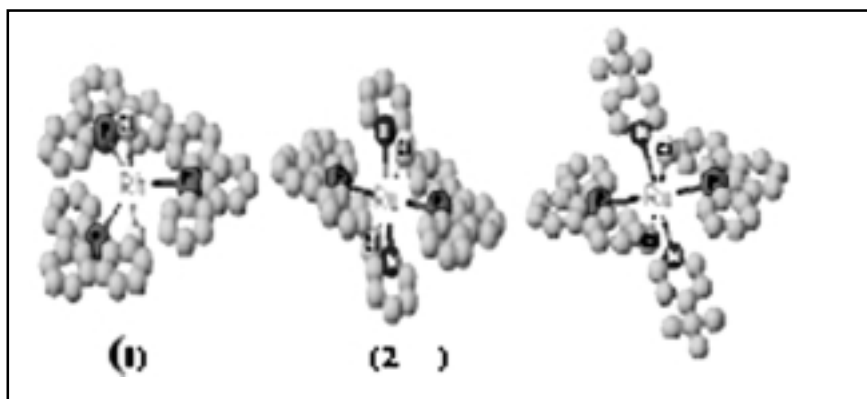
1. Introducción

La catálisis ha incursionado de manera importante en el desarrollo de la química. En este marco, los catalizadores más utilizados y de mayor estudio en la actualidad se ubican en los complejos organometálicos de los metales de transición. Las reacciones de catálisis en fase homogénea y heterogénea de compuestos organometálicos son empleadas principalmente en síntesis orgánica, para procesos de hidroformilación, hidrogenación, metátesis, polimerización, entre otros, donde es creciente la predilección por la química fina.¹

Los requerimientos de la química actual conllevan obtener altos porcentajes del producto deseado, siendo consistente con el concepto

de economía atómica, que entre otros sea también de bajo costo y evite la contaminación ambiental.

A nivel industrial la obtención de muchas de las sustancias químicas manufacturadas se da por medio de procesos que requieren de un catalizador, esto representa beneficios de carácter económico, lo cual guarda estrecha relación con la denominada química verde. La química verde promueve el estudio de catalizadores mejorados de complejos organometálicos, ya que estos han demostrado tener diversas propiedades tales como alta selectividad, ligandos lábiles, altos porcentajes de conversión y accesibilidad a los mercados que los demandan. En la hidrogenación catalítica en fase homogénea los complejos de Rh y Ru han abierto un amplio campo de investigación, especialmente cuando los ligandos de estos metales son fosfinas como la PPh_3 . Wilkinson sintetizó el primer catalizador altamente reactivo para catálisis homogénea el cual posee la estructura molecular $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ (**3**).¹



Esquema 1. Catalizador de Wilkinson y la modificación de este por sustracción de fosfinas.

Los complejos de rutenio con ligandos fosfinas (organofósforos) se han estudiado por su actividad catalítica. Se han realizado una cantidad significativa de estudios diseñados para cuantificar los efectos en

los componentes electrónicos (que pueden caracterizarse por la basicidad del ligando libre) y estéricos que aportan las fosfinas al compuesto organometálico. El complejo $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{py})_2$ (**1**), preparado a partir del $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, ha demostrado, en estudios de la actividad catalítica de compuestos de coordinación de Ru (II) con ligandos N-heterocíclicos de la familia de las piridinas, realizados por Urrea,² ser activo en la hidrogenación del benzaldehído. Por lo tanto, el presente trabajo se centra en el análisis de la actividad catalítica de este complejo, en la hidrogenación en fase homogénea de la bencilidenacetona.

La bencilidenacetona (o trans-4-fenil-3-buten-2-ona), es usada en la industria como saborizante, material industrial para la síntesis de químicos y medicamentos, como aditivo en condimentos, cosméticos, jabones, detergentes, y cigarros.¹

Su derivado hidrogenado, la 4-fenil-2-butanona corresponde al sabor de las frambuesas, por lo que es utilizada como saborizante.¹ Por lo tanto, ha de esperarse que la hidrogenación catalítica en fase homogénea de la bencilidenacetona, sirva como ruta sintética para la obtención de esta sustancia.

2. Detalles experimentales

Se sintetizó el complejo (**1**) siguiendo el método reportado por Urrea.²

En un balón de 3 bocas de 250 mL, se adicionaron 60 mL de acetona, la solución se purgó con nitrógeno durante 5 minutos, para eliminar el oxígeno presente. Luego se agregaron 0.532g de $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, (solución marrón) y 1 mL de piridina, (la solución se tornó amarilla). Durante el proceso se dejó circular constantemente nitrógeno gaseoso para conservar la atmósfera inerte, evitando así la posible oxidación del

rutenio. Se dejó la solución en reflujo por 3 horas, después de enfriar los cristales dorados brillante, fueron lavados con n-hexano a temperatura ambiente a presión reducida. El porcentaje de rendimiento obtenido fue del 76% y los cristales de color dorado brillante, los datos espectroscópicos coincidieron con los reportados por Urrea.²

Se sintetizó el complejo (**2**), siguiendo el procedimiento de la referencia³. En un balón de tres bocas de 250 mL se adicionaron 40 mL de metanol caliente, la solución se purgó con nitrógeno durante 5 minutos, para eliminar el oxígeno presente. Luego se agregaron 0.4958g de $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, (solución marrón) y 0.15 mL 4-t-butil-piridina (solución amarillo claro). Se dejó la solución en reflujo por 4 horas, luego se dejó reposar y precipitar. Los cristales obtenidos de color amarillo, se lavaron con tres porciones de éter de 5 mL, el precipitado se secó a temperatura ambiente y presión reducida. El porcentaje de rendimiento obtenido fue del 97% y los cristales de color amarillo brillante.

Las reacciones de actividad catalítica se llevaron a cabo en un vaso de precipitados dentro de un reactor Parr de 125 mL, purgado con hidrógeno, agitación magnética, con temperatura controlada y la presión deseada.

Los catalizadores fueron caracterizados por espectroscopia IR y UV.³⁻⁵

3. Resultados y discusión

Se comenzó con la hidrogenación de la bencilidenacetona en fase homogénea con el catalizador (**1**), utilizando como solvente tolueno y mudando las variables del sistema como lo son relación catalizador/sustrato, presión y temperatura, para así observar la dependencia de éstas en la actividad del complejo. La hidrogenación fue selectiva hacia el

doble enlace C=C obteniéndose en mayor proporción 4-fenil-2-butanona, que posteriormente se identificó por CG-MS. El producto obtenido en menor proporción fue 4-fenil-2-butanol.

3.1 Efecto de la proporción catalizador/sustrato en la hidrogenación de la bencilidenacetona

Se realizó la variación de la relación molar entre el catalizador y el sustrato, para así escoger la proporción indicada para llevar a cabo las reacciones. Como lo muestra la Figura 1, el mejor resultado obtenido fue para la proporción 1/500, con el cual se trabajó en el resto de sistemas. Aunque con la proporción 1/3000 se da un aumento del porcentaje de conversión, este sigue siendo pequeño, 42%, por lo cual no se prosiguió trabajando con esta relación. En el caso de la selectividad, donde el producto principal es 4-fenil-2-butanona, tiene un pequeño aumento en sentido contrario de los valores altos de

conversión, ya que presenta el valor más alto en 1/4000 (s/c).

La proporción sustrato/catalizador recomendada para obtener un máximo de actividad catalítica por parte de (1), es 1/500, lo que supone que 1 mmol de catalizador efectúa la hidrogenación de 500 mmol de bencilidenacetona, proporción que a nivel de química fina es aceptable.

3.2 Efecto de la temperatura

Con una proporción de 1/500, sustrato/catalizador y presiones de 20, 40 y 60 bar, se presentan los resultados de porcentaje de selectividad y conversión para la hidrogenación de la bencilidenacetona en la Figura 2, en la cual se observa un máximo en 120°C; aquí se puede ver que el catalizador tiene mayor rendimiento, es decir, la temperatura recomendada para un óptimo desempeño, porque los porcentajes de conversión de la bencilidenacetona son mayores al 90% en todos los casos entre 100 y 120°C de temperatura.

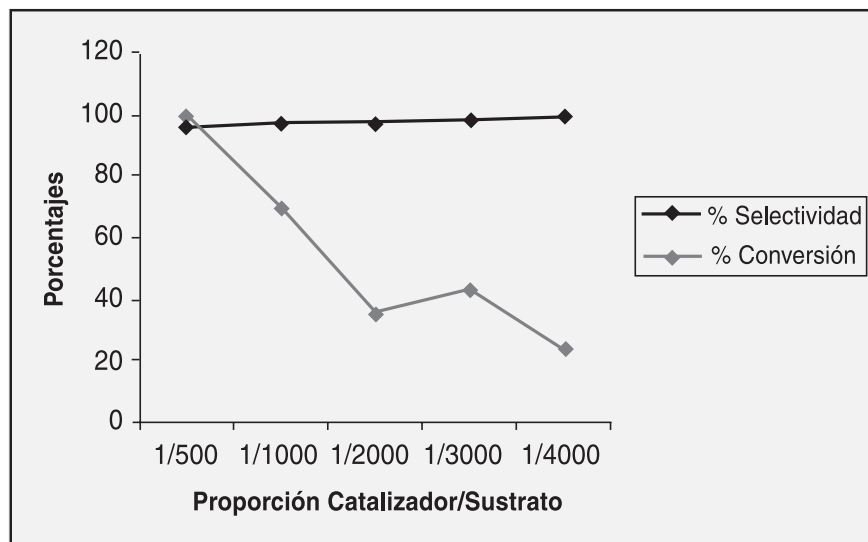


Figura 1. Efecto de la variación de la proporción catalizador/sustrato en la hidrogenación de la bencilidenacetona. Tendencia de los porcentajes de selectividad y conversión. Presión 40 bar, temperatura 100°C.

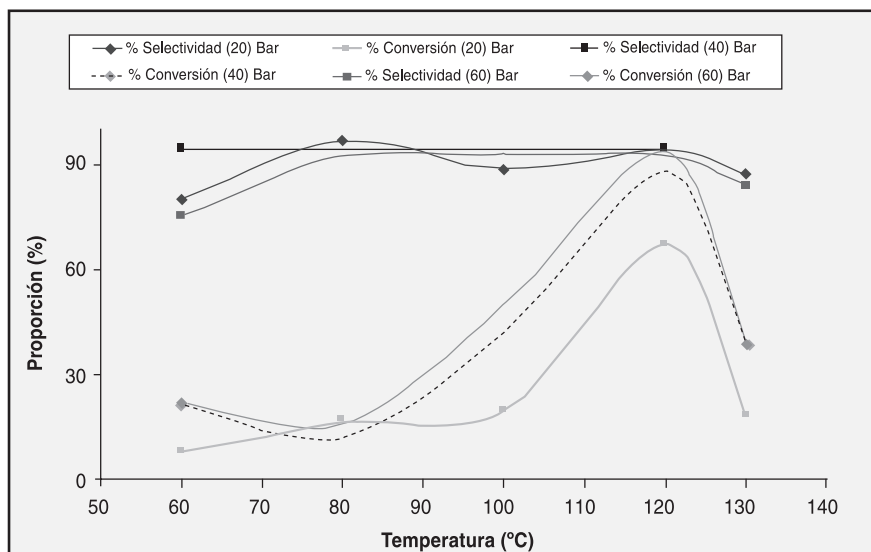


Figura 2. Efecto de la temperatura en la hidrogenación de la bencilidenacetona. Tendencia de los porcentajes de selectividad y conversión en función de la temperatura para diferentes presiones, 20, 40 y 60 bar. Proporción 1/500.

El efecto de la temperatura en la Figura 2, exhibe para las distintas presiones una tendencia similar a la Figura 1, donde el catalizador (1) después del punto de máximo rendimiento tiene un descenso en la actividad catalítica, que se puede explicar debido a la posible desactivación por descomposición de éste a temperaturas altas. La selectividad también muestra un decaimiento a temperaturas mayores, debido a la formación del alcohol, trans-4-fenil-2-butanol, como producto secundario de la reacción,

evidenciando así, una de las ventajas de este tipo de catalizador donde, generalmente el producto deseado se da a temperaturas menores que los subproductos. La necesidad de temperaturas superiores a 100°C, relativamente altas, para obtener un buen rendimiento se ve compensada por el valor agregado de los productos de reacción en química fina, además de la alta selectividad que sin lugar a dudas es importante, principalmente para la industria de los saborizantes.

3.3 Efecto de la presión

Como una prueba de lo anteriormente dicho, para los siguientes casos donde se observa el efecto de la variación de la presión de hidrógeno en función de la temperatura los valores de conversión más altos se presentan para la presión de 60 bar para temperaturas entre 100 y 120°C.

Cuando se trabajó a 20 bar de presión los porcentajes de conversión fueron menores al 70%, siendo bastante bajos en comparación con altas presiones, sin embargo si se analiza cada curva, se puede observar un aumento suave de hasta 30% de conversión ya que con el incremento de la presión, la cantidad de H₂ que se solubiliza en el medio de reacción es mayor. Al igual que en el caso anterior a condiciones muy suaves como a 60°C, los porcentajes de conversión son menores del 23% y para condiciones más drásticas como 130°C se da el mismo caso, porcentajes bajos (teniendo en cuenta el aumento de presión) inferiores al 40%. Considerando el efecto neto de la presión y el de temperatura, hasta este momento se puede decir que la temperatura es el factor que afecta de una manera apreciable la reactividad del catalizador (1), (Ver Figura 3). Para la selectividad, se observa en todos los casos porcentajes superiores al 94%, por lo tanto, a pe-

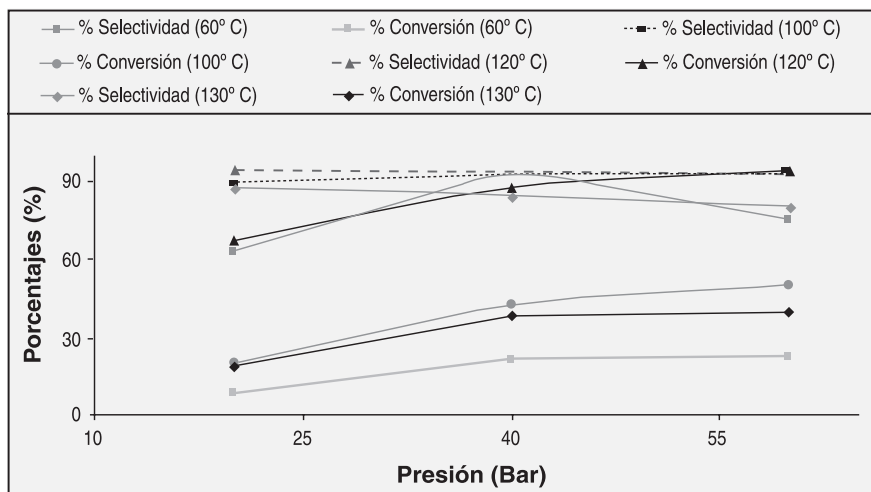


Figura 3. Efecto de la presión en la hidrogenación de la bencilidenacetona. Con (1). Tendencia de los porcentajes de selectividad y conversión en función de la presión para diferentes temperaturas 60, 100, 120 y 130°C. Proporción 1/500.

sar de la variación de la presión el catalizador (1), sigue siendo selectivo en la hidrogenación a la producción de la cetona. Por lo tanto, el papel de la presión dentro de la hidrogenación, aunque proporcional a los porcentajes de conversión, no fue tan drástica la variación observada como la que se dio al variar la temperatura. Por lo tanto, el catalizador puede dar porcentajes de conversión superiores al 88% a presiones no inferiores a 40 bares.

3.4 Efecto del solvente

Para tener una idea del rol del solvente sobre la actividad catalítica de (1) se realizaron reacciones con distintos solventes además del tolueno, como lo son el THF (Tetrahidrofurano), CH_2Cl_2 (diclorometano) y CCl_4 (tetracloruro de carbono), así como lo muestra la Tabla 1.

De acuerdo con estos resultados el mejor solvente para esta reacción es el tolueno ya que presenta mayor porcentaje de conversión y selectividad. Aunque el CCl_4 , tiene buena selectividad, el porcentaje de conversión es muy bajo.

3.5 Efecto del reemplazo de la piridina por 4-t-Butilpiridina

Teniendo en cuenta que el catalizador utilizado posee como ligando la piridina, se realizaron reacciones adicionales para elucidar la importancia de la sustitución del ani-

llo N-heterocíclico, ya que en trabajos previos a este como en los reportados por Bolaños,⁶ Delgado,⁷ y Murcia,⁸ el tipo de grupo piridínico que se encuentra como ligando influye en la hidrogenación. Así pues, se hizo una comparación con la actividad catalítica del complejo (2), en el cual la piridina tiene una sustitución en la posición *para* del anillo, por un radical *t-butil*.

El análisis se centró en el efecto de la relación catalizador/sustrato con respecto a la actividad de los complejos, como lo muestra la Figura 4. Aquí se puede observar que para el catalizador (1) se encuentra un máximo en la proporción 1/500 y otro pequeño aumento en 1/3000, mientras que para el catalizador (2), el punto máximo está en 1/3000, y en 1/500 también aumenta un poco el porcentaje de conversión.

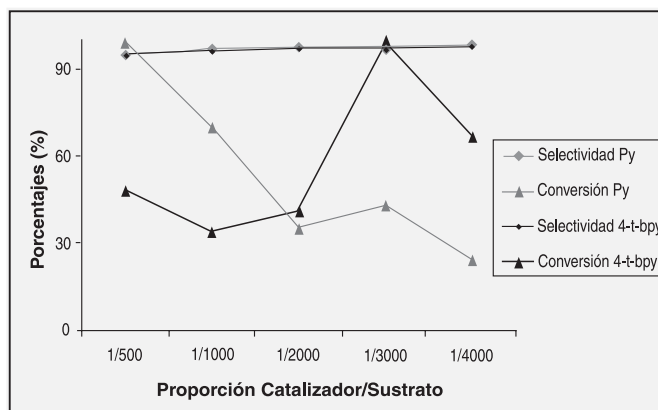


Figura 4. Efecto de la sustitución del anillo piridínico en la hidrogenación de la bencilidenacetona. Tendencia de los porcentajes de selectividad y conversión en función de la proporción catalizador/sustrato, a 40 bar, 100°C y 4 horas de reacción

Tabla 1. Efecto del solvente sobre la actividad catalítica de $RuCl_2(PPh_3)_2(py)_2$. Proporción catalizador/sustrato 1/500, 40 bar, 120°C y 4 horas de reacción. Se reporta la selectividad en términos de la butanona.

Solvente	μ	% Selectividad	% Conversión
CCl_4	0.00	100	8.82
CH_2Cl_2	1.60	87.41	3.95
THF	1.63	79.45	11.87
Tolueno	0.36	92.54	93.56

El comportamiento de la curva indica que hasta una relación de 1/2000, es mayor la actividad para el catalizador (1), que para el catalizador (2), y después de esta proporción se da el caso contrario; lo que sugiere que la actividad del catalizador (2), es mayor con el aumento de la concentración de sustrato, posiblemente debido a la presencia del radical *t-butyl* electrodonante que le confiere mayor reactividad al complejo.

En ambos casos se observa un decaimiento en la proporción 1/4000, lo que puede significar una saturación del sistema a concentraciones muy altas de sustrato.

En el caso de la selectividad, donde el producto principal es 4-fenil-2-butanona, tiene un pequeño aumento del 4% debido al incremento de la concentración de sustrato, porque se está formando en mayor cantidad la especie termodinámicamente más estable en esas condiciones, que sería en este caso la cetona saturada.

Para complementar la información de la Figura 4, se realizó el

cálculo del *turnover* de los catalizadores en cuestión. Según la Figura 5 sobre la selectividad de ambos catalizadores, presentó un comportamiento similar con valores superiores al 96%, además no se muestra una dependencia de la selectividad con la proporción catalizador/sustrato lo que hace que aún a proporciones altas los catalizadores siguen prefiriendo hidrogenar el doble enlace C=C, al igual que los complejos de rodio reportados por Marín,⁹ confirmando el hecho de que se hidrogena generalmente con mayor facilidad el doble enlace C=C

Para el catalizador (2), el aumento en el *turnover*, es diez veces aproximadamente la frecuencia inicial, en general, ésta aumentó con el incremento de cantidad de sustrato, señalando nuevamente una dependencia de la velocidad con la concentración. Caso contrario al catalizador (1), donde el incremento no es tan alto, tres veces la frecuencia inicial aproximadamente.

3.6 Condiciones óptimas de reacción

De acuerdo con los resultados obtenidos con el catalizador (1), se puede decir que este presenta mayor reactividad en un rango 40 - 60 bar de presión de hidrógeno, 100 - 120°C de temperatura y una relación molar catalizador/sustrato de 1/500, de 4 a 6 horas de reacción; Teniendo en cuenta que en estas condiciones se obtienen porcentajes de conversión superiores al 90% y una selectividad por encima del 94%, hacia un único producto, la 4-fenil-2-butanona. Estas condiciones se resumen en la Tabla 2.

La reacción de hidrogenación de la bencilidenacetona sin catalizador, en las mismas condiciones en las que el catalizador presentó un máximo de actividad, tiene un porcentaje de conversión del 7.3%, lo que prueba la efectividad del catalizador.

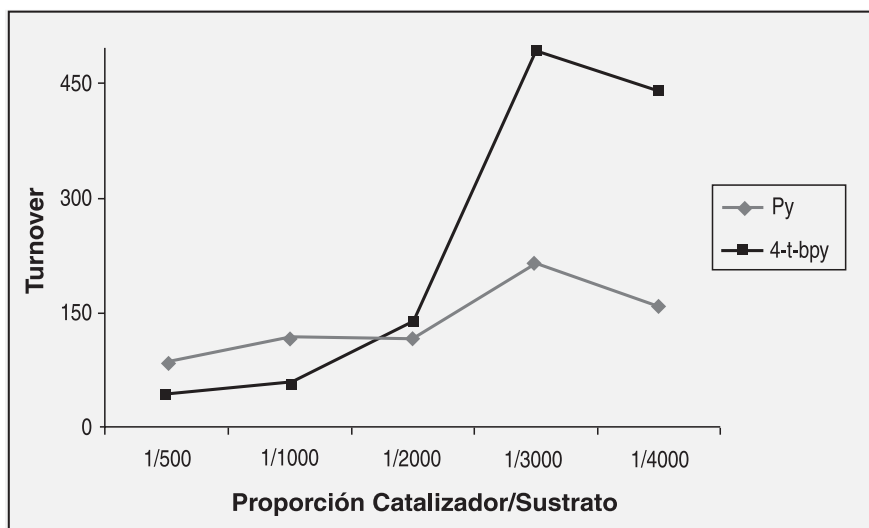


Figura 5. Turnover (Frecuencia de rotación) para la tendencia de los porcentajes de conversión en función de la proporción catalizador/sustrato, a 40 bar, 100°C y 4 horas de reacción.

Tabla 2. Parámetros del sistema para obtener mejores resultados en la hidrogenación en fase homogénea de la bencilidenacetona con el catalizador de (1)

Solvente	Tolueno	20 mL
Catalizador	$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{py})_2$	0.0022 g
Sustrato	Bencilidenacetona	0.1743 g
Presión H_2	40 - 60	bar
Temperatura	100-120	$^\circ\text{C}$
Tiempo	4 - 6	Horas

4. Conclusiones

En este trabajo se realizó la síntesis del catalizador (1), con un porcentaje de rendimiento del 76%, utilizando la metodología reportada en la literatura.

El complejo (1), sirve para realizar la hidrogenación de la bencilidenacetona en fase homogénea, cuya reacción sin catalizador tiene porcentajes de conversión muy bajos, del orden de 7.3%, en las mismas condiciones donde el catalizador presenta porcentajes de conversión superiores al 90% y un notable porcentaje de selectividad superior al 94%, para condiciones de 100 $^\circ\text{C}$,

40 bar, 6 horas de reacción y una proporción catalizador/ sustrato, 1/500.

Se evidencia la preferencia hacia la hidrogenación del doble enlace $\text{C}=\text{C}$, en concordancia con los trabajos realizados para este sustrato en nuestro grupo de investigación.

Los cambios de temperatura sobre el sistema catalítico afectan de una manera drástica los porcentajes de conversión de la bencilidenacetona, llegando a un incremento de hasta un 40% en un rango de variación de 20 $^\circ\text{C}$.

El paralelo hecho entre los catalizadores (1) y (2), indicó que aunque estos dos tienen características estructurales similares, la presencia de un grupo sustituyente como 4-*t*-butilpiridina, aumentó la actividad de la especie catalíticamente activa hasta diez veces su velocidad inicial con el aumento de la concentración de sustrato.

Estudios tendientes a entender y explicar el mecanismo por el cual proceden estos procesos se encuentran en progreso.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad del Valle y al Programa CYTED V.9, por la financiación parcial del presente trabajo. ☀

Referencias

- Oro, L. A. Ed, Fundamentos y Aplicaciones de la Catálisis Homogénea. Zaragoza: Cyted, 2000. Cap 2-5
- Urrea, J.C.; «Characterization and catalytic activity of made up of coordination of Ruthenium (II) with ligands N-Heterocyclics of the family of the pyridine». M.Sc. Thesis 2000, Universidad del Valle
- Bolaños, A.; Cuenú, F.; Vargas, R. *Bol. Soc. Chil. Quím* 1996, 41, 39.
- Huheey, J. E., Keiter, E. A., Keiter, R. L. «Química Inorgánica- Principios de estructura y reactividad». 4ta ed. 1993. México: Harla S.A. 460-466.
- Colthup, N. B., Daly, L. H., Wiberley, S. E. Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy. 3ra ed. 1990. Boston: Academic Press. 283 - 285.
- Bolaños, A.; Cuenú, F.; Argüello, E.; Sánchez-Delgado, R.; Navarro, M.; Fuentes, A.; Herrera, V.; *Polyhedron*, 1996, 15, 909.
- Delgado, X.; «Hidrogenación selectiva en fase homogénea de 1,5 COD utilizando complejos trifenilfosfinarutenio (II) con ligandos N-Het de la familia acetilpiridina». Tesis de Magíster en Química, Universidad del Valle, 2001.
- Murcia, M.; «Síntesis, caracterización y actividad catalítica de complejos de rutenio (II) con ligandos N-Heterocíclicos de la familia de las acetilpiridinas» Tesis de Químico, Universidad del Valle, 1999.
- Marín, N. W.; «Síntesis, caracterización y actividad catalítica del complejo $\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en la hidrogenación homogénea de la bencilidenacetona» Tesis de Químico, Universidad del Valle, 2004.